

大学化学 I

熵及熵增原理

自发过程

无需外界干涉即可发生的过程，称为自发过程。如水往低处流；热自动从高温物体向低温物体传递；气体自发由高压区向低压区扩散等现象。

自发过程的特点

- 有明确的方向：
单向地从非平衡态向平衡态方向变化。
水的流动：



- 自发过程进行的限度是一定条件下的平衡态
- 自发过程只要设计合理便可对外做功。



例如下列反应



设计成原电池，可做电功。



自发过程的判据

过 程	判 据	限 度
热的传递	$T_2 < T_1$ $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$	$\Delta T = 0$
水的流动	$h_2 < h_1$ $\Delta h = h_2 - h_1 < 0$	$\Delta h = 0$

熵 (entropy)

熵是体系混乱度的量度，用“**S**”表示。

而“ **Ω** ”代表体系的混乱度。 **$S = k \ln \Omega$**

熵的性质

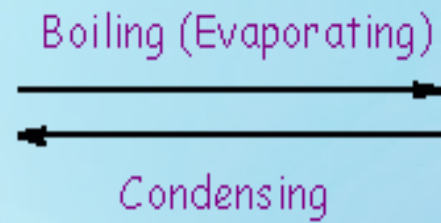
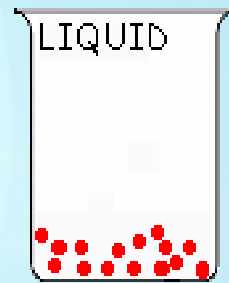
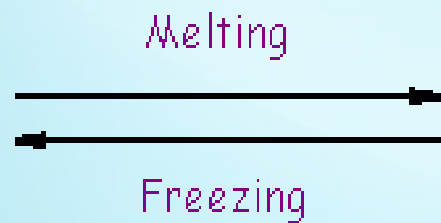
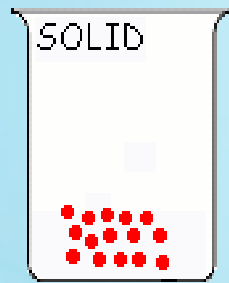
- 熵是体系的状态函数 $\Delta S = S_2 - S_1$
- 熵是体系的容量性质，具有加和性。
- 熵与物质的聚集态、温度有关。

同一物质，聚集态不同、温度不同，熵不同

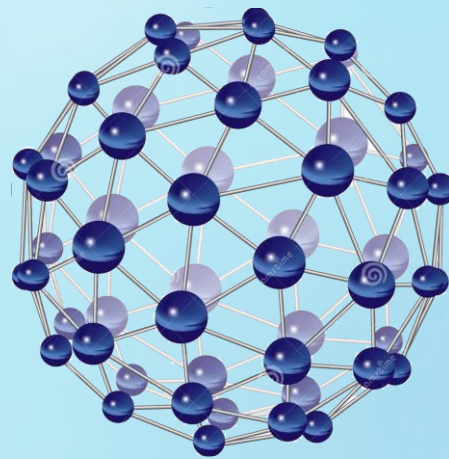
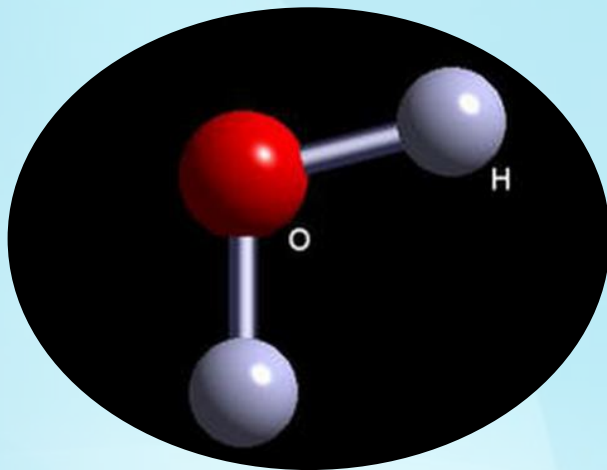
对一定量的某物质而言

