

主题 3

热力学第二和第三定律

在自然界中，有些过程是自然而然地发生的，有些过程却不是。自然界某方面的性质决定着过程自发变化的方向，自发变化的方向也就是无须环境做功即可自发进行的方向。但需要重点强调的是，本书中“自发”一词仅指一种自然而然的变化趋势，在实际过程中，这种趋势有可能真的发生，也有可能根本就不发生。对于实际过程进行的速率问题，热力学无法提供答案，某些自发过程（如金刚石转化为石墨）可能非常慢，使得该过程实际上根本就不发生，而另一些过程（如气体向真空中膨胀）却几乎能瞬间完成。

3A 熵

过程变化的方向与能量和物质的分布状况有关。自发变化总是伴随着能量或物质的分散。为了将这一概念定量化，引入熵这个性质，熵是用公式定量表示“热力学第二定律”时要用到的重要概念。所有自发变化都遵守热力学第二定律。

3A.1 热力学第二定律；3A.2 熵的定义；3A.3 熵——状态函数

3B 特定过程的熵变

本专题讨论的是如何运用熵变的定义计算如气体膨胀、相变及物体升温等物理变化过程的熵变。

3B.1 膨胀；3B.2 相变；3B.3 加热；3B.4 复杂过程

3C 熵的测量

为了定量表示热力学第二定律，需要对物质的熵进行测量，通过测量物质的热容和物理变化过程中的热，就有可能测定物质的熵。本专题讨论的内容引出了“热力学第三定律”，热力学第三定律与极低温度下物质的性质有关，可以用来建立物质熵的绝对测量方法。

3C.1 量热法测量熵；3C.2 热力学第三定律

3D 聚焦系统

在利用熵讨论变化过程方向时会面临一个问题，就是需要分别计算出系统和环境的熵变。但如果对系统施加某些限定条件，上述问题就可通过引入“吉布斯能”的方式得到解决。实际上，化学中涉及的多数热力学计算，主要是对系统的吉布斯能变化进行计算，而不是计算熵变。

3D.1 亥姆霍兹能和吉布斯能；3D.2 标准摩尔吉布斯能

3E 热力学第一定律与第二定律的结合

本专题将热力学第一定律和第二定律结合起来，得到一种处理问题的方式。在运用热力学解决有关物质性质问题时，这种方式十分有用。

3E.1 内能的性质；3E.2 吉布斯能的性质

网络资源 这部分内容有哪些应用？

热力学第二定律是所有热机工作的核心原理，包括那些与热机类似、用于冷却物体的装置，其核心原理也是热力学第二定律。关于制冷技术的应用，参见本书网站中“应用案例4”。在现代电子材料学中，运用熵的概念考虑问题也是十分重要的，这能够让我们定量讨论材料的杂质浓度问题。有关如何运用低温下熵的测量对超导材料的纯度进行深入研究，参见“应用案例5”中的注释。

熵

► 为何需要学习这部分内容？

熵几乎是在所有化学应用中都要遇到的热力学基本概念：熵可以解释为什么某些物理变化和化学反应可以自发进行，而另一些变化却不能自发进行。

► 核心思想是什么？

系统的熵变可以由系统可逆吸收的热来计算；隔离系统中，自发过程导致系统的熵增加。

► 需要哪些预备知识？

需要熟悉热力学第一定律中有关功、热和内能的概念（专题 2A）。本专题将用到完美气体膨胀功的表达式（专题 2A）及完美气体在绝热可逆膨胀过程中体积和温度的变化（专题 2E）。

自发变化方向是由什么决定的？能量趋于减小的方向不一定就是自发方向，因为热力学第一定律告诉我们，无论发生什么过程，宇宙中总能量是保持不变的。事实证明，某一过程的变化方向是由能量和物质分布状况决定的，热力学第二定律准确地表达了这个思想，并通过引入熵，使该思想得到定量表达。

3A.1 热力学第二定律

我们可以通过考虑一个球在地面上的弹跳过程，来理解能量和物质分布状况对变化方向的影响。球每次与地面碰撞之后，都不会再上升到原来的高度，这是因为球具有的可以让它产生上下运动的能量中，有一部分在与地面撞击时分散到地面和球中粒子的热运动中。自发变化的方向是使球最后达到完全静止的状态，达到这个状态后，球原来具有的全部能量都被分散到环境物质粒子的无序热运动中（图 3A.1）。

从来都没人观察到一个停留在温度稍高地面上的球能从地面吸取能量而自己跳起来。假如这个球真能自己跳起来，就必须有一些特殊的事情发生。首先，地面（环境）原子的热运动能量要聚

集到球体这个较小的单一对象（系统）中，在这个能量聚集过程中，需要将分散在数目众多的地面原子中的振动能量自发聚集到数目较少的球体原子中（图 3A.2）。另外，热运动是无序运动，而

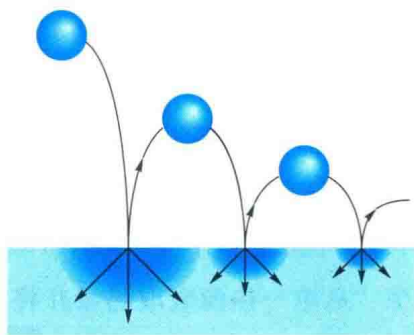


图 3A.1 地面上球弹跳过程的自发变化方向。球每次与地面碰撞时，一部分能量就被耗散，转移到地面原子热运动中。与此相反的过程是球从地面原子热运动中获取能量自己跳起来，但这样的过程从来都没有发生过

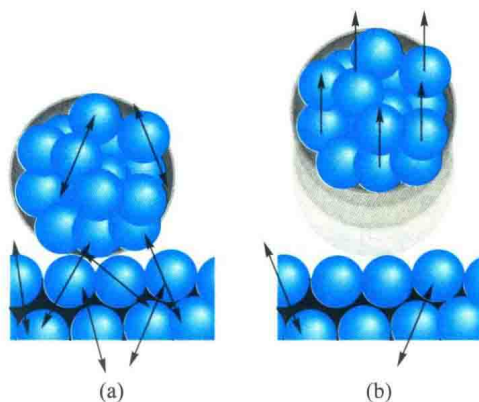


图 3A.2 (a) 如箭头所示，停留在温度稍高地面上的球中，原子在进行热运动（本例中指振动）；(b) 向上飞出的球，有些无序振动必须转变为定向的有序运动，这种运动方式转变的可能性非常低

球的向上运动是球中所有原子都一起朝着同一个方向的有序运动，这种将无序运动转变为有序运动的过程，发生的可能性很小，实际上也就是不会发生这样的过程¹。

现在我们已经找到可以用来判断自发变化方向的标志，确定自发变化方向就是要确定**可导致能量耗散的变化方向**。根据这个原理（能量耗散），就可以在理论上解释一个球弹跳过程的自发变化方向，因为沿着球弹跳的自发变化方向，能量被耗散成为地面原子的热运动能量。相反的过程是非自发的，因为能量从分散到聚集，让球体中原子做有序运动的可能性非常小。

物质也有分散的趋势。气体不会自发聚集，因为发生自发聚集需要所有气体分子能通过无序运动汇聚到某容器内。相反的变化，即自发膨胀过程，是气体分子自由运动产生的自然而然结果，因为气体分子的自由运动可以整体上让气体分子变得更加分散，占据更大体积。

物质内部的分子行为决定了物质的整体性质。但在不考虑分子行为的情况下，对上述关于变化方向的结论，**热力学第二定律**（second law of thermodynamics）可以用一些更简洁的方式进行表述。其中一种说法是开尔文（Kelvin）给出的：

只产生“从单一热源吸取热量并将其完全转变为功”这个唯一结果的过程是不存在的。

还有一些说法与这种说法类似，对于这些类似说法，我们通常借助理想热机这样的装置〔图 3A.3（a）〕来分析这些说法的含义。一台热机由两个热源构成，一个热源温度高（高温热源），另一个热源温度低（低温热源），在两个热源之间流动的热量，一部分可以转变为功。开尔文说法暗含的意思是，不可能制造出一台热机，将从高温热源中吸取的热量全部转化为功〔图 3A.3（b）〕，即所有热机都需要有一个低温热源。从来都没人观

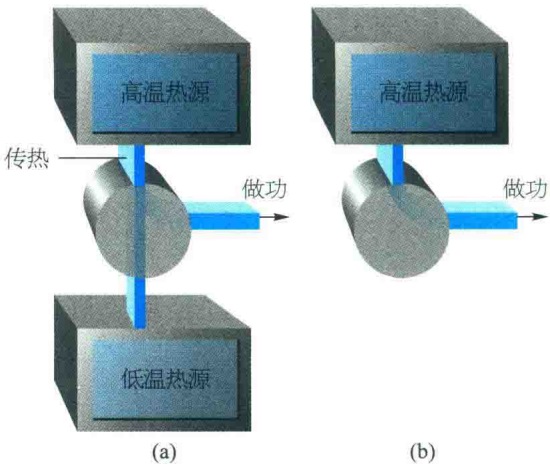


图3A.3 （a）热机是一套装置，热机运转时，从高温热源吸取热量，其中一部分热量转化为功，剩余的热量流入低温热源；（b）热力学第二定律的开尔文说法否定了此图显示的在没有其他任何变化的情况下热全部转化为功的可能性

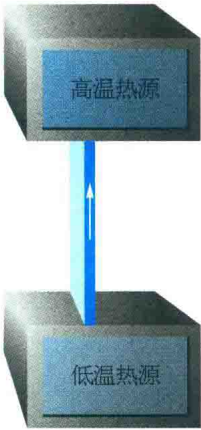


图3A.4 根据热力学第二定律的克劳修斯说法，图中显示的热量从低温热源流向高温热源的过程不会自发发生。但这个过程与热力学第一定律并不矛盾，因为过程中能量是守恒的

察到地面上静止的球会自己跳起来，开尔文说法就是对这类日常现象的概括。球从地面上自发跳起的过程相当于地面上的热自发转化为推着球上升的功的过程。

鲁道夫·克劳修斯（Rudolf Clausius）给出了热力学第二定律的另一种说法（图 3A.4）：

热量不会自发地从低温物体流向高温物体。

如果要将热量传到高温物体，就需要像处于工作状态的冰箱那样对系统做功。尽管开尔文说法和克劳修斯说法看起来有些差别，但可以证明，两者在逻辑上是等价的。证明两者等价的方法之一，就是证明两者可以被归结为同一种说法。

首先，系统及其环境被看作一个隔离系统（有可

¹ 布朗运动是一种在极小尺度内且非常短暂的有序运动，是悬浮在液体或气体中的微小颗粒表现出来的一种跳跃性运动形式。

能是一个十分巨大的隔离系统), 有时候, 这个大隔离系统实际指的就是“整个宇宙”。在这个大隔离系统内部, 能量可以在实际被研究系统和其环境之间转移, 但能量不会从大隔离系统中溢出。这种情况下, 就可以采用一个新状态函数——熵 (entropy) S 来表述热力学第二定律:

隔离系统中发生自发变化时熵总是增加的:

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0。$$

这个不等式中, S_{tot} 是大隔离系统的总熵。也就是说, 如果 S 是被研究系统的熵, S_{sur} 是被研究系统对应环境的熵, 则 $S_{\text{tot}} = S + S_{\text{sur}}$ 。在应用热力学第二定律处理问题时, 有一点一定要牢记, 那就是这个定律关注的是大隔离系统 (宇宙) 的总熵, 而不是只关注被研究系统的熵。在下面的章节中, 我们将对熵进行定义, 并对熵的物理化学含义进行解释。我们还将指出, 熵可以作为能量和物质分散程度的一种量度, 并进一步将熵与我们已经讨论过的那些可通过实验测量出来的量联系起来。

总而言之, 热力学第一定律通过使用内能这个状态函数, 告诉我们什么样的变化过程是允许的; 热力学第二定律则通过使用熵这个状态函数, 告诉我们在这些允许的变化过程中, 又有哪些变化过程是自发进行的。

3A.2 熵的定义

为了深入讨论变化过程的自发方向问题, 并将热力学第二定律转化为定量且便于使用的表达式, 就需要对不同变化过程的熵变进行定义和计算。有两种方式可以对熵变进行定义和计算, 一种是经典方式, 另一种是分子论方式。可以证明两种方式完全等价, 但两种方式又可以彼此互补。

(a) 熵的热力学定义

若对熵进行热力学定义, 着眼点要放在物理

变化或化学变化 (通常都是某一“过程”导致的结果) 引起的熵变上, 熵变用符号 dS 表示。当能量被分散在无序运动形式中时, 就产生了能量耗散, 能量耗散程度的大小取决于能量有多少以“热”而非“功”的形式被转移。受此思想启发, 就产生了熵的定义。在专题 2A 中, 我们已经知道, 热驱动的是原子的无序运动, 而功驱动的是原子有序运动, 做功不改变原子的无序运动程度。

熵的热力学定义如下:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{熵变} \quad \text{[定义]} \quad (3A.1a)$$

式中 q_{rev} 为温度 T 下可逆地传递给系统的热。对于始态 i 到终态 f 的变化过程, 宏观可测的熵变为

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3A.1b)$$

因此, 要计算出系统任何两个状态之间熵的差值, 就要在两个状态之间找到一条可逆途径, 然后沿着这条可逆途径, 对热温商进行积分。

根据式 (3A.1a) 中熵变的定义, 当热的单位取 J , 温度的单位取 K , 则熵的单位就是 $J \cdot K^{-1}$ 。熵是广度性质, 而由熵除以物质的量得到的摩尔熵, 即 $S_m = S/n$, 则是强度性质, 摩尔熵的单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例题 3A.1 计算完美气体等温膨胀过程的熵变

完美气体体积从 V_i 等温膨胀到 V_f , 计算该过程完美气体的熵变。

整理思路 式 (3A.1b) 中熵变定义告诉我们, 无论实际过程是如何进行的, 我们都需要在始态和终态之间找到一条可逆途径, 并找出此途径中系统得到的热。题目中涉及的过程是等温过程, 因此, 温度 T 可以看成常数, 可以移至式 (3A.1b) 中积分号外边。另外, 因为理想气体的内能与体积无关 (专题 2A), 膨胀过程中, $\Delta U = 0$, 又因为 $\Delta U = q + w$, 就得到 $q = -w$, 于是就有 $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$ 。在专题 2A 中已计算了等温可逆膨胀过程中的功。最后, 可以根据 $\Delta S_m = \Delta S/n$ 计算出摩尔熵变。

解: 由于温度不变, 故式 (3A.1b) 变成

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

根据专题 2A, 等温可逆膨胀过程的功为 $w_{\text{rev}} =$

$-nRT \ln(V_f/V_i)$ 。于是, 有 $q_{\text{rev}} = nRT \ln(V_f/V_i)$ 。将 q_{rev} 除以温度 T , 就得到

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ 和 } \Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

自测题 3A.1 等温条件下, 一定量完美气体的压力从 p_i 变化到 p_f , 计算完美气体的熵变。导致这个变化过程的原因是什么?

° 2025 年 10 月 10 日 10:10:10

现在来看如何运用式 (3A.1a) 导出环境熵变的表达式。为此, 可考虑系统向环境转移了无穷小量的热 dq_{sur} 。环境可以看作体积恒定的能量库, 因此, 输入环境中的热量就等于环境的内能变化 dU_{sur} ¹, 而内能是状态函数, 所以 dU_{sur} 就是全微分, 也就是说, dU_{sur} 的大小与环境中变化过程的具体变化方式无关, 特别是, dU_{sur} 的大小与环境中变化过程是否可逆无关。因为 dq_{sur} 等于 dU_{sur} , 所以 dq_{sur} 的大小与环境中变化过程的具体变化方式也是无关的。因此, 就可以简便地将式 (3A.1a) 中的可逆条件去掉, 直接写出

$$dS_{\text{sur}} = \frac{dq_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad \text{环境的熵变} \quad (3A.2a)$$

而且, 无论环境中发生什么样的变化过程, 其温度都是恒定的, 那么环境的宏观可测熵变就可以写成

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad (3A.2b)$$

这也就是说, 不管系统中发生的是可逆还是不可逆变化过程, 环境的熵变都可以简单地通过将过程发生时向环境转移的热除以过程发生时环境的温度来进行计算。

对于任何变化过程, 都可以利用式 (3A.2b) 简便地计算出环境的熵变。例如, 对于任何绝热变化过程, $q_{\text{sur}} = 0$, 则有

$$\Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad \text{绝热变化过程} \quad (3A.3)$$

只要环境中没有局部热点出现, 那么无论变化过程如何进行, 不管是可逆还是不可逆, 式 (3A.3) 都是正确的。也就是说, 只要环境的内部保持热平衡 (通常总是假设如此), 这个表达式都是正确的。但是, 如果绝热过程发生时环境中存在有局部热点出现, 那么此处的局部能量可能会自发分散, 导致环境的熵值有所增加。

简要说明 3A.1

在 298 K 和标准压力下, 氢气和氧气化合生成 1.00 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 利用表 2C.4 中的数据 $\Delta_f H^\ominus = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算此反应过程的环境熵变。

反应过程中, 系统向环境释放的热为 $q_{\text{sur}} = +286 \text{ kJ}$, 于是可以得到

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{+2.86 \times 10^5 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +960 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

此反应是一个剧烈放热反应, 向环境中释放了大量的热, 使环境的熵增加了。

现在就来看看, 为什么说熵的定义与热力学第二定律的开尔文说法和克劳修斯说法是一致的, 以及它们是如何统一起来的。如图 3A.3 (b) 所示, 当有热量离开高温热源时, 高温热源熵减小, 而做功方式传递的能量不会产生熵。因此, 图 3A.3 (b) 所示过程的总结果就是系统 (大隔离系统) 的熵减小。热力学第二定律表明, 这样的熵减小过程是非自发的²。因此, 按图 3A.3 (b) 所示的方式做功是不可能的。下面再来看在克劳修斯说法中涉及的情况。如图 3A.4 所示, 当热量离开低温热源时, 低温热源的熵减小, 但是当这么多的热量流入高温热源时, 高温热源中熵增加的量并没有低温热源中熵减小的那么多 (因为高温热源的温度高一些)。因此, 总熵是减小的, 也就是说从低温热源向高温热源传热是非自发的。

(b) 熵的统计学定义

在“绪言”中已介绍, 原子和分子分布在不同的能级上。

¹ 环境也可以看作压力恒定的能量库, 这样的话, 就有 $dq_{\text{sur}} = dH_{\text{sur}}$ 。

² 译者注: 此处应为“这样的熵减小过程是不会发生的。”

同能级上，且符合玻耳兹曼分布。有了这样的思想，就可以基于分子行为来解释热力学第二定律，并可从统计热力学的角度定义熵。由统计热力学可知，温度升高，分子会占据更高的能级。玻耳兹曼指出，熵与分子在可占据能级上的分布状况有关，两者之间的关系可表示为¹

$$S = k \ln W \quad \text{熵的玻耳兹曼公式} \quad (3A.4)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数 ($k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)， W 为微观状态数 (number of microstates)，即总能量一定的系统中分子在能级中可出现的分布方式数目。在测量系统的某一个性质时，实际测量结果是系统在给定条件下可出现的许多微观状态的平均结果。在阐述熵时，常常会使用“无序”及“物质和能量耗散”这些模糊的定性概念，而引入微观状态数的概念可以让这些模糊的概念变得更加定量。总能量不变，物质分布得更加无序和能量耗散程度更大就相当于系统有更大的微观状态数。这一点将在专题 13E 中详细讨论。

式 (3A.4) 称为玻耳兹曼公式 (Boltzmann formula)，根据该式计算出来的熵称为统计熵 (statistical entropy)。如果所有分子都处于同一个能级中，则只有一种方式可以实现这种分布，因此 $W = 1$ ，并且由于 $\ln 1 = 0$ ，所以 $S = 0$ 。当分子在更多可占据能级上分布时， W 就会增加，熵也随之增加。如果能级之间的间隙变窄， W 也会增加，因为有更多的能级可以被分子占据。例如，密封容器中的气体，当体积膨胀时，气体的平动能级越来越接近 (图 3A.5，此为量子理论的结论，将在专题 7D 中得到验证)，则随着气体膨胀，可以推测 W 和熵都会增加，这与熵的热力学定义给出的结论是一致的 (例题 3A.1)。

熵的分子解释有助于理解在式 (3A.1) 给出的热力学定义中，熵变的大小与温度成反比的原因。系统的温度越高，分子占据的能级数就会越多。当通过传

热增加系统的能量时，就可以使分子分布到更多的能级中，但是对于高温系统来说，分子占据的能级数已比较多，在此基础上热量输入引起 W 变化的百分数就比较小 (图 3A.6)。相反，对于低温系统，分子占据的能级比较少，在此基础上，相同的热量输入就会导致分子占据能级数量增加的百分数更大，因此 W 增加得更多。上述分析表明，一定量的能量转移，在低温系统中引起的熵变比在高温系统中大，这与式 (3A.1a) 给出的结果是一致的。

最后还有两点需要说明。一是根据熵的热力学定义只能得到熵变的大小，而熵的玻耳兹曼定义却有可能计算出系统熵的绝对值。这一点将在主题 13 中深入讨论。主题 13 将告诉我们如何将 S 值大小与原子和分子的结构特性联系起来。二是对于环境，很难根据玻耳兹曼公式计算出熵。环境通常都很复杂。因此， W 在环境中也就很难成为一个有意义的物理量。

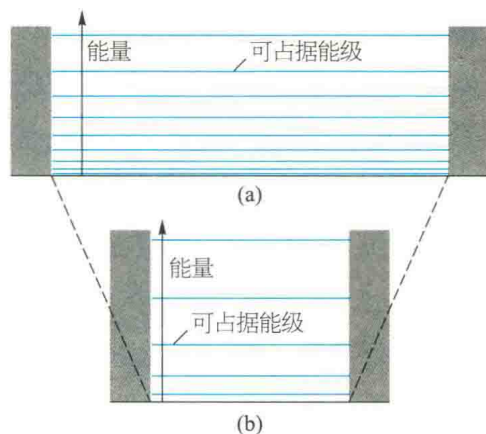


图 3A.5 当容器从 (b) 膨胀到 (a) 时，容器中气体分子的平动能级就更接近，相同温度下，分子就更容易占据更多能级，结果，相同能量的气体分子分布方式的数量 (W 值) 也就增加了，熵也就增加了

