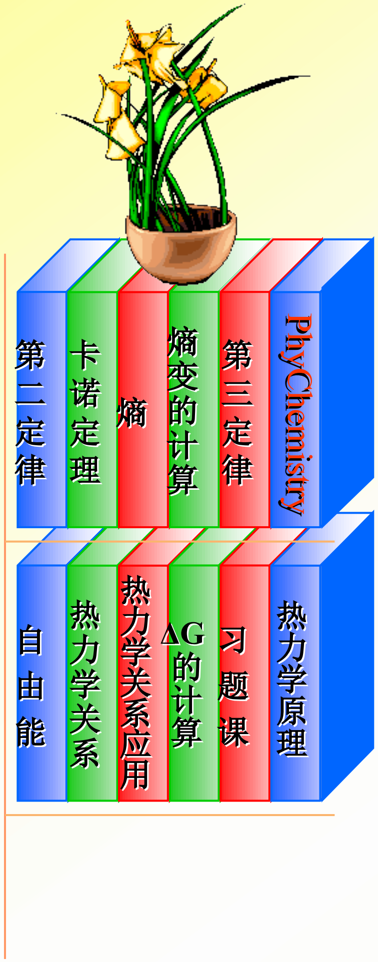

第二定律
卡诺定理
熵
熵变的计算
第三定律
PhyChemistry
自由能
热力学关系
热力学关系应用
ΔG的计算
习题课
热力学原理

第二章
热力学第二定律

§2.1 热力学第二定律

在一定条件下, 一化学变化或物理变化能不能自动发生? 能进行到什么程度? 这就是过程的方向、限度问题。

历史上曾有人试图用第一定律中的状态函数*U*、*H*来判断过程的方向，其中比较著名的是“*Thomson-Berthelot* 规则”。其结论：凡是放热反应都能自动进行；而吸热反应均不能自动进行。

