

高等医药院校
药学专业教材

© 许金焯 刘 艳 李晓燕 编

物理化学

physical
chemistry



北京大学医学出版社

高等医药院校药学专业教材

物 理 化 学

许金焜 刘艳 李晓燕 编

北京大学医学出版社

WULI HUAXUE

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/许金焜, 刘艳, 李晓燕编. —北京: 北京大学医学出版社, 2002.11
ISBN 7-81071-320-5

I. 物… II. ①许…②刘…③李… III. 物理化学—高等医药院校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 069423 号

北京大学医学出版社出版发行

(100083 北京市海淀区学院路 38 号 北京大学医学部院内)

责任编辑: 张彩虹

责任校对: 李月英

责任印制: 张京生

莱芜市圣龙印务书刊有限责任公司印刷 新华书店经销

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 11 字数: 275 千字

2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月第 1 次印刷 印数: 1—3000 册

定价: 18.50 元

版权所有 不得翻印

前 言

随着国家“科教兴国”伟大战略的实施，各行业的具有专科文凭的在职人员及专科毕业生迫切要求进一步提高自身素质、调整自己的知识结构，特别是医药企事业单位对较高层次人才的需求越来越多。本教材是为已具有高等药学专科程度，希望继续深造升入本科的人员编写的，因此读者应具有大专水平的物理化学基础。本书亦可作为大专药学专业物理化学的教学参考书。

本教材本着由浅入深和少而精的原则，力求内容的科学性和先进性，兼顾后续课程的需要，起到承前启后的作用。本教材重点突出药学专业的实践和科学研究所需的物理化学的核心内容：热力学及其应用（许金焯编写）；化学动力学及其应用（刘艳编写）；表面物理化学和胶体（李晓燕编写）。在编写过程中，我们力求突出概念、基本规律，强调应用，开启思路，尽可能简化或省略繁杂的推导，这是本教材鲜明的特色之一，希望读者在实践中不断地自觉地培养自己获得知识、鉴别知识的真伪性、运用知识的能力。

本教材在编写过程中得到了鲁先道、李馨儒、谢英等老师的鼎力协助，在此表示衷心的感谢。

由于编写时间仓促，限于编者的水平，本教材难免会存在一些不足甚至错误，诚恳希望读者批评指正。

编 者
2002 年 8 月

目 录

第一章 热力学及其应用	(1)
第一节 热力学第一定律概要	(1)
一、状态函数	(1)
二、热和功	(1)
三、内能	(2)
四、热力学第一定律的数学表达式	(2)
五、可逆过程	(2)
六、焓	(3)
七、热容	(3)
八、化学反应的热效应	(4)
第二节 自发过程的不可逆性	(6)
第三节 卡诺定理	(6)
第四节 熵	(8)
第五节 克劳修斯不等式和熵增加原理	(9)
第六节 熵变的计算	(11)
一、等温过程熵变的计算	(11)
二、变温过程熵变的计算	(12)
第七节 熵的统计意义	(14)
一、隔离体系的自发过程总是向着无序度增加的方向	(14)
二、熵与热力学概率的关系	(15)
第八节 热力学第三定律与规定熵	(16)
一、热力学第三定律	(16)
二、规定熵	(16)
三、化学反应的熵变	(17)
第九节 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(17)
一、亥姆霍兹函数	(17)
二、吉布斯函数	(18)
三、自发变化的方向和平衡条件	(19)
第十节 ΔG 的计算	(19)
一、理想气体等温过程的 ΔG	(19)
二、相变过程的 ΔG	(20)
三、化学反应的 ΔG	(21)