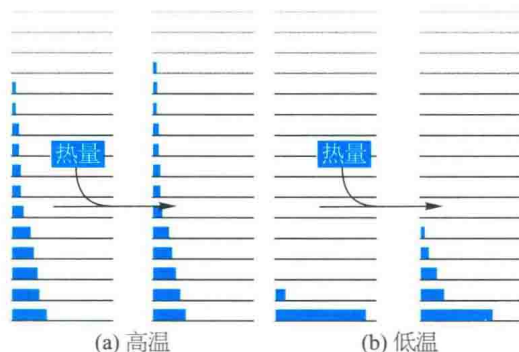


图 3A.6 向系统输入热量会导致分子进入到更高的能级，增加了系统的微观状态数，从而导致熵增大。由于系统初始被占据能级的数量更大一些，高温系统 (a) 中的熵增加量就小于低温系统 (b) 中的熵增加量

1 玻耳兹曼实际写的是 $S = k \lg W$ ，这个公式被刻在他在维也纳的墓碑上。

3A.3 熵——状态函数

熵是状态函数。为了证明这一结论，需要证明 dS 积分与两状态间的变化途径无关。为此，只需证明式 (3A.1a) 沿任一循环途径的积分为零，因为这样可以保证系统无论经过什么样的循环途径，始态和终态的熵都相等 (图 3A.7)。这也就是要证明：

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \tag{3A.5}$$

式中符号 $\oint$ 表示沿循环途径积分。证明过程可分步进行：

- 1. 首先，证明式 (3A.5) 对于完美气体的特殊循环 (“卡诺循环”) 是正确的；
- 2. 然后，证明对于任何工作物质，这一结果都是正确的；
- 3. 最后，证明对于任何循环途径，这一结果都是正确的。

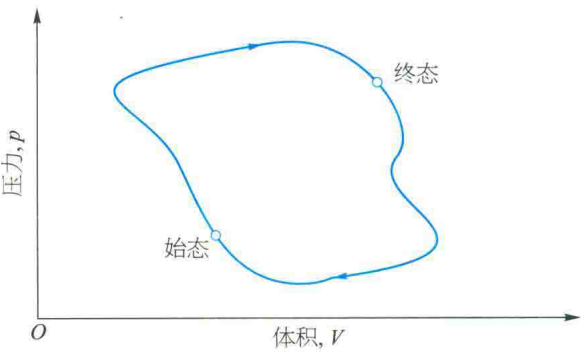


图 3A.7 在热力学循环中状态函数的变化总量 (从始态到终态，然后再回到始态) 为零

(a) 卡诺循环

卡诺循环 (Carnot cycle) 是以法国工程师萨迪·卡诺 (Sadi Carnot) 的名字命名的。这个循环由四个可逆阶段构成，在每一个变化阶段，气体 (工作物质) 以不同方式膨胀或压缩。四个阶段中有两个阶段是传热阶段，在这两个传热阶段，系统与高温热源和低温热源发生热交换 (图 3A.8)。

图 3A.9 表示的是每个阶段的压力和体积变化：

- 1. 气体与高温热源 (温度为 T_h) 接触，并从

状态 A 等温可逆膨胀到状态 B，这一过程的熵变为 q_h/T_h ，其中 q_h 是高温热源向系统转移的热量。

- 2. 气体与高温热源脱离接触，然后从状态 B 绝热可逆膨胀到状态 C。这个变化阶段系统没有热量流失，熵变为零。绝热可逆膨胀一直进行到气体的温度从高温热源温度 T_h 下降到低温热源温度 T_c 。

- 3. 气体与低温热源接触，然后在温度 T_c 下经等温可逆压缩从状态 C 变化到状态 D。在这个变化阶段，系统将热量释放到低温热源，系统的熵变为 q_c/T_c ，这里 q_c 是负值。

- 4. 最后一步是气体与低温热源脱离接触，然后经绝热可逆压缩从状态 D 变化到状态 A，系统温度最终又上升到 T_h 。由于系统没有吸热，因此熵变为零。

整个循环中系统总熵变为这四个变化阶段的熵变之和：

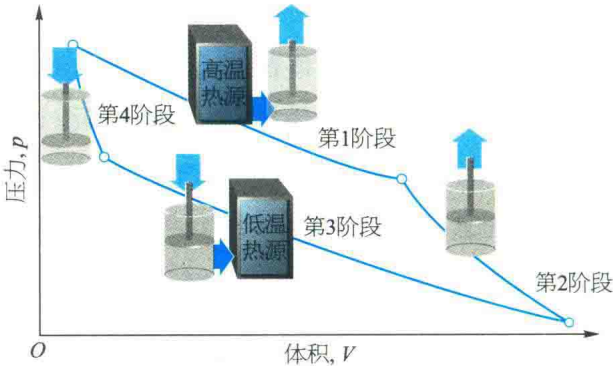


图 3A.8 构成卡诺循环的四个阶段 [在第1阶段，气体 (工作物质) 与高温热源接触；在第3阶段，气体与低温热源接触；第1阶段和第3阶段都是等温的。第2阶段和第4阶段是绝热的，在第2阶段和第4阶段，气体与两个热源隔离]

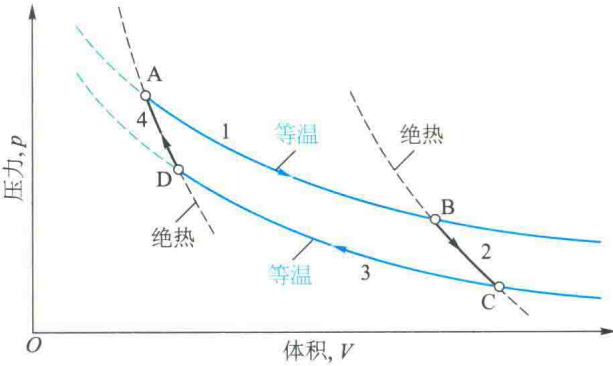


图 3A.9 构成卡诺循环的四个阶段 [第1阶段是在温度 T_h 下的等温可逆膨胀。第2阶段是绝热可逆膨胀，温度从 T_h 下降到 T_c 。第3阶段是 T_c 下的等温可逆压缩。第4阶段是绝热可逆压缩，通过第4阶段，系统恢复到始态]

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

下面就来证明, 对于完美气体, 这个表达式右边两项的和为零。根据证明结果就可以确定, 至少对于完美气体, 熵是状态函数。

如何完成? 3A.1

证明: 对于完美气体, 熵是状态函数

首先可以看到, 绝热可逆膨胀 (图 3A.9 中第 2 阶段) 使系统温度从 T_h 变化到 T_c , 然后可以根据绝热可逆膨胀的特点 [特别是 $VT^c = \text{常数}$ (专题 2E)], 将膨胀过程始态体积和终态体积联系起来。我们还看到, 根据例题 3A.1 中的推导, 可得到完美气体等温可逆过程 (第 1 阶段和第 3 阶段) 中交换的热量:

$$\begin{array}{cc} \text{阶段1} & \text{阶段3} \\ q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} & q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} \end{array}$$

步骤 1 建立绝热可逆膨胀过程体积之间的关系

对于绝热可逆过程, 温度和体积之间的关系为 $VT^c = \text{常数}$ (专题 2E)。因此, 有

$$\text{途径 D} \rightarrow \text{A (第 4 阶段): } V_A T_h^c = V_D T_c^c$$

$$\text{途径 B} \rightarrow \text{C (第 2 阶段): } V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

两式相乘得到

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

上式简化后得

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

步骤 2 建立两个传热变化阶段热量之间的关系

根据步骤 1 中得到的关系式, 可以将系统向低温热源释放的热量用 V_A 和 V_B 表示出来, 即

$$q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$$

进而得到

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln(V_B/V_A)}{-nRT_c \ln(V_B/V_A)} = -\frac{T_h}{T_c}$$

注意: q_h 为正值 (系统从高温热源吸热), q_c 为负值 (系统向低温热源放热), 故两者之比为负值。上式可重排为

$$\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad (3A.6)$$

因为循环过程总熵变为 $q_h/T_h + q_c/T_c$, 根据式 (3A.6) 立即就可得到完美气体的熵变为 0。

简要说明 3A.2

卡诺循环可以看作热机中发生的变化过程, 在这种变化过程中, 从高温热源吸取的热量有一部分转化成了功。现考虑一个热机按照卡诺循环运行, 过程中热机从温度为 500 K 的高温热源吸取了 100 J 的热量 ($q_h = +100 \text{ J}$), 其中有部分热量用于做功, 剩余部分的热量释放到温度为 300 K 的低温热源中。根据式 (3A.6), 释放到低温热源中的剩余热量为

$$q_c = -q_h \times \frac{T_c}{T_h} = -(+100 \text{ J}) \times \frac{300 \text{ K}}{500 \text{ K}} = -60 \text{ J}$$

这个数值表明有 40 J 的热量转变成了功。

现在需要证明式 (3A.5) 不只是适用于完美气体, 而是适用于任何工作物质。为此, 引入 **热机效率 (efficiency of a heat engine) η** 这个量:

$$\eta = \frac{\text{完成的功}}{\text{从高温热源吸取的热量}} = \frac{|w|}{|q_h|} \quad \text{热机效率 [定义]} \quad (3A.7)$$

式中使用了绝对值符号 ($| \ |$) 以避免因符号问题带来的复杂性: 所有热机效率都是正数。该定义表明, 若从高温热源吸取的热量一定, 做功越多, 热机的效率就越高。这个定义可以只采用过程中交换的热量表示, 因为 (如图 3A.10 所示) 热机做的功就是热机从高温热源吸取的热量与释放到低温热源的热量的差值:

$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \quad (3A.8)$$

根据式 (3A.6), 可以写出 $|q_c|/|q_h| = T_c/T_h$, 于是就得到

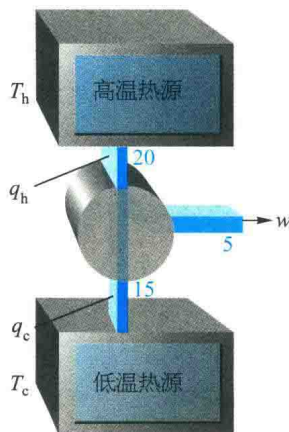


图 3A.10 在热机中, 从高温热源中吸取热量 q_h (如 $|q_h| = 20 \text{ kJ}$), 有热量 q_c 被释放到低温热源中 (如 $|q_c| = 15 \text{ kJ}$), 热机做的功等于 $|q_h| - |q_c|$ (如 $20 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = 5 \text{ kJ}$)

η = 1 - T_c / T_h
卡诺热机效率 (3A.9)

简要说明 3A.3

某热机采用 300 °C (T_h = 573 K) 的过热蒸汽运行，并将废热排放到 20 °C (T_c = 293 K) 的环境中。因此，热机的理论效率为

η = 1 - 293 K / 573 K = 0.489

或 48.9%。实际过程中，机械摩擦的存在及热机运行的不可逆性，总会导致热机的效率有一些其他损失。

现在将这个结论推广到一般性的情况。热力学第二定律表明，无论热机具有怎样的结构，所有可逆热机都应该具有相同的效率。为了证明这个结论的正确性，现假设有两台可逆热机在相同的高温热源和低温热源之间耦合运行（图 3A.11）。两台可逆热机中的工作物质和热机本身的结构细节完全是任意的，没有任何限定。运行开始时，假设热机 A 比热机 B 的效率更高，并且通过某种控制，让热机 B 从低温热源吸取的热量为 q_c，然后热机 B 把一定的热量释放到高温热源中。但是，由于热机 A 比热机 B 效率高，因此热机 A 所做的功并没有全部用在驱动整个过程运行上，结果在两个热机耦合运行过程中，热机 A 仍然会做一部分净功，这样一来，两个热机耦合运行的总结果是，低温

热源不变，过程做了功，高温热源失去了一部分热量。因为整个过程是高温热源中的一些热量被直接全部转化成了功，这一结果与热力学第二定律的开尔文说法相矛盾。由于这样的结论与经验相矛盾，所以开始对热机 A 和 B 效率不同的假设就必然是错误的。因此，热机中传递的热量与温度之间的关系也必然与热机的工作物质无关，也就是说，无论卡诺循环中涉及何种物质，式（3A.9）都是正确的。

现在完成最后一步证明。可以看出，任何一个可逆循环都可以近似地用多个卡诺循环的集合来表示，图 3A.12 表示的就是这样的近似。图中表示的是三个卡诺循环 A、B 和 C 串连在一起，以便让它们的周长近似地表示蓝色线所代表的循环途径。对于每个小循环，熵变都是零（如前所证）。因此，所有小循环的熵变总和也为零。但是，在每个小循环的总熵变中，熵变项中沿着与相邻小循环共同途径产生的那部分熵变，与相邻小循环熵变中的对应部分的熵变相互抵消（因为相邻途径在方向上是相反的）。因此，除了沿着整个大循环周边的那部分熵变之外，其余部分熵变都被抵消掉了。因此，q_rev / T 沿着周边途径的和也就是零。

蓝色线所示的途径可以通过使用更多更小的卡诺循环来达到更严格的近似，极限情况下，每个小卡诺循环为无限小，无限多个无限小卡诺循

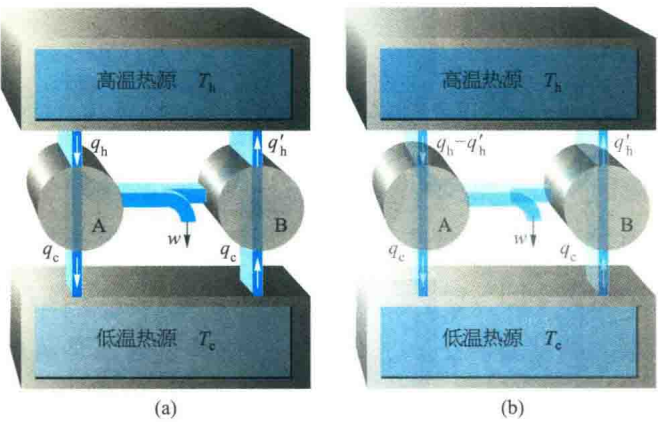


图 3A.11 (a) 在相同热源之间工作的所有可逆热机效率的等效性证明是基于图中所示的能量流；(b) 这些过程的净效果是在无须低温热源的情况下将热量全部转换为功，这与热力学第二定律的开尔文说法矛盾

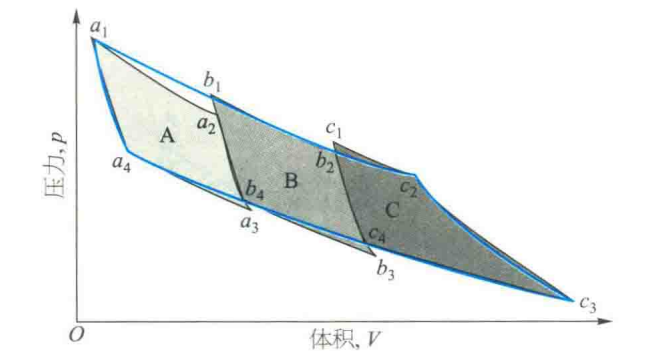


图 3A.12 蓝色线所示的途径可以通过串接三个卡诺循环 A、B 和 C 覆盖区域的整个周长进行近似表示。对于每个循环，总熵变为零。沿着绝热段（如 a₁—a₄ 和 c₁—c₄）的熵变为零，因此沿着任何一个循环的等温段（如 a₁—a₂ 和 a₃—a₄）的熵变彼此抵消。结果是，串接起来的三个循环的整个周长所表示的途径的熵变也为零

环的周长与蓝色途径就可以完全匹配。这样立即就得出式 (3A.5) (dq_{rev}/T 沿着任意一个循环的积分结果为零)。这个结果表明, dS 是全微分, 因此 S 是状态函数。

(b) 热力学温度

假设某热机在温度为 T_h 的高温热源和温度为 T_c 的低温热源之间可逆运行, 则根据式 (3A.9) 可以得到

$$T = (1 - \eta)T_h \quad (3A.10)$$

开尔文利用该式中的热机效率定义了**热力学温标** (thermodynamic temperature scale): 构造一个热机, 高温热源为已知温度, 低温热源为要定义的温度, 这样就可以根据热机效率的测量结果推断出后者的温度。目前, **开尔文温标** (Kelvin scale, 这是热力学温标的一种特殊情况) 的定义是用三相点处的水作为概念性高温热源, 该温标将水的三相点温度严格定义为 273.16 K^1 。

(c) 克劳修斯不等式

现证明熵的定义与热力学第二定律是一致的。已知可逆变化过程中做的功比不可逆变化过程大, 即 $|dw_{\text{rev}}| \geq |dw|$ 。因为当能量以功的形式离开系统时, dw 和 dw_{rev} 为负, 所以 $|dw_{\text{rev}}| \geq |dw|$ 就是 $-dw_{\text{rev}} \geq -dw$, 因此有 $dw - dw_{\text{rev}} \geq 0$ 。内能是一个状态函数, 所以对于可逆和不可逆途径, 相同的始态和终态之间的内能变化都是相同的, 因此

$$dU = dq + dw = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}$$

于是有 $dq_{\text{rev}} - dq = dw - dw_{\text{rev}}$ 。又由于 $dw - dw_{\text{rev}} \geq 0$, 于是就得到 $dq_{\text{rev}} - dq \geq 0$, 因此有 $dq_{\text{rev}} \geq dq$, 两边同除以温度 T , 结果是 $dq_{\text{rev}}/T \geq dq/T$ 。根据熵的热力学定义 ($dS = dq_{\text{rev}}/T$), 可得到

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \text{克劳修斯不等式} \quad (3A.11)$$

式 (3A.11) 就是**克劳修斯不等式** (Clausius inequality), 在讨论化学反应的自发性问题时 (专题 3D), 克劳修斯不等式是非常重要的。

假设一个系统与环境隔离, 因此 $dq = 0$ 。克劳修斯不等式表明

$$dS \geq 0 \quad (3A.12)$$

也就是说, 在隔离系统中, 当发生自发变化时, **熵不会减少**。这个表述抓住了热力学第二定律的本质。

克劳修斯不等式也意味着自发过程必然是不可逆过程。为了证实这一结论, 可以将某一过程发生时的总熵变表示成不等式:

$$dS_{\text{tot}} = \underbrace{dS}_{\geq dq/T} + \underbrace{dS_{\text{sur}}}_{-dq/T} \geq 0$$

该不等式中, 不等号表示不可逆过程, 等号表示可逆过程。也就是说自发过程 ($dS_{\text{tot}} > 0$) 是不可逆过程。 $dS_{\text{tot}} = 0$ 的可逆过程, 在正反两个方向都是非自发的: 系统处于平衡状态。

克劳修斯不等式将熵的定义与热力学第二定律相关联, 非常重要。除此之外, 克劳修斯不等式也让我们明白, 人们熟知的物体会冷却到环境温度的过程确实是自发过程。为说明这一点, 考虑热量从温度为 T_h 的高温系统传递到温度为 T_c 的低温系统 (图 3A.13), 当有 $|dq|$ 的热量流出高温热源 (所以 $dq_h < 0$) 时, 根据克劳修斯不等式, 有 $dS \geq dq_h/T_h$ 。当 $|dq|$ 的热量流入低温热源时, 由克劳修斯不等式可知, $dS \geq dq_c/T_c$ ($dq_c > 0$)。因此, 总结果是

$$dS \geq \frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}$$

但是, $dq_h = -dq_c$, 于是有

$$dS \geq -\frac{dq_c}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) dq_c$$

这里 dS 是正值 (因为 $dq_c > 0$ 和 $T_h \geq T_c$)。因此, 冷却过程 (从高温热源到低温热源的热传递) 是自发的, 这与日常观察经验一致。

¹ 国际社会已同意使用另一种与某种特定物质特定属性无关的定义来取代这一定义, 但新定义 (2018 年) 尚未实施。

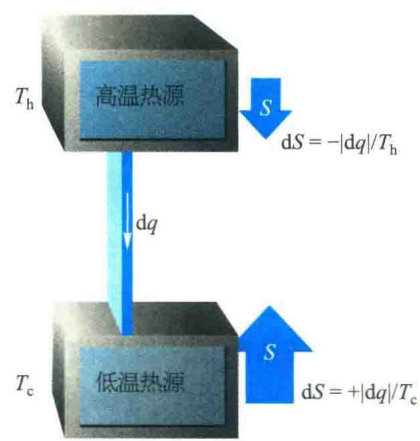


图3A.13 当热量流出高温热源时，高温热源的熵降低。当等量的热量流入低温热源时，低温热源的熵增加得更多。因此总熵增加，相应的过程是自发的（熵变的相对大小由箭头的长短表示）

概念清单

- ☐ 1. 熵是自发变化的一个标志：宇宙的熵在自发过程中增加。
- ☐ 2. 熵变是根据可逆热交换进行定义的。
- ☐ 3. 玻耳兹曼公式根据总能量不变的情况下分子在不同能级中排列的方式数来定义熵。
- ☐ 4. 卡诺循环被用来证明熵是状态函数。
- ☐ 5. 热机效率是热力学温标定义的基础，也让热力学温标成为实用温标，即开尔文温标。
- ☐ 6. 克劳修斯不等式表明隔离系统的熵在自发变化过程中增加，因此克劳修斯的定义与热力学第二定律是一致的。
- ☐ 7. 自发过程是不可逆过程，熵变为零的过程处于平衡状态。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
热力学熵	$dS = dq_{\text{rev}}/T$	定义	3A.1a
环境熵变	$\Delta S_{\text{sur}} = q_{\text{sur}}/T_{\text{sur}}$		3A.2b
玻耳兹曼公式	$S = k \ln W$	定义	3A.4
卡诺热机效率	$\eta = 1 - T_c/T_h$	可逆过程	3A.9
热力学温度	$T = (1 - \eta)T_h$		3A.10
克劳修斯不等式	$dS \geqslant dq/T$		3A.11

