

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

第三章 热力学第二定律(contents)

- 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性
- 3.2 热力学第二定律
- 3.3 Carnot定理
- 3.4 熵的概念
- 3.5 Clausius不等式与熵增加原理
- 3.6 热力学基本方程与T-S图
- 3.7 熵变的计算
- 3.8 熵和能量退降
- 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义
- 3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能
- 3.11 变化的方向与平衡条件
- 3.12 ΔG 的计算示例
- 3.13 几个热力学函数间的关系
- 3.14 热力学第三定律与规定熵

2

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：

1. 不可逆过程不等于逆过程不可进行
2. 方向和限度是相互关联的

3

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	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	体系的组成不变
共同特征		

4

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 的不可逆性



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 的不可逆性



二、两种说法的一致性

第二类永动机是不可能制成的 (Ostward)

(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

1. 第二类永动机必须是服从能量守恒原理的；
2. 正确理解开尔文说法！

SudaSR

6

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。

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；

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。

9

任意的可逆循环P141

证明：

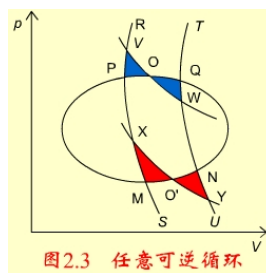


图2.3 任意可逆循环

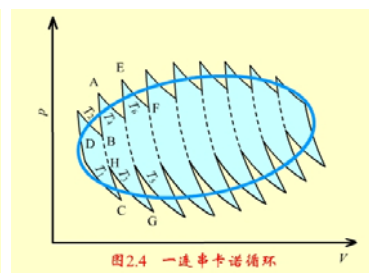
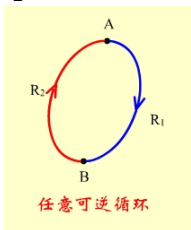


图2.4 一连串卡诺循环

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。

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。

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：

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

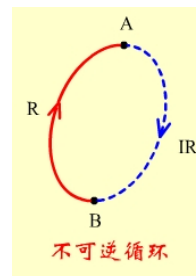
13

二、Clausius不等式

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

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

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



14

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

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

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。

15

三、熵增（加）原理

绝热体系	>	不可逆
	=	可逆
	<	不可能发生
隔离体系	>	表示自发
	=	达平衡
	<	不可能发生

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_____。

16

非隔离体系

>	表示自发
=	达平衡
<	不可能发生

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

18

3.6 热力学基本方程与T-S图 P146

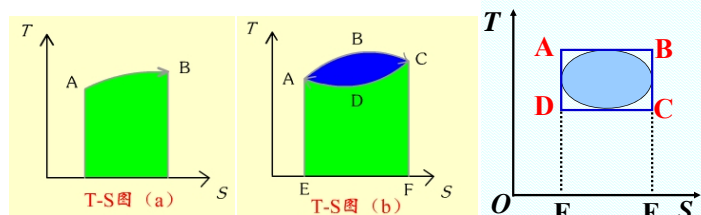
二、T-S图及其应用

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

$$Q = \int C dT$$

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**。



循环热机的效率 =

Carnot循环:

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。

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

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

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)

(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:

2. 非等温可逆过程

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

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

ig.

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

ig.

ig. $p_1 V_1 T_1 \rightarrow p_2 V_2 T_2$

证明之！

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 。

3.8 熵和能量退降 P152

- 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。

有三个热源 $T_A > T_B > T_C$

热机 R_1 做的最大功为：

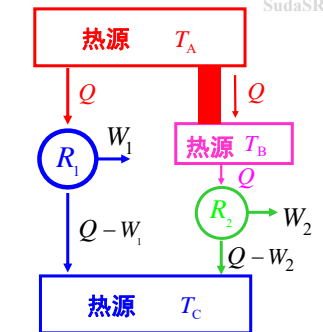
$$|W_1| = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

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

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

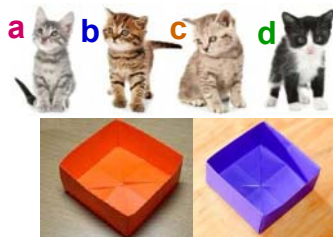
- 热功转换的不可逆性
- 热传导的不可逆性
- 气体混合过程的不可逆性

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。

二、几率（概率）、宏观状态、微观状态 P155

几率 { 热力学几率(Ω): 微观状态
数学几率(P): 所占比例

不同颜色猫咪 a、b、c、d，放在 两个 盒子中，总的放法有 _____ 种。



SudaSR

31

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)	$C_4^0 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$

