

科学版名师导读系列

物理化学释疑

刘国杰 黑恩成 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系物理化学教学参考书,是《物理化学导读》(科学出版社,2008年)一书的延续。全书包含31个专题,除了对热力学和统计力学等重要内容做必要的补充外,主要是根据作者多年的教学心得,对目前教学中存在的一些疑难问题所做的解释,以及对某些教学内容的进一步研究。每个专题主题明确、论点鲜明、短小精悍、自成体系,并列有参考文献。

本书不仅适合学习物理化学的本科生、研究生和有关专业的科技工作者参考,而且可供从事物理化学教学的教师阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学释疑/刘国杰,黑恩成编著. —北京:科学出版社,2010.3
(科学版名师导读系列)
ISBN 978-7-03-026882-2

I. ①物… II. ①刘… ②黑… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料
IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 034263 号

责任编辑:赵晓霞 丁 里 王国华 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年3月第一次印刷 印张:14 3/4

印数:1—3 000 字数:295 000

定价:29.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

作者在长期的教学实践中,深感物理化学是一门高品位的课程,它不仅概念严谨、逻辑严密、内容丰富,而且有很高的应用价值。学习这样的课程,是不可能一蹴而就的,必须在反复的学习和实践中,逐步体会其真谛。因此,不断地提出和发现问题,并积极地思索和寻求解决问题的方法,便成为学好物理化学的重要途径。本书是作者在学习物理化学和从事这门课的教学过程中的一些体会,希望它能对读者有所帮助。

本书与《物理化学导读》(刘国杰和黑恩成,科学出版社,2008年)系姊妹篇,也可以说是《物理化学导读》的延续。全书包含三部分内容:一是对热力学和统计力学的补充。由于本书没有包含物质结构,热力学和统计力学就成了物理化学的两大理论支柱,这部分内容除了加深对热力学三大定律和相倚子统计力学的理解外,还从方法论的角度论述了热力学方法和统计力学方法,这对认识物理化学课程的教学内容是很有帮助的。二是对物理化学疑难问题的解释。这些问题来自教材和专著,作者试图从不同的视角给出对问题的较深刻解释。有些问题可能教材中有不同的说法,或处在争议之中,作者也参与发表意见,就算是抛砖引玉。三是教学与研究的互动。这部分内容旨在贯彻2007年教育部推出的“高等学校本科教学质量与教学改革工程”的精神,是作者对物理化学教学内容研究的结果,有助于读者深入理解教学内容和扩大视野。

与《物理化学导读》一样,本书以专题的形式进行叙述,并将上述三部分内容穿插在一起。全书共分31个专题,每个专题主题明确、论点鲜明、短小精悍、自成体系,并列有参考文献。本书除了适合于有志学好物理化学的本科生、研究生和有关专业的科技工作者参考外,还适用于从事物理化学教学的教师。如果本书能为提高教学质量和促进教学研究起到些许作用,那就是作者的莫大欣慰。

由于作者的学识有限,书中错误在所难免,有些看法也可能会引起争议,欢迎读者批评指正。

作 者

2009年11月于华东理工大学

目 录

前言

1 热力学定律与循环	1
2 从热与功的转变看熵的物理意义	9
3 热力学第三定律的提出和发展	16
4 Gibbs-Duhem 方程及其在物理化学中的应用	30
5 理想混合物定义与微观特征间的关系	41
6 van der Waals 状态方程与溶液理论	45
7 正规溶液理论和聚合物溶液理论的修正	52
8 无热溶液理论的改进	60
9 相律对临界点和会溶点的应用	68
10 论热力学方法	74
11 为什么最概然分布能代表平衡系统的一切分布	81
12 相平衡和吸附平衡的 Boltzmann 统计	87
13 理想稀溶液的分子模型与 Henry 系数	95
14 van der Waals 状态方程的统计力学基础	102
15 Clausius-Clapeyron 方程的统计力学修正	111
16 漫谈统计力学方法	118
17 液体的表面张力与内压力	127
18 Kelvin 公式适用于微小气泡吗	133
19 Gibbs 吸附等温式与气固吸附	139
20 二维气体膜与气固吸附等温式	145
21 平衡态近似及其与稳定态近似的关系	154
22 活化络合物分子的振子模型	160
23 一氧化氮氧化反应的机理	167
24 溶液反应的“笼子”模型与溶剂压	174
25 关于光化学初级过程的若干问题	182
26 Debye-Hückel 离子互吸理论的扩展	187
27 电解质溶液的溶剂渗透因子	195

