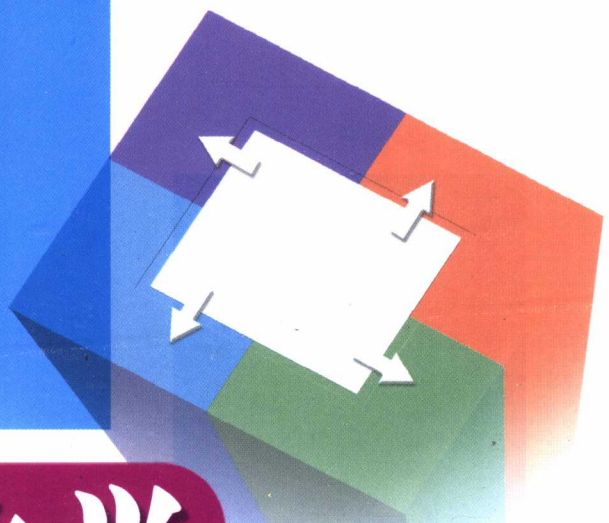


科学版 考研复习指导系列



物理化学

WULI HUAXUE

XUEXI JI KAOYAN ZHIDAO

学习及考研指导

沈文霞 编著



科学出版社

www.sciencep.com

科学版考研复习指导系列

物理化学学习及考研指导

沈文霞 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

全书共六章,分别为化学热力学、化学热力学的应用、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、统计热力学基础。每章都分为五个部分:复习指南、内容提要、要点及疑难点解析、例题解析、自测题。本书还给出了八套硕士研究生入学考试的模拟试卷。

本书参考了目前国内外常用的物理化学教材,量和单位采用“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102-93”。

本书可供高等院校化学专业本科生学习物理化学和准备参加硕士研究生入学考试的学生作参考,也可作为从事物理化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习及考研指导/沈文霞 编著. —北京:科学出版社,2007

(科学版考研复习指导系列)

ISBN 978-7-03-019212-7

I. 物… II. 沈… III. 物理化学-研究生-入学考试-自学参考资料
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 097977 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

· * ·

2007 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 7 月第一次印刷 印张: 34 1/2

印数: 1—4 000

字数: 662 000

定价: 39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<长虹>)

编者的话

物理化学课程是化学学科的一门重要基础课。物理化学是利用物理学的基本原理和实验方法来研究化学反应的基本规律和本质,使人们能更好地驾驭化学使之为人服务。

由于在学习物理化学的过程中要用到一定的数学和物理知识,所以有的初学者会感到难学,甚至怕学。作为一个从事物理化学教学已40多年的教师,我一直在努力让学生听懂课,能理解物理化学的基本概念并会灵活运用,只有这样才能激发学生学习物理化学的兴趣和培养创新能力。所以我尝试采用多媒体辅助教学手段——编制电子教案和网络课程等,收到了较好的效果。但我体会到初学物理化学的学生存在课听懂了、教材看懂了,但是习题不会做等问题,也有的学生在上物理化学课的时候尚能理解,但事隔一年或多年,在准备硕士研究生入学考试时又不知从何复习。所以,我将教学中长期积累的一些解题的方法和疑难点及学生容易犯错误的地方整理出来,希望能供讲授物理化学的年轻教师、学习物理化学的学生和准备考研的青年特别是自学物理化学的人们作参考。

我把物理化学的内容(不包含结构)分成六章:化学热力学、化学热力学的应用、化学动力学、电化学、表面与胶体化学、统计热力学基础。每章都分为如下五个部分:

一、复习指南

提纲挈领地提示本章应该了解、熟悉和掌握的内容,特别是要关注“掌握”的内容,在掌握的基础上要会熟练地进行解题。

二、内容提要

吸收一些国内外优秀物理化学教材的精华,简明扼要地叙述本章的基本内容,帮助读者回忆、复习,抓住重点。

三、要点及疑难点解析

收集长期在教学中遇到的,或曾经困惑我自己的和学生容易误解的一些疑难问题,进行详细解析,供教师在教学中及学生在学习和复习中参考,特别是对自学物理化学的有志青年,应该会有较大的帮助。

