

物理化学 课程教案

授课题目(教学章节或主题): 第三章 热力学第二定律	授课类型	专业必修课
	授课时间	
教材分析: 本章讲述由热力学第二定律的文字表述到数学表达式的推导过程, 熵, 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的定义, 体系变化的方向和限度的判断的判据, 多组分体系的热力学和化学势及其应用等, 是热力学的核心内容, 也是热力学的重点和难点,		
教学目的与要求: 通过本章的教学使学生了解和掌握了解一切自发过程的共同特征, 明确热力学第二定律的意义, 明确从卡诺原理到熵函数引出的逻辑性, 从而理解克劳修斯不等式的重要性, 热力学函数 S 、 F 、 G 的定义与各热力学函数间的关系及应用。过程进行方向与限度的判据以及多组分体系的热力学。		
重点与难点: 明确热力学第二定律的意义, 从卡诺原理到熵函数引出的逻辑性, 从而理解克劳修斯不等式的重要性, 热力学函数 S 、 F 、 G 的定义与各热力学函数间的关系。各种判据的区别和联系及其本质, 多组分体系的热力学, 热力学理论的应用。		
教学内容与过程(设想、方法、手段): 一切自发过程的共同特征, 热力学第二定律的表达法, 过程的热温商与熵函数, 热力学第二定律的数学表达式与熵判据, 熵增加原理, 熵的统计意义, 熵变的计算与熵判据的应用, 热力学第三定律、规定熵, 吉布斯自由能和亥姆霍兹自由能, 热力学的各种判据, 等温过程 ΔG 的计算与应用, 热力学函数间的基本关系式, 多组分体系的热力学及其应用, 克拉贝龙-克劳修斯方程。		
思考题、讨论题、作业 1. 课后全部复习题 2. 作业题: 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 23, 26, 29, 31。		
参考资料(含参考书、文献等) 1. 胡英主编, 《物理化学》 2. 天津大学主编, 《物理化学》 3. 大连理工大学主编, 《物理化学》 4. 各种习题解题辅导书 5. 课后所列各种参考读物		

第三章 热力学第二定律

热力学第一定律指出了能量在转化过程中具有的相应的当量关系, 但不违背热力学第一定律的过程不一定都能发生。如热可以自高温物体传向低温物体而使

低温物体的温度升高，高温物体的温度降低。所以热力学第一定律并不能对过程进行的方向和限度做出回答，对上述问题的回答需要新的热力学定律。

热力学第二定律的伴随着提高热机效率的研究而发现的，这种热功转化的关系抓住了自然界中千变万化的过程共同规律，成为衡量，判断过程方向 and 限度的共同准则。

§ 3.1 自发变化的共同规律——不可逆性

自然界发生的不可逆过程的实例

1. 对系统做功使体系的温度上升。
2. 理想气体的真空的膨胀过程。
3. 浓度不同的溶液趋于浓度均一。
4. 热从高温物体传向低温物体。
5. 锌和稀硫酸的反应。

自发过程与不自发过程.

上述的不自发过程进行之后，为使系统恢复原状，可以通过做功的方式来实现，上述过程能否可逆，取决于能否从单一热源吸热，全部转化为功，而不会引起其它的变化。

§ 3.2 热力学第二定律

自然界发生的过程说明，各种过程都是相互有联系的，这些过程是否可逆，归结为热和功能否可逆的转化，热力学第二定律对此问题做出了回答。

热力学第二定律的两种说法：

克劳修斯说法：热量不能从低温物体传向高温物体而不引起其它的变化。

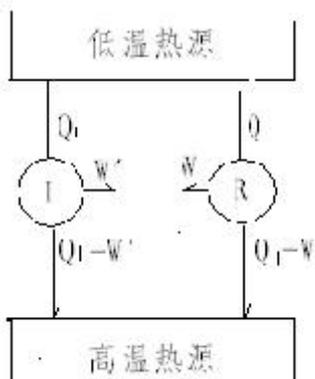
开尔文说法：不可能从单一热源取热，全部转化为功而不引起其它的变化。

热力学第二定律的两种说法的等效性。

热力学第二定律的通常的表述方法：只从一个热源吸热，全部转化为功而不引起其它的变化机器称为第二类永动机。热力学第二定律也可以表述为：第二类永动机是不可能造成的。

§ 3.3 卡诺定理

从热力学第二定律可知，效率为 1 的热机是难以实现的，那么热机的效率到底有多高。它取决那些因素呢？卡诺定理回答了这个问题，这个定理的证明需要热力学第二定律。



卡诺定理：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机的效率，其效率不会大于可逆机。

卡诺热机的效率与工作物质无关。

证明：（1）在相同的高温热源及低温热源之间工作的有可逆机 R 和不可逆机 I ，同时设 $\eta_I > \eta_R$

如果两个热机分别自高温热源吸热 Q_1 ，由于

$$\begin{aligned} \eta_I &> \eta_R \\ \therefore W' &> W \\ |Q_1 - W'| &< |Q_1 - W| \end{aligned}$$

