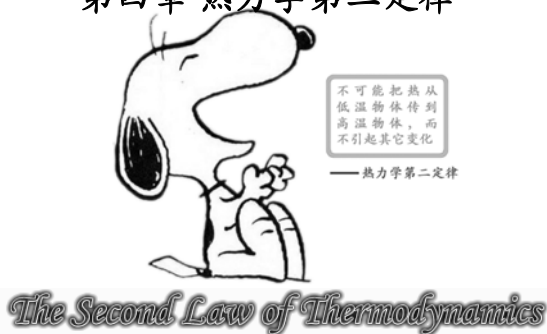


第四章 热力学第二定律



主要内容:

- 4.1 自发过程及热力学第二定律
- 4.2 卡诺循环与卡诺定理
- 4.3 熵的概念
- 4.4 Clausius不等式及熵增加原理
- 4.5 熵变的计算及熵的物理意义
- 4.6 热力学第三定律与规定熵
- 4.7 亥姆霍兹能及吉布斯能
- 4.8 热力学基本方程及麦克斯韦关系式
- 4.9 吉布斯自由能及温度、压力的关系

§ 4.1 自发过程及热力学第二定律

✎ 自发过程

✎ 热力学第二定律

1. 自发过程

自发过程 无需依靠消耗环境的作用(即不借助外力),就能自动进行的过程。

- (1) 焦耳热功当量中功自动转变成热;
- (2) 气体向真空膨胀;
- (3) 热量从高温物体传入低温物体;
- (4) 浓度不等的溶液混合均匀;
- (5) 锌片与硫酸铜的置换反应等,

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。

自发过程的特征:

- 1) 自发过程总是单向趋于平衡;
如: 温度传递; 气体流动;
- 2) 自发过程均具有不可逆性;
 - 系统自发过程达到平衡后, 无环境作用系统是不可能自动反方向进行并回到原来状态;
 - 自发过程的不可逆性是指自然界中所有自发过程都具有热力学的不可逆性;
- 3) 自发过程具有对环境作功的能力, 如配有合适的装置, 则可从自发过程中获得可用的功。

2. 热力学第二定律

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。”

——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。”

——摩擦生热的不可逆性

二者说法是等效的, 均指明某种自发过程的逆过程是不能自动进行的

重要结论: (1)均指明过程的方向性;

(2)自发过程存在内在的联系, 可以从某一自发过程的不可逆性, 便可以推导出其它自发过程的不可逆性。

理解:

◆ 并非“功可以转变为热, 而热不能完全变为功”, 而是在不引起其它变化的条件下, 热才不能完全转变为功。

如: 理想气体等温膨胀。

◆ 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。

讲义注释

热和功转化的不可逆性

虽然热和功都是能量传递的形式, 而且是可以相互转换的, 但这种转换并不是等价的。系统经过一个循环, 从单一热源吸取的热量不能全部无条件地转化为功; 但功可以全部无条件地转化为热。此称为热功转换的不可逆性。

功是能量传递的高级形式, 称为有序能, 即是系统中所有微观粒子同时发生定向运动时才能传递给环境的能量形式。热是能量的低级形式, 称为无序能, 是通过系统与环境的微观粒子的无规则运动, 发生碰撞, 即可进行传递的能量形式。所以, 高级能可以无条件地全部转换为低级能, 但低级能全部转换为高级能却是条件的—给环境留下影响。因而热和功的转换是不可逆的。

§ 4.2 卡诺(Carnot)循环与卡诺定理

1.理想气体卡诺循环

理想气体在两个热源间依次经以下四步可逆过程, 回到原来状态的循环过程, 就是卡诺循环。

(1) 等温(T_1)可逆膨胀:

由 p_1 、 V_1 到 p_2 、 V_2 (A→B)

(2) 绝热可逆膨胀:

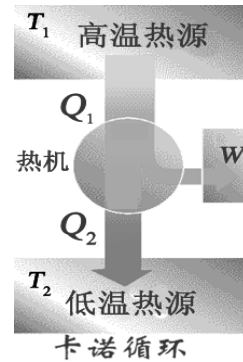
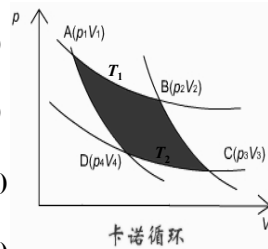
由 p_2 、 V_2 到 p_3 、 V_3 (B→C)

(3) 等温(T_2)可逆压缩:

由 p_3 、 V_3 到 p_4 、 V_4 (C→D)

(4) 绝热可逆压缩:

由 p_4 、 V_4 到 p_1 、 V_1 (D→A)



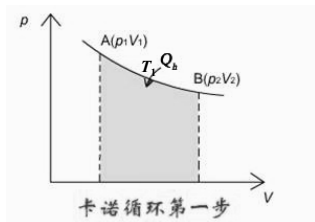
过程1: 等温(T_1)可逆膨胀由 p_1V_1 到 p_2V_2 (A→B)

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_1 = -W_1$$

所作功如AB曲线下的面积所示。

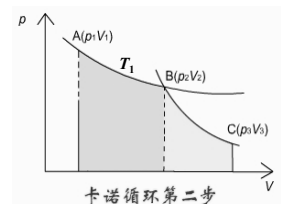


过程2: 绝热可逆膨胀由 p_2V_2 到 p_3V_3 (B→C)

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

所作功如BC曲线下的面积所示。



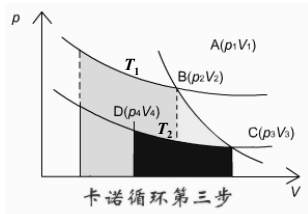
过程3: 等温(T_2)可逆压缩由 p_3V_3 到 p_4V_4 (C→D)

$$\Delta U_3 = 0$$

$$W_3 = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_3 = -W_3$$

环境对系统所作功
如DC曲线下的面积
所示

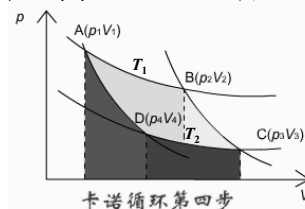


过程4: 绝热可逆压缩由 $p_4V_4T_2$ 到 $p_1V_1T_2$ (D→A)

$$Q_4 = 0$$

$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_2}^{T_1} nC_{V,m} dT$$

环境对系统所作的功如DA曲线下的面积所示



整个循环:

总功:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT - nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T_2}^{T_1} nC_{V,m} dT$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

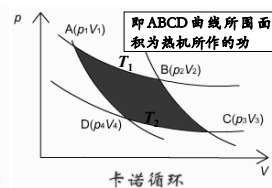
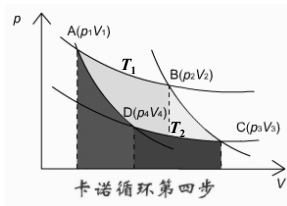
$$= -(Q_1 + Q_3)$$

$$\begin{aligned} \because T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_4^{\gamma-1} &= T_2 V_1^{\gamma-1} \\ \therefore \frac{V_2}{V_1} &= \frac{V_3}{V_4} \end{aligned}$$

Q_1 是系统所吸的热, 为正值

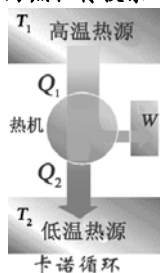
Q_3 是系统放出的热, 为负值

$$\Delta U = 0$$



任何热机从高温 (T_1) 热源吸热 Q_1 , 将其一部分转化为功 W , 另一部分 Q_2 传给低温 (T_2) 热源。热机所作的功与所吸的热之比值称为热机效率, 或称为热机转换系数, 用 η 表示。 η 恒小于1。

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$



$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

注:

✦ 可逆热机的效率只与两个热源的温度有关, 两个热源的温差越大, η 就越大, 热量利用也就越完全。

✦ 若 $T_1 = T_2$, $\eta = 0$, 即热一点都不能转化为功。

✦ 在指定的 T_1 、 T_2 两个热源条件下, η 永不可能为1, 即从高温热源吸收的热不可能完全转化为功(实际中, $< 65\%$)。

卡诺循环是热力学中最基本的循环,虽实际上不可能实现,但对研究热力学却非常有用,而在热功技术中也有很重要的意义。

可逆卡诺循环热温商之和为零是卡诺循环的一项重要特性

$$\therefore \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\therefore 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{即 } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

如果将卡诺机倒开,就变成了致冷机.这时环境对系统做功 W ,系统从低温 T_2 热源吸热 Q_2' ,而放给高温 T_1 热源 Q_1' 的热量,将所吸的热与所作的功之比值称为致冷系数,用 β 表示。

$$\beta = \frac{Q_2'}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

2.卡诺定理

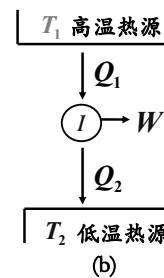
1) 工作在相同高温热源与低温热源之间的任意热机,其效率不可能高于相同两热源间的可逆卡诺热机效率。

在 T_1, T_2 确定的两个热源间工作的任意热机: $\eta_{\text{任意}} \leq \eta_R$

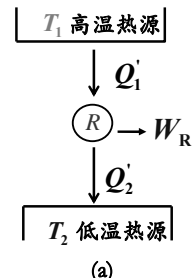
2) 工作在相同高温热源与低温热源之间的可逆热机,其效率相等,与工作的物质无关。

在 T_1, T_2 确定的两个热源间工作的所有可逆热机其 η 必相等

适用于任何物质与任意变化的可逆循环过程。



$$\eta_I = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$



$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

根据卡诺定理: $\eta_{\text{任意}} \leq \eta_R$

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

整理上式,得

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \begin{cases} \text{"=" 可逆过程} \\ \text{"<" 不可逆过程} \end{cases}$$

对于无限小的循环则

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \begin{cases} \text{"=" 可逆过程} \\ \text{"<" 不可逆过程} \end{cases}$$

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。

§ 4.3 熵的概念

卡诺循环 → 任意可逆循环的热温商之和为零

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \quad \text{或} \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

补充
内容

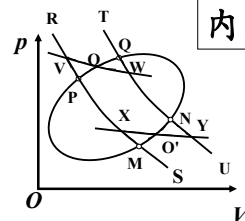
证明如下:

(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POQ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。



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, 前一个循环的等温可逆膨胀线就是下一个循环的绝热可逆压缩线, 如图所示的虚线部分, 在每一条绝热线上, 过程都沿正、反方向各进行一次, 过程的功恰好抵消, 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。

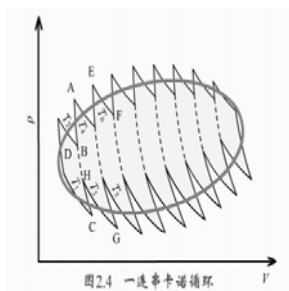


图2.4 一连串卡诺循环

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0; \quad \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} = 0; \quad \frac{\delta Q_5}{T_5} + \frac{\delta Q_6}{T_6} = 0; \quad \dots \dots ;$$

上式各式相加, 得

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} + \frac{\delta Q_5}{T_5} + \frac{\delta Q_6}{T_6} + \dots = 0$$

$$\text{即} \quad \left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \quad \text{或} \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

即: 任意可逆循环的热温商的加和等于零, 或它的环积分等于零。

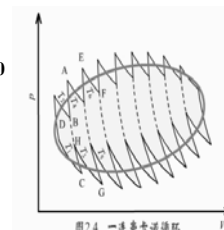


图2.4 一连串卡诺循环

熵的定义

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

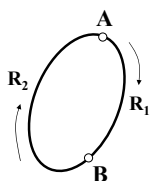
在曲线上任意取A, B两点, 把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

