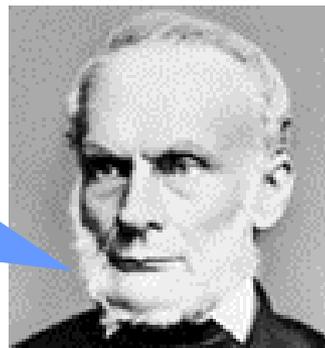


# 热力学第二定律

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

# 热力学第一定律总结

**热力学第一定律：**解决变化过程中的能量转化问题

简单状态变化过程

相变过程

化学变化过程

$U$   $H$   $Q$   $W$



化学化学反应  
的热效应

赫斯定律应用  
标准生成焓  
标准燃烧焓  
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。例如

(1) 

气体	真空
----	----

 低压 → 高压

(2) 

高温	低温
----	----

 低温 → 高温

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

# 自发变化

人们发现自然界中的**所有自发过程都具有确定的方向和限度**。如：

(1) 水流：高水位  $\longrightarrow$  低水位。限度  $h_1 = h_2$

(2) 气流：高压  $\longrightarrow$  低压。限度  $p_1 = p_2$

(3) 电流：高电势  $\longrightarrow$  低电势。限度  $V_1 = V_2$

(4) 热传导：高温  $\longrightarrow$  低温。限度  $T_1 = T_2$

(5) 浓度不等的溶液混合均匀；

(6) 锌片与硫酸铜的置换反应等，

- 发现：
- 1、自发过程都具有明确的方向和限度；
- 2、自发过程都具有不可逆性的共同特征。
- 能否找到一个共同的判据，适用于任何简单的、复杂的变化过程的方向和限度的判断？？
- 这就是人类经验总结出的伟大的热二律：热功转换的不可逆性。

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化——Clausius

- 不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他的变化——kelvin

热力学第二定律任务：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的方向和限度的判据。

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。

## § 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性

**自发变化** 某种变化有自动发生的趋势，一旦发生就无需借助外力，可自动进行，这种变化称为自发变化。

**自发变化的共同特征——不可逆性** 任何自发变化的逆过程是不能自动进行的。

它们的逆过程都不能自动进行。当借助外力，系统恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响。

## 3.1 自发变化的共同特征

### 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。

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，同时获得一定的作功能。

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，留下“功转变为热”的影响。因此，可从“热功转换的不等价性”概括不可逆过程。从热功转换的效率关注“变化的限度”问题。

## § 3.2 热力学第二定律

Clausius 的说法：

“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化”

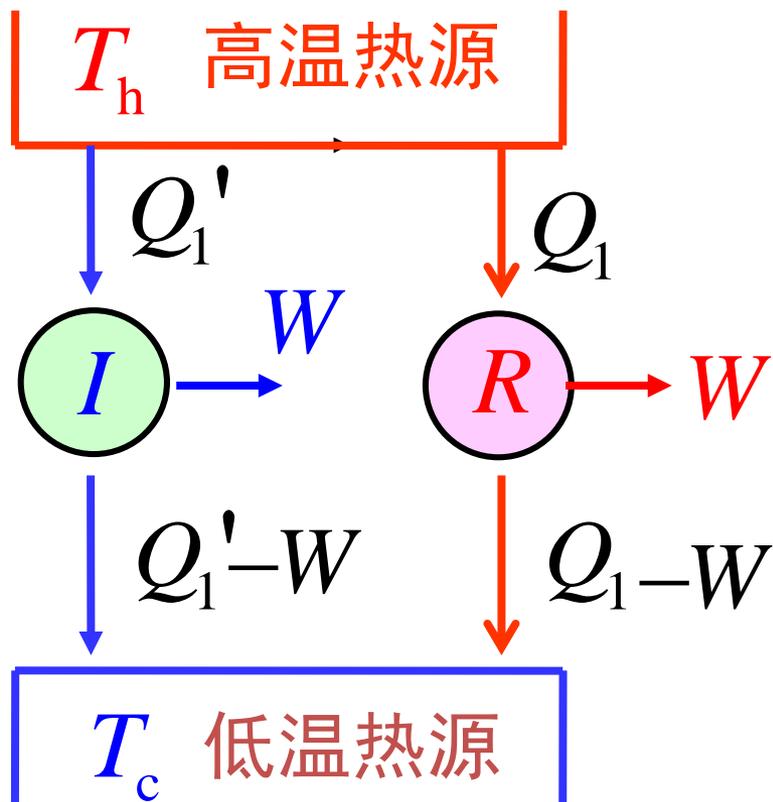
Kelvin 的说法：

“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他的变化”

后来被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。

## § 3.3 Carnot定理



(a)

$$W = W$$

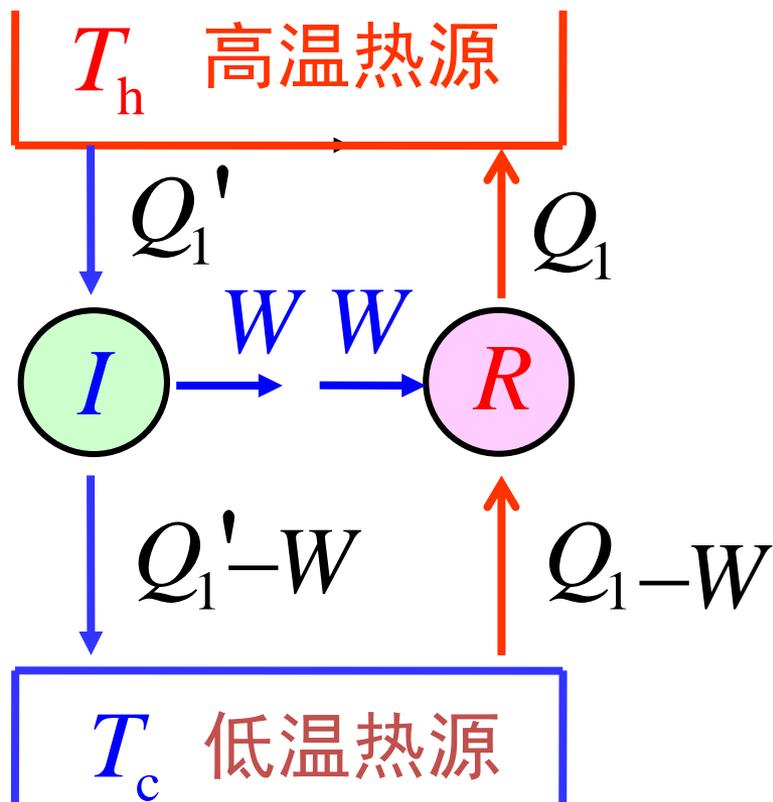
$$\eta_I = \frac{W}{Q_1'} \quad \eta_R = \frac{W}{Q_1}$$