特定过程的熵变

► 为何需要学习这部分内容？

在应用热力学第二定律解决化学变化问题时，会遇到各种基本物理过程的熵变问题。

► 核心思想是什么？

某一变化过程熵变的计算，是通过在变化过程的始态和终态之间找到一条可逆途径来进行的。

► 需要哪些预备知识？

需要熟悉熵的热力学定义（专题 3A）及热力学第一定律中关于功、热、内能（专题 2A）和热容（专题 2B）的概念。本专题要用到完美气体等温可逆膨胀过程的功和热的表达式（专题 2A）。

式（3A.1）是熵变的热力学定义式：

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

熵变
[定义]

(3B.1a)

时，过程的熵变为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

完美气体等温
膨胀过程的熵变

(3B.2)

式中 q_{rev} 是温度 T 下可逆传递给系统的热。式（3B.1a）是热力学中有关熵的所有计算的基础。当根据该式计算环境熵变时，式（3B.1a）就可以写成式（3A.2b）。在此将式（3A.2b）再重写一遍，就是

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_{sur}}{T_{sur}}$$

环境的熵变

(3B.1b)

由于 S 是状态函数，所以系统的 ΔS 值与始态和终态之间的变化途径无关。因此，无论状态的实际变化过程是可逆的还是不可逆的，这个表达式都是适用的。图 3B.1 表示的是系统的熵变随体积的对数变化关系。

但是，膨胀过程引起的总熵变却与气体的具体膨胀方式有关。对于放热过程，系统向环境放热，因此环境得到的热量为 $dq_{sur} = -dq$ 。完美气体等温可逆膨胀中， $q_{rev} = nRT \ln(V_f / V_i)$ ，所以 $q_{sur} = -nRT \ln(V_f / V_i)$ 。于是，有

$$\Delta S_{sur} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

(3B.3a)

式中 q_{sur} 是环境吸收的热， T_{sur} 是环境温度。注意，不管过程对于系统来说是可逆的还是不可逆的，环境的熵变都是相同的。（整体）隔离系统（“宇宙”）的总熵变为

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{sur}$$

总熵变

(3B.1c)

在此等温可逆膨胀过程中，环境的熵变等于

某些物理变化过程的熵变特别重要，本专题将介绍如何计算这些过程的熵变。正如专题 3A 所言，自发过程是不可逆过程（在热力学意义上），而 $\Delta S_{tot} = 0$ 的过程则处于平衡状态。

3B.1 膨胀

在专题 3A（具体在例题 3A.1）中就已经得到，当完美气体从始态体积 V_i 等温膨胀到终态体积 V_f

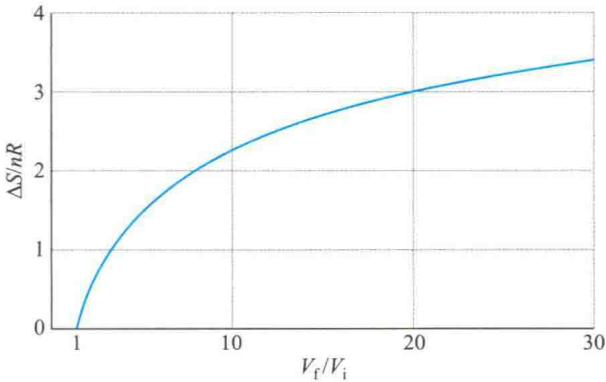


图 3B.1 完美气体等温膨胀时熵的对数增加

系统熵变的负值, 因此 $\Delta S_{\text{tot}} = 0$, 这与可逆过程的特征是一致的。另一方面, 如果气体的等温膨胀过程是自由膨胀 (完美气体向真空膨胀), 膨胀过程中不做功 ($w = 0$)。又由于是等温膨胀, 完美气体 $\Delta U = 0$, 且膨胀过程必须遵守热力学第一定律, 于是就有 $\Delta U = q + w$, $q = 0$, 结果就是 $q_{\text{sur}} = 0$, $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ 。因此, 对于这种不做功的膨胀过程, 可以由式 (3B.1) 直接求出总熵变:

$$\Delta S_{\text{tot}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (3B.3b)$$

在自由膨胀情况下, 就有 $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, 这与不可逆过程的特征是一致的。

简要说明 3B.1

若某完美气体在等温条件下体积膨胀到原体积的 2 倍, $V_f / V_i = 2$, 则气体的摩尔熵变为

$$\Delta S_m = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln 2 = +5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果是可逆膨胀, 则环境的熵变为 $-5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (“每摩尔”的含义表示系统中每摩尔气体分子), 过程中总熵变为 0。如果是向真空自由膨胀, 则气体摩尔熵变仍为 $+5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而环境的熵变为 0, 过程中总熵变为 $+5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3B.2 相变

当物质凝固或沸腾时, 物质分子的分散程度及与之相关的能量也会发生相应的变化, 变化大小反映了物质分子聚集有序程度的高低和能量定域程度的高低。因此可以预计, 物质的熵也必然会随着相变过程发生变化。例如, 当物质蒸发时, 凝聚相转变为更为分散的气相, 可以预计, 物质的熵会显著增加。当固体熔化成液体时, 其熵也会增加。

正常相变温度 (normal transition temperature) T_{trs} 为 1 atm 下两相达到平衡时的温度。对于 1 atm 下与液态水达到平衡的冰来说, 这个温度为 0°C (273 K), 而对于 1 atm 下与水蒸气达到平衡的水来说, 这个温度为 100°C (373 K)。现在, 考虑正常

相变温度 T_{trs} 下的系统及其环境, 因为系统中的两相在相变温度下处于平衡状态, 系统与环境之间的任何能量转移过程都是可逆的。因为等压时 $q = \Delta_{\text{trs}}H$, 故系统的摩尔熵变¹就是

$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}} \quad \text{相变熵} \quad \text{[相变温度下]} \quad (3B.4)$$

如果相变过程放热 ($\Delta_{\text{trs}}H < 0$, 如凝固或冷凝过程), 则系统的熵变为负值, 这与相变过程中分子有序程度变化趋势是一致的, 固体分子的有序程度比液体高, 液体分子的有序性程度比气体高。但在这种情况下, 由于环境是吸热的, 环境的熵变为正, 且由于在相变温度下两相处于平衡状态, 故总熵变为零。如果相变过程是吸热的 ($\Delta_{\text{trs}}H > 0$, 如熔化和气化), 则系统的熵变为正, 这与系统中物质分子变得更加分散的情况是一致的。与此同时, 环境中熵减少, 环境中熵的减少量与系统熵的增加量相同, 过程中总熵变仍是零。

表 3B.1 列出了一些相变过程中熵变的实验测量结果。表 3B.2 更详细地列出了几种液体在正常沸点下蒸发的标准熵变。这些数据显示出一个有趣现象, 即多种不同液体都有大致相同的标准蒸发熵 (约 $85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$): 这种经验规律称为**特鲁顿规则** (Trouton's rule)。特鲁顿规则可以进行如下解释, 即不同液体蒸发变成气体时, 体积变化量大致都差不多, 因此可以预计, 所有液体都具有大致相同的标准蒸发熵。

有些液体相对特鲁顿规则会出现显著偏差, 这是由于这些液体的分子之间存在强烈的相互作用, 从而使液体分子的聚集呈现出部分有序性, 结果导致这些液体变成蒸气时, 与完全无序液体的汽化过程相比, 无序程度的变化量就会更大一些。水就是一个这样的例子, 水的蒸发熵较大, 表明液态水中存在氢键结构, 氢键倾向于将液态水分子有序地聚集在一起, 使液态水分子与某些物质, 如与液

¹ 根据专题 2C, $\Delta_{\text{trs}}H$ 是每摩尔物质的焓变, 故 $\Delta_{\text{trs}}S$ 也是一个摩尔量。

表 3B.1 正常相变温度下的标准相变熵 $\Delta_{\text{trs}} S^{\ominus}$ 单位: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

	熔化 (T_f)	汽化 (T_b)
氩气, Ar	14.17(83.8 K)	74.53(87.3 K)
苯, C_6H_6	38.00(279 K)	87.19(353 K)
水, H_2O	22.00(273.15 K)	109.0(373.15 K)
氦气, He	4.8(8 K 和 30 bar)	19.9(4.22 K)

* 更多的数据参见资源部分。

表 3B.2 几种液体在其相应沸点时的标准蒸发焓和标准蒸发熵*

	$\Delta_{\text{vap}} H^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\theta_b/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}} S^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
苯	30.8	80.1	87.2
四氯化碳	30	76.7	85.8
环己烷	30.1	80.7	85.1
硫化氢	18.7	-60.4	87.9
甲烷	8.18	-161.5	73.2
水	40.7	100.0	109.1

* 更多的数据参见资源部分。

态硫化氢中的分子（其中没有氢键）相比，无序性就更低一些。另一种液体甲烷的蒸发熵却是异常低，导致这一结果的部分原因是甲烷气体本身的熵略低（298 K 时为 $186 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而在相同条件下 N_2 的熵为 $192 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。在专题 13B 中将会看到，对于质量小和转动惯量小的分子（如 CH_4 ），室温下可拥有的平动和转动状态，与质量大和转动惯量大的分子（如 N_2 ）相比会更少一些，因而它们的摩尔蒸发熵也就略低一些。

简要说明 3B.2

液态溴分子间没有氢键， Br_2 的相对分子质量较大，相对分子质量大的分子在气相中的行为一般不会出现异常情况，因此可以使用特鲁顿规则。 Br_2 在 59.2°C 时沸腾，根据特鲁顿规则，可计算出溴的标准蒸发焓：

$$\Delta_{\text{vap}} H^{\ominus} = T_b \times 85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入数据后得到

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H^{\ominus} &= 332.4 \text{ K} \times 85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= +2.8 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = +28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

实验测量值为 $+29.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3B.3 加热

根据熵变的热力学定义式（3B.1a），可以由某温度 T_i 下的熵和系统在变温过程中吸收的热量来计算系统在温度 T_f 下的熵值：

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3B.5)$$

式（3B.5）最常用形式可用于计算系统在等压（如 1 atm 下）变温过程的熵变。等压变温过程中， $dq_{\text{rev}} = dH$ ；根据定压热容的定义 [式（2B.5）， $C_p = (\partial H / \partial T)_p$]，得到 $dH = C_p dT$ 。因此， $dq_{\text{rev}} = C_p dT$ ，代入式（3B.5）就得到

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \quad \text{熵随温度的变化 [等压]} \quad (3B.6)$$

在等容条件下，可以使用同样的方式计算熵变，但需要用 C_v 代替 C_p 。如果在特定温度范围内 C_p 与温度无关，可以将 C_p 移到积分号外面，就得到

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (3B.7)$$

等容升温过程也有类似的表达式。图 3B.2 表示的是熵变与温度之间的对数关系。

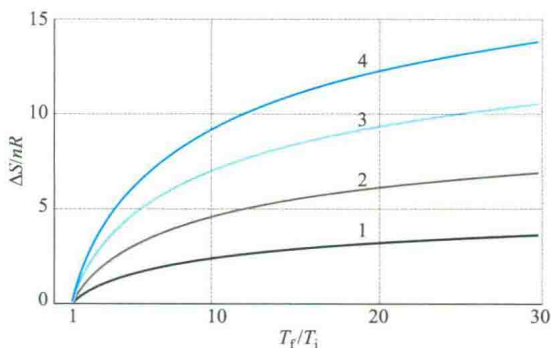


图 3B.2 物质在等容或等压条件下加热时熵的对数增加（图中不同曲线标有相应的 C_m/R 值，在所示温度范围内为定值。对于等容变化， $C_m = C_{v,m}$ ；对于等压变化， $C_m = C_{p,m}$ ）

简要说明 3B.3

298 K 时，水的摩尔定容热容为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当水的温度从 20°C （293 K）上升到 50°C （323 K）时，设热容在该范围内为定值，则升温过程的摩尔熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= S_m(323 \text{ K}) - S_m(293 \text{ K}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{323 \text{ K}}{293 \text{ K}} \\ &= +7.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3B.4 复杂过程

许多过程会有不止一个参数发生变化，例如，气体会出现始态和终态的体积及温度都不相同的情况。因为S是状态函数，所以可以通过考虑始态和终态之间的任一可逆途径来计算过程的熵变。例如，将变化途径分成两个步骤完成比较方便：等温膨胀到终态体积后，再等容升温到终态温度。体积和温度这两个量的变化所导致的总熵变就是两个分步骤熵变之和。

例题 3B.1 计算一个复杂变化过程的熵变

25 °C 和 1.00 bar 下的氩气，在容器中从 0.500 dm³ 的始态体积膨胀到 1.000 dm³ 的终态体积，与此同时温度升高到 100 °C。计算变化过程的熵变。（摩尔定容热容设为 3R/2。）

整理思路 如前文所述，可以将整个过程分为两个步骤：等温膨胀到终态体积，然后再等容升温到终态温度。第一步的熵变可根据式（3B.2）计算；在假设 C_V 与温度无关的情况下，则第二步的熵变可根据式（3B.7）

（用 C_V 代替 C_p）计算。每种情况下，都需要知道气体分子的物质的量 n，这可以利用完美气体状态方程和始态数据由 $n = p_i V_i / RT_i$ 计算得到。

解：气体分子的物质的量为

$$n = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.500 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.020 \text{ 2 mol}$$

根据式（3B.2），从体积 V_i 等温膨胀到 V_f 过程中的熵变为

$$\Delta S(\text{第一步}) = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0.020 \text{ 2 mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{1.000 \text{ dm}^3}{0.500 \text{ dm}^3} = +0.116 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据式（3B.6），第二步等容条件下温度从 T_i 加热到 T_f 过程的熵变为

$$\Delta S(\text{第二步}) = nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{3}{2} \times 0.020 \text{ 2 mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{373 \text{ K}}{298 \text{ K}} = +0.056 \text{ 6 J} \cdot \text{K}^{-1}$$

系统总熵变是这两步变化的总和，即

$$\Delta S = 0.116 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 0.056 \text{ 6 J} \cdot \text{K}^{-1} = +0.173 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

自测题 3B.1 相同始态的氩气压缩到 0.050 0 dm³，同时冷却至 -25 °C，计算系统变化过程的熵变。

答案：-0.43 J · K⁻¹

概念清单

☐ 1. 等温膨胀时完美气体的熵增加。

☐ 2. 相变温度下，物质相变过程的熵变可根据相变焓来计算。

☐ 3. 物质升温过程的熵变可根据物质的热容计算。

性质	公式	说明	公式编号
等温膨胀过程的熵变	$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$	完美气体	3B.2
相变过程的熵变	$\Delta_{\text{trs}} S = \Delta_{\text{trs}} H/T_{\text{trs}}$	相变温度下	3B.4
熵随温度的变化	$S(T_f) = S(T_i) + C \ln(T_f/T_i)$	热容 C 与温度无关，无相变发生，等压条件下 C = C _p ，等容条件下 C = C _v	3B.7

熵的测量

► 为何需要学习这部分内容？

由于熵是一个非常有用的定量概念，所以熵的测量就很重要。本部分讲述如何利用量热法测量熵，并根据热力学第三定律给出测量值。

► 核心思想是什么？

温度 $T = 0$ 时，完美晶体的熵为零。

► 需要哪些预备知识？

需要熟悉熵与温度之间的关系式及如何计算相变熵（专题 3B）。对残余熵的讨论要借鉴有关熵的玻耳兹曼公式（专题 3A）。

有两种方式可以得到物质的熵，其中一种正是本专题要讨论的主要内容。这种方式就是在温度从 $T = 0$ 升到目标温度的过程中，对升温所需要的热量进行测量。这里要用到两个公式，其中之一就是熵与温度的关系式 [式 (3B.7)]，在这里将其重新写成

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \text{熵与温度} \quad (3C.1a)$$

要用到的第二个公式是计算相变熵的公式。根据式 (3B.4)，相变熵的计算公式可写成

$$\Delta S(T_{\text{trs}}) = \frac{\Delta_{\text{trs}} H(T_{\text{trs}})}{T_{\text{trs}}} \quad \text{熵与相变} \quad (3C.1b)$$

式中 $\Delta_{\text{trs}} H(T_{\text{trs}})$ 是相变温度 T_{trs} 下的相变焓。确定物质熵的另一种方式将在专题 13E 中介绍，就是根据玻耳兹曼统计熵的定义，利用相关参数或光谱数据来计算物质的熵。

3C.1 量热法测量熵

根据式 (3C.1a)，系统在温度 T 时的熵，可以在已知系统在 $T = 0$ 时的熵和不同温度下测量出来的热容 C_p 的基础上，通过积分计算出来。在计算的总结果中，一定要把 $T = 0$ 到目标温度之间发生

的每一个相变的相变熵都考虑进去。例如，如果一种物质在 T_f 时熔化，并在 T_b 时沸腾，那么该物质在高于沸点的某一温度 T 时的摩尔熵，就可以根据下式计算出来：

$$S_m(T) = S_m(0) + \underbrace{\int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}(s, T')}{T'} dT'}_{\text{将固体升温到熔点}} + \underbrace{\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f}}_{\text{熔化熵}} \quad (3C.2)$$

$$+ \underbrace{\int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l, T')}{T'} dT'}_{\text{将液体升温到沸点}} + \underbrace{\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b}}_{\text{蒸发熵}}$$

$$+ \underbrace{\int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g, T')}{T'} dT'}_{\text{将蒸气升温到最终温度}}$$

为了避免与目标温度 T 混淆，式中的积分变量已经改为 T' 。除了 $S_m(0)$ 之外，计算中所需的全部性质都可通过量热法测量出来。计算过程可采用图形积分方式，或者通过对实验测量数据进行多项式拟合，并根据拟合出来的多项式进行积分。后一种方法也是目前更常用的方法。第一种计算方式如图 3C.1 所示： $C_{p,m}(T)/T$ 随 T 变化的曲线下的面积，即为要得到的积分值。如果所有测量针对的都是 1 bar 压力下的纯物质，则最终得到的数值即为该物质的**标准熵** (standard entropy) $S^\ominus(T)$ ；标准熵除以物质的量 n ，就得到物质的**标准摩尔熵** (standard molar entropy)， $S_m^\ominus(T) = S^\ominus(T)/n$ 。因为 $dT/T = d \ln T$ ，也可以根据 $C_{p,m}(T)$ 随 $\ln T$ 变化的

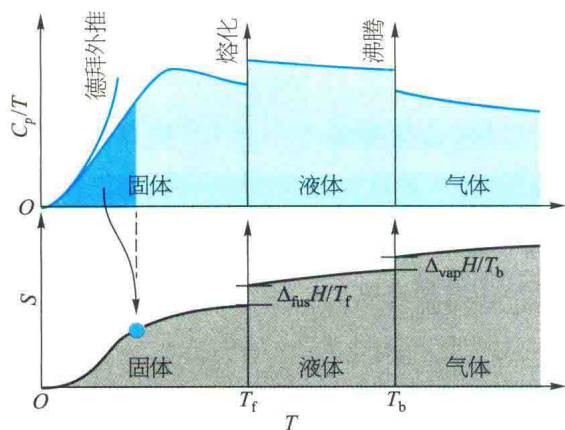


图3C.1 根据物质的 C_p/T 随温度变化得到物质的熵,在某目标温度下的熵值就等于图中曲线下在 $T=0$ 到该温度区间的区域面积,再加上在 $T=0$ 到该温度区间内发生的各个相变熵(例如,下方图曲线上的蓝点表示的熵值就是上方图曲线下的阴影区面积)

曲线下的面积计算物质标准摩尔熵。

简要说明3C.1

根据下列数据,计算出氮气在25℃下的标准摩尔熵:

对 $S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ 的贡献值	
德拜外推	1.92
10 K到35.61 K间积分	25.25
35.61 K下相变	6.43
35.61 K到63.14 K间积分	23.38
63.14 K下熔化	11.42
63.14 K到77.32 K间积分	11.41
77.32 K下汽化	72.13
77.32 K到298.15 K间积分	39.20
非完美气体修正	0.92
总值	192.06

因此,有 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = S_m(0) + 192.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。过程中使用的德拜外推法将在下一段内容中进行解释。

在测量物质的熵时会遇到一个问题,即在温度 $T=0$ 附近测量热容很困难。当 T 较低时,可假设非金属固体的热容与 T^3 成正比,这个关系具有坚实的理论支撑(见专题7A)。该关系式正是德拜外推(Debye extrapolation)(或称德拜 T^3 定律)的基础。在这种测量熵的方法中,需要将 C_p 测量到尽可能低的温度范围,并根据形如 aT^3 的曲线对测量数据进行拟合,通过数据拟合得到 a 值,然后假设 $C_{p,m}(T) = aT^3$ 在 $T=0$ 时适用。

例题3C.1 计算低温时的熵

某非金属固体在4.2 K下摩尔定压热容为 $0.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,则该温度下它的摩尔熵是多少?

