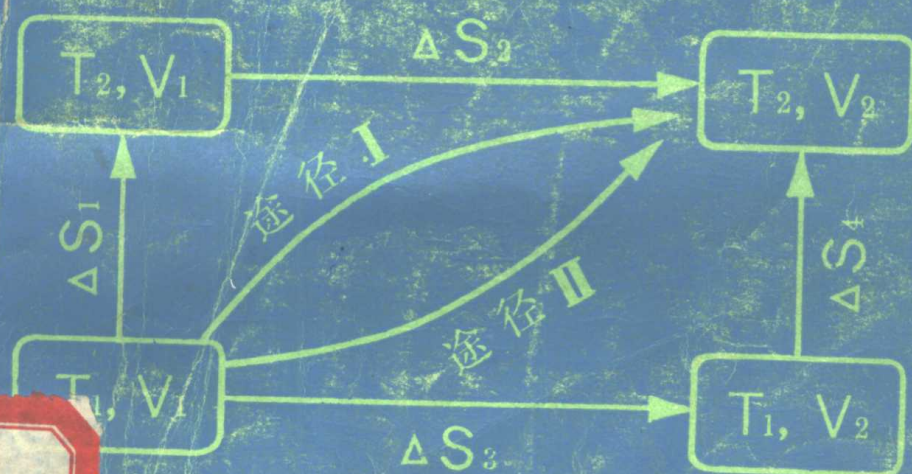


## 熵、自由能与功函



# 熵、自由能与功函

张挺芳 著

华东师范大学出版社

**熵、自由能与功函**

张挺芳 著

---

华东师范大学出版社出版

(上海市中山北路3663号)

新华书店上海发行所发行

江苏东台印刷厂印刷

---

开本：787×1092毫米 32开 印张：4.75 字数：100千字

1983年6月第一版

1983年6月第一次印刷

印数：1—10,000本

统一书号：13135·012

定价：0.46元

## 内 容 简 介

焓、自由能与功函是热力学第二定律中的基本概念，也是物理化学教学的一个重点。

作者根据自己长期的教学实践,对这些重要概念进行了详细的阐述;并注意选择典型示例分析,从一般到特殊,再从特殊到一般,将物系的宏观性质与微观性质紧密地结合起来,引导学生深入地理解有关数学公式的物理意义和提高解决实际问题的能力。

本书可供高等院校化学系师生、中学的物理和化学教师及其他有关人员参考使用。

## 前 言

热力学第二定律是物理化学的一个重要定律。熵、自由能与功函等物理化学概念，正是根据这个定律建立的。由于这些概念比较抽象，给初学者造成了一定的困难。因此，将本人在教学过程中的一些心得编成这本小册子，就教于各位同行，并请大家提出宝贵意见。

本书可作为大专院校物理化学教学参考书。

作 者

1982 年夏于华东师范大学

# 目 录

|                    |        |
|--------------------|--------|
| 绪 论                | ( 1 )  |
| 一、自动变化的共同特征        | ( 6 )  |
| 二、熵的统计意义           | (12)   |
| 三、经典热力学要点          | (18)   |
| 四、熵流与内致熵的产生        | ( 24 ) |
| 五、孤立物系的熵变值         | ( 29 ) |
| 六、热力学第三定律          | ( 38 ) |
| 七、自由能(又称等温等压位) $G$ | ( 44 ) |
| 八、功 函(又称等温等容位) $F$ | ( 57 ) |
| 九、熵函数变化值的计算        | ( 62 ) |
| 十、自由能变化值的计算        | ( 70 ) |
| 十一、功函变化值的计算        | ( 83 ) |
| 十二、特性函数与热力学关系      | ( 87 ) |
| 十三、偏摩尔数量与化学势       | ( 96 ) |
| 十四、非平衡态不可逆过程热力学简介  | (107)  |
| 附 录                | (112)  |

