

SHANG

熵

刘子真

应

用

熵及其在化学中的应用

刘 子 真

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书运用物理化学基础知识,围绕熵的概念,利用统计热力学的基本原理,把宏观现象和微观本质联系起来,阐明熵的物理意义。同时列举实例说明熵在各种物理和化学过程中的影响和应用。这样,熵的概念就比较具体生动,而不再是玄妙难以捉摸了。本书可作为高等学校物理化学教学参考书,也可供有关专业人员参考。

熵及其在化学中的应用

刘子真

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 3 字数 70 000

1993年 7 月第1版 1993 年 7 月第1次印刷

印数0001—2 160

ISBN7-04-003588-X/O·1071

定价 2.15 元

前 言

本书是作为高等(工业)院校物理化学课程的教学参考丛书而编写的。

熵是热力学第二定律的基本概念,也是物理化学教学中的一个重点。由于熵的概念比较抽象,一般教材又很少联系到它的应用;所以,学生总感到熵很玄妙、难以捉摸。现在物理化学教材已包含统计热力学基础一章。本人认为有条件把宏观和微观联系起来,阐明熵的物理意义;同时列举实例以说明熵在各种物理和化学过程中的能动作用和影响。这样,学生就会感到熵比较具体生动,而且具有广泛的应用。

本书经姚允斌教授审阅,在编写过程中天津大学李竞庆教授、鲍祁教授也提出不少宝贵意见。在此一并谨致谢意。

刘子真

1988年7月于天津大学

目 录

一、绪论	1
二、热力学第二定律概述	3
三、熵的统计意义和熵增原理	11
四、理想气体熵的统计力学处理	21
五、熵与物态、分子大小及结构等的关系	37
六、混合过程的熵效应	45
七、化学过程的熵效应	53
八、熵与吸附	65
九、活化熵与反应速度	73
十、非平衡态热力学简介	79
参考文献	91

一、绪 论

熵函数是经典热力学第二定律的核心问题,它承上启下,由其引伸的结果(如吉布斯函数减小原理等)不仅作为判别相变过程和化学过程方向性的依据,而且决定了平衡的性质。可以说,只有在提出了用熵函数表达的第二定律以后,才使热力学迅速发展成为一门系统和完整的科学。所以,这里就存在两个值得探讨的问题。一个是对熵的概念,即熵的物理意义进一步的理解;另一个是熵效应在各种物理化学过程中所起的作用,亦即它们的应用。但由于熵是在大量实践经验的基础上,高度概括出来的概念。它既不直观,又不能用实验直接测定,所以初学者接受起来常感到抽象玄妙,不易掌握其实质和应用。

经典热力学方法的特点是不管物质结构和不管过程的细情,这两个特点就决定了它的优缺点。在根据经验规律、归纳、推理严格导出的热力学结论中,没有假想的成分,因此结论可靠。但正因为不管结构,热力学就不能使我们对现象和概念有更深刻的理解。例如,对过程不可逆性的原因和熵的意义等的理解就是这样。联系宏观性质和微观结构的科学是统计热力学。现在统计热力学的基础内容已是物理化学教材中不可缺少的部分。因而,我们对熵函数的讨论,首先用分子运动论的观点定性地说出其物理意义,使学生对熵建立一个简化的直观模型。然后,进一步利用统计力学的基本原理说明熵的统计意义,揭示熵增原理的实质及热力学第二定律的根源。我们还可以利用统计熵的基本公式,应用光谱分子常数(如转动惯量和振动频率等),举例计算理想气体的熵,并阐

明熵与分子结构的定性规律。这样熵的物理模型就比较形象、生动而具体了。

其次,在通过热力学第二定律数学表达式,得出等温等压特定过程吉布斯函数降低原理之后,在大部分教材中,都重视研究吉布斯函数,研究这个组合函数在该条件下的变化和应用;但却很少把它的变化作为焓效应和熵效应两种因素相互竞争的辩证关系来分析($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)。19世纪中叶,汤姆逊和贝塞罗(Thomson-Berthelot)曾把反应热看成是反应的推动力。用了吉布斯函数变以后才克服了这种片面性,但又常常在无形中掩盖了熵效应在其中的积极能动作用。初学者学习以后,往往意识不到熵效应的应用,也是造成熵函数抽象玄妙不可捉摸的原因之一。

事实上,熵效应涉及到混合过程和化学过程的面是很广泛的。它渗透到诸如气体的自动混合;液态溶液和固态溶液的形成(因而影响到元素在地壳中的分布);非挥发性溶质溶液的沸点升高、冰点降低等性质。特别对于上述化学中的许多物理过程,熵是推动力,若用熵加以解释,即使是定性的,也会明确得多。其它诸如化学反应的方向性;吸附过程以及对反应速率的重大影响等等,熵函数都起着不同程度的影响。本书将通过 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 这个基本关系式,列举较多实例来分析说明熵效应(也包括焓效应)在上述各个方面的应用,以期同时达到加深和巩固对熵的概念的理解。

此外,非平衡态热力学,即不可逆过程热力学,是近几十年发展起来的一门新兴科学。它并不违背经典热力学,而是丰富和发展了热力学。它已应用到许多学科,甚至社会科学中去,所以介绍一点不可逆过程热力学的基本内容是十分必要的。

二、热力学第二定律概述

在卡诺(Carnot)成功地把实际热机与理想热机作对比中,揭示了可逆循环与不可逆循环过程热温商之和的规律的基础上,又经过一系列严密数学推理和实践的验证,克劳修斯(Clausius)于1850年提出了熵函数 S 的概念。

定义 $dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_R}{T}$ 熵的微变 = 可逆热温商 (2-1)

并且 $dS > \frac{dQ_{IR}}{T}$ 熵的微变 > 不可逆热温商 (2-2)

合并得出

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix} \quad (2-3)$$

式(2-3)称为克劳修斯不等式,它是热力学第二定律的数学表达式。该式所表达的基本内容是:一个热力学系统偏离平衡的程度(即不可逆程度),可以用理想的可逆过程(平衡过程)的热温商(dQ_R/T)与实际过程的热温商(dQ/T)之差来衡量。差值愈大,表示偏离平衡愈远;差值为零,表示处于平衡。

正是这两项的符号以及数量的对比决定着热力学过程的方向。式(2-3)来源于热转化为功的规律,但其结果却远远超出热功转化的范围。由其引伸而得的亥姆霍兹(Helmholtz)自由能 A 、吉布斯(Gibbs)自由能 G 和熵 S 一起,确定了热力学第二定律的基础。

2.1 热力学第二定律数学表达式为热力学过程的通用判据

将式(2-3)应用于加以限制的特定条件,就得出各特定条件下热力学过程自发方向和达到的限度的判据。我们将其简要概括于表 2-1。

表 2-1 热力学过程自发方向和限度的判据

过 程	通用判据 $dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$	不可逆 可 逆	特定条件下的判据
孤立系统 $Q=0$ $W=0$ 隔离系统 $Q_{\text{总}}=0$ $W_{\text{总}}=0$	$dS_{\text{总}} \geq 0$ $dS_{\text{系}} + (-dQ_{\text{系}}/T) = dS_{\text{系}} + dQ_{\text{环}}/T_{\text{环}}$ $= (dS_{\text{系}} + dS_{\text{环}}) \geq 0$	(2-4a) (2-4b)	熵判据——熵增原理
等温等容 $dQ_v = dU$ $W' = 0$ (W' 为非体积功)	$TdS - dU \geq 0$ $-d(U - TS) \geq 0$ $\left. \begin{aligned} -dA_{T, v, W' = 0} &\geq 0 \\ \text{或 } dA_{T, v, W' = 0} &\leq 0 \end{aligned} \right\}$	(2-5)	亥姆霍兹函数减小原理
等温等压 $dQ_p = dH$ $W' = 0$	$TdS - dH \geq 0$ $-d(H - TS) \geq 0$ $\left. \begin{aligned} \text{或 } dG_{T, p, W' = 0} &\leq 0 \end{aligned} \right\}$	(2-6)	吉布斯函数减小原理

注: 以上各式不等号代表不可逆过程(或自发), 等号代表可逆过程(或平衡)

以上的熵判据、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据, 都是在热力学第二定律数学式的基础上, 应用于三个特定条件下所得出的结果。它们足以作为孤立系统或一切化学过程和相变过程自发方向和限度的判据。 $A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$ 和 $G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$ 这两个热力学状态函数是派生出来的组合状态函数。由于等温等压过程实用性

最广,所以吉布斯函数判据在热力学中具有特殊的重要性。

2.2 熵变计算结果的剖析

根据熵函数的定义($dS = dQ_R/T$),熵是热力学系统的状态函数,而且具有容量性质。若要进一步认识熵,就必须涉及到组成系统的大量分子(或原子)。我们首先从分子运动的观点来剖析各个典型过程熵变的计算结果。

固态晶体是质点规则排列的点阵结构,固体质点只能在其平衡位置附近作振动。液体分子除分子内部振动外,由于液体的流动性增大,还可发生分子的转动运动。气体则是分子完全无序的运动,除分子本身的振动、转动外,还有显著特征的平动运动,并且分子间不停息地相互碰撞。分子的振动、转动和平动运动都是分子的热运动。



图 2-1

熵变计算的根据是 $dS = dQ_R/T$ 。我们将不同条件下一定量物质发生变化时,熵变(ΔS) 计算的几个类型的结果列于表 2-2。

表 2-2 计算的结果表明:从有序排列的固态转化为液态,熵增大;而由液态转变为最无序的气态,熵增量远大于前者, $S(g) \gg S(l) > S(s)$ 。在等温膨胀过程中($V_1 \rightarrow V_2$),熵增大,说明气体占有更大活动空间时熵增大, $S(V_2) > S(V_1)$ 。在等压升温过程中($T_1 \rightarrow T_2$),物质在高温下比在低温下具有较大的熵值,即热运动愈强烈熵愈大, $S(T_2) > S(T_1)$ 。由特鲁顿规则说明在正常沸点下,1摩

表 2-2 几个类型熵变计算结果的比较

过 程	计算公式 $dS = \frac{dQ_R}{T}$	结果说明
理想气体的等温膨胀	$\Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$	等温下一定量气体的熵值随体积的增大而上升 $S(V_2) > S(V_1)$
不同种类理想气体的等温等压混合	$\Delta S = -nR(\sum y_i \ln y_i) > 0$	气体的等温等压混合过程为孤立系统的熵增过程
气、液、固的等压升温过程	$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$	不发生相变和化学变化时, 一定量物质的熵值随温度上升而增大。 $S(T_2) > S(T_1)$
同量 (1mol) 同一物质 H_2O 的相变过程 水的汽化 (373K) 冰的熔化 (273K)	$\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b} = 108.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H}{T_f} = 22.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$S(g) \gg S(l) > S(s)$
1mol 的各种液体在正常沸点下的蒸发过程	特鲁顿(Truton) 近似规则 $\frac{\Delta_{vap}H}{T_b} \approx 87.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	近似规则的理论意义是: 液气平衡相变有近似的 ΔS 值, (除强极性液体和 H_2 , He 等外)。

尔液体转变为蒸气时(指非强极性液体), 有近似的熵增值等等。熵随 T, P, V , 及物态变化的规律, 进一步丰富了熵的概念。以上种种事实都说明, 物质的状态无序程度愈大, 熵也愈大; 物质的运动愈剧烈, 熵愈大。熵是反映系统内部无序程度, 或混乱程度的物理量。无序程度增大的过程就是熵增大的过程。这样, 从分子运动

的观点,就给予熵一个简单而直观的、反映混乱程度的物理图象。

那么,我们是否可以由此进一步了解第二定律不等式的含义呢?

2.3 为什么 $dS > dQ_{\text{IR}}/T$

当系统经可逆过程或不可逆过程从同一始态到达同一终态变化时,系统的熵变分别为

$$dS = \frac{dQ_{\text{R}}}{T}, \quad dS > \frac{dQ_{\text{IR}}}{T}$$

系统的熵是状态的单值函数。系统发生状态变化时,只要始、终态确定,系统的熵变值是途径无关的。但为什么系统发生不可逆过程时, $dS > dQ_{\text{IR}}/T$? 其差值的含义是什么? 这要从系统发生状态变化时,系统熵变的内因来分析。例如,气体发生不可逆等温膨胀,当气体的压力显著地大于环境的压力时,气体迅速地进行膨胀,必然伴随着有内摩擦等因素产生。因此,气体的混乱度,即熵值的增加有两个原因:一个是从外界吸收的热量,另一个是由于内摩擦等会使气体熵值增加。若把热力学第二定律的不等式写成如下等式关系

$$dS = \frac{dQ_{\text{IR}}}{T} + d_i S = d_e S + d_i S \quad (2-7)$$

产生 $d_i S$ 的原因是:在发生不可逆变化时,系统内部由于各种不平衡因素(如内摩擦、内部压力不均、浓度不均而产生的内扩散,因内部温度不均而产生的热传导或化学反应等)引起混乱度的加大,因而引起熵的产生,简称熵产生,又称内致熵变,以 $d_i S$ 表示。对于不可逆过程, $d_i S > 0$ (永为正值);对于可逆过程, $d_i S = 0$ (只能为零,因为无不平衡因素存在)。故根据式(2-7)得出

$$d_i S = dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix} \quad (2-8)$$

$d_i S$ 只能为正值或零。式(2-8)进一步说明,不可逆过程的实质是由于系统内部的不平衡因素引起熵产生的结果。我们知道摩擦、扩散、热传导等都是自发的不可逆过程,都趋向于混乱度增大,因而造成熵的增大。它们都是不可能自动复原的。

将式(2-8)应用于表2-1的各特定条件,便得到表2-3的结果。说明 $d_i S$ 是各特定条件下热力学过程自发方向和限度的共同判据。

表 2-3 $d_i S$ 为各特定条件下的共同判据

过 程	通用判据 $d_i S = dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$	不可逆 可 逆
孤立系统 $Q=0$	$d_i S = dS_{\text{总}} \geq 0$	不可逆过程(自发) 可逆过程(平衡)
等温等容 $Q_v = dU$ $W' = 0$	$d_i S = \frac{TdS - dU}{T} = \frac{-dA_{T, v, W'=0}}{T} \geq 0$ 或 $-Td_i S = dA_{T, v, W'=0} \leq 0$	(2-4)' (2-5)'
等温等压 $Q_p = dH$ $W' = 0$	$d_i S = \frac{TdS - dH}{T} = \frac{-dG_{T, p, W'=0}}{T} \geq 0$ 或 $-Td_i S = dG_{T, p, W'=0} \leq 0$	(2-6)'

注: T 永为正值, $d_i S$ 只能为正值或零。
不等号 代表不可逆过程或自发
等 号 代表可逆过程或平衡

从热力学第二定律我们已知,一切自发过程都是不可逆的。所谓不可逆是指若要使系统复原必然给环境留下耗功为热的痕迹,并且永远无法消灭这个痕迹。不可逆过程的这种共同特征与上述讨论又有什么联系呢?这从根本上因为热转化为功是有限制的。因此,我们不得不提出下一个问题。

2.4 为什么热转化为功是有条件、有限制的

根据第二定律的陈述:“机械功可以完全转变为热;但反过来,热不能完全转变为功,而不使系统留下变化,或在循环过程中不使

环境留下变化。”

既然热不能完全转化为功，剩余的热量哪里去了？用什么因子来度量这种额外的变化？克劳修斯创造‘entropie’这个词，trope = 变化，前缀‘en’相当于能量 (energy)。Entropy (S) 这个词就是这种额外功的度量。若看一看下面的例子，熵的意义就会更清楚了。

设想将某气体置于装有理想活塞(无摩擦)的气缸中，在等温下气体吸热 Q ，该气体膨胀并推动活塞作功 W 。然后，以等量的功 W ，压缩此膨胀后的气体，气体复原过程中，放出热量 Q' (不考虑符号)。根据经验得知，后一过程所放出的热量 Q' 小于原先所吸收的热量 Q 。这就清楚地表明，在前一过程中所吸收的热量并未全部转变为功。那么， $(Q - Q')$ 的热量用到哪里去了？

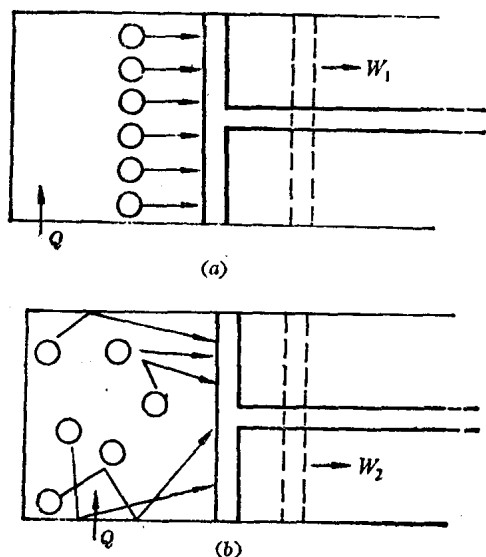


图 2-2

我们试图在分子的水平上，对此作出解释。当气体吸热时，气

体分子的动能增大,运动速率加大,气体分子并将发生:(1)相互碰撞;(2)与气缸壁碰撞;(3)与活塞面碰撞。其中只有第三种形式的碰撞才能引起气体的膨胀而作功,(见图2-2b),而第一种和第二种形式的碰撞是不会引起气体的有效膨胀的。由于只有某些碰撞,也就是说只有一部分热量被利用于气体膨胀,那么,气体膨胀所作的功当然不会等同于所吸收的热量了。在理想情况下,若所有的气体分子都以垂直于活塞的方向撞击活塞,那么吸收的热量就能够完全转化为功了(见图2-2a),但这是不可能的。由于气体分子处于不停地热运动之中,分子的这种无序运动使一部分能量耗散了。

我们知道,功转变为热是分子从有序到无序运动的转变,是自发的;而热转变为功则是分子从无序到有序运动的转变,是受限制的。由此我们可以理解,为什么功可以完全转变为热,而热却不能完全转变为功。同时也可以理解,为什么实际进行的过程都是不可逆的,因为系统在进行变化时,内部必然存在某种不平衡因素,如内摩擦、内扩散、内部热传导等等。究其根本原因,无一不是最终因为分子的无序热运动所造成的结果,它们导致内部熵产生,致使系统混乱程度的增大。这样我们对于熵的理解又加深了一步。

若要更深刻地认识熵的概念,还必须从统计力学的观点来分析。

三、熵的统计意义和熵增原理

3.1 熵与几率

统计方法是求几率（从而求平均）的方法。几率是个数学概念，反映出现偶然事件的可能性。每个单独的现象是偶然的，然而偶然现象的大量积累，就导致必然性。统计力学就是研究有大量粒子（ $\sim 10^{24}$ 个大数）的系集达到平衡态的统计行为，统计理论正是反映大量粒子系集综合性质的客观规律。现在我们限于研究由大量原子或分子处于动态平衡的独立子系集。所有宏观热力学系统也都是由大量原子或分子组成的不随时间改变的平衡态。所以二者的含义是一致的。

上面说的动态平衡，是根据分子运动观点，各个分子不停地进行热运动，并且彼此相互碰撞（标准状况下的气体，每个分子经受的碰撞次数约为 10^{10}s^{-1} ），能量不断迅速重新分配，能量又都是量子化的，所以各个分子的微观状态（即量子状态）不断变化，整个系统的能量分布方式，即系统的微观状态也在瞬息万变。我们知道对于具有确定 E, V, N 的系统，在宏观看来极其短暂的时间内，系统所经历的微态数已大到足以反映各微态出现几率的稳定性而达到动态平衡。

对于具有确定 E, V, N 的宏观系统（即孤立系统）应具有确定的熵值 S ，同时也应包含确定的系统的微观状态数 Ω ，以体现这一宏观状态，这是大量动态分子系集的统计行为。我们把系统的微观状态数 Ω 称为热力学几率。热力学几率不同于数学几率。数学几率 P 的值在 $0\sim 1$ 之间；热力学几率在 $1\sim\infty$ 的范围内，二者是成

正比例的。 Ω 愈大,当然实现对应的宏观状态的几率也愈大。

由以上讨论,显然 S 与 Ω 之间应有一定的函数关系, $S = f(\Omega)$ 。

设想将一个 E, V, N 确定的热力学平衡系统分割为两个子系统,如图 3-1 所示。

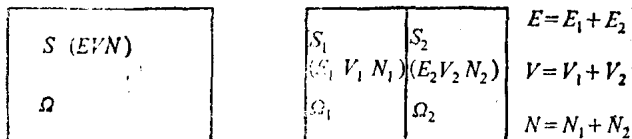


图 3-1

根据熵的容量性质, $S = S_1 + S_2$

则根据两个独立状态同时出现的排列组合原理,

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

对上式取对数,得到

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$$

显然 $S \propto \ln \Omega$, $S = C \ln \Omega$ (3-1)

式中 C 为比例常数,通过下例可以确定它。

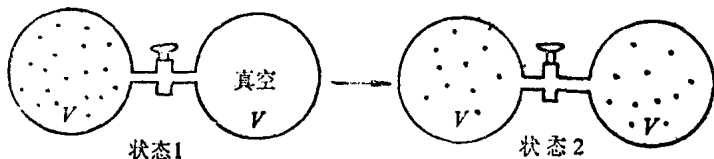


图 3-2

例 3-1 设 1 mol (L 或 N_A 个) 单原子理想气体氦, 在温度 T 置于图 3-2 左侧体积为 V 的容器中, 右侧为相同体积 V 的真空容器。当打开活塞后, 气体自由膨胀(自动扩散)到右侧容器中, 直到压力均匀为止。分别用热力学方法和统计方法计算该过程的熵变, 并确定式(3-1)的常数。

解: (i) 热力学方法