

文章编号:1008-1542(2012)01-0001-05

过程方向的热力学判据及其在 有功参与过程中的应用

任聚杰, 郭子成

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘要:将新的自发过程定义与热力学第二定律相结合, 推导出了更加方便、适用的过程方向的热力学判据, 其中包括有功参与的过程方向的热力学判据, 解决了长期困扰物理化学工作者的一个理论问题, 即有功参与的过程方向无热力学判据的问题。详细说明了该判据在电化学、表面化学及光化学等特殊物理化学过程中的应用。

关键词:热力学第二定律; 自发过程的判据; 电化学过程; 表面过程; 光化学过程

中图分类号: O635 文献标志码: A

Thermodynamic criteria and their application in work involving process

REN Ju-jie, GUO Zi-cheng

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Based on the second law of thermodynamics and the new definition of a spontaneous process, the more convenient and applicable thermodynamic criteria that include the criteria for the process involving work are deduced. The applications of the criteria in electrochemical process, surface process and photochemical process are illustrated in detail.

Key words: second law of thermodynamics; criteria for spontaneous process; electrochemical process; surface process; photochemical process

如文献[1]所述, 由于对自发过程有不同的定义和理解, 造成了目前几乎所有的物理化学教材, 在处理有功、特别是有非体积功参与的物理化学过程的方向问题时出现了理论上的混乱。例如: 天津大学编写的《物理化学》中指出: “在自然条件下, 能够发生的过程, 称为自发过程”, 并且强调: “所谓自然条件, 是指不需要人为加入功的条件。需要说明的是, 若在大气恒压条件下, 系统的体积缩小时, 系统自然得到恒压体积功, 但这是维持恒压条件的自然结果, 而并非人为加入的功, 故仍属自发过程。所谓人为地加入功, 是指人为地加入压缩功(压缩功应该是体积功)或电功等非体积功”, 然而同样是这本教材, 在它的热力学判据里, 把恒温恒压下非体积功为零(体积功可以不为零)时可发生的不可逆过程当作了自发过程^[2]。很显然, 如果这个判据对所有的恒温恒压且非体积功为零的过程都适用(实际上必须都能适用), 必然包括不在大气环境里进行的恒压压缩过程, 如: 在其他压力下的不可逆压缩过程, 这岂不是要人为地加入压缩功, 这还能称作它所定义的自发过程吗? 很显然, 这是自相矛盾的。又如: 在讨论一定温度和压力下的润湿现象时, 过程中伴随有表面功的参与, 但大多数的教材中仍然使用 $\Delta G \leq 0$ 这个判据^[2-3], 尽管在这些教材中, 推导这个热力学判据时, 特

收稿日期: 2011-08-29; 责任编辑: 张 军

作者简介: 任聚杰(1963-), 男, 河北石家庄人, 教授, 博士, 主要从事物理化学、电化学分析方面的研究。

别强调这个判据不能用于有非体积功参与的过程。

众所周知,热力学第二定律是自然界的普遍规律,无论对于有功(包括非体积功)参与的还是无功(无非体积功)参与的物理化学过程均适用。为了解决有功、特别是有非体积功参与的物理化学过程的方向问题,在文献[1]中,作者对自发过程重新进行了定义,并由此出发,结合热力学第二定律,给出了有功(包括非体积功)存在时的过程方向的热力学判据。笔者将在前文的基础上对这个判据的推导过程进行详述,并将这个判据用于有非体积功参与的电化学、表面及光化学过程,以期解决长期困扰物理化学教学的一些基本问题。

1 自发过程的定义及热力学判据

如文献[1]所述,定义在给定条件下能够发生的过程叫自发过程,则热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式的含义为

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆, 自发} \\ = \text{可逆, 平衡} \end{array} \right), \quad (1)$$

即

$$\delta Q - TdS \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆, 自发} \\ = \text{可逆, 平衡} \end{array} \right), \quad (2)$$

$dS < \frac{\delta Q}{T}$ 的过程在给定条件下不能发生。

需要强调的是,只有在笔者所给出的自发过程的定义下,在给定条件可以进行的不可逆过程才是自发过程,在如文献[2]中所给的自发过程的定义下,在给定条件下可以进行的不可逆过程不一定是其定义的自发过程。