如果使热机 R 反转，那么热机 R 将耗功 W ，同时从低温热源吸热 $|Q_1 - W|$ ，向高

高温热源输热 Q_1 ，两个热机联合的结果，高温热源不吸热也不输热，而低温热源损失热 $|Q_1 - W| - |Q_1 - W'| > 0$ ，全部转化为功 $W' - W > 0$ ——此结果违犯热力学第二定律，所以前边的设想不成立，只有 $\eta_l \leq \eta_r$ 。

(2) 设有两个工作于相同的高温热源和低温热源的可逆热机 R_1, R_2 ，使用不同的工作物质，如果 R_1 带动 R_2 ，使其逆转，则有

$$\eta_{R_1} \leq \eta_{R_2}$$

如使 R_2 带动 R_1 ，使其逆转，则有 $\eta_{R_1} \geq \eta_{R_2}$

$$\therefore \eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

热力学第二定律和卡诺定理都说明了一个事实：热和功之间的转换是不可逆的。这是自然界中所有的过程不可逆性的根源，同样，任何过程都可以和功、热联系起来，用来判断变化的方向。

§ 3.4 熵的概念

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

在卡诺循环中

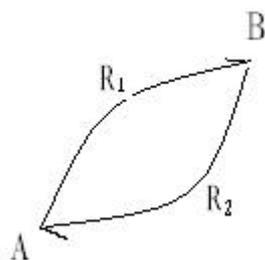
任何的可逆循环都可以用很多个小的卡诺循环代替，每个小的卡诺循环都服从上式，所以有：

任意可逆循环的热温商之和为零，即 $\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0$

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

可逆过程的热温商是系统的性质（其改变量只和始终态有关，而和路径无关）。

证：设体系经过了一个可逆的循环 $A \rightarrow B \rightarrow C$



则

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R2} = 0$$

$$\therefore \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R1} = -\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R2} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R2}$$

上述的结果说明，可逆过程的热温商之和只和始终态有关，和途径无关，显然它具有状态函数的性质，由此可以定义一个新的状态函数，这个状态函数称为熵，它的变化量可以用

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

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

或表示。

$$\Delta S - \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0$$

熵的单位：

$$J \cdot K^{-1}$$

§ 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

卡诺定理指出：在温度相同的低温热源和高温热源之间工作的热机的效率 η' 不会大于可逆热机的效率 η

已知
$$\eta = \left(\frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} \right) = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \quad \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

由于
$$\eta' \leq \eta \quad \therefore \frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2}$$

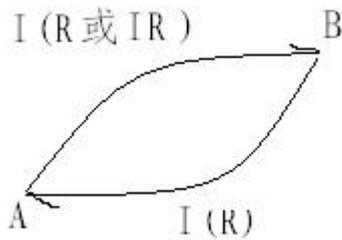
或
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

对于一个任意的循环(可逆的或不可逆的)，可以看作是系统和温度为 T_1, T_2, \dots 等几个热源接触，分别吸热 Q_1, Q_2, \dots ，所以上式可以写为

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (T_i \text{ 为环境的温度})$$

注：由于此式没有指明过程是否可逆，所以此加和不等式 $\Delta S_{\text{体}}$ ，如果系统发生了一个状态变化，从状态 A 到状态 B，(过程可以是可逆的，也可以是不可逆的)，体系的热温商之和总是不大于体系的熵变。

证：设体系经过任意的过程，(R 或 IR)，从 A 状态变化到 B 状态，再经过一个可逆过程从 B 变化到 A 状态 (R)，由上边的结论可知



≤ 0

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B \text{ (R 或 IR)}} + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A \text{ (R)}}$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B \text{ (R 或 IR)}} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A \text{ (R)}} \leq 0$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B \text{ (R 或 IR)}} - \Delta S_{A \rightarrow B} \leq 0$$

$$\therefore \left(\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B \text{ (R 或 IR)}} \leq \Delta S_{A \rightarrow B}$$

$$\text{或} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \quad (2)$$

这个公式称为热力学第二定律的数学表达式。它的含义是：系统的熵变总是大于系统实际过程的热温商(当过程为可逆时为等号，不可逆时为不等号)。

对克劳修斯不等式理解的讨论

克劳修斯不等式是热力学第二定律的数学表达式，从下边几个方面可以找到它和热力学第二定律的直接联系：

1. 克劳修斯不等式是由卡诺定理间接推引得到的，如假设不符合该式，则会有任意热机的效率高于可逆热机的效率，此结论违犯热力学第二定律。

2. 如果发生了一个吸热过程，吸收的热量为 δQ ，在可逆的吸热中，

$T = T_{\text{环}}$ ，则 $dS = \frac{\delta Q_i}{T_{\text{环}}}$ ；在不可逆的吸热中， $dS > \frac{\delta Q_i}{T_{\text{环}}}$ ，如果违犯了此不等式，则必然发生热量从自动地从低温物体向高温物体的传递，这就违犯了热力学第二定律的克劳修斯不等式。

