

热力学第二定律中“方向性”释义

张恩仁*

扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002

摘要: 深入探讨了热力学第二定律中“方向性”的科学内涵, 揭示了其蕴含的两重不同涵义: 自发变化的单向性与状态变化的双向性。结合封闭系统与环境相互作用的分析框架, 阐述了第二定律所揭示的自发变化单向性, 以及系统状态变化在不同条件下(等温、等温等容、等温等压)所展现的双向性特征。全面分析了系统状态正反方向变化的路径特征。最后, 结合实例应用, 展示了热力学定律在指导理解实际变化过程中的重要作用, 相关分析结果为物理化学教学提供了参考。

关键词: 第二定律; 状态变化; 变化方向; 自发; 路径特征

中图分类号: G64; O6

An Interpretation of “Directionality” in the Second Law of Thermodynamics

Enren Zhang *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu Province, China.

Abstract: The study explores the scientific meaning of “directionality” in the Second Law of Thermodynamics, revealing two distinct interpretations: the unidirectionality of spontaneous changes and the bidirectionality of state changes. Through an analytical framework of the interactions between a closed system and its surrounding, the study elucidates the spontaneous changes’ unidirectionality as defined by the Second Law. Additionally, it highlights the bidirectional characteristics of state changes under different conditions (isothermal, isothermal-isochoric, isothermal-isobaric). A comprehensive analysis of the path characteristics of state changes in both forward and reverse directions is provided. Finally, practical examples demonstrates the essential role of thermodynamic laws in guiding the understanding of actual change processes, with the analysis serving as a reference for physical chemistry education.

Key Words: The Second Law; State change; Direction of change; Spontaneity; Path characteristics

热力学第二定律揭示出宏观变化具有方向和限度, 对于指导人们认识、理解和判断纷繁复杂的自发变化方向具有重要意义, 是物理化学课程学习的重点。但是, 方向性的具体内涵是什么? 常见的物理化学教材对此缺少深入阐述, 语义模糊, 造成了对热力学第二定律理解和运用的困惑。多数物理化学教材在开始介绍热力学第二定律时, 通常借助常见变化实例的不可逆性来呈现变化的方向性^[1-3], 但在应用热力学定律解决相变和化学反应等实际问题时, 关注的重点多是系统具体变化的状态指向。可见, 变化的“方向性”具有不同涵义。全面把握“方向性”涵义是准确理解和正确运用

收稿: 2024-08-11; 录用: 2024-09-20; 网络发表: 2024-12-18

*通讯作者, Email: erzhang@yzu.edu.cn

基金资助: 扬州大学 2022 年卓越本科课程建设(2022ZYKCA-04); 2022 扬州大学教改课题(YZUJX2022-A1)

热力学第二定律的基础。本文结合热力学处理问题的基本思路,对宏观变化“方向性”的科学内涵进行讨论和分析,以期物理化学教学提供参考。

1 平衡与变化

为了处理宏观变化问题,热力学把物质世界划分为两部分,作为研究对象的那部分物质称为系统,其余部分称为环境。据此,自然界复杂的宏观变化都被抽象成系统与环境相互作用过程中的状态变化和与之关联的热功转化。当系统确定,环境也随之确定。与环境可以有能量交换而没有物质交换的系统称为封闭系统,封闭系统是平衡态热力学研究的重点。与环境既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系统。当把封闭系统与其环境共同作为一个整体考虑时,整体就成为所谓“大孤立系统”。封闭系统和大孤立系统概念对于讨论变化的方向性是重要的。在给定的环境条件下,封闭系统的稳定状态是平衡态。处于平衡态A的系统,与环境处于外平衡,系统内部不同区域处于内平衡。只要系统平衡的环境条件不变,封闭系统的平衡状态A就保持不变。如图1所示,当环境条件改变,系统原有的平衡状态A被破坏,系统与环境就通过传热或做功进行能量交换,系统状态随之发生变化,直到在新的环境条件下达到新平衡状态B。若状态B与原状态A重合,系统发生的是一个循环变化。系统在不同状态之间变化时连续经历的全部传热和做功步骤,就构成一条具体变化路径*i*。原则上,系统从同一个状态(A或B)变化到另一个相同的状态(B或A),可以有无数条不同的变化路径,每条具体变化路径*i*都有各自的传热量和做功量。

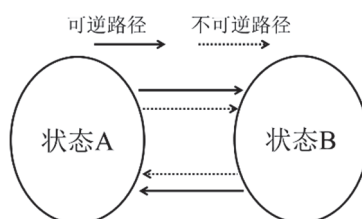


图1 封闭系统状态变化及具体变化路径示意图

受热力学第一定律和第二定律约束,图1中每条变化路径中 Q_i 和 W_i 都必须满足:

$$\Delta U = Q_i + W_i = \sum_{A(B) \rightarrow B(A)} \delta Q_i + \sum_{A(B) \rightarrow B(A)} \delta W_i \quad (1)$$

$$\Delta S \geq \sum_{A(B) \rightarrow B(A)} \frac{\delta Q_i}{T_{\text{环}}} \quad (2)$$

