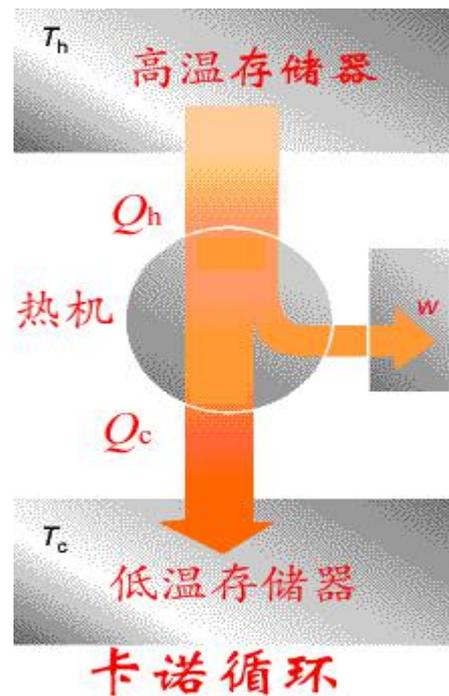
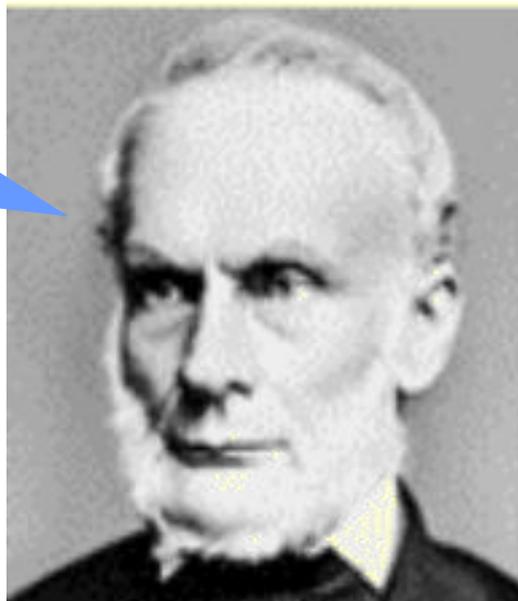


第三章 热力学第二定律

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化



The Second Law of Thermodynamics

前言

热力学第一定律：

解决化学反应中的热效应问题

简单状态变化过程

相变过程

化学变化过程

ΔU ΔH

Q W



化学反应
的热效应

赫斯定律应用
标准生成焓
标准燃烧焓
自键焓估算
基尔霍夫定律
应用

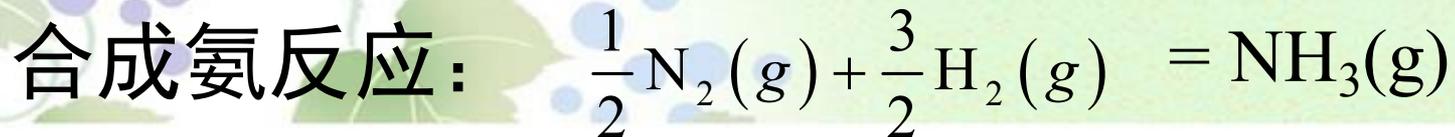
热力学第一定律只说明了当一种形式的能量转变为另一种形式的能量时，总能量是守恒的，但不能说明反应能否发生？也不能回答为什么许多并不违反热力学第一定律的变化，却未能自动发生。

20世纪末，人们探索常温、常压下石墨能否变成金刚石？



$$\Delta_r H^{\theta m} = 1.890(\text{KJ/mol})$$

随着物理化学学科的发展，经过热力学方法的计算知道，只有当压力超过大气压力15000倍，石墨可能变成金刚石。或通过热力学计算，借助耦合反应，低压下也可实现人工合成金刚石。



反应在高温高压下可以进行，但最大可能的转化率是26%左右，这是由于生产条件选择不当还是反应本质所决定的呢？

研究化学反应的可能性，即化学反应方向、限度，是热力学第一定律不能解决的问题。

因为第一定律解决的是能量守恒和转化问题，只要转换过程不违反能量守恒这个原则，第一定律是允许的。然而，实践证明，并不是任何不违背第一定律的过程都能实现。解决上述问题，需要学习和研究热力学第二定律。

热力学第二定律任务

人们希望预测
一个化学反应
能否发生？最
大转化率？

解决变化的方向性和限度问题

热力学第二定律引入了 S ， A ，和 G 状态函数，
作为特定条件下预测变化方向和限度的判据。

第二定律是实践经验的总结，它的正确性不能用逻辑证明，其结论与事实完全符合。

第三章 热力学第二定律

- 3.1 自发变化的共同特征— 不可逆性
- 3.2 变化的方向性和过程的可逆性
- 3.2 热力学第二定律
- 3.3 卡诺定理
- 3.4 熵的概念
- 3.5 克劳修斯不等式与熵增加原理
- 3.6 热力学基本方程与T-S图
- 3.7 熵变的计算

第三章 热力学第二定律

- 3.8 热力学第三定律与化学反应熵变的计算
- 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义
- 3.10 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能
- 3.11 变化的方向和平衡条件
- 3.12 ΔG 的计算
- 3.13 几个热力学函数间的关系



3.1. 自发变化的共同特征-不可逆性

自发变化：

能够自动发生的变化，即无需环境做功就能发生的变化。

非自发变化：

自发变化的逆向变化，必须消耗环境的功才能发生的变化。

不同的自发变化有着各自的判别
变化方向和限度的依据。例如：

共同
特征？

(1) 水流：高水位 $\xrightarrow{\text{方向}}$ 低水位 限度 $h_1=h_2$

(2) 气流：高压 $\xrightarrow{\text{方向}}$ 低压 限度 $p_1=p_2$

(3) 电流：高电势 $\xrightarrow{\text{方向}}$ 低电势 限度 $V_1=V_2$

(4) 热传导：高温 $\xrightarrow{\text{方向}}$ 低温。 限度 $T_1=T_2$

(5) 化学反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

自发变化的共同特征：

- (1) 具有一定的方向和限度
- (2) 具有作功的能力
- (3) 自发变化不会自动逆向进行

系统在进行自发变化时将失去一些作功能力，进行过程中可以作功，也可以不作功；而非自发变化进行时须由其他自发变化提供功，同时系统获得一定的作功能力。

如何理解？

自发过程是不可逆过程. 当体系复原时. 环境不可能同时复原, 环境留下了“功转变为热”的影响。

自发过程是不可逆过程. 当体系复原时. 环境不可能同时复原, 环境留下“功转变为热”的影响。

(1) 水流: 高水位  低水位 限度 $h_1=h_2$

(2) 气流: 高压  低压 限度 $p_1=p_2$

(3) 电流: 高电势  低电势 限度 $V_1=V_2$

(4) 热传导: 高温  低温 限度 $T_1=T_2$

(5) . 化学反应
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

环境中留下
功转变为热
的影响

关于自发变化的共同特征的讨论

只要发生了一个不加人为控制的自发过程，以后再使系统恢复原状的同时，一定会在环境留下不可消除的永久性的后果，功转变为热的的影响。因此，一切自发过程都是不可逆过程。

如同热力学第一定律，作为经验定律，它说明能量守恒是自然界的规律，第二定律也告诉人们一个实践经验的总结，一切自发过程均为不可逆过程，其逆过程不可能自动进行而不引起其他的变化。

热力学第二定律是经验定规律，它的正确性不能用逻辑证明，其结论与事实完全符合。

3.2. 热力学第二定律的经典表述 (The Second Law of Thermodynamics)