整理思路 因为温度很低,可以假设热容随温度的变化遵守 $C_{p,m}(T) = aT^3$,这种情况下就可以利用式(3C.1a),根据 $T=0$ 时的熵和常数 a 来计算温度 T 时的熵。积分后会发现,可以用温度 T 下的热容表示积分结果,于是可以直接使用题目中的数据计算出熵。

解: 积分结果为

$$\begin{aligned}
 S_m(T) &= S_m(0) + \int_0^T \frac{aT'^3}{T'} dT' = S_m(0) + a \int_0^T T'^2 dT' \\
 &= S_m(0) + \frac{1}{3} aT^3 = S_m(0) + \frac{1}{3} C_{p,m}(T)
 \end{aligned}$$

据此可得到

$$S_m(4.2 \text{ K}) = S_m(0) + 0.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

自测题3C.1 对于金属,电子对热容也有贡献。低温条件下,热容与 T 成正比,即 $C_{p,m}(T) = bT$ 。计算电子在低温条件下对金属熵的贡献。

$$^\ominus(L)^{\text{w}}C + (0)^{\text{w}}S = (L)^{\text{w}}S : \text{熵}$$

3C.2 热力学第三定律

温度 T 为零时,热运动的全部能量都已耗尽。完美晶体中,所有原子或离子的排列方式都是均匀和规则的。物质粒子定域化,热运动停止,表明这时候物质的熵为零。这一结论与熵的微观分子解释结果(专题3A)是一致的,因为当粒子全部处于基态时,粒子也就只有一种排列方式,这就是 T 等于零的情况。 T 等于零时, W 等于1,根据 $S = k \ln W$,就得到 S 等于零。

(a) 能斯特热定理

能斯特热定理(Nernst heat theorem)是对一系列实验结果的总结,这些实验结果与 T 等于零时规则排列分子的熵为零的观点是一致的:

若所有物质完美有序,当温度趋近零时,任何物理或化学变化过程的熵变都为零,即 $T \rightarrow 0, \Delta S \rightarrow 0$ 。

能斯特
热定理

简要说明 3C.2

正交硫 α 和单斜硫 β 的相变熵可以根据相变温度 (369 K) 下的相变焓 ($402 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 来计算:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{trs}} S(369 \text{ K}) &= S_{\text{m}}(\beta, 369 \text{ K}) - S_{\text{m}}(\alpha, 369 \text{ K}) \\ &= \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}} = \frac{402 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{369 \text{ K}} = 1.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

还可以通过测量 0~369 K 温度范围内的热容来确定 α 和 β 两个同素异形体的熵。结果表明, $S_{\text{m}}(\alpha, 369 \text{ K}) = S_{\text{m}}(\alpha, 0) + 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{\text{m}}(\beta, 369 \text{ K}) = S_{\text{m}}(\beta, 0) + 38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这两个数值表明, 在相变温度下有

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{trs}} S(369 \text{ K}) &= [S_{\text{m}}(\beta, 0) + 38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] - \\ &\quad [S_{\text{m}}(\alpha, 0) + 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= S_{\text{m}}(\beta, 0) - S_{\text{m}}(\alpha, 0) + 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

将这个数值与上面的值相比较, 可得出 $S_{\text{m}}(\beta, 0) - S_{\text{m}}(\alpha, 0) \approx 0$, 这与能斯特热定理的结论是一致的。

根据能斯特热定理, 如果在温度为零时单质的完美晶体的熵值为零, 则所有完美晶体化合物在温度为零时的熵也为零 (因为 $T=0$ 时, 与在该温度的所有转变熵为零的情况一样, 化合物的生成熵亦为零)。这可总结为**热力学第三定律** (third law of thermodynamics):

在 $T=0$ 时, 所有完美晶体物质的熵值都为零。

热力学
第三定律

就热力学而言, 将这个共同基值确定为零, 也会使问题处理变得方便。如上所述, 熵的分子解释表明, 在 T 为零时, 由于 W 为 1, 所以 S 为零。

某些情况下, 当 T 为零时 W 也会大于 1, 因而会出现 $S(0) > 0$ 的情况。即使在绝对零度时, 当系统分子按某种特定方向排列并没有能量优势时, 就会出现这种情况。例如, 双原子分子 AB 构成的固体中, $\cdots \text{AB AB AB} \cdots$ 和 $\cdots \text{BA AB BA} \cdots$ 两种排列方式几乎没有能量差异, 因此, 即使 T 为零, 也会有 W 大于 1 的情况出现。如果 $S(0) > 0$, 该物质也就具有**残余熵** (residual entropy)。冰的残余熵为 $3.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该残余熵源于相邻水分子之间氢键的排列: 一个氧原子与相邻氧原子间, 有两个短的 O—H 键和两个长的 O $\cdots$ H 键, 但四个键中, 到底哪两个是长键, 哪两个是短键, 却有一定的随机性。

(b) 第三定律熵

以 $S(0) = 0$ 为基础得到的熵被称为**第三定律熵** (third-law entropy, 通常简称为“熵”)。温度 T 时标准状态下的**标准 (第三定律) 熵** [standard (third-law) entropy] 表示为 $S^{\circ}(T)$ 。表 3C.1 中列出了 298 K 时的一些数据。

与专题 2C 中的标准反应焓一样, **标准反应熵** (standard reaction entropy) $\Delta_{\text{r}} S^{\circ}$ 可定义为给定温度下所有处于标准状态纯产物的摩尔熵和所有处于标准状态纯反应物的摩尔熵之间的差值 (所有物质都处在指定温度的标准状态):

$$\Delta_{\text{r}} S^{\circ} = \sum_{\text{产物}} \nu S_{\text{m}}^{\circ} - \sum_{\text{反应物}} \nu S_{\text{m}}^{\circ} \quad \text{标准反应熵 [定义]} \quad (3\text{C.3a})$$

式中每一项都要乘以相应组分的化学计量系数。可以采用专题 2C 中的做法, 将该式写成

$$\Delta_{\text{r}} S^{\circ} = \sum_j \nu_j S_{\text{m}}^{\circ}(\text{J}) \quad (3\text{C.3b})$$

式中 ν_j 为带有正、负号 (对产物取+, 对反应物取-) 的化学计量数。如果反应有气体的净的生成, 则标准反应熵可能是正值; 如果反应净消耗气体, 则标准反应熵可能就是负值。

表 3C.1 298 K 时一些物质的标准第三定律熵*

	$S_{\text{m}}^{\circ}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
固体	
石墨, C(s)	5.7
金刚石, C(s)	2.4
蔗糖, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	360.2
碘, $\text{I}_2(\text{s})$	116.1
液体	
苯, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	173.3
水, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9
汞, $\text{Hg}(\text{l})$	76.0
气体	
甲烷, $\text{CH}_4(\text{g})$	186.3
二氧化碳, $\text{CO}_2(\text{g})$	213.7
氢气, $\text{H}_2(\text{g})$	130.7
氦, $\text{He}(\text{g})$	126.2
氨, $\text{NH}_3(\text{g})$	192.4

* 更多的数据参见资源部分。

简要说明3C.3

要计算298 K时 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准反应熵, 可根据表2C.4中的数据得到

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= 69.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - (130.7 + \frac{1}{2} \times 205.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -163.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

计算结果为负值, 这与反应是由两种气体反应物转化为一种凝聚态液体产物的情况一致。

实用小贴士 不要误认为单质的标准摩尔熵也被设定为零, 它们的值可不为零 (若 $T > 0$)。

与专题2C中讨论焓的情况一样, 无法单独制备只有阳离子而没有阴离子的溶液, 溶液中离子的标准摩尔熵的确定就要选择离子熵的零标度。按照惯例, 规定所有温度下水中 H^+ 的标准摩尔熵均为零:

$$S^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad \text{溶液中的离子} \quad \text{[惯例]} \quad (3\text{C.4})$$

根据这个规定, 资源部分中的表2C.4列出了溶液中一些离子的标准熵¹。因为水中离子的熵值是与水中氢离子的熵值进行比较的结果, 所以它们可以是正值, 也可以是负值。正熵意味着离子在水中的摩尔熵比 H^+ 的摩尔熵更高, 负熵表示离子在水中的摩尔熵比 H^+ 的摩尔熵更低。不难发现, 不同离子的熵值不同, 因为离子的熵值与溶液中离子周围水分子有序程度高低有关。体积小电荷高的离子, 可以使其周围水分子形成局部的有序结构, 与体积大电荷低的一价离子相比, 含有体积小电荷高离子的溶液, 其无序性的下降程度更大。对于水中的质子来说, 其由热力学第三定律确定的标准摩尔熵的绝对值, 可以通过由质子诱导形成的结构模型进行估算, 估算的数值大约为 $-21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果为负值, 表示质子在溶液中可以使溶剂分子有序化。

1 用专题5A中的话来说, 溶液中的离子熵实际上是偏摩尔熵, 因为它们的数值大小还包含了离子周围的溶剂分子的排列情况。

简要说明3C.4

$\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的标准摩尔熵为 $+57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ 的标准摩尔熵为 $-128 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。也就是说, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的摩尔熵比水中质子的摩尔熵高 $57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [可能是由于 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 在周围水分子中诱导了较低程度的局域结构], 而 $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ 的摩尔熵比水中质子的摩尔熵低 $128 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [可能是由于 $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ 具有较高的电荷, 能使周围水分子形成更有序的局域结构]。

(c) 温度对反应熵的影响

式(3C.1a)给出了温度对熵的影响。对于摩尔熵, 该式变为

$$S_m(T_2) = S_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

此式适用于反应中的每一种反应组分。因此, 根据式(3C.3), 标准反应熵 $\Delta_r S^\ominus$ 与温度的关系为

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\ominus}{T} dT \quad (3\text{C.5a})$$

式中 $\Delta_r C_p^\ominus$ 是处于标准状态的产物和反应物的摩尔定压热容差, 每种组分的摩尔定压热容要乘以其化学反应式中的相应化学计量数:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_j \nu_j C_{p,m}^\ominus(\text{J}) \quad (3\text{C.5b})$$

式(3C.5a)与描述 $\Delta_r H^\ominus$ 与温度关系的基尔霍夫定律 [专题2C中的式(2C.7a)] 类似。如果 $\Delta_r C_p^\ominus$ 在 T_1 到 T_2 温度范围内与温度无关, 则式(3C.5a)中的积分结果为 $\Delta_r C_p^\ominus \ln(T_2/T_1)$ 。于是, 有

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3\text{C.5c})$$

简要说明3C.5

反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在298 K时的标准反应熵为 $-44.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 各反应组分的摩尔定压热容为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$: $28.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g})$: $29.37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。于是, 有

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p^\ominus &= C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= -9.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

将 $\Delta_r C_p^\ominus$ 的数值代入式(3C.5c)中, 得到另一温度 (如373 K) 时的 $\Delta_r S^\ominus$:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus(373\text{ K}) &= -44.42\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &\quad (-9.94\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times \ln \frac{373\text{ K}}{298\text{ K}} \\ &= -46.65\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

概念清单

- ☐ 1. 通过测量从低温到目标温度范围内物质的热容，并结合该温度范围内的所有相变，可以用量热方式得到物质的熵值。
- ☐ 2. 德拜外推（或称德拜 T^3 定律）用于估算趋近 $T = 0$ 时非金属固体物质的热容。
- ☐ 3. 能斯特热定理指出：如果所有物质都完美有序，则任何物理或化学变化过程中的熵变在温度趋近零时都趋近于零，即当 $T \rightarrow 0$ ， $\Delta S \rightarrow 0$ 。
- ☐ 4. 热力学第三定律指出：在 $T = 0$ 时，所有完美晶体物质的熵都为零。
- ☐ 5. 固体的残余熵是由于在 $T = 0$ 时存在的无序性所引起的熵。
- ☐ 6. 第三定律熵是基于 $S(0) = 0$ 得到的熵。
- ☐ 7. 溶液中离子的标准熵基于所有温度下设定 $S^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ 。
- ☐ 8. 标准反应熵 $\Delta_r S^\ominus$ 是处于标准状态的纯产物和纯反应物摩尔熵的差值。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
量热法测量标准摩尔熵	参见式 (3C.2)	0 K 到目标温度范围内所有贡献的加和	3C.2
标准反应熵	$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu S_m^\ominus$	ν : (取正值) 化学计量系数	3C.3
	$\Delta_r S^\ominus = \sum_j \nu_j S_m^\ominus(j)$	ν_j : (带正、负号) 化学计量数	
温度对标准反应熵的影响	$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r C_p^\ominus / T) dT$		3C.5a
	$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln(T_2 / T_1)$	$\Delta_r C_p^\ominus$ 与温度无关	3C.5c

聚焦系统

► 为何需要学习这部分内容？

多数化学过程都是在等温等压条件下进行的，在此条件下，可利用吉布斯能对热力学过程进行讨论。本专题介绍吉布斯能。吉布斯能是讨论相平衡、化学平衡和生物能学的基础。

► 核心思想是什么？

吉布斯能变化量是等温等压下自发变化方向的判据，吉布斯能变化量等于系统能够做的最大非膨胀功。

► 需要哪些预备知识？

本专题进一步拓展克劳修斯不等式（专题3A）的应用，并利用专题2C中介绍的有关标准状态和反应焓的知识。玻恩方程的推导利用了两个电荷间的库仑势能（专题2A中的“化学家工具包6”）。

熵是讨论自然界中变化过程方向的基本概念，但是要运用熵作为判据，需要同时分析系统及其环境的两部分熵变。专题3A中讨论的内容已表明，要计算环境的熵变（ $\Delta S_{\text{sur}} = q_{\text{sur}} / T_{\text{sur}}$ ），一般来说都不难。本专题的讨论将表明，还可以采用一种更简便的方式来处理此问题。在这种处理方式中，环境中的那部分熵变可以自然而然地被考虑进来，这就能够让我们只关注系统本身，而无须再专门考虑环境的那部分熵变。这样做可以使问题的讨论过程变得简化。另外，这种只需针对系统进行讨论的方式，也是接下来讨论所有化学热力学应用的基础。

3D.1 亥姆霍兹能和吉布斯能

考虑一个系统，在温度 T 下与环境达到热平衡，当系统发生状态变化，系统与环境之间发生热量转移，克劳修斯不等式[式(3A.11)， $dS \geq dq / T$]即可写成

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (3D.1)$$

根据过程进行的条件（等容或等压），这个不

等式可以有两种改写形式。

(a) 自发性判据

首先，考虑等容加热过程。在此条件下，且不做额外功（非膨胀功），就有 $dq_v = dU$ 。所以，有

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

该不等式的重要性在于，它让我们只根据系统本身的状态函数即可对系统自发变化方向进行判断。可以很容易地将其重新写成

$$TdS \geq dU \quad (\text{等容, 无其他功}) \quad (3D.2)$$

如果内能不变， $dU = 0$ ，则有 $TdS \geq 0$ 。又由于 $T > 0$ ，这个关系式又可以写成 $dS_{U,v} \geq 0$ ，其中下标表示的是变化过程中恒定不变的条件，这个关系式表示的就是只与系统性质有关的自发变化判据。该式表明，在等容且内能不变的系统中（如隔离系统），自发变化过程中系统的熵增加，这个说法实质上就是热力学第二定律。

当热是在等压下传递，并且除了膨胀功外没有其他功，则 $dq_p = dH$ 。式(3D.1)就可写成

$$TdS \geq dH \quad (\text{等压, 无其他功}) \quad (3D.3)$$

如果焓与压力都保持不变，则该关系式就变

为 $TdS \geq 0$ 。因此, $dS \geq 0$, 可以写成 $dS_{H,p} \geq 0$ 。即在等压条件下, 如果系统的焓也保持不变, 则系统在自发过程中熵一定增大(这种情况下环境的熵不会发生变化)。

在等容和等压条件下, 可以通过引入两个新热力学量, 更加简便地表达自发性判据。一个是亥姆霍兹能(Helmholtz energy) A , 其定义为

$$A = U - TS \quad \text{亥姆霍兹能 [定义]} \quad (3D.4a)$$

另一个是吉布斯能(Gibbs energy) G :

$$G = H - TS \quad \text{吉布斯能 [定义]} \quad (3D.4b)$$

这两个定义式中的所有符号表示的都是系统的性质。

当系统的状态在等温条件下发生变化时, 两个性质的变化量如下:

$$(a) \quad dA = dU - TdS \quad (3D.5)$$

$$(b) \quad dG = dH - TdS$$

等容条件下, $TdS \geq dU$ [式(3D.2)]; 根据式(3D.5)中(a), 得到 $dA \leq 0$ 。在等压条件下, $TdS \geq dH$ [式(3D.3)]; 根据式(3D.5)中(b), 得到 $dG \leq 0$ 。通过用下标符号表示变化过程中的恒定量, 则由 dA 和 dG 表示的自发变化判据就是

$$(a) \quad dA_{T,v} \leq 0 \quad \text{自发变化判据} \quad (3D.6)$$

$$(b) \quad dG_{T,p} \leq 0$$

这两个判据, 尤其是第二个判据, 是化学热力学的核心。例如, 在吸热反应中, H 增加, $dH > 0$, 但如果这种反应在等温等压下是自发的, 则 G 一定减小。因为 $dG = dH - TdS$, 如果系统的熵增加太多以至于 TdS 大于 dH , 则 dG 就可能为负。因此, 吸热反应是由系统的熵增加驱动的, 系统熵增加克服了吸热反应过程中(在等压下 $dS_{\text{sur}} = -dH/T$)因热量流入系统导致的环境熵减少。放热反应通常是自发的, 因为 $dH < 0$, 然后 $dG < 0$, 但前提是 TdS 不要那么负, 不要超过焓的减少量。

(b) 亥姆霍兹能的说明

在等温等容条件下, 如果相应过程中亥姆霍兹能减少, 即 $dA_{T,v} \leq 0$, 则过程为自发变化过程。如果有一变化路径, 则这些系统将自发地朝着较

低 A 的状态变化。达到平衡时的判据为 $dA_{T,v} = 0$, 这时系统在正向和反向都不再有继续变化的趋势。

有时对 $dA = dU - TdS$ 和 $dA_{T,v} \leq 0$ 可以进行如下解释。从形式上看, 负的 dU 和正的 TdS 有利于形成负的 dA , 这样的情形表面上让人觉得, 系统之所以趋向于向 A 较小的状态变化, 是由于系统趋向于向更低内能和更高熵的状态变化。但是, 这种理解是错误的, 因为 A 趋于减小的原因只有一个, 那就是总熵总是趋于增加。系统自发地发生变化, 是由于系统及其环境的总熵在增加, 而不是因为系统有自发降低内能的趋势。 dA 在形式上可能让人产生系统趋向于降低内能的印象, 但这是误解: dS 是系统的熵变, $-dU/T$ 则是周围环境的熵变(当系统的体积恒定时), 两者的总结果总是趋于增大。

(c) 最大功

除了可以作为自发变化的判据外, 系统亥姆霍兹能的变化还等于系统在等温条件下可以向环境做的最大功。这个结论可以简要证明如下。

如何完成? 3D.1

将亥姆霍兹能的变化与最大功关联起来

为了证明最大功可以用亥姆霍兹能的变化来表示, 我们将克劳修斯不等式 $dS \geq dq/T$ 写成 $TdS \geq dq$ 的形式, 然后结合热力学第一定律 $dU = dq + dw$, 可以得到

$$dU \leq TdS + dw$$

该式可重排为

$$dw \geq dU - TdS$$

由此可见, 当等号成立时, 对应的 dw 最负, 而等号成立则为可逆过程。所以, 可逆过程中, 系统做的功最大, 可以用下式来表示:

$$dw_{\text{max}} = dU - TdS$$

因为在等温条件下, $dA = dU - TdS$ [式(3D.5)], 所以也就有

$$dw_{\text{max}} = dA \quad \text{最大功 [等温]} \quad (3D.7)$$

根据这一关系, A 有时被称为“最大功函”或

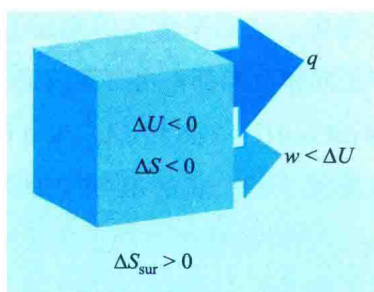


图3D.1 在非隔离系统中, 做功值可能与内能的变化量不同。此图描述的过程中系统的熵减小, 因此要使过程自发, 环境熵就必须增加, 就必须有热量释放到环境中去, 于是做的功就比 ΔU 小

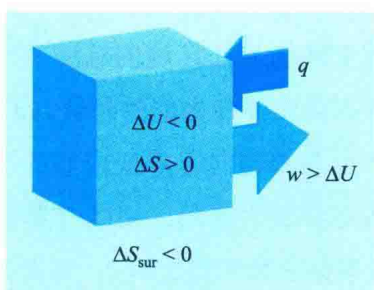


图3D.2 在此过程中, 系统的熵增加, 因此可以允许环境熵减少一些, 也就是说, 环境中的一部分能量可能会通过传热进入系统。这部分能量又可以通过系统做功重回到环境, 导致系统做的功大于 ΔU

“功函”¹。

当系统中发生宏观可测的等温变化时, 式(3D.7)就变成 $w_{\max} = \Delta A$, 其中 $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ 。这些关系表明, 并非全部内能的变化量都用于做功, 内能变化量中到底有多少可用于做功, 这取决于 $T\Delta S$ 的符号。对于(系统的)熵减小的变化过程, $T\Delta S < 0$, 则 $\Delta U - T\Delta S$ 就没有 ΔU 本身那么负, 因此最大功也就小于 ΔU 。为了使变化过程自发, 一些能量就必须以热的形式释放到环境中去, 以便在环境中产生足够大的熵, 来抵消系统熵的减少(图3D.1)。在这种情况下, 自然规律的要求就是系统内能转换为功时要付出代价。这样的解释也是 A 又被称为“亥姆霍兹自由能”的原因, 因为 ΔA 代表的就是内能变化量中可自由做功的那一部分能量。

进一步探讨系统做功与亥姆霍兹能之间的关系, 可以回顾一下前文中关于功这一概念的阐述。功是原子有序运动方式传递到环境中去的一种能量。根据式 $A = U - TS$, A 就可以被理解为系统的总内能 U 减去热运动能量(TS)后的剩余部分。由于无序热运动形式存储的能量无法通过有序运动方式作用于环境, 所以只有那部分以非无序运动形式存储的内能 U , 也就是 $U - TS$ 部分, 才可用于做功。

对于系统熵增大的变化过程(此时 $T\Delta S > 0$), 则

$\Delta U - T\Delta S$ 比 ΔU 更负。在这种情况下, 系统可做的最大功大于 ΔU 。这看起来像是个悖论, 对此解释如下。系统不是孤立的, 能量会在做功过程中以传热方式流入系统。由于系统的熵在增加, 环境熵的减少就可以被弥补, 整体上熵仍然是增加的, 过程自发。因此, 有些能量(不超过 $T\Delta S$ 的值)以传热方式离开环境, 并为过程做功做出贡献(图3D.2)。此时, 自然界为熵增加且做功的系统进行补偿。

例题 3D.1 计算最大功

25°C 时, 1.000 mol $C_6H_{12}O_6$ (葡萄糖) 按照反应式 $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ 反应时完全氧化成的二氧化碳和水。热量测量表明, 25°C 和 1 bar 时, $\Delta_r U = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S = +182.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。内能减少量中有多少可以转化为 (a) 等压热和 (b) 功?