假设

$$\eta_I > \eta_R \quad \frac{W}{Q_1'} > \frac{W}{Q_1}$$

$$Q_1 > Q_1'$$

## § 3.3 Carnot定理



(b)

从低温热源吸热

$$(Q_1 - W) - (Q_1' - W) = (Q_1 - Q_1') > 0$$

高温热源得到热

$$(Q_1 - Q_1')$$

这违反了Clausius说法，只有

$$\eta_I \leq \eta_R$$

## § 3.3 Carnot定理

### Carnot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。

### Carnot定理推论：

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

### Carnot定理的意义：

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

(2) 原则上解决了热机效率的极限值问题。

## § 3.4 熵的概念

从Carnot循环得到的结论：

即Carnot循环中，热效应与温度商值的加和等于零。

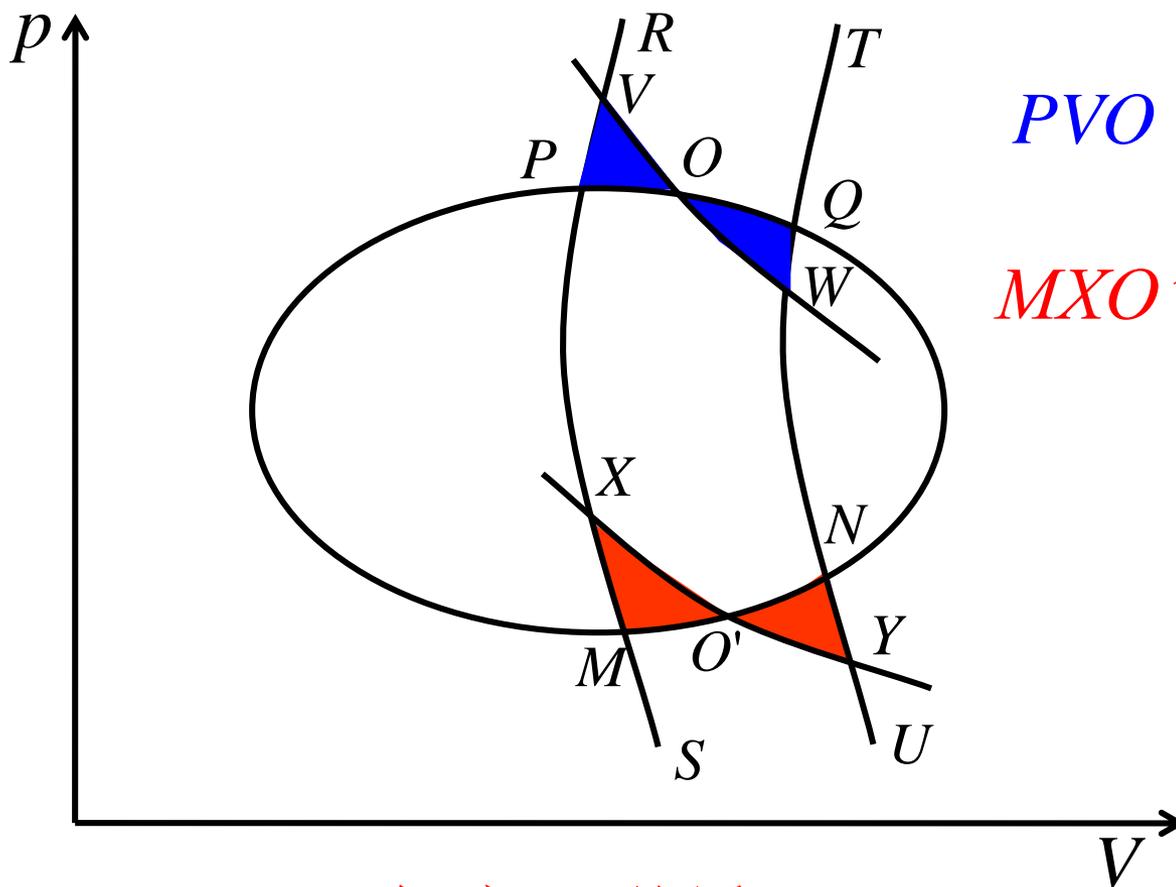
$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

对于任意的可逆循环，都可以分解为若干个小Carnot循环。

先以*P*, *Q*两点为例

# 任意可逆循环的热温商

对于任意的可逆循环，都可以分解为若干个小Carnot循环。先以  $P, Q$  两点为例：



$$PVO = OWQ$$

$$MXO' = O'YN$$

任意可逆循环

证明如下：

(1) 在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，

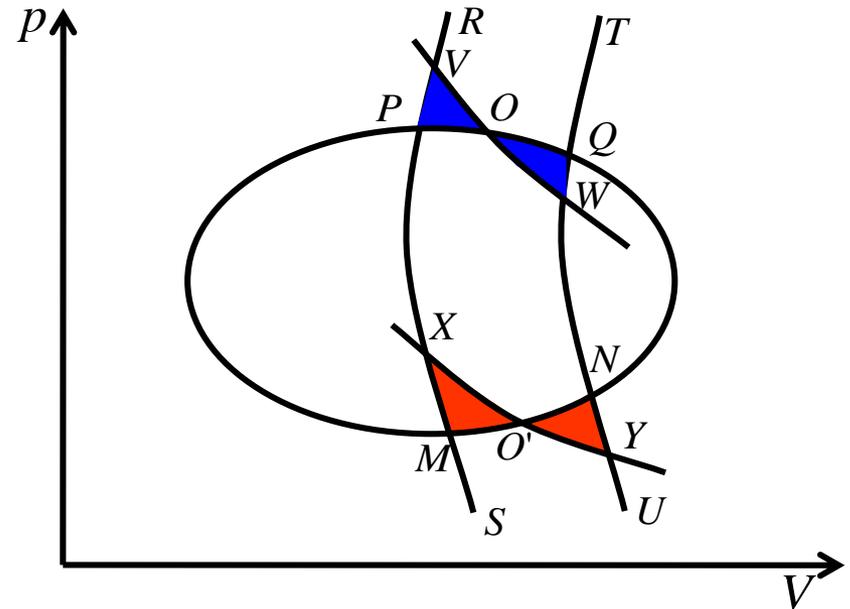
(3) 在 $P$ ， $Q$ 之间通过 $O$ 点作等温可逆膨胀线 $VW$

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 $MXO'YN$ 折线所经过程做功与 $MN$ 过程相同。