热力学第二定律为经验定律

克劳修斯 (Clausius) 的说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化。”说明热传导的不可逆性。

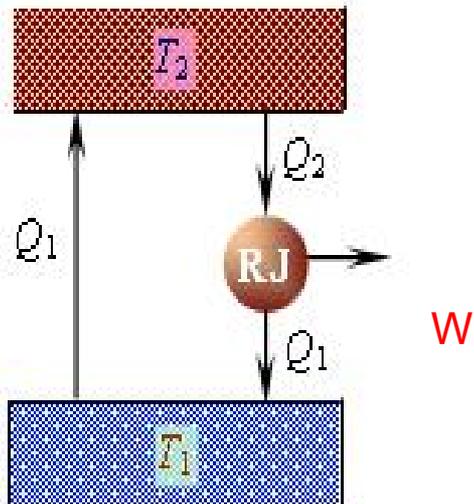
开尔文 (Kelvin) 的说法：“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其它的变化。”后来被奥斯特瓦德 (Ostward) 表述为：“第二类永动机是不可能造成的”。（第二类永动机：从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响）说明热功转换的不可逆性

证明克氏说法和开氏说法等效

两种说法都是指在不产生其他变化的情况下。不可能发生的过程。例如，**冰箱致冷和气体膨胀做功**。

意义在
哪？

反证法：



假定：热量 Q_1 可以从温度为 T_1 的低温热源自动传给温度为 T_2 高温热源。（违反克氏说法）

假定：一卡诺机在 $T_1 ; T_2$ 间工作，从高温热源吸收热量 Q_2 ，部分用于做功，部分传给低温热源 T_1 ，并使传给低温热源的热量为 Q_1 。

T_2 （高温热源）

T_1 （低温热源）

假设 Q_1 可以自动传给高温热源，则经过卡诺循环，低温热源得失的热量相等，没有变化，卡诺机从单一热源吸收的热量（ $Q_2 - Q_1$ ）全部变为功，而没有其他变化。（违反开尔文说法）

证明克氏说法和开氏说法等效，说明可以从一个自发过程的不可逆性推断另一个自发过程的不可逆性。即说明不可逆过程具有共性。

一切自发变化的方向性最终可归结为研究热功转化的问题，即通过研究热功转换问题，建立**一切自发变化方向和限度共同的判据**。

- (1) . 从“热功转换的不等价性”寻找与建立自发过程的共同判据；。因自发过程为不可逆过程，即可判断过程进行的方向。
- (2) . 从“热功转换的效率”研究“变化的限度”问题。

问题：如何去寻找能够决定一切自发变化方向和限度的共同因素，建立判断自发过程的普适判据？

卡诺循环研究热功转换关系与转换效率，因此，通过研究卡诺循环所推论可得卡诺定理，可引出**熵函数和建立普适判据-熵判据**。

3.3. 卡诺循环与卡诺定理

- (1) 从“热功转换的不等价性”寻找与建立自发过程的共同判据；因自发过程为不可逆过程，即可判断过程进行的方向。
- (2) 从“热功转换的效率”研究“变化的限度”问题

- 卡诺循环

- 卡诺定理



从卡诺循环寻找熵判据。

1. 卡诺循环 (Carnot cycle)

Carnot 循环的能量传递情况

$$\Delta U = 0$$

理想气体的热力学能不变

$$Q_h$$

热机从高温热源吸的热

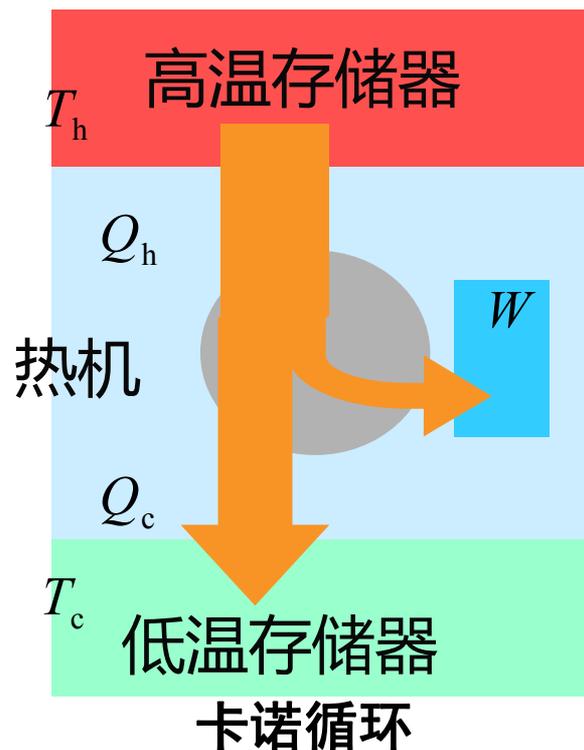
$$W$$

热机对环境做的功

$$Q_c$$

热机放给低温热源的热

$$-W = Q_h + Q_c \quad (Q_c < 0)$$

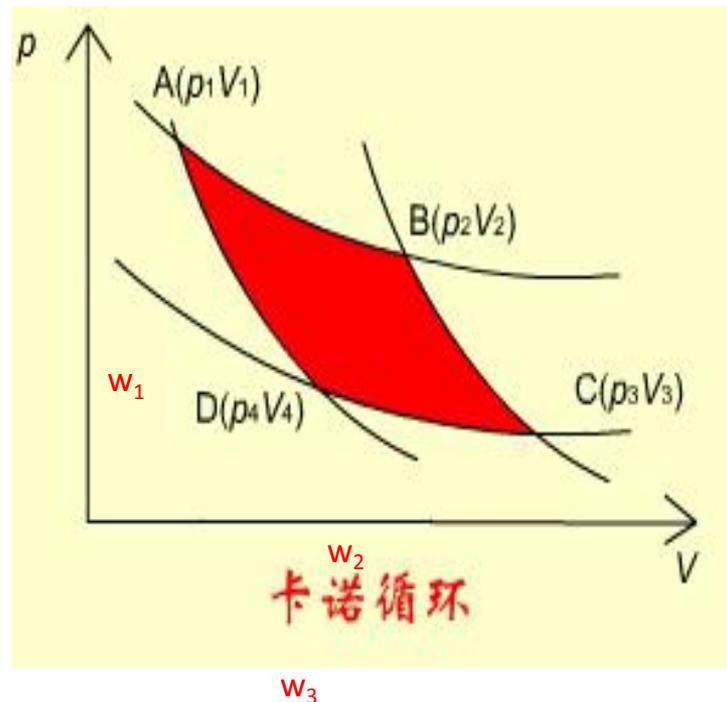


1mol 理想气体的卡诺循环在 pV 图上可以分为四步：

整个循环：
$$\Delta U = 0$$
$$Q = Q_h + Q_c$$

Q_h 是体系所吸的热，为正值， w_4

Q_c 是体系放出的热，为负值。



$$W = W_1 + W_3 \quad (W_2 \text{ 和 } W_4 \text{ 对消})$$

即ABCD曲线所围面积为热机所作的功。

2.可逆热机效率

热机效率:

热机对环境所做的功与从高温热源所吸的热之比

可逆热机效率:

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{-nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}}{-nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

或

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

热机效率总是小于1 (Q_c 小于零)