整理思路 已知等压下释放的热等于 ΔH , 所以需要 $\Delta_r H$ 与 $\Delta_r U$ 联系起来。为此, 假设所有气体都是完美气体, 根据式(2B.4) ($\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$), 有 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT$ 。根据 $w_{\max} = \Delta_r A$, 过程可做的最大功就是 $w_{\max} = \Delta A$ 。

解: (a) 因为 $\Delta n_g = 0$, $\Delta_r H = \Delta_r U = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 在等压下, 内能减少量中以传热方式转移的能量为 $2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(b) 因为 $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r A$ 的值为

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = -2862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此, 在等温下完全氧化 1.000 mol $C_6H_{12}O_6$ 可产生高达 2862 kJ 的功。

说明 由于反应的熵变为正(一部分原因是反应导致系统中分子数量显著增加), 可做的最大功就大于内能变化量。因此, 系统要从环境中吸热(环境的熵因而减小), 并用于做功。

自测题 3D.1 针对在相同条件下 1.000 mol $CH_4(g)$ 的燃烧过程, 重复上述计算。计算时使用表 2C.3 中的数据。298 K 时, 反应的 $\Delta_r S$ 为 $-243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = -2862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(d) 吉布斯能的说明

在化学领域, 吉布斯能比亥姆霍兹能的应用更普遍, 因为至少在实验室中, 与等容条件相比, 化学反应的更普遍条件是等压。将 $dG_{T,p} \leq 0$ 判据应用到化学反应体系就可以看到, 等温等压下化学反应向吉布斯能降低的方向是自发的。因此, 为了判断某反应在等温等压下是否自发, 就需要

1 Arbeit 是一个德文词汇, 表示功的意思, 所以符号 A 表示功函。

计算反应体系的吉布斯能变化量。如果 G 随着反应的进行而降低, 则反应就具有将反应物自发转化为产物的趋势。如果 G 增加, 则逆向反应才是自发的。在等温等压下, 当正向反应和逆向反应都不能自发进行时, 反应体系就达到平衡状态, 平衡判据即为 $dG_{T,p} = 0$ 。

状态函数 G 在化学反应中具有重要作用, 这在自发吸热反应中体现得更充分。在自发吸热反应中, 焓 H 增加, $dH > 0$, 系统变到焓值更高的状态。由于反应是自发进行的, 尽管 $dH > 0$, 但 $dG < 0$ 。因此, 在 $dG = dH - TdS$ 中, 就需要系统的熵增大到 TdS 大于 dH 的程度。也就是说, 吸热自发反应是由系统的熵增加驱动的, 系统熵的增加程度要超过因热量流入系统导致的环境熵的减小程度 (等压下 $dS_{\text{sur}} = -dH/T$)。由于 $dH < 0$ 会导致 $dG < 0$, 因此放热反应通常都是自发的, 但前提是 TdS 不能太负, TdS 减小程度不能超过系统的焓减少量。

(e) 最大非膨胀功

ΔA 可以看作系统能够对外做的最大功, ΔG 同样可以看作系统的某种做功潜力, 因此 G 亦被称为自由能。与论证亥姆霍兹能与最大功关系的过程类似, 亦可证明等温等压下吉布斯能的变化量等于最大非膨胀 (额外) 功。

$dq_{\text{rev}} = TdS$ 。因此, 对于等温可逆过程, 就有

$$dG = \overbrace{TdS}^{dq_{\text{rev}}} + dw_{\text{rev}} + d(pV) - TdS = dw_{\text{rev}} + d(pV)$$

步骤3 将功区分为不同类型的功

功分为膨胀功和非膨胀功。对于可逆变化过程, 根据 $-pdV$ 计算得到的是膨胀功, 其他非膨胀功 (如驱动电子通过电路或推动液柱上升的电功) 用 dw_{add} 表示。再考虑到 $d(pV) = pdV + Vdp$, 因此有

$$dG = \underbrace{(-pdV + dw_{\text{add, rev}})}_{dw_{\text{rev}}} + \underbrace{pdV + Vdp}_{d(pV)} = dw_{\text{add, rev}} + Vdp$$

步骤4 只考虑等压过程的情况

若变化在等压 (同时等温) 下发生, 则 $dp = 0$, 就有 $dG = dw_{\text{add, rev}}$ 。于是, 在等温等压下, 就得到 $dw_{\text{add, rev}} = dG$ 。由于过程为可逆过程, 功一定是最大功, 也就得到如下关系

$$dw_{\text{add, max}} = dG \quad \text{最大非膨胀功} \quad \text{【等温等压】} \quad (3D.8)$$

对于宏观可测量的变化过程, 上式相应地变为 $w_{\text{add, rev}} = \Delta G$ 。在考察燃料电池和其他化学电池最多能做多少电功时, 这个关系式特别有用 (专题 6C)。

3D.2 标准摩尔吉布斯能

可以将化学反应的标准熵变和标准焓变 (分别在专题 2C 和 3C 中介绍) 结合起来, 得到反应的标准吉布斯能 (standard Gibbs energy of reaction) (或 “标准反应吉布斯能”) $\Delta_r G^\ominus$:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus \quad \text{反应的标准吉布斯能} \quad \text{【定义】} \quad (3D.9)$$

反应的标准吉布斯能是所写反应式中产物和反应物在各自标准状态下的标准摩尔吉布斯能的差值, 产物和反应物的标准状态为指定温度、标准压力下的状态。

量热法 (直接测量 ΔH , 并根据热容测量 S) 只是获得吉布斯能的方法之一。化学反应的标准吉布斯能也可以根据平衡常数 (专题 6A) 和电化学测量数据 (专题 6D) 得到。对于气体反应, 反应的标准吉布斯能也可以根据气体物质的光谱数据计算 (专题 13E)。

如何完成? 3D.2 将吉布斯能的变化量与最大非膨胀功关联起来

由于 $H = U + pV$, $dU = dq + dw$, 故系统的焓变 $dH = dq + dw + d(pV)$

相应的吉布斯能 ($G = H - TS$) 变化量为

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT$$

步骤1 只讨论等温变化的情况

若过程为等温过程, 则 $dT = 0$ 。于是有

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS$$

步骤2 只讨论可逆过程的情况

若变化过程为可逆过程, 则 $dw = dw_{\text{rev}}$, $dq =$

例题 3D.2 计算化学反应的最大非膨胀功

在 37℃（血液温度）的标准条件下，1.00 mol 葡萄糖分子的氧化反应可以为肌肉和神经活动提供多少能量？反应的标准熵为 +182.4 J · K⁻¹ · mol⁻¹。

整理思路 在等温等压下，反应过程的非膨胀功等于反应的标准吉布斯能变化 Δ_rG[°]。要计算这个数值，可以（至少近似地）忽略温度对反应焓变影响，并根据表 2C.4 中的数据得到 Δ_rH[°]（表中的数据是 25℃ 的数据，而不是 37℃ 的数据），将其代入 Δ_rG[°] = Δ_rH[°] - TΔ_rS[°]。

解：因为标准反应焓是 -2 808 kJ · mol⁻¹，所以标准反应吉布斯能为

Δ_rG[°] = -2 808 kJ · mol⁻¹ - 310 K × 182.4 J · K⁻¹ · mol⁻¹
= -2 865 kJ · mol⁻¹

因此，1 mol 葡萄糖分子氧化反应的 w_{add, max} = -2 865 kJ，这个反应最多可提供 2 865 kJ 能量用于做非膨胀功。

说明 可通过考虑人的爬坡耗能情况，加深对计算结果的认识。一个质量为 70 kg 的人，需做 2.1 kJ 的功才能垂直爬升 3.0 m。因此，他完成这个任务至少需要 0.13 g 葡萄糖（实际上会多得多）。

自测题 3D.2 在 298 K 的标准条件下，燃烧 1.00 mol CH₄(g) 可以获得多少非膨胀功？使用数据 Δ_rS[°] = -243 J · K⁻¹ · mol⁻¹。

°[1818 : 2018]

(a) 生成吉布斯能

与标准反应焓（专题 2C）的情况一样，我们可以方便地定义标准生成吉布斯能（standard Gibbs energies of formation）Δ_fG[°]，即由标准状态的单质生成 1 mol 化合物的标准反应吉布斯能。这里有关标准状态的规定，与专题 2C 中的规定相同。处于标准状态的单质的标准生成吉布斯能为零，因为它们的生成反应是“哑”反应。表 3D.1 列出了 298 K 时一些物质的标准生成吉布斯能数据。这样，通过使用反应组分的标准生成吉布斯能数据，即可得到相应反应的标准吉布斯能：

Δ_rG[°] = ∑_{产物} νΔ_fG[°] - ∑_{反应物} νΔ_fG[°] 反应的
标准吉布斯能
[实际做法] (3D.10a)

按照专题 2C 中介绍的表示方法，就有

Δ_rG[°] = ∑_j ν_jΔ_fG[°] (J) (3D.10b)

式中 ν_j 为反应式中的化学计量数（带正、负号）。

表 3D.1 298 K 时一些物质的标准生成吉布斯能*

	Δ _f G [°] /(kJ · mol ⁻¹)
金刚石, C(s)	+2.9
苯, C ₆ H ₆ (l)	+124.3
甲烷, CH ₄ (g)	-50.7
二氧化碳, CO ₂ (g)	-394.4
水, H ₂ O(l)	-237.1
氨, NH ₃ (g)	-16.5
氯化钠, NaCl(s)	-384.1

* 更多数据参见资源部分。

简要说明 3D.1

为了计算 25℃ 时反应 CO(g) + 1/2 O₂(g) → CO₂(g) 的标准吉布斯能，可以写成

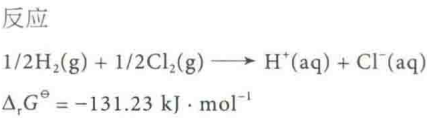
Δ_rG[°] = Δ_fG[°](CO₂, g) - [Δ_fG[°](CO, g) + 1/2 Δ_fG[°](O₂, g)]
= -394.4 kJ · mol⁻¹ - (-137.2 + 1/2 × 0) kJ · mol⁻¹
= -257.2 kJ · mol⁻¹

在专题 2C 中，水中 H⁺ 的标准生成焓被规定为零。在专题 3C 中，H⁺(aq) 的绝对熵也规定为零（两者在所有温度下都是如此）。之所以一定要采用这样的规定，是因为无法制备出脱离阴离子而单独存在的阳离子。出于同样原因，所有温度下 H⁺(aq) 的标准生成吉布斯能也规定为零：

Δ_fG[°](H⁺, aq) = 0 溶液中的离子
[惯例] (3D.11)

这样的定义方式是可行的，它将离子标准生成吉布斯能的实际值都调整了一个固定量。按照这种定义，每种离子的标准生成吉布斯能，都是以 H⁺(aq) 的标准生成吉布斯能为零点进行比较的结果。

简要说明 3D.2



Δ_rG[°] 可以写成用各反应组分的标准生成吉布斯能表示的形式：

Δ_rG[°] = Δ_fG[°](H⁺, aq) + Δ_fG[°](Cl⁻, aq)

反应式左边单质组分的 Δ_fG[°] 为零。根据规定，Δ_fG[°](H⁺, aq) = 0，于是有 Δ_rG[°] = Δ_fG[°](Cl⁻, aq)。因此，Δ_fG[°](Cl⁻, aq) = -131.23 kJ · mol⁻¹。

分析溶液中离子生成过程的热力学循环,可以弄清楚哪些因素会影响溶液中离子的生成吉布斯能大小。例如,考虑 Cl^- 在水中的标准生成吉布斯能,生成反应 $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 可以看作图3D.3中显示的各个连续步骤的总结果(每个步骤的数据参见资源部分)。循环中所有步骤的吉布斯能之和为零,因此有

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1\,287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-)$$

气相中离子的标准生成吉布斯能没有相应数据,分析循环时,相应的值是用电离能和电子亲和势代替的,并且假设在将 H^+ 焓值和熵值转化为 H^+ 生成吉布斯能时,在吉布斯能数值中引入的误差可由 Cl 原子获得电子过程中的对应项进行抵消。因此,这个循环得出的只是一种近似结果。需要重点强调的是, Cl^- 的 $\Delta_f G^\ominus$ 值并非只取决于 Cl 原子的性质,而是包含了氢的解离、电离和水化作用的贡献。

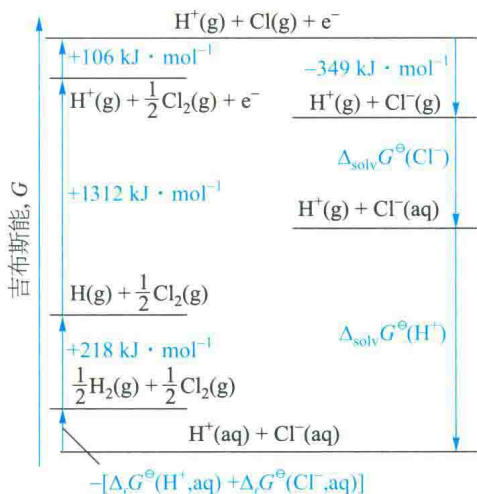


图3D.3 用于讨论溶液中氯离子中水化吉布斯能和生成吉布斯能的热力学循环(因为 G 是状态函数,经过一个循环变化,吉布斯能变化的总和为零)

(b) 玻恩公式

根据静电性质构建的溶剂化模型,可用于对单个离子的溶剂化吉布斯能进行估算。

如何完成? 3D.3 构建溶剂化作用的静电学模型

该模型根据基础静电学原理考虑离子与溶剂之间的作用:即将离子看作一个荷电的球形粒子,把溶剂看作连续介质(连续电介质)。模型考虑的关键一步是根据3D.1节中的结果来确定溶剂化过程的吉布斯能,也就是根据离子从真空移入溶剂的过程中需要做的功值大小,确定溶剂化吉布斯能的大小。要算出离子由真空移入溶液过程中的功,需要算出两部分功的差值,一部分是离子在溶液中荷电过程中的功,另一部分是离子在真空荷电过程中的功。推导过程中要用到在专题2A“化学家工具包6”中建立的概念,即对于在介电常数为 ϵ 的介质中相距为 r 的两个点电荷 Q_1 和 Q_2 ,它们的库仑势能为

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

这种相互作用的能量也可以用点电荷 Q_2 在距离点电荷 Q_1 为 r 处的库仑电势(Coulomb potential) ϕ 来表示。于是,有 $V(r) = Q_2 \phi(r)$,式中

$$\phi(r) = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon r}$$

距离 r 的单位是米(m),电荷 Q_1 的单位是库仑(C),电势的单位是 $\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$ 。根据定义, $1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} = 1 \text{ V}$ (伏特)。因此, ϕ 也可以用伏特表示。

步骤1 导出介质中球形离子完全荷电过程中功的表达式

对于半径为 r_1 、电荷量为 Q 的球形电荷(表示离子),其表面处的静电电势 ϕ 与位于其中心处电荷量为 Q 的点电荷所引起的电势相同。因此有

$$\phi(r_1) = \frac{Q}{4\pi\epsilon r_1}$$

当向球形电荷充 dQ 的电荷量时,做的功为 $\phi(r_1)dQ$ 。若离子的电荷数是 z_1 ,则电荷量从0充到 $z_1 e$ 的过程中做的总功为

$$w = \int_0^{z_1 e} \phi(r_1) dQ = \frac{1}{4\pi\epsilon r_1} \int_0^{z_1 e} Q dQ = \frac{z_1^2 e^2}{8\pi\epsilon r_1}$$

这个充电过程中的功值乘以阿伏加德罗常数 N_A ,即得到离子充电的摩尔吉布斯能。

步骤2 将上述推导结果应用到溶液和真空

设真空介电常数 $\epsilon = \epsilon_0$,得到真空中离子充电过程中需要做的功。再设 $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, ϵ_r 为介质的相对介电常数,得到介质中离子充电过程中需要做的功:

$$w(\text{真空}) = \frac{z_1^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_1} \quad w(\text{介质}) = \frac{z_1^2 e^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_1}$$

步骤3 算出离子从真空移入介质过程中需要做的功,即为溶剂化吉布斯能

离子从真空移入溶剂过程中摩尔吉布斯能的变化也

就是这两个充电过程做功的差值：

$$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = \frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_1} - \frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} = \frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_1} - \frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1}$$

对等号右边进行简单整理，即得到**玻恩公式**（Born equation）：

$$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = -\frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$
 玻恩公式 (3D.12a)

注意： $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus < 0$ ；另外，对于相对介电常数较大介质中的小体积高价态离子， $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus$ 是一个绝对值非常大的负值。对于水，在25℃下 $\epsilon_r = 78.54$ ，玻恩公式变为

$$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = -\frac{z_1^2}{r_1/\text{pm}} \times 6.86 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (3D.12b)

简要说明3D.3

水中 Cl^- 和 I^- 的半径分别为181 pm和220 pm，计算25℃水中 Cl^- 和 I^- 的 $\Delta_f G^\ominus$ 的差值。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{Cl}^-) - \Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{I}^-) &= -\left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220}\right) \times 6.86 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

概念清单

- ☐ 1. 根据克劳修斯不等式可以导出不同条件下的**自发变化判据**，这些判据可以只用系统的性质表示；通过引入亥姆霍兹能和吉布斯能，对这些判据进行了总结。
- ☐ 2. 等温等容的**自发过程**中亥姆霍兹能降低。
- ☐ 3. 亥姆霍兹能变化量等于系统在等温下能够做的**最大功**。
- ☐ 4. 等温等压的自发过程中吉布斯能降低。
- ☐ 5. 吉布斯能变化量等于系统在等温等压下能够做的**最大非膨胀功**。
- ☐ 6. **标准生成吉布斯能**可用于计算化学反应的标准吉布斯能。
- ☐ 7. 根据热力学循环和**玻恩公式**可以估算离子的标准生成吉布斯能。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
自发性判据	$\text{d}S_{U,V} \geq 0$ $\text{d}S_{H,p} \geq 0$	下标表示保持恒定的量，下同	
亥姆霍兹能	$A = U - TS$	定义	3D.4a
吉布斯能	$G = H - TS$	定义	3D.4b
自发变化判据	(a) $\text{d}A_{T,V} \leq 0$ (b) $\text{d}G_{T,p} \leq 0$	等号表示平衡	3D.6
最大功	$\text{d}w_{\text{max}} = \text{d}A, w_{\text{max}} = \Delta A$	等温	3D.7
最大非膨胀功	$\text{d}w_{\text{add,max}} = \text{d}G, w_{\text{add,max}} = \Delta G$	等温等压	3D.8
反应的标准吉布斯能	$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$	定义	3D.9
	$\Delta_r G^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\ominus(\text{J})$	实际做法	3D.10b
溶液中的离子	$\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$	惯例	3D.11
玻恩公式	$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = -\frac{z_1^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$	溶剂为连续介质，离子为球形	3D.12a

热力学第一定律和第二定律的结合

► 为何需要学习这部分内容？

热力学第一定律和第二定律都是关于宏观物质系统行为的定律，通过将两者结合建立一个联合公式，就可以利用热力学的整体优势来解决问题。

► 核心思想是什么？

由于热力学函数的无穷小变化是全微分，这就可以建立起系统各种性质（状态函数）之间的关系。

► 需要哪些预备知识？

需要了解状态函数 U （专题 2A）、 H （专题 2B）、 S （专题 3A）及 A 和 G （专题 3D）的定义。本专题中的数学推导经常引用偏导数的性质，专题 2A 中“化学家工具包 9”阐述了这些偏导数性质。

热力学第一定律可以写成 $dU = dq + dw$ 。在不做额外（非膨胀）功的情况下，对于组成不变的封闭系统中发生的可逆变化，有 $dw_{\text{rev}} = -pdV$ 和（根据熵的定义） $dq_{\text{rev}} = TdS$ ，其中 p 是系统的压力， T 是系统的温度。因此，对于封闭系统中的可逆变化，有

$$dU = TdS - pdV \quad \text{基本方程} \quad (3E.1)$$

但是，因为 dU 是全微分，其大小与具体变化途径无关，因此，无论变化过程是可逆的还是不可逆的， dU 值都是相同的。于是，针对封闭系统不做额外（非膨胀）功的任何可逆或不可逆变化过程，式（3E.1）都是适用的。热力学第一定律与第二定律结合得到的这个组合公式称为**基本方程**（fundamental equation）。

乍一看，基本方程适用于任何可逆和不可逆变化过程这一点可能让人觉得有些费解，因为只有可逆变化过程中才能用 TdS 代替 dq ，用 $-pdV$ 代替 dw ，而变化过程不可逆时， $TdS > dq$ （克劳修斯不等式）， $-pdV > dw$ 。但是在组成不变的情况下，即使是不可逆变化过程， dw 和 dq 的总和仍然等于 TdS 和 $-pdV$ 的总和。

3E.1 内能的性质

式（3E.1）表明，当 S 或 V 改变时（ $dU \propto dS$ 和 $dU \propto dV$ ），封闭系统的内能变化方式简单。因为状态函数之间都是相互联系的，这些简单比例关系表明，把 U 看作 S 和 V 为变量的函数是最合适的。 U 也可以看作其他变量的函数，例如看作 S 和 p 或 T 和 V 的函数。但是，基本方程的简洁性表明 $U(S, V)$ 是最佳选择。