对于恒温过程,不管过程可逆与否, $T_{\text{amb}} = T_{\text{sys}} = \text{常数}$, T_{amb} 表示环境温度, T_{sys} 表示系统温度,则式(2)可写为

$$\delta Q - d(TS) \leq 0, \quad (3)$$

据热力学第一定律: $\delta Q = dU - \delta W$, 代入式(3)可得

$$d(U - TS) \leq \delta W, \quad (4)$$

根据 Helmholtz 函数的定义,式(4)可写为

$$dA \leq \delta W \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (5)$$

在恒容条件下, $\delta W = \delta W'$ 。

在恒温恒容条件下有:

$$dA \leq \delta W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (6)$$

在恒温恒容非体积功为零的条件下有:

$$dA \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (7)$$

对于恒温恒压过程,过程的功为体积功 $\delta W_{\text{体}}$ 和非体积功 $\delta W'$ 之和,即

$$\delta W = \delta W_{\text{体}} + \delta W' = -p_{\text{外}} dV + \delta W' = -d(pV) + \delta W', \quad (8)$$

将式(8)代入式(4)可得:

$$d(U + pV - TS) \leq \delta W', \quad (9)$$

据 Gibbs 函数的定义,式(9)可写为

$$dG \leq \delta W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (10)$$

在恒温恒压非体积功为零的条件下,

$$dG \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (11)$$

至此,从新的自发过程的定义出发,结合热力学第二定律,得到了常见过程方向的热力学判据,特别是,对于有功(包括非体积功)参与的热力学过程的方向也可以有明确的判据。

2 热力学判据在电化学中的应用举例

由上述推导可知,如果将一定温度和压力下工作的电池作为研究系统,则这个电池所进行的电化学过程方向的判据为

$$dG \leq \delta W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (12)$$

其中 $\delta W'$ 为电池和环境间交换的电功。

当研究电池外接一个阻值有限的电阻^[4],或接入一个电动势小于研究电池电动势的电池时,研究电池的端电压 U 总小于其电池电动势 E ,设在放电方向上有 dz mol 的电量流过回路,则过程的 $dG = -FE dz$,而 $\delta W' = -FU dz$,则对于此放电过程,式(12)的不等号成立,是自发过程。

当研究电池与另外一个等电动势的电池并联,或接入一个阻值为无穷大的电阻时^[5-6],式(12)的等号成立,相应的过程为可逆过程。

当研究电池与另外一个具有更大电动势的电池并联时,研究电池的端电压 U 大于其电动势 E ,若仍设在放电方向上有 dz mol 的电量流过回路,则此过程系统的 $dG = -FE dz$,过程对应的功为 $\delta W' = -FU dz$ (因假设放电,所以仍然加负号),则 $dG > \delta W'$,因此,所假设的过程在给定条件下是不能发生的,而逆过程可以自发进行。

由上可知,在新的自发过程定义及其对应的热力学判据下,有非体积功参与的各种电化学过程在给定条件下的方向的判断问题变得非常简单。

3 热力学判据在表面物理化学中的应用举例

在表面物理化学过程中伴随有表面功,对于组成不变的系统,它等于恒温恒压或恒温恒容条件下可逆地扩张单位表面时环境对体系所做的功。表面功为非体积功,由式(6)和式(10)可知,对于表面物理化学过程有如下情况。

在恒温恒容条件下,

$$dA \leq \delta W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (13)$$

在恒温恒压条件下,

$$dG \leq \delta W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (14)$$

下面主要讨论上述判据在润湿过程中的应用。所谓润湿过程包括浸湿过程、沾湿过程和铺展过程。

3.1 浸湿过程

所谓浸湿过程是在一定温度下,固体浸入液体,气-固界面完全被固-液界面取代的过程,如图 1 所示。

笔者把固体和液体加起来作为研究的系统。对于大块固体,由于其比表面积较小,不考虑表面能对过程的影响,亦即不考虑表面张力对系统的作用,固体能否被指定的液体浸湿则从固体的受力分析来判断,如果固体的密度大于液体的密度,则重力(外力)大于浮力,即只在环境对固体的作用力——重力的作用下,这个过程就可以实现,如果固体的密度小于液体的密度,则除重力外环境还需要另外对固体施加向下的力,过程才能完成。不管是哪种情况,外力做功的结果使得系统的总体势能发生了改变。然而这种变化不是热力学第一、第二定律讨论的内容,因为外力克服浮力所做的这部分功并没有使得系统内能发生变化,虽然液体和固体所受的压力发生了一些变化,但对于凝聚相,这种微小的压力变化对于内能的影响很小,可以忽略,整个过程可看作是在恒温恒压下进行,环境对系统所做的这部分功,既不属于体积功(因为系统的体积没有发生变化)也不是非体积功,而是用来改变系统整体势能的一种功。

