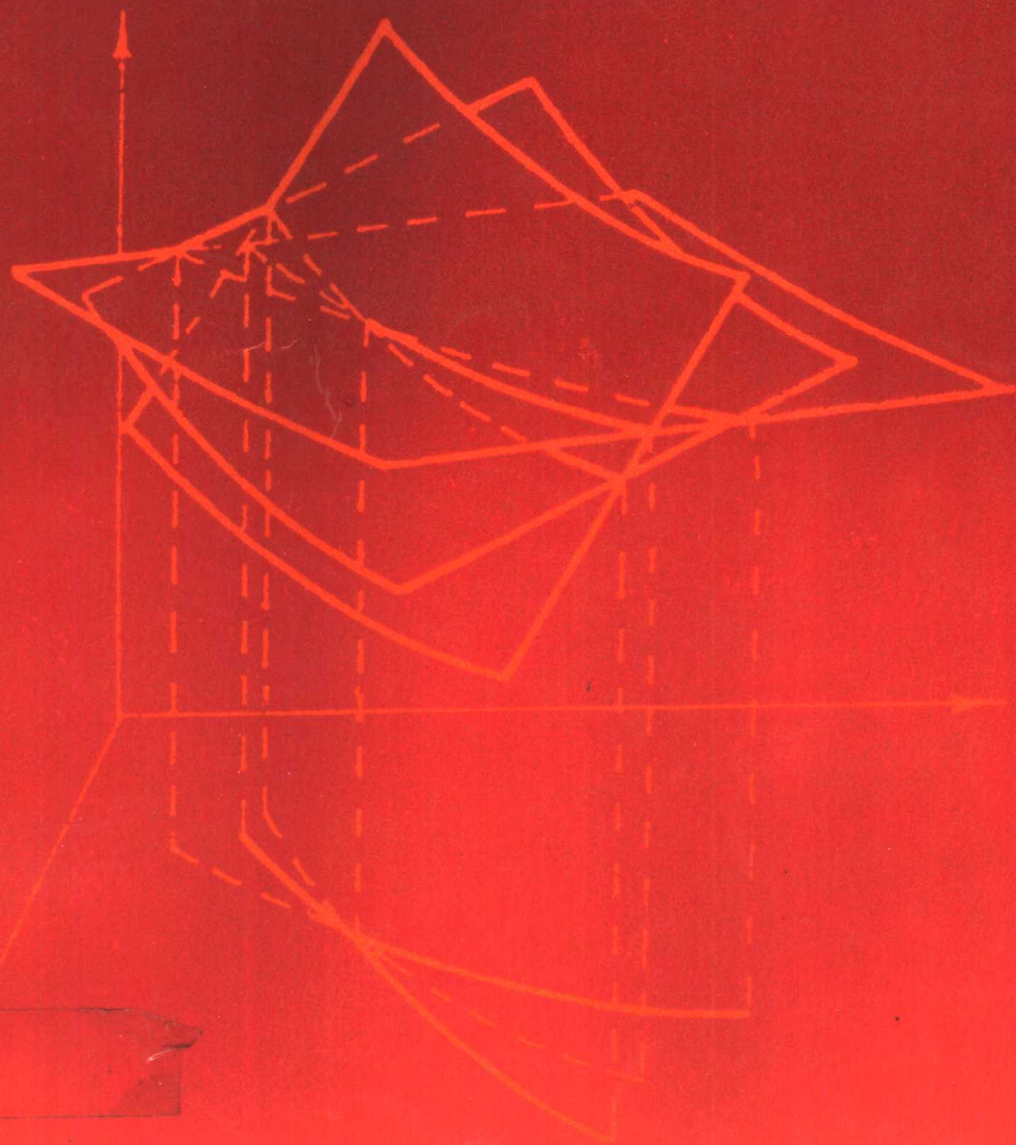


冶金热力学

魏庆成 编著



重庆大学出版社

冶金热力学

魏庆成 编著

重庆大学出版社

1057
057

内 容 提 要

本书主要内容包括热力学的基本定律,气体、溶液的热力学性质,活度,化学反应的标准吉布斯能及氧位图,相图的热力学等。本书着重阐明冶金热力学的基本理论和基本知识,为研究各类具体的冶金反应奠定坚实的基础。为配合各章理论知识的学习,本书编写了结合冶金实际的例题及习题(附答案);为便于读者研究及计算各类冶金反应,还选编了冶金中常用的热力学数据及图表。

