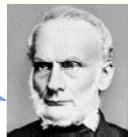


第三章 热力学第二定律 The second law of Thermodynamics

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化



苏州大学

Edited by SunRu 2021.10.8 10:38

3.1 自发变化的共同特征 P135

一、定义：

不需外界供给其它功而能自动发生的变化

二、常见的自发过程

三、共同特征

说明：

- 不可逆过程不等于逆过程不可进行
- 方向和限度是相互关联的

常见的自发过程

过程	方向	限度
热传导	高温 → 低温	温度处处相等
气体的流动	高压 → 低压	压力处处相等
浓差扩散	高浓度区域 → 低浓度区域	浓度处处相等
化学变化	$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$	体系的组成不变
共同特征		

3.2 热力学第二定律 P136

一、两种经典说法

克劳修斯（Clausius）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。

即 不可逆性



开尔文（Kelvin）说法：不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其它变化。

即 不可逆性

二、两种说法的一致性

第二类永动机是不可能制成的（Ostwald）
(从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响的机器)

三、说明

- 第二类永动机必须是服从能量守恒原理的；
- 正确理解开尔文说法！

3.3 Carnot 定理 P138

热机效率的最高限度？又跟什么因素有关呢？

卡诺热机 —— 可逆机

一、卡诺定理

内容：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即**可逆机的效率最高**。

SudaSR

7

二、证明 P139

三、推论

所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即 _____ 无关。

卡诺定理的实际意义：

- (1) 可逆热机的效率是所有热机效率的 _____ ；
- (2) 提高热机效率的有效方法是 _____ ；
- (3) 引入了一个不等号 $\eta_{IR} \leq \eta_R$ ，原则上解决了化学反应的方向问题；

SudaSR

8

3.4 熵的概念 P140

一、可逆过程的热温商

1. 卡诺循环

2. 任意的可逆循环

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \text{ 或 } \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0 ?$$

即：在任意的可逆循环中，工作物质在各热源所吸收的热与该温度之比的总和等于零。

SudaSR

9

任意的可逆循环 P141

证明：

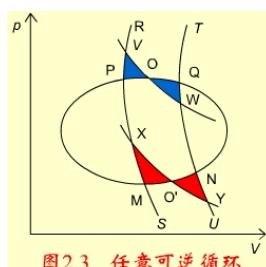


图 2.3 任意可逆循环

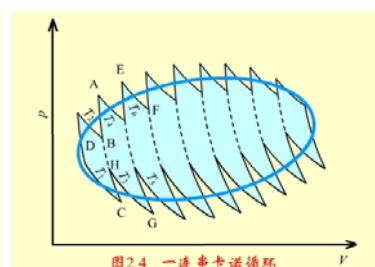


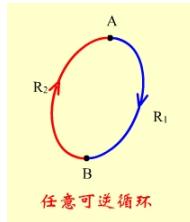
图 2.4 一连串卡诺循环

SudaSR

10

根据任意可逆循环热温商的公式：

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



这个热温商具有状态函数的性质。

SudaSR

11

二、熵 (entropy)

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

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

单位： _____ 容量性质的状态函数

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**。

SudaSR

12

3.5 Clausius不等式与熵增加原理P143

一、不可逆过程的热温商

根据卡诺定理：

推广到任意不可逆循环：

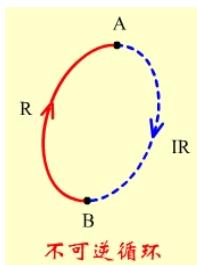
$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{IR} < 0$$

SudaSR

13

二、Clausius不等式

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



SudaSR

14

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

或 $\Delta S > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR, A \rightarrow B}$

$$\therefore S_B - S_A > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR, A \rightarrow B} \quad \text{或} \quad \Delta S > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR, A \rightarrow B}$$

$$\text{即 } \Delta S - \left(\sum_A \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR} > 0$$

意义：

- (1) 可用来判别过程的_____；
 (2) 是过程进行_____；过程的热温商与熵变相差越大，则过程的不可逆程度也越大。

SudaSR

15

三、熵增（加）原理

$$\begin{cases} > & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \\ < & \text{不可能发生} \end{cases}$$

$$\begin{cases} > & \text{表示自发} \\ = & \text{达平衡} \\ < & \text{不可能发生} \end{cases}$$