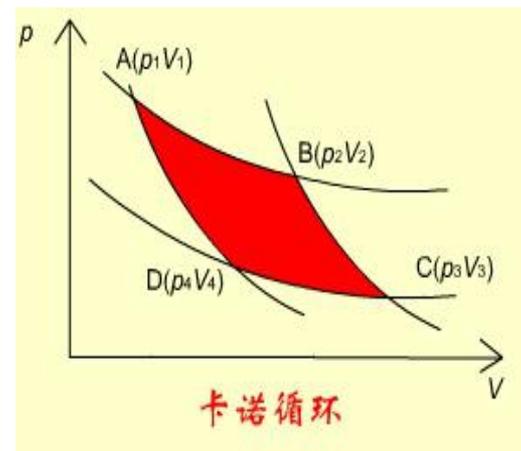
卡诺研究结论

要提高热机效率, 必须加大两个热源的温差

3. 热机效率 (efficiency of the engine)

任意热机

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} \quad (Q_c < 0)$$



可逆热机

$$\eta = \frac{nR(T_h - T_c) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\eta < 1$$

4. 卡诺定理

卡诺定理：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

卡诺定理推论：所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即与热机的工作物质无关。

卡诺定理的意义：

(1) 解决了热机效率的极限值问题 “变化的限度” 问题

(2) 引入了一个不等号 $\eta < \eta_R$ ，原则上解决了化学反应的方向问题；

如何理解？
为什么？

3.4 熵的概念

- 从卡诺循环得到的结论
- 任意可逆循环的热温商
- 熵的引出
- 熵的定义

1. 从卡诺循环得到的结论

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$1 + \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_h}{T_h}$$

或：
$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

一个可逆循环的热效应与温度之商的加和等于零符合状态函数的特征。

卡诺循环中，热效应与温度商值的加和等于零说明什么问题？

是否任意可逆循环的热温熵的加和都等于零？

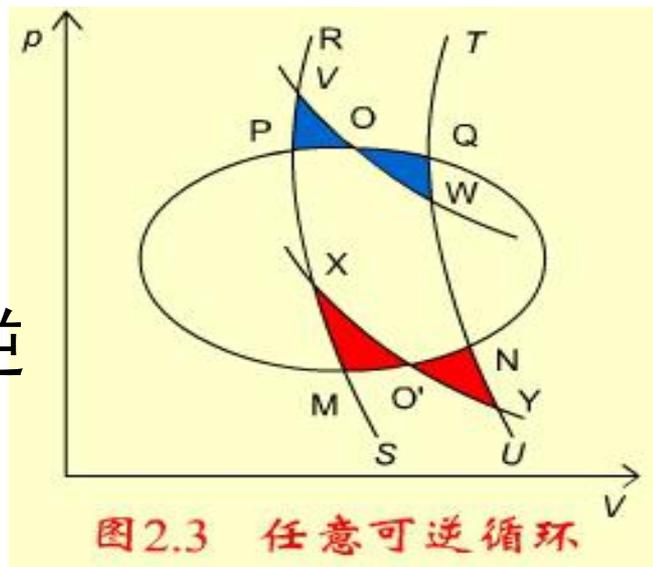
2. 任意可逆循环的热温商

证明：任意可逆循环热温商的加和等于零，即：

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \quad \text{或} \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

证明如下： (1) 在如图所示的任意可逆循环的曲线上取很靠近的PQ过程；

(2) 通过P, Q点分别作RS和TU两条可逆绝热膨胀线，



任意可逆循环的热温商

(3) 在P, Q之间通过O点作等温可逆膨胀线VW, 使两个三角形PVO和OWQ的面积相等,

这样使PQ过程与PVOWQ过程所作的功相同。

同理, 对MN过程作相同处理, 使MXO'YN折线所经过程作的功与MN过程相同。VWYX就构成了一个卡诺循环。

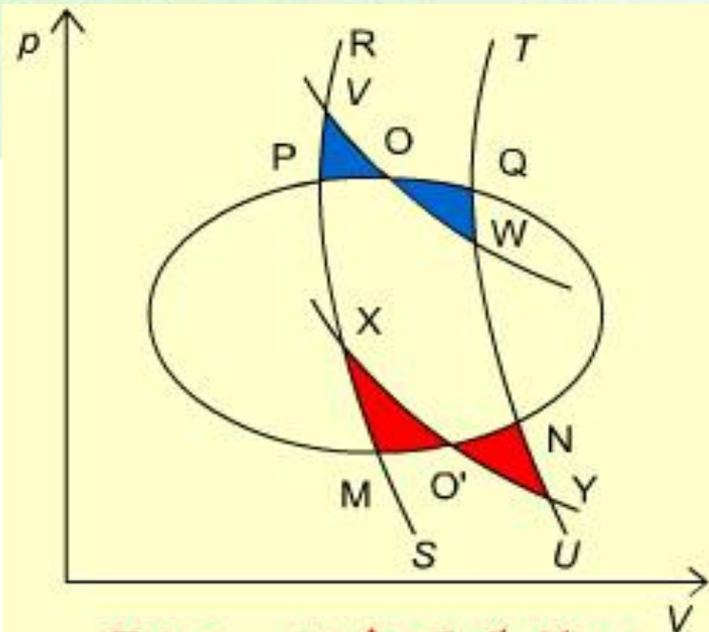
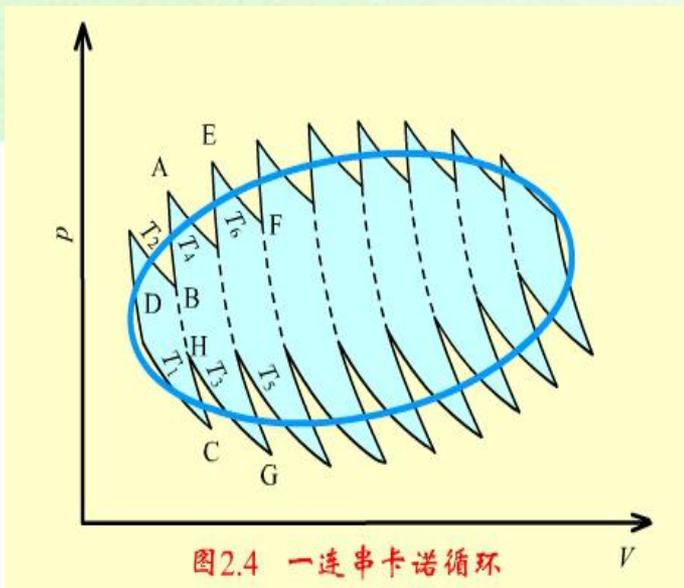


图2.3 任意可逆循环

任意可逆循环的热温商

用相同的方法把任意可逆循环分成许多首尾连接的小卡诺循环，前一个循环的可逆绝热膨胀线就是下一个循环的可逆绝热可逆压缩线，如图所示的虚线部分，这样两个过程的功恰好抵消。



任意可逆循环可看作锯齿状的折线组成的卡诺循环

从而使众多小卡诺循环的**总效应**与任意可逆循环的**封闭曲线**相当，所以**任意可逆循环的热温商的加和等于零**，或它的**环程积分等于零**。

3. 熵的引出

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

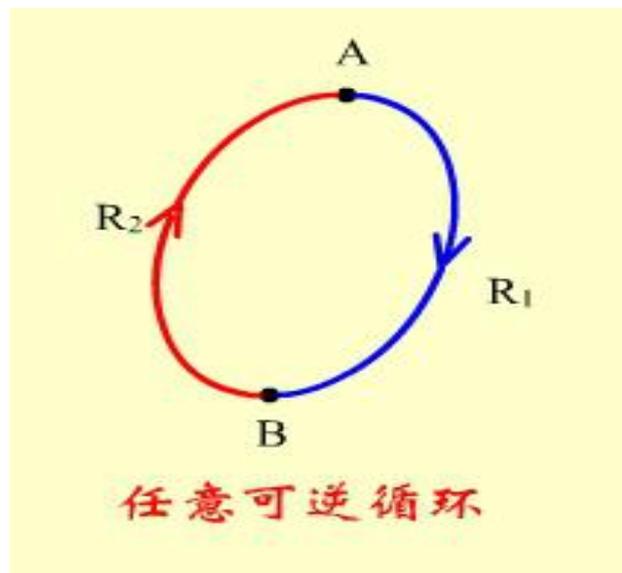
在曲线上任意取A, B两点, 把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

