

第三章 热力学第二定律

*Chapter 3 The Second Law of
Thermodynamics*



到目前为止已经了解：

- 有关体积功、过程热的知识；
- 热力学第一定律；
- 内能及内能变、焓及焓变。



但是.....有一些困惑.....

- 水往低处流? !!!
- 这是自动的过程, 系统能量必定损失!
- 化学反应也理应如此!
- 可是.....
 - 吸热反应可以是自发的
 - $\Delta U > 0$ 的反应也可以是自发的
 - 有些几乎没有热效应、也没有做功的反应却是自发的!
 - 加一滴红墨水于一杯清水中, 会有什么现象?
 - 这个过程基本不发热, 也不做功



因此推断：

- 功、热、内能并非过程发生时所涉及的能量全部；
- 是否存在“第三只手”？
- 确实如此！
- 这里涉及到变化的单向性问题
- 本章讨论这个问题



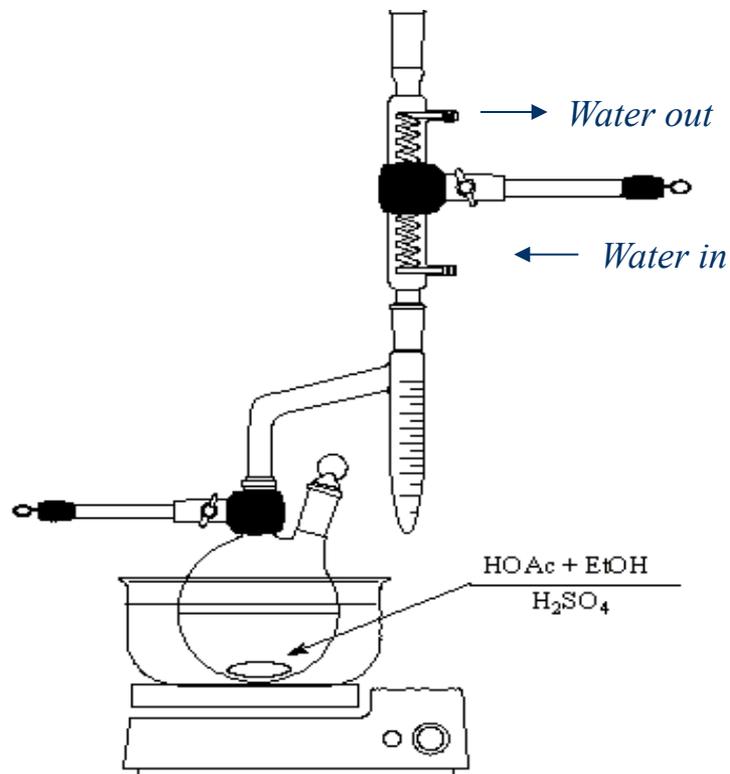
本章的中心问题

- 能量传递的单向性
- 过程的自发性（单向性）
- 过程自发性的限度



基本内容

- 热力学第二定律
- 熵 (Entropy)
- 熵变的计算
- 热力学第三定律
- Gibbs函数
- 热力学基本方程



基本要求

【掌握】

- 熵函数 S 、吉布斯函数 G 的判据及其应用条件
- 各类过程 ΔS 、 ΔG 的计算



【正确理解】

- 热力学第二、第三定律
- 特定条件下 ΔG 的物理意义
- 规定熵、标准反应熵、熵增原理



自发过程

热力学第一定律

- 研究各种形式能量相互转化以及它们之间的定量关系
- 本质是能量守恒
- 热和功可以相互转化



- 不违背热力学第一定律的过程是否都能进行？
- 热和功是否可以任意转化

自发过程



举例

- 水向低处流
- 热由高温向低温传递
- 在101.325kPa, 0℃以下,水会自动结冰
- 锌片插入硫酸铜溶液发生化学反应
$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

结论

- 自然界发生的一切变化过程,在一定环境条件下总是向着一定方向进行
- 在不改变环境条件下总是自动地单向趋于平衡态,而不会自动逆向进行
- 热功转化有方向性



自发过程



- 在 25°C ， 101.325kPa 下， $1\text{molH}_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧生成 $1\text{molH}_2\text{O}(\text{l})$ 并放出 285.83kJ 的热，在同样条件下将上述热加给 $1\text{mol}(\text{l})$ 是否能使其分解成 $1\text{molH}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$?
- 不能。原因是热和功不能任意转化，功可以完全转化为热，但热不能完全转化为功，热转化为功具有一定方向和限度



自发过程



- 让一自发过程逆向进行完全恢复原状而不留下任何其他变化应满足什么条件?