只有在_____中才可以用熵变的符号来判定过程的____；只有在_____中才可以用熵变的符号来判定过程的_____。

SudaSR

16

非隔离体系

$$\begin{cases} > & \text{表示自发} \\ = & \text{达平衡} \\ < & \text{不可能发生} \end{cases}$$

SudaSR

熵增原理：

四、关于熵的小结 P145

17

3.6 热力学基本方程与T-S图 P146

一、热一律与热二律的联合式（热力学基本方程）

热一律： $dU = \delta Q + \delta W$

热二律： $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ $\delta Q_R = TdS$

SudaSR

18

3.6 热力学基本方程与T-S图 P146

二、T-S图及其应用

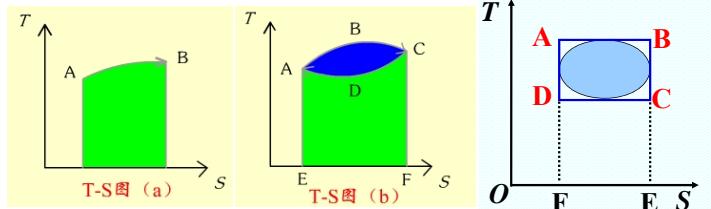
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow Q_R = \int T dS$$

$$Q = \int C dT$$

在等温过程中 $Q_R = \int T dS = T \int dS = T(S_2 - S_1)$

以 T 为纵坐标、 S 为横坐标所作的表示热力学过程的图称为 **T-S图**，或称为 **温-熵图**。

SudaSR



19

循环热机的效率 =

Carnot循环：

SudaSR

20

T-S图的优点：

- (1) 既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。 $p-V$ 图只能显示所作的功。
- (2) 既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

$$Q_R = \int T dS \quad (\text{可用于任何可逆过程})$$

$$Q = \int C dT \quad (\text{不能用于等温过程})$$

SudaSR

21

3.7 熵变的计算 P148

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

一、可逆过程的熵变

1. 等温

(1) 可逆相变 (等 T 等 p)

SudaSR

22

(2) ig. 简单状态变化 $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_2$

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

ig. 等温等压混合：

SudaSR

23

2. 非等温可逆过程

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = CdT$$

$$\text{等容: } \delta Q_V = C_V dT \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT$$

ig.

$$\text{等压: } \delta Q_p = C_p dT \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT$$

ig.

SudaSR

24

ig. $p_1V_1T_1 \rightarrow p_2V_2T_2$

SudaSR

证明之！

25

3.7 熵变的计算 P151

二、不可逆过程的熵变

——需设计从_____到_____的_____过程来计算 ΔS 。

SudaSR

3.8 熵和能量退降 P152

SudaSR

- 实际过程——不可逆过程
- 热一律——能量守恒定律；热二律——不可逆过程中熵的总值增加 \Rightarrow 系统中能量的一部分却丧失了做功的能力，这就是能量“退降”，退降的程度与熵的增加成正比。
- P153图3.9 存储在高温物体的能量和存储在低温物体的能量虽数量相同，但“质量”是不同的。

27

有三个热源 $T_A > T_B > T_C$

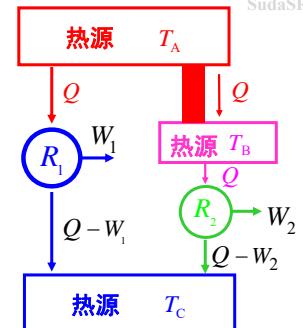
热机 R_1 做的最大功为：

$$|W_1| = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_A}\right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

热机 R_2 做的最大功为：

$$|W_2| = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_B}\right) = Q - Q \frac{T_C}{T_B}$$

$$|W_1| - |W_2| = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right) = T_C \Delta S > 0$$