根据任意可逆循环热温商的公式:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = 0$$

可分成两项的加和

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2} = 0$$



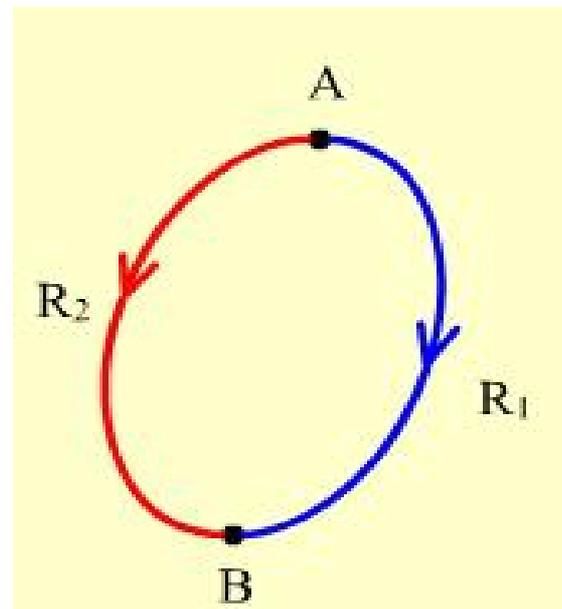
熵的引出

移项得：

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2}$$

说明任意可逆过程的热温商的值决定于始终状态，而与可逆途径无关，这个热温商具有状态函数的性质。

推导过程与
结论说明什
么问题？



任意可逆过程

4. 熵的定义

Clausius根据可逆过程的热温商值决定于始终态而与可逆过程无关这一事实定义了“熵” (entropy) 这个函数，用符号“ S ”表示，单位为： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

设始、终态A，B的熵分别为 S_A 和 S_B ，则：

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

或
$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R$$

$$\Delta S - \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0$$

对微小变化
$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

这几个熵变的计算式习惯上称为熵的定义式，即熵的变化值可用可逆过程的热温商值来衡量。

熵和熵变

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R \quad \text{对微小变化} \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

1. 体系存在一状态函数——“熵”
2. 热力学第二定律指示了熵的存在、熵的定义, 但没有确定熵的绝对值以及微观本质。
3. 体系变化过程的熵变 ΔS , 可用可逆过程热温熵之和衡量。
4. 熵是容量性质, 单位: $J \cdot K^{-1}$ 。但其值不守恒。

问题: 自发过程是不可逆过程, 不可逆过程的热温熵之和应如何衡量? 它与熵变的关系是什么?

3.5 Clausius 不等式与熵增加原理

- Clausius 不等式
- 熵增加原理
- Clausius 不等式的意义

1. 热力学第二定律的数学表达式-克劳修斯不等式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆机和一个不可逆机。

$$\text{则: } \eta_{\text{IR}} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$\eta_{\text{R}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据卡诺定理: $\eta_{\text{IR}} < \eta_{\text{R}}$

$$1 + \frac{Q_c}{Q_h} < 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} < 0$$

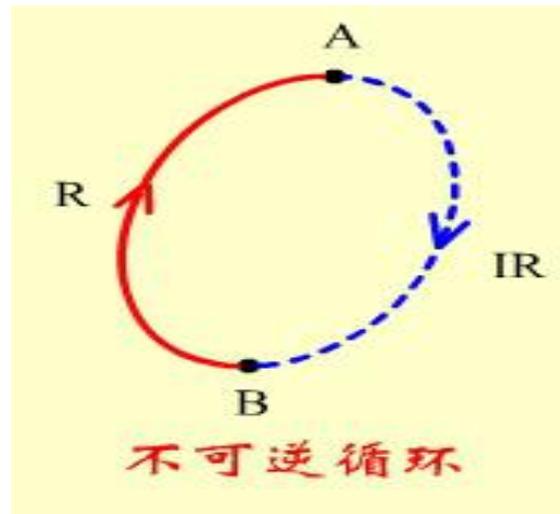
推广为与多个热源接触的任意不可逆过程得:

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{IR}} < 0$$

不可逆热机热温熵之和小于零

克劳修斯不等式的推导

设有一个循环， $A \rightarrow B$ 为不可逆过程， $B \rightarrow A$ 为可逆过程，整个循环为不可逆循环。



则有
$$\left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}} < 0$$

$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}} = S_A - S_B \quad S_B - S_A > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B}$$

或

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} > 0$$

如 $A \rightarrow B$ 为可逆过程
$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}, A \rightarrow B} = 0$$

将两式合并得 Clausius 不等式：

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

Clausius
不等式的
意义？

Clausius 不等式的推导

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

可逆过程的热温熵之和等于熵变；
不可逆过程的热温熵之和小于体系的熵变

δQ 是实际过程的热效应， T 是环境温度。若是不可逆过程，用“ $>$ ”号，可逆过程用“ $=$ ”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化：
$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

或
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为 Clausius 不等式，也可作为热力学第二定律的数学表达式。

Clausius 不等式判据

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

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

“>” 号为不可逆过程

“=” 号为可逆过程

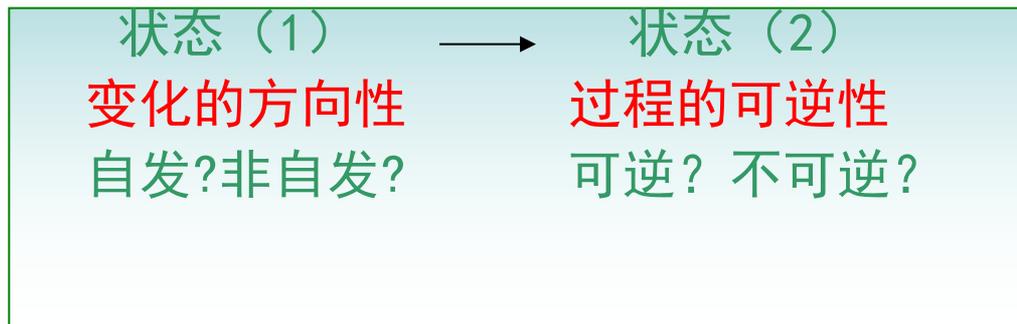
$$dS < \frac{\delta Q}{T}$$

违反热力学第二定律,
不能实现的过程

不可逆过程一定是自发的, 而自发过程一定是不可逆的?