1)理想气体向真空膨胀



- 环境中获得的热要无条件的全部转化为功



自发过程



自发过程的共同特征

- 无需外力帮助、任其自然就可发生的过程
- 不可逆过程
- 一个自发过程发生后不可能使系统和环境都恢复到原来的状态而不留下任何影响

自发过程的不可逆实质

- 功可自发地全部变为热，但热不可能全部转化为功而不引起任何其他变化



自发过程

- 一切自发过程都具有不可逆性,它们在进行时都具有确定的方向和限度
- 如何知道一个自发过程进行的方向和限度呢?
- 热力学第二定律就是研究过程的方向和限度,在各种不同的热力学过程之间建立统一的、普遍适用的判据去判断过程、特别是复杂过程的方向和限度.

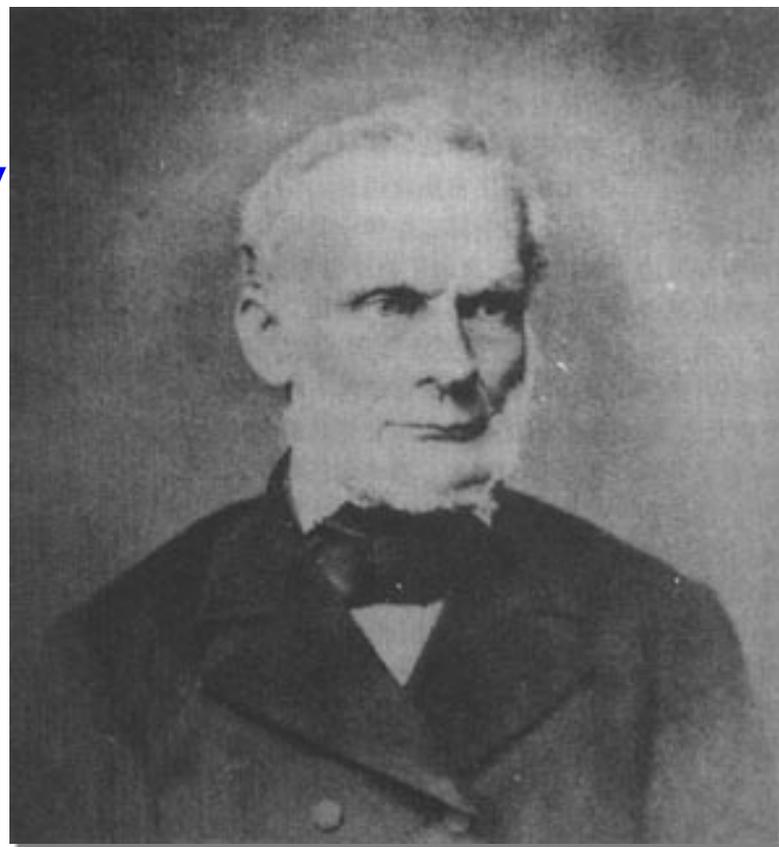


热力学第二定律的经典表述

克劳修斯 (R.Clausius)

热不能自动从低温物体传给高温物体。

- (No process is possible whose sole effect is to transfer heat from a cold body to a hot body. By sole effect is meant without the rest of the universe changing, or changing in a cycle of operations.)



热力学第二定律的经典表述

开尔文(L.Kelvin):

从单一热源吸热，使之完全转化为功，而不产生其它变化是不可能的。

- (It is impossible by means of inanimate material agency to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.)



热力学第二定律的说明

- 热力学第二定律是实验现象的总结。它不能被任何方式加以证明，其正确性只能由实验事实来检验。
- 热力学第二定律的各种表述在本质上是等价的，由一种表述的正确性可推出另外一种表述的正确性。
- 热力学第二定律的现代表述是卡诺的专著“**Reflexions on Motive Work of Fire**”发表 25 年后由 Clausius 和 Kelvin 给出的。



熵 S

- 注意到“墨水自发扩散”的现象
 - 基本没有热效应，也没有做功
 - 系统成员之间的关系变化了——均匀化
- 需要一个物理量来描述这种变化
- 这个物理量称为熵
- 熵实际上对应了一种能量



熵



⇒ 熵 (S)

定义式:

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

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

单位: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$



关于熵.....