四、例题解析

这部分占了本书的主要篇幅。例题分为选择题和计算题两种题型。对于选择题,除了给出答案外,主要说明解题思路,希望通过对一道题的解析能达到掌握一类题的目的,起到举一反三的作用。对于计算题,首先给出解题思路,应该从何入

手,指出关键所在,然后进行详解,使读者掌握解题的基本方法,收到触类旁通的效果。解物理化学题的目的不仅是要计算出答案,更重要的是解题的思路和过程,通过解题理解和掌握物理化学的基本内容。所以,练习题不是做得越多越好,也不是越难越好,重要的是学生能灵活应用,以提高自学和创新能力。考虑到有的读者可能已离开原有的学习环境或是自学者,不容易向老师请教或与同学讨论,所以解题步骤比较详细,便于理解。

物理化学习题有的是用来加深对物理化学基本概念的理解,有的习题本身就是某实验结果,让学生学会如何用物理化学方法来进行处理,所以物理化学的习题不能随意编撰,也不宜设置过多的“玄机”,以免误导,达不到应有的效果。本书所选的例题大部分是各种教材上常见的题,我只是希望通过对题目的解析使读者掌握物理化学的基本概念和解题方法。

五、自测题

提供一些相应章节的练习题,便于读者检测自己对本章内容的掌握程度。书末所附的自测题答案供参考。

本书还给出了八套硕士研究生入学考试的模拟试卷,供考研的学生练习之用。由于各个学校的要求不同,即使同一所学校这几年物理化学所占的分值也在不断变化,所以模拟试卷是按照分值为100分,时间为120分钟设置的,仅供参考。

本书之所以能出版应该归功于南京大学历届学习物理化学的学生和讲授物理化学课程的教师,有的问题就是学生在答疑时提出并在教学讨论中进一步明确的,我只是起了一个归纳和总结的作用。

我真诚地希望本书能对读者有所帮助,但由于自己的水平有限,考虑不周,书中定有不当或错误之处,敬请读者批评指正。

沈文霞

2006年3月于南京大学

目 录

编者的话

第1章 化学热力学	1
一、复习指南	1
二、内容提要	1
(一) 物理化学的内容和研究方法	1
(二) 热力学的一些基本概念	2
(三) 热力学第一定律	4
(四) Carnot 循环与熵	5
(五) 热力学第二定律	5
(六) 定义的热力学函数	6
(七) 规定的热力学变量	7
(八) 化学反应的热效应	9
(九) 化学反应进度	9
(十) 热力学对气体的应用	10
(十一) 热力学函数之间的关系	13
(十二) $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG 的计算	17
(十三) 热力学判据	23
三、要点及疑难点解析	24
(一) 熟记第一定律的公式, 准确判断功和热的正、负号, 并会灵活运用	24
(二) 状态函数的概念十分重要, 要融会贯通地体现在解题之中	27
(三) 要时刻注意公式的适用条件	29
(四) 学会设计可逆过程	33
(五) 注意判据的适用条件	35
(六) 对于常见变化过程, 判断在 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG 中, 哪些值为零, 哪些值相等	36
(七) 用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别计算 $\Delta_f H_m^\ominus$ 时加减次序是不同的	38
(八) 熵的种类	39
(九) 容易出错的一些数学计算	40
(十) 常用的数学关系式	45