T_B 热源做功能力低于 T_A

T_B 热源做功能力低于 T_A

其原因是经过了一个不可逆的热传导过程：

功变为热是无条件的，而热不能无条件地全变为功；热和功即使数量相同，但“质量”不等；

- 功的质量高于热

高温热源的热与低温热源的热即使数量相同，但“质量”也不等，高温热源的热“质量”较高，做功能力强。

从高“质量”的能量贬值为低“质量”的能量是自发过程。

- 高级能量与低级能量

SudaSR

SudaSR

3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

一、不可逆过程的微观本质 P154

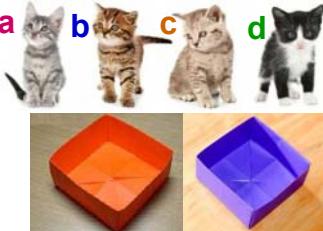
➤ 热功转换的不可逆性

➤ 热传导的不可逆性

➤ 气体混合过程的不可逆性

微观本质：一切不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行，而_____则可以作为系统_____的_____一种量度。

30

<p>二、几率（概率）、宏观状态、微观状态P155</p> <p>几率 $\begin{cases} \text{热力学几率}(\Omega) : \text{微观状态} \\ \text{数学几率}(P) : \text{所占比例} \end{cases}$</p> <p>不同颜色猫咪 a、b、c、d，放在两个盒子中，总的放法有_____种。</p>  <p style="text-align: center;">31</p>	<p>SudaSR</p> <table border="0"> <thead> <tr> <th>宏观状态</th> <th>微观状态 (热力学几率Ω)</th> <th>数学几率P</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(4, 0)</td> <td>$C_4^4 = 1$</td> <td>$1/16 = (1/2)^4$</td> </tr> <tr> <td>(3, 1)</td> <td>$C_4^3 = 4$</td> <td>$4/16$</td> </tr> <tr> <td>(2, 2)</td> <td>$C_4^2 = 6$</td> <td>$6/16 \rightarrow$</td> </tr> <tr> <td>(1, 3)</td> <td>$C_4^1 = 4$</td> <td>$4/16$</td> </tr> <tr> <td>(0, 4)</td> <td>$C_4^0 = 1$</td> <td>$1/16 = (1/2)^4$</td> </tr> </tbody> </table> <p>均匀分布是几率最大的分布，可代替体系的一切分布 ——</p> <p style="text-align: right;">32</p>	宏观状态	微观状态 (热力学几率 Ω)	数学几率P	(4, 0)	$C_4^4 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$	(3, 1)	$C_4^3 = 4$	$4/16$	(2, 2)	$C_4^2 = 6$	$6/16 \rightarrow$	(1, 3)	$C_4^1 = 4$	$4/16$	(0, 4)	$C_4^0 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$
宏观状态	微观状态 (热力学几率 Ω)	数学几率P																	
(4, 0)	$C_4^4 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$																	
(3, 1)	$C_4^3 = 4$	$4/16$																	
(2, 2)	$C_4^2 = 6$	$6/16 \rightarrow$																	
(1, 3)	$C_4^1 = 4$	$4/16$																	
(0, 4)	$C_4^0 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$																	
<p>三、熵的统计意义 P156</p> <p>玻兹曼公式：</p> $k = R / L = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ <p>——联系_____的重要桥梁，奠定了统计热力学的基础。</p> <p>熵函数的物理意义：</p> <p>熵是体系混乱度的量度，体系的混乱度越低，有序性越高，熵值就越低。</p> <p>四、热二律的微观本质 P158</p> <p>在隔离体系中，自发变化的方向是由_____的状态向_____的状态变化。</p> <p style="text-align: center;">33</p>	<p>SudaSR</p> <p>3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能P158</p> <p>为何要定义新函数？</p> <p>一、热力学第一、第二定律的联立式</p> $\left. \begin{aligned} & \Rightarrow dU \leq TdS + \delta W \\ & \delta W = -p_e dV + \delta W_f \end{aligned} \right\}$ $\Rightarrow dU \leq TdS - p_e dV + \delta W_f$ <p style="text-align: right;">34</p>																		
<p>3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能P158</p> <p>二、Helmholtz自由能(A)</p> <p>1、定义</p> $\begin{aligned} dU &\leq TdS + \delta W \\ -\delta W &\leq -dU + TdS \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} & \Rightarrow -\delta W \leq -dU + d(TS) \\ & \text{等温 } T_1 = T_2 = T_{\text{环}} \end{aligned} \right\}$ <p>单位：J</p> <p>容量性质的状态函数</p> <p style="text-align: center;">35</p>	<p>SudaSR</p> <p>2、物理意义</p> $-\delta W \leq -dA \quad -W \leq -\Delta A \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发过程} \\ = \text{达平衡} \\ > \text{不可能进行} \end{array} \right.$ <p>自发变化总是朝着_____的方向进行，直到A达_____，达平衡为止。</p> <p>等温可逆过程：功函</p> <p>等温等容不做其它功：</p> <p>可用ΔA判别自发变化的_____！</p> <p>考虑：是不是只有等温过程才有ΔA？</p> <p style="text-align: right;">36</p>																		

