

§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

1. 亥姆霍兹函数

据克劳修斯不等式： $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\left(\begin{array}{l} > \text{不可逆自发} \\ = \text{可逆平衡} \end{array} \right)$

恒温恒容及非体积功为零， $Q_V = dU$

$dU - TdS \leq 0$ $\left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$ 因 T 不变 $d(U - TS) \leq 0$ $\left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$

(1) 亥姆霍兹函数定义式

$$A = U - TS \quad (\text{状态函数, 广度量, 单位为J})$$

(2) 判据

$$dA_{T,V} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \quad \text{或} \quad \Delta A_{T,V} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) (\text{恒温, 恒容, } W' = 0)$$

表明：恒温恒容且 $W' = 0$ 时，一切可能自动进行的过程，其亥姆霍兹函数减小，对平衡过程，其亥姆霍兹函数不变。

§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

1. 亥姆霍兹函数 $A = U - TS$

(3) 物理意义

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

可逆过程 Q_r

恒温, 可逆 $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = Q_r + W_r - T\Delta S = W_r$

恒温可逆条件下 $\Delta A_T = W_r$

恒温、恒容、可逆条件下 $\Delta A_{T,V} = W'_r$

在恒温恒容过程中, 系统亥姆霍兹函数改变等于系统对外作的可逆非体积功。



§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

2. 吉布斯函数

据克劳修斯不等式： $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\left(\begin{array}{l} > \text{不可逆自发} \\ = \text{可逆平衡} \end{array} \right)$

恒温、恒压及非体积功为零， $Q_p = dH$

$$dH - TdS \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \quad \text{因 } T \text{ 不变 } \quad d(H - TS) \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

(1) 吉布斯函数定义式

$$G = H - TS \quad (\text{状态函数, 广度量, 单位为J})$$

(2) 判据

$$dG_{T,p} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \quad \text{或} \quad \Delta G_{T,p} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \quad (\text{恒温、恒压, } W' = 0)$$

表明：恒温、恒压且 $W' = 0$ 时，系统吉布斯函数减小的过程能够自动进行，吉布斯函数不变时处于平衡状态，不可能发生吉布斯函数增大的过程。



§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

2. 吉布斯函数 $G = H - TS$

(3) 物理意义

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS)$$

恒温恒压 $\Delta G_{T,p} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$ 可逆过程 Q_r

恒温、恒压、可逆过程，由热一律得

$$\Delta U = Q_r + W_r = Q_r - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_r' = Q_r - p\Delta V + W_r'$$

$$\Delta G_{T,p} = W_r'$$

在恒温恒压过程中，系统吉布斯函数的改变等于系统对外作的可逆非体积功。



三个判据

熵判据

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0 \begin{pmatrix} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：隔离系统

亥姆霍兹函数判据

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：恒温，恒容， $W = 0$

吉布斯函数判据

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：恒温，恒压， $W = 0$



3. A 及 G 的计算

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

恒温过程



$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$$

(1) 理想气体恒温膨胀压缩过程

理想气体, 恒温: $U=0$ $H=0$ $\therefore \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$

$$\Delta G_T = \Delta A_T = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(2) 凝聚态物质恒温变压过程

压力改变不大时, $\Delta A \approx 0$, $\Delta G \approx 0$

(3) 恒温恒压可逆相变

因 $H = TS$ $G = H - TS = 0$

$$\therefore \Delta G = 0$$

因 $G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS = U + pV - TS = A + pV$

$$\therefore \Delta A = -p\Delta V$$

(4) 非平衡态间的相变, 设计包括可逆相变步骤在内的途径



将0.4mol、300K、200.0kPa的某理想气体，绝热压缩到1000kPa，此过程系统得功4988.4J。已知该理想气体在300K、200.0kPa时的摩尔熵 $S_m = 205.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，平均定压摩尔热 $C_{p,m} = 3.5R$ 。试求题给过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 及 ΔA 各为若干？

解：因题给过程 $Q = 0$ ，所以

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 4988.4\text{J}$$

$$T_2 = W / nC_{V,m} + T_1 = 900\text{K}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 6983.76\text{J}$$

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(p_1/p_2) = 7.435\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_1 = 0.4\text{mol} \times 205.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 82\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 89.435\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta(TS) = S_2T_2 - S_1T_1 = 55891.5\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -48.908\text{kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -50.903\text{kJ}$$