本书结构紧凑、层次清晰、说理透彻、推导严谨、便于自学。可作为钢铁冶金专业研究生教材,亦可作相关专业大学生及工程技术人员的参考书籍。

冶金热力学

魏庆成 编著

责任编辑 董若璟

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆建筑大学印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:18 字数:449千

1996年4月第1版 1996年4月第1次印刷

印数:1—1200

ISBN 7-5624-0581-6 /TF·5 定价:14.00元

(川)新登字020号

前 言

冶金热力学建立在化学热力学的基础之上,是化学热力学在冶金中的应用和发展。

化学热力学以其严密的逻辑性及结论的可靠性在冶金、化工等领域中得到广泛的应用,在指导科研及生产等方面产生了巨大的作用。

严密的逻辑性是指化学热力学所有定律及公式都是建立在大量的自然规律的总结及严谨的数学推导之上,每个公式适用的体系及条件和可以得到的结论都十分明确。

结论的可靠性是指应用化学热力学的基本公式及理论去解决化学反应及相变等实际问题时,还从来没有发生过失误。但是,结论的可靠性是建立在严格遵守使用条件的基础上,不可乱用,否则就会得到错误的结果。

学习冶金热力学,必须对化学热力学的基本定律及公式充分地理解,科学地、辩证地、系统地掌握各种关系式之间的相互联系及使用条件,并能正确地应用这些关系式去解决冶金中的问题,这是本书第一章希望达到的目的。

“化学位”是研究化学平衡及相平衡中的关键问题。而化学位的计算必须涉及气体的逸度及熔体中组元的活度。关于逸度,以前的冶金物理化学教材提到的甚少。但是在高炉、转炉喷咀出口处的气体已有相当大的压力,在讨论它们参加的反应时,应该用逸度而不是气体的压力。近年来出现的爆炸烧结、高温自蔓延等合成新材料的新技术,已使对物质变化规律的研究进入超高压、超高温的领域,因此逸度是必须阐述的问题,本书在第二章介绍了这方面的内容。本书第三、四及五章分别阐述了溶液的热力学性质、活度的基本知识及冶金熔体中组元的活度。

学习冶金热力学的最终目的,是要研究冶金过程中的化学反应及相变的热力学规律。要解决此问题,必须计算化学反应及相变的吉布斯能。第六章介绍了计算化学反应及相变的吉布斯能的各种方法,阐明了氧位的概念及利用氧位图进行近似计算的方法,为进一步研究各种反应的热力学打下基础。

相图与热力学函数有紧密的联系,由热力学函数可以绘出相图,由实测的相图可以计算热力学参数,这是本书第七章的内容。通过本章的学习,可以得到一些用热力学函数检查相图及由相图提取热力学数据的方法。

本书没有对冶金过程中的氧化、还原、脱碳、脱磷、脱硫、脱氧、脱气等反应进行专题的讨论,编者认为,有了冶金热力学的上述知识后,对冶金中的各种反应进行热力学研究是不会有困难的。

本书是为钢铁冶金专业硕士研究生编写的教材,也可作为冶金专业的大学生及工程技术人员的参考书籍。本书在编写上力求结构紧凑、条理清楚、推导严谨、便于自学。书中编有不少例题,供读者参考。各章后均有习题,供读者练习及检查学习效果。本书采用国际单位制,唯有

压力的单位仍采用大气压,这是由于讲述气体的化学位及逸度时,用大气压方便得多。

本书各章都列出了主要参考文献,供读者进一步参考。在此谨向这些作者致以深切的感谢。

本书在编写及出版过程中,得到了重庆大学研究生部、教务处、冶金系、冶金原理教研室的大力支持和帮助。黄希祜教授、董若璟教授、甘永年教授给予了热情的关怀和帮助。研究生董凌燕、张平、胡建军、杨旭朝协助描绘插图、编写附录及计算习题答案。在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平有限,加之全书在结构及内容上都融入了编者的理解及观点,谬误之处难免,恳请读者给予批评指正。