四、例题解析	46
(一) 选择题	46
(二) 计算题	59
五、自测题	93
(一) 选择题	93
(二) 填充题	96
(三) 计算题	98
第2章 化学热力学的应用	101
一、复习指南	101
二、内容提要	102
(一) 多组分系统的特点	102
(二) 偏摩尔量与化学势	103
(三) 稀溶液中的经验定律和依数性	104
(四) 化学势的表示式与标准态	106
(五) 液体的混合和转移	109
(六) 化学反应等温式	110
(七) 标准平衡常数	111
(八) 各种因素对化学平衡的影响	113
(九) 相律及其应用	115
(十) 单组分系统的相图	115
(十一) 二组分完全互溶的相图	118
(十二) 部分互溶的二组分相图	121
(十三) 二组分低共熔相图	122
(十四) 形成化合物的二组分相图	125
(十五) 固态部分互溶的相图	126
(十六) 三组分系统相图	127
(十七) 相图中的计算与应用	128
三、要点及疑难点解析	130
(一) 偏摩尔量与化学势的区别	130
(二) 多组分系统的热力学基本公式与恒组分系统的区别	131
(三) 使用 Raoult 定律和 Henry 定律必须注意的问题	131
(四) 为什么稀溶液会有依数性? 这些依数性有什么用处?	131
(五) 溶液化学势等于溶剂化学势与溶质化学势之和, 这种说法对不对?	132
(六) 纯组分的化学势是否就等于它的 Gibbs 自由能? 同一稀溶液	132

中当溶质 B 的浓度分别用 x_B 、 m_B 和 c_B 表示时,所得到的化学势是否相同?	132
(七) 渗透现象在动、植物生命及生活中有哪些表现和应用?	132
(八) 什么是复相化学反应? 什么是解离压力? 复相化学反应的平衡常数有何特征?	133
(九) 什么是标准摩尔生成 Gibbs 自由能? 有什么用处?	133
(十) 在公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 中, $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 所处的热力学状态是否相同?	133
(十一) 在 T 、 p 保持不变且 $W_f = 0$ 的情况下,若某反应的 $\Delta_r G_m > 0$, 能否研制出一种催化剂使反应正向进行?	134
(十二) $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的值与化学计量方程写法的关系	134
(十三) 分析各种因素对化学平衡的影响及影响的程度	134
(十四) 如何确定系统的组分数 C ?	135
(十五) 利用相律确定组分数、相数和自由度	136
(十六) 水的三相点与冰点有何异同之处?	138
(十七) 沸点和恒沸点有何不同? 恒沸混合物是不是化合物?	139
(十八) 单组分系统的三相点与二组分系统的低共熔点有何异同点? 低共熔混合物是不是化合物?	139
四、例题解析	139
(一) 选择题	139
(二) 计算题	149
五、自测题	186
(一) 选择题	186
(二) 填空题	188
(三) 计算题	190
第 3 章 化学动力学	194
一、复习指南	194
二、内容提要	195
(一) 化学动力学的任务、速率表示法和基本概念	195
(二) 具有简单级数反应的特点和确定反应级数的方法	196
(三) 四种典型复杂反应的特点	202
(四) 三种处理复杂反应的近似方法	204
(五) Arrhenius 经验式	207
(六) 活化能对速率的影响及计算方法	208
(七) 碰撞理论	211

(八) 过渡态理论	212
(九) 快速反应的测试	214
(十) 光化学反应	215
(十一) 酶催化反应	217
三、要点及疑难点解析	218
(一) 基本概念辨析	218
(二) 衰期与寿期的区别	227
(三) 反应物转化掉 1/2、3/4 和 7/8 所需的时间之比对于一级、二级 ($a=b$)和三级($a=b=c$)反应各有何规律?	227
(四) 反应 $A+B \rightarrow P$ ($a=b$)与反应 $2A \rightarrow P$ 在定积分式和半衰期 表示式上有什么不同?	228
(五) 用 Arrhenius 定积分式计算活化能时用不同温度下的 k_p 或 k_c 所得结果有何不同?	229
(六) 两个级数相同的平行反应的活化能之间有何关系?	230
(七) 处理复杂反应时几种近似方法的适用条件	230
(八) 根据碰撞理论,用计算说明升高温度导致反应速率增加的本质	233
四、例题解析	234
(一) 选择题	234
(二) 计算题	240
五、自测题	285
(一) 选择题	285
(二) 填充题	288
(三) 计算题	289
第 4 章 电化学	292
一、复习指南	292
二、内容提要	293
(一) 电化学的基本概念	293
(二) 离子的电迁移率和迁移数	294
(三) 电导及其应用	295
(四) 强电解质溶液理论	296
(五) 可逆电池的电动势	297
(六) 可逆电池的热力学	298
(七) 电动势测定的应用	299
(八) 分解电压与极化作用	300