Clausius 不等式判据, 已突破热功转换的范围, 概括了一切不违反热力学第二定律, 有可能发生的过程的特征, 可用于判断过程的可逆性。

2.关于变化的方向性和过程的可逆性的讨论

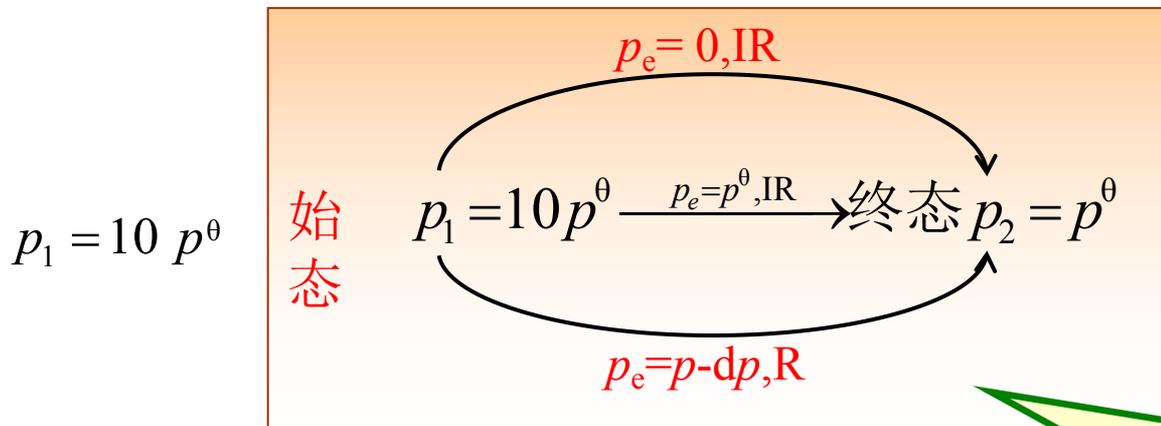


变化是否自发取决于系统的始、终两态；
过程的可逆与否取决于对过程的具体安排。
两者间并无必然的联系。

不论是自发或非自发变化，都可以可逆进行或不可逆进行。

变化的方向性和过程的可逆性

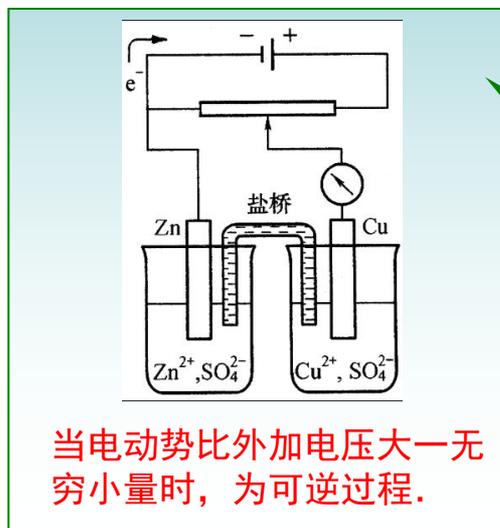
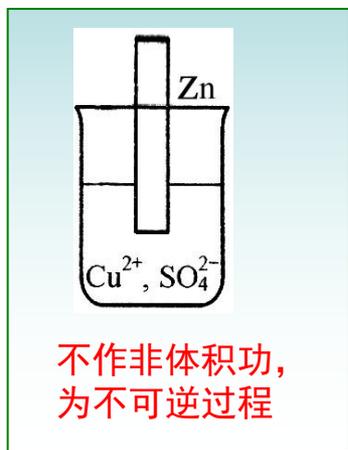
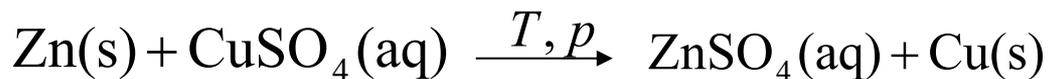
例如, 某一温度下的气体由始态 ($p_1 = 10 p^\theta$) 膨胀至终态 ($p_2 = p^\theta$) 为自发变化。可以安排成可逆过程或不可逆过程完成这一变化。



自发过程可以以可逆或不可逆方式完成

变化的方向性和过程的可逆性

又如自发反应



自发过程可以以可逆或不可逆方式完成

以过程的可逆性不能说明过程的自发性。如何判定自发过程方向？

小结: Clausius 不等式过程方向判据

1. 卡诺循环 \longrightarrow 任意可逆循环 \longrightarrow 可逆过程

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

2. 不可逆热机循环 \longrightarrow 任意不可逆循环 \longrightarrow 不可逆过程

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} < 0$$

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{IR} < 0$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

通过Clausius 不等号以及熵变与热温熵的关系来总结过程和判别过程的可逆性.

Clausius 不等式判据

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

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

“>” 号为不可逆过程

“=” 号为可逆过程

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

违反热力学第二定律, 不能实现的过程

Clausius 不等式判据, 已突破热功转换的范围, 概括了一切不违反热力学第二定律, 有可能发生的过程的特征, 是过程方向、限度的共同判根据.

3. 绝热过程与熵增加原理

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

对于绝热体系， $\delta Q = 0$ ，所以Clausius 不等式为

$$dS \geq 0$$

等号表示绝热可逆过程，不等号表示绝热不可逆过程。

熵增加原理可表述为：**在绝热条件下，趋向于平衡的过程使体系的熵增加。**或者说**在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程**

在绝热封闭系统中发生一个依靠环境对体系做功的非自发过程，系统的熵值也是增加的。

4. 孤立体系与熵增原理

如果是一个孤立体系，环境与体系间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：**一个孤立体系的熵永不减少**。这是熵增原理的另一个说法。

$$dS_{\text{iso}} \geq 0$$

“>” 号为不可逆自发过程

“=” 号为处于平衡状态

如何得到
孤立系统的
熵变？

孤立系统发生不可逆变化，
则必定是自发的。

5. 孤立体系的熵变与作用

把与体系密切相关的环境也包括在一起，用来判断过程的自发性，即：

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为可逆过程

用孤立体系的熵变判断过程的自发性
需要求取体系熵变与环境的熵变

6. Clausius 不等式判据与熵增加原理 ΔS_{iso} 判据的比较

Clausius 不等式引进的不等号，在热力学上可以作为变化方向与限度的判据。

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

“>” 号为不可逆过程
“=” 号为可逆过程

$$dS_{iso} \geq 0$$

“>” 号为自发过程
“=” 号为处于平衡状态

隔离体系中一旦发生一个不可逆过程，则一定是自发过程。

如何求取
体系熵变
与环境的
熵变？

3.6 熵变的计算

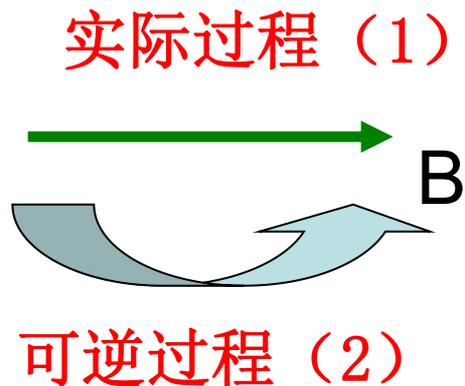
熵变的计算与熵判据应用

简单物理状态变化的熵变 A

相变化过程熵变

化学变化过程熵变

环境的熵变



1. 通过设计可逆途径计算 $\Delta S_{A \rightarrow B}$

2. 计算实际过程 $(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i})_{IR}$

3. 比较、判断

每周进入砺儒云课堂学习与讨论的时间

• 投票选项

- 每天都会进入云课堂浏览或学习 3
- 每周3-4次进入云课堂学习 11
- 每周1-2次 15
- 不定时，想进就进入课堂浏览或学习 26
- 基本不进入，交作业时才进入 11

66人

本周已学习熵的概念以及热力学第二定律的数学表达式-克劳修斯不等式，了解克劳修斯不等式可用于判定过程的可逆性；根据孤立体系的熵增原理，通过计算孤立体系的熵变，可判定过程的自发性，进而确定变化过程的方向。