魏庆成

1995年8月

目 录

第一章 热力学的基本定律及关系式	1
第一节 热力学的基本定律	1
一、热力学第零定律	1
二、热力学第一定律	1
三、热力学第二定律	2
四、热力学第三定律	6
第二节 简单封闭体系的热力学关系式	9
一、体系的状态与状态函数的关系	9
二、简单封闭体系的热力学第一、二定律的联合表达式及偏导数关系式	10
三、常用的变量转换的关系式	11
四、关于热容的一些关系式	12
五、有关熵、内能、焓、自由能及吉布斯能的关系式	14
六、常用的热力学性质的偏导数关系式	16
第三节 做非膨胀功体系的热力学关系式	17
一、做非膨胀功体系的热力学第一、二定律联合表达式	17
二、热力学位	18
三、吉布斯-赫姆霍茨(Gibbs-Helmholtz)方程式	20
第四节 多元系的热力学关系式	21
一、多元系的基本关系式	21
二、同一组元各偏摩尔量间的关系	24
三、不同组元同一性质的偏摩尔量间的关系——吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)公式	25
四、二元系中摩尔量与偏摩尔量的互求	26
第五节 单组元复相平衡体系的特点及热力学关系式	28
一、单组元复相平衡体系的特点	28
二、克拉佩龙(Clapcyron)方程	30
三、特鲁顿(Trouton)规则	32
习题一	33
参考文献	35

第二章 气体的热力学性质	37
第一节 理想气体的热力学性质	37
一、理想气体的特性	37
二、理想气体的化学位	39
三、混合理想气体的热力学性质	39
第二节 真实气体的热力学性质	40
一、真实气体的特点	40
二、真实气体的内能	41
三、真实气体的焓	42
四、真实气体的熵	43
五、真实气体的自由能	43
六、真实气体的吉布斯能	43
第三节 真实气体的状态方程式	43
一、真实气体的状态方程式	43
二、利用状态方程式求气体的热力学性质	44
第四节 真实气体的逸度	45
一、逸度的定义	45
二、逸度的计算方法	45
第五节 混合气体中组元逸度的计算	52
一、路易斯-兰德尔(Lewis-Randall)规则	52
二、多元系中组元逸度的精确计算式	53
习题二	54
参考文献	55
第三章 溶液的热力学性质	56
第一节 温度、压力对蒸气压的影响	56
一、温度对纯物质饱和蒸气压的影响	56
二、溶液所受压力对组元蒸气压的影响	57
第二节 溶液的基本定律	57
一、拉乌尔(Raoult)定律	57
二、亨利(Henry)定律	58
三、西华特(Sivert)定律	59
第三节 二元系中组元逸度(蒸气压)与液相组成的关系	60
一、杜亥姆-马居耳(Duhem-Margules)方程	60
二、杜亥姆-马居耳(Duhem-Margules)方程的应用	61
第四节 理想溶液的热力学性质	62
一、理想溶液中组元的化学位	62

二、形成理想溶液时热力学性质的变化	62
第五节 稀溶液的热力学性质	64
一、稀溶液的特点	64
二、稀溶液的化学位	65
三、稀溶液形成时溶质热力学性质的变化	66
第六节 稀溶液的凝固点	67
一、压力对饱和溶解度的影响	67
二、温度对饱和溶解度的影响	68
三、稀溶液的凝固点下降	68
四、碳素钢及合金钢的凝固点	69
第七节 真实溶液的热力学性质	70
一、真实溶液中组元的化学位	70
二、真实溶液形成时组元热力学性质的变化	71
第八节 超额函数	72
一、超额函数的定义	72
二、超额函数和超额相对函数的关系	72
三、实际溶液的超额函数	72
第九节 正规溶液的热力学性质	73
一、正规溶液的定义及模型的特点	73
二、正规溶液形成时的熵变	73
三、正规溶液形成时的焓变	74
四、其它热力学关系式	76
五、三元系正规溶液	77
六、多元系正规溶液	79
七、对正规溶液的评价	79
第十节 亚正规溶液的热力学性质	81
第十一节 准正规溶液的热力学性质	82
第十二节 准化学理论溶液	85
一、准化学理论溶液的基本观点	85
二、准化学理论溶液的基本关系式	87
三、准化学理论溶液模型的应用	91
习题三	91
参考文献	93
第四章 活度的定义、测定和计算	94
第一节 活度的标准态及相互转换	94
一、活度的标准态	95
二、不同标准态活度的相互转换关系	98
三、 γ_i 的物理意义	99