28	膜电势与 Donnan 平衡	201
29	聚合物溶液的渗透压	206
30	附加压力与乳状液的稳定性	213
31	微乳状液形成机理的热力学探讨	220

1 热力学定律与循环

这里所指的热力学定律是指热力学第一和第二定律。从历史的发展来看,这两条定律是与机器密切相关的,它们建立于 19 世纪中叶,是英国工业革命的产物。由于机器的运行总是周而复始的,故热力学的这两条定律都与循环不可分割,本专题便以此为题来展开。

1.1 热力学第一定律与循环

远在热力学第一定律建立之前,基于人们对日益增长的动力的需求,自然地产生了一种“希望”,试图制造出不必消耗能量便能运作的机器。这种既要马儿跑,又要马儿不吃草的机器,被称为“第一类永动机”。

在当时,这种“永动机”是很令人向往的,许多人煞费苦心,热衷于设计和制造,他们将发明的形形色色的“永动机”送去法国科学院审批,为此掀起了一股热潮。但是,这些看似无懈可击的“永动机”,在实践面前无一取得成功,致使 1775 年法国科学院宣布从此不再审查这类机器。然而,为什么“第一类永动机”制造不出来这个问题,直到 19 世纪中叶建立了热力学第一定律后,才得到了确切的答案。

由于热力学第一定律实际上就是能量守恒及转化定律,它是自然界的一条普适规律,故它的建立几乎是在同一个时期,由许多不同学科的科学家,从不同的领域共同提出来的,其中德国医生 Meyer(迈耶)、英国物理学家 Joule(焦耳)、德国生理学家 Helmholtz(亥姆霍兹)等都作出了重要的贡献。这里,特别要介绍 Joule 的工作,因为他为热力学第一定律的建立奠定了牢固的实验基础。

1840~1850 年,Joule 做了大量测定热功当量的实验:他曾将机械功转变成电功,而后者消耗在水中;也曾在加压下让水流过毛细管使水温升高或通过压缩空气来改变水的温度等;还曾用抹香鲸油或用汞代替水做实验,但所得结果相差无几。在恒压下,要使一定量的水温度升高 1°C ,需做的功几乎是相同的。尤其典型的是,Joule 专注于如下实验(图 1-1):

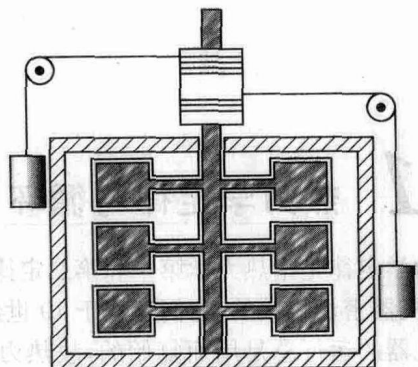


图 1-1 Joule 热功当量实验

图 1-1 是一个盛着水的绝热容器,通过重物的下降,带动装有若干桨叶的搅拌器,因桨叶转动时与水发生摩擦而使水温升高。经过反复测定,Joule 得出了这样的结论:使水温升高所产生的热是与重物所做的功成比例的,即