但研究结果发现，不少吸热反应仍能自动进行。

热力学第一定律只能告诉人们一化学反应的能量效应，但不能解决化学变化的方向和限度问题。

人类经验说明：自然界中一切变化都是有方向和限度的，且是自动发生的，称为"自发过程"。

这些变化过程的决定因素是什么？

如：	方向	限度	决定因素
热：	高温→低温	温度均匀	温度
电流：	高电势→低电势	电势相同	电势
气体：	高压→低压	压力相同	压力

那么决定一切自发过程的方向和限度的共同因素是什么？这个共同因素既然能判断一切自发过程的方向和限度，自然也能判断化学反应的方向和限度。

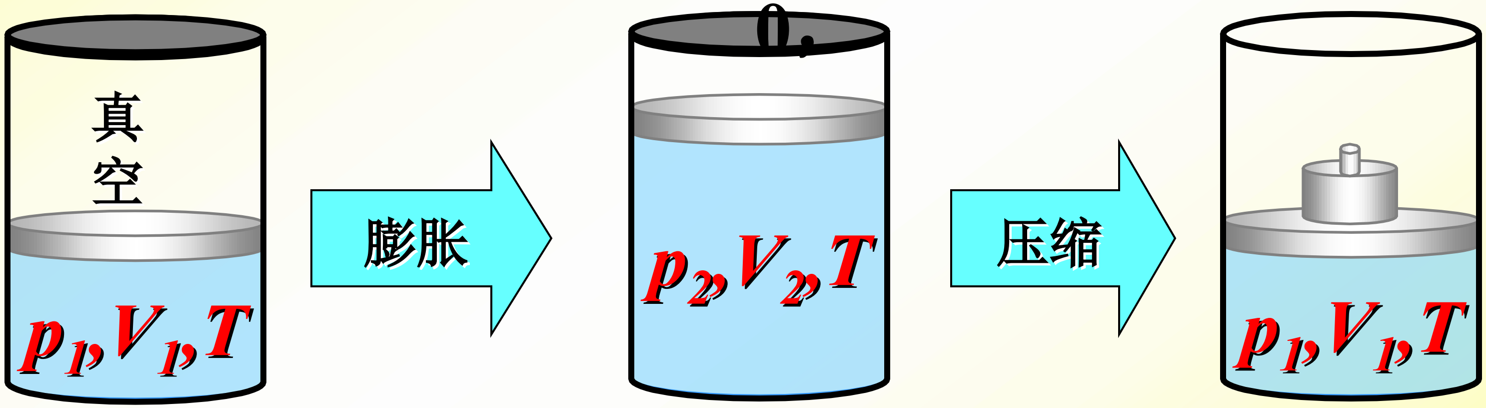
一、自发过程的共同特征

1. 理想气体自由膨胀：

$Q=-W=\Delta U=\Delta H=0$，$\Delta V>0$

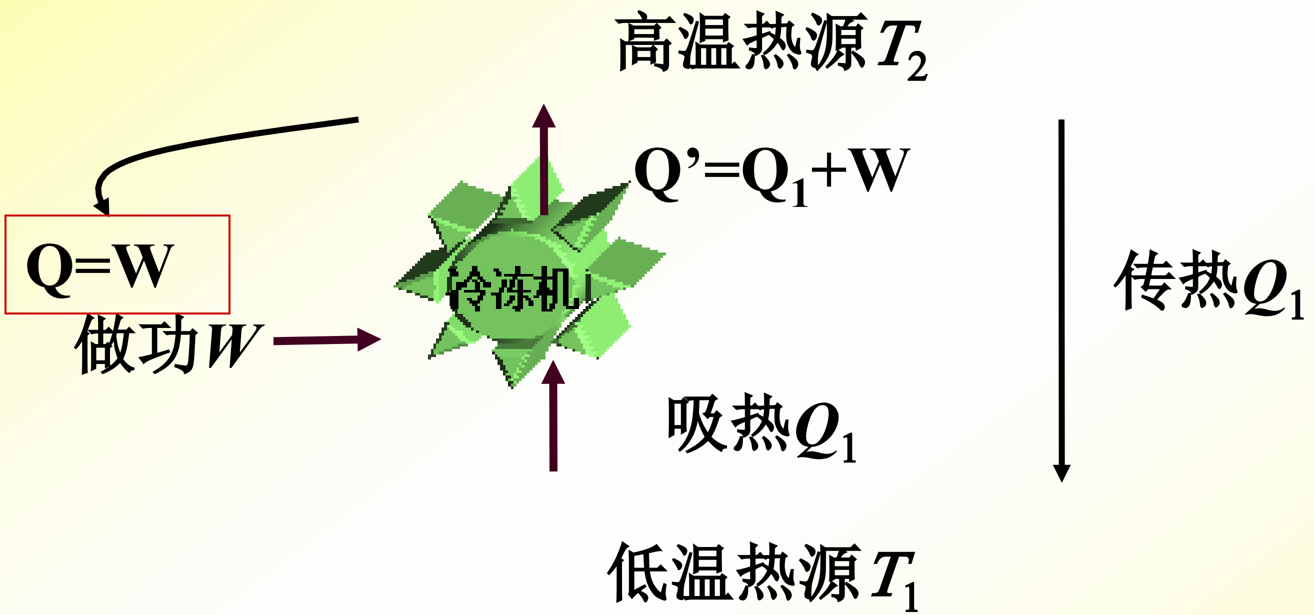
要使系统恢复原状，可经定温压缩过程

$(\ )_T$ $\Delta U=0, \Delta H=0, Q=-W\neq 0,$



结果环境失去功W，得到热Q，环境是否能恢复原状，决定于热Q能否全部转化为功W而不引起任何其它变化？

2．热由高温物体传向低温物体:



冷冻机做功后，系统(两个热源)恢复原状，…

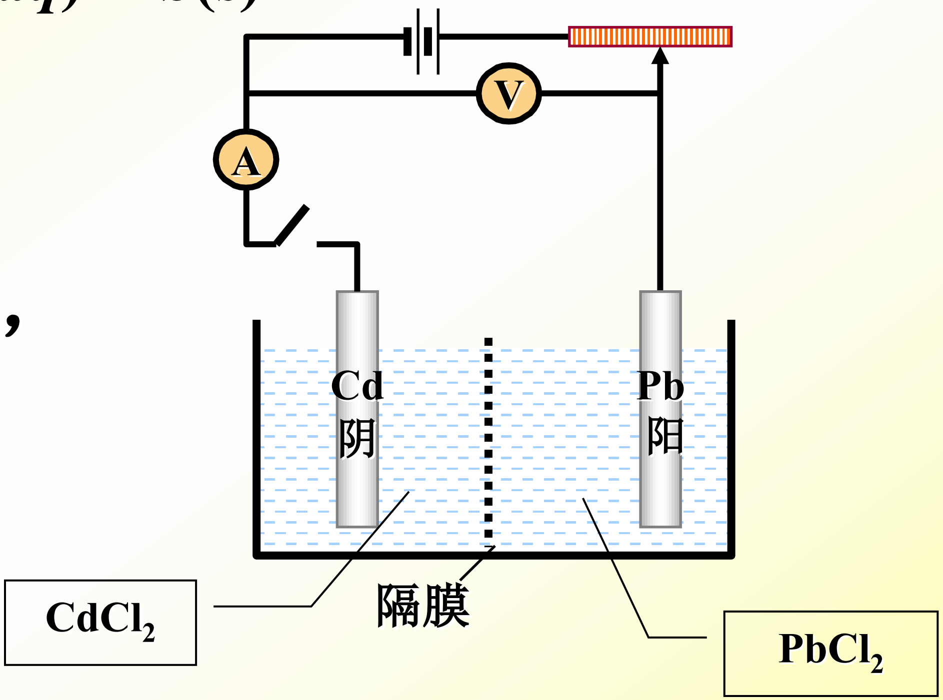
结果环境失去功W，得到热Q，环境是否能恢复原状，

决定于热Q能否全部转化为功W而不引起任何其它变化？

3．化学反应:

$$Cd(s)+PbCl_2(aq)=CdCl_2(aq)+Pb(s)$$

电解使反应逆向进行，系统恢复原状，…



结果环境失去功*W*，得到热*Q*，环境是否能恢复原状，**决定于热*Q*能否全部转化为功*W*而不引起任何其它变化？**

人类经验总结：

“功可以自发地全部变为热，但热不可能全部变为功，而不留任何其它变化”。 一切自发过程都是不可逆过程,而且他们的不可逆性均可归结为热功转换过程的不可逆性,因此,他们的方向性都可用热功转化过程的方向性来表达。

热力学第二定律的提出

19世纪初，资本主义工业生产已经很发达，迫切需要解决动力问题。当时人们已经认识到能量守恒原理，试图制造第一类永动机已宣告失败，然而人们也认识到能量是可以转换的。于是，人们就想到空气和大海都含有大量的能量，应该是取之不尽的。有人计算若从大海中取热做功，使大海温度下降1℃，其能量可供全世界使用100年…。于是人们围绕这一设想，设计种种机器，结果都失败了。这个问题的实质可归结为热只能从高温物体自动传向低温物体，没有温差就取不出热来(即从单一热源吸热)。

二、热力学第二定律的经典表述

*Kelvin & Plank*总结这一教训来表述热力学第二定律：

"不可能造成这样一种机器，这种机器能够循环不断地工作，它仅仅从单一热源吸热变为功而没有任何其它变化。"上述这种机器称为第二类永动机。

热力学第二定律的经典叙述可简化为：

"第二类永动机是不可能造成的。"

*Clausius*的表述为：

"不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。"

强调说明：

1．所谓第二类永动机，它是符合能量守恒原理的，即从第一定律的角度看，它是存在的，它的不存在是失败教训的总结。

2．关于“不能从单一热源吸热变为功，而没有任何其它变化”这句话必须完整理解，否则就不符合事实。例如理想气体定温膨胀$\Delta U=0$, $Q=-W$，就是从环境中吸热全部变为功，但体积变大了，压力变小了。