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

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



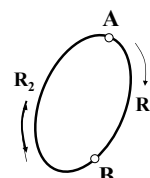
任意可逆过程

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

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。



任意可逆过程

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

设始、终态A, B的熵分别为 S_A 和 S_B ，则：

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

$$\text{或 } \Delta S = \sum_i^n \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad \text{对于微小变化 } dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

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。

§ 4.4 Clausius不等式与熵增加原理

✎ 克劳修斯(Clausius)不等式

✎ 熵增加原理

1. Clausius不等式

对于卡诺循环

根据卡诺定理： $\eta_{\text{任意}} \leq \eta_R$

$$\text{即 } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \begin{cases} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

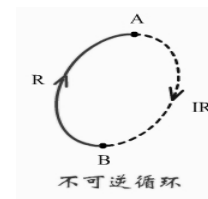
无限小的卡诺循环，则

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \begin{cases} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

对于任意循环：

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \begin{cases} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

设有下列循环，系统经不可逆过程A→B，然后再经可逆过程由B→A，则



$$\left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR} + \left(\sum_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_R < 0$$

$$\left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR} + S_A - S_B < 0$$

$$\therefore S_B - S_A > \left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR}$$

$$\therefore \Delta S_{A \rightarrow B} > \left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR}$$

表明系统从状态A经由不可逆过程变到状态B的热温熵之和一定小于系统的熵变 ΔS 。

将可逆过程和不可逆过程共同考虑，则

$$\therefore \Delta S_{A \rightarrow B} \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

不可逆： δQ 为实际过程的热效应； T 为环境的温度；

可逆： δQ 为可逆过程的热效应； $T(\text{环})=T(\text{系})$ ；

微小变化

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

这些都称为 Clausius 不等式，也是热力学第二定律的数学表达式。

2. 熵增加原理

对于绝热系统, $\delta Q=0$, 所以Clausius 不等式为

$$dS \geq 0 \quad \text{或} \quad \Delta S \geq 0 \quad \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases}$$

熵增加原理:

在绝热条件下, 趋向于平衡的过程使系统的熵增加。
或者说在绝热条件下, 不可能发生熵减少的过程。

注:

- 1) 不可逆过程可以是自发过程也可以是非自发过程;
- 2) Clausius不等式只能判断绝热过程是否可逆, 而不能判断该过程是否自发。

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。

$$dS_{\text{隔}} \geq 0 \quad \text{或} \quad \Delta S_{\text{隔}} \geq 0 \quad \begin{cases} ">" \text{不可逆 (自发过程)} \\ "=" \text{可逆 (平衡状态)} \end{cases}$$

隔离系统中一旦发生一个不可逆过程, 则一定是自发过程(不可逆过程的变化方向即为自发变化的方向)。

通常环境与系统有着相互的联系, 如果与系统密切相关的环境包括在一起, 当作一个隔离系统, 则:

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$$

">" 不可逆 (自发过程)

"=" 可逆 (平衡状态)

可见:

- ◆ 隔离系统中自发过程的方向总是向着熵增大的方向进行, 当系统达到平衡时, 熵函数达到最大值。也就是隔离系统自发过程所能进行的最大限度。
- ◆ 一个系统若达到了平衡态, 则其中任何过程都一定是可逆的。

对熵函数的理解:

- ◆ S 系统的状态函数, 是广度性质, 具有加和性;
- ◆ 可用Clausius不等式来判断过程的可逆性;
- ◆ 在绝热过程中, 若可逆—系统 S 不变
不可逆—系统的 S 增加

绝热不可逆过程向熵增加的方向进行, 当达到平衡, 熵达到最大值。

- ◆ 任何一个隔离系统, 若进行不可逆过程, 必为自发过程, S 增大。若处于平衡态, 则任何过程均是可逆的。

§ 4.5 熵变的计算及熵的物理意义

- ✎ 单纯 PVT 变化的熵变 (ΔS) 计算
- ✎ 液体或固体恒压变温过程的 ΔS 计算
- ✎ 相变过程的 ΔS 计算
- ✎ 环境 $\Delta S_{\text{环}}$ 及隔离系统 $\Delta S_{\text{隔}}$ 的计算
- ✎ 热力学第二定律的本质和熵的物理意义