U 作为 S 和 V 的函数的数学形式就是，无穷小的变化 dU 可以用无穷小的变化 dS 和 dV 表示，即

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (3E.2)$$

式中两个偏导数（参见专题 2A 中“化学家工具包 9”）分别是 V 不变情况下 U 随 S 变化曲线的斜率，以及 S 不变情况下 U 随 V 变化曲线的斜率。将式（3E.2）与热力学关系式（3E.1）进行逐项比较，即可得到在组成不变的系统中，有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (3E.3)$$

这两个公式中，第一个是温度的纯热力学定义，即温度就是等容下组成不变的封闭系统的内能（热力学第一定律中的概念）随熵（热力学第二定律中

的概念)的变化率。至此,系统不同性质之间的关系已开始显现出来。

(a) 麦克斯韦关系式

函数 $f(x, y)$ 的无穷小变化可以写成 $df = gdx + hdy$, 其中 g 和 h 是 x 和 y 的函数。 df 是全微分(其意义就是其积分与路径无关)在数学上的判别标准就是

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \tag{3E.4}$$

在“化学家工具包10”中给出了这个判别标准。因为基本方程[式(3E.1)]是全微分表达式, 所以与 dS 和 dV 相乘的函数(即 T 和 $-p$)必须满足式(3E.4)。因此, 就一定有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3E.5}$$
麦克斯韦关系式

至此, 那些原先看起来似乎无关的系统变量之间也有了关系。

式(3E.5)只是麦克斯韦关系式(Maxwell relation)中的一例, 此式除了让人觉得有些意外, 并没有让人觉得特别有趣, 但它确实表明了, 可能还存在更有用的其他类似关系。实际上, H 、 G 和 A 都是状态函数, 据此可以推导出另外三个麦克斯韦关系式, 它们彼此的推导过程都是一样的: 因为 H 、 G 和 A 是状态函数, 所以 dH 、 dG 和 dA 的表达式都要满足式(3E.4)这样的关系。表3E.1中

表3E.1 四个麦克斯韦关系式

状态函数	全微分	麦克斯韦关系式
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
A	$dA = -pdV - SdT$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
G	$dG = Vdp - SdT$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

列出了四个麦克斯韦关系式。

例题 3E.1 麦克斯韦关系式的应用

利用表3E.1中的麦克斯韦关系式, 证明完美气体的熵与 $\ln V$ 呈线性关系, 即 $S = a + b \ln V$ 。

整理思路 如果要利用麦克斯韦关系, 那么很自然就会想到 $(\partial S/\partial V)_T$ 关系, 因为这个关系表示的是温度恒定下熵如何随体积的变化而变化。还应该用到完美气体状态方程。

解: 由表3E.1可知

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

根据完美气体状态方程 $pV = nRT$, 可以写出 $p = nRT/V$, 故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right]_V = \frac{nR}{V}$$

由此可以得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$$

于是, 在等温下有

$$\int dS = nR \int \frac{dV}{V} = nR \ln V + \text{常数}$$

等号左边的不定积分为 $S + \text{常数}$, 到此就完成了证明。

化学家工具包10

全微分

设 df 可以表示如下:

$$df = g(x, y)dx + h(x, y)dy$$

df 是不是全微分? 如果是全微分, 它就可以表示成如下形式:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

比较这两个式子, 可以得到

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = g(x, y) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = h(x, y)$$

偏导数的一个性质就是, 连续求导结果与求导次序无关, 即

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

取第一个式子对 y 的偏导数, 取第二个式子对 x 的偏导数, 得到

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial y}\right]_x$$
$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x}\right]_y$$

根据偏导数性质, 这两个 f 对 x 和 y 的偏导数一定相等, 于是有

$$\left[\frac{\partial g(x, y)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial h(x, y)}{\partial x}\right]_y$$

如果满足这个等式, 则 $df = g(x, y)dx + h(x, y)dy$ 就是全微分。反过来, 如果可以通过其他论证确认 df 是全微分, 那么它的偏导数之间就会有这种关系。

自测题 3E.1 范德华气体的熵与体积之间有这样的关系？说明原因。

范德华气体的熵与体积之间的关系为：\$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\$

(b) 内能随体积的变化

系统的内压 π_T (专题 2D 中已介绍) 被定义为 $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$, 该定义表示等温下系统的内能如何随体积的变化而变化。该定义式在热力学第一定律的应用方面有重要作用。根据麦克斯韦关系式, π_T 可以表示成压力和温度的函数。

如何完成? 3E.1 推导热力学状态方程

可以由式 (3E.2) 得到偏导数 $(\partial U / \partial V)_T$ 。在等温下将式 (3E.2) 两边同除以 dV :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

然后代入式 (3E.3) 中的两个关系式和 π_T 的定义, 就得到

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

根据表 3E.1 中第三个麦克斯韦关系式, 把 $(\partial S / \partial V)_T$ 用 $(\partial p / \partial T)_V$ 代替, 就得到

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{热力学状态方程} \quad (3E.6a)$$

式 (3E.6a) 称为**热力学状态方程** (thermodynamic equation of state), 因为当把该式改写成

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \pi_T \quad (3E.6b)$$

该式就是用系统的热力学性质表示系统压力的公式。

例题 3E.2 推导热力学关系式

通过热力学方式, 证明完美气体的 $\pi_T = 0$, 并计算范德华气体的 π_T 。

整理思路 以“热力学”方式证明某种结论, 意思就是证明过程只考虑一般的热力学关系和状态方程, 而不考虑分子论 (如分子间力的存在)。已知完美气体 $p = nRT / V$, 可以将这个关系用到式 (3E.6) 中完成证明。类似地, 要解决问题的第二部分, 就需要在式 (3E.6) 中用到表 1C.4 中列出的范德华方程。

解: 对于完美气体, 可以写出

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial nRT / V}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

于是, 式 (3E.6) 就变为

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \left(\frac{nRT}{V}\right) - p = 0$$

范德华气体的状态方程为

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

由于 a 和 b 与温度无关, 所以有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial nRT / (V - nb)}{\partial T}\right]_V = \frac{nR}{V - nb}$$

根据式 (3E.6), 可得到

$$\pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - p = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}\right) = a \frac{n^2}{V^2}$$

说明 π_T 的计算结果表明: 范德华气体的内能在等温膨胀时是增加的, 即 $(\partial U / \partial V)_T > 0$, 并且内能的增加量与表示分子间吸引作用的参数 a 有关。气体摩尔体积越大, 对应于分子之间平均间距较大, 分子间平均吸引力就较弱, 因此总能量更大。

自测题 3E.2 计算符合维里状态方程 (表 1C.4) 的气体的 π_T , 仅保留 B 中的项。

$$\pi_T = RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V \quad \text{维里状态方程}$$

3E.2 吉布斯能的性质

在讨论 U 时用到的推导方式, 同样可用于对吉布斯能的讨论。吉布斯能 $G = H - TS$, 相应的推导可以得到有关 G 的表达式。这些表达式告诉我们 G 如何随着压力和温度的变化而变化, 这对讨论相变和化学反应是非常重要的。

(a) 概述

当系统发生状态变化时, G 可能会发生变化, 因为 H 、 T 和 S 都会发生变化:

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

因为 $H = U + pV$, 则

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

因此有

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

对于不做非膨胀功的封闭系统, dU 可以用基

本方程 $dU = TdS - pdV$ 代替, 就得到

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

等号右边有四项可以消掉。因此, 对于不做非膨胀功且组成不变的封闭系统, 有

$$dG = Vdp - SdT \quad \text{化学热力学基本方程} \quad (3E.7)$$

式 (3E.7) 表明, G 的变化量与 p 或 T 的变化量成正比。因此, G 最好表示成 p 和 T 的函数。因为式 (3E.7) 对热力学在化学中的应用非常重要, 所以被认为是化学热力学基本方程 (fundamental equation of chemical thermodynamics)。式 (3E.7) 还表明, G 是化学中的重要物理量, 因为对于化学反应来说, 压力和温度通常是可控量。换句话说, 要体现热力学第一和第二定律在化学方面的综合应用, G 是特别合适的物理量。

把推导式 (3E.3) 时用到的推导方式, 同样运用到全微分式 $dG = Vdp - SdT$, 就得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad G \text{ 随 } T \text{ 和 } p \text{ 的变化} \quad (3E.8)$$

这些关系式显示了吉布斯能如何随温度和压力的变化而变化 (图 3E.1)。

式 (3E.8) 中第一个关系式表明:

- 因为所有物质的 $S > 0$, 温度升高 (在等压且组成不变的情况下), G 总是下降的。
- 因为 S 增加时 $(\partial G / \partial T)_p$ 会变得更负, 所以当系统的熵较大时, G 随着温度升高而下降的情形更显著。

因此, 具有较高摩尔熵的气相物质, 与液相和固相相比, 其吉布斯能对温度的变化更敏感 (图 3E.2)。

类似地, 式 (3E.8) 中第二个关系式表明:

- 由于所有物质的 $V > 0$, 系统压力增大 (在定温和组成不变的情况下), G 总是增大的。
- 因为 $(\partial G / \partial p)_T$ 随 V 的增加而增大, 当系统体积较大时, 系统的 G 对压力更敏感。

由于物质气相摩尔体积大于凝聚相摩尔体积, 因此, 与液相和固相相比, 气体摩尔吉布斯能对压力变化更敏感 (图 3E.3)。

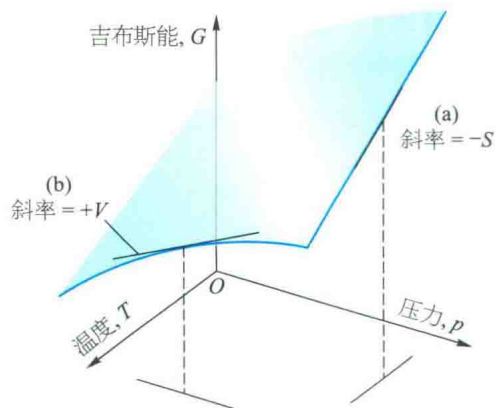


图 3E.1 系统的吉布斯能在 (a) 等压下随温度和 (b) 等温下随压力的变化情况。前者的斜率等于系统熵的负值, 后者的斜率等于系统的体积。

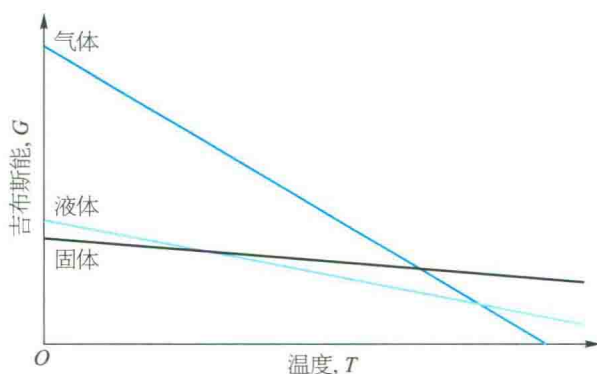


图 3E.2 熵对吉布斯能随温度变化的影响 (因为物质的气相熵大于液相熵, 固相熵最小, 所以气相的吉布斯能随温度变化最显著, 液相次之, 最后是固相)。

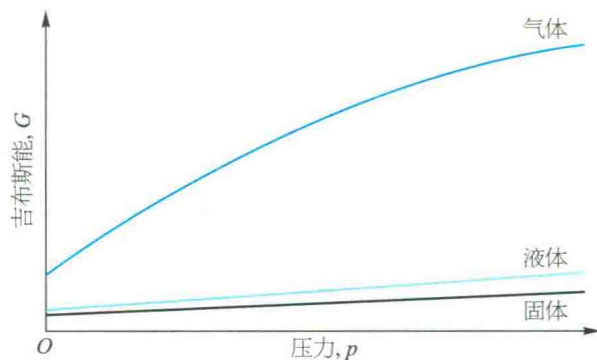


图 3E.3 系统体积对吉布斯能随压力变化的影响 (物质的量相同情况下, 物质的气相体积大于液相体积, 固相的体积最小 (对于大多数物质), 气相物质的吉布斯能随压力变化最显著, 其次是液相, 最后是固相。由于物质固相和液相的摩尔体积相似, 它们的摩尔吉布斯能随压力的变化相差不大)。

简要说明 3E.1

298 K 时, 液态水的密度为 $0.9970 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此, 当压力增加 0.1 bar (等温下) 时, 摩尔吉布斯能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_m &\approx \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T \Delta p = V_m \Delta p = \frac{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.9970 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}} \times \\ &\quad (0.1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}) \\ &= +0.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 吉布斯能随温度的变化

系统吉布斯能影响系统的平衡组成。为了讨论温度对平衡组成的影响,就需要知道 G 随温度的变化情况。

从式 (3E.8) 中第一个关系式 $(\partial G/\partial T)_p = -S$ 开始讨论。虽然这个关系式是用熵表示 G 的变化,但通过对 G 的定义式进行改写,可得到 $S = (H - G)/T$, G 就可以用焓来表示。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (3E.9)$$

专题 6A 中的讨论将表明,化学反应的平衡常数与 G/T 的关联比与 G 本身的关联更密切。考虑到将来在这方面的应用,现在将式 (3E.9) 进行变形推导,看看 G/T 究竟如何随温度的变化而变化。

如何完成? 3E.2 推导 G/T 随温度变化的表达式

首先,注意到:

$$\begin{aligned} \frac{d(fg)/dx}{dx} &= f(dg/dx) + g(df/dx) \\ \left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \frac{d(1/T)}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} \\ &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right] \end{aligned}$$

现在,用式 (3E.9) 代替等号右边的 $(\partial G/\partial T)_p$, 有

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right] = \frac{1}{T} \left[\frac{(G - H)}{T} - \frac{G}{T} \right] = \frac{1}{T} \left(\frac{-H}{T} \right)$$

就得到吉布斯-亥姆霍兹方程 (Gibbs-Helmholtz equation):

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{吉布斯-亥姆霍兹方程} \quad (3E.10)$$

吉布斯-亥姆霍兹方程对等压条件下的物理变化和化学反应最有用。因为 $\Delta G = G_f - G_i$ 表示始态和终态之间吉布斯能的变化,而且吉布斯-亥姆霍兹方程同时适用于 G_f 和 G_i , 故

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (3E.11)$$

式 (3E.11) 表明,如果已知系统发生某种变化过程(如蒸发或反应)的焓变,那么也就可以知道相应的吉布斯能变化量随着温度的变化情况。事实表明,这些信息对化学反应来说是至关重要的。

(c) 吉布斯能随压力的变化

已知某压力下系统的 G 值,可计算出另一压力下系统的吉布斯能。为此,设温度不变,式 (3E.7) 中的 $dT = 0$, 就得到 $dG = V dp$, 对此式进行积分:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (3E.12a)$$

针对摩尔量,有

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \quad (3E.12b)$$

式 (3E.12b) 适用于任何物相,但在进行积分计算之前,需要知道物相的摩尔体积 V_m 与压力的关系。

凝聚相的摩尔体积随压力变化很小。因此,对于凝聚相, V_m 可以被看作常数,可以移到积分号的外面:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp$$

也就是

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m \quad \text{摩尔吉布斯能 [难压缩物质]} \quad (3E.13)$$

图 3E.4 表示的是式 $(p_f - p_i) V_m$ 项。在通常实验条件下, $(p_f - p_i) V_m$ 数值非常小,可以忽略不计。因此,固体和液体的吉布斯能很大程度上与压力无关。但是,在讨论地球物理中的问题时,由于地球内部的压力巨大,它们对吉布斯能的影响不容忽视。如果压力太大,以至于在积分范围内体积变化较大,则就必须使用完整的式 (3E.12)。

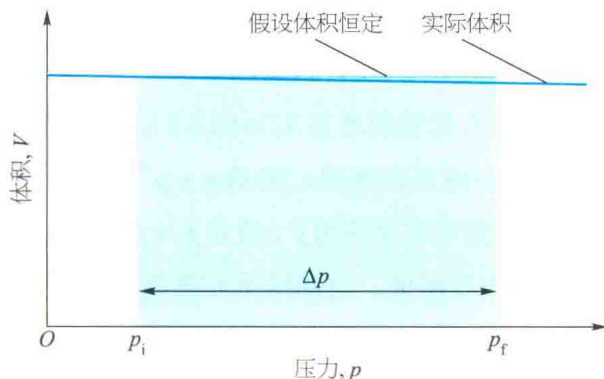


图 3E.4 在等温条件下,固体或液体在两个压力之间的吉布斯能的差值等于图中所示的矩形区域面积(假设体积随压力的变化可以忽略不计)

例題 3E.3 计算压力对相变吉布斯能变化的影响

假设某一固体的 $\Delta_{\text{trs}}V = +1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与压力无关。当压力从 1.0 bar ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) 增加到 3.0 Mbar ($3.0 \times 10^{11} \text{ Pa}$) 时, 相变吉布斯能变化多少?

整理思路 需要从式 (3E.12b) 开始, 以得到固体相 1 和相 2 吉布斯能的表达式:

$$G_{\text{m},1}(p_f) = G_{\text{m},1}(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_{\text{m},1} dp$$

$$G_{\text{m},2}(p_f) = G_{\text{m},2}(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_{\text{m},2} dp$$

然后, 为了得到 $\Delta_{\text{trs}}G = G_{\text{m},2} - G_{\text{m},1}$, 将第二个关系式减去第一个关系式, 并注意 $V_{\text{m},2} - V_{\text{m},1} = \Delta_{\text{trs}}V$, 则可得

$$\Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}(p_f) = \Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} \Delta_{\text{trs}}V dp$$

代入数据后即可完成计算。

解: 由于 $\Delta_{\text{trs}}V$ 与压力无关, 故

$$\Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}(p_f) = \Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}(p_i) + \overbrace{\Delta_{\text{trs}}V}^{\text{常数}} \int_{p_i}^{p_f} dp = \Delta_{\text{trs}}G_{\text{m}}(p_i) + \Delta_{\text{trs}}V(p_f - p_i)$$

代入数据, 并利用 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 得到

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}}G(3 \text{ Mbar}) &= \Delta_{\text{trs}}G(1 \text{ bar}) + 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times \\ &\quad (3.0 \times 10^{11} \text{ Pa} - 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}) \\ &= \Delta_{\text{trs}}G(1 \text{ bar}) + 3.0 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

自测题 3E.3 当压力从 1.0 bar 增加到 2.0 bar 时, 计算 -10°C 时冰的 G_{m} 变化。已知冰的密度为 $917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

答案: $+2.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

气体的摩尔体积很大, 因此压力对气体吉布斯能影响显著。此外, 由于气体体积随压力的变化也很显著。因此, 在式 (3E.12b) (参见图 3E.5) 中, 体积不能被视为常数。

对于完美气体, 将 $V_{\text{m}} = RT/p$ 代入积分式, 注意, T 是常数, 于是得到

$$G_{\text{m}}(p_f) = G_{\text{m}}(p_i) + \overbrace{RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp}^{\text{积分 A.2}} = G_{\text{m}}(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (3\text{E.14})$$

式 (3E.14) 表明, 当室温条件下压力增加十倍, 摩尔吉布斯能将增加 $RT \ln 10 \approx 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从式 (3E.14) 还可以得出, 如果 $p_i = p^\ominus$ (标准压力为 1 bar), 那么在某压力 p (设定 $p_f = p$) 下完美气体的摩尔吉布斯能, 与其标准状态值之间的关系可用下式表示:

$$G_{\text{m}}(p) = G_{\text{m}}^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \text{摩尔吉布斯能} \quad [\text{完美气体, 等温}] \quad (3\text{E.15})$$

简要说明 3E.2

298 K 等温下, 若水蒸气 (作为完美气体处理) 的压力从 1.0 bar 增加到 2.0 bar , 则根据式 (3E.15) 可得

$$\begin{aligned} G_{\text{m}}(2.0 \text{ bar}) &= G_{\text{m}}^\ominus(1.0 \text{ bar}) + 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{2.0 \text{ bar}}{1.0 \text{ bar}} \\ &= G_{\text{m}}^\ominus(1.0 \text{ bar}) + 1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应该注意到, 凝聚相摩尔吉布斯能变化只有每摩尔几焦耳, 而气体摩尔吉布斯能变化可达每摩尔千焦耳数量级。

图 3E.6 显示的是式 (3E.15) 表示的摩尔吉布斯能与压力的对数关系。这一非常重要的表达式适用于完美气体 (对实际气体也近似适用)。

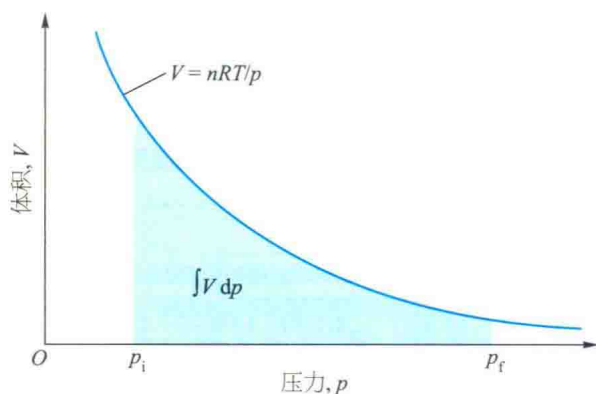


图 3E.5 在等温条件下, 两个压力之间的完美气体的吉布斯能变化等于完美气体等温线下方的面积

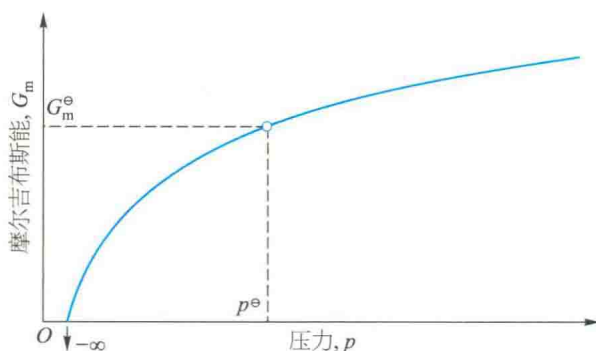


图 3E.6 等温下, 完美气体的摩尔吉布斯能随 $\ln p$ 的变化, 并在 $p^\ominus$ 下达到标准状态 (注意: 当 $p \rightarrow 0$ 时, 摩尔吉布斯能变为负无穷)