熵增加原理

根据克劳修斯不等式，如果在绝热的系统中发生状态的变化， $\delta Q = 0$ 则

$$\Delta S \geq 0 \quad (3)$$

或

$$dS \geq 0$$

上式表明，在绝热的体系中，只能发生 $\Delta S = 0$ （可逆）和 $\Delta S > 0$ （不可逆）的变化过程，而不会发生 $\Delta S < 0$ 的变化过程，即一个封闭的绝热系统从一个平衡态出发，到达另一个平衡态，它的熵永远不会减少，这就是熵增加原理。

在一个封闭的绝热系统中，系统和环境仍然可以通过做功交换能量，可以发生自发的过程，也可以发生不自发的过程（依靠外力的推动）和可逆的过程，它的熵永远不会减少。

在隔离体系中系统和环境既无热的交换，也不做功，当然是绝热的，

$$dS_{\text{隔离}} \geq 0$$

对于我们通常所处理的系统，不可能是孤立的系统，为了能够使用上述公式，可以把系统和环境合并为一个孤立的系统，则有

$$dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} \geq 0 \quad (4)$$

对于熵函数的理解：

1. 熵是状态函数，是容量性质。
2. 可以用克劳修斯不等式判断过程的方向和限度。
3. 在绝热和隔离系统中发生的任何变化，系统的熵永远不会减少。

对热寂论的批判

§ 3.6 热力学基本方程与 T—S 图

热力学的基本方程—热力学第一定律和第二定律的联合公式

系统在可逆过程（或准静态过程）中所吸的热为 δQ_R ，此过程中的熵变为

$$dS = \delta Q_R / T,$$

根据热力学第一定律，在可逆及不做非体积功的条件下

$$dU = \delta Q_R + \delta W = TdS - pdV \quad (5)$$

所以

$$TdS = dU + pdV \quad (6)$$

此式不仅包含能量守恒与转化的热力学第一定律，而且也包含了由热力学第

二定律所导出的另一状态函数熵。它把热力学中两个重要定律所引入的两个状态函数 U 和 S 联系起来，因而是热力学第一定律和第二定律的联合公式，也是平衡态热力学最基本的方程，因而也称为热力学的基本方程。

系统的熵 S 是热力学能 U 和体积 V 的函数，即 $S = S(U, V)$ (系统的物质的量有定值)，故

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \quad (7)$$

热力学的基本方程式可写成

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (8)$$

比较这两个方程，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{或} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad \text{或} \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad (10)$$

上式表明温度 T 是系统体积一定时，热力学能对熵的变化率。这可看作是温度 T 的宏观定义 (它的微观意义是物质内部粒子微观运动平均动能大小的衡量)。

T—S 图及其应用

在表述简单系统 (例如定量的气体) 的关节时，常使用 $P-V$ 图，图中的任一点即表示该系统的一个平衡状态。在处理热力学问题时，用 T, S 作为状态参量处理问题会更方便一些。今以 T 为纵坐标， S 为横坐标，图中的任一点就是对应于系统的一个状态。

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

根据热力学第二定律的基本公式

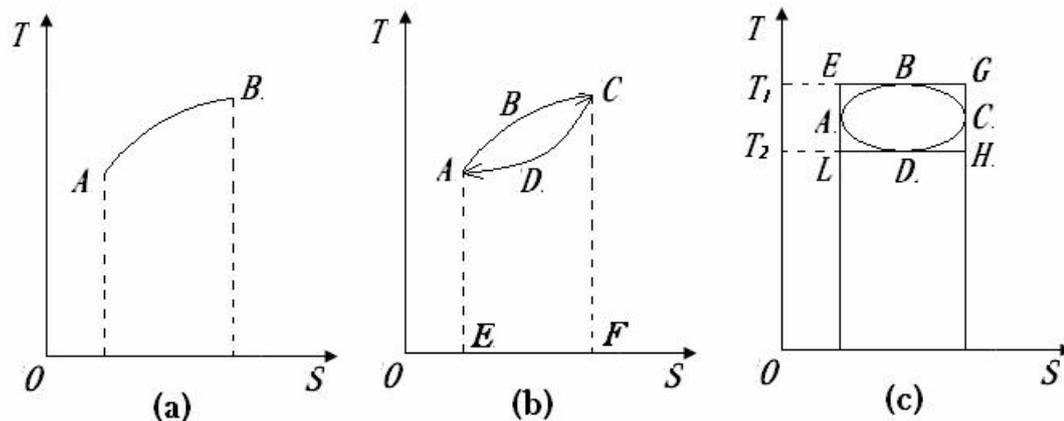
所以系统在可逆过程中所吸收的热量为

$$Q_R = \int T dS \quad (11)$$

系统所吸收的热量，也可以根据热容 (C_p 或 C_v) 来计算，即

$$Q_R = \int C dT \quad (12)$$

这两个公式相比较，式 (11) 是一个更普遍的公式，对任何可逆过程都适用。而式 (12) 则受到一定的限制；例如等温过程中所吸收的热量就不能用式 (12) 来计算。但在等温过程中，从式 (11) 可得



$$Q_R = \int TdS = T \int dS = T(S_2 - S_1)$$

若以 T 为纵坐标，以 S 为横坐标表示热力学过程，此种图称为温熵图或 $T-S$ 图，在热工计算中，广泛使用 $T-S$ 图。例如，系统从状态 A 到状态 B ，在 $T-S$ 图上由曲线 AB 表示。在图 (b) 中， $ABCD$ 表示任意的可逆循环过程式。从 A 点和 C 点分别作垂直线 AE 和 CF ，则 ABC 段是吸热过程，所吸收的热量可用曲线 ABC 下的面积表示。所做的功，则由闭合曲线 $ABCD$ 表示，闭合曲线 $ABCD$ 面积与曲线 ABC 下的面积之比就是循环的热机效率。