三、要点及疑难点解析	301
(一) 电解质的电导率和摩尔电导率与溶液浓度的关系	301
(二) 如何从离子的电阻 R_B 计算电解质溶液的总电导?	302
(三) 离子的摩尔电导率、迁移速率、电迁移率与离子迁移数之间的关 系式	302
(四) 讨论影响难溶盐溶解度的主要因素	302
(五) 讨论 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$, $E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$ 中各物理量所处的状态	303
(六) 学会设计电池	304
(七) 讨论电动势与活度的关系	308
(八) 制备盐桥的方法及其作用	309
(九) 讨论原电池在不同放电情况下的热效应	310
(十) 氢氧燃料电池的电极反应与介质酸碱性的关系	311
(十一) 讨论超电势存在的利弊	312
(十二) 电解混合电解质溶液时,判断电极上的析出次序	312
四、例题解析	313
(一) 选择题	313
(二) 计算题	323
五、自测题	376
(一) 选择题	376
(二) 填充题	379
(三) 计算题	380
第 5 章 表面与胶体化学	383
一、复习指南	383
二、内容提要	384
(一) 表面张力和表面 Gibbs 自由能	384
(二) 弯曲表面上的附加压力	384
(三) 弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式	385
(四) Gibbs 吸附等温式	386
(五) 液-液和液-固界面的性质	386
(六) 表面活性剂	387
(七) 固体表面的吸附与催化	388
(八) 胶体的分类和特性	389
(九) 胶体的主要性质	390

(十) 憎液溶胶的稳定性	391
(十一) 大分子溶液	391
三、要点及疑难点解析	392
(一) 如何计算在肥皂泡上的附加压力和毛细管内外的压力差	392
(二) Kelvin 公式中曲率半径的正、负号	393
(三) 人工降雨的基本原理	394
(四) 微粒的溶解度和分解压	394
(五) 沸石为何能防止暴沸	395
(六) 什么是毛细凝聚	396
(七) 什么是毛细管现象	397
(八) 如何书写胶团表达式	398
(九) 如何判断电泳方向	399
(十) 电解质对溶胶的聚沉作用	400
(十一) 关注随处可见的表面和胶体现象	400
四、例题解析	402
(一) 选择题	402
(二) 计算题	408
五、自测题	428
(一) 选择题	428
(二) 填充题	430
(三) 计算题	432
第 6 章 统计热力学基础	434
一、复习指南	434
二、内容提要	434
(一) 统计热力学的基本概念	434
(二) 粒子配分函数的定义与析因子性质	435
(三) 粒子的能级公式	436
(四) 各种配分函数的表示式	436
(五) 各种配分函数对热力学函数的贡献	437
(六) 理想气体的摩尔统计熵	438
(七) 定位系统与非定位系统配分函数的区别	439
(八) 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、平衡常数和 $\Delta_r H_m^\ominus$	440
三、要点及疑难点解析	441
(一) 排列组合问题	441
(二) 分子在能级上的分布	444

(三) Lagrange 待定因子法	446
(四) Stirling 近似公式	447
(五) 宏观状态和微观状态	448
(六) 平动熵的计算公式	449
(七) 公共能量标度	452
(八) 一些热力学函数值与分子结构的关系	453
四、例题解析	456
(一) 选择题	456
(二) 计算题	461
五、自测题	491
(一) 选择题	491
(二) 填充题	492
(三) 计算题	493
自测题参考答案	495
模拟试卷及参考答案	502
本书所用符号名称	538
主要参考书	540

