

科学版 **名师** 导读系列



物理化学

——理解·释疑·思考

刘国杰 黑恩成 史济斌 编著



科学出版社

科学版名师导读系列

物理化学——理解·释疑·思考

刘国杰 黑恩成 史济斌 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者十余年来对物理化学教学研究的成果。全书共 42 个专题,除物质结构(量子化学和结构化学)外,几乎涵盖了物理化学课程的全部教学内容。这些专题主要分为三方面:一是加深对教材中某些难懂内容的理解,或以不同的视角来观察和分析这些内容,以化解难点、扩大视野;二是针对国内近期出版的物理化学教材中某些争议之处,发表看法,以供大家进一步讨论;三是改进模型,使教材中的某些理论得到有效的修正。作者在书中还提出了某些新的概念,如新的溶解度参数、溶剂压、严格的反应活化能定义等;引入平均振动量子数;建立扩展的过渡状态理论以及附加压力与分散系统稳定性间的关系。

本书可作为高等学校物理化学相关专业本科生、研究生的教材,也可作为物理化学教师和相关科技工作者的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学:理解·释疑·思考/刘国杰,黑恩成,史济斌编著. —北京:科学出版社,2015. 1

ISBN 978-7-03-043176-9

I. ①物… II. ①刘… ②黑… ③史… 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(2015)第 018897 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:陈 敬

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>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:390 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

为使我国经济持续高速发展,国家越来越注重创新型人才的培养。作为化学、化工和材料等专业主要理论基础的物理化学,不仅要为技术创新服务,而且自身也需要不断地研究和发展。近年来,我国为提升教育质量,推出教育质量工程,倡导教学与研究互动,用教学推动研究,以研究促进教学。这就要求教师和学生不仅要正确理解物理化学基本概念和原理,而且还要从创新的角度阅读和钻研教材,从而推动物理化学的发展。

本书是我们 2008 年编著的《物理化学导读》(科学出版社)一书的延续,但偏重于对重要内容的理解、释疑与思考,故取名《物理化学——理解·释疑·思考》。书中的内容是我们近年来教学研究的结果。全书包含 42 个专题,分属于热力学、统计力学、非电解质溶液理论、相平衡与化学平衡、化学动力学、电解质溶液与电化学、界面现象与胶体七个部分,几乎涉及除物质结构(量子化学和结构化学)外的所有教学内容。所谓理解,就是正确理会物理化学的基本概念和原理。鉴于平衡和速率是物理化学的两大基本内容,而它们的理论基础在于热力学和统计力学,故这方面内容主要集中在热力学、统计力学和化学动力学三个部分。所谓释疑,就是对教材中有争议的问题发表看法。近年来出版的物理化学教材和教学参考书中,有不少值得争议之处,有关这方面的专题占据了本书的主要篇幅,希望我们的看法会有助于对问题的深入认识。所谓思考,基于物理化学的概念、模型和理论在不断地发展,因此需要不断地研究。本书提出了一些新的概念,如修正的溶解度参数、溶剂压、严格的反应活化能定义、平均振动量子数等,还修正了某些物理模型和理论。所有这些旨在抛砖引玉,供大家思考和研究。

本书是以专题的形式叙述的,每个专题主题突出,基本上自成体系,且短小精悍,列有参考文献。读者可根据自己的需要和兴趣选读其中的内容,期望这些内容对读者有所启发或裨益。如果本书的出版能够促进物理化学教学研究和教材建设,那将是我们莫大的快慰。限于我们的水平,书中不当之处在所难免,敬请读者不吝赐教。

本书的出版承蒙上海雄成节能技术有限公司的资助,谨向黄国雄董事长表示衷心的感谢!

作 者

2014 年 8 月于华东理工大学

目 录

前言

热 力 学

1 关于教材中热力学第二定律的若干逻辑问题	3
2 热力学定律与循环	7
3 熵与能量	13
4 热力学第三定律的提出、建立和发展	18
5 Gibbs-Duhem 方程及其在物理化学中的应用	29
6 论热力学方法	37

统计力学

7 平衡分布与最概然分布	45
8 子的配分函数的物理意义与作用	51
9 相平衡和吸附平衡的 Boltzmann 统计	55
10 正则配分函数与 van der Waals 状态方程	60
11 浅谈统计力学方法	67