今有一任意的循环过程，在 $T-S$ 图上表现为一个闭合的曲线，如图 (c) 中的 $ABCD$ 。 $ABCD$ 闭合曲线所包围的面积就是该环程所做的功。也代表该环程中所吸的热。该环程的最高温度和最低温度分别为 B 点和 D 点，从 B 点和 D 点分别画水平线 EG 和 LH ，这两条线是等温线。闭合曲线的熵值最高和最低点分别是 C 点和 A 点。同样，过 C 点和 A 点分别作垂线 GN 和 EM 。

Carnot 循环是由两条绝热可逆线和两条等温可逆线所构成的。在绝热可逆过程中，熵值不变。在图中的闭合称方形 $EGHL$ 正是代表在 T_1 和 T_2 间进行的 Carnot 循环过程。代表任意过程的圆形曲线与代表 Carnot 循环过程式的长方形，形成内切，内切环形的面积不可能大于长方形的面积，这也表明任意循环的热效率不可能大于在相同温度下所进行的 Carnot 循环的效率。

总之，在 $p-V$ 图上只能表示出系统所做的功，而不能表示系统所吸的热。而在 $T-S$ 图上能同时表示系统所吸的热以及所做的功，故而在热功计算中， $T-S$ 图更为有用。

§ 3. 7 熵变的计算

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

在计算过程的熵变时，应从熵变的计算公式 $dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$ 出发，利用熵是体系的性质的这一特点，计算过程的熵变。

等温过程中熵的变化

(1) 理想气体在等温可逆过程（如不是可逆过程，应设计可逆过程，下同），

$$\Delta U = 0, Q_R = -W_{Max}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ 下}$$

(2) 等温可逆相变

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

(3) 理想气体的等温，等压混合过程，并符合分体积定律，即，这时每种气体单独存在时的压力都相等，并等于气体的总压力。例：

$$\Delta_{\text{MIX}} = -R \sum n_B \ln x_B$$

非等温过程中熵的变化

非等温过程的熵变的计算可以有如下种情况

(1) 物质的量一定时的可逆等容变温过程

$$\delta Q = C_V dT, dS = \frac{C_V dT}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

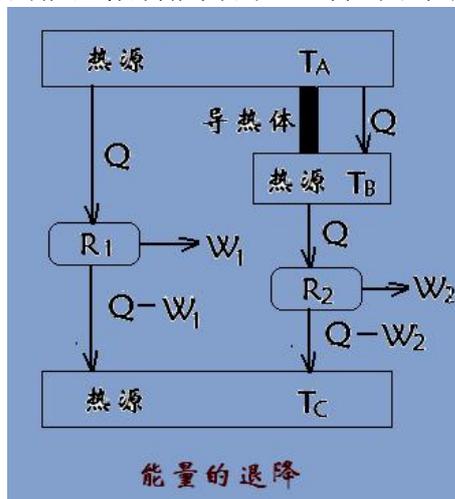
(2) 物质的量一定时的可逆等压变温过程

$$\Delta S = \int \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

(3) 一定量的理想气体从状态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 改变到状态 $B(p_2, V_2, T_2)$ 的熵变。

§ 3. 8 熵和能量的退降

自然界所进行的过程都是不可逆过程，虽然在过程进行的过程中，根据热力学第一定律，能量的总值不变，但由于在不可逆过程中，其熵值增加了，系统的能量做功能力的一总分却丧失了，这就是能量的退降。



设两个物体 A 和 B ，分别可作为两个大热源，其温度分别为 T_A, T_B ，且 $T_A > T_B$ ，另有一个低温大热源，其温度为 T_C ，且 $T_A > T_B > T_C$ ，今利用 Carnot 机 R_1 ，从温度为 T_A 的热源吸取热量 Q ，在 T_A 和 T_C 间工作，所做的量大功为

$$W_A = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

另一个过程是先使 Q 的热量从温度为 T_A 的热源直接流向温度为 T_B 的热源，这是个直接的热传导过程，显然是典型的不可逆过程。然后

后再在 T_B 与 T_C 之间借助于 Carnot 机 R_2 ，从温度为 T_B 的热源中吸热量 Q （这个热量可以理解为是从温度为 T_A 的热源传导过来的）并在 T_B 与 T_C 间做功，所做的功为

$$W_B = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_B} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_B}$$

$$W_A - W_B = Q T_C \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_C} \right) = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_C} \right) = T_C \Delta S$$