第十一节 热力学函数间的关系	(21)
一、热力学基本关系式	(21)
二、麦克斯韦关系式	(22)
三、 G 随温度及压力的变化	(24)
四、吉布斯 - 亥姆霍兹方程	(25)
第十二节 热力学应用于单组分体系	(27)
一、克拉贝龙方程	(27)
二、克劳修斯 - 克拉贝龙方程	(27)
第十三节 偏摩尔量	(29)
一、偏摩尔量	(29)
二、偏摩尔量的集合公式	(30)
三、吉布斯 - 杜亥姆公式	(30)
第十四节 化学势	(31)
一、化学势	(31)
二、化学势在相平衡中的应用	(32)
三、化学势与压力、温度的关系	(32)
第十五节 气体的化学势	(34)
一、单组分理想气体的化学势	(34)
二、混合理想气体的化学势	(34)
三、实际气体的化学势	(34)
第十六节 理想溶液中各组分的化学势	(35)
一、拉乌尔定律	(35)
二、理想溶液	(36)
三、理想溶液中物质的化学势	(36)
第十七节 稀溶液中物质的化学势	(37)
一、亨利定律	(37)
二、稀溶液中物质的化学势	(38)
第十八节 非理想溶液中物质的化学势	(39)
一、非理想溶液对理想溶液的偏差	(39)
二、非理想溶液中物质的化学势	(40)
第十九节 热力学综合题解	(40)
习题	(44)
第二章 化学动力学及其应用	(46)
第一节 基本概念	(46)
一、化学反应速率	(46)
二、基元反应	(47)

三、反应分子数	(47)
四、反应速率方程与反应级数及速率常数	(47)
五、质量作用定律	(48)
六、计量方程与机理方程	(48)
第二节 简单级数反应概要	(49)
一、一级反应	(49)
二、二级反应	(51)
三、零级反应	(52)
四、反应级数的确定	(53)
第三节 典型的复杂反应概要	(54)
一、对峙反应	(54)
二、平行反应	(55)
三、连续反应	(57)
四、链反应	(58)
第四节 温度对反应速率的影响	(58)
一、阿仑尼乌斯经验公式	(59)
二、活化能	(59)
第五节 光化学反应	(61)
一、光化学反应的基本定律	(61)
二、量子效率	(62)
第六节 反应机理的确定	(62)
一、确定反应机理的步骤	(62)
二、稳态近似、平衡近似与速控步	(63)
三、应用实例	(64)
第七节 反应速率理论简介	(66)
一、碰撞理论	(66)
二、过渡态理论	(69)
第八节 催化作用	(72)
第九节 酸碱催化	(74)
第十节 酶催化反应动力学	(77)
一、底物浓度对酶催化反应速率的影响	(77)
二、酶浓度对反应速率的影响	(79)
三、温度对酶促反应速率的影响	(80)
四、pH 值对酶促反应速率的影响	(80)
第十一节 药物稳定性的预测	(81)
一、影响药物化学稳定性的因素	(81)

二、pH 值对药物化学稳定性的影响（处方因素的影响）	(82)
三、温度对药物化学稳定性的影响（外界因素的影响）	(88)
四、光照对药物化学稳定性的影响（外界因素的影响）	(88)
五、药物贮存期的预测	(89)
习题	(92)
第三章 表面物理化学	(97)
第一节 表面吉布斯能	(97)
一、表面吉布斯能	(97)
二、表面吉布斯能的热力学讨论	(98)
三、影响表面吉布斯能的因素	(99)
第二节 弯曲液面的性质	(99)
一、曲面的附加压力和杨 - 拉普拉斯公式	(99)
二、弯曲表面的蒸气压和开尔文公式	(101)
第三节 溶液的表面吸附	(103)
一、溶液的表面张力与浓度的关系	(103)
二、溶液的表面吸附和吉布斯吸附公式	(104)
三、表面活性物质分子在溶液表面的吸附	(106)
四、不溶性表面膜	(106)
第四节 表面活性剂	(107)
一、表面活性剂的分子特点及分类	(107)
二、胶团和增溶	(110)
三、表面活性剂的亲水亲油平衡值	(113)
四、表面活性剂的性能	(115)
第五节 固体表面的润湿	(117)
一、润湿类型	(117)
二、接触角	(118)
三、表面活性剂的润湿作用	(119)
第六节 固体的表面吸附	(119)
一、吸附等温线	(119)
二、兰格缪尔吸附等温式	(120)
三、弗仑德利希吸附等温式	(122)
四、BET 公式	(122)
五、固体在溶液中的吸附	(124)
习题	(125)
第四章 胶体	(128)
第一节 溶胶的性质	(129)