非电解质溶液理论

12 从理想混合物定义看它的微观模型	75
13 van der Waals 状态方程与溶液理论	78
14 液体的内压力与正规溶液理论修正	84
15 液体的热压力系数与无热溶液理论改进	90
16 理想稀溶液的分子模型与 Henry 常数	96

相平衡与化学平衡

17 临界点和会溶点的相律	103
18 相律中的其他限制条件	108
19 对浓度限制条件 R' 的几点看法	113
20 Clausius-Clapeyron 方程的统计力学修正	116
21 G - ξ 图的一种错误表示	122

化学动力学

22 平衡态近似及其与稳定态近似的关系	129
23 有关平衡态近似的一个问题	133

24	Arrhenius 活化能理论的修正	138
25	简单碰撞理论的一种推导方法	142
26	基元反应活化能的定义	146
27	反应活化能的 Tolman 解释	151
28	基元反应速率的过渡状态理论	155
29	一个扩展的过渡状态理论	161
30	关于一氧化氮氧化反应的机理	167
31	Franck-Rabinowitch 笼子模型的改进	172
32	光化学的初级过程和次级过程	179

电解质溶液与电化学

33	Debye-Hückel 离子互吸理论的扩展	187
34	为什么要引入溶剂的渗透因子	193
35	电化学教学中的两个问题	198
36	膜电势及其测定	202

界面现象与胶体

37	液体的表面张力与内压力	209
38	Kelvin 公式适用于微小气泡吗	213
39	评 Freundlich 吸附等温式的推导	219
40	BET 吸附等温式的另一种建立方法	223
41	附加压力与分散系统的稳定性	228
42	聚合物溶液的渗透压	233

热 力 学



1 关于教材中热力学第二定律的若干逻辑问题

热力学是一门讲究逻辑的科学,它不仅要求概念明确,判断恰当,推理合乎逻辑,而且要求论证有说服力,为此它必须遵守四条逻辑规律,即同一律、不矛盾律、排中律和充足理由律(倪鼎夫等,1984;寿望斗,1979)。可是,目前国内出版的不少物理化学教材在叙述热力学第二定律时,常定义工作介质为理想气体,依次经历恒温(T_1)可逆膨胀、绝热可逆膨胀、恒温(T_2)可逆压缩、绝热可逆压缩的循环为 Carnot 循环,并认为这就是 1824 年 Carnot 在研究热机效率时提出的理想热机。于是,由热力学第一定律中的理想气体热力学过程就可导出 Carnot 机效率公式

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

暂不说这样定义的 Carnot 循环与历史事实并不相符,更重要的是,它会引起若干逻辑上的混乱。本专题将对教材中出现的这些问题展开讨论。

1.1 三个逻辑问题

1.1.1 问题一

在导得式(1-1)后,有些教材便进一步将它与热机效率的定义式

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1-2)$$

相结合,从而得到

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1-3)$$

式(1-2)和式(1-3)中, $-W$ 为热机所做的功; Q_1 和 Q_2 分别为热机与高温和低温热源交换的热量; T_1 和 T_2 分别为高温和低温热源的热力学温度。据此得出了这样的结论,认为式(1-3)中并不涉及工作介质的具体性质,因此它适用于任何一种工作介质,并认为此式是导出熵的依据,具有重要的意义。

显而易见,这一结论违反了逻辑学上的不矛盾律。因为这个规律指出“同一对象,在同一时间和同一关系下,不能具有两种互相矛盾的性质”(寿望斗,1979)。由上述可见,式(1-1)是以理想气体为工作介质的前提下导得的,它与定义式(1-2)结合所得的式(1-3)怎么会适用于任何工作介质?这显然是矛盾的。事实上,由此得到的式(1-3)也仅适用于理想气体,它对于期待的具有普遍意义的热力学函数熵的导出相去甚远。

1.1.2 问题二

个别教材在用上述方法导得 Carnot 机效率公式(1-1)后,得出结论:热机的效率仅与热源的温度有关,两个热源的温差越大,效率越高;温差为零,效率为零。因此,得出这样

的看法:热机不可能由单一热源获取热量来做功。这正是热力学第二定律的 Kelvin 说法。如果这种看法成立,则热力学第二定律可由热力学第一定律导出。显然,这是不可能的。