$$S(g) > S(l) > S(s)$$

$$S(\text{高温}) > S(\text{低温})$$



- 不同物质，分子结构越复杂，熵值越大。



$$S(\text{复杂分子}) > S(\text{简单分子})$$

热力学第三定律

绝对零度 ($T=0\text{K}$) 时, 纯物质的完整晶体的熵等于零。

记为: $S_0 = 0$

将1mol物质某纯物质完整晶体从0K \rightarrow TK, 则该过程的熵

$$\Delta S = S_m(T) - S_0$$

$$\because S_0 = 0$$

$$\therefore \Delta S = S_m(T)$$

$S_m(T)$ 称为该物质的**摩尔规定熵**, 单位: $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。

标准摩尔规定熵 (标准熵)

在热力学标准状态下，某物质的摩尔规定熵叫做该物质的**标准摩尔规定熵**，简称**标准熵**。

符号： $S_m^\theta(T)$

单位： $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

化学反应的标准摩尔熵变

在热力学标准状态下，发生1mol化学反应的标准摩尔熵变叫做**化学反应的标准摩尔熵变**。

符号： $\Delta_r S_m^\theta$

单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

298.15K，记为 $\Delta_r S_m^\theta (298.15\text{K})$

$$\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum \{S_m^\theta(298.15\text{K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{S_m^\theta(298.15\text{K})\}_{\text{反应物}}$$

物

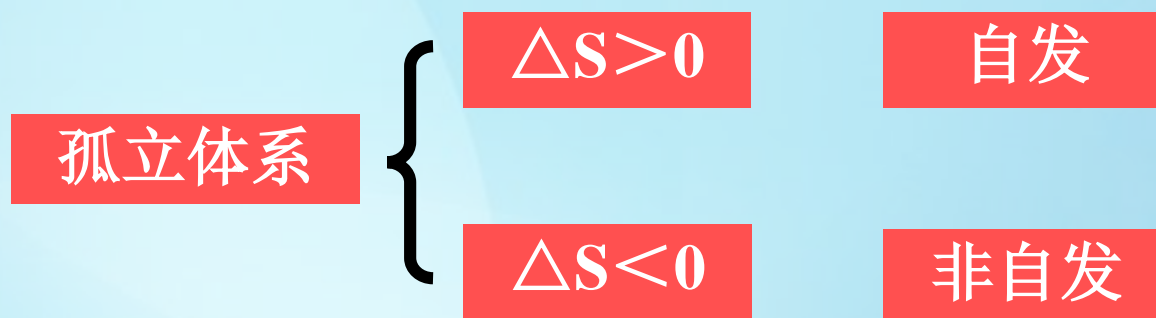
对于化学反应 $aA + cC = dD + gG$

$$\Delta_r S_m^\theta = \{gS_m^\theta(G) + dS_m^\theta(D)\} - \{aS_m^\theta(A) + cS_m^\theta(C)\}$$

或 $\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) = \sum \nu_B S_m^\theta(B, 298.15\text{K})$

熵增原理

在孤立体系中自发过程总是朝着体系混乱度增加，即熵增的方向进行。



化学反应不是孤立体系，故 $\Delta S > 0$ 不能作为化学反应自发性的判据。

小结

- 1.熵是体系混乱度的量度，是体系的状态函数；
- 2.关于熵有 S 、 ΔS 、 S_0 、 $S_m(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $S_m^\theta(T)$ ；
- 3.绝对零度（ $T=0K$ ）时，纯物质的完整晶体的熵等于零（热力学第三定律）；
4. $\Delta_r S_m^\theta(298.15K) = \sum \nu_B S_m^\theta(B, 298.15K)$
5. $\Delta S > 0$ 不是化学反应方向的判据。