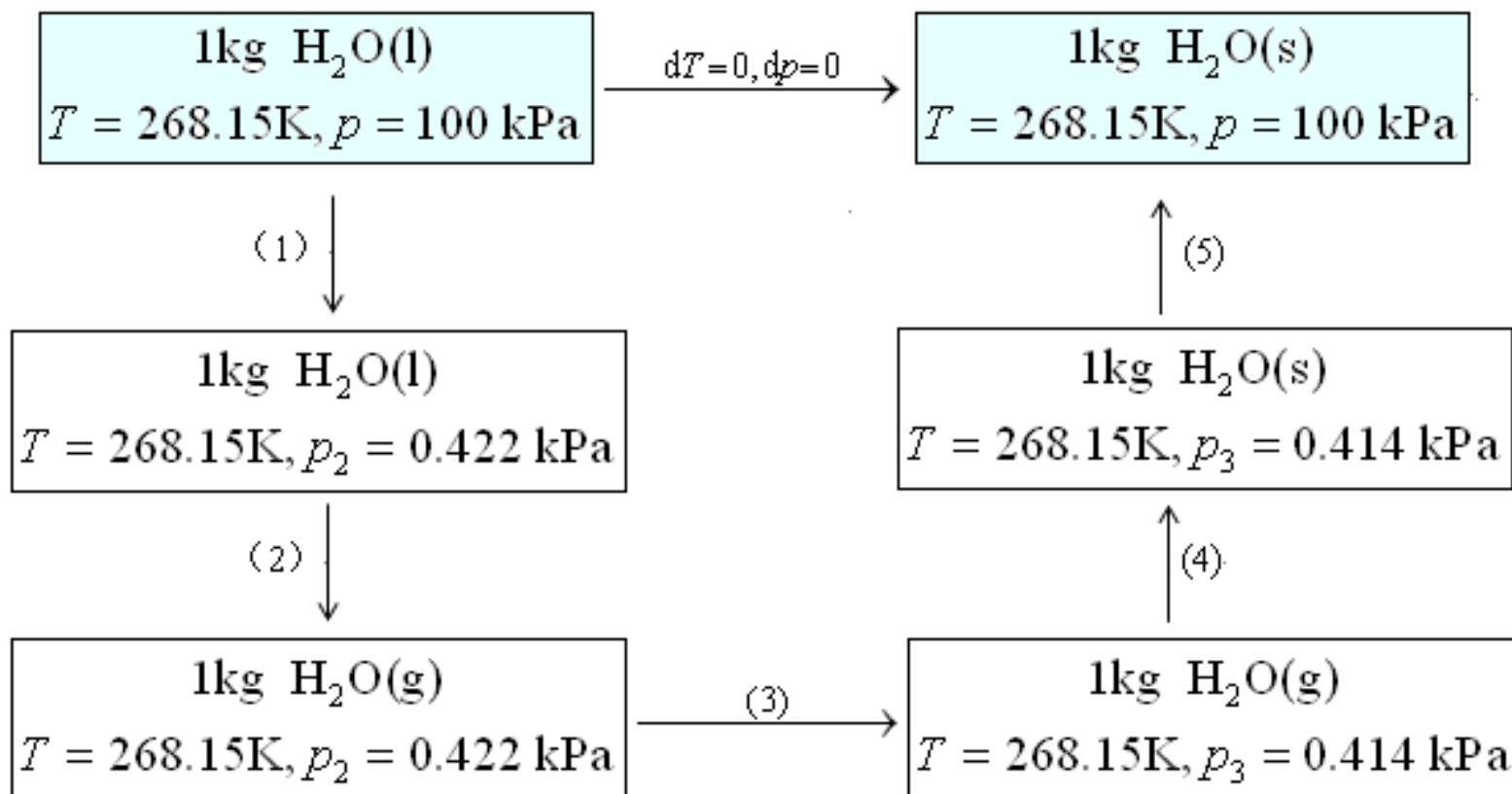
300k
200kPa
 $S_m = 205\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