第二节 活度与温度、压力的关系	99
一、活度与温度的关系	99
二、活度与压力的关系	100
第三节 活度的测定方法	100
一、蒸气压法求活度	101
二、化学平衡法求活度	101
三、饱和溶液中组元的活度	103
四、分配定律法求活度	105
五、电动势法求活度	107
第四节 二元系两组元活度的互求	108
一、利用以活度表示的吉布斯-杜亥姆方程积分	108
二、利用以活度系数表示的吉布斯-杜亥姆方程积分	110
三、 α 函数法	111
第五节 三元系各组元活度的互求	112
一、达肯(Darken)法	112
二、苏曼(Schuhmann)法	117
三、周国治法	121
四、三元系活度曲线的几何关系	126
第六节 利用变通的吉布斯-杜亥姆方程计算活度	128
一、邹元熾的四种变通的吉布斯-杜亥姆方程	128
二、 θ 函数在变通的吉布斯-杜亥姆方程中的应用	135
习题四	139
参考文献	142
第五章 冶金熔体的活度	144
第一节 合金熔体中组元的活度系数	144
第二节 一级相互作用系数	146
一、一级相互作用系数间的关系	146
二、一级相互作用系数的测定方法	148
第三节 二级相互作用系数	151
一、二级相互作用系数间的关系	151
二、二级相互作用系数的测定方法	152
第四节 计算溶渣组元活度的模型(I)——分子模型	156
第五节 计算溶渣组元活度的模型(II)——完全离子溶液模型	157
一、完全离子溶液模型中组元活度的计算	157
二、含有 SiO_2 的熔渣中组元活度的计算	158
第六节 计算熔渣组元活度的模型(III)——马松(Masson)模型	161
一、计算公式的推导	161
二、应用实例	164

第七节 计算熔渣组元活度的模型(Ⅳ)——正规离子溶液模型	164
一、计算公式的推导	164
二、应用实例	166
第八节 熔渣中组元的等活度曲线	168
一、FeO 的活度	168
二、MnO 的活度	170
三、CaO 的活度	172
四、SiO ₂ 的活度	173
五、Al ₂ O ₃ 的活度	173
六、P ₂ O ₅ 的活度	174
习题五	174
参考文献	176
第六章 化学反应的标准吉布斯能及氧位图	177
第一节 利用热力学数据计算反应的标准吉布斯能	177
一、利用物质的 $\Delta_f H_{298}^\circ$ 、 S_{298}° 及 C_p 计算反应的 ΔG°	177
二、利用 ΔG° 与温度的多项式求二项式	181
第二节 利用实验数据计算反应的标准吉布斯能	182
一、根据化学反应平衡常数计算反应的标准吉布斯能	182
二、根据电化学反应的电动势计算反应的标准吉布斯能	183
第三节 物质有相变时化学反应的标准吉布斯能的计算	184
一、物质相变的标准吉布斯能的计算	184
二、物质有相变的化学反应的 ΔG° 的计算	185
第四节 有溶液参加的化学反应的标准吉布斯能的计算	187
一、组元的标准溶解吉布斯能	187
二、有溶液参加的化学反应的 ΔG° 的计算	189
第五节 氧位及氧位图	190
一、氧位及氧位递增原理	190
二、氧位图	193
三、利用氧位图进行近似计算	197
第六节 铁液中元素氧化的标准吉布斯能图	200
一、铁液中元素氧化的 ΔG° - T 图	200
二、铁液中元素氧化生成几种氧化物的稳定性的比较	202
三、选择性氧化转化温度的计算	204
习题六	205
参考文献	207
第七章 相图的热力学	208
第一节 二元溶液的混合吉布斯能-组成图	208