因此，理解和掌握熵变的计算很重要。《热力学第一定律》中对热的求算方法、可逆过程设计的掌握，将影响“热力学第二定律”中对于熵计算方法的学习。

此简单问卷，用于了解通过预习与自主学习，学生对熵变计算的掌握情况

预习与学习中，你认为在各种不同的变化过程中，最难理解与掌握的熵变计算过程有那些？难以理解的原因是什么？（77人）

- | | |
|-------------------------------------|-----|
| 1.简单状态变化过程的熵变计算 | 1% |
| 2.可逆相变过程的熵变计算 | 9% |
| 3.不可逆相变过程的熵变计算 | 13% |
| 4.等温等压下化学反应熵变的计算 | 5% |
| 5.环境熵变的计算 | 16% |
| 6.混合过程与其他变温过程的熵变计算 | 21% |
| 7.难掌握的原因是因为中各种过程“热”的计算还比较混乱。 | 14% |
| 8.难理解或掌握的原因是因为不知道如何将过程设计成可逆过程，以求熵变。 | 19% |
| 9.其它 | 1% |

一. 简单状态变化过程的熵变

因为

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

熵变必须设计为可逆过程
进行计算

1. 等温过程

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = \frac{Q_R}{T}$$

对理想气体，因 $\Delta U = 0$ 则 $Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例1：1mol理想气体在等温下通过：(1)可逆膨胀，(2)真空膨胀，体积增加到10倍，分别求其熵变。

解：(1) 可逆膨胀

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{体系}) &= \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{-W_{\max}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln 10 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) = 0$$

(1) 过程为可逆过程。

为什么环境的熵变等于-19.14J/K?

(2) 真空膨胀

熵是状态函数，始终态相同，体系熵变也相同，所以：

$$\Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

但环境没有熵变， $\Delta S(\text{环境})=0$ 则：

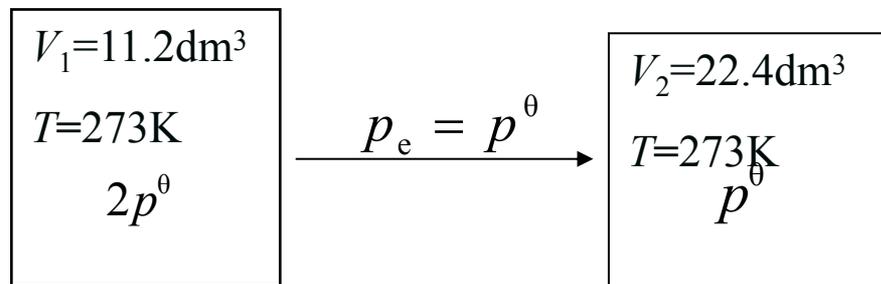
$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

结论： (2) 过程为不可逆自发过程

[例题2]

将 $2p^\theta$ 、 11.2dm^3 的 1mol 理想气体，在 273K 、
下膨胀至 p^θ 、 22.4dm^3 。判断此过程是否可逆？

解：此过程表示为：



这是一个
什么
过程？

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = \frac{Q_R}{T} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 8.314 \ln \frac{22.4}{11.2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$


$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{环境}} &= -\frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = -\frac{p_e(V_2 - V_1)}{T} \\ &= -p^\theta \left(\frac{R}{p^\theta} - \frac{R}{2p^\theta} \right) = -\frac{R}{2} = -4.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{总}} &= \Delta S + \Delta S_{\text{环境}} = (5.76 - 4.16) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

因 $\Delta S_{\text{总}} > 0$ ，所以此过程为不可逆过程。

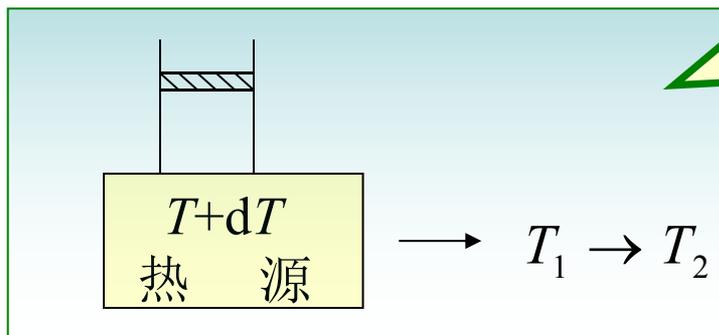
[思考题] 若用外压 $p_e = 2p^\theta$ 将系统压缩回到始态，计算上述各量。

简单状态变化过程熵变的计算

保持压力恒定，需要变温加热

2 等压过程

$$p = p_e$$



因可逆加热，故需变温热源。此过程等压，且

$$\delta W' = 0, \text{ 则 } \delta Q_R = \delta Q_p = dH = nC_{p,m} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

若 $C_{p,m}$ = 常数，则

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等压过程的熵变计算例题

[例题] $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = (25.89 + 33.00 \times 10^{-3} T - 30.4 \times 10^{-7} T^2)$
 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 求 1 mol NH_3 在恒压下由 25°C 加热到 125°C 的 ΔS 。

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT \\ &= \int_{298.2\text{K}}^{398.2\text{K}} (25.89/T + 33.00 \times 10^{-3} - 30.4 \times 10^{-7} T) dT \\ &= 10.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

简单状态变化过程熵变的计算

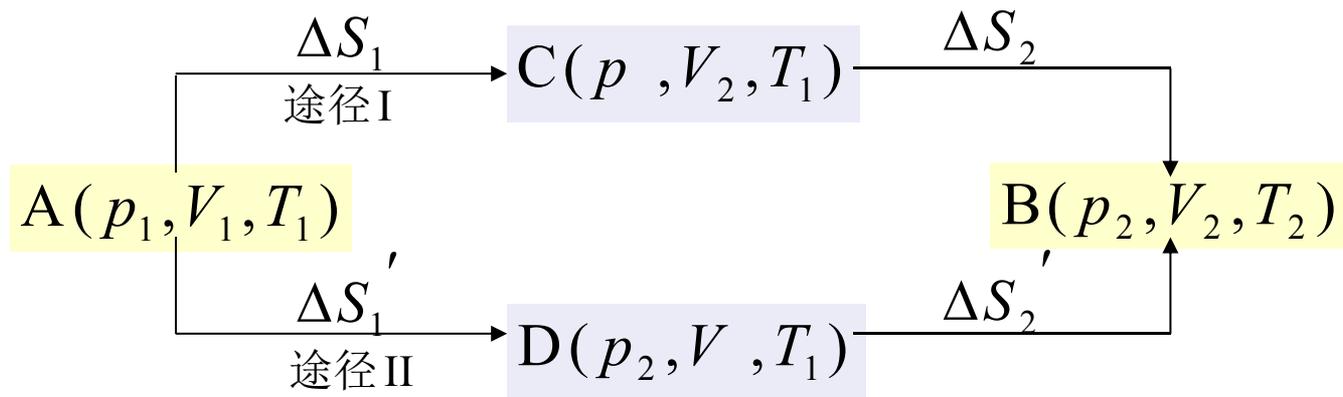
3. 恒容过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT$$