$$W = jQ \quad (1-1)$$

式中, j 为比例系数,也称热功当量,它的值与热和功的单位有关,若它们的单位均取焦[耳],则 $j=1$ 。

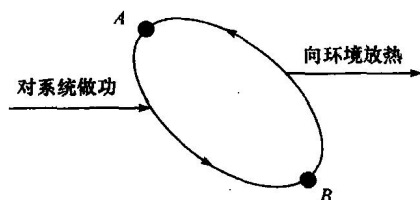


图 1-2 Joule 实验的循环

若不让水温升高,系统便必须向环境放出相应的热量,于是,构成了如图 1-2 所示的循环。

按照规定,系统得功取正值,系统放热取负值,若热和功的单位均为焦[耳],则式(1-1)可表示为

$$\oint dW = -\oint dQ \quad (1-2)$$

式中, $\oint$ 表示循环积分。式(1-2)也可表示为

$$\oint (dW + dQ) = 0 \quad (1-3)$$

由于 W 和 Q 是系统能量的两种传递方式,故 $dW + dQ$ 表示系统在发生微变时能量的增量。若定义

$$dU = dW + dQ \quad (1-4)$$

并称 U 为系统的热力学能,则式(1-3)变为

$$\oint dU = 0 \quad (1-5)$$

鉴于循环积分等于零是证明物理量为系统状态函数的必要而又充分条件,故热力学能是系统的状态函数。上述结论不仅适用于 Joule 实验,而且可推广到一切热力学循环。

若有一封闭系统,从状态 A 变化到状态 B,则由式(1-4),可得系统热力学能的改变为

$$\int_A^B dU = \int_A^B (dW + dQ) = W + Q \quad (1-6)$$

由于热力学能是状态函数,其值仅取决于始、终状态,而与途径无关,所以

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U \quad (1-7)$$

故式(1-6)也可表示为

$$\Delta U = W + Q \quad (1-8)$$

这便是封闭系统热力学第一定律的数学表述式。

有了热力学第一定律,上述“第一类永动机”为什么制造不出来的问题便迎刃而解。由于机器的运转是周而复始的,将式(1-4)两边进行循环积分,便得

$$\oint dU = \oint (dW + dQ) = 0 \quad (1-9)$$

所以

$$Q = -W \quad (1-10)$$

这就是说,要使机器对环境做功,就必须供给热量。

不难发现,图 1-2 所示 Joule 实验的循环实际上相当于一台由功转变成热的机器,据此得出热与功在量上是等价的。但是,它的逆转却是不可能的,这表明热与功在质上是不等价的,这个问题则是热力学第二定律的核心。

1.2 热力学第二定律与循环

自从 18 世纪英国人 Watt(瓦特)发明蒸汽机后,人类找到了把热能转变成机械能的方法,随即这种机器被广泛地应用于工业的各个部门,它为社会的发展带来了勃勃生机。但是,当时的蒸汽机效率很低,一般只有 5% 左右,也就是说约有 95% 的热量被浪费了。因此,如何提高蒸汽机的效率成为科学家和工程师十分关心的课题。

年轻的法国工程师 Carnot(卡诺)就是其中杰出的代表,他在 1824 年

发表了题为《论火的动力以及产生这种力的机器》的小册子。文中他将热机的运作理想化地概括成由下列四步完成：第一步是工作介质在恒温下向高温热源吸热；第二步是工作介质在绝热的条件下膨胀，推动活塞做功；第三步是工作介质在恒温下向低温热源放热；第四步是工作介质绝热压缩，返回初始状态。并假定循环是在没有摩擦，没有泄漏和没有热辐射、热传导等条件下进行，且循环是可逆的，后人称这样的循环为 Carnot 循环，相应的机器为 Carnot 机。

于是，Carnot 认为，热机之所以做功与水力机十分相似，是依靠高温热源与低温热源的温差，以及在其间流动的“热质”来做功的，就像水力机是依靠高位与低位水的落差和流动的水量来做功一样。因此，他认为，热机做功必须有两个温度不同的热源，且它们间的温差越大、热机的摩擦和热损失越小，效率就越高，而与工作介质是什么无关，因为热机做功依靠的是“热质”的流动。这就是所谓的 Carnot 定理，它可以简述如下：

所有工作于两个温度一定的热源之间的热机以可逆机的效率最大。

可惜，Carnot 没能正确地证明这条定理。正像恩格斯所说的：“他差不多已经探究到问题的底蕴，阻碍他完全解决这个问题的，并不是事实材料的不足，而只是一个先入为主的错误理论……”这个错误理论就是“热质说”，它使 Carnot 失去了揭示热力学第二定律的机遇。