## 绪 论

研究热力学第二定律的目的，是要研究物理变化和化学变化在一定条件下能否自动地向某一方向进行和反应进行程度的普遍规律。热力学第二定律是从生产实践中总结归纳上升而得到的理论。这个理论经实践证明是正确的，是一个可用来指导生产的普遍规律。例如  $N_2$  和  $H_2$  合成氨的反应。这个反应众所周知是通过催化剂合成氨。空气中含有大量的  $N_2$ ，取之不尽，用之不竭。但能否设想在常温常压下，使空气中的  $N_2$  固定下来，使之成为有用之物呢？根据理论分析，实践证明，这是不可能的。只有天空中出现雷电时，空气中的  $O_2$  才能直接与  $N_2$  化合生成  $NO_2$ 。又如金刚石是工业上不可缺少的重要材料，但自然界中纯金刚石的量是稀少的。石墨却很易获得。两者性质上相异，结构上也不同。能否设想将石墨变成金刚石呢？根据理论分析和实践证明：在常温常压条件下，石墨是不能变成金刚石的。但在高压条件下，这个设想已经变成现实（见第十部分例 2）。

有关反应的方向性和反应的程度的问题，单凭热力学第一定律是不能作出回答的。因为热力学第一定律只能说明能量的转化具有相应的当量关系，例如合成氨反应：



热力学第一定律只能指出：这个反应是一个放热反应。至于在指定的条件下，上述反应自发地（即不需要外界帮助，听

其自然)往那个方向进行,反应到什么程度为止等问题,单凭热力学第一定律不能作出回答。

判定某一反应能否自发地向某一方向进行,历史上对这方面问题作了比较充分的研究。例如在十九世纪中叶,汤姆逊和贝塞罗把反应热看作是反应的策动力,认为放热的反应才能自发地进行。根据这个论点,  $H_2$  与  $N_2$  反应合成氨,在温度较低的特定的条件下,反应能自动发生,但在较高温度时,对氨合成方向的反应不利,甚至会逆向进行,即向氨分解的方向进行。又如甲醇的脱氢反应:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 85.27 \text{ KJ}$$

这是一个吸热反应。实践证明,在  $25^{\circ}\text{C}$  和 1 大气压下,此反应是不能自动进行的。对此,可否下一个断语:由于这个反应是一个吸热反应,故甲醇脱氢反应肯定不能自动发生?实践证明,在工业上,这个反应在温度  $600^{\circ}\text{C}$  时是能够自动发生的,可见,将反应热看作反应的策动力,这个论点是片面的,不能正确反映化学变化的规律性。也就是说,这个论点不能作为判定化学反应能否自动地变化的准则。要解决反应的方向性和限度,必须依赖于热力学第二定律。

生产实践的需要,要求人们不断创新或发展新的理论,同时生产实践又为科学研究创造了必要的物质条件。热力学第二定律的建立过程以及它在实践中的广泛应用,完全符合辩证唯物主义的认识规律。

从热力学第二定律的产生与发展的历史来看:在十八世纪下半叶开始,蒸汽机已应用于工业生产,为了改进蒸汽机,人们设法提高其效率,这就要求人们研究热转变为功的

规律性的问题。卡诺第一个认真地研究了这个问题，于 1824 年发表了卡诺定理。由于他相信错误的热质论，使他未能继续向前进。但生产的发展要求把问题深入研究下去，这就促使人们于 1842 年发现了热的机械当量。证明热是运动的一种形式。开尔文、克劳修斯等人就是在认为热是分子运动的前提下，从宏观现象上研究热变功的规律性，总结当时的实践成果，发现了热力学第二定律。克劳修斯用“热是分子运动论”的观点代替了卡诺的“热质论”的观点。他指出：“热的作用是使分子或原子间联系松弛以致完全解除，而对已经很少联系的分子则使其尽量远离”。于是他就在 1854 年发现了“熵”这个物质的热力学性质。这个发现使热力学第二定律不仅有了数学表示方法，同时阐明了熵及热力学第二定律基本公式的物理意义。

热功交换的问题，虽然最初局限于讨论热机的效果，但客观世界总是彼此联系，相互制约，相互渗透的。共性寓于特殊性之中。热力学第二定律抓住了事物的共性，根据热功交换的规律，提出了具有普遍意义的熵函数。又根据这个函数并由此导出的其他热力学函数如自由能与功函解决了化学反应的方向和限度问题。

从上可知：在物理化学中，热力学第二定律是一个重要定律。因为这个定律引出了熵函数和辅助热力学函数——自由能与功函。根据孤立体系熵函数的变化值和在一定条件下，物系自由能或功函变化值的大小可作为判定过程方向性的准则。但这些内容较抽象，初学者往往感到困难，不易掌握。例如以下几个问题：

对熵函数的引出：由于一般都是从经典热力学，根据卡

诸定律，卡诺循环对可逆与不可逆过程的分析，引出物系在某状态有熵函数。这虽是一个严密的推证，但学生感到很抽象，例如为什么根据克劳修斯公式：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

即当物系发生状态变化时，如以可逆过程变化，熵值变化为：

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

当以不可逆过程变化时，则熵值变化为：

$$dS > \frac{\delta Q_{IR}}{T}$$

为什么对一个自动变化过程一定要设计一个可逆过程，才能计算物系的熵值变化？又为什么物系发生状态变化时，不能只计算物系本身的熵值变化，还必须计算孤立体系熵值变化的大小，才能作为判定物系能否自动变化或处在相对平衡状态的准则等？

对自由能的引出：一般根据热力学第一定律与第二定律的数学表达式，在特定条件下，即在等温等压条件下物系除作体积功不作其它功时，物系在某状态有自由能，但为什么在这个特定条件下：

$$\Delta G \leq 0 \quad \Delta F \leq 0$$

可以根据物系状态变化时，物系自由能或功函变化值的大小作为判定物系能否自动变化或处在相对平衡状态的准则？另外在非等温等压或在非等温等容条件下，物系发生状态变化时，物系的自由能或功函是如何变化的，其变化值有无实际意义等等。

要解答以上的问题，可以通过解剖物系发生状态变化时的几个典型过程，将物系的微观性质与宏观性质紧密地结合起来，揭露一切自动变化过程的共同本质。在这个基础上引出物系的状态函数熵。通过实例分析，使学生懂得：为什么要设计一个可逆途径才能计算物系自动过程的熵值变化以及必须用孤立体系的熵变值的大小，才能作为判定物系能否自动变化的准则。

由孤立物系熵变值的大小作为判断过程的方向性的这个准则，根据物系具有一般与特殊的性质，引出状态函数——自由能与功函。

## 一、自动变化的共同特征

讨论自动变化的共同特征这个内容的目的，是想通过几种典型的自动变化过程的分析，从物系的微观性质的变化，从中找出共性来，因为热力学第二定律是在实践中总结出来的，适合于任何物系，任何过程的普遍规律。

自然界所发生的过程，都具有单向性，都是从不平衡状态自动向平衡状态发展。热力学第二定律就是关于过程单向性的定律：所谓“自动变化”乃是指没有外助外阻的情况下，即外界没有任何干扰的情况下发生的变化，其逆过程是不能自动进行的。例如：理想气体自由膨胀是一个典型的自动变化的过程。实践证明：气体总是由压力较大的状态向压力较低的状态自动地扩散，直到均匀分布在整個容器为止，但气体不能自动地逆向进行，恢复原状。因此从压力差可判断气体的扩散方向。

又如热传导过程，热量总是从温度较高的热源自动流向温度较低的热源，直到两热源的溫度相等为止。同样，热量不能自动地从低温热源流向高温热源。因此，从温度差，可判断热量的流动方向。

以上二例，从宏观的现象来看，是两个互不相关的事实。而热力学第二定律的任务就是从这些个别事物的特殊矛盾之中寻找出矛盾的普遍性，来充分地认识事物的共同本质。要揭露事物普遍性的内在规律，以便更深刻地阐明自然

界自动过程的本质，一定要通过宏观现象深入到微观领域中去研究事物的内部矛盾运动。热力学第二定律是在研究热、功相互转变中总结得出的客观规律。实践证明：“不可能造出这样的一部机器，用它能从一个热源吸取热量并使转变为功，而有关物体并不发生其它变化”。因此，热力学第二定律可以表达为：第二类永动机是不可能造成的，深刻地揭露了热与功相互转化的辩证关系。从微观上看，做功是由组成物系的微粒有规则的定向运动而引起的能量传递。而传热，则是由于分子混乱的热运动强度不同而引起的热量传递。故功是有秩序的运动，有秩序的运动会自动地变成无秩序的运动而无秩序热运动却不会自动地变成有秩序的功。这就是自动变化的本质，也就是第二定律的基础。

热力学中，我们研究的是由大量质点所构成的物系，这种物系的性质与运动状态是服从统计规律性的。因此可从微观的角度应用统计物理中热力学几率的概念，定量地描述自动过程的共同特征。

物系的热力学状态是一种相对平衡状态，其中物系的化合状态，聚集状态，体积、压力和温度等宏观性质都不再随时间而变化。但当物系的热力学状态确定时，其中分子的运动状况并不是确定的，更不是静止不动的，而是瞬息万变。这就是说一个宏观物系的某一热力学状态是通过数目极其众多的微观状态实现的。统计物理中，将实现一个热力学状态的微观状态数，称为该状态的热力学几率用  $\Omega$  表示（又名宏观状态的混乱度）。

从微观角度分析理想气体自由膨胀与热传导过程的现象，可得到自动过程的共同特征。

(1) 理想气体自由膨胀过程：在一定温度时，由于没有任何外界干扰，出现的微观状态却完全有相同出现的几率（等几率）。为了简便地计算微观状态数，我们假定有一个平面隔板，将容器均等地分为左右两个部分，开始时如将四个分子放在左容器中，右容器为真空。当抽去隔板，四个分子从左容器向右容器扩散。由于分子作不规则运动，四个分子在左右两个容器中，可能出现如下的分布方式：

| 分布方式      | 微观状态数 $\Omega$        |
|-----------|-----------------------|
| (4, 0) 分布 | $\frac{4!}{4!0!} = 1$ |
| (3, 1) 分布 | $\frac{4!}{3!1!} = 4$ |
| (2, 2) 分布 | $\frac{4!}{2!2!} = 6$ |
| (1, 3) 分布 | $\frac{4!}{1!3!} = 4$ |
| (0, 4) 分布 | $\frac{4!}{0!4!} = 1$ |

对应于宏观状态的微观状态总数为：

$$\Omega_{\Sigma} = \Omega_{4,0} + \Omega_{3,1} + \Omega_{2,2} + \Omega_{1,3} + \Omega_{0,4} = 16 = 2^4$$

由上可知：均匀分布的微观状态数“6”比任何一种分布的微观状态数都大。

如有 100 个分子，对应于宏观状态的微观状态总数为：

$$\Omega_{\Sigma} = 2^{100}$$

对应于均匀分布的微观状态数为：

$$\Omega_{50,50} = \frac{100!}{50!50!} = 4.66 \times 10^{29}$$

同样道理，如体系中有  $10^{24}$  个分子，对应于宏观状态的微观状态总数为：

$$\Omega_{\text{总}} = 2^{10^{24}}$$

对于分子数如此巨大的体系左边有  $5 \times 10^{23}$  个分子，右边有  $5 \times 10^{23}$  个分子的分布是均匀分布，左边有  $(5 \times 10^{23} - 2 \times 10^{12})$  个分子，右边就有  $(5 \times 10^{23} + 2 \times 10^{12})$ 。因为  $10^{12}$  相对于  $10^{23}$  来说非常小，所以  $5 \times 10^{23} - 2 \times 10^{12} \approx 5 \times 10^{23}$  在统计热力学中可以进一步证明“均匀”分布（实际上包括与有微小偏差的分布）的微观状态数占  $\Omega_{\text{总}}$  的 99.99%，所以从宏观上观察的热力学平衡状态，就是微观上分子在容器中的均匀分布，即微观状态数  $\Omega$  最大的状态，也就是分子在空间分布上混乱度最大的状态。故理想气体自由膨胀总是向热力学几率最大的均匀分布状态自动地进行，而其逆过程即分子集中的过程，由于热力学几率最小（微观状态数等于 1），因此客观上是不能实现的。

(2) 热传导过程：图 1-1 为一个绝热容器，内部被绝热膜分隔成两半，阻止两边进行热传导。为简化起见，设左、右两室各装入三个单原子分子。A 室的温度 ( $T_1$ ) 比 B 室的温度 ( $T_2$ ) 高，对应的总能量分别为  $U_A = 6\epsilon_1$ ,  $U_B = 4\epsilon_1$ 。分子的能级次序是  $\epsilon_1, \epsilon_2 = 2\epsilon_1, \epsilon_3 = 3\epsilon_1 \dots$ 。按照排列组合的公式计算，此物系有 30 种微观状态。如果将绝热膜撤除，那么温度较高的 A 方，将自动地传热给温度较低的 B 方。这样 B 方因此而得到热量，其中部分分子将从低能级跃迁到较高的能级上去。而 A 方因失去热量，部分分子将从较高的能级跌到较低的能级。这样，分子在各个能级上将重新分配，直到分子在两边的总能量相等 ( $U_A = 5\epsilon_1, U_B = 5\epsilon_1$ )，

这时物系的微观状态数增加到 36 种。如分子数增大, 则两状态的热力学几率就相差很大(见第二部分例题)。由此, 说明了热量总是从高温热源自动地流向低温度热源, 直到两个热源的温度相等为止。

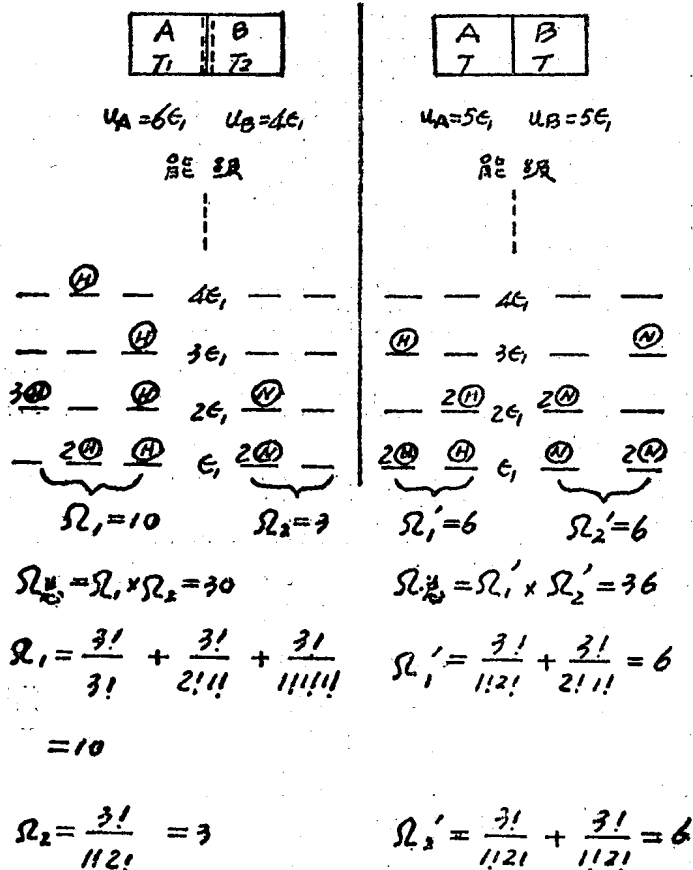


图 1-1 热传导过程

通过上例可知，自动过程的共同特征是单向性的，即不能自动地逆向进行。其实质是因为热运动所具的杂乱无章性，使物系或参与变化的物系所形成的整体即孤立物系的热力学几率增大。这样物系的微观性质精确地表达了一切自动过程都不能自动地逆向进行的普遍规律。这一普遍规律证明了第二类永动机是不可能存在的，实践已经证明了这一点是正确的。