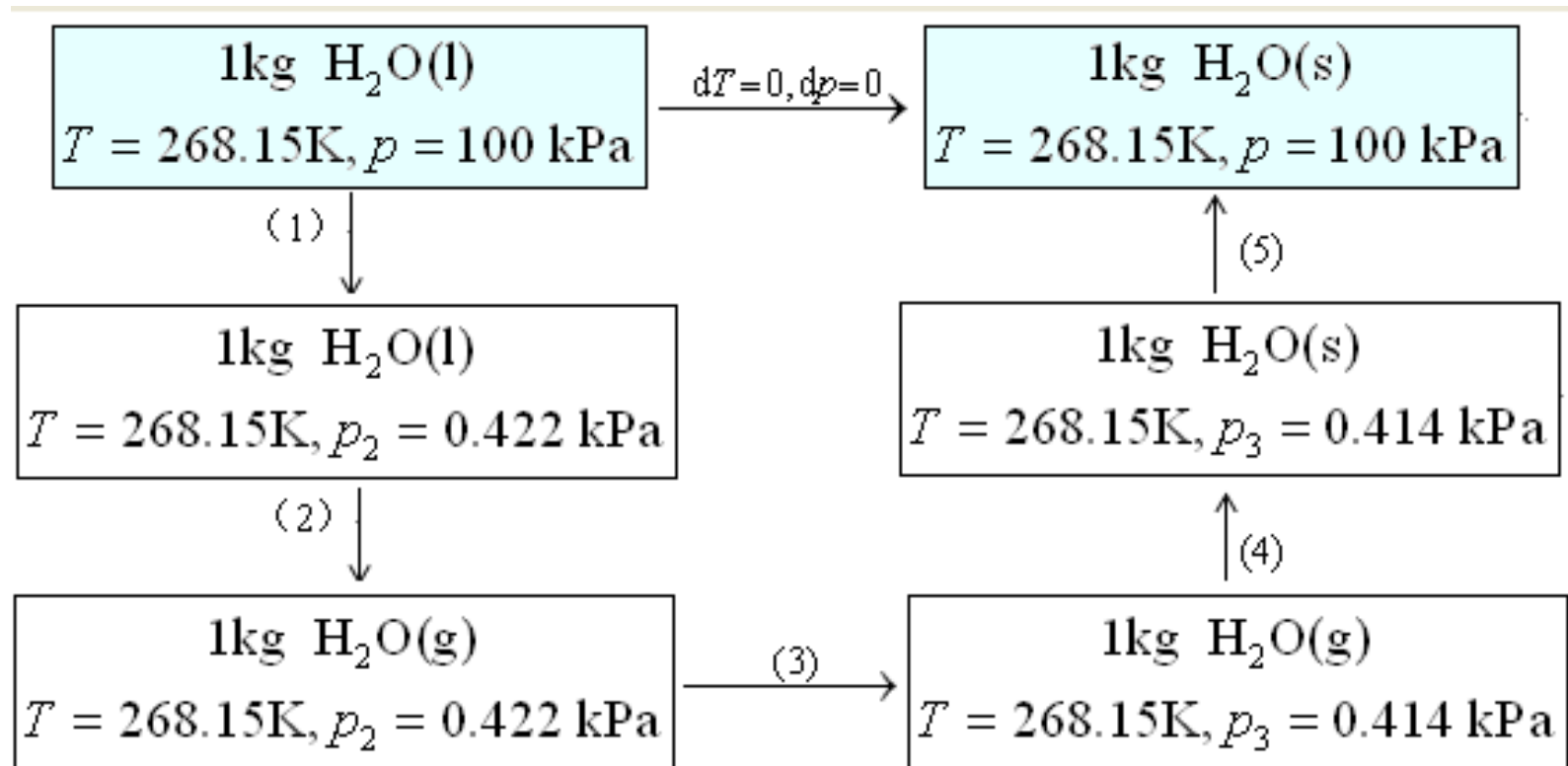
绝热
压缩

T_2
1000kPa
 S_2

3.37 已知在100 kPa下水的凝固点为0 ，在-5 ，过冷水的比凝固焓为 $-322.4\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，过冷水和冰的饱和蒸气压分别为0.422kPa、0.414kPa。今在100 kPa下，有-5 1 kg的过冷水变为同样温度、压力下的冰，设计可逆途径，分别按可逆途径计算过程的 S 及 G 。

解：设计可逆途径如下





第2、4步为可逆相变， $\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$

第1、5步为凝聚相的恒温变压过程 $\Delta G_1 \approx 0, \Delta G_5 \approx 0$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = \Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_3}{p_2} = -2.370 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T}(\Delta H - \Delta G) = -1.193 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