一、溶胶的动力性质	(129)
二、溶胶的光学性质	(132)
三、溶胶的电学性质	(133)
第二节 溶胶的稳定性	(134)
一、溶胶的稳定性	(134)
二、影响溶胶聚沉的因素	(135)
三、溶胶稳定性理论	(136)
第三节 高分子溶液	(137)
一、高分子化合物的结构特点	(137)
二、高聚物的溶解过程	(139)
三、高分子溶液性质	(140)
四、高分子化合物的平均相对摩尔质量	(141)
五、高分子电解质溶液	(142)
第四节 渗透压与唐南平衡	(142)
一、渗透压的热力学讨论	(142)
二、非理想溶液的渗透压	(144)
三、电解质溶液的渗透压和唐南平衡	(145)
第五节 液体的流变性和粘度	(147)
一、牛顿流体	(147)
二、非牛顿流体	(148)
三、稀分散体系的粘度	(150)
第六节 乳状液与泡沫	(153)
一、乳状液	(153)
二、微乳状液	(155)
三、泡沫	(156)
第七节 凝胶	(157)
一、凝胶的分类	(157)
二、凝胶的结构	(157)
三、凝胶的形成	(158)
四、凝胶的性质	(158)
习题	(160)
附录 1 一些物质的热力学函数	(162)
附录 2 一些有机物的标准摩尔燃烧焓值	(164)

第一章 热力学及其应用

第一节 热力学第一定律概要

热力学 (thermodynamics) 是研究热、功、能相互转化过程中所遵循的规律的科学。就广义来讲, 它研究体系的宏观性质之间的关系, 研究物理变化和化学变化过程所伴随的能量效应, 研究在一定条件下某种变化能否自发进行及其进行的程度, 即研究变化的方向与限度的问题。

热力学以热力学第一、第二定律为基础。这两个定律是人们长期实践和科学研究经验的总结, 它不能从理论上加以证明, 但它的正确性是不容置疑的, 已为无数的实践结果所证明。

热力学第一定律是能量守恒定律, 它断言不供给能量而对外源源不断地做功的永动机是永远不可能制造成的。

热力学第二定律是关于热和功之间性质差异的普遍性结论, 它解决在一定条件下某一物理变化或化学变化的方向和限度的问题, 它断言通过等温循环使热完全转变为功是永远不可能的。

热力学第三定律是关于物质的熵的绝对值定律, 它在化学平衡计算时, 给第二定律以不可或缺补充。

一、状态函数

由体系的状态确定的体系的各种热力学性质称为体系的状态函数。它具有下列特性:

(1) 状态函数是状态的单值函数, 状态一经确定, 状态函数就有确定的数值, 而与体系到达此状态前的历史无关。

(2) 体系的状态发生变化, 状态函数随之发生变化, 变化的多少仅取决于体系的始态与终态, 与所经历的途径无关。无论体系发生多么复杂的变化, 体系只要恢复原态, 则状态函数必定恢复原值, 其变化为零。

(3) 状态函数的微小变化, 在数学上是全微分。例如一定量的理想气体, 其体积是温度与压力的函数:

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

其全微分为:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

二、热和功

非隔离体系经历一热力学过程, 在环境与体系之间有能量的传递或交换。热和功是能量交换和传递的两种形式。由于体系与环境的温度不同而产生的能量传递称为热 (heat), 用

符号 Q 来表示, 体系吸热, $Q > 0$; 体系放热, $Q < 0$ 。

在热力学中, 除热以外, 体系与环境之间其他一切形式传递和交换的能量称为功 (work), 用符号 W 来表示, 体系对环境做功, $W > 0$; 环境对体系做功, $W < 0$ 。

因体系的体积变化而引起的体系与环境之间交换的功称为体积功:

$$\delta W = p_e dV$$

p_e 为体系所受的外压力。

三、内能

内能是体系中所有能量的总和。它包括分子的平动能、转动能、振动能、电子的运动能, 电子与核、电子之间、核与核之间的作用能, 核能, 电子及核的相对论静止质量能 ($m_{\text{静止}}c^2$), 化学键能, 分子间的作用能等, 因此体系内能的绝对值尚无法确定。

封闭体系处于确定的状态, 其内能就具有确定的数值, 内能是体系的性质, 是体系的状态函数。并且, 内能的大小与体系所含物质的量成正比, 为体系的广度性质。体系从状态 1 变为状态 2, 其内能的改变仅取决于始终态, 与所经历的过程无关。若体系经一循环过程, 则内能的变化为零。

对于均相定组成的体系, 状态函数内能可表示为温度、体积的函数:

$$U = f(T, V)$$

其全微分为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

同理, 若把内能看做是温度与压力的函数, 相应的全微分为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