一、理想溶液的混合吉布斯能-组成图	208
二、实际溶液的混合吉布斯能-组成图	209
三、正规溶液的混合吉布斯能-组成图	210
四、正规溶液的溶解度曲线	213
五、正规溶液的亚稳态分解曲线	213
第二节 由吉布斯能曲线绘制二元相图	215
一、绘制的基本方法及原理	215
二、液、固相完全互溶的二元相图的绘制	215
三、液相完全互溶、固相部分互溶的二元相图的绘制	218
四、液相及固相均部分互溶的二元相图的绘制	220
五、液相完全互溶、固相完全不溶并生成稳定化合物的二元相图的绘制	223
六、液相完全互溶、固相完全不溶并生成不稳定化合物的二元相图的绘制	223
第三节 由热力学函数计算获得二元相图	224
一、基本原理及计算方程	224
二、几种特殊情况下相图的计算	225
第四节 由实测相图提取热力学数据	230
一、由相图计算熔化热	230
二、计算组元的活度及活度系数	231
三、估算正规溶液的作用能参量	233
习题七	235
参考文献	238
附录	239
附录一 国际相对原子质量表	239
附录二 蒸气压与温度的关系	240
附录三 ΔH_{298}° 、 ΔS_{298}° 、 C_p 及 $\Delta H_{\text{相}}$ 的数据	242
附录四 某些反应的 $\Delta G^{\circ} = A + BT$ 关系式	258
附录五 某些元素在铁液中的标准溶解吉布斯能	263
附录六 1873K 铁液中元素的一级相互作用系数 e_i^I	264
附录七 铁液中元素的一级相互作用系数 e_i^I 与温度的关系式	266
附录八 1873K 铁液中元素二级相互作用系数 r_i^I	267
参考文献	268
习题答案	269

第一章 热力学的基本定律及关系式^[1-7]

热力学是研究热和功相互转化规律的一门科学。用热力学的基本原理研究化学反应及相变的规律的科学称化学热力学。在冶金过程中有很多化学反应及物质的相变,要研究它们离不开化学热力学。

化学热力学最主要的基本定律是热力学第一定律及第二定律。热力学第一定律是讨论能量(热和功)的转换及守恒的定律,提出了内能及焓两个函数,利用它们可以计算化学反应及相变的热效应。热力学第二定律是解决过程的方向及限度的定律,提出了熵、自由能及吉布斯能三个函数,利用它们可研究化学反应及相变的方向及限度。另外还有热力学第零定律及第三定律。第零定律是关于温度的经验定律。第三定律是关于物质在 0K^①时的熵值的经验定律。它们虽不如第一定律及第二定律重要,但它们仍是完整的热力学基本定律的一部分。

本章还以热力学第一、二定律联合表达式为基础,按四种体系(简单封闭体系、做非膨胀功体系、多元系及单组元复相平衡体系)分类阐述了由联合表达式所推导的各种关系式,使读者对化学热力学的基本关系式及适用条件有系统的了解,并应用它们进行一些与冶金有关的热力学参数的计算。

第一节 热力学的基本定律

一、热力学第零定律

热力学第零定律是关于温度的经验定律。温度不能靠人的感觉去衡量,而需用仪器去测量。如何才能正确测温呢?热力学第零定律告诉我们,当一个体系达到热平衡时,体系内一切物体的温度应该相等。测温时,当处于同一体系的被测物体与温度计达到热平衡时,温度计所指示的温度就是被测物体的温度;若没有达到热平衡,温度计所指示的温度就不能代表被测物体的温度。冶金生产及实验处处离不开测温,测温是否准确的关键是被测物体与温度计是否处于同一体系,并且是否达到热平衡,这是必须注意的两个问题。

二、热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒的经验定律。当一个体系吸收了环境的热量后,一部分能量用以提高体系的内能,另一部分能量转换为体系对环境做功,其总能量守恒,即

$$\Delta U = q - W \quad (1-1)$$

式中 ΔU ——体系内能的改变值;

q ——过程的热效应。体系吸热为正值,体系放热为负值;

^① 0K 就是以前所称的绝对零度

• W ——功。体系向环境做功为正值,环境向体系做功为负值。

若此能量转换的过程是一个十分微小的过程,则热力学第一定律的表达式是

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1-2)$$

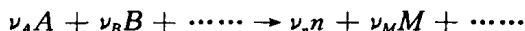
式中 d 是全微分符号。由于内能 U 是状态函数,当始末态一定时,状态函数的改变值为一定值;当状态发生微小变化时,引起内能的微小改变值为相应的微小值 dU 。 δ 是变分符号。由于热量 q 及功 W 是随过程变化而变化的物理量,当体系的始末态一定时,若过程不同,则 q 及 W 的值也不同;当状态发生微小变化时, q 及 W 的微小变化值 δq 及 δW 也随微小过程不同而改变,无一定的相应值,故不能用全微分符号“ d ”,只能用变分符号“ δ ”。