直到热力学第一定律建立后，Carnot 定理才引起了两位物理学家的注意，一位是德国物理学家 Clausius（克劳修斯），另一位是英国物理学家 Kelvin（开尔文）。他们都坚信 Carnot 定理是正确的，但 Carnot 的证明方法是错误的，都意识到若要证明这条定理，必须有一条新的定律，这就是熟知的热力学第二定律的 Clausius 说法或 Kelvin 说法。

1848 年，Kelvin 根据 Carnot 定理，引入了一个热力学温标，导出如下关系式：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{或} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (1-11)$$

这个公式意味着在 Carnot 循环中，工作介质从温度为 T_1 的高温热源吸收的热量 Q_1 并不像水力机那样，等于它向温度为 T_2 的低温热源放出的热量 Q_2 ，而是热温商相等。

如果规定工作介质吸热取正号、放热取负号，则式(1-11)可表示为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1-12)$$

由于热机的效率可表示为

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (1-13)$$

故将式(1-12)代入式(1-13),可得到可逆机(Carnot 机)的效率为

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1-14)$$

式(1-14)明确地显示,可逆机的效率仅取决于两个热源的温度,而与工作介质没有关系。于是,由 Carnot 定理可得任意热机的效率为

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1-15)$$

式中,等号为可逆机,不等号为不可逆机。式(1-15)就是 Carnot 定理的数学表述式。有些物理化学教材误将这个公式的建立归功于 Carnot,这是不符合事实的,其实当初 Carnot 并没有给出这个公式。

由式(1-13)和式(1-15)可以得到,任意热机遵守如下关系式:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1-16)$$

式(1-16)也称 Clausius 不等式。这个公式不难推广到工作介质与无限多个热源相接触的循环中,从而得到

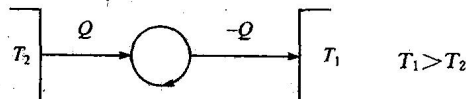
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1-17)$$

式(1-17)也可认为是热力学第二定律的数学表述式,因为它意味着式(1-18)所示的循环是不可能的:

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0 \quad (1-18)$$

式(1-18)便能简洁地表达热力学第二定律的两种典型的说法。

如果有一种机器,在它的周而复始的运作中,能从温度为 T_2 的低温热源吸收热量 Q ,将其如数地传给温度为 T_1 的高温热源,示意如下:



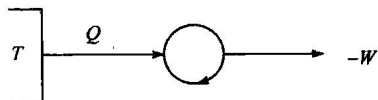
那么,工作介质热温商的循环积分便是

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad (1-19)$$

说明这是不可能的,这正是热力学第二定律的 Clausius 说法:

不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

如果有一种机器,在它的周而复始的运作下,能从温度为 T 的单一热源中吸收热量 Q ,将其全部转变成功,示意如下:



那么,工作介质热温商的循环积分当为

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} > 0 \quad (1-20)$$

说明这也是不可能的。这正是热力学第二定律的 Kelvin 说法:

不可能从单一热源吸热,使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

这种能从单一热源吸取热量,使之完全转变为功的机器也称“第二类永动机”。不同于前面所述的“第一类永动机”,它是不违背能量守恒及转化定律的,因此更具有诱惑性。Kelvin 说法表明,“第二类永动机”也是不可能制造出来的。

1.3 平衡判据

热力学第二定律的更深刻的叙述则是直接得自式(1-17)。式中的等号显示,可逆过程的热温商是与某一状态函数相关,因为循环积分等于零是状态函数存在的必要而又充分条件。令这个状态函数为 S ,并称其为“熵”,则熵的定义式为