四、热力学第一定律的数学表达式

宏观上静止且无外力场存在的封闭体系经历某个过程, 从状态 1 变为状态 2, 在此过程中, 若体系从环境吸收了 Q 的热, 体系对环境做了 W 的功, 根据能量守恒定律, 体系内能的改变 ΔU 为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1.1)$$

U_2 与 U_1 分别为体系在状态 2 和状态 1 所具有的内能。若体系发生的变化非常微小, 则

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.2)$$

式 (1.1) 和 (1.2) 是封闭体系的热力学第一定律的数学表达式。

从式 (1.1) 可得如下推论:

(1) 封闭体系循环过程中所吸收的热必定等于体系对环境所做的功。因为是循环过程, 状态函数 U 的改变 $\Delta U = 0$, 则 Q 必然等于 W 。

(2) 隔离体系的内能为常数。因为是隔离体系, 所以 $Q = W = 0$, 则 $\Delta U = 0$, 内能始终不变。

五、可逆过程

某体系经一过程由状态 1 变为状态 2, 如果能使体系由状态 2 复原为状态 1 的同时也使环

境完全复原,则该过程称为可逆过程(reversible process)。反之,如果体系经一过程之后,无论用什么办法,都不能使体系与环境完全复原,则该过程为不可逆过程(irreversible process)。

可逆过程具有下述特点:

(1) 在可逆过程的任一瞬间,体系总是无限接近于平衡态。

(2) 体系在可逆过程中做的功最大,环境在可逆过程中做的功最小,因而可逆过程是效率最高的过程。

(3) 完成一个可逆过程,需要无限长的时间。

可逆过程是科学的抽象,是一种理想过程。理想气体没有摩擦的准静态膨胀过程、液体在其沸点时的蒸发、固体在其熔点时的熔化、晶体在其饱和浓度时的结晶或溶解、可逆电池在电流无限小时的充电和放电、平衡条件下的化学反应等都可以近似地视为可逆过程。

六、焓

绝大多数的化学反应或物理变化是在非体积功 W' 为零且恒压条件下进行的,引进状态函数 H 给问题的解决带来极大的方便。

定义函数 H :

$$H = U + pV \quad (1.3)$$

函数 H 称为焓 (enthalpy)。

对于封闭体系,在非体积功 $W' = 0$ 且恒压 ($p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$) 的条件下,热力学第一定律的具体形式为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1$$

即

$$\Delta H = Q_p \quad (1.4)$$

对于微小的变化,则有

$$dH = \delta Q_p \quad (1.5)$$

Q_p 为恒压过程的热效应。从式 (1.4) 可见,在非体积功为零的条件下,封闭体系经一恒压过程,所吸收的热全部用于增加体系的焓。

同理,对于某一封闭体系,在非体积功为零的条件下经历某一恒容过程,因为 $\Delta V = 0$,所以体积功为零,热力学第一定律的具体形式为:

$$\Delta U = Q_v \quad (1.6)$$

Q_v 为恒容过程的热效应,对于微小的变化,则有:

$$dU = \delta Q_v \quad (1.7)$$

由于无法确定内能的绝对值,因而也无法确定焓的绝对值。由式 (1.3) 可知,焓 H 仅为 U , p , V 的函数,而 U , p , V 均为状态函数,所以焓 H 亦为状态函数。

七、热容

一个不发生化学反应、不发生相变化的封闭体系,在非体积功为零的条件下,体系吸收 δQ 的热,温度升高了 dT ,则该体系的热容 C 定义为:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.8)$$

封闭体系恒容过程的热容称为恒容热容，记作 C_V ，显然

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad (1.9)$$

因为 $dU = \delta Q_V$ ，代入得：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.10)$$

所以

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT \\ \Delta U &= Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \end{aligned} \quad (1.11)$$

式 (1.11) 提供了计算没有化学变化、无相变化且非体积功为零的封闭体系内能改变值的有效方法。

同理，对于没有化学反应、无相变化且非体积功为零的封闭体系的恒压过程，其恒压热容为：

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ dH &= C_p dT \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.13)$$

八、化学反应的热效应

1. 赫斯定律

赫斯定律 (Hess's Law) 指出：一个化学反应，无论是一步完成或是几步完成，其热效应总是相同的。严格说来，赫斯定律只有在非体积功为零的条件下，对化学反应的恒压热效应 Q_p 与恒容热效应 Q_V 才是成立的。