若 $C_{V,m}$ = 常数，则

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4. 理想气体任意状态变化过程



途径 I

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

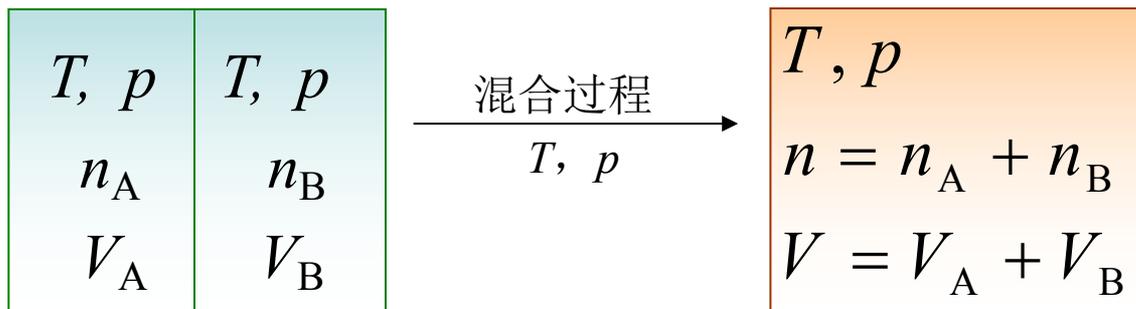
途径 II

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

[思考题] 如何证明上两式相等？

提示：利用 $pV = nRT$ ，证明上两式相等。

5. 理想气体的等温等压混合过程:



对组分A而言，混合过程相当于等温膨胀 ($V_A \rightarrow V$) 则熵变为

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A} = -n_A R \ln x_A$$

同理对组分B而言，熵变为

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B} = -n_B R \ln x_B$$

混合过程系统的熵变

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_A + \Delta S_B = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

因混合过程 $Q=0$ ，所以 $\Delta S_{\text{环境}} = 0$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta_{\text{mix}} S + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

因系统属隔离系统，所以该过程是一个自发的不可逆过程。

对于多种理想气体的等温等压混合过程，混合熵变为

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

[思考题] 等温等容下，多种组分理想气体的混合熵如何？

例4：在273 K时，将一个 22.4 dm^3 的盒子用隔板一分为二，一边放 $0.5 \text{ mol O}_2(\text{g})$ ，另一边放 $0.5 \text{ mol N}_2(\text{g})$ 。

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法1：

$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5 R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta S(\text{N}_2) = 0.5 R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = R \ln \frac{22.4}{12.2} = R \ln 2$$

解法2:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} S &= -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \\ &= -R \left[n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right] \\ &= -R \ln \frac{1}{2} \\ &= R \ln 2\end{aligned}$$

二. 相变过程熵变计算

1. 可逆相变

可逆相变即是在平衡温度和压力下的相变。由于过程是等温等压可逆（且无其他功），则

$$Q_p = \Delta H = Q_R$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

环境的熵变？

[例题] 计算1mol冰在273K, p^θ 下熔化为水的熵变。

已知冰的熔化焓为6004J·mol⁻¹。

解：

$$\Delta_{\text{fus}} S_m = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T} = \frac{6004}{273} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

相变化过程熵变计算

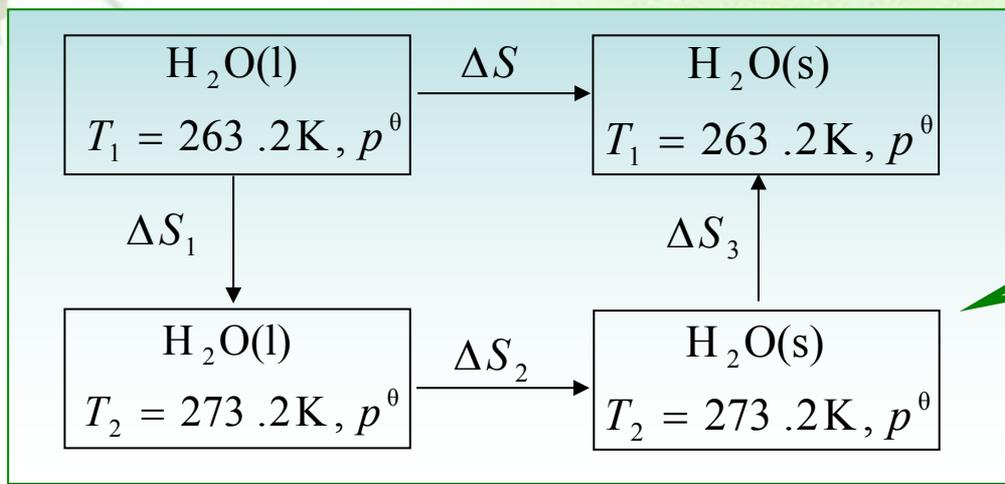
2. 不可逆相变

即非平衡温度和压力下的相变，设计可逆途径。

[例题] 263.2K和1mol的过冷水凝固为冰，求过程中的 ΔS 、 $\Delta S_{\text{热}}$ 及 $\Delta S_{\text{总}}$ 。已知

$$C_{p,m}(l) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(s) = 36.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



热力学第一定律的学习中是否设计过这个途径？

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(\text{l})}{T} dT = nC_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 \times 75.3 \ln \frac{273.2}{263.2} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.81 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta}{T_2} = -\frac{600.4}{273.2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -21.98 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{p,m}(\text{s})}{T} dT = nC_{p,m}(\text{s}) \ln \frac{T_1}{T_2} = \left(1 \times 36.8 \ln \frac{263.2}{273.2} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.37 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (2.81 - 21.98 - 1.37) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.54 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

相变化过程熵变计算例题

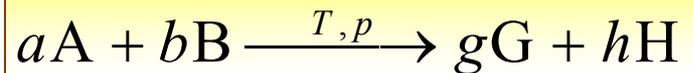
因冰在 263.2 K 时的熔化焓为 $5619 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以，热源的熵变为

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{5619}{263.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环境}} = (-20.54 + 21.35) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以此过程是一个自发的不可逆过程。

三. 等温等压下的化学反应熵变计算



1. 设计可逆电池

$$T, p, W' = 0 \text{ 时: } \Delta_r U_m = Q_p - p_e \Delta_r V_m$$

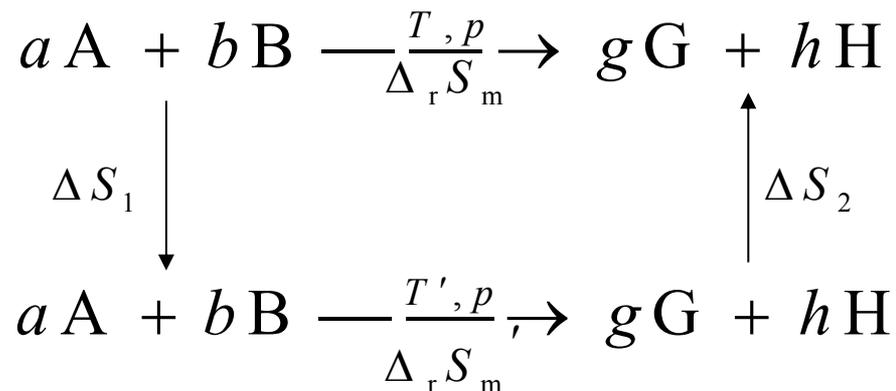
$$T, p, W_R' \neq 0 \text{ 时: } \Delta_r U_m = Q_R - p_e \Delta_r V_m + W_R'$$

$$Q_R = Q_p - W_R'$$

$$\Delta_r S_m = \frac{Q_R}{T} = \frac{1}{T} (Q_p - W_R')$$

为什么?