三、Gibbs自由能(G)

SudaSR

1. 定义: $dU \leq TdS - p_e dV + \delta W_f$

$$\Rightarrow -\delta W_f \leq -dU + TdS - p_e dV$$

等T等p $\Rightarrow -\delta W_f \leq -d(U - TS + pV) = -d(H - TS)$

单位: J 状态函数, 容量性质

2. 物理意义

$$-\delta W_f \leq -dG \quad -W_f \leq -\Delta G \quad \begin{cases} < & \text{自发过程} \\ = & \text{达平衡} \\ > & \text{不可能进行} \end{cases}$$

37

3. 说明

SudaSR

(1) 一个体系在某一过程中是否做 W_f , 则与该反应的安排及具体进行过程有关, 如
 $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$

(2)

可用 ΔG 判别自发变化的方向和平衡条件!

38

3.11 变化的方向和平衡条件 P161

SudaSR

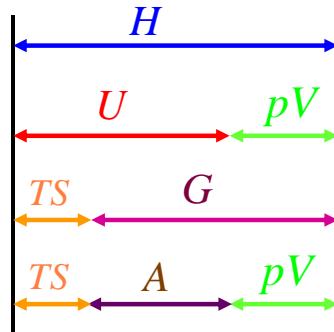
项目	函数	S判据	A判据	G判据	U	H
公式						
体系						
过程						
自发进行	$\Delta S > 0$	$\Delta A < 0$	$\Delta G < 0$			
达平衡	$\Delta S = 0$	$\Delta A = 0$	$\Delta G = 0$			
不可发生	$\Delta S < 0$	$\Delta A > 0$	$\Delta G > 0$			

39

3.13 几个热力学函数间的关系 P167

SudaSR

一、定义式



40

3.13 几个热力学函数间的关系 P167

SudaSR

二、基本公式

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{可逆})$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W_f = 0$$

热力学
基本
公式

适用条件: 达平衡态的_____的封闭体系,
_____过程。

41

基本公式

SudaSR

● 特性函数

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & U(S, V) \\ dH &= TdS + Vdp & H(S, p) \\ dA &= -SdT - pdV & A(T, V) \\ dG &= -SdT + Vdp & G(T, p) \end{aligned}$$

特征变量



TdS
$-pdV$
Vdp
$-SdT$

42

变化的方向和平衡条件判据

SudaSR

项目	函数	S	A	G	U判据	H判据
公式						
体系					封闭体系	
过程						
自发进行 达平衡 不可发生					$\Delta U < 0$ $\Delta U = 0$ $\Delta U > 0$	$\Delta H < 0$ $\Delta H = 0$ $\Delta H > 0$

43

三、对应系数关系式（状态函数的全微分性质）

SudaSR

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

44

四、Maxwell关系式（尤拉关系）

SudaSR

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

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

45

常见的_____个含熵偏导：**S、T、p、V**

SudaSR

含熵在上：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$$

含熵在下：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

含熵在外：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

46

含熵在上： $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$

含熵在上且含T有公式：

47

含熵在上不含T_____：

SudaSR

48

含熵在下，利用_____关系：

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

SudaSR

49

含熵在外，利用_____关系：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \textcolor{blue}{T}}{\partial \textcolor{red}{V}}\right)_S &= & = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= -\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\end{aligned}$$

SudaSR

50

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \text{SudaSR} \\ & \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T & \\ & \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\end{aligned}$$

SudaSR

51

五、Gibbs自由能与温度、压力的关系

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = H - TS$$

1、与温度的关系

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

SudaSR

52

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

SudaSR

—Gibbs—Helmholtz方程

$$\begin{aligned}\Rightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p &= -\frac{\Delta H}{T^2} \\ \int d \frac{\Delta G}{T} &= - \int \frac{\Delta H}{T^2} dT \Rightarrow \begin{cases} \frac{\Delta G}{T} = - \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I \\ \frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{cases} \\ (\Delta H \text{为常数})\end{aligned}$$