3．“第二类永动机不可能造成”可用来判断过程的方向。

热力学第二定律的提出是起源于热功转化的研究，寻找相应的热力学函数需从进一步分析热功转化入手(热机效率)。

§2.2 卡诺循环和卡诺定理

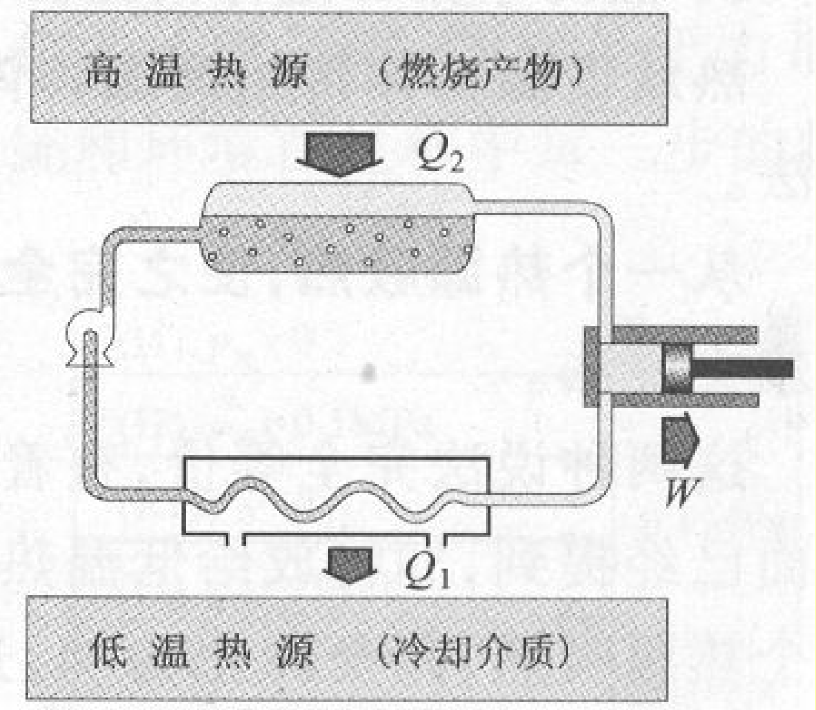
热机： 在T_1, T_2两热源之间工作,将热转化为功的机器。如蒸汽机、内燃机。

①水在锅炉中从高温热源取得热量，气化产生高温高压蒸气。

②蒸气在气缸中绝热膨胀推动活塞作功，温度和压力同时下降。

③蒸气在冷凝器中放出热量给低温热源，并冷凝为水。

④水经泵加压，重新打入锅炉。

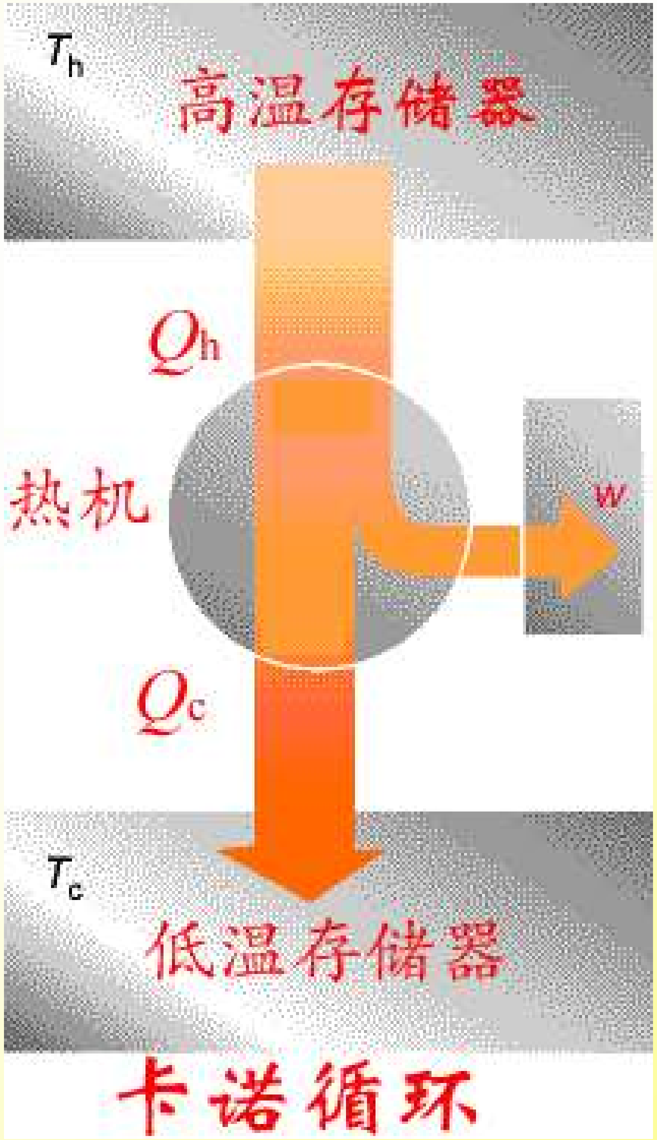


蒸汽机原理图

η (热机效率)= - W/Q_2

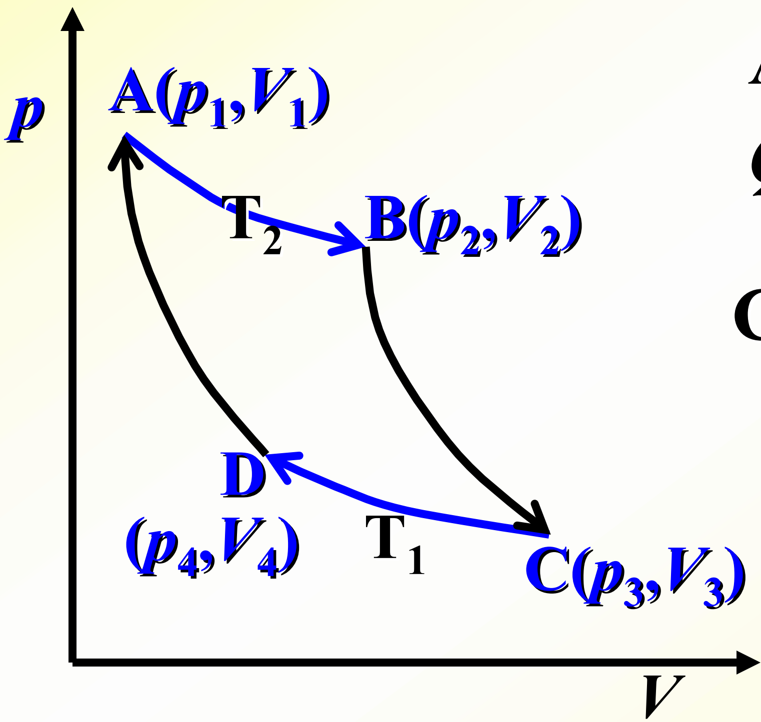
卡诺循环（Carnot cycle）

1824 年，法国工程师 N.L.S.Carnot (1796~1832)设计了一个循环，以理想气体为工作物质，从高温 (T_h)热源吸收 Q_h 的热量，一部分通过理想热机用来对外做功 W，另一部分 Q_c 的热量放给低温 (T_c) 热源。这种循环称为卡诺循环。



卡诺热机：理想热机

卡诺热机工作介质为理想气体，在T_1, T_2两热源之间工作，经过一个**由四个可逆过程组成的循环过程——卡诺循环。**



A→B：定温可逆膨胀，吸热Q_2；

B→C：绝热可逆膨胀；

C→D：定温可逆压缩，放热Q_1；

D→A:绝热可逆压缩；

η(卡诺热机)$= -W_{总}/Q_2$

A→B：定温可逆膨胀，从高温热源吸热Q_2：

$$Q_2 = -W_1 = nRT_2 \ln (V_2 / V_1)$$

B→C：绝热可逆膨胀, $Q=0, W_2=\Delta U=C_V(T_1 - T_2)$

C→D：定温可逆压缩，向低温热源放热Q_1：

$$Q_1 = - W_3 = nRT_1 \ln (V_4 / V_3)$$

D→A:绝热可逆压缩，$Q=0,\ W_4=\Delta U=C_V(T_2 - T_1)$

总循环：$\Delta U=0,\ W(总) = -Q(总)$

$$-W(总) = Q(总) = Q_2 + Q_1 = nRT_2 \ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln\frac{V_4}{V_3}$$

热机效率： $\eta = \dfrac{-W}{Q_2} = \dfrac{\boxed{nRT_2 \ln \dfrac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \dfrac{V_4}{V_3}}}{nRT_2 \ln \dfrac{V_2}{V_1}}$

B→C：绝热可逆膨胀，$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$

D→A：绝热可逆压缩，$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$

两式相除: $V_2/V_1 = V_3/V_4$

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

$$\eta_R = \frac{-W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

卡诺定理：（1824年）

1. 在两个确定热源之间工作的所有热机中，卡诺热机效率最大；即 $\eta < \eta_R$

$$\eta < \eta_R = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

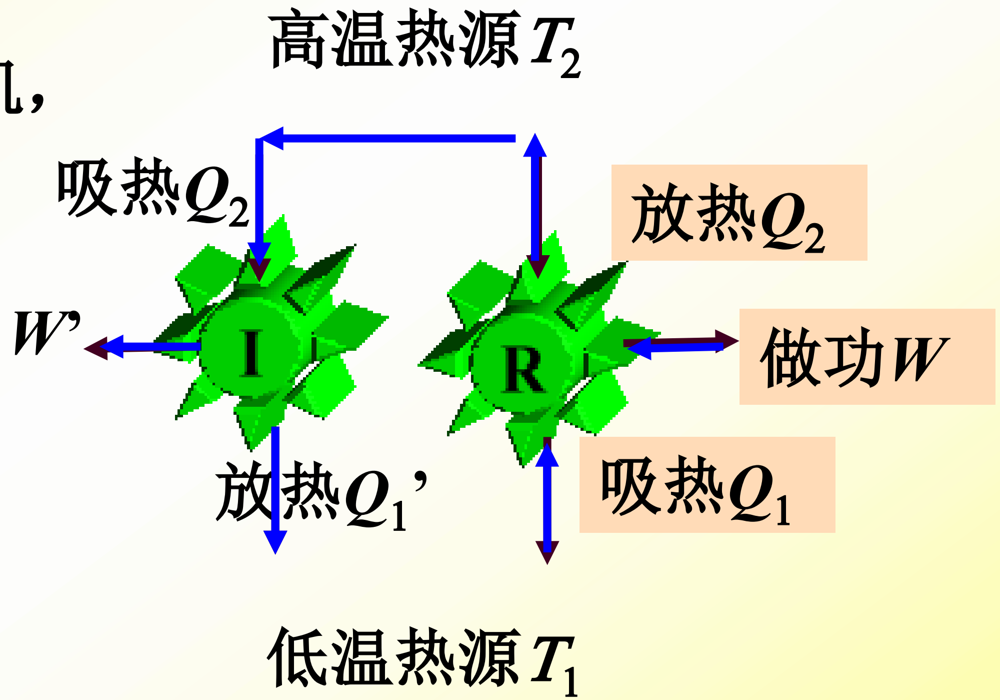
2. 卡诺热机的效率只与热源温度有关，而与工作介质无关。

证明卡诺定理1：

反证法:

假定$\eta_I > \eta_R$,则$W' > W$
使卡诺热机R逆转成冷冻机,
并与热机I 联合运行。

这样即可实现从单一热源吸热而连续不断做功的第二类永动机,但这是不可能的。所以$\eta_I < \eta_R$



卡诺定理告诉人们:提高热机效率的有效途径是加大两个热源之间的温差。

冷冻系数

如果将卡诺机倒开, 就变成了致冷机. 这时环境对体系做功W, 体系从低温 (T_1) 热源吸热 $Q_1^{'}$, 而放给高温 (T_2) 热源 Q_2 的热量，将所吸的热与所作的功之比值称为冷冻系数，用 β 表示。

$$\beta = \frac{Q_1^{'}}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

§2.3 熵的概念

熵的定义： $\Delta S \overset{def}{=} \int \dfrac{\delta Q_r}{T}$

熵判据(**密闭系统**)： $\Delta S \geq \dfrac{Q}{T}$

熵增大原理(**孤立系统**)： $\Delta S \geq 0$

“在孤立系统中所发生的过程总是向着熵增大的方向进行”

一、可逆过程热温商

对于卡诺循环： $$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$$

证明任意可逆循环： $$\sum\frac{Q_i}{T_i}=0$$

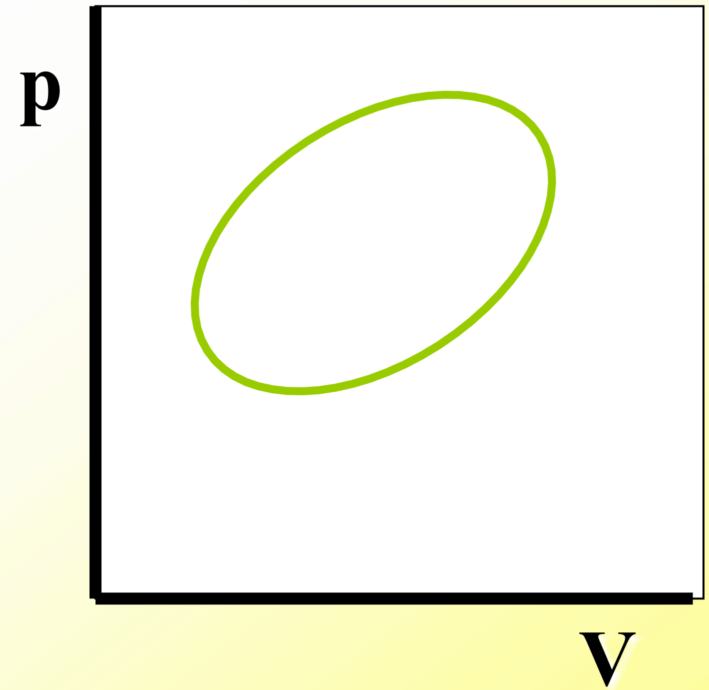
证:任意可逆循环可以被许多绝热可逆线和定温可逆线分割成许多小卡诺循环:而每个小卡诺循环的热温商之和为零

$$\therefore \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \cdots = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$$

相邻两个小卡诺循环的绝热可逆线抵消:

当折线段趋于无穷小时:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

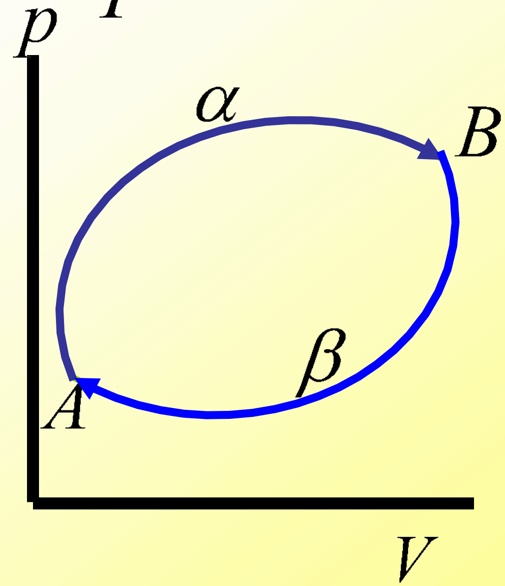


可逆循环

二、熵函数的引出：

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，即：$A \xrightarrow{\alpha} B \xrightarrow{\beta} A$

根据任意可逆循环热温商的公式：$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$

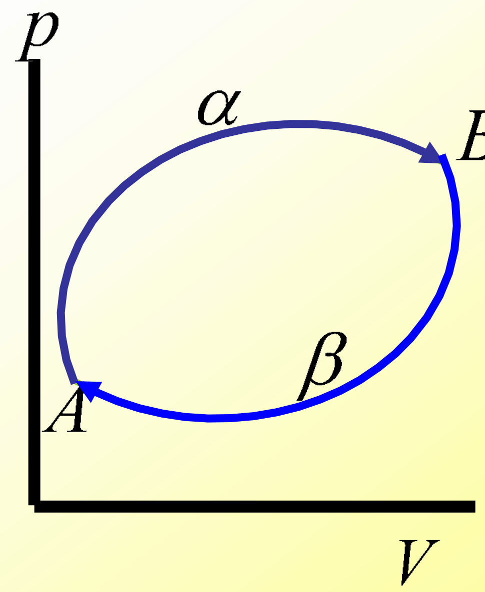


$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_\alpha + \int_B^A \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_\beta = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_\alpha = -\int_B^A \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_\beta = \int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_\beta$$

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。人们将这个状态函数定义为“熵”，用符号S表示。设始、终态A，B的熵分别为 S_A 和 S_B，则：

$$\Delta S = S_B - S_A \overset{def}{=} \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$



对微小变化

$$dS \overset{def}{=} \frac{\delta Q_r}{T}$$

容量性质，单位：$J \cdot K^{-1}$

，

三、不可逆过程的热温熵

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。

则：

$$\eta_{\mathrm{IR}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \qquad \eta_{\mathrm{R}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

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

则

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

推广为与多个热源接触的任意不可逆过程得：

$$\left(\sum_{\mathrm{i}} \frac{\delta Q_{\mathrm{i}}}{T_{\mathrm{i}}}\right)_{\mathrm{IR}} < 0$$

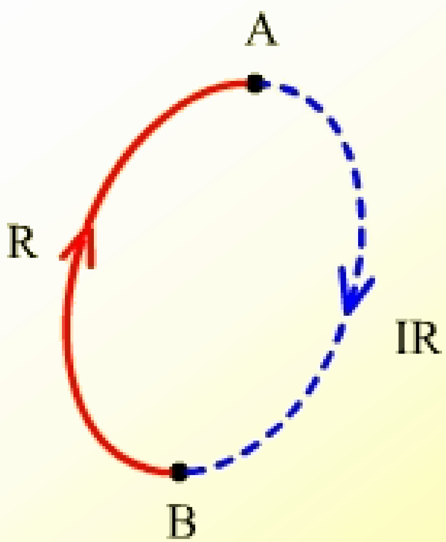
设有一个循环，$A \rightarrow B$ 为不可逆过程，$B \rightarrow A$ 为可逆过程，整个循环为不可逆循环。

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

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T}\right)_{IR,A\rightarrow B} < \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T}\right)_{IR,A\rightarrow B} < S_B - S_A$$

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T}\right)_{IR,A\rightarrow B} < \Delta S_{A\rightarrow B} = S_B - S_A$$



不可逆循环

注意：$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T}\right)_{IR,A\rightarrow B}$ 不是不可逆过程的ΔS 。

四、克劳修斯不等式—热力学第二定律的数学表达式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$ --------克劳修斯不等式，用来判断过程的方向和限度时，又称为“熵判据”

$$\Delta S_{(密闭)} \begin{cases} > Q/T : 不可逆过程; \\ = Q/T : 可逆过程; \\ < Q/T : 不可能发生的过程。 \end{cases}$$

由于可逆过程进行时,系统时时处于无限接近平衡的状态,因此等式也可看作系统已达到平衡态的标志。

熵增加原理

将克劳修斯不等式用于孤立系统时，由于孤立系统与环境之间无热交换，所以不等式改为： $\Delta S \geq 0$

$$\Delta S_{(孤立)} \begin{cases} >0: 不可逆过程; \\ =0: 可逆过程; \\ <0: 不可能发生的过程 \end{cases}$$

热力学第二定律可以归纳为：

“在孤立系统中所发生的过程总是向着熵增大的方向进行”或“一个孤立体系的熵永不减少”—熵增加原理

§2.4　熵变ΔS的求算

一、等温过程的熵变

二、变温过程的熵变

三、相变过程的熵变

求算ΔS的依据：

1. 熵是系统的状态性质， ΔS 只取决于始终态，

   而与变化途径无关；

2. 无论是否是可逆过程，在数值上$\mathrm{d}S=\delta Q_r/T$；

   $(\delta Q_r=T\mathrm{d}S)$

   因此需设计可逆过程，求Q_r

3. 熵是容量性质，具有加和性。

   $\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B$

一、等温过程的熵变

1. 理想气体等温变化

$$\Delta S = nR\ln(\frac{V_2}{V_1}) = nR\ln(\frac{p_1}{p_2})$$

2. 理想气体的等温混合过程

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{总}}$$

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

例题： *10mol*理想气体，25℃时由1.000*MPa* 膨胀到0.100*MPa*, 计算ΔS, Q/T。假定过程为：(a)可逆膨胀；(b)自由膨胀；(c)抗恒外压0.100*MPa*。

解：题中三个过程的始终态相同，故ΔS相同

$$\Delta S = nR\ln(p_1 / p_2) = 191\ J \cdot K^{-1}$$

热不是系统的状态函数，所以要分别计算三个过程的热：

理想气体定温过程，ΔU=0，$Q = -W$, 计算W即可

实际过程的热温商：

(*a*) $W = -nRT \ln (p_1 / p_2)$

$Q/T = nR \ln (p_1 / p_2) = 191\ J{\cdot}K^{-1} = \Delta S$

所以为可逆过程

(*b*) $W=0$, $Q/T=0 < \Delta S$

所以为不可逆过程

(*c*) $Q = -W = p_2(V_2 - V_1) = nRT(1 - p_2/p_1)$

$Q/T = nR(1 - p_2/p_1) = 74.8\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}} < \Delta S$

所以为不可逆过程

例题：在273 K时，将一个$22.4\ dm^3$的盒子用隔板一分为二，一边放$0.5\ mol\ O_2(g)$，另一边放$0.5\ mol\ N_2(g)$。求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

0.5mol N_2, 11.2L	0.5mol O_2, 11.2L

$\longrightarrow$ $n=n_A+n_B$, 22.4L

解法1：

$$\Delta S(O_2)=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=0.5R\ln\frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta S(N_2)=0.5R\ln\frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta_{mix}S=\Delta S(O_2)+\Delta S(N_2)=R\ln\frac{22.4}{12.2}=R\ln 2$$

解法2： $\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$

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

$$= -R\ln\frac{1}{2}$$

$$= R\ln 2$$