概念清单

- ☐ 1. 热力学第一定律和第二定律的结合式是**基本方程**，该方程是系统内能随体积和熵的变化而变化的表达式。
- ☐ 2. 将热力学和数学表达式结合，可得到热力学性质之间的关系式。
- ☐ 3. **麦克斯韦关系式**是热力学性质偏导数之间的一系列关系式，其推导基于系统热力学性质具有全微分性质。
- ☐ 4. 麦克斯韦关系式用来导出**热力学状态方程**，并确定一个物质的内能如何随体积变化。
- ☐ 5. 系统吉布斯能的变化表明，最好将吉布斯能视作温度和压力的函数。
- ☐ 6. 一个物质的吉布斯能随温度的升高而减小，随压力的增大而增大。
- ☐ 7. 吉布斯能随温度的变化与焓有关，它们之间的关系可用**吉布斯 - 亥姆霍兹方程**表示。
- ☐ 8. 固体和液体的吉布斯能几乎与压力无关；而气体的吉布斯能与压力的对数呈线性变化。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
基本方程	$dU = TdS - pdV$	无额外功	3E.1
化学热力学基本方程	$dG = Vdp - SdT$	无额外功	3E.7
G的变化	$(\partial G/\partial p)_T = V$ 和 $(\partial G/\partial T)_p = -S$	组成不变	3E.8
吉布斯 - 亥姆霍兹方程	$[\partial(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2$	组成不变	3E.10
G _m 与压力的关系	$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i)$	不可压缩物质	3E.13
	$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln(p_f/p_i)$	完美气体，等温	3E.14
	$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$	完美气体，等温	3E.15

主题 3 热力学第二和第三定律——讨论题、练习题、问题及综合题

除非特别说明，所有气体都假设为完美气体，所有数据都是 298 K 时的数据。

专题 3A 熵

讨论题

D3A.1 生命进化需要将大量分子组装成生物细胞。生物体的形成是否违反热力学第二定律？对此问题得出明确结论，并用详细论据支持结论的正确性。

D3A.2 讨论热力学第二定律小节中术语“分散”和“无序”的意义。

D3A.3 讨论热力学第二定律各种说法之间的关系。

练习题

E3A.1(a) 某变化过程中系统的熵增加了 $125 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，环境的熵减少了 $125 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这个过程是自发的吗？

E3A.1(b) 某变化过程中系统的熵增加了 $105 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，环境的熵减少了 $95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这个过程是自发的吗？

E3A.2(a) 某变化过程中，有 100 kJ 热量等温可逆地传给了一铜块。如果过程发生在 (i) 0°C ，(ii) 50°C ，分别计算铜块的熵变。

E3A.2(b) 某变化过程中，有 250 kJ 热量等温可逆地传给了一铅块。如果过程发生在 (i) 20°C ，(ii) 100°C ，分别计算铅块的熵变。

E3A.3(a) 15 g 二氧化碳气体在 300 K 时从 1.0 dm^3 等温膨胀到 3.0 dm^3 ，计算气体的熵变。

E3A.3(b) 4.00 g 氮气在 300 K 时从 500 dm^3 等温膨胀到 750 dm^3 ，计算气体的熵变。

E3A.4(a) 298 K 下， 14 g 氮气分别经下列方式膨胀，体积增加了一倍，(i) 等温可逆膨胀，(ii) 对抗外压 $p_{\text{ex}} = 0$ 的等温不可

逆膨胀，(iii) 绝热可逆膨胀。分别计算各膨胀过程中系统和环境的熵变及总熵变。

E3A.4(b) 298 K 下， 2.9 g 氩气分别经下列方式膨胀，体积从 1.20 dm^3 增加到 4.60 dm^3 。(i) 等温可逆膨胀，(ii) 对抗外压 $p_{\text{ex}} = 0$ 的等温不可逆膨胀，(iii) 绝热可逆膨胀。分别计算各膨胀过程中系统和环境的熵变及总熵变。

E3A.5(a) 某理想热机从 273 K 热源吸取 10.00 kJ 热量，产生 3.00 kJ 功。热机工作的低温热源温度是多少？

E3A.5(b) 某理想热机工作的低温热源温度为 0°C ，热机从高温热源吸取 10.00 kJ 热量，产生 3.00 kJ 功。热机工作的高温热源温度是多少？

E3A.6(a) 某理想热机工作的高温热源温度为 100°C ，低温热源温度为 10°C ，热机效率是多少？

E3A.6(b) 某理想热机工作的高温热源温度为 40°C ，热机效率为 10% ，低温热源温度是多少？

问题

P3A.1 27°C 时， 1.00 mol 完美气体分别按下列两种方式从 3.00 atm 的始态压力等温膨胀到 1.00 atm 的终态压力。(a) 可逆膨胀；(b) 等外压 (1.00 atm) 膨胀。计算每种膨胀过程中的 q 、 w 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔS_{sur} 和 ΔS_{tot} 。

P3A.2 0.10 mol 完美气体被活塞封闭在气缸中，始态体积为 1.25 dm^3 。在外压恒为 1.00 bar 和温度恒为 300 K 的情况下松开活塞使气体膨胀。计算：(a) 膨胀后气体的终态体积；(b) 膨胀过程中气体做的功；(c) 膨胀过程中系统吸收的热量，并据此计算 ΔS_{tot} 。

P3A.3 考虑卡诺循环，工作物质为 0.10 mol 完美气体，高温热源温度为 373 K ，低温热源温度为 273 K ；气体始态体积为 1.00 dm^3 ，经第一个等温膨胀过程后体积翻倍。在绝热可逆阶段，假设 $VT^{3/2} = \text{常数}$ 。

(a) 计算第一阶段和第二阶段后的气体体积（参见图 3A.8）。(b) 计算第三阶段后的气体体积。(c) 计算循环过程的每个变化阶段中气体吸收或释放的热量。(d) 解释为什么系统做的功等于系统从高温热源吸取的热量和释放到低温热源中的热量之差？(e) 计算系统经过一个循环后所做的功，并据此计算热机效率 η 。(f) 看看你的答案与式 (3A.9) 给出的效率是否一致，并比较等温阶段的热量值与式 (3A.6) 给出的结果是否一致。

P3A.4 卡诺循环通常用 $p-V$ 图表示（图 3A.8），但循环的四个阶段同样可以在 $T-S$ 图上表示出来。 $T-S$ 图上，横轴表示熵，纵轴表示温度，请画出卡诺循环的 $T-S$ 图。假设高温热源温度为 T_h ，低温热源温度为 T_c ，并且工作物质（气体）的体积在第一个等温阶段从 V_A 膨胀至 V_B 。

(a) 在考虑每个阶段熵变的基础上，导出卡诺循环在 $T-S$ 图中围成的区域面积表达式。(b) 推导一个循环之后系统所做功的表达式。[提示：完成的功为从高温热源吸取的热量和释放到低温热源的热量之差；或者使用式 (3A.7) 和式 (3A.9)。](c) 分析 (a) 和 (b) 答案之间的关系。

P3A.5 热机的工作原理是从高温热源中吸取热量并将其中的一部分释放到低温热源中。这种热机也可以用作热泵，热泵的运行是从低温热源吸取热量，环境对热泵做功，热泵将功转变成热与从低温热源吸取的热量一起释放到高温热源中。

(a) 设热泵是理想热机，热传递是可逆的，请根据热力学第二定律解释为什么在没有对热泵做功的情况下将无法从低温热源吸取热量，并将热释放到高温热源？(b) 设高温热源温度为 T_h ，低温热源温度为 T_c ，热泵从低温热源吸取热量 $|q|$ 。根据热力学第二定律，计算至少需要对热泵做多少功 $|w|$ ，才能使 $|q| + |w|$ 被转移到高温热源。

P3A.6 热泵可用作对建筑物进行加热的实用方法。因为在几米深的地下, 温度与空气温度无关, 地面本身可以用作低温热源。在温带地区, 地面 10 m 以下的温度约为 13°C 。在寒冷的日子里, 要将某房间温度保持在 18°C , 需要额定功率为 5 kW 的加热器。假设使用理想热泵加热, 并且所有热传递过程都是可逆的, 请计算维持室温所需的功率。注意 $1\text{ W} = 1\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ 。提

示: 参见问题 P3A.5 中的答案。

P3A.7 假设系统的能量仅是温度的函数, 证明两条绝热可逆途径永远不会交叉。提示: 可假设两条绝热可逆途径可以相交, 两条绝热可逆途径与一条等温途径构成一个循环, 然后考虑循环中每个阶段的变化情况, 并证明它们与热力学第二定律的开尔文说法相矛盾。

专题 3B 特定过程的熵变

讨论题

D3B.1 解释水、汞和乙醇等液体对特鲁顿规则产生偏差的原因。这几种液体的蒸发熵是大于 $85\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$? 还是小于

$85\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$? 为什么?

练习题

E3B.1(a) 根据苯的正常沸点 (80.1°C), 利用特鲁顿规则预测苯的蒸发熵。

E3B.1(b) 根据环己烷的正常沸点 (80.7°C), 利用特鲁顿规则预测环己烷的蒸发熵。

E3B.2(a) 三氯甲烷 (氯仿, CHCl_3) 在正常沸点 334.88 K 下蒸发熵为 $29.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算: (i) 在该温度下三氯甲烷的蒸发熵和 (ii) 环境的熵变。

E3B.2(b) 甲醇在正常沸点 64.1°C 下蒸发熵为 $35.27\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算: (i) 在该温度下甲醇的蒸发熵和 (ii) 环境的熵变。

E3B.3(a) 假设 298 K 时 O_2 的摩尔定压热容为 $29.355\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算温度从 298 K 上升到 348 K 过程中 $\text{O}_2(\text{g})$ 的摩尔熵变。

E3B.3(b) 假设 298 K 时 $C_{p,m}(\text{N}_2) = 29.125\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算温度从 298 K 下降到 273 K 过程中 $\text{N}_2(\text{g})$ 的摩尔熵变。

E3B.4(a) 假设氖气的摩尔定容热容为 $3R/2$, 298 K 时氖气的摩尔熵为 $146.22\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将氖气在等容条件下加热到 500 K , 计算 500 K 时氖气的摩尔熵。

E3B.4(b) 假设氩气的摩尔定容热容为 $3R/2$, 298 K 时氩气的摩尔熵为 $154.84\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将氩气在等容条件下冷却到 250 K , 计算 250 K 时氩气的摩尔熵。

E3B.5(a) 两块质量均为 1.00 kg 的铜块, 温度分别为 50°C 和 0°C ,

密封于隔离容器中 (因此不会有热量散失) 并彼此接触达到平衡。计算两铜块的最终温度, 计算两铜块各自的熵变和 ΔS_{tot} , 并说明 ΔS_{tot} 的符号含义。已知铜的比热容为 $0.385\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且在给定的温度范围内保持不变。

E3B.5(b) 两块质量均为 10.0 kg 的铁块, 温度分别为 50°C 和 0°C , 密封于隔离容器中并彼此接触达到平衡。计算过程中的 ΔS_{tot} , 并说明 ΔS_{tot} 的符号含义。已知铁的比热容为 $0.449\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且在给定的温度范围内保持不变。

E3B.6(a) 3.00 mol 气体分子 (其 $C_{p,m} = 5R/2$) 从 25°C 、 1.00 atm 的始态变为 125°C 、 5.00 atm 的终态, 计算过程中系统的 ΔS 。

E3B.6(b) 2.00 mol 气体分子 (其 $C_{p,m} = 7R/2$) 从 25°C 、 1.50 atm 的始态变化到 135°C 、 7.00 atm 的终态, 计算过程中系统的 ΔS 。

E3B.7(a) 在 1 bar 的恒定压力下, 将 10.0 g -10.0°C 的冰转化为 115.0°C 的水蒸气, 计算过程中系统的熵变。已知摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = 37.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在相关的转变温度下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准蒸发熵为 $40.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准熔化熵为 $6.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

E3B.7(b) 在 1 bar 的恒定压力下, 将 15.0 g -12.0°C 的冰转化为 105.0°C 的水蒸气, 计算过程中系统的熵变。需要的相关数据, 请参阅上题。

问题

P3B.1 考虑 1.00 mol -5.0°C 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 凝结成相同温度下的冰, 计算过程中系统的熵变、环境的熵变和总熵变。该过程是自发的吗? 针对 1.00 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 95.0°C 、 1.00 atm 下的蒸发过程, 重复上述计算。计算所需数据参见练习题 E3B.7(a)。

P3B.2 计算并说明 5.0°C 的液态水凝结成相同温度下的冰的过程是非自发过程 (提示: 计算总熵变)。计算所需数据参见练习 E3B.7(a)。

P3B.3 在 240 K 至 330 K 的温度范围内, 三氯甲烷 (氯仿, CHCl_3) 的摩尔定压热容与温度的关系为 $C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 91.47 + 7.5 \times 10^{-2}(T/\text{K})$ 。计算温度从 273 K 上升到 300 K 的过程中, CHCl_3 的摩尔熵变。

P3B.4 在 200 K 至 400 K 的温度范围内, $\text{N}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容与温度关系为 $C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 28.58 + 3.77 \times 10^{-3}(T/\text{K})$ 。已知 $\text{N}_2(\text{g})$ 在 298 K 的标准摩尔熵为 $191.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算

$\text{N}_2(\text{g})$ 在 373 K 时的标准摩尔熵。现假设 $C_{p,m}$ 与温度无关, 并取值 $29.13\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 再次计算 $\text{N}_2(\text{g})$ 在 373 K 时的标准摩尔熵。对两次计算结果之间的差异进行说明和解释。

P3B.5 使两块质量相等的同一物质 (一个温度为 T_h , 另一个温度为 T_c) 接触在一起并达到热平衡, 写出平衡过程的熵变表达式。计算两块铜的熵变, 每块铜的质量为 500 g , $C_{p,m} = 24.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 取 $T_h = 500\text{ K}$, $T_c = 250\text{ K}$ 。

P3B.6 根据牛顿冷却定律, 温度变化率与系统和环境之间的温差大小成正比:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha(T - T_{\text{sur}})$$

式中 T_{sur} 为环境温度, α 是常数。

(a) 在 $t = 0$ 时, $T = T_i$ 的初始条件下, 对该式进行积分。(b) 设熵随温度的变化关系为 $S(T) - S(T_i) = C \ln(T/T_i)$, 其中 T_i 是初始

温度, C 是热容量, 写出冷却到 t 时刻时系统熵的表达式。

P3B.7 质量为 500 g、初始温度为 293 K 的铜块与电阻为 1.00 k Ω 且质量可忽略不计的电加热器接触。电流为 1.00 A, 通电时间为 15.0 s。计算铜块的熵变, 取 $C_{p,m} = 24.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。然后重复实验, 将铜块浸入水中, 使铜块的温度保持在 293 K, 计算这种情况下铜和水的熵变。

P3B.8 将温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ 、质量为 2.00 kg 的铜块 ($C_{p,m} = 24.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 放置到一个隔热容器中, 容器中有处于 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 1.00 atm 下的 1.00 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。设所有水蒸气都冷凝成液态水, 计算: (a) 系统的最终温度; (b) 铜块吸收的热量; (c) 水、铜块和整个系统的熵变。计算所需数据见练习题 E3B.7 (a)。

P3B.9 蛋白溶菌酶在 75.5 $^{\circ}\text{C}$ 的转变温度下解折叠, 标准转变焓为 509 kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$ 。蛋白溶菌酶解折叠转变的摩尔定压热容差为 6.28 J $\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假设与温度无关, 计算溶菌酶在 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 下解折叠过程的熵。提示: 设想 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 的转变分三步进行: (i) 将折叠蛋白质从 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 加热到转变温度; (ii) 在转变温度下可逆解折叠; (iii) 解折叠后的蛋白质冷却到 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 。由于熵是状态函数, 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 时的熵变等于三个步骤的熵变之和。

P3B.10 内燃机运行过程涉及的循环称为奥托 (Otto) 循环 (图 3.1)。该循环包括以下步骤: (1) 从 A 到 B 的绝热可逆压缩, (2) 从 B 到 C 由少量燃料燃烧引起的可逆等容增压, (3) 从 C 至 D 的绝热可逆膨胀, 和 (4) 可逆的等容降压回到状态 A。设 A 点的压力、温度和体积分别是 p_A 、 T_A 和 V_A 。同样, 对于 B—D 步骤, 假设工作物质是 $C_{v,m} = 5R/2$ 的 1 mol 双原子完美气体。考虑到对于绝热可逆膨胀 (如步骤 1), 有 $V_A T_A^c = V_B T_B^c$, 其中 $c = C_{v,m}/R$; 并且对于完美气体, 内能只是温度的函数。

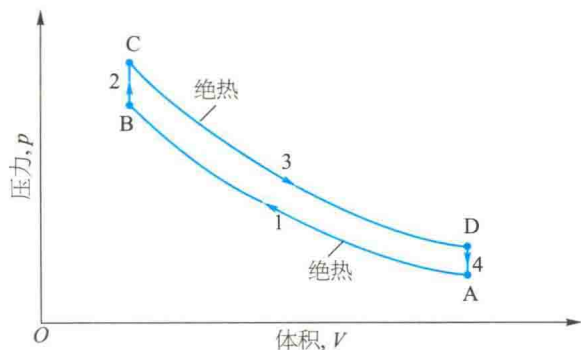


图 3.1 奥托循环

(a) 计算四个步骤中每个步骤的功和热, 结果用 $C_{v,m}$ 和温度 $T_A \sim T_D$ 表示。(b) 内燃机工作效率 η 的定义为整个循环中功的绝对值除以步骤 2 中供热的绝对值。用温度 $T_A \sim T_D$ 表示 η 。(c) 根据绝热可逆过程的 V 和 T 关系, 验证你的效率表达式可以写成 $\eta = 1 - (V_B/V_A)^{1/c}$ 。提示: $V_C = V_B$ 和 $V_D = V_A$ 。(d) 推导出循环中每个步骤的熵变 (系统和环境) 表达式, 用 $C_{v,m}$ 和温度表示。(e) 设 $V_A = 4.00 \text{ dm}^3$, $p_A = 1.00 \text{ atm}$, $T_A = 300 \text{ K}$, $V_A = 10 V_B$ 且 $p_C/p_B = 5$, 计算循环的效率和每个步骤的熵变化。提示: 最后一部分熵变需要计算出 T_B 和 T_D , 可以根据绝热可逆过程中 V 和 T 关系得到, 还需要算出 T_C , 这可以根据定容升温计算出来。

P3B.11 当热机用作冰箱时可降低物体的温度, 物体温度越低, 要进一步降温需要做的功就越大。

(a) 假设冰箱为理想热机, 并从温度为 T_c 的低温热源 (被冷却的物体) 吸取一定的热量 $|dq|$ 。热机做功 $|dw|$, 结果有 $(|dq| + |dw|)$ 的热量释放到温度为 T_h 的高温热源中。根据热力学第二定律解释上述过程为什么可以发生? 且必须满足如下关系:

$$\frac{|dq|}{T_c} = \frac{|dq| + |dw|}{T_h}$$

(b) 设低温热源的热容为 C (可以假设它与温度无关), 因此温度变化 dT_c 时 $dq = CdT_c$ 。将这个关系式代入 (a) 中导出的表达式, 并在 $T_c = T_i$ 和 $T_c = T_f$ 的温度范围内积分, 得到下面的关系式, 用于计算将物体从 T_i 冷却到 T_f 时需要做的功。

$$w = CT_h \left[\ln \frac{T_f}{T_i} \right] - [C(T_f - T_i)]$$

(c) 用这个结果计算将 250 g 水的温度从 293 K 降到 273 K 时需要做的功。假设高温热源温度为 293 K [$C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]。(d) 当液态水的温度达到 273 K 时, 会冻结成冰, 这是一个放热过程。计算将过程中释放的热量传递到高温热源中需要做的功, 假设水的温度保持在 273 K (水在正常凝固点的标准熔化焓为 6.01 kJ $\cdot\text{mol}^{-1}$)。(e) 因此计算在 273 K 时将 250 g 液态水冷冻至冰需做的总功。如果冰箱的运行功率为 100 W, 这个冷冻过程需要多长时间?

P3B.12 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔熵在 298 K 时为 192.45 J $\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其热容由式 (2B.8) 得到, 式中的系数由表 2B.1 查出。计算在 (a) 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 (b) 500 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔熵。

专题 3C 熵的测量

讨论题

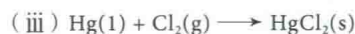
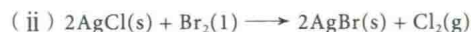
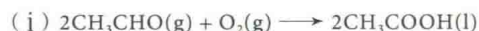
D3C.1 解释为什么溶液中离子的标准熵可正、可负或为零?