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (1-21)$$

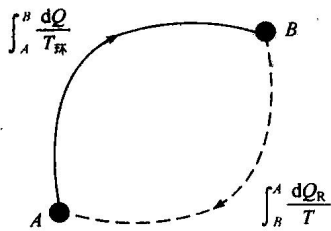


图 1-3 不可逆循环

这个状态函数是 1865 年由 Clausius 首先定义的,从此,热力学第二定律得到了更加深刻而又抽象的概括。

假定有一个不可逆循环过程,分两步完成: $A \rightarrow B$ 为博物馆不可逆过程, $B \rightarrow A$ 为可逆过程,如图 1-3 所示。则由式(1-17)不难证明

$$\Delta S > \int_A^B \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \quad \text{或} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \quad (1-22)$$

式中, $T_{\text{环}}$ 为环境温度。将式(1-22)与式(1-21)合并,得

$$dS - \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \geq 0 \quad (1-23)$$

式(1-23)便可用来判别过程的可逆性。由于在可逆过程中,系统时刻无限趋近平衡状态,这就是说,式(1-23)也可判别系统是否趋近平衡,故它是个平衡判据。

通常,由于环境很大,它在吸收系统放出的热量时,可认为温度 $T_{\text{环}}$ 保持不变,以致不管系统发生的过程是否可逆,环境吸热总是可逆的,这样, $-dQ/T_{\text{环}}$ 可视为环境的熵变,因此,式(1-23)也可表示为

$$dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} \geq 0 \quad (1-24)$$

显然,将系统和环境加在一起便是个大的孤立系统。鉴于系统不做非体积功时, $dQ = dU + p_{\text{外}} dV$, 恒能恒容的系统即为孤立系统,故由式(1-23)或式(1-24)可得

$$dS \geq 0 \quad (1-25)$$

即系统在热力学能和体积不变的情况下,对于各种可能的变动来说,平衡态的熵最大。这个判据称为熵判据,它得自熵增大原理,是判别过程方向与限度的最基本判据。

实际上,由于常遇的是恒温过程,或者恒温恒容,或者恒温恒压,用得更多是另外两种判据,它们都是由熵判据结合热力学第一定律派生得到的。在恒温下,将式(1-4)代入式(1-23),可得

$$\begin{aligned} TdS - dU + dW &\geq 0 \\ d(U - TS) &\leq dW \end{aligned} \quad (1-26)$$

式中, U 、 T 和 S 都是状态的函数,若定义一个新的状态函数

$$A = U - TS \quad (1-27)$$

称其为 Helmholtz 自由能,则在恒温恒容和环境不对系统做非体积功时,由式(1-26)可得

$$dA \leq 0 \quad (1-28)$$

即系统在温度和体积不变且环境不对系统做非体积功的情况下,对于各种可能的变动来说,平衡态的 Helmholtz 自由能最小。这个判据称为 Helmholtz 自由能判据。

若将 $dW = -p_{\text{外}} dV + dW'$ 代入式(1-26),其中 W' 代表非体积功,则

在恒温恒压时可得

$$d(U + pV - TS) \leq dW' \quad (1-29)$$

定义新的状态函数 $G = U + pV - TS$, 称为 Gibbs(吉布斯)自由能, 则在恒温恒压和环境不对系统做非体积功时, 由式(1-29)可得

$$dG \leq 0 \quad (1-30)$$

即系统在温度和压力不变且环境不对系统做非体积功的情况下, 对于各种可能的变动来说, 平衡态的 Gibbs 自由能最小。这个判据称为 Gibbs 自由能判据。

上述三个平衡判据都可用来判别过程的方向与限度, 故在热力学研究中起着十分重要的作用。

由上述可见, 在热力学发展的初期, 循环是研究热力学的最常用方法。

参 考 文 献

冯端, 冯少彤. 2005. 溯源探幽——熵的世界. 北京: 科学出版社

申先甲. 1985. 探索热的本质. 北京: 北京出版社

王彬. 1994. 熵与信息. 西安: 西北工业大学出版社

王竹溪. 1964. 热力学简程. 北京: 人民教育出版社

Beattie J A, Oppenheim I. 1979. Principles of Thermodynamics. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company