4、化学变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

(1) 由参加化学反应各物质的标准摩尔生成吉布斯函数计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$$

标准摩尔生成吉布斯函数：一定温度下(298K)，由各自处在标准压力下的热力学稳定单质，生成化学计量数 $\nu_B=1$ 的物质B的标准摩尔反应吉布斯函数变化。 符号： $\Delta_f G_m^\ominus$

热力学稳定单质的标准摩尔生成吉布斯函数等于零。

人为规定水溶液中氢离子的标准摩尔生成吉布斯函数等于零。

(2) 反应在温度 T 下的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (T) = (\Delta a + IR) + \Delta a \ln T + \Delta bT + \frac{1}{2} \Delta cT^2$$



3.40 化学反应如下： $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

(1) 利用 S_m^\ominus , $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 求反应在 25 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 利用附录中各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据, 反应在 25 时 $\Delta_r G_m^\ominus$;

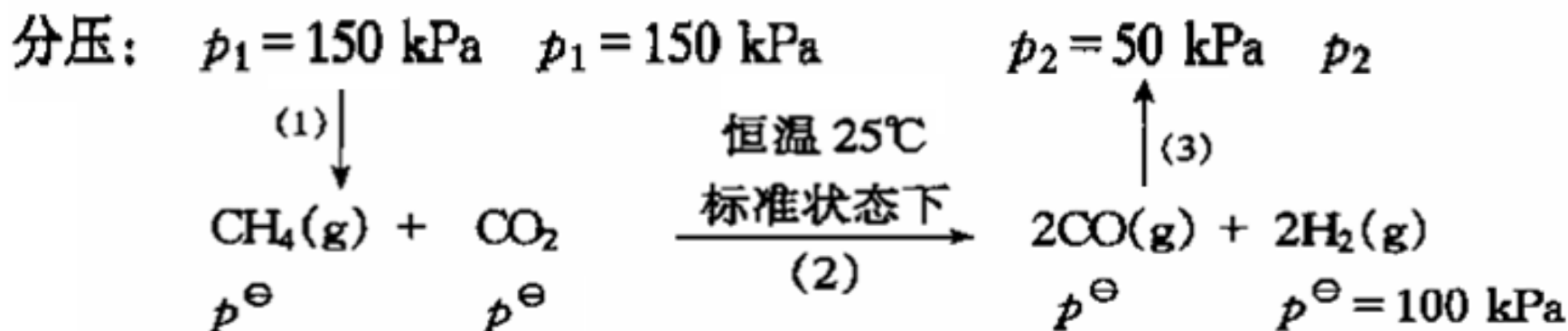
(3) 25 , 若始态 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的分压均为 150 kPa, 末态 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的分压均为 50 kPa, 求反应的 ${}_r S_m$ 、 ${}_r G_m$ 。

解：(1)
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B}) = 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) = 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 170.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)
$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) = 170.743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta S_1 = \Delta S(\text{CH}_4) + \Delta S(\text{CO}_2) = 2R \ln(p_1/p^\ominus) = 6.7425 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^\ominus(\text{B}, \beta) = 256.712 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 256.712 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \Delta S(\text{CO}) + \Delta S(\text{H}_2) = 4R \ln(100/50) = 23.0527 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 $\Delta_r S_{\text{m}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 286.507 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

对于理想气体反应, $\Delta_r H_{\text{m}}$ 与压力的大小无关, 故

$$\Delta_r H_{\text{m}} = \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{\text{m}} = \Delta_r H - T\Delta_r S_{\text{m}} = 161.847 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.34. 100 °C 的恒温槽中有一带有活塞的导热圆筒，筒中为 2 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 及装于小玻璃瓶中的 3 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎，液态水蒸发至平衡态。求过程的 Q 、 W 、 U 、 H 、 S 、 A 、 G 。