同样是 Q 的热量，一个取自于 T_A ，另一个取自于 T_B ，只是因为热源和温度不同 ($T_A > T_B$)，后者所做的功就少了。在后者中有一部分能量不能做功，能量的利用率降低了，其原因是因为从 T_B 的热源中吸收的热量是经过了一个不可逆传导过程从 T_A 热源传导到 T_B 热源的。

从这个意义上讲，存储在高温物体的能量和存储在低温物体的能量虽然数量相同，但“质量”是不同的。

功和热都是被传递的能量，能量是守恒的。但功变为热是无条件的，而热不能无条件地全部变为功，从一个热源吸热只能部分转化为功，另一部分要转移到低温热源中去，所以热和功“不等价”，功的“质量”高于热。同样，高温热源的热和低温热源的热也“不等价”，同样数量的热，放在高温热源可以多做功，放在低温热源就少做功，同是能量也有高级能量和低级能量之分。在生产过程中，从高级能量“贬值”为低级能量的现象普遍存在，如常见的热传导过程，高温蒸气贬值为低温蒸气，后者的做功能力大大降低。因此，如何合理的利用能源，是实际生产中非常重要的问题。

§ 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

热力学第二定律的本质

热力学第二定律指出，一切自发过程的不可逆性都可以归结为热功交换的不可逆性，而这种热功交换的不可逆性的微观根源在于系统总是由大量的作无规则运动的粒子构成的，这些粒子只能进行无规则的运动，而不能自动地进行整体的规则运动，这就是热力学第二定律成立的微观基础。

以理想气体的等温可逆膨胀过程和气体的混合过程说明之。

以气体的混合过程说明系统总是朝着混乱度增大的方向变化。而由热力学第二定律，绝热的孤立系统的总是朝着熵增大的方向变化，由此说明熵是体系混乱度的度量。

熵与热力学概率——玻兹曼公式

热力学概率（微观状态数）

设有 4 个小球 a, b, c, d，欲将其分装在一个盒子中体积相等的两个部分，共有 4 种可能的分配方式（分布），而每一种分布所具有的分布的花样是不相同的（用表 2.1 说明之）。共有 16 种分布花样。

如果小球的分布是随机的，则每一种分布花样出现的机率都是相同的，但由于各种分布所具有的分布花样不同，所以各种分布出现的机率是不相同的。小

球完全出现在一边的机率为 $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ ，当一个容器中有 L 个小球时，这 L 个小球在

一边出现的机率为 $\left(\frac{1}{2}\right)^L \approx 0$ ，这就是说明了作无规则运动的分子始终充满整个容器的原因。

热力学概率：实现某种宏观状态（分布）的微观状态数（花样）。可以用 Ω 表示。如 (2, 2) 分布的微观状态数为 $\Omega_{2,2} = 6$ 。

均匀分布的数学概率 = $\frac{\text{均匀分布的热力学概率}}{\text{所有可能分布的微观状态数之和}}$

熵与微观状态数

对于一个孤立的或绝热的系统，自发的变化总是朝着微观状态数增大的方向变化，从热力学第二定律可知，系统的熵总是朝着增大方向变化，从此可以知道， S 和 Ω 可能具有某种函数关系，可以写成

$$S = f(\Omega)$$

下面确定这种函数关系

设：有一个系统，它的熵为 S ，微观状态数为 Ω ，如果我们将系统看作是由两部分组成（A 部分和 B 部分），这两部分的熵各为 S_A, S_B ，各自的微观状态数为 Ω_A, Ω_B 。

整个系统的微观状态数 $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$

整个系统的熵 $S = S_A + S_B$

$$\begin{aligned} \therefore S_A &= f(\Omega_A) & S_B &= f(\Omega_B) \\ S &= f(\Omega) = f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \end{aligned}$$

能够满足上式的函数只能是对数函数，即 $S = k \ln \Omega$ ，式中 k 为玻兹曼常数，它是联系系统宏观量和微观量的桥梁，它奠定了统计热力学的基础。

$$k = \frac{R}{L}$$

式中 L ，可以用一个简单的特例说明如下：

设：有一个容器，分成体积相等的两个部分，一边放的理想气体，一边抽空，抽去隔板后，气体将充满整个容器，这个过程熵的变化为

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

用统计热力学的计算方法

$$\therefore \Omega_2 = 1 \quad \Omega_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^L$$

$$\therefore R \ln 2 = k \ln \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^L} = k L \ln 2$$

$$k = \frac{R}{L}$$

则有

从上边的分析可以看出，系统总是朝着混乱度增大的方向变化。可以看出，熵是体系混乱度的度量。

从上边的分析我们也可以看出，热力学第二定律公适用于大量的由作无规则运动的粒子构成的体系，对于粒子数目不多的体系，热力学第二定律不能适用。

为了获得玻兹曼公式，我们仅从分子在空间位置上的排列来说明体系的微观状态数和熵的关系，实际上，体系中的粒子和各种运动形式都不得对熵或微观状态数有贡献。

§ 3.10 Helmholtz 自由能和 Gibbs 吉布斯自由能

在热力学第一定律中，我们定义了焓、内能、利用它们可以方便地计算系统在发生变化时的热效应。在热力学第二定律中，我们引入了熵，利用它可以对绝热和孤立系统中发生变化的方向和限度做出判断，但我们在实际中，常常遇到的并不是绝热和孤立系统，用系统的熵的变化判断过程的方向和限度不太方便，为此需要引入新的判断方法，即需要引入新的热力学函数。

Helmholtz 自由能

$$dS - \sum \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

由克劳修斯不等式

由热力学第一定律

$$\delta Q = dU - \delta W (\delta W_e + \delta W_f)$$

$$\delta W (p_{\text{外}} dV - \delta W_f) \leq -(dU - T_{\text{环}} dS)$$

如 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ (系统经历了一个等温过程)

则有 $-\delta W \leq -(dU - dTS) = -d(U - TS)$

令 $A = U - TS$ (A 为亥姆霍兹自由能(功函))

上式可以写成 $-\delta W \leq -dA$ 或 $-W \leq -\Delta A$

此式的含义是：在等温的条件下，系统经历了一个过程，系统所做的包括体积功和非体积功在内的全部功不大于体系亥姆霍兹自由能的降低值。

上式也可以写成 $-p_{\text{外}} dV - \delta W_f \leq -dA$

在等容的条件下 $-\delta W_f \leq -dA$

如不做非体积功 $0 \leq -dA$

即在等温等容及不做非体积功的条件下，系统的亥姆霍兹自由能不能向增大的方向变化。

吉布斯自由能

由前边的公式 $-\delta W (p_{\text{外}} dV + \delta W_f) \leq -(dU - T_{\text{环}} dS)$

在温度压力不变的情况下 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = T$, $p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = p$

$$d(pV) - \delta W_f \leq -[dU - d(TS)]$$

即 $-\delta W_f \leq -[dU + d(pV) - d(TS)]$

$$-\delta W_f \leq -d[U + (pV) - (TS)]$$

令 $G = U + pV - TS = H - TS$ 为吉布斯自由能

上式可以写成 $-\delta W_f \leq -dG$

上式的含义：在 T, p 不变的条件下，系统所做的非体积功必不大于其吉布斯自由能的降低值。

亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的降低值可以看作在一定的条件下系统做功和能力。系统实际所做的功不会大于它的做功的能力。

§ 3.11 变化的方向 and 平衡条件

通过前边的讨论，我们已经介绍了五个热力学函数 U, H, S, A 和 G 。在这五个热力学函数中，热力学以熵是最基本的，而其它是衍生的。熵具有特殊的地位，热力学一切变化方向和平衡状态的判据，都来自于对系统的熵的讨论。

可以将由热力学第一定律及第二定律，推导的系统发生变化的方向和限度的判据总结如下：

1. 熵判据 对于绝热的或孤立的系统 $dS \geq 0$
 由于隔离的系统 U 及 V 不变，所以上式可以写成

$$dS_{U,V} \geq 0$$

2. 亥姆霍兹自由能判据

$$(-dA)_T \geq p_{\text{外}} dV - \delta W_f$$

$$(-dA)_{T,V} \geq -\delta W_f$$

$$(-dA)_{T,V,W_f=0} \geq 0$$

3. 吉布斯自由能判据

$$(-dG)_{T,p} \geq -\delta W_f$$

$$(-dG)_{T,p,W_f=0} \geq 0$$

§ 3.12 ΔG 的计算示例

基本公式

五个热力学函数的关系

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS = U + pV - TS = A - pV$$

由热力学第一定律

$$dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV - \delta W_f$$

在可逆的条件下

$$\delta Q_r = TdS, \quad p_{\text{外}} = p \quad (p \text{ 为体系的压力})$$

$$dU = TdS - pdV + \delta W_f$$

在可逆及时性不做非体积功的条件下

$$dU = TdS - pdV$$

$$\text{由 } H = U + pV \quad dH = TdS + Vdp$$

$$\text{由 } F = U - TS \quad dA = -SdT - pdV$$

$$\text{由 } G = H - TS \quad dG = -SdT + Vdp$$

这四个公式是热力学的基本公式，在导出的过程中使用了可逆及不做非体积功的条件，并且每一个热力学函数仅有两个变数(无组成变数)，所以它们仅适宜用于组成不变及不做非体积功的封闭系统在状态变化时热力学函数改变量的计算，同时还要沿可逆路线进行计算。

等温物理变化过程中的 ΔG

由热力学的基本公式，

$$dG_T = Vdp$$

- (1) 等温等压条件下的相变过程

如果在等温等压的条件下发生相变，这个相变过程如果在可逆的条件下进行的(或可看作在可逆的条件下进行的)，因为此过程不做非体积功，按照热力学的平衡条件

$$dG_{T,p} = 0, \quad \text{或} \quad \Delta G_{T,p} = 0$$

- (2) 如果系统从 p_1, T_1, V_1 状态变化到 p_2, T_2, V_2 状态，这个过程系统的吉布

斯自由能的变化为

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

非等温条件下的 ΔG 的求算

系统中非等温条件下的吉布斯自由能的变化量可用公式

$$dG = -SdT + Vdp$$

进行计算

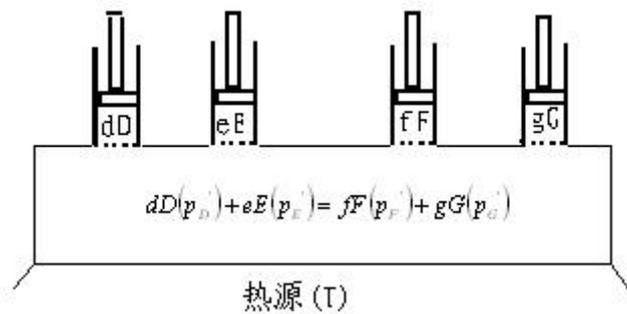
化学变化过程的 $\Delta_r G_m$ —化学反应等式

通过下面的讨论可以看出 $\Delta_r G_m$ 的含义是什么，以及可逆地进行化学反应的含义

设：系统中有压力为 p_D 的气体 D ，压力为 p_E 的气体 E ，经过反应，生成压力为 p_F 的气体 F ，和压力为 p_G 的气体 G ，求此反应过程的反应的 $\Delta_r G_m$

即

$$dD(p_D) + eE(p_E) = fF(p_F) + gG(p_G)$$



为了反应在可逆的条件下进行，设计以下的可逆过程（范特霍夫平衡箱）

设想有一个很大的平衡箱，和热源接触达到平衡，且箱内各气体的分压正好为反应达到平衡时的平衡压力

p_D, p_E, p_F, p_G 。和平衡箱相连

的四个气缸分别和平衡箱通过可以随意开闭的半透膜相连。反应开始时，仅有两个气缸装有的 d mol 的 D 和 e mol 的 E ，反应完毕后，仅有两个气缸内含有的 f mol 的 F 和 g mol 的 G 。

整个反应过程可以用如下三步完成：

1. 调节 D 缸和 E 缸的压力 ($p_D \rightarrow p'_D, p_E \rightarrow p'_E$) 这个过程的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_1 = dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} = eRT \ln \frac{p'_E}{p_E} = RT \ln \frac{1}{p'_D \cdot p'_E} - RT \ln \frac{1}{p_D \cdot p_E}$$

2. 调节 F, G 缸的压力，为反应的平衡压力(无气体)，并且推动活塞 D 和 E ，使之在平衡箱中反应，生成 f mol 压力为 p'_F 的 F 气体和 g mol 压力为 p'_G 的 G 气体。因为这个过程为气体的温度压力不变化的平衡过程，所以有

$$\Delta G_2 = 0$$

3. 关闭半透膜 F 和 G ，使压力从 $p'_F \rightarrow p_F, p'_G \rightarrow p_G$

$$\Delta G_3 = fRT \ln \frac{p_F}{p'_F} = gRT \ln \frac{p_G}{p'_G} = RT \ln p_F^f \cdot p_G^g - RT \ln p'_F{}^f \cdot p'_G{}^g$$

整个过程的吉布斯自由能的变化为

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_F^f \cdot p_G^g}{p_D \cdot p_E} + RT \ln \frac{p'_F{}^f \cdot p'_G{}^g}{p_D \cdot p_E}$$

$$\text{令 } K_p = \frac{p_F^f \cdot p_G^g}{p_D^d \cdot p_E^e} \quad (K_p \text{ 为反应物的平衡常数})$$

$$Q_p = \frac{p_F^f \cdot p_G^g}{p_D^d \cdot p_E^e}$$

$$\text{上式可以写成 } \Delta_r G_m = -RT \ln k_p + RT \ln Q_p$$

这个公式表明了化学反应的摩尔吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$ 的计算方法，同时也表示了反应的摩尔吉布斯自由能的含义。用这个公式可以判断反应进行的方向和达到平衡的状态。

§ 3.13 几个热力学函数之间的关系

基本公式

由热力学的基本公式，可以得到

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P & p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

特性函数

在热力学的几个微分公式中，一个热力学函数可以表示成系统的其它两个性质的函数，但一般来说，这种选择不是唯一的，我们之所以这样选择热力学函数的独立变量，是因为这样选择可以给我们带来许多方便。例如，我们选择 $G = G(T, p)$ ，只要知道 $G(T, p)$ 的具体形式，就可以仅用微分的方法，求出其它热力学函数，从而把系统的性质完全确定下来。这个函数称为特性函数，而所选择的独立变量称为特征变量。可以举例如下：

设：有 1 mol 理想气体构成的体系，则可以从特征函数求出其它的热力学函数的表示式。

1. 求 1mol 理想气体构成的系统的特性函数 $G(T, p)$

$$dG = Vdp = \frac{RT}{p} dp$$

在恒温时

$$\int_{G^\theta}^G dG = \int_{p^\theta}^p \frac{RT}{p} dp$$

积分上式

$$G - G^\theta = RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

2. 求其它的热力学函数的表示式

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$U = G - pV + TS = G - pV - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$F = U - TS = G - pV$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