赫斯定律是热力学第一定律的必然推论，因为在上述条件下， $\Delta U = Q_V$ ， $\Delta H = Q_p$ ，而焓 H 和内能 U 只取决于体系的状态，一个化学反应，不管其反应途径如何，只要始终态相同，则 ΔU ， ΔH 必然相同，即 Q_V ， Q_p 与反应途径无关。

2. 由标准摩尔生成焓计算 $\Delta_r H_m$

等温等压下的化学反应的 $\Delta_r H$ 等于生成物焓的总和减去反应物焓的总和：

$$\Delta_r H = Q_p = (\sum H)_{\text{生成物}} - (\sum H)_{\text{反应物}}$$

若能知道诸物质焓的数值，就可以轻而易举地算出等温等压下化学反应的 Q_p 。但是，物质的焓的数值是未知的。为了解决这一难题，人们规定：在标准压力 $p^\ominus$ 和指定温度下，由最稳定的单质生成标准状态下 1 摩尔化合物的焓变为该化合物在此温度下的标准摩尔生成焓 (standard molar enthalpy of formation)，记作 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

根据上述定义，最稳定单质在指定温度 T 时，其标准摩尔生成焓为零。

对于一个化学反应， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B) \quad (1.14)$$

ν_B 为化学计量方程式诸物质的计量系数，对产物， ν_B 为正值；对反应物， ν_B 为负值。

3. 由标准摩尔燃烧焓计算 $\Delta_r H_m$

绝大多数的有机化合物不能由稳定单质直接合成，因而标准摩尔生成焓无法直接测得。但是，有机化合物容易燃烧，通过实验可测得燃烧过程的热效应。在标准压力 $p^\ominus$ 和指定温度 T 下，1 摩尔某物质完全燃烧的恒压热效应称为该物质的摩尔燃烧焓，记作 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

所谓完全燃烧是指被燃物质变成最稳定的单质或氧化物：C 变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，Cl 变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ 。

对于一个化学反应， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{B}) \quad (1.15)$$

例 1 将 2 摩尔的 $\text{H}_2(\text{g})$ 置于带活塞的圆筒内，将施于活塞上的外压很缓慢地减小，使氢气在 25°C 时从 15 L 恒温膨胀至 50 L。求体系的 ΔH ， ΔU 及该过程的 Q 与 W 。假设 $\text{H}_2(\text{g})$ 可视为理想气体。

解：因为是恒温膨胀，且氢气可视为理想气体，而理想气体的内能和焓仅是温度的函数。可见，温度不变，体系的内能与焓保持不变，因此

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

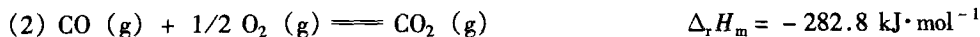
因为膨胀无限缓慢地进行，因而在任何时刻，气体的压力几乎等于外压，所以功 W 为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \, dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{50}{15} = 5969 \text{ J}$$

根据热力学第一定律： $\Delta U = Q - W$

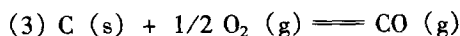
因为 $\Delta U = 0$ ，所以 $Q = W = 5969 \text{ J}$

例 2 碳和氧生成一氧化碳反应的 Q_p 不能由实验直接测得，因产物中不可避免地会有二氧化碳。已知：



求反应 (3) $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m$ 。

解：反应 (1) - 反应 (2) 得：



所以

$$\Delta_r H_m(3) = \Delta_r H_m(1) - \Delta_r H_m(2) = -393.3 - (-282.8) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

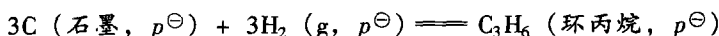
即对反应 (3)， $Q_p = -110.5 \text{ kJ}$ 。

例 3 在 298.15 K 及 $p^\ominus$ 时，环丙烷 C_3H_6 、C (石墨)、 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-2092 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，已知丙烯 C_3H_6 298.15 K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus = 20.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求：

(1) 环丙烷 298.15 K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(2) 298.15 K 时环丙烷异构为丙烯反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