第 1 章

化学热力学

一、复习指南

(1) 了解

- 1) 化学热力学的基本任务是能从理论上判断变化的方向和限度。
- 2) 热力学方法的特点、热力学的一些基本概念、热力学的基本定律、热力学函数的变化量在各种不同过程中的计算,以及如何利用热力学函数的变量来判断变化的方向和限度。

(2) 熟悉

- 1) 热力学第一定律的数学表达式,热力学能,功和热的含义,功和热的取号,各种过程中热力学能、功、热和焓的变化量的计算。
- 2) 可逆过程在热力学研究中的重要性及如何将不可逆过程设计成可逆过程。
- 3) 如何从 Carnot 循环引出熵函数以及如何计算不同过程中的熵变。
- 4) 热力学第二定律的数学表达式即 Clausius 不等式的重要性。
- 5) 定义热力学函数的出发点及用处。
- 6) 几个热力学函数在不同热力学过程中变化量的计算和热力学判据的使用及其适用条件。

(3) 掌握

- 1) 状态函数的特性。
- 2) 在各种物理变化(p, V, T 变化)、相变和化学变化过程中 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG 的计算。
- 3) 能熟练地判断在各种过程中哪些热力学函数的变量为零、哪些变量的绝对值相等以及变化的趋势等,以提高解题速度。
- 4) 能熟练地设计可逆过程,用计算的方法运用热力学判据判断变化的方向和限度。

二、内容提要

(一) 物理化学的内容和研究方法

物理化学主要采用物理学中的原理和方法,研究化学现象与物理现象之间的

联系,探求化学变化的基本规律和本质,使人们能更好地驾驭化学使之为人类的生产和生活服务。

物理化学主要有三大内容:①化学热力学,研究各种变化的方向和限度问题;②化学动力学,研究化学反应的速率和机理以及温度、压力、催化剂等各种因素对反应的影响;③结构化学,研究物质的性质与其结构之间的关系问题(这部分内容由另开设的结构化学课程讨论,本书不作介绍)。

热力学的研究方法是以众多质点组成的宏观系统作为研究对象,以热力学第一、第二定律为基础,只研究系统从始态到终态的宏观变化,不考虑变化的细节,也不涉及变化的速率。经典热力学只适用于热力学平衡系统。热力学方法虽能判断变化的方向和限度,但只能预测其可能性,至于如何把可能变为现实,要有待于动力学来完成,化学热力学中没有时间 t 这个变量。热力学研究中一般不考虑磁场、离心力场等外力场的影响。

(二) 热力学的一些基本概念

1. 系统和环境

在研究时把一部分物质与其余物质分开,被划定的这部分研究对象称为系统,与系统密切接触、有相互作用的部分称为环境。系统与环境之间的界面可以是实际存在的(如器壁),也可以是想像的(如混合气体中的某一气体)。系统可分为三类:系统与环境之间既无物质交换又无能量交换的称为孤立系统;系统与环境之间无物质交换而有能量交换的称为封闭系统,这是热力学主要研究的系统;系统与环境之间既有物质交换又有能量交换的称为敞开系统,敞开系统不属于经典热力学的研究范畴。

2. 系统的性质

用来描述系统的热力学状态的宏观可测量称为热力学变量,也称为系统的性质。通常将性质分为两类:其数值与系统的数量有关的称为容量性质(或广度性质),如体积、质量和热力学能等,这种性质在一定条件下具有加和性。若数值与系统的数量无关,只取决于系统自身的状态,则称为强度性质,如温度、压力和体积质量(也称为密度)等。经验证明,两个强度性质就能决定一个单组分封闭系统的状态。例如,水的温度、压力定了,则水的体积质量、黏度、摩尔体积等都有定值。两个容量性质相除,可以得到强度性质,例如,体积除以物质的量,就得到强度性质摩尔体积。质量除以体积,就得到强度性质体积质量等。