这个问题在于它违反了逻辑学中的充足理由律。这条规律可表述成:“因为有 A,是因为有 B”,其中 B 是 A 成立的充足理由(寿望斗,1979)。上述看法就是将热机不可能由单一热源获取热量来做功的充足理由归结于它的效率可用式(1-1)来表示。现在的问题就在于式(1-1)是怎样得到的。

且不说式(1-1)仅适用于可逆热机,更重要的是,它是求助于理想气体热力学过程导得的,它的工作介质是理想气体。将这个特例推广到一般,其理由是不充足的,所得结论也难以令人信服。应该指出,如果要式(1-1)推广到一切可逆热机,没有 Carnot 定理是行不通的。

1.1.3 问题三

许多教材在用上述方法导得式(1-1)后,便试图用它来证明 Carnot 定理——所有工作于两个一定的温度之间的热机,以可逆热机的效率为最大。证明的方法是传统的反证法:设在同一高温与低温热源之间,有 A 和 B 两台热机,若 A 机为可逆机,且 A 和 B 两机向高温热源吸收相同的热量,则将 A 机逆转,且与 B 机相连,便构成一台联合机。于是不难证明,B 机的效率不可能大于 A 机的效率,因为如果 $\eta_B > \eta_A$,联合机的运行便违背了热力学第二定律的 Kelvin 说法,因此只能是 $\eta_B \leq \eta_A$ 。同理,若 B 机是可逆机,则 $\eta_A \leq \eta_B$ 。故当 A 机和 B 机都是可逆机时,应得 $\eta_A = \eta_B$ 。

应该指出,这里所指的可逆机就是 Carnot 机,并且是与工作介质无关的。但这些教材中的 Carnot 机却是以理想气体作为工作介质,两者不是同一个概念。逻辑学指出,“正确的思维,要求概念明确,不能含混(倪鼎夫等,1984)”。“在进行论断和推理的过程中,每一个概念都应当在同一的意义上使用(寿望斗,1979)”。这就是同一律。显而易见,这些教材违反了这一规律。

1.2 几点说明

下面从历史和教学的角度,对 Carnot 循环和 Carnot 机效率作几点说明。

1.2.1 Carnot 循环

1824 年,Carnot 在研究热机的效率时提出了一条著名的定理,这就是上面所述的 Carnot 定理。为了证明这条定理,他将热机的运作理想化地概括成下列 4 步:第一步是工作介质在恒温下向高温热源吸热而膨胀;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而压缩;第四步是绝热压缩,使工作介质返回始态,从而完成一个循环。当这 4 步都可逆进行时,这个可逆循环就是 Carnot 循环,相应的热机便是可逆机,或称 Carnot 机。但是,他并没有指明工作介质是什么。也许是由于受“热质论”的影响,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间的温度差,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及其间流动着的水来做功一样(Spsski B I et al, 1970)。因此, 热机做功必须有两个热源, 且它们之间的温度差越大, 效率越高, 而与工作介质无关。因为按照“热质论”, 热机做功依靠的是“热质”的流动, 故将 Carnot 循环的工作介质指定为理想气体是不符合 Carnot 原意的。

更重要的是, 用来证明 Carnot 定理的 Carnot 循环或 Carnot 机根本不需要指明工作介质是什么, 指定理想气体为工作介质是没有必要的。

1.2.2 Carnot 机效率

虽然将 Carnot 循环的工作介质指定为理想气体, 会使 Carnot 机效率公式的推导变得简便, 因为这样就可以利用热力学第一定律中的理想气体热力学过程导出这个公式。但是, 从历史的角度看, 这是不可能的, 这是因为在 1824 年理想气体状态方程还不完善, 热力学第一定律也还没有建成, Carnot 不可能用这种方法来推导, 即使是 Carnot 在世的年代(1796—1832 年)也没有出现这个公式(杨基芳等, 1983)。

这个公式的建立应归功于 Kelvin(冯端等, 2005)。首先, 他坚信 Carnot 定理是正确的。1848 年, 他根据这条定理得出, Carnot 机的效率仅与两个热源的温度有关, 而与工作介质的性质及所吸收的热量和所做的功的多少无关。据此, 他提出了一个热力学温标, 导出关系式

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-4)$$

式中, T_1 和 T_2 分别为高温和低温热源的热力学温度。

于是, 将式(1-4)代入热机效率的定义式(1-2), 并注意到热机吸热 Q 取正号, 放热 Q 取负号, 便可得 Carnot 机效率的公式(1-1)。这样导得的式(1-1)不再拘泥于理想气体, 而是适用于所有工作介质。