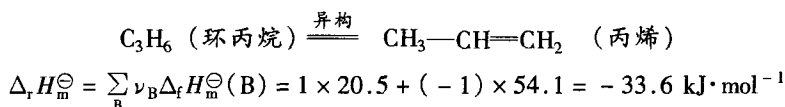
解：求环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ：



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷}) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}) \\ &= - [(-3) \times (-393.5) + (-3) \times (-285.8) + 1 \times (-2092)] \end{aligned}$$

$$= 54.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

环丙烷异构为丙烯的反应为：



第二节 自发过程的不可逆性

在自然界无时无刻无不发生各种各样的变化，这些变化有没有方向性？这是科学必须回答的根本性问题。能够自动发生的变化称为自发变化，它意味着无需任何外力的帮助和推动，是任其自然，不加约束，就可发生的变化。

自发变化的方向性是不容置疑的，它是客观存在的。例如，高温的物体会自发地把热量传给低温物体，直至二者的温度相等时为止。在焦耳的热功当量实验中，重物下降所做的功带动叶轮转动，转动的叶轮与水的摩擦产生的热使水温升高，即重物下降所做的功完全转变为热，这是自发发生的；反之，使水温下降，取出的热完全变为功使重物升回到原来的高度却是永远不可能的，不会自发发生的。把一杯盐水倒入一盆水中，氯化钠从浓度高的地方往浓度低的地方的扩散是自发进行的，直至氯化钠的浓度处处相等为止；反之，浓度均匀的食盐水，从来不会自发发生使一部分浓度变浓、另一部分浓度变淡的变化。自发变化的不可逆性是自然界的普遍性和根本性的规律，乃是热力学第二定律扎实的基础。

热力学第二定律有多种不同的表达方式，其中常用的是克劳修斯和开尔文的描述。

克劳修斯的描述：不可能把热从低温物体传给高温物体而不引起其他变化。

开尔文的描述：不可能从单一热源取热使之完全变为功而不引起其他变化。即不可能设计出循环操作的机器，它只从单一热源取热并使之全部变为功，而不引起其他变化。这类实现等温循环使热完全变为功的机器称为第二类永动机，它不违背能量守恒定律，但是，它是永远不可能做到的。倘若它是可能的，那么人类可以从大气或海洋这样热容极大的热源源源不断地取热使之完全变为功，但数百年的实践证明，所有这样的努力都是徒劳的，都是永远不可能的。

热力学第二定律同热力学第一定律一样，是无数的客观实践和实验事实的经验总结，它不能从其他的普遍性定律通过数学推导得到。但是，自从热力学第二定律建立以来，经历100多年实践的检验，都毫无例外地证明：热力学第二定律的结论和由它推导得到的种种推论，都与实验结果毫无二致，它真实、客观、正确地反映了自然界的客观规律。

第三节 卡诺定理

19世纪初，蒸汽机已广泛应用于纺织工业、轮船和火车上，热机效率的研究日益重要，其广泛和深入研究的结果导致热力学第二定律的确立和状态函数熵的发现，完成自发过程的定性描述向定量描述的过渡。

1824年法国工程师卡诺深入研究了热机的工作原理，他设计了一部理想的热机：以理想气体作为工作介质，从始态 p_1, V_1, T_1 经恒温可逆膨胀至 p_2, V_2, T_1 ，此过程工作介质与高温热源 T_1 相接触；然后经绝热膨胀过程由 p_2, V_2, T_1 变为 p_3, V_3, T_2 ；再将工作介质与低温热源 T_2 相接触，经恒温可逆压缩，由状态 p_3, V_3, T_2 变为 p_4, V_4, T_2 ；最后，经绝热可逆

压缩, 由状态 $p_4 V_4 T_2$ 恢复到始态 $p_1 V_1 T_1$ 。经此循环, 热机从高温热源吸收了 Q_1 的热, 对外做了 W 的功, 且把 Q_2 的热传给了低温热源。卡诺得出该热机的效率为:

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.16)$$

并且得到:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.17)$$

Q_1 与 Q_2 分别为工作介质与高温热源 T_1 及低温热源 T_2 之间的热交换。从而, 对卡诺循环可得:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (1.18)$$

式 (1.18) 表明: 卡诺循环的热温商之和等于零。

卡诺定理指出: 工作于高温热源 T_1 与低温热源 T_2 之间的任何热机, 以可逆机的效率为最高, 为式 (1.16) 所表示; 任何不可逆机的效率永远小于可逆机:

$$\eta_{IR} < \eta_R = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.19)$$

例 4 某可逆机在 120°C 与 20°C 之间工作, 若要此热机对外做 2000 J 的功, 需从 120°C 的热源吸收多少热量?