3. 热力学平衡态

热力学平衡态必须包括如下四个平衡:①热平衡,系统的温度处处相等;②力

学平衡,系统的压力处处相等,边界不再移动。对于有刚性器壁的容器或有半透膜存在的系统,虽双方压力不等,但也能保持力学平衡;③相平衡,各相的组成与数量不再随时间而变;④化学平衡,反应系统中各物的数量不再随时间而改变。热力学平衡态是经典热力学的主要研究对象。

4. 状态函数

系统的一些性质其数值仅取决于系统所处的状态,而与系统的历史无关;它的变化量仅取决于系统的始态与终态,而与变化的途径无关。状态函数的特性可描述为:异途同归,值变相等;周而复始,数值还原。在数学上状态函数是单值、连续的可微函数,在状态图上其变化是连续的单值平滑曲线,其环状积分等于零。

5. 可逆过程

系统经过一个进行得无限缓慢,每一步都接近于平衡态、且可以不考虑摩擦等耗散作用的过程从状态1变到状态2后,如果沿原途返回,能使系统和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化,则这种过程称为热力学可逆过程。这是一种理想过程,实际过程只能无限地趋近它。实际变化过程中,液体在其饱和蒸气压下(保持温度不变)的蒸发、固体在其熔点时(保持压力不变)的熔化、可逆电池在其可逆电动势与外加电压相差无限小时的充电和放电以及系统的压力与环境压力几乎相等时的膨胀或压缩等,都可以近似地作为可逆过程来处理。系统在可逆膨胀时对环境做最大功(指功的绝对值),可逆压缩时环境对系统做最小功,这两种功的数值相同,但符号相反。在计算系统的熵变时,对于实际的不可逆过程必须设计始终态相同的可逆过程才能计算。

6. 热和功

热和功都是系统与环境之间传递的能量,都不是状态函数,它们的数值必定要与某个变化过程相联系。在相同的始态与终态之间,若变化过程不同,热和功的数值也可能不同。热是系统与环境之间因温度不同而传递的能量,如果是在系统内部因温差而交换的能量则不能算热。除热以外,系统与环境之间传递的其他能量都称为功。功分为两大类,一类称为膨胀功,这是系统与环境之间因压力不等而发生了系统体积的改变而传递的能量,在化学热力学中主要研究膨胀功。另一类称为非膨胀功,如在电化学中的电功,在表面化学中的表面功等都属于非膨胀功。在化学热力学中,通常不考虑非膨胀功。

功和热的取号主要取决于传递的这个能量对系统的热力学能的贡献,如果是使系统的热力学能增加的,则取正值;使热力学能减少的,则取负值。所以,系统吸热, $Q>0$,系统放热, $Q<0$ 。由于在不同的物理化学教材中热力学第一定律的数学

表达式有两种,所以功的取号必须与该数学表达式对应。

当第一定律用 $\Delta U=Q+W$ 表示时,则 W 的取号与 Q 的取号一致,即系统对环境做功, $W<0$,系统从环境得到功, $W>0$ 。为了与物理学中的第一定律的数学表达式保持一致,目前物理化学教材基本上都采用这个表示式。

当第一定律用 $\Delta U=Q-W$ 表示时,则系统对环境做功, $W>0$,系统从环境得到功, $W<0$ 。如在考试时,遇到判断功的正负号时,考题上一般会给出第一定律的数学表达式,如果没有给出,可以说明你是按哪个表示式来判断的。

功和热是系统与环境之间交换的能量,系统内部的能量转移不能当做功或热来考虑。所以,选取的系统不同,功和热的符号也有可能不同。因为功和热不是系统的状态函数,不具有全微分的性质,所以对于功和热的微小变化只能用 δQ 和 δW 来表示,而不能用 dQ, dW 表示。