2 从热与功的转变看熵的物理意义

1865 年,德国物理学家 Clausius 在研究热功转变时,引入了一个状态函数——熵。这是热力学的一个重大事件,热力学第二定律就建立在这个函数的基础上。它是那么重要,利用它能够深刻地揭示自然界发生变化的方向和限度。但是,它又是那么抽象,人们很难用直觉去理解它。多数物理化学教材在说明熵的物理意义时,都是用了 Boltzmann(玻耳兹曼)熵定理

$$S = k \ln \Omega \quad (2-1)$$

这是奥地利物理学家 Boltzmann 于 1877 年用统计力学方法导出的。由于式(2-1)直接表明了熵与系统微观状态数或热力学概率 Ω 间的关系,因此将熵理解为系统无序度或混乱程度的度量是十分本质和具有理论价值的。那么,当初 Clausius 引入这个函数时,他是如何理解其物理意义的呢?这对学工程的学生也许更有实用价值。本专题便来谈谈这个问题。

2.1 熵是能量不可用程度的度量

当年, Clausius 在引入熵这个函数时,给它起了一个名字,称为“entropie”,这个名字是他根据两个希腊字发明的,意思是“转变的量”或者“发生变化的能力”。为什么熵是这个意思呢?下面的推导能够帮助对它的理解。

设有一热源,温度为 T ,而环境温度为 T_0 , $T > T_0$,则得自该热源的热量 Q 是能够做功的,只需在该热源与环境之间安置一台热机就行了,如图 2-1 所示。

然而,即使热机是可逆的 Carnot 机,热量 Q 也不可能全部转变成功,因为 Carnot 机的效率为

$$\eta_r = -\frac{W}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \quad (2-2)$$

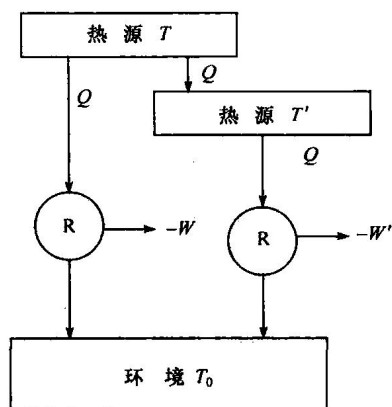


图 2-1 能量的耗散

其所做功为

$$-W = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)Q \quad (2-3)$$

这就是说,有 $(T_0/T)Q$ 的热放给了环境,这部分热量是不能转变成功的,故称为不可用能(在工程上,热称为热能)。

现在,假定另有一个热源,温度为 T' , $T > T' > T_0$,将它与温度为 T 的热源相接触,使热量 Q 从热源 T 不可逆地传导到热源 T' ,则可发现,传导后的热量 Q 做功的本领减小了,因为现在

$$\eta'_R = -\frac{W'}{Q} = \frac{T' - T_0}{T'} \quad (2-4)$$

$$-W' = \left(1 - \frac{T_0}{T'}\right)Q \quad (2-5)$$

不能做功的热变成了 $(T_0/T')Q$ 。由于 $T' < T$,所以不可用能增加了,其增量为

$$D = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)T_0Q \quad (2-6)$$

D 称为能量的耗散(dissipation of energy)。

显然,将两个温度不同的热源相接触,使热量 Q 从热源 T 传导到热源 T' ,这是在孤立系统中进行的一个方向性十分明确的不可逆过程。若令这两个热源很大,并不因热量 Q 的传导而改变温度,则不难计算,此过程的熵变为

$$\Delta S = \frac{Q}{T'} - \frac{Q}{T} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) Q \quad (2-7)$$

于是,将式(2-7)代入式(2-6),可得

$$D = T_0 \Delta S = T_0 S_2 - T_0 S_1 \quad (2-8)$$

这个结论对于热源不是无限大,传热后热源温度要发生改变的情况也同样适用。它表明,系统能量的耗散与熵变成正比。鉴于如上所述,能量的耗散即不可用能的增量,故式(2-8)也表明,不可用能即为 $T_0 S$ 。从这个意义上说,熵可作为能量不可用程度的量度。这便是从热与功转变角度得到的熵的物理意义。

