第三章　热力学第二定律

一、基本定律

1、卡诺定理：在高低温两个热源间工作的所有热机中，以可逆热机（即卡诺热机）的热机效率最大。

●热机效率 $\boxed{\eta = -\dfrac{W}{Q}}$ $\xrightarrow{\text{卡诺热机}}$ $\boxed{\eta = \dfrac{-W}{Q_1} = \dfrac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}}$

●卡诺循环中 $\dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} = 0$

2、热力学第二定律

●克劳修斯说法：热不能自动从低温物体传给高温物体而不产生其他变化

●开 尔 文 说 法：不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其他变化

●克劳修斯不等式 $\Delta S \ge \int_1^2 \dfrac{\delta Q}{T} \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可　逆} \end{pmatrix}$

3、热力学第三定律

纯物质、完美晶体、0K时的熵为零

二、三个判据

●熵判据

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

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q_{amb}}{T_{amb}} = -\frac{Q_{sys}}{T_{amb}}$$

熵是量度系统无序度的函数

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \ge 0 \begin{pmatrix} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：隔离系统

●亥姆霍兹函数判据

$$A \overset{\text{def}}{=\!=} U - TS$$

$$\Delta A_{T,V} \le 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：恒温，恒容，$W' = 0$

●吉布斯函数判据

$$G \overset{\text{def}}{=\!=} H - TS$$

$$\Delta G_{T,p} \le 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

适用条件：恒温，恒压，$W' = 0$

三、熵变的计算

1、单纯pVT变化过程熵变的计算

●理想气体单纯pVT变化过程

$$\boxed{dS = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}}$$

恒容变温	$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$
恒压变温	$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$
恒温过程	$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = -nR\ln\frac{p_2}{p_1}$
pVT同时变化过程	$\Delta S = nC_{v,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

●凝聚态物质变温过程熵变的计算

$$\boxed{\Delta_p S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,m}dT}{T}} \quad \boxed{\Delta_V S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,m}dT}{T}}$$

● 理想气体、凝聚态物质的混合过程

★分别计算各组成部分的熵变，然后求和

★注意:计算理想气体混合物各组分熵变时

p：各气体的分压
V：混合前为气体实际占有的体积, 混合后为气体的总体积

2、相变过程熵变计算

可逆相变：$\Delta_\alpha^\beta S = \Delta_\alpha^\beta H / T$

不可逆相变：设计一条包括有可逆相变步骤在内的可逆途径。原则:不改变过程的压力。

3、化学变化过程熵变的计算

S_m^*(完美晶体,0 K)$=0$

●标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$

规定H^+(aq) $S_m^\ominus = 0$

●标准摩尔反应熵随温度的变化

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

若有相变化须分段积分

四、ΔG及ΔA计算

1、
$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$\xrightarrow{\text{恒温过程}}$

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$$

2、化学变化过程

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

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

五、纯物质两相平衡压力与温度的函数关系

★克拉佩龙方程:

$$\therefore \quad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}}$$

表示纯物质两相平衡时压力与温度变化的函数关系

适用于纯组分任意两相平衡

★克劳修斯—克拉佩龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{RT^{2}}\,\mathrm{d}T$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

适用于气液或气固平衡

六、热力学函数关系式推导和证明

★状态函数的定义式：$A=U-TS$，$G=H-TS$，$H=U+pV$

★热力学基本方程式:

$$dU = TdS - pdV$$
$$dH = TdS + Vdp$$
$$dA = -SdT - pdV$$
$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

★麦克斯韦关系式

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

★其它关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,\mathrm{m}}}{T} \qquad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

★热力学状态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$