解: 工作于 120°C 与 20°C 之间的可逆机的效率为:

$$\eta_R = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{393.2 - 293.2}{393.2} = 25.43\%$$

因为

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1}$$

所以

$$Q_1 = \frac{W}{\eta_R} = \frac{2000}{0.2543} = 7865 \text{ J}$$

例 5 已知某气缸以汽油为燃料, 气缸的温度为 2200 K , 排气的温度为 1200 K , 汽油的燃烧热为 $46.86 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。请计算 1 kg 汽油最多能做多少功?

解: 根据卡诺定理, 最大效率为:

$$\eta_R = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{2200 - 1200}{2200} = 45.45\%$$

所以 1 kg 汽油所能做的最大功为

$$W = Q_1 \cdot \eta_R = 1000 \times 46.86 \times 0.4545 = 2.13 \times 10^4 \text{ kJ}$$

例 6 若某冰箱的冷冻室的温度为 0°C , 其环境的温度为 25°C , 现要使 1 kg 的 0°C 的水在冷冻室里结成 0°C 的冰, 请计算: (1) 最少需供给冰箱多少功? (2) 冰箱至少传递给环境多少热? 已知 $1 \text{ g } 0^\circ\text{C}$ 的水凝结成 $1 \text{ g } 0^\circ\text{C}$ 的冰放热 319.66 J 。

解: 冷冻机的操作过程与热机相反, 外界对它作 W 的功, 它从低温热源 T_1 获取 Q_1 的热, 传给高温热源 T_2 以 Q_2 的热。

冷冻机的冷冻系数 β 表示每接受 1 单位的功所能从低温热源吸收的热量。

$$\beta = \frac{Q_1}{-W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

1 kg 0℃的水变为 0℃的冰需取出的热量 Q_1 为：

$$Q_1 = 1000 \times 319.66 = 319.66 \text{ kJ}$$

已知

$$T_1 = 273.15 \text{ K}$$

$$T_2 = 298.15 \text{ K}$$

所以

$$\frac{Q_1}{-W} = \frac{319.66}{-W} = \frac{273.15}{298.15 - 273.15}$$

$$W = -29.3 \text{ kJ}$$

体系对环境做负功，可见，环境对体系做正功，即环境对体系做了 29.3 kJ 的功。

冰箱传给高温热源的热，据能量守恒定律：

$$|Q_2| = Q_1 + |W| = 319.66 + 29.3 = 349 \text{ kJ}$$

第四节 熵

对于一个任意的可逆循环，可以用无限小的卡诺循环来切割；用无数条无限接近的绝热可逆线将其分割，在两条绝热线之间通过等温线使之连接，并保证所构成的无限多的卡诺循环所做的功与该可逆过程所做的功相等，从而可使该可逆循环可以被等温可逆与绝热可逆的折线所代替。由于这些等温可逆与绝热可逆所代表的无数多个小卡诺循环的热温商之和等于零，因此对任意的可逆循环，其热温商之和亦等于零：

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \quad (1.20)$$

即

$$\oint \left(\frac{\delta Q_R}{T} \right) = 0 \quad (1.21)$$

式中 $\frac{\delta Q_i}{T_i}$ 代表循环过程中每一微小变化的热温商，下标 R 代表可逆过程。式 (1.21) 为环路积分。从而得出一个十分重要的结论：任意可逆循环的热温商之和等于零。

由于体系的状态函数只与体系的状态有关，状态函数经一循环过程恢复到原来的状态，其数值的改变必定等于零。显然，可逆过程的热温商具有状态函数的性质。于是，克劳修斯定义了热力学中极为重要的状态函数熵 S (entropy)：

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

体系从状态 A 变为状态 B，其熵变为：

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1.22)$$

内能 U 与焓 H 是体系的状态函数，通过体系与环境的热、功交换可以推断体系的内能与焓的变化。熵亦是状态函数，体系一经确定，就有确定的熵值。体系从状态 1 变为状态 2，熵变 ΔS 的数值是确定的，必须用可逆变化过程中热温商来计算。

熵是热力学中最重要的概念，它的量纲为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。