对于分散系统,则要考虑表面能对过程方向的影响。设固体的表面积为 A ,在浸湿过程中,气-固界面被

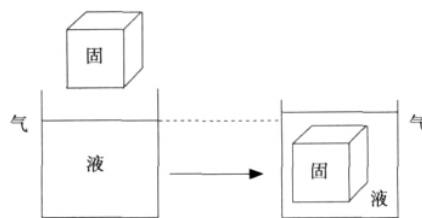


图 1 固体在液体中的浸湿过程

Fig. 1 Immersion of solid in liquid

液-固界面取代,如上所述,过程可看作恒温恒压过程,则过程中由于界面改变所引起的 Gibbs 函数的增量为

$$\Delta G = A\gamma^{sl} - A\gamma^s = A(\gamma^{sl} - \gamma^s). \quad (15)$$

需要特别指明的是,在有关界面的热力学研究中,界面部分都划归系统所有,界面 Gibbs 函数的增量就是系统 Gibbs 函数的增量。

在浸湿过程中,环境除了克服浮力做功外,据式(14),还要再做一部分功 W' , 并且有

$$\Delta G = A(\gamma^{sl} - \gamma^s) \leq W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (16)$$

不管 ΔG 大于零还是小于零,只要上式的不等号成立,给定条件下的过程就可以进行,就是给定条件下的自发过程。例如:虽然在有些情况下 $\Delta G > 0$,但如果这时固体的密度比液体的密度大许多,重力除了克服浮力外仍然还有剩余,并且剩余力所做的功满足 $W' > \Delta G$,浸湿过程在给定条件下就仍然可以进行。如果固体的密度比液体的密度小,但固体受到除重力以外的其他外力作用,这个外力和重力合起来不但可以克服浮力,而且剩余力所做的功使得式(16)的不等号成立,则浸湿过程在给定条件下亦能进行。如果环境对系统所做的功除了克服浮力外,所剩余的功 $W' < \Delta G$ 则过程不能进行。

对于高度分散度系统,重力及浮力与界面张力相比可以忽略不计,这时如果也没有其他力作用于系统,则环境不对系统做任何功。又由于将界面划归了系统,因此,过程只涉及界面性质的改变,而没有其他变化时,系统也不对环境做任何功,则整个过程的 $W' = 0$, 所以有

$$\Delta G = A(\gamma^{sl} - \gamma^s) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right), \quad (17)$$

亦即

$$\frac{\Delta G}{A} = \gamma^{sl} - \gamma^s \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (18)$$

3.2 沾湿过程

沾湿过程是指气-固和气-液界面消失,形成固-液界面的过程,如图 2 所示。

对于恒温恒压下的沾湿过程,由于界面改变所引起的 Gibbs 函数的增量为

$$\Delta G = A\gamma^{sl} - A\gamma^s - A\gamma^l = A(\gamma^{sl} - \gamma^s - \gamma^l), \quad (19)$$

式中 A 为液-固间的接触面。据式(14),则

$$\Delta G = A(\gamma^{sl} - \gamma^s - \gamma^l) \leq W' \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (20)$$

对于大块液体在固体表面的沾湿过程,由于系统的分散度较低,比表面积很小,界面能(即界面张力)的改变对过程方向的影响忽略不计,在给定条件下,外力(如重力)对系统所做的非体积功远远大于系统 Gibbs 函数的变化,过程自发进行。例如,不管是将与玻璃润湿性较好的水还是将与玻璃润湿性不好的汞倒入 U 型玻璃管中,由于液体比空气重,玻璃管中的气体都能被液体取代,液体对玻璃管内壁总是可以沾湿的。

然而,随着液体分散程度的提高,情况会发生变化,例如:细小的汞滴会在玻璃的表面缩成球形,与玻璃的沾湿程度降低,水滴则可以与玻璃沾湿。这是因为在这种情况下,液体的比表面很大,界面能(即界面张力)的改变对过程方向的影响不能忽略,而外力(如重力)与界面张力相比影响变小。

在高度分散的情况下,重力的影响可以忽略,如果这时也没有其他外力的作用,则环境不对系统做任何功,又由于将界面划归了系统,因此,过程只涉及界面性质的改变而没有其他变化时,系统也不对环境做任何功,则整个过程的 $W' = 0$, 因此有

$$\Delta G = A(\gamma^{sl} - \gamma^s - \gamma^l) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right), \quad (21)$$