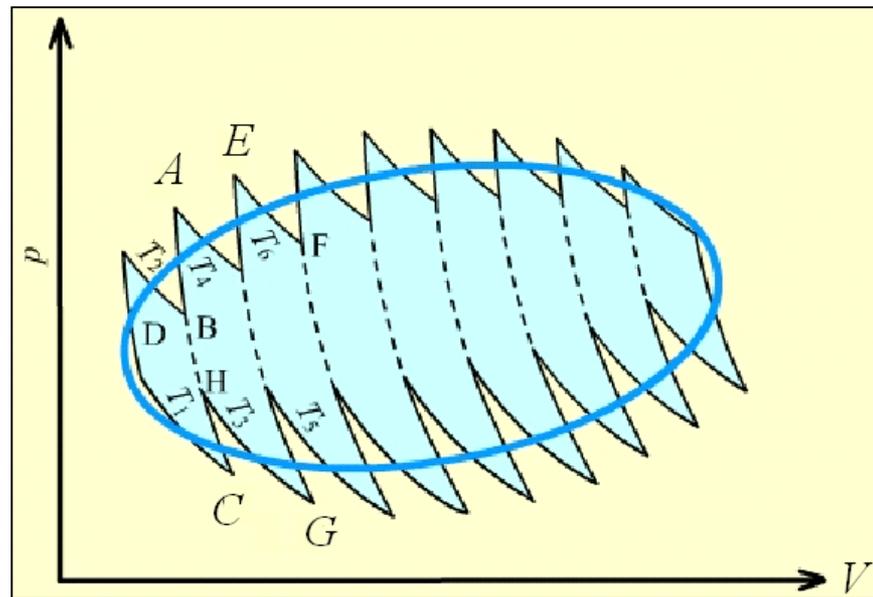
$VWYX$ 就构成了一个Carnot循环。



任意可逆循环

# 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

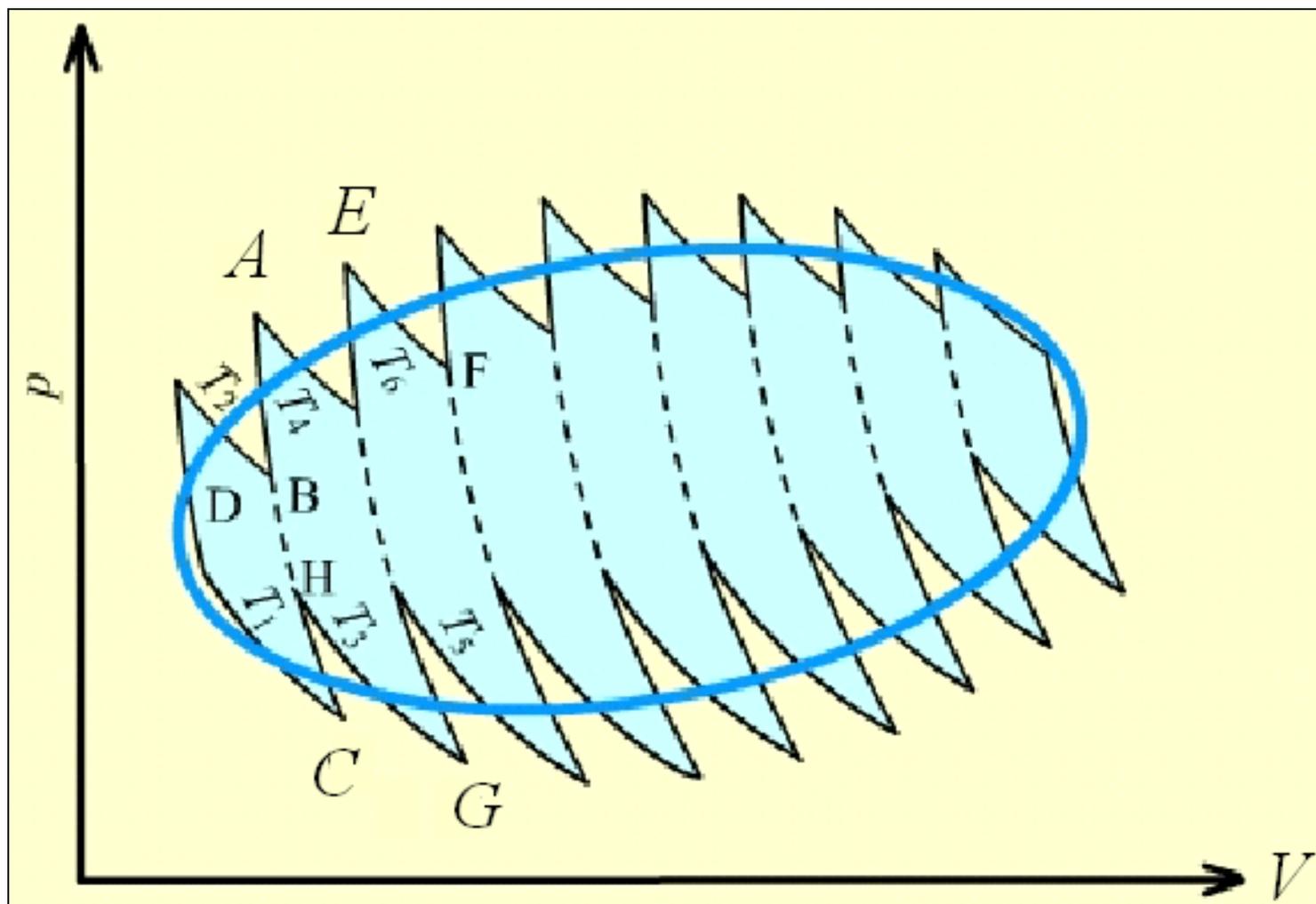
前一循环的等温可逆膨胀线就是下一循环的绝热可逆压缩线(如图所示的虚线部分)，这样两个绝热过程的功恰好抵消。



从而使众多小Carnot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。

# 任意可逆循环分为小Carnot循环



## 任意可逆循环分为小Carnot循环

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0 \quad \frac{\delta Q_4}{T_4} + \frac{\delta Q_3}{T_3} = 0$$

$$\frac{\delta Q_6}{T_6} + \frac{\delta Q_5}{T_5} = 0 \quad \dots$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} + \dots = 0$$

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

## 任意可逆过程的热温商有什么特点？

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

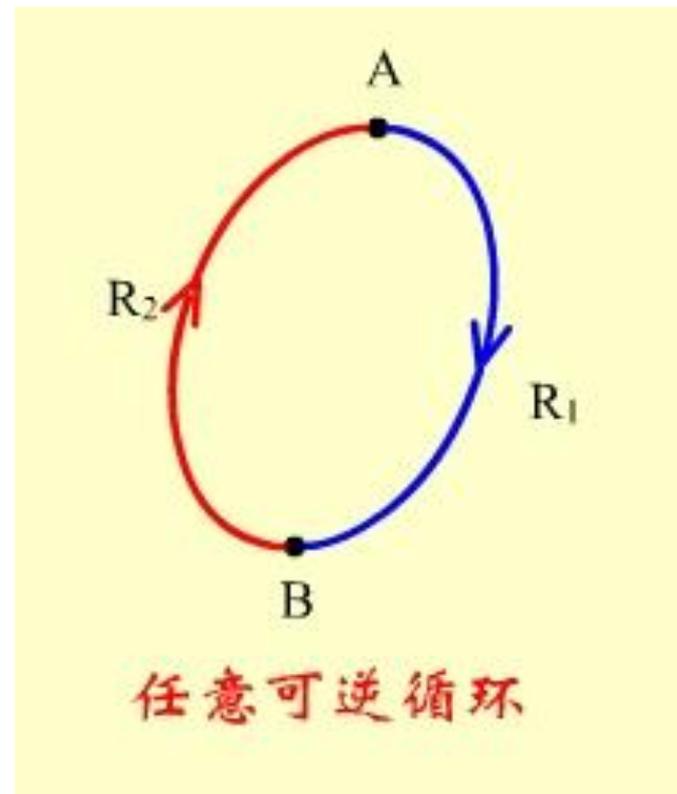
在曲线上任意取A，B两点，把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

根据任意可逆循环热温商的公式：

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

将上式分成两项的加和

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



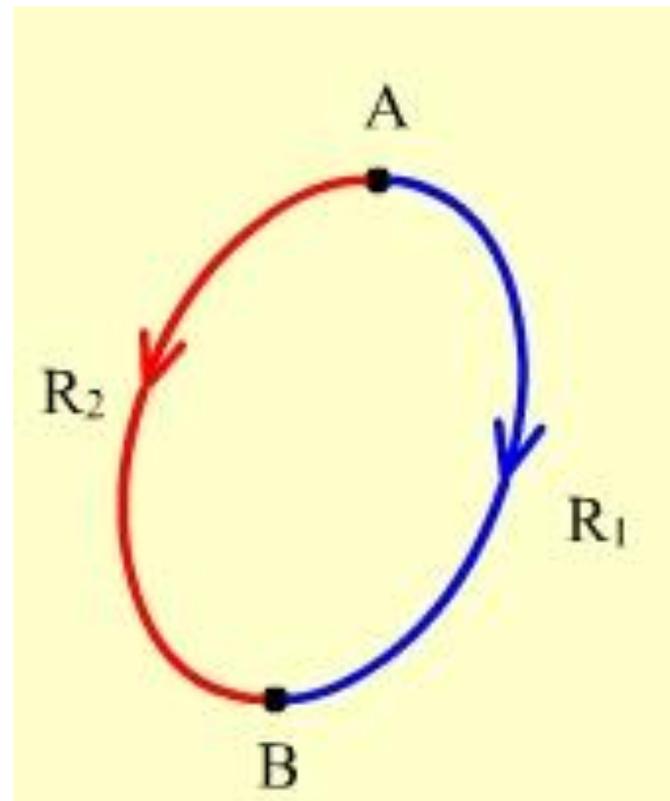
# 熵的引出

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

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，只能是某一状态函数的改变量。



任意可逆过程

# 熵的定义

Clausius根据可逆过程的热温商值 只决定于始终态而与可逆过程途径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。

# 熵变和熵

对微小变化

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

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

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 $\Delta S$ ,可用可逆过程热温商之和求算.
4. 熵是容量性质,单位:  $J \cdot K^{-1}$  .

**问题:1、**自发过程是不可逆过程,不可逆过程热温商之和?

2、当系统从相同的初态变化到相同的终态,那么以可逆过程和不可逆过程两种途径进行,系统熵变值是否相等?

# 思考题

- 由同一始态变为相同的终态，则不可逆途径的熵变和可逆途径的热温商相比较
- (A) 前者大于后者 (B) 前者小于后者
- (C) 二者相等 (D) 可能大，也可能小，视具体情况而定

# § 3.5 Clausius 不等式与熵增加原理

Clausius 不等式——

热力学第二定律的数学表达式

熵增加原理

# Clausius 不等式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆热机和一个不可逆热机。

$$\text{则: } \eta_I = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \qquad \eta_R = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据Carnot定理:  $\eta_I < \eta_R$

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

推广为与 $n$ 个热源接触的任意不可逆循环过程, 得:

$$\left( \sum_i^n \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0 \right)_I < 0$$

不可逆循环热温商之和小于零。

# Clausius 不等式

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。

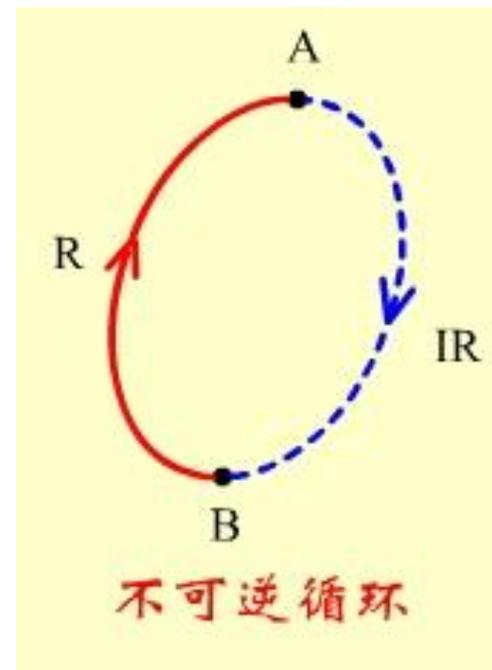
则有 
$$\left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{I, A \rightarrow B} + \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{R, B \rightarrow A} < 0$$

$$\left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{R, B \rightarrow A} = S_A - S_B$$

$$S_B - S_A > \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{I, A \rightarrow B}$$

或

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I > 0$$



不可逆过程的热温商之和小于体系的熵变。

# Clausius 不等式

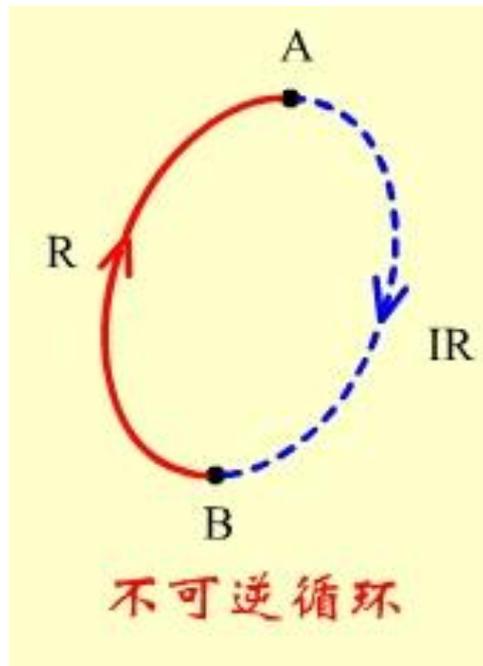
如 $A \rightarrow B$ 为可逆过程

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

将两式合并得 Clausius 不等式：

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

$\delta Q$ 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，这时环境与系统温度相同。（可以判断过程的可逆与否）



# Clausius 不等式

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

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, 是方向、限度的共同判根据。

# 小结: Clausius 不等式作为过程方向和限度的判据

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 不等式** 中的不等号以及熵变与热温商的关系来判别过程的可逆性和方向性.

# 熵增加原理—热二律在绝热系统或孤立系统的应用

对于绝热系统  $\delta Q = 0$

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系统的熵增加。换句话说：系统的熵值最大的状态是指定条件下的平衡态。是过程的限度。

# 熵增加原理—热二律在绝热系统或孤立系统的应用

或者说：在绝热条件下，凡是发生可逆过程则熵值不变（热一律，理想气体绝热可逆为等熵过程P85）；发生不可逆过程则熵值必定增大；不可能发生熵减少的过程。

如果是一个隔离系统，环境与系统间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：一个隔离系统的熵永不减少。

# Clausius 不等式的意义

对于隔离系统  $dS_{iso} \geq 0$

可以用来判断自发变化的方向和限度

疑问：为何判断过程性质是否可逆的判据，此处却用来判断变化的方向和限度？

- = 等号表示可逆过程，系统已达到平衡；
- > 不等号表示不可逆过程，是自发过程。

因为系统常与环境有着相互的联系，若把与系统密切相关的环境部分包括在一起，作为一个隔离系统，则有：

$$dS_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} \geq 0$$

“>”号为自发过程，“=”号为可逆过程

**熵判据一定要用隔离系统的熵变，  
即系统和环境熵变的加和**

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

**这也是使用熵判据不方便的地方**

- **例2：体系经历一个不可逆循环后，**
- **(A) 体系的熵增加**
- **(B) 体系吸热大于对外做功**
- **(C) 环境的熵一定增加**
- **(D) 环境热力学能减少**

# 熵的特点(P145)

- (1) 熵是系统的状态函数，是容量性质。
- (2) 可以用Clausius不等式来判别过程的可逆性
- (3) 在绝热过程中，若过程是可逆的，则系统的熵不变。若过程是不可逆的，则系统的熵增加。绝热不可逆过程向熵增加的方向进行，当达到平衡时，熵达到最大值。
- (4) 在任何一个隔离系统中，若进行了不可逆过程，系统的熵就要增大，一切能自动进行的过程都引起熵的增大。

## § 3.6 热力学基本方程与 $T$ - $S$ 图

### 热力学的基本方程—第一定律与第二定律的联合公式

根据热力学第一定律  $dU = \delta Q + \delta W$

若不考虑非膨胀功  $dU = \delta Q - pdV$

根据热力学第二定律  $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$        $\delta Q_R = TdS$

所以有  $dU = TdS - pdV$        $TdS = dU + pdV$

这是热力学第一与第二定律的联合公式，也称为**热力学基本方程**。

## § 3.6 热力学基本方程与 $T$ - $S$ 图

$$TdS = dU + pdV$$

熵是热力学能和体积的函数，即  $S = S(U, V)$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

热力学基本方程可表示为

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

所以有  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$  或  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$  或  $p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$

## T-S图 及其应用

注意：与P-V图的意义比较

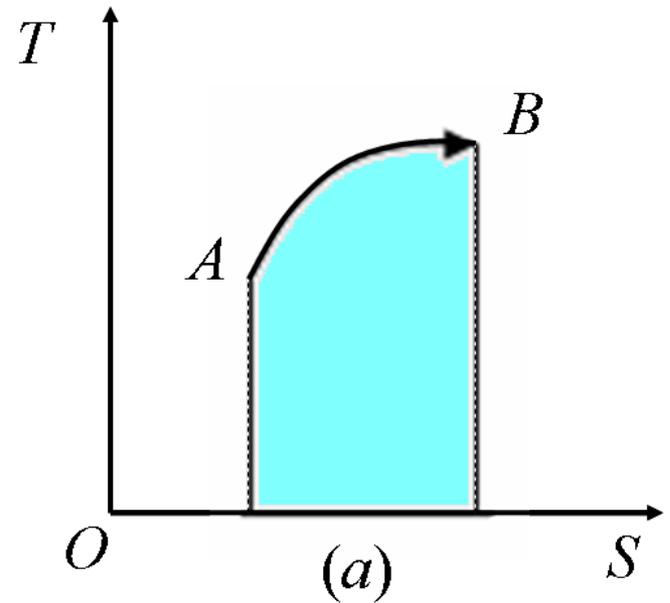
什么是T-S图？

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。

根据热力学第二定律

$$dS = \frac{Q_R}{T} \quad Q_R = \int TdS$$

系统从状态A到状态B，在T-S图上曲线AB下的面积就等于**系统在该过程中的热效应**。（可逆过程）



## T-S图 及其应用 (1) ——显示可逆热机效率

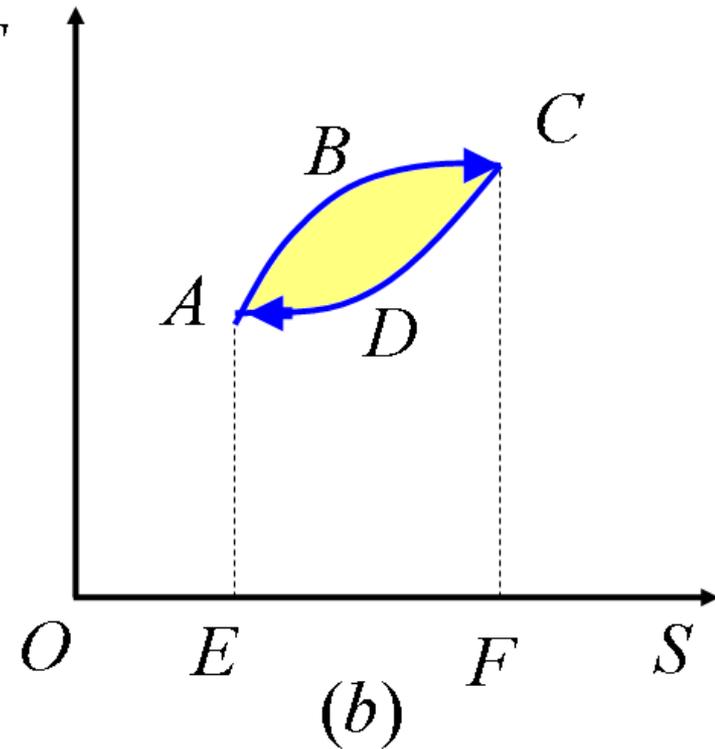
图中 $ABCD$ 表示任一可逆循环。  $\Delta U = 0$ ,  $Q = -W$

$ABC$ 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

热机所作的功 $W$ 为闭合曲线 $ABCD$ 所围的面积。

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



# T-S图 及其应用-显示卡诺定理之 $\eta_{(R)} > \eta_{(IR)}$

图中 $ABCD$ 表示任一  
循环过程。  $Q = -W$

$ABCD$ 的面积表示循环  
所吸的热和所做的功

$EG$ 线是高温 ( $T_1$ ) 等温线

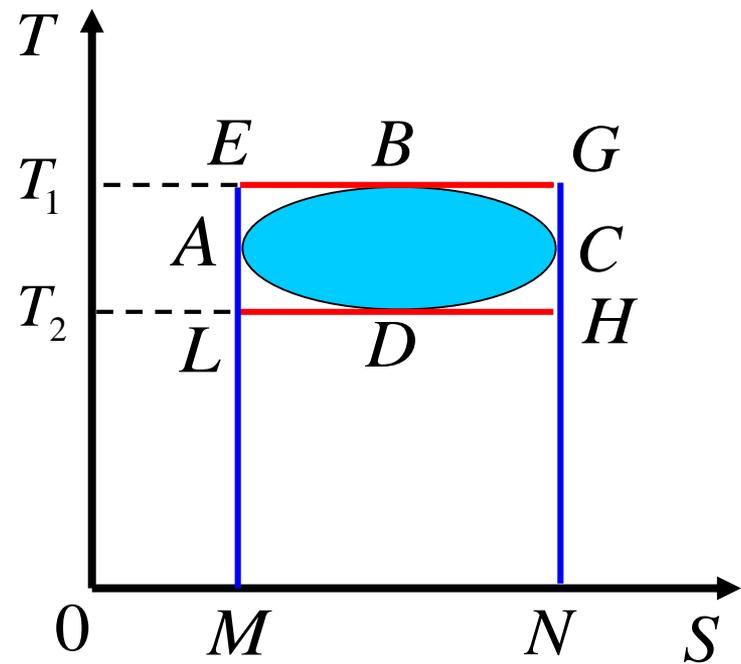
$LH$ 是低温 ( $T_2$ ) 等温线

$GN$ 和 $EM$ 是绝热可逆过程的等熵线

$ABCD$ 代表任意循环

$EGHL$ 代表Carnot 循环

任意循环的热机效率不可能大于 $EGHL$ 所代  
表的Carnot热机的效率



# T-S 图的优点：

(1)既显示系统所作的功，又显示系统所吸取或释放的热量。

(2)既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算系统可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

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

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

## § 3.7 熵变的计算



等温过程中熵的变化值



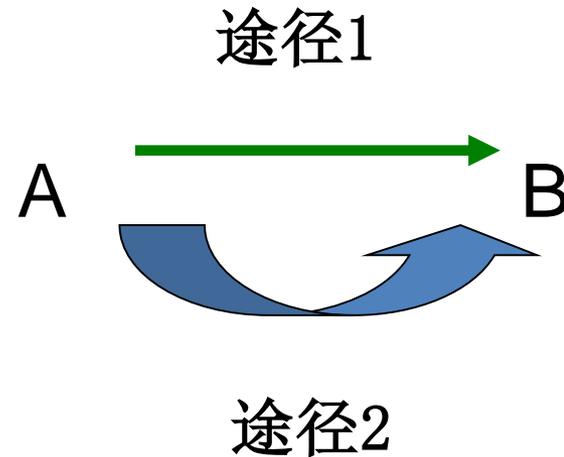
非等温过程中熵的变化值

# 3.7 熵变计算与熵判据的应用

简单状态变化的熵变

相变化过程熵变

化学变化过程熵变



1. 通过可逆过程（可人为设计）计算  $\Delta S_{A-B}$

2. 计算实际过程的热温商  $(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i})_{IR}$  得到环境熵变的负值

3. 比较、判断

# 等温过程—简单状态变化过程的熵变

## (1)理想气体等温可逆变化

$$\Delta U = 0 \quad Q_R = -W_{\max}$$

回顾第一定律

$$-W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_{\max}}{T} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

因为等温可逆过程： $T_{\text{环境}} = T_{\text{系统}}$

对于不可逆过程，应设计始、终态相同的可逆过程来计算熵的变化值。

# 等温过程—简单状态变化过程的熵变

例1：1 mol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，并判断过程的可逆性。

解：(1) 可逆膨胀

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

$$\Delta S_{\text{sys}} = -\Delta S_{\text{sur}} \quad \Delta S_{\text{iso}} = 0$$

(1) 为可逆过程。

# 等温过程—简单状态变化过程的熵变

例1：1 mol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，并判断过程的可逆性。

解：(2) 真空膨胀

熵是状态函数，始终态相同熵变也相同，所以：

$$\Delta S_{\text{sys}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad (\text{系统未吸热，也未做功})$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

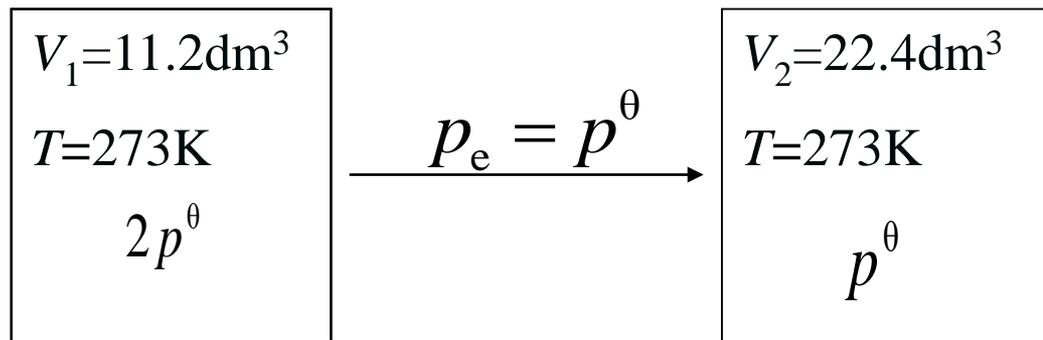
(2) 为不可逆过程。

第一定律

# 等温过程—简单状态变化过程的熵变值

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

解：此过程表示为：



设计该变化以等温可逆膨胀方式完成：

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 8.314 \ln \frac{22.4}{11.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

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。

## 注意：环境熵变如何求

- 当系统得、失热量时，可以认为环境是以可逆的方式失、得热量。由于环境比系统大得多，所以当系统发生变化时，环境的温度不变，对环境而言总是可逆的。
- $\Delta S_{(\text{sur})} = -Q / T =$  实际过程的热温商

# 等温过程—相变过程的熵变值

(2) **等温、等压可逆相变**（若是不可逆相变，应设计始终态相同的可逆过程）

$$\Delta S(\text{相变}) = \frac{\Delta H(\text{相变})}{T(\text{相变})}$$

可逆相变即是在**平衡温度和压力**下的相变。由于过程是等压可逆（且无其他功），则  $Q_p = \Delta H = Q_R$

在常压下，液体在**正常相变点**的变化为可逆相变。

如：**1 P<sup>0</sup>, 373 K**:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**1 P<sup>0</sup>, 273 K**:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

# 等温过程—相变过程的熵变值

## 可逆相变

- 另外：如果某液体在温度为 $T$ 时的饱和蒸汽压为 $P_s$ ，则该液体在此 $P_s$ 、 $T$ 下的相变也近似为可逆相变。
- 例：**298K**，纯水的饱和蒸汽压为**3168 Pa**，在此温度压力下水汽化为**3168 Pa**的水蒸汽的过程也近似为可逆相变过程。
- 而过冷水的结冰则为不可逆相变过程。

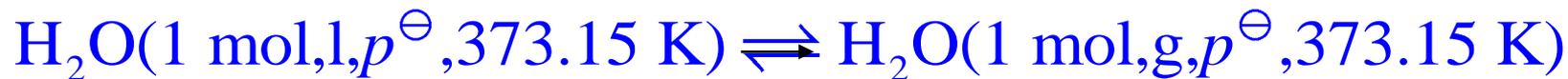
# 等温过程—相变过程的熵变值

## 相变过程熵变计算例题

- **1、可逆相变过程的熵变计算：参见课本 P149例2.**
- **2、不可逆相变过程熵变的计算（涉及到变温）：**

# 等温过程—相变中熵的变化值

例2：求下述过程熵变



已知 $\text{H}_2\text{O}(1)$ 在汽化时吸热 44.02 kJ

解：

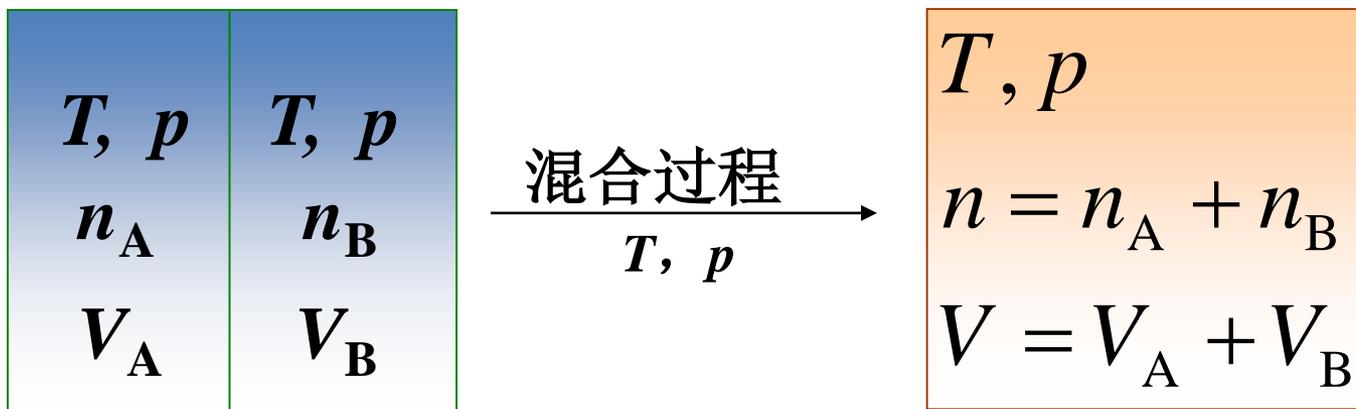
$$\Delta S_{\text{sys}} = \left( \frac{Q}{T} \right)_{\text{R}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{b}}}$$
$$= \frac{44020 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 118.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

显然  $\Delta S_{\text{sur}} = -118.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

如果是不可逆相变，可以设计可逆相变求  $\Delta S$  值  
(参见P152例3)。

# 等温过程-理想气体混合熵变

(3) 理想气体的等温等压混合过程:



# 等温过程-理想气体混合熵变

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

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

# 等温过程-理想气体混合熵变

混合过程系统的熵变

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

因理想气体等温混合过程  $Q=0$ ，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。

# 等温过程-理想气体混合熵变

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？提示：压力改变了。

例3：在273 K时，将一个22.4 dm<sup>3</sup>的盒子用隔板一分为二，

0.5 mol O <sub>2</sub> (g)	0.5 mol N <sub>2</sub> (g)
-------------------------------	-------------------------------

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法1 
$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

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

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = nR \ln \frac{22.4}{12.2} = nR \ln 2 > 0$$

例3：在273 K时，将一个  $22.4 \text{ dm}^3$  的盒子用隔板一分为二，

0.5 mol	0.5 mol
$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法2

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

$$= -R \left[ n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right]$$

$$= 1.0 \text{ mol} \times R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

# 非等温过程中熵的变化值-等压过程

(1)物质的量一定的可逆等压、变温过程

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

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

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

若  $C_{p,m}$  = 常数, 则

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

# 非等温过程中熵的变化值-等容过程

(2)物质的量一定的可逆等容、变温过程

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

若  $C_{V,m}$  = 常数，则

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

# 非等温过程中熵的变化—P,V,T都在变

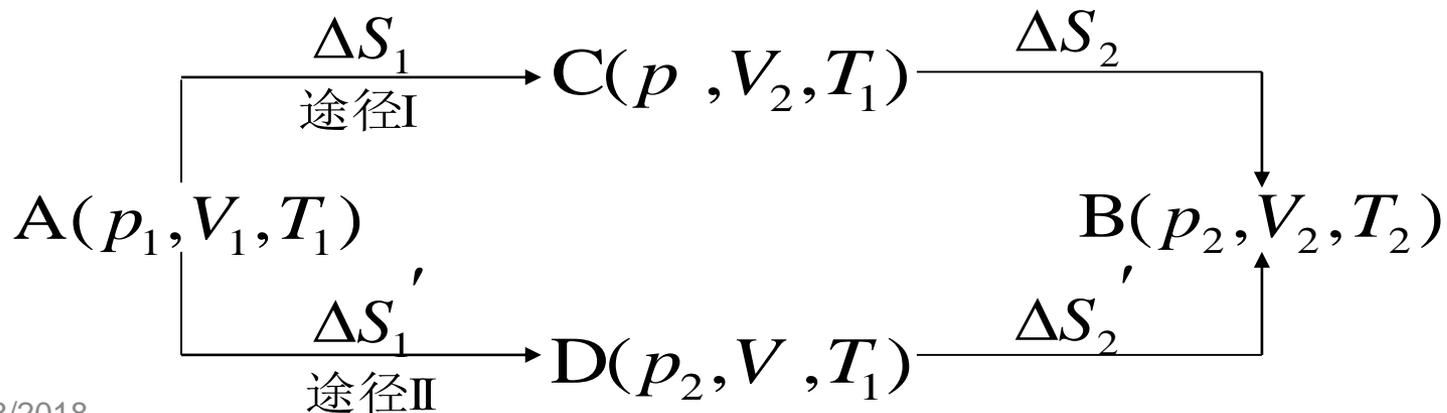
(3)物质的量一定, 从  $p_1, V_1, T_1$  到  $p_2, V_2, T_2$  的过程。

这种情况一步无法计算, 要分两步计算。

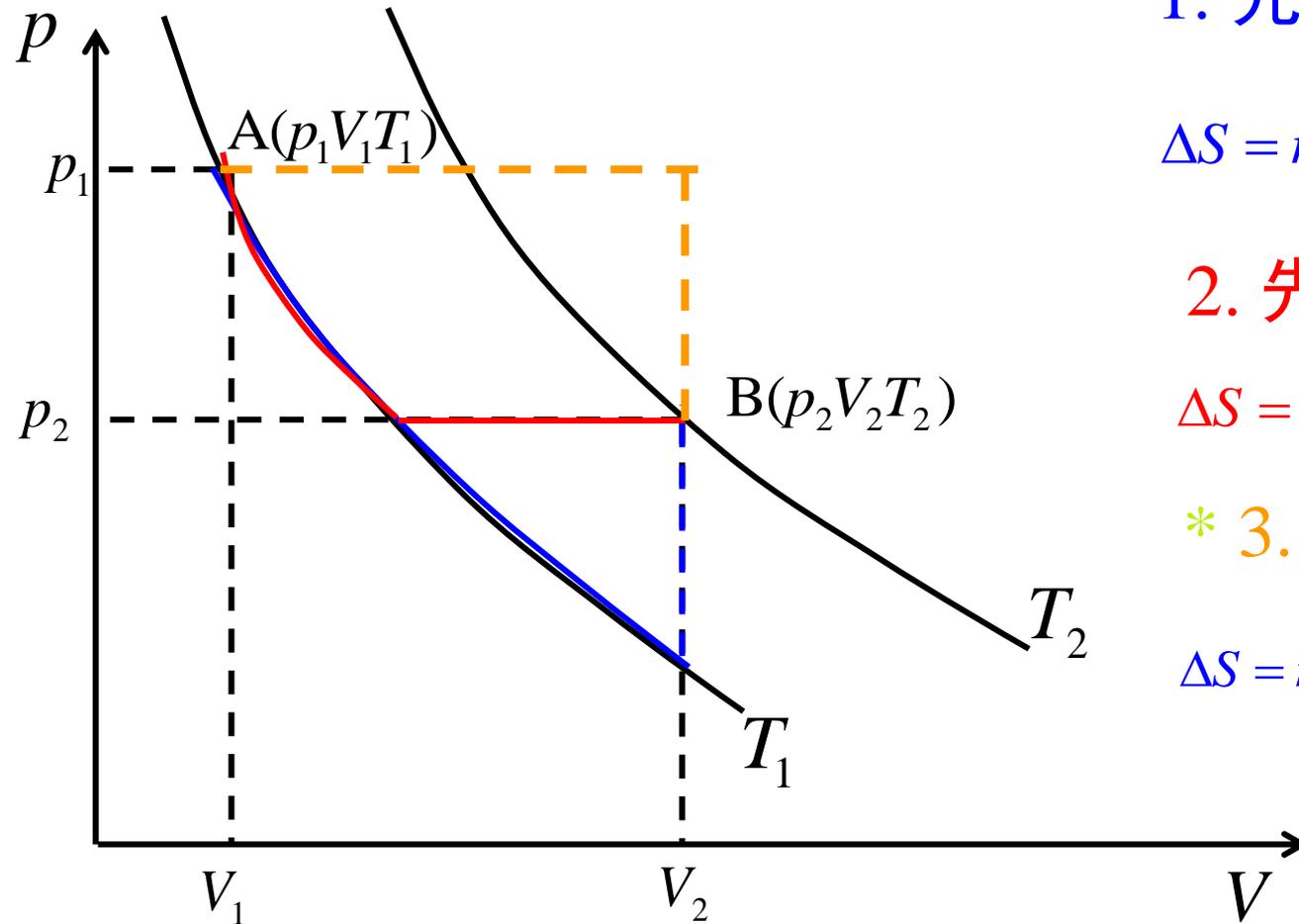
有多种分步方法:

1. 先等温后等容
2. 先等温后等压

\* 3. 先等压后等容



# 非等温过程中熵的变化—P,V,T都在变



1. 先等温后等容

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

2. 先等温后等压

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

\* 3. 先等压后等容

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

**[思考题]** 利用  $PV = nRT$ , 证明以上三式相等。