若 ΔH 是温度的函数，则

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \quad \text{P175例题}$$

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + \dots + IT$$

53

54

2、与压力的关系

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

ig. 等温可逆

$$\Rightarrow$$

SudaSR

55

3.12 ΔG 的计算 P162

$$\left\{ \begin{array}{l} G = H - TS \\ \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \end{array} \right. \begin{cases} \text{等温} & \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \text{绝热} & \Delta G = \Delta H - S\Delta T \end{cases}$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \Delta G = -\int SdT + \int Vdp$$

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

SudaSR

56

一、简单状态变化过程

1. 等温可逆过程

ig.

2. 非等温可逆过程

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) =$$

$$\Delta G = -\int SdT + \int Vdp$$

SudaSR

57

二、相变过程

1. 可逆相变

等温等压

2. 不可逆相变 —— 设计成可逆相变 (微课)

三、化学变化过程

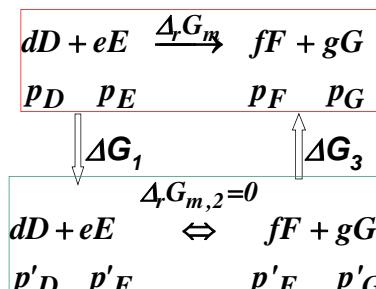
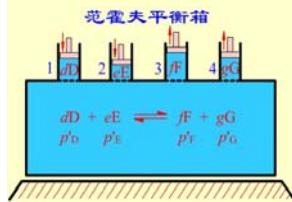
定温下 ig. $dD + eE \rightleftharpoons fF + gG$ 求 $\Delta_r G_m$

范霍夫平衡箱 P165 图3.10

SudaSR

58

半透膜: 只允许一种气体通过, 不用时可随时换成不透性的板壁。



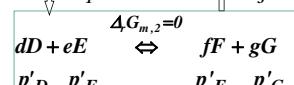
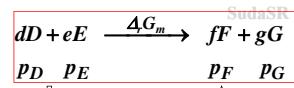
SudaSR

59

$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3$$

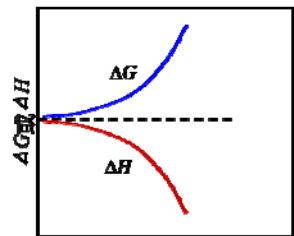
$$= dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} + eRT \ln \frac{p'_E}{p_E} + fRT \ln \frac{p_F}{p'_F} + gRT \ln \frac{p_G}{p'_G}$$

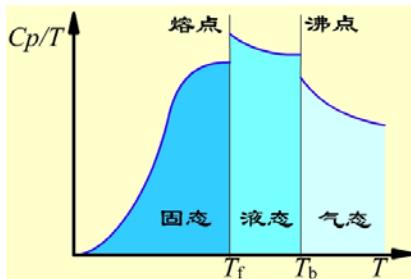
$$= RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e} - RT \ln \frac{p_F'^f p_G'^g}{p_D'^d p_E'^e}$$