- 熵的特点:

- 基准: 0K 时完美晶体的熵为 0 ——热力学第三定律
- 同种物质, 气态 $>$ 液态 $>$ 固态
- 同一物质, 同聚集态, 温度上升, 熵增大
- 同一温度, 同种聚集态, 物质结构复杂者熵较大



热力学第二定律的另一种说法

- 在隔离系统中发生的自发过程总是导致熵增大
- 这也称为：熵判据 或 熵增原理



对熵的理解

- **熵**是热力学基本函数，而非导出函数
- **熵**是物质的基本性质，具有明确的物理意义
- **熵**是量度系统无序度的函数
- **熵**是状态函数，它的变化值与可逆过程的热温商相等
- **熵**为广度性质，具有加和性
- **熵的绝对值**目前无法得知，但热力学第三定律给出了规定熵和标准摩尔熵两个相对熵值
- **熵判据**即**熵增原理**可以判断系统进行的过程可逆与否



熵增原理

The principle of entropy increasing

- 系统经历一绝热不可逆过程，由**第二定律**可知其熵变大于零：

$$\Delta S > 0 \text{ (封闭系统, 绝热不可逆过程)}$$

- 将上述结果推广至一般隔离系统，在隔离系统中发生的任何过程均为绝热过程，因此：



$$\Delta S (\text{隔}) \begin{cases} = 0, & \text{可逆过程} \\ > 0, & \text{不可逆过程} \end{cases}$$

熵增原理

- 对于封闭系统，系统 + 环境 为隔离系统，

$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环})$ ，因此：

$$\Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \begin{cases} = 0, \text{可逆} \\ > 0, \text{不可逆} \end{cases}$$

微分形式：

$$dS(\text{系}) + dS(\text{环}) \begin{cases} = 0, \text{可逆} \\ > 0, \text{不可逆} \end{cases}$$



熵增原理

内容：

- 在绝热过程中熵不可能减少。
- 一切可能发生的宏观过程，即不可逆过程，均向着隔离系统熵增大的方向进行，直至平衡时熵达到该条件下的极大值；任何可能的过程，均不会使隔离系统的熵减少。



熵判据

熵增原理

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \left\{ \begin{array}{l} > 0 \quad \text{可能发生的不可逆过程} \\ = 0 \quad \text{可逆过程} \\ < 0 \quad \text{不可能发生的过程} \end{array} \right.$$



熵变的计算



The calculations of entropy changes





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



封闭系统绝热可逆过程 $dS = 0$

熵变的计算

基本公式： $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ 或 $\Delta_1^2 S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)$

- ① 熵变由可逆过程的热温商得到；
- ② 熵为状态函数，计算任意二个状态之间的熵变，均可在此两个状态之间设计可逆途径求取该可逆途径的热温商。



(一) 单纯 pVT 变化过程的熵变

由热力学第一定律，单纯 pVT 变化过程中

$$\delta Q_r = dU - \delta W_r = dU + pdV$$

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

基本公式：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T}$$



适用条件： 封闭系统，可逆过程， $W'=0$

1、恒温变化过程



$$\begin{aligned}\Delta_T S &= \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{pdV}{T} \quad (dT = 0, dU = 0)\end{aligned}$$

例：1.00mol $N_2(g)$ 初态为273K、100.1kPa，经过一个等温可逆过程膨胀到压力为10.00kPa，求此过程中 $N_2(g)$ 的熵变。如果该气体自由膨胀到同样的终态， $N_2(g)$ 的熵变又是多少？



1、恒温变化过程

解:

$\text{N}_2(\text{g})$
 $T_1=273\text{K}$
 $P_1=100.0\text{kPa}$

(1) 等温可逆膨胀

(2) 自由膨胀

$\text{N}_2(\text{g})$
 $T_2=273\text{K}$
 $P_2=10.00\text{kPa}$

$$(1) \Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{Q_r}{T} \quad dU = 0$$

$$Q_r = -W_r = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_1 = 19.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