后来, Clausius 更将 Carnot 定理表示为

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1-5)$$

给 Carnot 的工作画上了圆满的句号。

但是从教学的角度看, 目前绝大部分物理化学教材都不介绍温标, 且常将理想气体温标混同热力学温标, 故 Carnot 机效率公式的推导都是借助于工作介质为理想气体的 Carnot 循环。但应指出, 这有一个重要的前提, 就是必须证明 Carnot 定理。因为这个定理指出, Carnot 机效率仅是两个热源温度的函数, 而与工作介质无关, 所以对于任何工作介质, 导得的 Carnot 机效率公式都应一样。既然如此, 用理想气体作为工作介质最为简便, 因为它有最简单的状态方程。利用这个方法不难证明热力学温标与理想气体温标的温度值相等(Klotz I M et al, 1981)。

1.3 结论

综上所述, 本专题的结论是:

(1) 在 Carnot 循环的定义中, 不应指定工作介质。Carnot 所提出的理想化热机, 不

是指工作介质为理想气体的热机,而是像恩格斯所说的“他撇开了对主要过程无关紧要的次要情况,而构造了一部理想的蒸汽机,这部机器就像几何学上的线和面一样是决不能制造出来的。但是它按照自己的方式起了像这些数学抽象所起的同样的作用,它表现纯粹的、独立的、真正的过程。”

(2) 热力学第二定律的关键内容是 Carnot 定理。Clausius 和 Kelvin 正是在纠正 Carnot 对这一定理的证明方法时提出了热力学第二定律的两个经典说法。因此,教材在叙述热力学第二定律时,最好将 Carnot 定理放在 Carnot 机效率公式导出之前介绍,这样可避免出现上述逻辑问题。

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.
- 倪鼎夫,张家龙,刘培育. 1984. 逻辑入门. 北京:人民出版社.
- 寿望斗. 逻辑与数学教学. 1979. 北京:科学出版社.
- 王竹溪. 1964. 热力学简程. 北京:人民教育出版社.
- 杨基芳,黄高年. 1983. 物理学发展简史. 北京:知识出版社.
- Klotz I M, Rosenberg R M. 1981. 化学热力学. 鲍银堂,苏金华译. 北京:人民教育出版社.
- Spsski B I, Sarangov Ts S. 1970. Soviet Physics Uspekhi, 12(5):684.

2 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。从历史的观点,这两条定律是与热机密切相关的,它们建立于 19 世纪中叶,是英国工业革命的产物。由于热机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,本专题便以此为题展开讨论热力学的这两条定律。

2.1 热力学第一定律与循环

远在热力学第一定律建立之前,人们基于对日益增长的动力的需求,自然产生了一种希望,试图制造出不必消耗能量便能做功的机器,这种既要马儿跑,又要马儿不吃草的机器,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”送往法国科学院审批,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受理这类机器。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、英国物理学家 Joule、德国生理学家 Helmholtz 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;也曾将水在加压下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;他也曾用抹香鲸油或汞来代替水做实验。但所得结果相差无几,在常压下,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 2-1 是一个盛水的绝热容器,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正比的,即

$$W = jQ \quad (2-1)$$

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,若它们的单位均为焦耳,则 $j=1$ 。

现若不让水温升高,系统便必须向环境放出相应

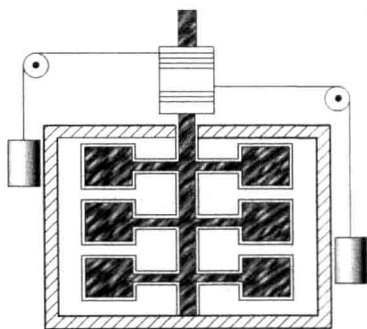


图 2-1 Joule 热功当量实验

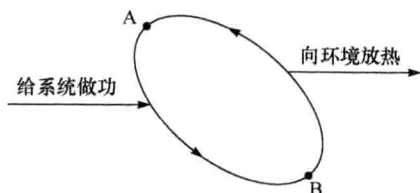


图 2-2 Joule 实验的循环

的热量,于是,构成了如图 2-2 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(2-1)可表示为

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

式中, $\oint$ 为循环积分。式(2-2)也可表示为

$$\oint (dW + dQ) = 0 \quad (2-3)$$

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

$$dU = dW + dQ \quad (2-4)$$

并称 U 为系统的热力学能,则式(2-3)变为

$$\oint dU = 0 \quad (2-5)$$

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,而且也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(2-4),可得系统热力学能的改变为