在式(1-1)及(1-2)中, q 及 W 的符号皆是以体系吸热及体系对环境做功为正值。但有些文献对 W 的符号有不同的定义,而是以环境对体系做功为正,体系对环境做功为负,因此热力学第一定律的表达式为 $\Delta U = q + W$ 及 $dU = \delta q + \delta W$,在其它涉及 W 的热力学关系式中, W 的正负号与本书也刚好相反。

当根据热力学第一定律计算等压条件下过程的热效应时,定义了一个新的热力学函数——焓,用符号 H 表示:

$$H \equiv U + PV \quad (1-3)$$

利用焓来计算化学反应的热效应十分方便。设反应为



在 298K 时,反应的热效应为生成物的生成热(取正号)与反应物的生成热(取负号)的代数和:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{298,i}^\circ \quad (1-4)$$

式中 ν_i ——反应方程中物质 i 的化学计量数;

$\Delta_f H_{298,i}^\circ$ ——物质 i 在 298K 的标准生成热。

在 T K 时,反应的热效应由基尔霍夫(Kirchhoff)公式计算

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1-5)$$

式中 ΔH_{298}° ——反应在 298K 的热效应,由式(1-4)求得;

ΔC_p ——反应的热容,它等于反应方程中各物质等压热容的代数和,即

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i} \quad (1-6)$$

有的热力学数据表可查到物质在 T K 时的生成热。因此,反应在 T K 时的热效应也可以由下式求得:

$$\Delta H_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ \quad (1-7)$$

式中 $\Delta_f H_{T,i}^\circ$ ——物质 i 在 T K 时的生成热,它由下式求出:

$$\Delta_f H_{T,i}^\circ = \Delta_f H_{298,i}^\circ + \int_{298}^T C_{p,i} dT \quad (1-8)$$

式(1-5)与(1-7)计算的结果完全相同。

三、热力学第二定律

1. 热力学第二定律的说法

热力学第二定律也是一个经验定律,它阐明自发过程的方向和限度。热力学第二定律是大

量质点的体系的宏观规律的总结,只能应用于有大量质点的体系。

热力学第二定律的说法很多,经典的叙述有以下两种:

第一种说法是克劳修斯(Clausius)1850年提出的。他说热不能自发地从低温物体流入高温物体。

第二种说法是开尔文(Kelvin)1851年提出的,他说不能制造出一种循环操作的机器,其作用只是自一个蓄热器吸收热量将重物举起。

以上两种经典的说法可以用逻辑推理的方法证明是一致的,当一种说法成立时,另一种说法也必然成立。

但是热力学第二定律这两种经典说法不能直接用于判断化学反应及相变的方向及限度。为了使热力学第二定律成为一个方便应用的定律,必须寻找一种热力学函数,用其改变值判断过程的方向及限度。

2. 卡诺循环与熵

卡诺循环得到的结果对寻找描述热力学第二定律的状态函数很有启迪。卡诺循环是研究理想气体在热机中经过两个等温可逆过程及两个绝热可逆过程后,体系状态回复到原态的一种可逆循环。设有1mol理想气体,经过如图1-1所示的卡诺循环,每一过程的热效应及功计算如下:

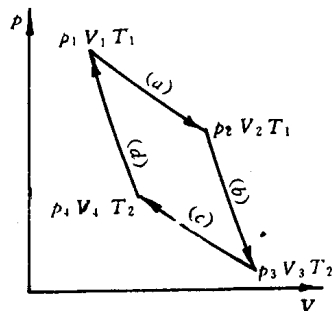


图 1-1 卡诺循环

(1)过程a,恒温可逆膨胀, $\Delta U_a=0, V_2>V_1, q_a=W_a=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$;

(2)过程b,绝热可逆膨胀, $q_b=0, T_2<T_1, W_b=-\Delta U_b=C_V(T_1-T_2)$;

(3)过程c,恒温可逆压缩, $U_c=0, V_4<V_3, q_c=W_c=RT_2\ln\frac{V_4}{V_3}$;

(4)过程d,绝热可逆压缩, $q_d=0, W_d=-\Delta U_d=C_V(T_2-T_1)$ 。

整个可逆循环所做的功为

$$\begin{aligned} W &= W_a + W_b + W_c + W_d = RT_1\ln\frac{V_2}{V_1} + RT_2\ln\frac{V_4}{V_3} \\ &= q_a + q_c \end{aligned}$$