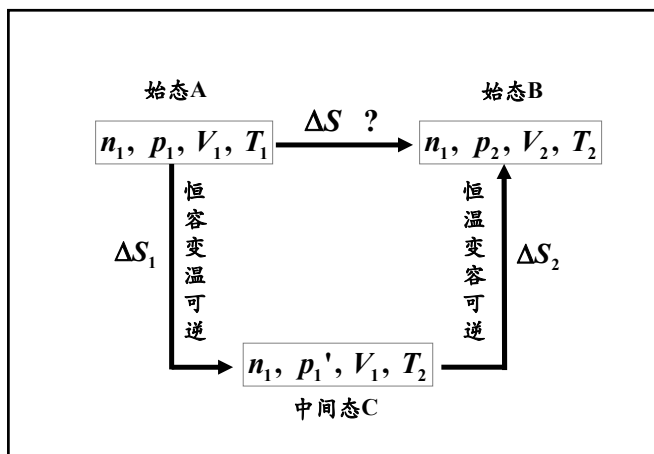
$A \rightarrow B$ 的任何过程

$$\Delta S(\text{系}) = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

1. 单纯 PVT 变化的熵变的计算

1) 理想气体的单纯 PTV 变化的 ΔS 计算

设有物质的量为 n 的理想气体, 从 $A(p_1, V_1, T_1)$ 变到 $B(p_2, V_2, T_2)$, 且气体的 $C_{V,m}$ 为定值, 求此过程系统的熵变 ΔS ?



根据状态函数的特点:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

可逆过程: $dU = \delta Q_r + \delta W_r$

$$\delta W_r = -pdV \quad (\text{封闭系统, } W' = 0, \text{可逆})$$

$$\therefore \delta Q_r = dU + pdV$$

$$\therefore dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{(dU + pdV)}{T}$$

$$\text{积分式 } \Delta S = \int_A^B \frac{(dU + pdV)}{T}$$

适用于任何物质单纯 pVT 变化熵的计算

恒容变温可逆过程A→C

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_A^C \frac{dU}{T} \\ &= \int_A^C \frac{nC_{V,m}dT}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}d \ln T \\ &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

恒温变容可逆过程C→B

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_C^B \frac{pdV}{T} \quad (\text{理气、恒温}) \\ &= \int_A^C \frac{nRTdV}{VT} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} nRd \ln V \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{(dU + pdV)}{T}$$

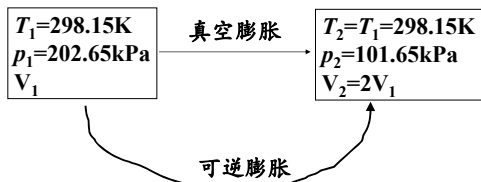
或 $\Delta S = \int_A^B \frac{(dU + pdV)}{T}$

适用于任何物质单纯 pVT 变化熵变的基本计算公式

$$\begin{cases} \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{恒压可逆变温—恒温可逆变压}) \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{恒压可逆变容—恒容可逆变温}) \end{cases}$$

适用于理想气体单纯 pVT 变化熵变的计算

例: 1mol的理想气体在25°C下由202.650 kPa、 V_1 向真空膨胀至101.325 kPa、 $V_2=2V_1$, 求过程系统的熵变 ΔS 。



向真空膨胀, 未做功, 热力学能也没有改变, 故无热交换, $Q=0$, $\Delta S=0$?-不可逆过程的热量交换不能作为计算熵变的依据。

解法一: $W_r = -pdV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$Q_r = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{2V_1}{V_1} \text{ 求出}$$

解法二: $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$= nR \ln \frac{2V_1}{V_1} = \text{求出}$$

例：在一用绝热隔板分隔为体积相等的两部分的绝热容器中，分别放1mol双原子理想气体A与1mol双原子理想气体B。A的温度为20°C，B的温度为10°C。求将隔板抽去后系统的熵变。