练习题

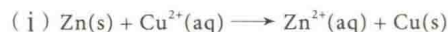
E3C.1(a) 4.2 K 时, $\text{Ag}(\text{s})$ 的热容为 0.014 5 J $\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设对于 $\text{Ag}(\text{s})$ 可用德拜 T^3 定律, 试计算 $S_m(4.2 \text{ K}) - S_m(0)$ 。

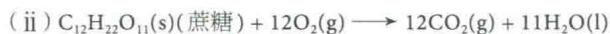
E3C.1(b) 低温下, $\text{Ag}(\text{s})$ 的热容符合德拜 T^3 定律 $C_{p,m} = aT^3$, 其中 $a = 1.956 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 $S_m(10 \text{ K}) - S_m(0)$ 。

E3C.2(a) 根据表 2C.3 和表 2C.4 中数据, 计算下列反应在 298 K 时的标准反应熵。



E3C.2(b) 根据表 2C.3 和表 2C.4 中数据, 计算下列反应在 298 K 时的标准反应熵。





E3C.3(a) 计算298 K时由标准状态单质生成1 mol标准状态 $NH_3(g)$ 的标准反应熵。

问题

P3C.1 10 K下, $C_{p,m}[Hg(s)] = 4.64 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。在10 K和 $Hg(s)$ 的熔点234.3 K的温度区间内, 热容测量表明熵增加 $57.74 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。在234.3 K, $Hg(s)$ 的标准熔化焓为 $2322 J \cdot mol^{-1}$ 。在熔点和298.0 K之间, 热容测量表明熵增加 $6.85 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。试计算 $Hg(l)$ 在298 K时的第三定律标准摩尔熵。

P3C.2 将问题P3C.1中的热容测量温度提升到343.9 K, 即 $Hg(l)$ 的标准沸点。在熔点和沸点之间, 热容测量表明熵增加 $10.83 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。343.9 K时 $Hg(l)$ 的标准蒸发焓为 $60.50 kJ \cdot mol^{-1}$ 。试计算 $Hg(g)$ 在343.9 K时的第三定律标准摩尔熵为(将用到问题P3C.1中一些数据)。

P3C.3 铅的摩尔定压热容随温度变化的数据如下:

T/K	10	15	20	25	30	50
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	2.8	7.0	10.8	14.1	16.5	21.4
T/K	70	100	150	200	250	298
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	23.3	24.5	25.3	25.8	26.2	26.6

(a) 使用德拜 T^3 定律和10 K时的热容值, 计算0~10 K的熵变。
(b) 要求算出10~298 K的熵变, 需要测量 $C_{p,m}/T$ 对 T 作图的面积。面积的测量可以通过几何测量, 或使用数学软件将数据拟合成简单函数(如多项式), 然后在10~298 K温度范围内对该函数积分得到面积。请用其中的任一种方法求出10~298 K的熵变。(c) 进而求算298 K和273 K时铅的第三定律标准熵。

P3C.4 无水铁氰化钾(II)的摩尔定压热容随温度变化的数据如下:

T/K	10	20	30	40	50	60
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	2.09	14.43	36.44	62.55	87.03	111.0
T/K	70	80	90	100	110	150
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	131.4	149.4	165.3	179.6	192.8	237.6
T/K	160	170	180	190	200	
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	247.3	256.5	265.1	273.0	280.3	

试计算其在200 K和100 K时第三定律摩尔熵。

P3C.5 使用资源部分中的标准生成焓、标准熵和标准热容数据, 计算反应 $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ 在298 K和398 K下的标准反应焓变和标准反应熵变。假定热容在相应温度范围内不变。

P3C.6 使用资源部分中的标准生成焓、标准熵和标准热容数据, 计算反应 $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ 在298 K和500 K下的标准反

E3C.3(b) 计算298 K时由标准状态单质生成1 mol标准状态 $N_2O(g)$ 的标准反应熵。

应焓变和标准反应熵变。假设热容在相关温度范围内不变。

P3C.7 化合物1, 3, 5-三氯-2, 4, 6-三氟苯是六氯苯转化为六氟苯的中间体, 人们通过测量其在较宽温度范围内的热容来研究其热力学性质[R. L. Andon, J. F. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 871(1973)]。部分数据如下:

T/K	14.14	16.33	20.03	31.15	44.08	64.81
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	9.492	12.70	18.18	32.54	46.86	66.36
T/K	100.90	140.86	183.59	225.10	262.99	298.06
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	95.05	121.3	144.4	163.7	180.2	196.4

试计算化合物在100 K、200 K和300 K时的第三定律摩尔熵。

P3C.8 已知100 K时铋的 $S_m^\ominus = 29.79 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 热容数据如下[D. G. Archer, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1015(1995)]:

T/K	100	120	140	150	160	180	200
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	23.00	23.74	24.25	24.44	24.61	24.89	25.11

试计算200 K时铋的标准摩尔熵, 并与将热容看作 $24.44 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 不变时计算得到的结果进行比较。

P3C.9 低温下金属的热容来自两方面的贡献, 一是与晶格振动有关, 这与德拜 T^3 定律非常接近, 另一个贡献来自价电子。后者随温度的变化是线性的。热容总体上可写成

$$C_{p,m}(T) = \overbrace{aT^3}^{\text{德拜}} + \overbrace{bT}^{\text{价电子}}$$

在非常低的温度下测量了金属钾的摩尔热容, 得到以下数据:

T/K	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	0.437	0.560	0.693	0.838	0.996	1.170	1.361	1.572

(a) 假设上面给出的热容表达式适用于金属钾, 解释为什么用 $C_{p,m}(T)/T$ 对 T^2 作图得到的是斜率为 a 和截距为 b 的直线?
(b) 使用这种作图法确定常数 a 和 b 的值。(c) 导出温度 T 时摩尔熵的表达式。提示: 需要积分 $C_{p,m}(T)/T$ 。(d) 据此求算出钾在2.0 K时的摩尔熵。

P3C.10 如上一问题所述, 低温下金属的热容是晶格振动(德拜项)和价电子项的贡献之和。对于钠金属, $a = 0.507 \times 10^{-3} J \cdot K^{-4} \cdot mol^{-1}$, $b = 1.38 \times 10^{-3} J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$ 。试求算出钠的总熵中德拜项贡献和价电子项贡献相等时的温度。在更高的温度下, 哪种贡献占主导地位?

专题3D 聚焦系统

讨论题

D3D.1 自发变化的判据有: $dA_{T,V} < 0$ 和 $dG_{T,p} < 0$ 。讨论每个判据的来源、意义和适用性。

D3D.2 什么情况下才可以只需要根据系统的性质即可分析过程的自发性? 为什么?

练习题

E3D.1(a) 根据资源部分中提供的标准生成焓数据, 计算练习题E3D.2(a)中给出的反应在298 K时的标准反应焓。将计算结果与在该练习中对标准反应熵的计算结果结合, 求算反应在298 K时的标准吉布斯能变化。

E3D.1(b) 根据资源部分中提供的标准生成焓数据, 计算练习题E3D.2(b)中给出的反应在298 K时的标准反应焓。将计算结果与在该练习中对标准反应熵的计算结果结合, 求算反应在298 K时的标准吉布斯能变化。

E3D.2(a) 根据资源部分中提供的标准生成焓和标准熵数据, 计算298 K时反应 $4\text{HI}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准吉布斯能变化。

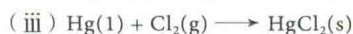
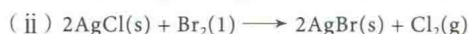
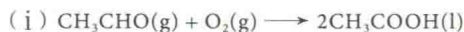
E3D.2(b) 根据资源部分中提供的标准生成焓和标准熵数据, 计算298 K时反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{l})$ 的标准吉布斯能变化。298 K时 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{l})$ 的标准生成焓和标准熵分别为 $\Delta_f H^\ominus = -510 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus = 191 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E3D.3(a) 298 K、标准条件下的甲烷在燃料电池中进行氧化反应, 计算氧化1 mol CH_4 可得到的最大非膨胀功。

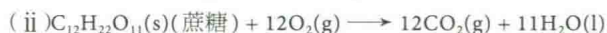
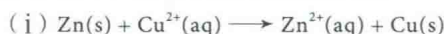
E3D.3(b) 298 K、标准条件下的 C_3H_8 在燃料电池中进行氧化反

应, 计算氧化1 mol 丙烷可得到的最大非膨胀功。

E3D.4(a) 根据资源部分中提供的标准生成吉布斯能数据, 计算下列反应在298 K时的标准吉布斯能变化。



E3D.4(b) 根据资源部分中提供的标准生成吉布斯能数据, 计算下列反应在298 K时的标准吉布斯能变化。



E3D.5(a) 液体乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 在298 K时的标准燃烧焓为 $-2231 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其标准摩尔熵为 $259.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算该化合物在298 K时的标准生成吉布斯能。

E3D.5(b) 固体甘氨酸 (氨基酸, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 在298 K时的标准燃烧焓为 $-969 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔熵为 $103.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算甘氨酸在298 K时的标准生成吉布斯能。注意, 燃烧反应产生的含氮物质设为 $\text{N}_2(\text{g})$ 。

问题

P3D.1 体积恒定的气缸中封闭有一定量完美气体, 气体在气缸中被一无摩擦活塞分成A和B两部分, 活塞不传热。B部分的温度恒为300 K, 即B部分的所有变化都是等温变化。每个部分中气体都是2.00 mol。气体的摩尔定容热容为 $C_{V,m} = 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且设定为定值。初始温度 $T_A = T_B = 300 \text{ K}$, 初始体积 $V_A = V_B = 2.00 \text{ dm}^3$ 。然后向A部分气体输入热量, 使A部分中的气体膨胀, 将活塞推出, 从而压缩B部分的气体。膨胀过程可逆, B部分的最终体积为 1.00 dm^3 。因为活塞可以自由移动, 所以A部分和B部分的压力总是相等的。已知完美气体的内能仅是温度的函数。

(a) 求算气体的最终压力, 进而求算出A部分气体温度。(b) 求算A部分气体的熵变 (提示: 可以将整个过程分为等容步骤和等温步骤)。(c) 求算B部分气体的熵变。(d) 求算每个部分的内能变化。(e) 根据已经求算出来的 ΔS 和 ΔU , 求算B部分的 ΔA ; 并解释为什么不能求算A部分气体的 ΔA ? (f) 过程可逆对于过程的总 ΔA (A部分和B部分的 ΔA 之和) 意味着什么?

P3D.2 在生物细胞中, 食物氧化释放的能量存储在三磷酸腺苷 (ATP 或 ATP^{4-}) 中。ATP 作用的本质是它能够通过水解失去其末端磷酸基团并形成二磷酸腺苷 (ADP 或 ADP^{3-}):



在 $\text{pH} = 7.0$ 和 37°C (310 K, 血液温度) 时, 该水解反应的焓变和吉布斯能变化分别为 $\Delta_r H^\ominus = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_r G^\ominus = -31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在此条件下, 1 mol $\text{ATP}^{4-}(\text{aq})$ 水解可释放高达31 kJ的能量用于做非膨胀功, 这些功可用于将氨基酸合成蛋白质、肌肉收缩和激活大脑中的神经回路。

(a) 计算 $\text{pH} = 7.0$ 和 310 K 时 ATP 水解反应的熵变, 并对熵变符号进行解释。(b) 假设典型生物细胞的半径为 $10 \mu\text{m}$, 细胞内部每秒有 1×10^6 个 ATP 分子发生水解。细胞的功率密度是多少 (以瓦/立方米为单位, $1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)? 计算机电池的功率约为 15 W, 体积为 100 cm^3 。生物细胞和计算机电池哪一个

具有更大的功率密度? (c) 谷氨酸和铵离子形成谷氨酰胺需要 $14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量, 合成反应是由谷氨酰胺合成酶催化和 ATP 水解成 ADP 驱动完成的。合成 1 mol 谷氨酰胺需要水解多少摩尔 ATP?

P3D.3 构建一个类似于图 3D.3 中的循环, 用于分析反应 $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$, 并根据分析求得 $\text{I}^-(\text{aq})$ 的标准生成吉布斯能。分析过程中可能需要参考资源部分中相关的生成吉布斯能数据。如正文中已指出, 过程 $\text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$ 的标准吉布斯能近似地用电离能代替, 过程 $\text{I}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{I}^-(\text{g})$ 的标准吉布斯能近似地用电子亲和势代替。 H^+ 的溶剂化标准吉布斯能取 $-1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, I^- 的溶剂化标准吉布斯能取 $-247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

P3D.4 像 NaCl 这样的离子固体的溶解度, 可以通过计算 $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 溶解过程的标准吉布斯能变化得到。分两步考虑这个过程: (1) $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$, (2) $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 。已知步骤 (1) 的 $\Delta_r H^\ominus = 787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus[\text{Na}^+(\text{g})] = 148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus[\text{Cl}^-(\text{g})] = 154 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus[\text{NaCl}(\text{s})] = 72.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (均为 298 K 时的数据), 求算步骤 (1) 的 $\Delta_r G^\ominus$ 。在利用玻恩公式估计溶剂化的标准吉布斯能的基础上, 求算步骤 (2) 的 $\Delta_r G^\ominus$ 。在运用玻恩公式时, 取 $r(\text{Na}^+) = 170 \text{ pm}$, $r(\text{Cl}^-) = 211 \text{ pm}$ 。最后, 求算整个过程的 $\Delta_r G^\ominus$, 并对计算结果进行讨论。

P3D.5 针对 LiF, 重复问题 P3D.4 中的计算过程, 其中 $\Delta_r H^\ominus = 1037 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 步骤 (1) 中的绝对熵值为 $S_m^\ominus(\text{Li}^+) = 133 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus(\text{F}^-) = 145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus[\text{LiF}(\text{s})] = 35.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (均为 298 K 时的数据)。在运用玻恩公式时, 取 $r(\text{Li}^+) = 127 \text{ pm}$, $r(\text{F}^-) = 163 \text{ pm}$ 。

P3D.6 根据玻恩公式, 导出 $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus$ 和 $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus$ 的表达式 [提示: $(\partial G / \partial T)_p = -S$]。根据玻恩模型中的假设, 对推导结果进行分析讨论。

专题 3E 热力学第一定律和第二定律的结合

讨论题

D3E.1 对吉布斯能与温度的关系给出一个物理解释。

D3E.2 对吉布斯能与压力的关系给出一个物理解释。

练习题

E3E.1(a) 设 2.5 mmol 完美气体在 300 K 时的始态体积为 42 cm³, 等温膨胀到 600 cm³, 计算此过程的 ΔG 。E3E.1(b) 设 6.0 mmol 完美气体在 298 K 时的始态体积为 52 cm³, 等温膨胀到 122 cm³, 计算此过程的 ΔG 。E3E.2(a) 某等压过程的吉布斯能变化与温度的关系为 $\Delta G/J = -85.40 + 36.5(T/K)$, 计算此过程的 ΔS 。E3E.2(b) 某等压过程的吉布斯能变化与温度的关系为 $\Delta G/J = -73.1 + 42.8(T/K)$, 计算此过程的 ΔS 。E3E.3(a) 某等压过程的吉布斯能变化与温度的关系为 $\Delta G/J = -85.40 + 36.5(T/K)$ 。根据吉布斯-亥姆霍兹方程, 计算此过程的 ΔH 值。E3E.3(b) 某等压过程的吉布斯能变化与温度的关系为 $\Delta G/J = -73.1 + 42.8(T/K)$ 。根据吉布斯-亥姆霍兹方程, 计算此过程的 ΔH 值。E3E.4(a) 压力从 1.0 atm 增大到 100 atm 时, 计算 1.0 dm³ 液态辛烷的吉布斯能变化。辛烷的质量密度为 0.703 g·cm⁻³, 计算辛烷的摩尔吉布斯能变化。E3E.4(b) 压力从 100 kPa 增大到 500 kPa 时, 估算 100 cm³ 液态水的吉布斯能变化。水的质量密度为 0.997 g·cm⁻³, 计算水的摩尔吉布斯能变化。E3E.5(a) 固体 CO₂ 熔融时的摩尔体积的变化为 $-1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当压力从 1 bar 增加到 1 000 bar 时, 计算 CO₂ 的摩尔熔化吉布斯能的变化。E3E.5(b) 固体苯熔融时的摩尔体积的变化为 $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当压力从 1 bar 增加到 5 000 bar 时, 计算固体苯的摩尔熔化吉布斯能变化。

E3E.6(a) 298 K 时, 当压力从 1.0 atm 等温增大到 100.0 atm 时, 计算完美气体的摩尔吉布斯能变化。

E3E.6(b) 500 K 时, 当压力从 50.0 kPa 等温增大到 50.0 kPa 时, 计算完美气体的摩尔吉布斯能变化。

问题

P3E.1(a) 假设 ΔH 与温度无关, 验证在 $T_1 \sim T_2$ 温度范围内对吉布斯-亥姆霍兹方程进行积分的结果为

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

其中 $\Delta G(T)$ 是温度 T 时的吉布斯能变化。(b) 使用资源部分中的标准吉布斯能和标准生成焓数据, 计算 298 K 时反应 $2\text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G^\circ$ 和 $\Delta_r H^\circ$ 。(c) 进一步计算 375 K 时的 $\Delta_r G^\circ$ 。P3E.2 计算反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 298 K 时的 $\Delta_r G^\circ$ 和 $\Delta_r H^\circ$ 。使用问题 P3E.1(a) 中的结果, 计算 500 K 和 1 000 K 时的 $\Delta_r G^\circ$ 。P3E.3 298 K 时, 蔗糖的标准燃烧焓为 $-5 797 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 燃烧反应的标准吉布斯能为 $-6 333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当反应温度升高到 37°C 的血液温度时, 蔗糖的燃烧反应可以获得多少的额外非膨胀功? 提示: 根据问题 P3E.1 中的结果, 计算出较高温度下的 $\Delta_r G^\circ$ 。

P3E.4 考虑下面状态方程描述的三种气体:

$$(a) \text{ 完美气体: } p = \frac{RT}{V_m}$$

$$(b) \text{ 范德华气体: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$(c) \text{ Dieterici 气体: } p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$$

根据麦克斯韦关系式 $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$, 针对每一个状态方程, 导出相应的 $(\partial S / \partial V)_T$ 的表达式。对于等温膨胀, 比较完美气体和范德华气体的熵变: 哪一种气体有更大的熵变? 对于结果如何解释?P3E.5 教材正文中只导出四个麦克斯韦关系式中的一个。请导出其余三个麦克斯韦关系式, 从而得到表 3E.1 中列出的完整表格。从 $H(H = U + pV)$ 的定义出发, 得到全微分 ($dH = dU + p dV + V dp$), 然后用 $dU = T dS - p dV$ 代入, 得到的公式就可导出一个麦克斯韦关系式, 其推导过程类似于从式 (3E.1) 得到式 (3E.5)。重复这样的过程, 从 A 和 G 的定义式出发, 导出其余两个麦克斯韦关系式。P3E.6 设 S 是 p 和 T 的函数, 因此

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

利用 $(\partial S / \partial T)_p = C_p / T$ 和适当的麦克斯韦关系式, 导出 $T dS = C_p dT - \alpha T V dp$, 其中膨胀系数 α 的定义为 $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$ 。证明: 对于不可压缩的液体或固体, 当压力在等温可逆过程中增加 Δp 时, 转移的热量 $q = -\alpha T V \Delta p$ 。当 0°C 时作用于 100 cm³ 汞上的压力增加 1.0 kbar 时, 计算 q 的大小 ($\alpha = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)。P3E.7 摩尔吉布斯能与压力的关系为 $(\partial G_m / \partial p)_T = V_m$ 。根据这个关系式, 探讨范德华气体摩尔吉布斯能与压力的关系。范德华气体的状态方程为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

(a) 只考虑排斥作用显著的第一项的情况, 也就是式中 $a = 0$, $b \neq 0$ 的情况。将状态方程重新写成 V_m 的表达式, 并将其代入 $(\partial G_m / \partial p)_T = V_m$ 后进行积分, 得到 G_m 与压力的关系式。将所得结果与理想气体的结果进行比较。(b) 现在考虑只有吸引作用项的情况, 也就是式中 $b = 0$, $a \neq 0$ 的情况, 状态方程就成为关于 V_m 的二次方程。根据这个二次方程, 对 V_m 求

解。求解过程可通过假设 $pa/R^2T^2 \ll 1$ ，并根据级数展开结果 $(1-x)^{1/2} = 1 - x/2$ 的关系在 $x \ll 1$ 的情况下近似成立，求出方程的近似解。找出 G_m 与压力的关系式，并对结果进行解释。
(c) 对于 CO_2 ， $a = 3.610 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 4.29 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。使用数学软件，在 298 K 下，绘制出完美气体和 CO_2 气体在上述两种情况下的 G_m 与压力的函数关系图。（已知 $R = 8.2057 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。）

P3E.8 水合硝酸可能是导致南极臭氧洞形成的非均相反应的催化剂，因而受到很大关注。Worsnop 等人 [*Science*, **259**, 71(1993)] 研究了这些水合物在典型极地冬季平流层

条件下的热力学稳定性。他们报道了一水、二水和三水水合硝酸升华为硝酸和水蒸气的热力学数据，升华反应为 $\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ， $n = 1, 2$ 和 3。220 K 时，这些反应的 $\Delta_r G^\circ$ 和 $\Delta_r H^\circ$ 数据如下：

n	1	2	3
$\Delta_r G^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	46.2	69.4	93.2
$\Delta_r H^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	127	188	237

试根据吉布斯-亥姆霍兹方程，计算每一种反应在 190 K 时的 $\Delta_r G^\circ$ 。

主题3 热力学第二和第三定律

综合题

13.1 1.00 mol 气体，状态方程为 $pV_m = RT(1 + Bp)$ 。在初始温度 373 K 时，压力经焦耳-汤姆孙膨胀（专题 2D）从 100 atm 变化到 1.00 atm。设 $C_{p,m} = 5R/2$ ， $\mu = 0.21 \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}$ ， $B = -0.525 (\text{K/T}) \text{ atm}^{-1}$ ，这些物理量的数值在考察温度范围内保持不变。计算气体的 ΔT 和 ΔS 。

13.2 对熵的热力学定义和统计学定义之间的关系进行讨论。

13.3 使用数学软件或电子表格：

(a) 计算 298 K 时 1.00 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ 从 0.001 m^3 膨胀到 0.010 m^3 的熵变，设 CO_2 气体为范德华气体。(b) 分别在等容和等压

条件下，画出下列完美气体在相同的升温范围内的熵变图。

(i) 单原子，(ii) 线性转子，(iii) 非线性转子。(c) 若热容与温度的关系可写成 $C = a + bT + c/T^2$ ，绘制出三个系数在不同取值情况下（包括 c 取负值的情况）的熵变。(d) 推导确定 G 的一阶导数 $(\partial G/\partial p)_T$ 如何随压力的变化而变化？并在一定压力范围内将所得表达式绘制成图。 $(\partial G/\partial p)_T$ 的物理意义是什么？(e) 推导范德华气体的逸度系数（参见本书网站上的“深入研究 2”）随对比体积变化的函数关系式，并在 $0.8 \leq V_r \leq 3$ 范围内绘制不同对比温度下的结果。