理想气体恒温过程

(2) $\Delta S_2 = \Delta S_1 = 19.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (1)和(2)始末态相同



1、恒温变化过程

理想气体：

$$\Delta_T S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

适用条件：理想气体恒温过程,不论可逆与否

凝聚相系统：

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad \Delta_T S \approx 0 \quad (\text{常压恒温})$$



2、恒容或恒压变温过程

恒压过程：

$$\Delta_p S = n \int_1^2 \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT$$

$$\delta_p Q_r = d_p H = n C_{p,m} dT$$

$$\Delta_p S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} (C_{p,m} = \text{Const})$$

恒容过程：

$$\Delta_V S = n \int_1^2 \left(\frac{C_{V,m}}{T} \right) dT$$

$$\delta_V Q_r = d_V U = n C_{V,m} dT$$

$$\Delta_V S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} (C_{V,m} = \text{Const})$$

适用条件：气、液、固系统，无论过程可逆与否

2、恒容或恒压变温过程

例 气缸中有3mol、400K的氧气，在101.3kPa下向300K的大气散热一直到平衡。求氧气熵变，已知

$$C_{p,m}(\text{O}_2)=29.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

解：氧气的始末态为

$$\text{O}_2 = 3\text{mol}$$

$$P_1 = 101.3\text{kPa}$$

$$T_1 = 400\text{K}$$

恒压降温



$$\text{O}_2 = 3\text{mol}$$

$$P_2 = P_1 = 101.3\text{kPa}$$

$$T_2 = 300\text{K}$$

$$\Delta_p S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -25.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$



3、 pVT 同时变化的过程

例：在273.2K和1.0MPa压力下， 10dm^3 理想气体，在外压恒定为 $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ 下绝热膨胀到最后压力为 $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ 。试计算上述过程的 ΔS 。已知 $C_{V,m} = 12.47\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

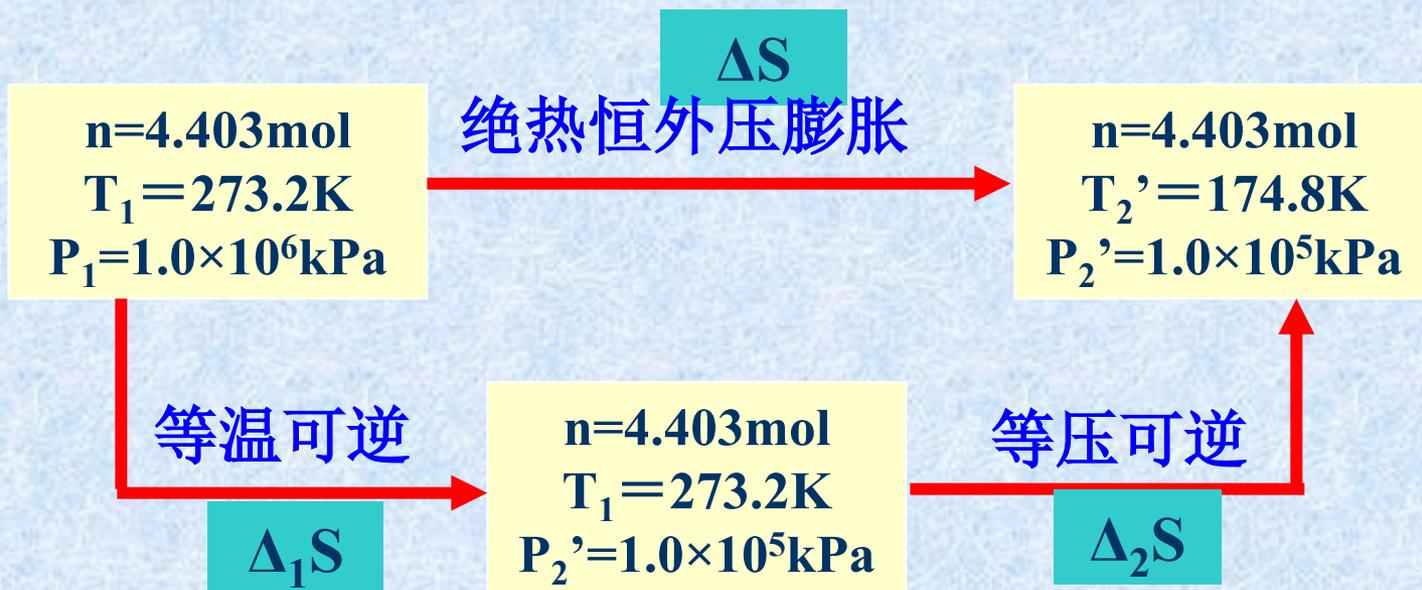


先求出末态温度 T'_2

$$\begin{aligned} & nC_{V,m}(T'_2 - T_1) \\ &= -p_{amb}(V'_2 - V_1) \\ &= -p_2 \left(\frac{nRT'_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \end{aligned}$$

3、 pVT 同时变化的过程

)



$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S$$

$$= nR \ln \frac{p_1}{p_2'} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2'}{T_1} = 43.42 J \cdot K^{-1}$$



3、 pVT 同时变化的过程

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT \\ &\quad + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV\end{aligned}$$

理想气体 pVT 变化过程

熵变计算通式：

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}\end{aligned}$$

3、 pVT 同时变化的过程

讨论：

- 1) 上述三个公式是计算理想气体任意 pVT 变化过程熵变的通式；
- 2) 在特定条件下可简化为前面所讲的如理想气体恒容过程、恒压过程和恒温过程的计算式；
- 3) 该通式可通过设计途径推出，不须强记，但不能弄混，依据已知条件任选其中之一应用。



4、理想气体混合过程

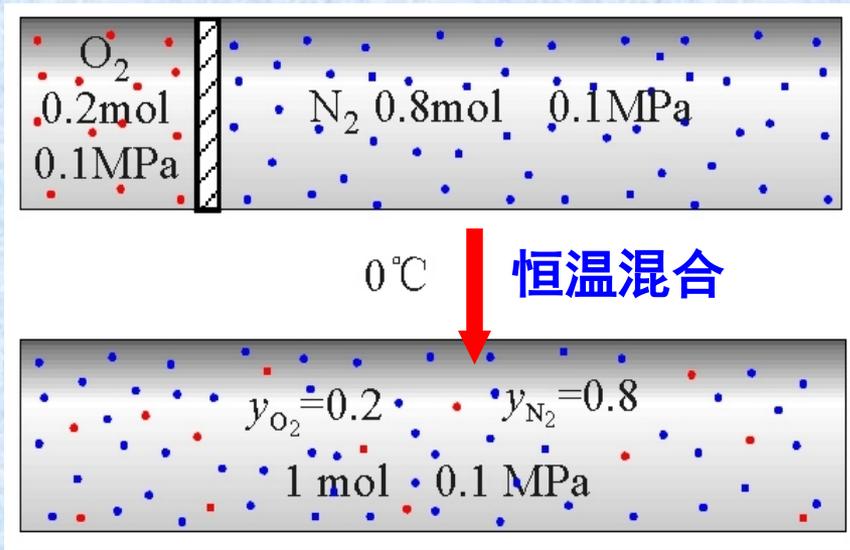
理想气体混合过程中 ΔS 的计算与 ΔU 、 ΔH 的计算方法类似，可分别由各纯组分气体在混合过程中的 ΔS 加和得到，因理想气体分子间无相互作用，故混合气体中每一种气体熵变按其单独存在时状态变化的熵变计算



4、理想气体混合过程

1) 恒温混合

例5 如图所示，抽去隔板后，两气体均匀混合。求过程的 ΔS 。并判断可逆性。



解： $\Delta S(\text{O}_2) = -n_{\text{O}_2} R \ln(V_{\text{O}_2} / V) = -n_{\text{O}_2} R \ln y_{\text{O}_2} = 2.676 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta S(\text{N}_2) = -n_{\text{N}_2} R \ln(V_{\text{N}_2} / V) = -n_{\text{N}_2} R \ln y_{\text{N}_2} = 1.484 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = 4.160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$Q = \Delta U = 0, W = 0, Q = 0 \therefore$ 为隔离系统，

$\Delta S > 0$, 此过程为自动发生的不可逆过程



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/728025015052007000>