7. 常见的变化过程

- 1) 等温过程,系统在变化时始态与终态的温度相等,并等于环境温度。
- 2) 等压过程,系统在变化时始态与终态的压力相等,并等于环境压力。
- 3) 等容过程,系统在变化时保持体积不变,其膨胀功等于零。
- 4) 绝热过程,系统在变化过程中与环境没有发生热交换。通常把那些来不及与环境发生热交换的爆炸、快速燃烧等也近似作为绝热过程来处理。
- 5) 循环过程,系统从始态出发,经过一系列变化后又回到了始态。在循环过程中,所有状态函数的变化值都等于零。

(三) 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式,说明热力学能、热和功之间可以相互转化,但能量的总值不变。也就是说那种既不需要环境供给能量、本身也不减少能量却可以不断对外做功的第一类永动机是不可能制成的。

根据热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U=Q+W=Q+W_e+W_f$,说明系统热力学能的变化值既可用绝热过程的功来测定, $\Delta U=W_{Q=0}$,又可以用不做功过程的热交换来衡量,即 $\Delta U=Q_{W=0}$ 。

热力学能主要是指系统内分子运动的平动能、分子内部的转动能、振动能、电子和核运动的能量以及分子之间相互作用能等能量的总和,它的绝对值目前还无法测量,只能计算它的变化值。所以,凡是与热力学能相关的其他热力学函数的绝对值也都无法测量。例如 H, A, G 等函数也只能求出它们的变化值,在这些函数前一般都有“ Δ ”这个符号。

(四) Carnot 循环与熵

Carnot 循环是以理想气体为工作物质,依次经历:①等温可逆膨胀,②绝热可逆膨胀,③等温可逆压缩,④绝热可逆压缩四个步骤,最后又回到始态。整个可逆循环的热力学能不变。第①,②步是系统从高温(T_h)热源吸热 Q_h ,对环境做功 $W_1 + W_2$;第③,④步是环境对系统做功 $W_3 + W_4$,系统向低温(T_c)热源放热 Q_c 。所以,整个循环的热量传递为 $Q = Q_h + Q_c$ ($Q_c < 0$)。功的交换为 $W = W_1 + W_3$ (W_2 与 W_4 刚好抵消)。也就是说 Carnot 热机从高温热源吸热 Q_h ,一部分用来对环境做功,另一部分放给低温热源。所以可逆热机的效率为 $\eta_R = -W/Q_h$ 。因为是理想气体的可逆过程,将理想气体做可逆功的计算式代入,得可逆热机的效率等于

$$\eta_R = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

即

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

即一个可逆循环的热温商的加和等于零,这个热温商具有“周而复始,数值还原”的状态函数的特性。后来又证明了任何可逆过程的热温商也具有“异途同归,值变相等”的性质,所以人们将可逆过程的热温商定义为“熵”,熵的变化值可以用可逆(这两个字必须满足)过程的热温商来衡量,即

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

下标“R”表示是可逆过程。后来,Carnot 定理证明了工作于同温热源和同温冷源之间的热机中可逆热机的效率最大,又得到了重要推论:“所有工作于同温热源和同温冷源之间的可逆热机的效率都相等”,这把以理想气体为工作物质的 Carnot 机推广为任意工作物质的可逆热机。后来又证明了任意可逆循环都可以分割成无数个小 Carnot 循环的加和,这样就把 Carnot 循环得到的结论推广到任意可逆循环,于是就得到了如下的在热力学中起判据作用的重要公式,称之为 Clausius 不等式,也作为热力学第二定律的数学表达式,即

$$dS - \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{实际}} \geq 0$$

(五) 热力学第二定律

自然界中所有各种各样的自发变化都是不可逆的,它们的不可逆性最后都可以归结为热功转换的不可逆性,即无序的能量热不可能全部变为有序的能量功而不留下任何影响。

热力学第二定律有两种比较典型的表述方法:①Clausius 说法:“不可能把热