同时，将克劳修斯不等式的热力学第一定律联合，还可以求出如下的判据。

$$\left. \begin{array}{l} (dU)_{S,V} \leq 0 \\ (dH)_{S,p} \leq 0 \\ (dS)_{T,V} \leq 0 \end{array} \right\} \text{条件: 不做非体积功}$$

麦克斯韦关系式及其应用

设： Z 为系统的任一状态函数，它是变量 x, y 的函数，由于 Z 的改变量和途径无关，在数学上 dZ 具有全微分的性质

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ndy$$

由全微分的条件

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

即

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

将此关系应用于热力学的四个基本公式。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

这个关系式称为麦克斯韦关系式，它的用处是可以用来表示不易测定的量，在导出一些热力学关系式时十分有用。

麦克斯韦关系式的一些应用

吉布斯自由能与温度的关系——吉布斯—亥姆霍兹公式

在讨论化学反应的问题时，常常需要自某一温度反应的 $\Delta_r G_m$ 求另一个温度下反应的 $\Delta_r G_m$ ，由公式

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

由

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \therefore -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} \Delta G$$

求

$$\therefore \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

同样，由 $F = U - TS$ 及 $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S$ 的关系，可求得

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

吉布斯自由能与压力的关系

由公式 $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

移项积分

$$G(p_2, T) - G(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

把温度为 T ，压力为 P^θ 的状态选为标准状态，该状态的吉布斯自由能的值为 $G^\theta(p^\theta, T)$

则有 $G(p, T) = G^\theta(p^\theta, T) + \int_{p^\theta}^p V dp$

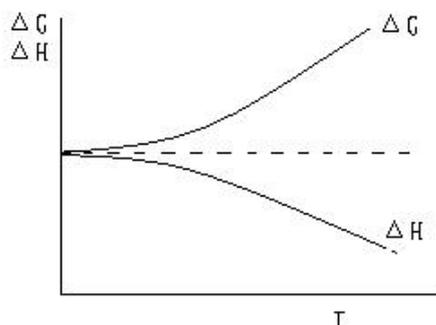
§ 3.14 热力学第三定律与规定熵

热力学第二定律导出了用熵的变化来确定绝热和孤立系统的变化的方向和限度，可见熵的计算对于这种判断是极为重要的。为了方便地进行熵的计算，必须确定熵的零点，而热力学第三定律解决了这个问题。

热力学第三定律

1902年，雷查德研究了在低温下一些电池的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r H_m^\theta$ 的关系，发现在温度逐渐降低时，反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r H_m^\theta$ 有趋于相等的趋势，即，

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$



由公式 $\Delta G - \Delta H = T\Delta S$

即使 $\Delta S \neq 0, T \rightarrow 0$ ，上式仍成立

$$\text{但是由 } \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S = \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

在 $T \rightarrow 0$ 时，上式是一个不定式，上式为 $\frac{0}{0}$ ， ΔS 没有一个确定的数值。

1906年，能斯特根据实验曲线发现，不但 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r H_m^\theta$ 趋于一致，而且两条曲线的斜率与也趋于一致，根据数学上不定式的运算规则

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = -\Delta S|_{T \rightarrow 0} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}$$

由此得出以下的结论：

在等温的过程中，系统的熵变随温度而趋于零——能斯特热定理。1927年，普朗克进一步假定：0 K时，完美晶体的熵为零——热力学第三定律。

热力学第三定律的另一种说法：不能用有限的手续将物体的温度降低到绝对零度——绝对零度不能到达原理。

规定熵值

由 $dS = \frac{C_p}{T} dT$

从 $T \rightarrow 0$ 积分 $\Delta S_T = \Delta S_{T \rightarrow 0} + \int_{T \rightarrow 0}^T \frac{C_p}{T} dT$

$$\Delta S_{T \rightarrow 0} + \int_{T \rightarrow 0}^T C_p d \ln T$$

根据热力学第三定律, $S_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$

$$\therefore S = \int_0^T C_p d \ln T$$

测定各温区的 C_p ，以 C_p/T 为纵坐标， T 为横坐标，作图积分可以求出 T 时物质的熵值（也可以 C_p/T 为纵坐标， $\ln T$ 为横坐标，作图积分可以求出 T 时物质的熵值）。在极低的温度时，缺少 C_p 的数据，可以利用德拜立方公式来

求算（ $C_{v,m} = 233.702R \frac{T^3}{\Theta_D^3}$ ， Θ_D 是物质的特性温度，在极低的温度下， $C_p \approx C_v$ ）。这样求出来的熵为物质的规定熵。

化学反应过程熵变的计算

利用热力学第三定律，可以求出物质在 298 K 及 p^θ 时的规定熵值，也可以求出化学反应在 p^θ 及 298 K 的熵的变化，在温度和压力变化时，物质的熵变可以计算如下

$$S = f(T, p)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

对上式积分

$$S(T, p) = S(298, p^\theta) = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT + \int_{p^\theta}^p -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

对于任意的化学反应：

$$\Delta_r S_m^\theta(298K) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, 298K)$$

在压力为 P^θ ，温度为 T 时反应的熵变

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \left(\sum_B \nu_B S_m^\theta(B, 298K) / T \right) dT$$