均匀分布是几率最大的分布，可代替体系的一切分布 _____

SudaSR

32

三、熵的统计意义 P156

玻兹曼公式:

$$k = R / L = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

—— 联系 _____ 的重要桥梁，奠定了统计热力学的基础。

熵函数的物理意义:

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。

四、热二律的微观本质 P158

在隔离体系中，自发变化的方向是由 _____ 的状态向 _____ 的状态变化。

SudaSR

33

3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能 P158

为何要定义新函数?

一、热力学第一、第二定律的联立式

$$\left. \begin{aligned} &\Rightarrow dU \leq TdS + \delta W \\ &\delta W = -p_e dV + \delta W_f \end{aligned} \right\} \Rightarrow dU \leq TdS - p_e dV + \delta W_f$$

SudaSR

34

3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能 P158

二、Helmholtz自由能(A)

1、定义

$$\left. \begin{aligned} dU &\leq TdS + \delta W \\ -\delta W &\leq -dU + TdS \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\delta W \leq -dU + d(TS)$$

等温 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$

单位: J

容量性质的状态函数

SudaSR

35

2、物理意义

$$-\delta W \leq -dA \quad -W \leq -\Delta A \quad \left\{ \begin{aligned} < & \text{自发过程} \\ = & \text{达平衡} \\ > & \text{不可能进行} \end{aligned} \right.$$

自发变化总是朝着 _____ 的方向进行，直到A达 _____，达平衡为止。

等温可逆过程:

功函

等温等容不做其它功:

可用 ΔA 判别自发变化的 _____ !

考虑: 是不是只有等温过程才有 ΔA ?

SudaSR

36

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

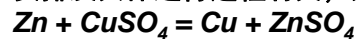
$$-\delta W_f \leq -dG \quad -W_f \leq -\Delta G \quad \begin{cases} < \text{自发过程} \\ = \text{达平衡} \\ > \text{不可能进行} \end{cases}$$

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



(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

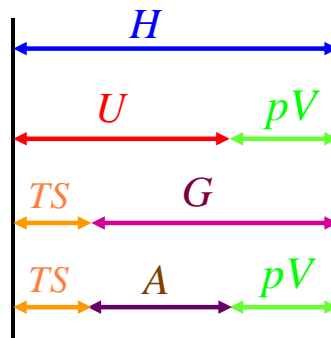
项目 \ 函数	S判据	A判据	G判据	U	H
公式					
体系					
过程					
自发进行	$\Delta S > 0$	$\Delta A < 0$	$\Delta G < 0$		
达平衡	$\Delta S = 0$	$\Delta A = 0$	$\Delta G = 0$		
不可发生	$\Delta S < 0$	$\Delta A > 0$	$\Delta G > 0$		

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

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

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

$$\delta W_f = 0$$

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

特征变量

$$dU = TdS - pdV$$

$$U(S, V)$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H(S, p)$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$A(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$G(T, p)$$

$$TdS$$

$$-pdV$$

$$Vdp$$

$$-SdT$$

42

变化的方向和平衡条件判据

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				$\Delta U < 0$ $\Delta U = 0$ $\Delta U > 0$	$\Delta H < 0$ $\Delta H = 0$ $\Delta H > 0$

SudaSR

43

三、对应系数关系式（状态函数的全微分性质）

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

SudaSR

44

四、Maxwell关系式（尤拉关系）

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy$$
$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$
$$dU = TdS - pdV$$
$$dH = TdS + Vdp$$
$$dA = -SdT - pdV$$
$$dG = -SdT + Vdp$$

SudaSR

45

常见的____个含熵偏导：S、T、p、V

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：

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

SudaSR

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：

SudaSR

47

含熵在上不含T_____：

SudaSR

48

含熵在下, 利用_____关系:

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

含熵在外, 利用_____关系:

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

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

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

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

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

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

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

—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

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0$$

P175例题

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

2、与压力的关系

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

ig. 等温可逆

 \Rightarrow 3.12 ΔG 的计算 P162

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

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

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

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

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

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

二、相变过程

1. 可逆相变

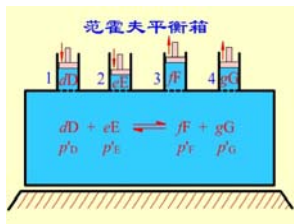
等温等压

2. 不可逆相变 —— 设计成可逆相变 (微课)

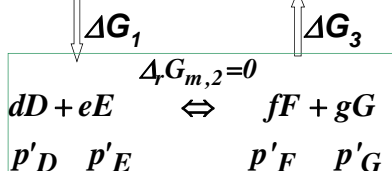
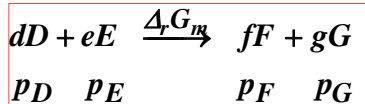
三、化学变化过程

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

范霍夫平衡箱 P165 图3.10



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。

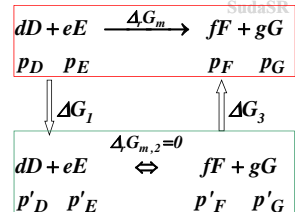


$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3$$

$$= dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} + eRT \ln \frac{p'_E}{p_E}$$

$$+ fRT \ln \frac{p_F}{p'_F} + gRT \ln \frac{p_G}{p'_G}$$

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



——范霍夫等温式

范霍夫等温式

SudaSR

$$1. \Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \begin{cases} Q_p < K_p & \Delta_r G_m < 0 \text{ 正向自发进行} \\ Q_p = K_p & \Delta_r G_m = 0 \text{ 达平衡} \\ Q_p > K_p & \Delta_r G_m > 0 \text{ 不能自发进行} \end{cases}$$

$$2. \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

第六章中介绍

3.

61

3.14 热力学第三定律与规定熵 P176

SudaSR

一、热力学第三定律

1. 热力学温标 (K) 1848年 Kelvin $1K \text{ 即 } \frac{1}{273.15}$

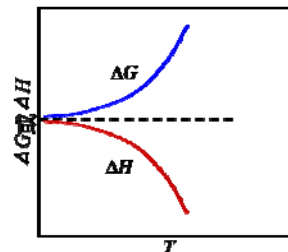
2. 凝聚体系的 ΔG 和 ΔH 与T的关系:

1902年, T.W.Richard

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

当 $T \rightarrow 0K$ 时 $\Delta H \approx \Delta G$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$



62

3. Nernst热定理 (Nernst heat theorem)

SudaSR

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

在 $T \rightarrow 0K$ 时的等温过程中, 系统的熵值不变。

即 $0K$ 时的 _____ 重合。

63

4. M. Planck假定 (1912年):

SudaSR

$0K$ 时 _____ 的熵值为零, 即 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

5. 热力学第三定律内容 (1920年Lewis和Gibson)

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。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad \text{Why?}$$

64

二、规定熵值

SudaSR

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。

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。

符号:

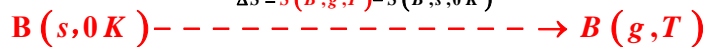
单位:

65

3. 如何求T K时某气体的规定熵值?

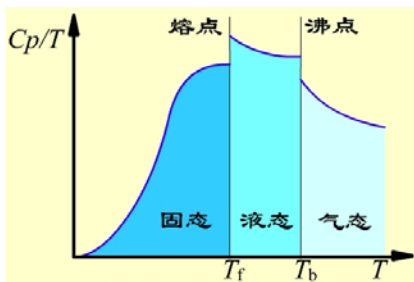
SudaSR

$$\Delta S = S(B, g, T) - S(B, s, 0K)$$



$$S(B, g, T) = S_0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

66



SudaSR

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， $C_p \approx C_v$ $\theta = \frac{h\nu}{k}$

67

SudaSR

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。

68

熵的类型

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。

SudaSR

69

熵的类型

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。混合构型熵是由于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。

SudaSR

70

一般规律

- (1) 同一物质当温度升高时，熵值_____。
 $S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 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， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 188.74 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 69.94 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 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。

SudaSR

71

三、化学反应过程的熵变计算

1. $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度的关系

P483附录IV表16

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

SudaSR

72

2. ΔS_m^\ominus 与压力的关系

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

$$\begin{aligned} &ig. \\ &= \end{aligned}$$