根据理想气体绝热可逆膨胀公式

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$$

及

$$T_2V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$$

(式中 γ —恒压热容与恒容热容之比: $\gamma=\frac{C_p}{C_V}$)

得到

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

因此

$$W = R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

整个卡诺循环热机从环境吸收的热为 q_a ,因此热机效率为

$$\eta = \frac{W}{q_a} = \frac{q_a + q_c}{q_a} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

于是得到

$$\frac{q_a}{T_1} + \frac{q_c}{T_2} = 0$$

式中 q_a 为 T_1 温度下可逆膨胀的热效应, 改写为 q_1 ; q_c 为 T_2 温度下可逆压缩的热效应, 改写为 q_2 。于是上式改写为

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{q}{T}$ 称为热温商。上式说明在卡诺循环中热温商之和为零。

对于任何可逆循环过程, 都可分为无数多个卡诺循环之和, 如图 1-2。其中每一个微小的卡诺循环:

$$\frac{\delta q'_1}{T'_1} + \frac{\delta q'_2}{T'_2} = 0; \quad \frac{\delta q''_1}{T''_1} + \frac{\delta q''_2}{T''_2} = 0; \quad \dots\dots$$

整个可逆循环有

$$\sum \frac{\delta q_r}{T} = 0$$

即

$$\oint \frac{\delta q_r}{T} = 0$$

上式说明任何可逆循环过程, 当体系回复到原态时, 热温商的总和为零。由此看来, 可逆过程的热温商符合状态函数改变值的性质。热力学定义这个状态函数为熵, 用 S 表示。当状态发生微小的可逆变化时, 熵的微小变化为

$$dS = \frac{\delta q_r}{T} \quad (1-9)$$

若体系的状态由 A 变到状态 B , 则熵的变化为

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta q_r}{T} \quad (1-10)$$

上式说明, 体系状态由 A 变到 B 时, 熵变只能用由 A 到 B 的可逆过程的热效应计算; 如果发生的是不可逆过程, 则设计一个由 A 到 B 的可逆过程计算熵变。由于一切不可逆过程的热效应 q_{ir} 小于可逆过程的热效应 q_r , 因此

$$\frac{\delta q_{ir}}{T} < \frac{\delta q_r}{T} = dS$$

综合式(1-9)得到

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆过程} \\ \text{可逆过程} \end{array} \quad (1-11)$$

或

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆过程} \\ \text{可逆过程} \end{array} \quad (1-12)$$

式(1-11)及(1-12)称为热力学第二定律的表达式。用它们判断孤立体系中过程的方向较方便, 因为在孤立体系中热效应为零, 环境与体系没有任何能量的交换, 体系能进行的不可逆过程就是自发过程, 体系能进行的可逆过程就是无限缓慢进行的无穷多的平衡过程, 即

$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发过程} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (1-13)$$

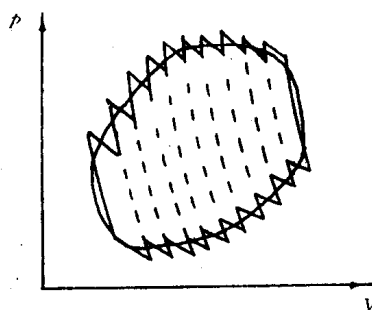


图 1-2 任何可逆循环都可划为无数多卡诺循环的总和

若讨论的体系是一个非孤立体系,可以将此体系和它的环境划为一个大体系,此大体系与大体系之外的环境既无物质也无能量的交换,就是一个孤立体系,它的熵变应为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发过程} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (1-14)$$

由以上的讨论可以看出,在孤立体系中若有自发过程进行,必伴随着熵值的增加,称为熵增原理。

3. 熵的统计意义

温度、压力、体积、内能等热力学性质都是体系内部大量微观质点运动的综合表现。温度是体系内部分子热运动平均动能的表现;压力是分子碰撞器壁的力的综合表现;内能是体系内部所有分子、原子及原子内各种基本粒子能量的总合。熵也具有统计的性质,它是体系内部分子取得最稳定分布的表现。

例如有 a, b, c, d 4 个性质完全一样的分子,分别位于两个体积完全一样的盒子中,分配方式有以下情况:

序号	类型	分 配 方 式	方式数目
1)	4 : 0	$abcd -$	$C_4^1 = 1$
2)	3 : 1	$abc d; abd c; acd b; bcd a$	$C_4^3 = 4$
3)	2 : 2	$ab cd; ac bd; ad bc; bc ad; bd ac; cd ab$	$C_4^2 = 6$
4)	1 : 3	$d abc; c abd; b acd; a bcd$	$C_4^1 = 4$
5)	0 : 4	$- abcd$	$C_4^0 = 1$

总分布方式为 16 种。采用平均分布(每个盒中 2 个分子)的方式数目是 6。由于热力学几率等于微观构型的数目,因此平均分布的热力学几率为 6,是所有分布方式中热力学几率最大者。4 个分子集中在 1 个盒中的方式数目为 1,热力学几率也为 1,分子采取这种分布方式的可能性很小。分子在不停地运动,1mol 气体有 6.02×10^{23} 个分子,因此出现平均分布较集中分布的几率大得多。最常出现的分布也就是最稳定的分布。分子分布总是自发地趋向最稳定的分布,而体系的熵值总是趋向最大值。由此看来,热力学几率与体系状态的熵值似乎存在着一定联系,当体系分子的分布由热力学几率小的状态自发地变为几率大的状态时,体系的熵值增加。

另外,熵是一个广度性质的状态函数,具有加和性。熵与热力学几率之间的关系式应符合这种加和性。即是

$$S = f(\omega)$$

若有两个独立体系 $S_1 = f(\omega_1), S_2 = f(\omega_2)$ 。

将两个独立体系合为一个大体系(不解除每个小体系的独立性),体系的熵值为两者之和

$$S = S_1 + S_2 = f(\omega_1) + f(\omega_2)$$

大体系的熵与整个大体系的热力学几率有关

$$S = f(\omega)$$

而 ω 是两个独立事件几率的乘积

$$\omega = \omega_1 \omega_2$$

所以

$$S = f(\omega_1 \omega_2) = f(\omega_1) + f(\omega_2)$$

只有对数函数可以满足上式的条件,即

$$S = k \ln \omega \quad (1-15)$$

这就是著名的波耳茨曼(Boltzmann)定理,是统计力学的基础。式中 k 称为波耳茨曼常数,等于气体常数 R 与亚佛加德罗(Avogadro)常数 N 之比

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8.31441}{6.022045 \times 10^{23}} = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. 熵的两种定义的一致性

根据可逆过程的热温商而定义的熵变和根据波耳茨曼定理定义的熵是一致的,用它们计算过程的熵变具有相同的数值。例如 1mol 理想气体在等温条件下由体积 V_1 膨胀到 V_2 , 1 个气体分子在两种体积中出现的热力学几率之比等于体积之比,即

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

1mol 气体分子在两种体积中出现的热力学几率之比为

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \Delta S &= S_2 - S_1 = k \ln \omega_2 - k \ln \omega_1 = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

如果根据可逆过程的热温商计算熵变,当 1mol 气体在恒定的温度 T 下可逆地由 V_1 膨胀到 V_2 , 体系的热效应为

$$q_r = W_r = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{所以} \quad \Delta S = \frac{q_r}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

按照熵的两种定义计算的结果完全一致。

5. 辅助函数——自由能和吉布斯能

热力学第零、第一和第二定律分别提出了温度、内能和熵三个状态函数,原则上可以解决热力学的一切问题,但在任何情况下都很方便。例如计算恒压条件下反应的热效应,用第一定律的辅助函数焓就比用内能计算方便。同样,用熵来判断过程的方向及限度只有在孤立体系中比较方便,但是化学反应常在恒温恒压或恒温恒容条件下进行,用熵来判断化学反应的方向及限度就不方便。因此,有必要引入另外两个重要的辅助函数——吉布斯能及自由能。

自由能用符号 F 表示,又称赫氏函数、功函数、等温等容位等,它的定义式是

$$F \equiv U - TS \quad (1-16)$$

吉布斯能用符号 G 表示,又称自由焓、自由能、等温等压位等,它的定义式是

$$G \equiv H - TS \quad (1-17)$$

关于这两个辅助函数的性质,在本章第三节将进一步讨论。

四、热力学第三定律

1. 热力学第三定律的说法

在恒温恒压下判断化学反应的方向可根据 ΔG 的符号确定。 ΔG 值由下式计算: