

第三章 热力学第二定律 基本要求

1. 清晰地了解自发过程、不可逆过程和可逆过程的含义，明确热力学第二定律的意义。

自发过程的关键在于不受外力（功）推动、自动进行。自发过程肯定是不可逆的，但不可逆过程不一定能自发进行。因此应该区分不可逆自发过程和不可逆非自发过程（如电解、制冷等）。

可逆过程是一种理想过程。

热力学第二定律的意义，解决过程进行的方向和限度。对化学变化来说，要强调热力学第二定律和解决化学反应方向、限度判断的关系。

2. 理解熵的物理意义、性质、计算和应用

(1) 熵的引入 这是难点，但不作为重点。

(2) 熵的性质 熵是状态函数，理解过程的熵变由始态和终态的熵值决定，而不管过程是可逆还是不可逆，它的变值都是一样的。

(3) 熵判据 掌握各判据的不同应用：

a
$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 ;$$

b
$$(dS)_{\text{隔离}} \geq 0 ;$$

c
$$dS_{\text{总}} = dS_{\text{体系}} + dS_{\text{环境}} \geq 0$$

(4) 熵的计算

a 无相变的物理过程（恒温；变温）

b 有相变的物理过程

可逆相变过程：
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

非可逆相变过程：设计为变温过程+可逆相变过程计算。

c 化学过程

熟练地应用标准熵的数据及
$$\Delta S_m = \sum_B \nu S_B^\circ$$

(5) 熵的意义

理解熵是体系混乱程度的量度，是体系微观状态数大小的表示，过程自

发进行的方向就是混乱度增加的方向，是体系从比较有序向比较无序变化的方向。

熵和热力学几率的关系式： $S = k \ln \Omega$

熵的学习是本章的重点，要通过较多的练习和讨论，认真掌握好这一热力学第二定律的核心概念。

3. 熟练掌握自由能的计算，以及用 ΔG 判断过程方向的方法。

4. 通过热力学的学习，掌握两个基本函数— U 和 S ，三个辅助函数 H 、 G 、 A （熟记它们之间的相互关系），以及两个基本公式： $dU = \delta Q - \delta W$ 、 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ，

四个基本热力学关系式也很重要：

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

学习结束是，不妨各自画一张表，把无相变的物理过程、有相变的物理过程（分可逆和不可逆两种）、化学变化过程（298K 和 TK）等情形下，计算 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 等物理量的公式汇集起来，这对学习和掌握热力学的内容，将会有不少的帮助。