当年,Clausius 在引入熵函数时,就是这样理解这个函数的物理意义的。由于熵越大,不可用能越多,故热(能)可转变成功的“量”越少,换句话说,热转变成功的“能力”越低。这便是 Clausius 发明“熵”这个词的原意。

2.2 热力学第二定律的实质

在工程上,热量常称为热能,因为它是一切热机运转时需提供的能量。而它不同于其他形式的能量,如机械能、电能、水力和风力等,后者在理论上能够全部做功,而热能却不能,它只能部分地转变为功。所以,在工程上称热能为低级能,而其他形式的能为高级能。目前世界上主要能源仍然是得自各种燃料的低级能,大部分高级能是由低级能转化而来。

上述计算表明,热量的做功能力与热源的温度有密切的关系,得自高温热源的热量具有较高的做功能力,得自低温热源的热量则做功能力较低,如果是环境温度下的热量是没有做功能力的。由此可见,热量有“品位”高低之分,高温热与低温热尽管可以等量,但不等价。正是这一不等价性决定了高温热能够无条件地转变成低温热,而低温热却不能无补偿地转变成高温热。与热与功在质上的不等价一样,它们是热力学第二定律的核心所在。1850年,Clausius 正是据此提出了著名的热力学第二定律的 Clausius 说法,并正确地证明了 Carnot 定理。

从 Carnot 定理出发,Clausius 进一步得到了 Clausius 不等式,并逻辑地定义了熵函数,最终将热力学第二定律概括成熵增大原理。这个原理可表述如下:在孤立系统中进行的过程,熵值总是有增无减,直到增至极大值,此时系统达到了平衡状态。

熵增大原理有着深刻的物理意义,它表明孤立系统进行的过程是有方

向性的,因为正如式(2-8)所示,系统熵的增大是与能量的耗散密切相关的。随着不可逆过程的进行,孤立系统的熵不断地增大,因此,热能可转变成功的“量”变得越来越少,这就是说,能量变得越来越不中用了,直到系统中能量的所有做功能力都丧失殆尽,熵就达到了极大值,这就是热力学第二定律的实质。

2.3 可用能——一个重要的推论

上面已述,温度为 T 的热源所能做的最大功如式(2-3)所示:

$$-W_{\max} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q_R \quad (2-9)$$

式中, Q_R 和 $-W_{\max}$ 分别代表 Carnot 机向该热源可逆吸收的热和做出的最大功。这个 $-W_{\max}$ 也即热源的做功能力,可用 B_Q 表示。现若将热源取作系统,其他均为环境,那么这是一个仅放热而不做功的恒容系统,按照热力学第一定律,系统放热应取负号,且 $Q_R = \Delta U$;而按热力学第二定律, $Q_R = T\Delta S$,故式(2-9)应表示为

$$\begin{aligned} B_Q &= -\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q_R = -\Delta U + T_0 \Delta S \\ &= (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2) \\ &= (U_1 - T_0 S_1) - (U_2 - T_0 S_2) \\ &= B_1 - B_2 \end{aligned} \quad (2-10)$$

式中,令 $B = U - T_0 S$ 。由于 $T_0 S$ 是不可用能, U 是系统的热力学能,故 B 称为可用能。当环境的温度 T_0 指定时,它是一个状态的函数。由此可见,热源的做功能力等于其可用能的减少。也即温度为 T 的热源,当它放热从状态 I 变到状态 II 时,热源所能做的最大功便是其可用能的减少 $B_1 - B_2$,故可用能 B 是一个评价低级能“品位”高低的很好指标, B 值越大,“品位”越高。

现在,要将这个概念推广到更一般的情况,即系统是既会传热、又会做功的流体。假如有一定量的流体,温度为 T_1 、压力为 p_1 、体积为 V_1 ,被一个无限大的温度为 T_0 、压力为 p_0 的环境所包围。那么,这时系统(流体)与环境之间不仅有热量传导,而且还有功的传递,由于环境无限大,变化结果系统的终态将是 T_0 、 p_0 和 V_0 。在这种情况下,流体的做功能力等于什么呢?