——范霍夫等温式

60

<p>范霍夫等温式</p> $1. \Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \begin{cases} Q_p < K_p & \Delta_r G_m < 0 \text{ 正向自发进行} \\ Q_p = K_p & \Delta_r G_m = 0 \text{ 达平衡} \\ Q_p > K_p & \Delta_r G_m > 0 \text{ 不能自发进行} \end{cases}$ $2. \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B v_B \Delta_f G_m^\ominus (B) \quad \dots \quad \text{第六章中介绍}$ $3.$	<p>SudaSR</p> <p>3.14 热力学第三定律与规定熵 P176</p> <p>一、热力学第三定律</p> <p>1. 热力学温标 (K) 1848年 Kelvin 1K即 $\frac{1}{273.15}$</p> <p>2. 凝聚体系的 ΔG 和 ΔH 与 T 的关系:</p> <p>1902年, T.W.Richard</p> $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$ <p>当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时 $\Delta H \approx \Delta G$</p> $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ 
<p>3. Nernst热定理 (Nernst heat theorem)</p> <p>1906年, Nernst 经过系统地研究了低温下凝聚系统的反应, 提出了一个假定, 即</p> $\lim_{T \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ <p>在 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时的等温过程中, 系统的熵值不变。即 0K 时的 _____ 重合。</p>	<p>SudaSR</p> <p>4. M. Planck假定 (1912年) :</p> <p>0K时 _____ 的熵值为零, 即 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$</p> <p>5. 热力学第三定律内容 (1920年Lewis和Gibson)</p> <p>在 _____ 时, 任何 _____ 的 _____ (只有一种排列方式) 的熵值为零, 也称绝对零度不能达到定理。</p> $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad \text{Why?}$
<p>二、规定熵值</p> <p>1. 定义: 当 $S_0 = 0$ 时, 求得的纯物质在其它状态下的熵值称为规定熵。</p> <p>2. 标准熵: 1mol某纯物质在标准状态下的规定熵称为该物质的标准摩尔熵值, 简称标准熵。</p> <p>符号: _____ 单位: _____</p>	<p>SudaSR</p> <p>3. 如何求T K时某气体的规定熵值?</p> $\Delta S = S(B, g, T) - S(B, s, 0 K)$ $B(s, 0 K) \dashrightarrow \cdots \cdots \cdots \dashrightarrow B(g, T)$ $S(B, g, T) = S_0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$



由于在极低温度时缺乏 C_p 的数据, 故可用

Debye公式来计算: $C_V = 1943 \frac{T^3}{\theta^3}$

物质的特性温度

在极低温度时, $C_p \approx C_V \quad \theta = \frac{h\nu}{k}$

67

说明:

- (1) $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$ 是一种规定, 并不表明 S_0 真正为零, 这是由于物质中元素同位素的存在, 核自旋对熵贡献以及体系被“冻结”所致。
- (2) 习惯将规定熵称为“绝对熵”不确切, 因为规定熵实际上是一个相对值。

SudaSR

68

熵的类型

SudaSR

1. 量热熵: 历史上克劳修斯根据卡诺循环显示的特点定义了熵, 它的变化值用可逆过程的热温商表示, 称为量热熵。

2. 统计熵: 又称为光谱熵。用统计学原理计算出的熵称为统计熵。因计算时要用到分子光谱数据, 故又称为光谱熵。

3. 残余熵: 统计熵与量热熵之间的差值称为残余熵, 有许多物质的残余熵很小, 有的物质由于电子, 核及构型对熵的贡献, 量热熵测不到, 故残余熵较大。

69

熵的类型

SudaSR

4. 构型熵: 分为取向构型熵和混合构型熵, 不对称分子在0K时由于取向不同产生的微态数的贡献称为取向构型熵。混合构型熵是由非全同粒子的可辨性引起的微态数增加。

5. 规定熵: 规定完整晶体0K时的微态数为零, 用积分式计算温度T时的熵值, 若有状态变化, 则进行分段积分, 这样得到的熵称为规定熵。

6. 标准摩尔熵: 标准压力下, 实验温度T时求得1mol物质的熵值称为标准摩尔熵, 只有298K时的数值有表可查。

70

一般规律

SudaSR

(1) 同一物质当温度升高时, 熵值_____。

$S_m(H_2O, g)$ 188.74(298K) 208.49(500K) 232.62(1000K)

(2) 同一物质的气液固三态, _____递减, _____也递减即

如: 298K时, $H_2O(g)$ 188.74 $H_2O(l)$ 69.94 $H_2O(s)$ 0

**(3) 分子中的原子数越多, 混乱度就越_____, 熵值也越_____.
 CH_4 : 186.19 C_2H_6 : 229.49 C_3H_8 : 269.91**

(4) 对于气相化学反应, 由于_____反应质点数目增多而混乱度加大, 其熵值也增大, 相反, _____中体系的熵值要减小。

71

三、化学反应过程的熵变计算

SudaSR

1. $\Delta_f S_m^\ominus$ 与温度的关系

P483附录IV表16

$$\Delta_f S_m^\ominus(T) = \Delta_f S_m^\ominus(298.15 K) + \int_{298.15 K}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)}{T} dT$$

72

2. $\Delta_f S_m^\ominus$ 与压力的关系

$$298.15K \text{时}, \quad S(p) = S^\theta(p) + \int_{p_\theta}^p \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

ig.
=