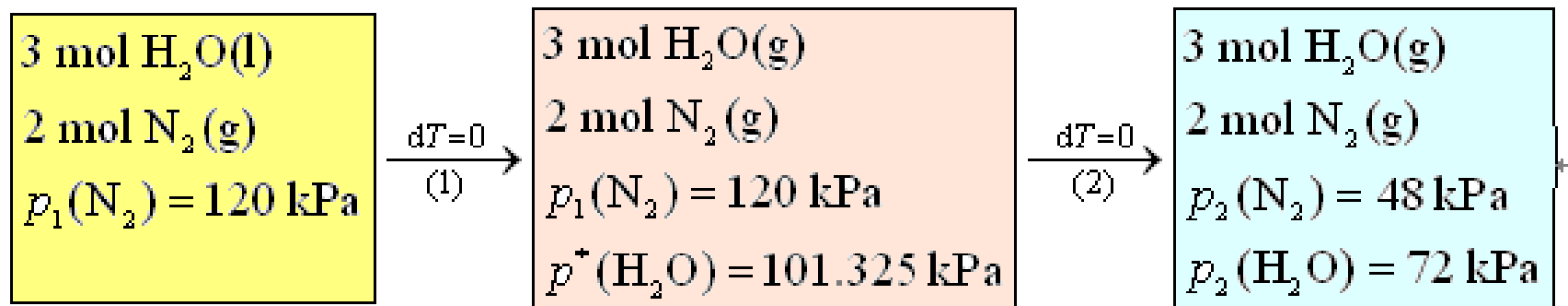
已知：水在 100 °C 时的饱和蒸气压为 101325 Pa，在此条件下水的摩尔蒸发焓为 $40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

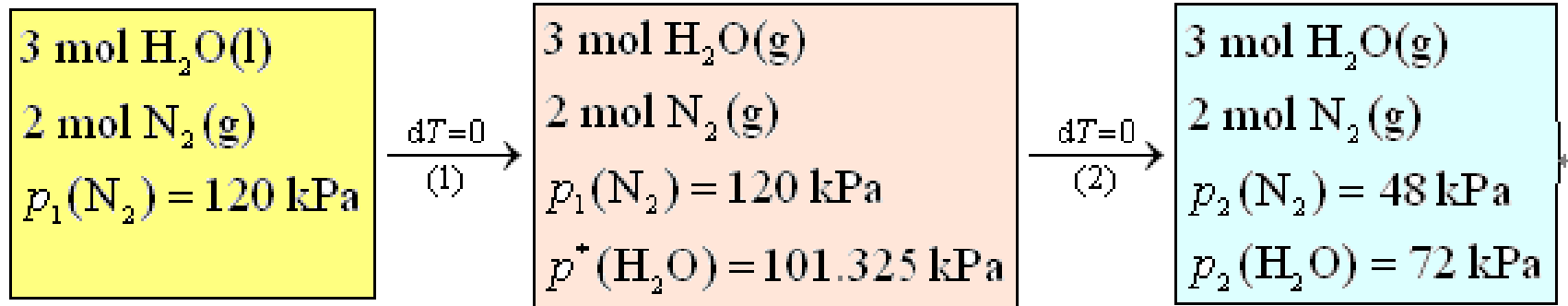
解：假设水全部蒸发，则系统末态 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的分压为

$$p_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{N}_2)} p = \left(\frac{3}{5} \times 120 \right) \text{ kPa} = 72 \text{ kPa} < 101.325 \text{ kPa}$$

所以假设合理。

题给过程示意如下：





$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = -\Delta n(\text{g})RT = (-3 \times 8.314 \times 373.15) \text{ J} = -9.307 \text{ kJ}$$

因为 $\Delta p = 0$

$$Q = \Delta H = \Delta H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{N}_2) = \Delta H(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 122.004 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = [122.004 + (-9.307)] \text{ kJ} = 112.697 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S(\text{N}_2) = \Delta S_1(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S_2(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S_2(\text{N}_2)$$

$$= \frac{\Delta H_1(\text{H}_2\text{O})}{T} - n(\text{H}_2\text{O})R \ln \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{p^*(\text{H}_2\text{O})} - n(\text{N}_2)R \ln \frac{p_2(\text{N}_2)}{p_1(\text{N}_2)} = 350.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S = (122.004 \times 10^3 - 373.15 \times 350.71) \text{ J} = -8.863 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S = (112.697 \times 10^3 - 373.15 \times 350.71) \text{ J} = -18.170 \text{ kJ}$$

3.35 已知 100°C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，在此条件下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100°C 恒温槽中的容积为 100 dm³ 的密闭容器中，有压力 120 kPa 的过饱和蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳，部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的 Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 及 ΔG 。