亦即

$$\frac{\Delta G}{A} = \gamma^{sl} - \gamma^s - \gamma^l \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right). \quad (22)$$

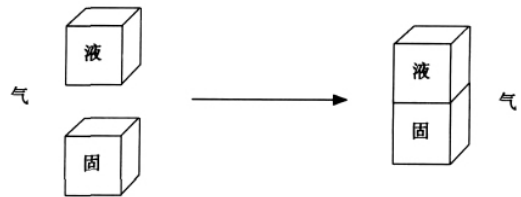


图 2 液体在固体上的沾湿过程

Fig. 2 Process of solid-liquid adhesion

3.3 铺展过程

铺展是少量液体在固体表面上自动展开,形成一层薄膜的过程,如图 3 所示。小液滴滴在固体表面展开成很薄的膜,原来的固-气界面被固-液界面取代,同时又增加了一个液-气界面,铺展前小液滴的表面积与铺展后的界面面积 A 相比可以忽略不计。

在一定温度和压力下,铺展过程 Gibbs 函数的变化为

$$\Delta G = A\gamma^{sl} + A\gamma^l - A\gamma^s = A(\gamma^{sl} + \gamma^l - \gamma^s)。 \quad (23)$$

由于液滴很小、液膜很薄,重力对过程方向的影响与界面张力相比可以忽略不计,如果过程中也没有其他外力对系统发生作用,与上述的讨论同理, $W' = 0$, 因此有

$$\Delta G = A(\gamma^{sl} + \gamma^l - \gamma^s) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right), \quad (24)$$

亦即

$$\frac{\Delta G}{A} = \gamma^{sl} + \gamma^l - \gamma^s \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)。 \quad (25)$$

由上述讨论可知,只有对于高度分散的系统的润湿过程才可以应用式(18)、式(22)和式(25)来判断过程的方向,并且应该注意到,在应用判据时,界面归系统所有。对于非高度分散的系统不能应用这些判据式。

4 热力学判据在光化学中的应用

在许多教材中,当讲到光化学反应时会提到,在光的作用下,除了可以发生 Gibbs 函数降低的反应外,还可以发生 Gibbs 函数升高的反应,并且指出这一点是光化学反应与非光化学反应的不同。但由以上讨论可知,这并不是二者根本的区别。在光化学反应中,有光的参与,根据功的定义,除热以外,系统与环境交换的能量都称为功,光能是一种功,并且是非体积功。对于非光化学反应,如果在给定条件下有功的参与,过程同样可以向 Gibbs 函数升高的方向进行。对于光化学反应,所有的教材都没有给出热力学判据,因此也不能对相关的过程进行定量说明,例如在多强的光照射下可以进行 Gibbs 函数变为多少的反应。然而,由笔者定义的自发过程及其判据式(10)可以给出准确的结论,即在光化学反应过程中,不管过程中 Gibbs 函数降低还是增高,只要满足式(10),对应的光化学过程就能发生。

5 结 语

从笔者给出的自发过程的定义出发,结合热力学第二定律,导出了判断各种过程方向的热力学判据,解决了长期以来对于有功参与、特别是有非体积功参与的过程方向无判据的问题,并将这个理论成功地应用于电化学、表面化学及光化学等较难处理的物理化学过程,为物理化学基本理论的正确使用及物理化学教学提供了理论基础。

参考文献:

- [1] 任聚杰,郭子成,杨建一. 自发过程及其判据的讨论[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010,31(1):18-21.
- [2] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2009.
- [3] 傅献彩,沈文霞,姚天杨. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2005.
- [4] 朱志昂,阮文娟. 近代物理化学(下册)[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社,2008.
- [5] 郭子成,杨建一,关忠恕. 浅谈不可逆电化学过程中的功和热[J]. 河北轻化工学院学报(Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry), 1998,19(1):25-27.
- [6] 胡 英. 物理化学(下册)[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社,1999.

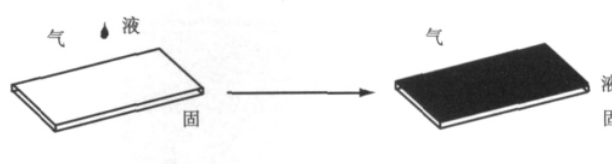


图 3 液体在固体上的铺展过程

Fig. 3 Spreading of liquid on solid surface