$$\int_A^B dU = \int_A^B (dW + dQ) = W + Q \quad (2-6)$$

由于热力学能是状态函数,其值仅取决于初、终状态,而与途径无关

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U \quad (2-7)$$

故式(2-6)也可表示为

$$\Delta U = W + Q \quad (2-8)$$

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。由于热机的运转是周而复始的,将式(2-4)两边进行循环积分,使得

$$\oint dU = \oint (dW + dQ) = 0 \quad (2-9)$$

所以

$$Q = -W \quad (2-10)$$

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 2-2 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。

2.2 热力学第二定律与循环

自从 18 世纪英国人 Watt 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,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。

法国年轻的工程师 Carnot 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下列四步: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,热机做功与水力机十分相似。它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、热损失越小,效率就越高,而与工作介质无关,因为热机做功是依靠“热质”的流动。这就是 Carnot 定理,它可以表述如下: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,这个问题才引起了两位物理学家的注意,一位是德国物理学家 Clausius,另一位是英国物理学家 Kelvin。他们都坚信 Carnot 定理是正确的,但 Carnot 的证明方法是错误的。他们都意识到若要证明这条定理,必须有一条新的定律,这就是热力学第二定律的 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,导得关系式

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{或} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (2-11)$$

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(2-11)可表示为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2-12)$$

由于热机的效率可表示为

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (2-13)$$

故将式(2-12)代入式(2-13),可得到可逆机(Carnot 机)的效率为

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2-14)$$

式(2-14)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

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2-15)$$

式中,等号为可逆机,不等号为不可逆机。式(2-15)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(2-13)和式(2-15)可以得到,任意热机遵守如下关系式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2-16)$$

式(2-16)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

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2-17)$$

式(2-17)也可认为是热力学第二定律的数学表述式。因为它意味着下式所示的循环是不可能的

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0 \quad (2-18)$$

式(2-18)能简洁地表达热力学第二定律的两种典型的说法。

如果有一种热机,在其周而复始的运作中,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,而不引起其他变化,如图 2-3 所示。

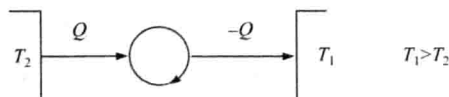


图 2-3

那么,工作介质热温商的循环积分是

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad (2-19)$$

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,在它周而复始地运作下,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,而不引起其他变化,如图 2-4 所示。

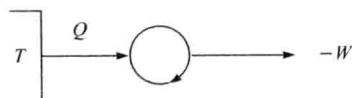


图 2-4

那么,工作介质热温商的循环积分为

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} > 0 \quad (2-20)$$

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,使之完全转变成功的机器,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。

2.3 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(2-17)。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

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_R}{T} \quad (2-21)$$

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: $A \rightarrow B$ 是不可逆过程, $B \rightarrow A$ 为可逆过程,如图 2-5 所示。

由式(2-17)不难证明

$$\Delta S > \int_A^B \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \quad \text{或} \quad dS > \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \quad (2-22)$$

式中, $T_{\text{环}}$ 为环境温度。将式(2-22)与式(2-21)合并,得

$$dS - \frac{dQ}{T_{\text{环}}} \geq 0 \quad (2-23)$$

式(2-23)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(2-23)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(2-23)也可表示为

$$dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} \geq 0 \quad (2-24)$$

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(2-23)或式(2-24)可得

$$dS \geq 0 \quad (2-25)$$

即系统不做非体积功时,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。

在实用上,由于常遇到的是恒温过程,或者恒温恒容,或者恒温恒压,更多用的是另外两种判据,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(2-4)代入式(2-23),可得

$$\begin{aligned} TdS - dU + dW &\geq 0 \\ d(U - TS) &\leq dW \end{aligned} \quad (2-26)$$

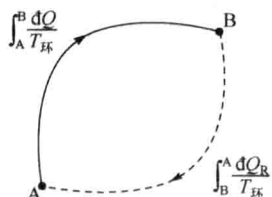


图 2-5 不可逆循环