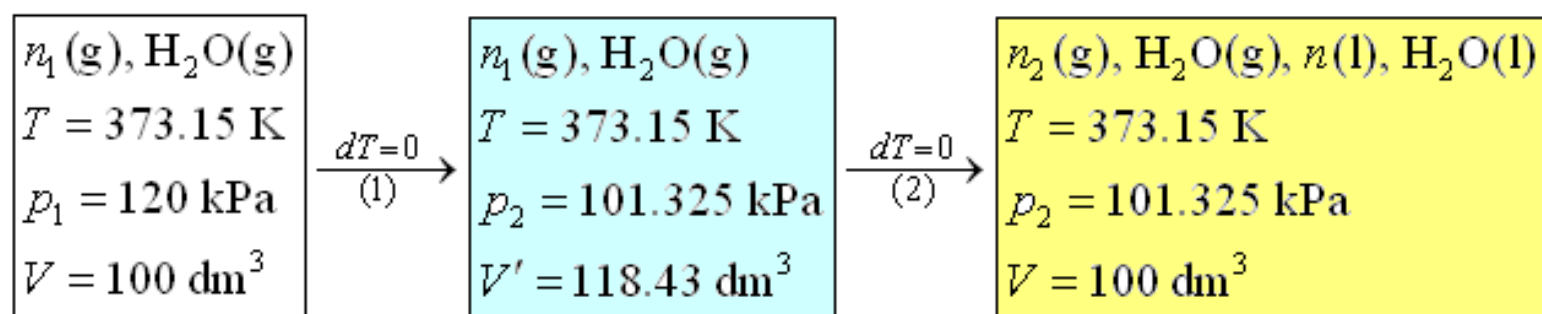
解：先计算容积为 100 dm³ 的密闭容器中水蒸气的物质的量。

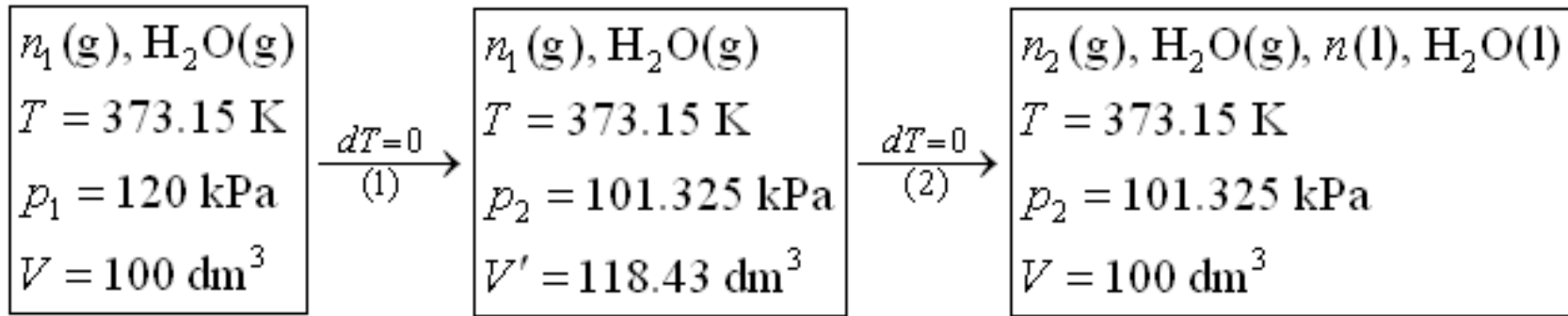
$$\text{始态: } n_1(\text{g}) = \frac{p_1 V_1}{RT} = \left(\frac{120 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 3.868 \text{ mol}$$

$$\text{末态: } n_2(\text{g}) = \frac{p_2 V_2}{RT} = \left(\frac{101.325 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 3.266 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 凝结为 } \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \text{ 的量 } n(\text{l}) = (3.868 - 3.266) \text{ mol} = 0.602 \text{ mol}$$

题给过程示意如下：其中 $V' = \frac{n_1(\text{g})RT}{p_2} = 118.43 \text{ dm}^3$





$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_2 = -n(\text{l}) \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = -24.482 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1(\text{g}) R \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{\Delta H_2}{T} = -60.169 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_V = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V\Delta p = -22.615 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S = -2.030 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S = -0.163 \text{ kJ}$$