

# 第 4 章 热力学函数规定值

## Standard Thermodynamic Functions



## 内容

- ◆ 规定焓及规定热力学能
- ◆ 热力学第三定律及规定熵
- ◆ 规定标准摩尔吉布斯自由能

## 重点与难点

- ◆ 各热力学函数的零点规定
- ◆ 热力学第三定律的表述及其应用
- ◆ 规定熵



# 本章实际应用

- ◆ 根据实验测量结果，人们将求得的 $S_m^\theta(B, 298.15\text{K})$ 、 $\Delta_f H_m^\theta(B, 298.15\text{K})$ 、 $\Delta_c H_m^\theta(B, 298.15\text{K})$ 、 $\Delta_f G_m^\theta(B, 298.15\text{K})$ 列成热力学手册数据。从这些手册数据可求得化学反应的 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 。
- ◆ 由化学反应的 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 可以估算反应的转折温度。
- ◆ 根据 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 数据可以预测反应的方向，或要使反应向指定方向进行所必须控制的条件。
- ◆ 由 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 可求得温度 $T$ 下反应的标准平衡常数。
- ◆ 通过对化学反应的 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 的正、负号及数值比较可判断反应属于焓驱动还是熵驱动。

在热力学中,我们只能通过实验求算两个不同状态间的热力学函数的变化值,而无法求得某一状态函数如 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $A$ 、 $G$ 的绝对值。于是人们为状态函数选择一个基线作为基准,并规定其热力学函数值,通常规定为零。

**定  
义**

从人为选择的基准到某一状态的热力学函数变化值就是该状态的热力学函数规定值。

# § 4.1 规定焓

## 4.1.1 焓的零点

规定在298.15K、 $10^5\text{Pa}$ 标准态下的稳定单质的摩尔焓为零，即：

$$H_m^\theta(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) = 0$$

## 4.1.2 稳定单质在T、p下的规定摩尔焓 $H_m(T, p)$

$$H_m(T, p) = H_m(T, p) - H_m^\theta(298.15\text{K}) = \Delta H_m$$

$$H_m(T, p) = \int_{298.15\text{K}}^T C_{p,m}(T, p^\theta) dT + \int_{p^\theta}^p (V_m - T\alpha V_m) dp$$

### 4.1.3 任一纯化合物B在25℃时的标准摩尔焓

$H_m^\theta(B, 298.15\text{K})$  均等于其25℃时的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\theta(B, 298.15\text{K})$ ，即：

$$H_m^\theta(B, 298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\theta(B, 298.15\text{K})$$

注意：实验测量的生成热与热力学手册数据标准摩尔生成焓之间还有差别，详见近代物理化学上册p.59。

## § 4.2 规定热力学能 (或称内能)

根据标准规定摩尔焓的规定, 及

$$U_m^\theta = H_m^\theta - p^\theta V_m^\theta$$

可计算热力学能

### 4.2.1 稳定单质的内能规定值

$$U_m^\theta (\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) = -p^\theta V_m^\theta$$

### 4.2.2 化合物B的内能规定值

$$U_m^\theta (B, 298.15\text{K}) = H_m^\theta (B, 298.15\text{K}) - p^\theta V_m^\theta$$

## 4.2.3 其他规定

统计力学

规定分子在基态时能量为零

结构化学

规定组成分子的原子相距无穷远时为能量的零点。

## §4.3 规定熵

### 4.3.1 热力学第三定律

#### (I) Richards实验 (1902)

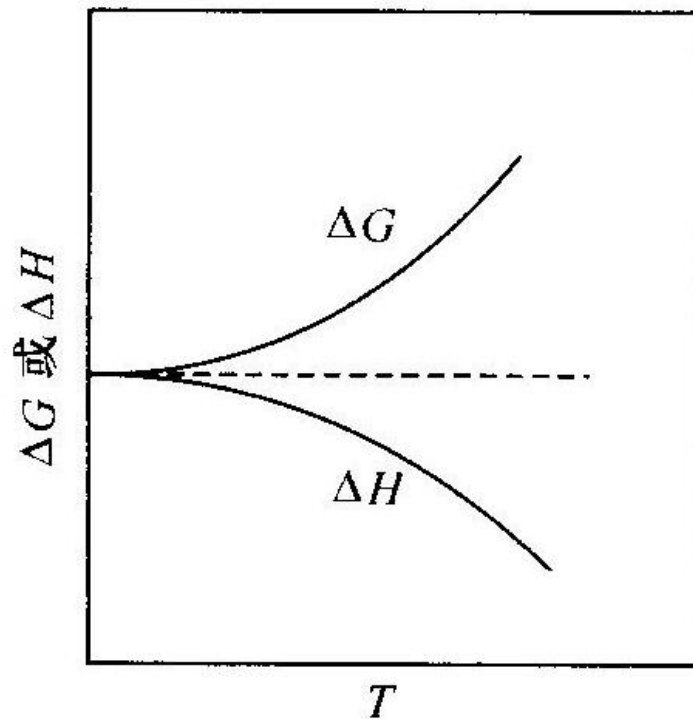
$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

#### (II) Nernst热定理 (1906)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\text{又: } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

$$\therefore \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S, \quad \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$



**Nernst因对热化学的贡献获得1920年诺贝尔奖**



任何物质的恒温反应：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Simon补充：内部处于平衡

对任何恒温过程，当 $T \rightarrow 0$ 时，处于内部平衡

的任何纯物质的熵变等于零——Nernst热定理

(III) Planck假设 (1912)

纯液体、纯固体在绝对零度时的熵值趋于零。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

## (IV) Lewis and Randall表述 (1923)

绝对零度时任何纯物质的完美晶体的熵值为零。

——热力学第三定律

数学表述式  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

**完美晶体：** 晶体没有缺陷，内部处于平衡

## (V) 绝对零度达不到原理

不能用有限的手续，将任何体系的温度降低到绝对零度。

## 4.3.2 绝对零度时的热力学性质

## (I) G与H等值

$$G_0 = H_0 - TS_0 = H_0$$

(II) 化学变化中的  $\Delta C_p$ 

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right]_p = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0$$

即：
$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0$$



(III)  $C_p$ 、 $C_v$ 的极限值

$$Q \quad dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p}{T} dT \quad S(T) = S(0K) + \int_{0K}^T \frac{C_p}{T} dT$$

在  $T \rightarrow 0$  时,  $S(T) \rightarrow 0$ ,  $S(0K) = 0$

$$\therefore \int_{0K}^T \frac{C_p}{T} dT = 0$$

为保证在所有温度时  $S$  具有有限值

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0$$

## (IV) 压力和体积的温度系数

根据热力学第三定律： $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

有：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial S}{\partial p} \right]_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = 0$$

根据maxwell关系式：

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial p} \right]_T = - \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad - \left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = - \left[ \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V$$

有：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = 0$$



4.3.3 物质的摩尔规定熵  $S_m(T, p)$ 

(第三定律熵、绝对熵)

定  
义

以热力学第三定律规定的  $S_0=0$  为基础,求得 1mol 任何纯物质在温度为  $T$ 、压力为  $p$  状态的熵值,称为该物质在指定状态下的**规定熵**。

1mol 纯物质

完美晶体

 $0\text{K}, p^\theta, S_0$ 

$$\Delta S = \int_1^2 dS$$

1mol 纯物质

 $T, p$  $S_m(T, p)$ 

$$\Delta S = S_m(T, p) - S_0 = \int_1^2 dS$$



## 计算

设:  $S=S(T,p)$

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

$$dS = \frac{C_{p,m}}{T} dT - \alpha V dp$$

$$S_m(T, p) = S_m(T, p) - S_m^\theta(0\text{K}, p^\theta) = \Delta S = \int_1^2 dS$$

$$S_m(T, p) = \int_{0\text{K}}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int_{p^\theta}^p \alpha V_m dp$$



4.3.4 物质的标准摩尔规定熵  $S_m^\theta(T)$ 

0 K,  $p^\theta$ ,  $S_0$ , 标准态

$T$ ,  $p^\theta$ ,  $S_m^\theta$ , 标准态

在标准态下,  $p = p_0 = p^\theta$

则: 
$$S_m^\theta(T) = \int_{0K}^T \frac{C_{p,m}^\theta}{T} dT$$

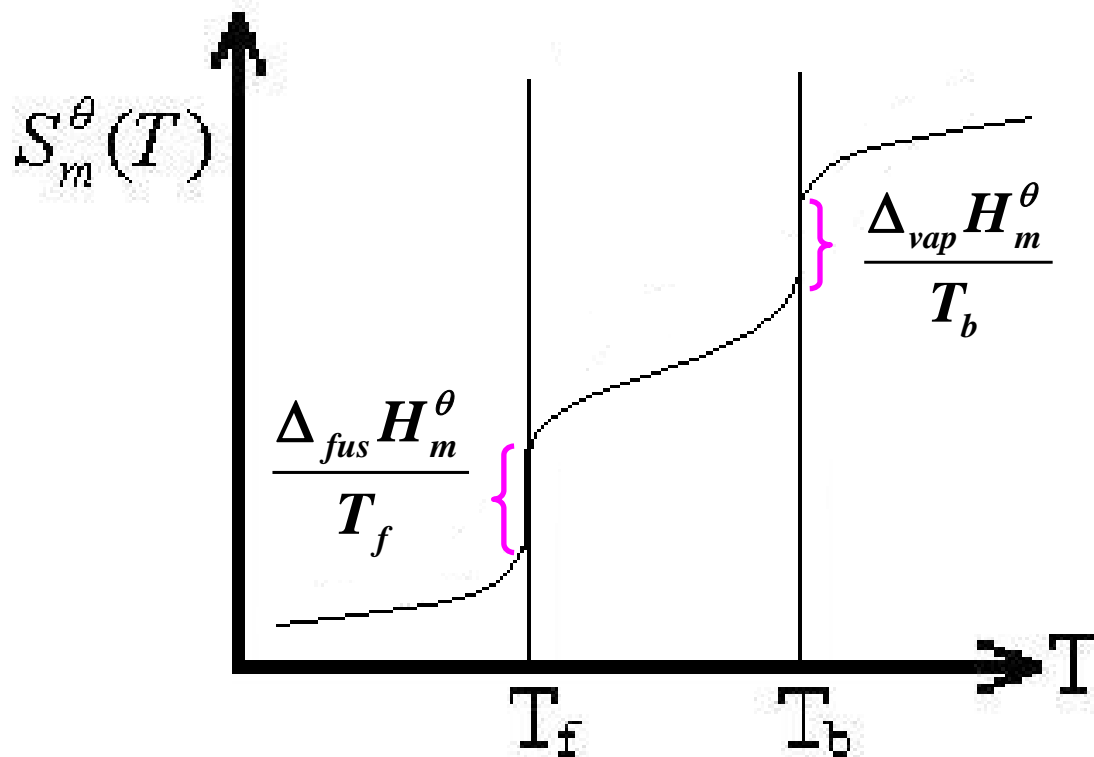
注意:

◆ 若在0~T之间有相变化, 则应分开计算其熵变。

$$S_m^\theta(T) = \Delta S = \int_{0K}^{T_f} \frac{C_{p,m}^\theta(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H_m^\theta}{T_f} \\ + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}^\theta(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H_m^\theta}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}^\theta(g)}{T} dT$$



$$S(g) > S(l) > S(s)$$



- ◆ 极低温下的  $C_{p,m}^{\theta}(s)$  值难以测定，故通常用 *Debye* 立方公式求极低温下的  $S_m^{\theta}(T)$

$$C_{p,m}^{\theta}(s) \approx C_{v,m}^{\theta}(s) = 223.784R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \alpha T^3$$

$$\begin{aligned} S_m^{\theta}(T, B) &= \int_{0K}^{16K} \alpha T^3 \frac{dT}{T} + \int_{16K}^T \frac{C_{p,m}^{\theta}}{T} dT \\ &= \int_{0K}^{16K} \alpha T^2 dT + \int_{16K}^T \frac{C_{p,m}^{\theta}}{T} dT \end{aligned}$$

$\Theta_D$ : *Debye* 特征温度

- ◆ 在热力学函数表中列出的纯物质的标准摩尔规定熵的数值均为  $S_m^\theta(298.15\text{K})$

任意  $T$ 、 $p$  下的熵值  $S_m(T, p)$  可利用下式求算：

$$\Delta S = S_m(T, p) - S_m^\theta(298.15\text{K})$$

$$= \int_{298.15\text{K}}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int_{p^\theta}^p \alpha V_m dp$$

$$S_m(T, p) = S_m^\theta(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int_{p^\theta}^p \alpha V_m dp$$

4.3.5 化学反应的标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 

任一化学反应：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$298.15\text{K 时: } \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, 298.15\text{K})$$

$$\text{任意温度 } T \text{ 时: } \Delta_r S_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, T)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \left( \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, T) \right)_{\text{生成物}} - \left( \sum_B |\nu_B| S_m^\theta(B, T) \right)_{\text{反应物}}$$

根据：
$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, T)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r S_m^\theta(T)}{\partial T} \right)_p = \sum_B \nu_B \left( \frac{\partial S_m^\theta(B, T)}{\partial T} \right)_p = \sum_B \nu_B \frac{C_{p,m}^\theta(B, T)}{T}$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(B, T)}{T} dT$$



# §4.4 规定标准摩尔吉布斯自由能 $G_m^\theta(B, T)$

## 4.4.1 纯物质B的规定标准摩尔吉布斯自由能

温度为T、标准态下的纯物质B的规定标准摩尔吉布斯自由能  $G_m^\theta(B, T)$  为：

$$G_m^\theta(B, T) = H_m^\theta(B, T) - TS_m^\theta(B, T)$$

298.15K时

$$\begin{aligned}
 & G_m^\theta(B, 298.15\text{K}) \\
 &= H_m^\theta(B, 298.15\text{K}) - (298.15\text{K})S_m^\theta(B, 298.15\text{K}) \\
 &= \Delta_f H_m^\theta(B, 298.15\text{K}) - (298.15\text{K})S_m^\theta(B, 298.15\text{K})
 \end{aligned}$$

对稳定单质：

$$H_m^\theta(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) = 0$$

$$\begin{aligned}
 & G_m^\theta(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) \\
 &= -298.15\text{K} \times S_m^\theta(\text{稳定单质}, 298.15\text{K}) \neq 0
 \end{aligned}$$

## 4.4.2 化合物B的标准摩尔生成吉布斯自由能

$$\Delta_f G_m^\theta(B, T)$$

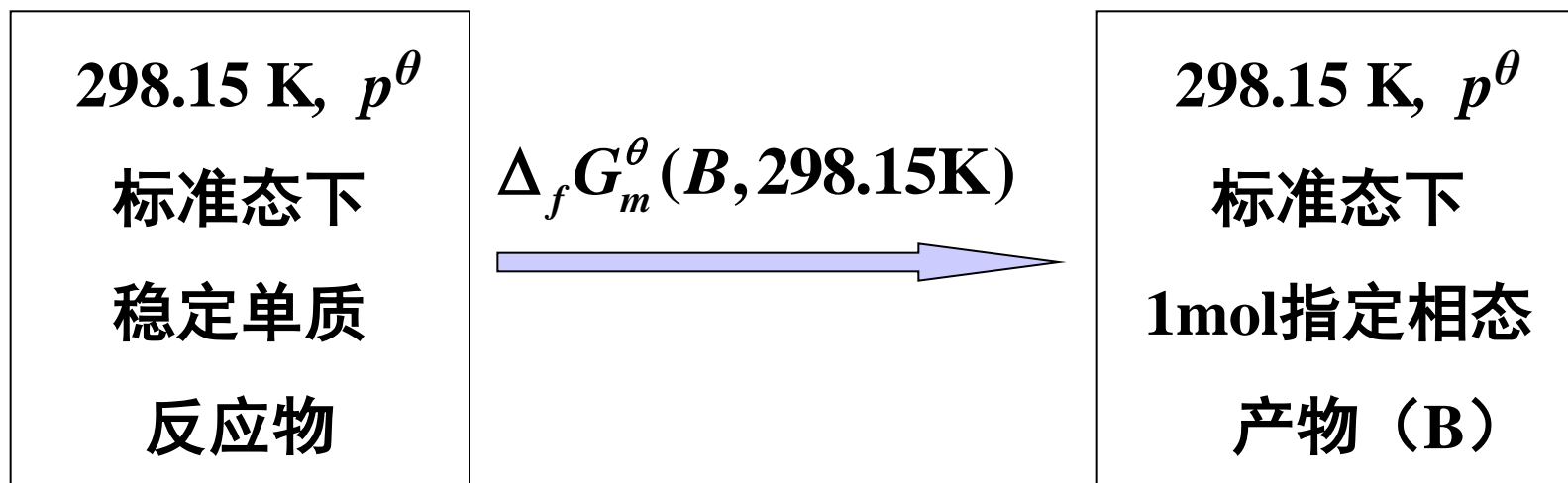
定

从各自单独处于温度为 $T$ 的标准态下稳定纯单质完全反应生成温度也为 $T$ 的标准态下的1 mol纯化合物过程的吉布斯自由能变化即为该化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能，  $\Delta_f G_m^\theta(B, T)$

义



298.15 K:



✓ 注意:  $\Delta_f G_m^\theta (\text{稳定单质}, 298.15K) = 0$

## 计算

规定标准摩尔Gibbs自由能 

标准摩尔生成Gibbs自由能

$$\begin{aligned} & \Delta_f G_m^\theta(B, T) \\ &= G_m^\theta(B, T) - \sum_B \nu_B G_m^\theta(\text{稳定单质}, T) \end{aligned}$$

如果反应是从稳定纯单质生成1mol化合物B的生成反应，则  $\Delta_r G_m^\theta(T)$  就是该化合物B的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\theta(B, T)$ 。

热力学手册数据列出的是298.15K数据： $\Delta_f G_m^\theta(B, 298.15\text{K})$

## 4.4.3 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能

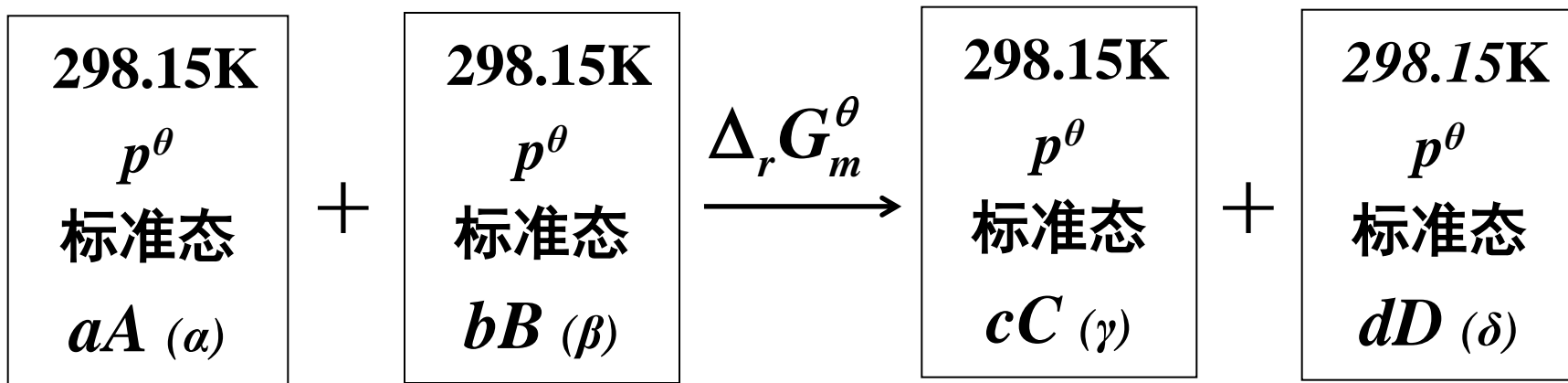
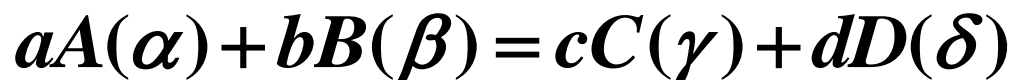
$$\Delta_r G_m^\theta(T)$$

### (I) 定义

#### 定 义

从各自单独处于温度为 $T$ 的标准态下化学计量系数摩尔的纯反应物完全反应生成各自单独处于温度也为 $T$ 的标准态下化学计量系数摩尔的纯产物过程的吉布斯自由能变化即为该化学反应的标准摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\theta(T)$

例如，298.15 K下，



## (II) 计算

$$(i) \quad \Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\theta(B, 298.15\text{K})$$

$$(ii) \quad \Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B G_m^\theta(B, 298.15\text{K})$$

$$(iii) \quad \Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K}) \\ = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K})$$

(III) 由 $\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})$ 求 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 

## Gibbs-Helmholtz方程

$$\left[ \frac{\partial (\Delta_r G_m^\theta / T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2}$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta(T)}{T} - \frac{\Delta_r G_m^\theta(298.15\text{K})}{298.15\text{K}} = - \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2} dT$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p^\theta dT$$