2、由已知温度下的熵变求得



$$\begin{aligned} \Delta_r S_m &= \Delta S_1 + \Delta_r S'_m + \Delta S_2 \\ &= \int_T^{T'} \frac{aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)}{T} dT + \Delta_r S'_m + \int_{T'}^T \frac{gC_{p,m}(G) + hC_{p,m}(H)}{T} dT \\ &= \Delta_r S'_m + \int_{T'}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \end{aligned}$$

若在 T 和 T' 之间出现相变时，应分段计算 ΔS_1 和 ΔS_2 ，并考虑其中的相变熵。

化学反应熵变计算例题

[例题] 在298K和 p^θ 下反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

放热 $285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若反应在可逆电池中进行，
则放热 $48.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta S_{\text{环境}}$ 及 $\Delta S_{\text{总}}$ 。

解：

$$Q_p = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$Q_R = -48.65 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m = \frac{Q_R}{T} = \frac{-48.62 \times 10^3}{298.2}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -163.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

化学反应熵变计算例题

反应系统不可逆放热285.83kJ，但对于无限大热源而言是可逆地吸热285.83kJ。所以

$$\Delta S_{\text{环境}} = -\frac{Q_p}{T} = \frac{285.83 \times 10^3}{298.2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 958.52 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{总}} &= \Delta_r S_m + \Delta S_{\text{环境}} = (-163.15 + 958.52) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 795.37 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{总}} > 0$, 说明此过程是不可逆过程。

四. 其它变温过程的熵变

1. 没有相变的两个恒温热源之间的热传导

$$\Delta S = \Delta S(T_1) + \Delta S(T_2) \quad \Delta S = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2. 没有相变的两个变温物体之间的热传导，首先要 求出终态温度 T

$$T = \frac{(C_1 T_1 + C_2 T_2)}{C_1 + C_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$$

依据能量
守恒
吸热=放热

五. 环境的熵变计算

(1)任何可逆变化时环境的熵变

$$dS(\text{环}) = \delta Q_{\text{R}}(\text{环}) / T(\text{环})$$

(2)体系的热效应可能是不可逆的，但由于环境很大，对环境可看作是可逆热效应

$$dS(\text{环}) = -\delta Q(\text{体系}) / T(\text{环})$$

六. 关于熵变计算

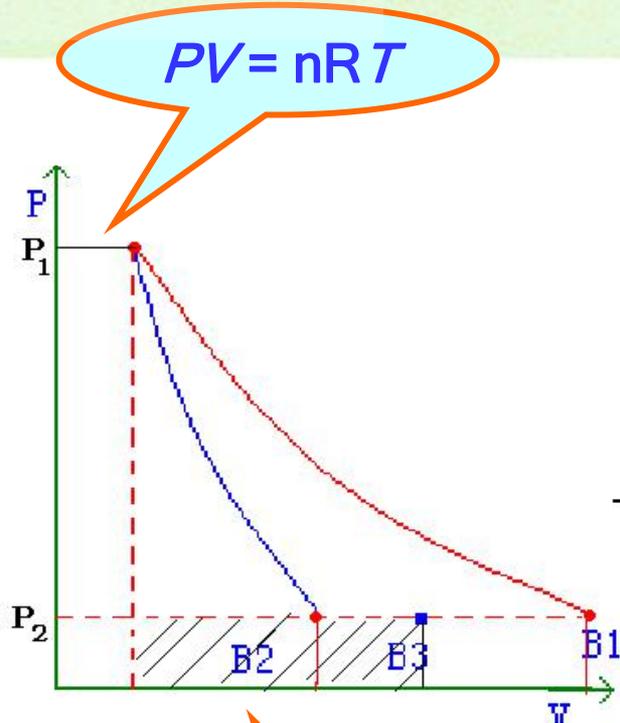
[总结]：本节计算熵变都是在始终态之间**设计一可逆过程**，通过计算热温商之和 $\int \frac{\delta Q_R}{T}$ 得到系统的熵变 ΔS 。

由于熵是状态函数，其改变值与途径无关，若系统从同一始态出发经不可逆过程到达同一终态，则其 ΔS 可利用可逆过程公式直接得到结果。而 $\Delta S_{\text{环境}}$ 的计算应根据实际过程求算环境的 $\int \frac{\delta Q_{\text{环境}}}{T}$ 。

3.8 T-S图及其应用

P-V图

从图中可以表述
简单系统的状态
始态和终态的状态，
从始态到终态所经历的过程
过程中做功的大小，
不能表示系统所吸收的热。



从图中可获取什么信息？

T-S图及其应用

T-S图 ——以 T 为纵坐标、 S 为横坐标所作的表示热力学过程的图称为 $T-S$ 图，或称为温-熵图。

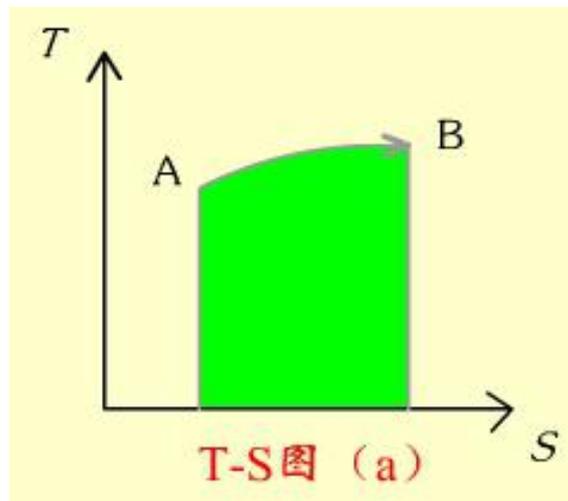
T-S图的用处：

(1) 计算过程的热效应

体系从状态A到状态B, 在 $T-S$ 图上曲线AB下的面积就等于体系在该过程中的热效应，一目了然。

$$Q_R = \int TdS$$

T-S 图可以表示系统所吸收的热， $Q_R = \int TdS$ 适合于等温过程，非等温过程。

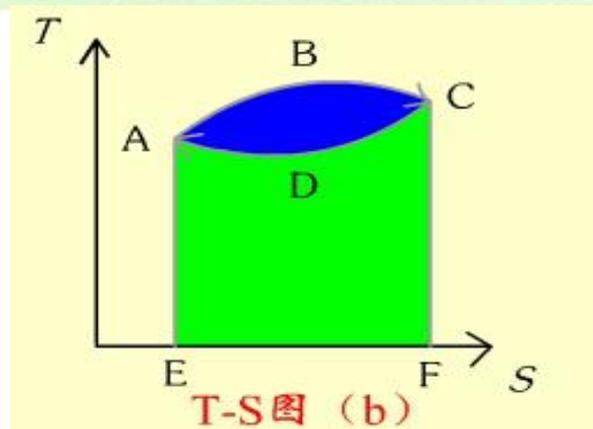


(2) 计算热机循环时所做的功

$$Q_R = \int TdS$$

图中ABCD表示任一可逆循环。
ABC是吸热过程，所吸之热等于ABC曲线下的面积；

CDA是放热过程，所放之热等于CDA曲线下的面积。



根据卡诺循环做功分析可知：热机所作的功W为闭合曲线ABCD所围的面积。

因为，根据 热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$
循环过程， $\Delta U = 0$ $Q = W$

(3) 计算热机循环时的效率

循环热机的效率 = $\frac{\text{ABCD的面积}}{\text{ABC曲线下的面积}}$

小结：T-S图及其应用

(1) **T-S图**既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。 **$p-V$ 图只能显示所作的功。**

(2) **T-S图**既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；**而根据热容计算热效应不适用于等温过程。**

$$Q_R = \int TdS \quad (\text{可用于任何可逆过程})$$

$$Q = \int CdT \quad (\text{不能用于等温过程})$$

作业(1)



1、 3、 6、 8、 10