条件：混合、绝热、恒容

$n_A = 1\text{mol}$	$n_B = 1\text{mol}$	\Rightarrow	$n = n_A + n_B = 2\text{mol}$
$T_A = 293.15\text{K}$	$T_B = 283.15\text{K}$		$T = ?$
$V_A = V/2$	$V_B = V/2$		$V = V$

解：

$$\Delta U_A = n_A C_{V,m}(A)(T - T_A)$$

$$\Delta U_B = n_B C_{V,m}(B)(T - T_B)$$

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

$$n_A C_{V,m}(A)(T - T_A) + n_B C_{V,m}(B)(T - T_B) = 0$$

$T =$ 求出

$$\Delta S_A = n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T}{T_A} + n_A R \ln \frac{V}{V/2} = \text{求出}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{V,m}(B) \ln \frac{T}{T_B} + n_B R \ln \frac{V}{V/2} = \text{求出}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \text{求出}$$

2. 液体或固体恒压变温过程的 ΔS 计算

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} d \ln T$$

$$= n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{若 } C_{p,m} \text{ 为常数})$$

适用于液体、固体和气体在恒压变温过程熵变的计算。对于液体和固体，如果压力变化不大，不考虑压力的影响，仍可以采用上式计算。

2. 液体或固体恒压变温过程的 ΔS 计算

对于液体或固体在恒压、 $W'=0$ 条件下，温度改变时的 ΔS

$$\text{基本公式：} \Delta S = \int_A^B \frac{(dU + p dV)}{T}$$

$$\because dp = 0 \quad \therefore dH = dU + p dV = n C_{p,m} dT$$

$$\therefore \Delta S = \int_A^B \frac{(dU + p dV)}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$$

若 $C_{p,m}$ 为常数，则

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

例 在101.325kPa压力下，有10g、27°C的水与20g、72°C的水在绝热容器中混合，求最终水的温度及过程总熵变？已知 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})=75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} m_1 &= 10\text{g}, T_1 = 300.15\text{K}, \text{H}_2\text{O}(l) \\ m_2 &= 20\text{g}, T_1' = 345.15\text{K}, \text{H}_2\text{O}(l) \end{aligned}$$

↓ 绝热恒压混合

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2 = 30\text{g} \\ T & \\ \text{H}_2\text{O}(l) & \end{aligned}$$

解：

绝热恒压条件下不同温度水的混合， $Q_p = \Delta H = 0$

$$Q_{p,1} = \Delta H_1 = n_1 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})(T - T_1)$$

$$Q_{p,1} = \Delta H_1 = n_2 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O})(T - T_1')$$

$$Q_p = Q_{p,1} + Q_{p,2} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$T =$ 求得

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \text{因为恒压过程 } \Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$=$ 求得

3.相变过程熵变的计算

1) 可逆相变

凡是在无限接近平衡条件下进行的相变过程，均为可逆相变过程


任何纯物质的可逆相变均具有恒温恒压的特点

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{相变}} H}{T} \quad (dp=0, dT=0, W'=0, \text{可逆相变})$$

关键：沸点是指液体饱和蒸气压与环境压力相等时沸腾温度，环境压力为101325Pa，液体沸腾时的温度称为正常沸点。

2) 不可逆相变

可逆相变：恒温、恒压。

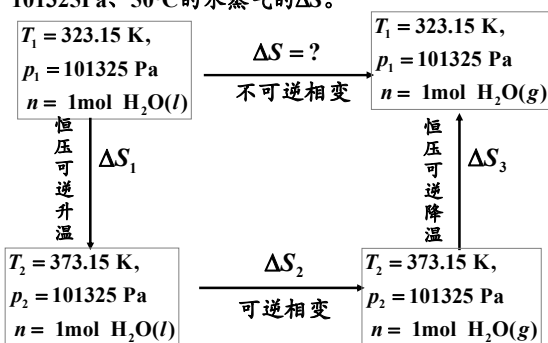
恒温、恒压下发生的所有相变  可逆相变

凡是不在无限接近平衡条件下进行的相变过程，均为不可逆相变。

设计可逆途径来求其熵变。

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad \text{或} \quad \Delta S = \frac{Q_r}{T}$$

例：计算 101325Pa、50°C 的 1mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 变为 101325Pa、50°C 的水蒸气的 ΔS 。



解： $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

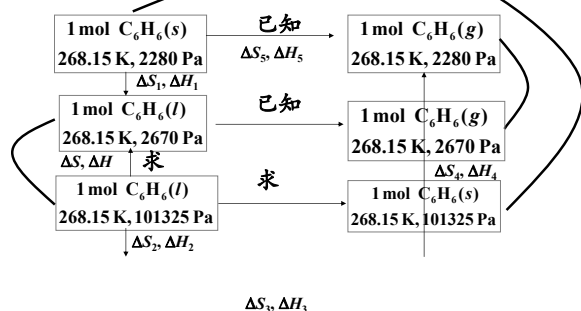
$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_2}{T_1} = \text{求得}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta_{\text{相变}} H_m}{T_2} = \text{求出}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) \ln \frac{T_1}{T_2} = \text{求得}$$

$\Delta S = \text{求得}$

例 已知 -5°C 固态苯的饱和蒸气压为 2.28kPa，-5°C 过冷液体苯的饱和蒸气压为 2.67kPa。求 101325 Pa、-5°C 下 1 mol 过冷液体苯凝固成固态苯时的 ΔS 。已知在 101325 Pa、-5°C 下 1 mol 过冷液体苯凝固成固态苯时放热 9871 J。苯蒸气视为理想气体。



$$\Delta S + \Delta S_5 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 - \Delta S_5$$

$$\Delta S_1 = 0 \quad \text{固态、液态在温度恒定，压力变化不大的情况下，熵变为零}$$

$$\Delta S_2 = 0 \quad \text{固态、液态在温度恒定，压力变化不大的情况下，熵变为零}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_4 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_5 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_3 + \Delta S_4 - \Delta S_5 = \frac{n\Delta_{\text{vap}} H_m}{268.15\text{K}} + nR \ln \frac{2670\text{Pa}}{2280\text{Pa}} - \frac{n\Delta_{\text{sub}} H_m}{268.15\text{K}}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 0 + 0 + n\Delta_{\text{vap}} H_m + 0 + (-n\Delta_{\text{sub}} H_m) = -9871\text{J}$$

4. 环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 及隔离系统熵变 $\Delta S_{\text{隔}}$ 的计算

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S_{\text{系}}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_A^B dS = \int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_{\text{环}} = \left(\frac{Q_r}{T} \right)_{\text{环}}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = -\frac{Q_{\text{系}}}{T}$$

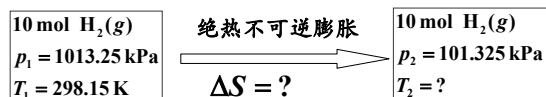
$Q_{\text{环}}$ — 环境与系统实际交换的热, $Q_{\text{环}} = -Q_{\text{系}}$;
 T — 环境的温度;

对上述计算环境熵变公式的解释:

事实上, 很多实际过程都是在常温、常压下进行的。大气环境是一个极大的热源, 当环境与系统进行有限的热交换后, T 、 p 的变化无限小, 因此, 大气的温度不变, 如实际过程的环境不是大气, 而是其它很大的热源, 也可视其 T 、 p 不变。

由于 T 、 p 变化微小, 环境与系统热交换的过程几乎是在平衡状态下进行的, 视为可逆过程。环境吸收或释放的热可直接用于环境熵变的计算。

例: 在带有摩擦活塞的绝热气缸中, 放有10 mol的 $\text{H}_2(\text{g})$, 开始时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的压力与温度分别为1013.25 kPa与25°C, 现将作用在活塞的 $p(\text{环})$ 从1013.25 kPa突然降到101.325 kPa, 于是 $\text{H}_2(\text{g})$ 立即迅速膨胀, 最终达到平衡时系统的压力为101.325 kPa, 求此过程的 ΔS 及隔离系统的熵变 $\Delta S(\text{隔})$ 。已知 $C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 7R/2$



解:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad T_2 = ?$$

$$\text{绝热过程: } Q = 0 \quad \therefore \Delta U = W$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{环}} \Delta V \quad (p_{\text{环}} = p_2)$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \quad T_2 = \text{求出}$$

$$\Delta S = \text{求出}$$

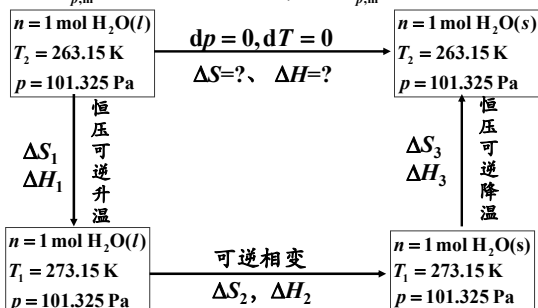
$$\Delta S_{\text{环}} = 0 \quad (\text{绝热过程})$$

$$\therefore \Delta S_{\text{隔}} = \Delta S$$

1 mol 过冷水在 -10°C 、101.325 kPa下凝固为冰, 求此过程的熵变, 并判断该过程是否为自发过程。

已知冰在 0°C 、101.325 Pa的 $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6020 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

冰的 $C_{p,m} = 37.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $C_{p,m} = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



$$\text{解: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{n[-\Delta_{\text{fus}} H(T_1)]}{T_1} + nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, s) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= -20.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = -\frac{Q_{\text{系}}}{T}$$

$$\therefore dp = 0, dT = 0$$

$$\therefore Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l)(T_1 - T_2) + n[-\Delta_{\text{fus}} H_m(T_1)]$$

$$+ nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, s)(T_2 - T_1)$$

$$= -5643 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_{\text{系}}}{T} = -\frac{-5643 \text{ J}}{263.15 \text{ K}} = 21.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} > 0, \text{该条件下过冷水变为冰为自发过程。}$$

5.热力学第二定律的本质和熵的物理意义

(1) 热力学第二定律的本质

热与功转换的不可逆性

热是分子混乱运动的一种表现，而功是分子有序运动的结果。

功转变成热是从规则运动转化为不规则运动，混乱度增加，是自发的过程；

而要将无序运动的热转化为有序运动的功就不可能自动发生。

气体混合过程的不可逆性

将 N_2 和 O_2 放在一盒内隔板的两边，抽去隔板， N_2 和 O_2 自动混合，直至平衡。

这是混乱度增加的过程，也是熵增加的过程，是自发的过程，其逆过程决不会自动发生。

热传导过程的不可逆性

处于高温时的系统，分布在高能级上的分子数较集中；

而处于低温时的系统，分子较多地集中在低能级上。

当热从高温物体传入低温物体时，两物体各能级上分布的分子数都将改变，总的分子分布的花样数增加，是一个自发过程，而逆过程不可能自动发生。

从以上几个自发过程的例子可以看出：

一切自发过程都是向混乱度增加的方向进行，而熵函数可以作为系统混乱度的一种量度，这就是热力学第二定律所阐明的自发过程的本质。

(2) 熵和热力学概率的关系——Boltzmann公式

热力学概率就是实现某种宏观状态的微观状态数，通常用 Ω 表示。

宏观状态实际上是大量微观状态的平均，自发变化的方向总是向热力学概率增大的方向进行。

这与熵的变化方向相同。

Boltzmann认为：

$$S = k_B \ln \Omega$$

这就是Boltzmann公式，式中 k_B 是Boltzmann常数。

Boltzmann公式把热力学宏观量 S 和微观量概率 Ω 联系在一起，使热力学与统计热力学发生了关系，奠定了统计热力学的基础。