式(1)为热力学第一定律数学表达式,式中符号 ΔU 表示系统的热力学能变。式(2)为热力学第二定律数学表达式,式中符号 ΔS 表示系统熵变。式(2)中,等号“=”对应的*i*是可逆路径,不等号“>”对应的*i*是不可逆路径。式(1)表明,对于给定的两个平衡状态A和B(图1),连接系统两个状态的任意变化路径中,热和功总和都等于系统热力学能的变化量。式(1)表达的深层涵义是传热和做功在能量值方面等价。式(2)表明,如果图1中路径*i*不可逆,相应的“热温商”(路径中的热与环境温度比值)小于系统熵变;如果路径*i*可逆,相应的“热温商”就等于系统熵变,自然界中不存在“热温商”大于系统熵变的变化路径。式(2)的深层涵义是传热和做功在形式方面不等价,其中蕴含着变化的方向性。通过比较一条具体路径的“热温商”与“系统熵变”的关系,根据等号“=”和不等号“>”的成立情况,可以对具体变化路径的可逆/不可逆性进行区分和判断。但所有和“方向性”有关的问题,则只与式(2)中的不等号“>”有关。要真正理解变化“方向性”科学内涵与不等号之间的关系,需要结合系统与环境的相互作用进行讨论和分析。

2 “方向性”涵义的讨论与分析

考察图1中变化路径的方向,不同变化路径的状态指向有正、反两个方向之分(A→B或B→A)。但是,无论路径指向的方向如何,所有变化路径都共同遵守第二定律,它们都满足不等式(2)。这就表明,我们无法根据不等式(2)中不等号“>”对图1中正、反两个方向的变化进行区分。式(2)中的不等号“>”蕴含的变化方向有两重不同涵义,需要进行分别阐释。

2.1 第一重含义——自发变化的单向性

根据热力学处理问题的思路和框架,封闭系统中物质的量是有限且确定的。相对于封闭系统中物质的量,环境中物质的量足够多,环境足够大。因此,无论系统是通过图1中的可逆路径变化,还是通过不可逆路径变化,这个变化对环境来说都是微小变化,即图1的任何变化路径对于环境来说都是可逆路径。因此,无论系统顺着哪种路径(可逆或不可逆)变化,都有环境的熵变:

$$\Delta S_{\text{环}} = - \sum_{\text{A(B)} \rightarrow \text{B(A)}} \frac{\delta Q_i}{T_{\text{环}}} \quad (3)$$

由式(2)和式(3)得大孤立系统熵变:

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \quad (4)$$

式(4)表明,系统无论发生什么样的变化(A→B或B→A),系统和环境的总熵要么不变(可逆变化),要么增大(不可逆变化),不可能出现系统和环境总熵减小的变化结果。可逆路径没有能量耗散,是实际变化路径可无限接近但永远不可重合的理想极限路径。自然界中发生的任何实际变化都是系统沿着不可逆路径进行的变化。因此,任何实际变化导致的结果都是系统和环境总熵增加。通常把这个结论称为熵增原理。熵增原理表明,无论实际变化路径指向如何,它们都有一个共同方向,就是都在向着系统和环境总熵增加的方向变化。这个由熵增原理(实质是热力学第二定律另一种说法)确定的变化方向指向是单一的,没有与之对应的反方向。对此,常用“时间之箭”将其形象化^[4]。热力学第二定律揭示出来的实际自发变化的单向性,让我们对自然界纷繁复杂的变化过程有了一个统一的科学认知。但是,在解决物理化学中相变和化学反应等具体问题,我们更关注系统本身状态向不同方向变化有什么样的特征。

2.2 第二重含义——状态变化的双向性

由图1可知,若关注系统的状态变化,系统状态正反两个方向(A→B或B→A)都可以发生。从这个层面看,变化的方向是双向的。系统正向变化和反向变化是否具有不同特征?如果有,有何区别?这仍然需要根据式(2)中的不等号“>”进行分析。但是,对于一个给定的封闭系统,式(2)的成立是无条件的。无条件也就意味着无法仅依据式(2)对系统正反方向变化进行特征区分。要考察图1中系统正反两个方向的不同特征,就需要结合具体变化条件,才能进行针对性分析。

等温变化、等温等容变化和等温等压变化是常见变化。结合这些具体变化条件,在为系统引入亥姆霍兹自由能($A = U - TS$)和吉布斯自由能($G = H - TS$)的情况下,可分别得出不同条件下系统状态变化需要遵守的热力学约束关系^[1,2]。

系统发生等温变化,系统亥姆霍兹自由能变(有正负号)小于或等于等温变化路径*i*中总功(有正负号),即:

$$\Delta A_T \leq W_i \quad (5)$$

系统发生等温等容变化,系统亥姆霍兹自由能变(有正负号)小于或等于等温等容变化路径*i*中非体积功(有正负号),即:

$$\Delta A_{T,V} \leq W_{f,i} \quad (6)$$

系统发生等温等压变化,系统吉布斯自由能变(有正负号)小于或等于等温等压变化路径*i*中非体积功(有正负号),即:

$$\Delta G_{T,p} \leq W_{f,i} \quad (7)$$

鉴于等温等压条件对于讨论化学反应问题具有更普遍意义,下面主要结合式(7),阐释图1中系统状态正反不同方向变化的热力学特征。

式(7)描述了图1中系统在等温等压条件下,无论正向(A→B)还是反向(B→A)变化都遵循的热力学法则。等号适用于可逆路径,不等号适用于不可逆路径。式(7)中不等号源于热力学第二定律的数学表达式(2),式(7)是式(2)在等温等压条件下的等价式。与式(2)相同,仅凭式(7)中的不等号无法区分系统状态变化的不同方向。但是,仍然需要根据式(7)的约束关系分析系统正向变化和反向变化是否具有不同特征。

考察式(7)不等号两边物理量含义。式(7)左边 ΔG 是系统状态函数变化量(有正负号),和变化路径无关。在系统发生图1所示的状态变化后,系统两状态的 ΔG 有大于零、小于零和等于零三种情况。 ΔG 大于零和小于零分别对应着系统向 G 增大方向和减小方向变化。式(7)右边 $W_{f,i}$ 是变化路径 i 中的非体积功(有正负号),是过程量。针对不同变化路径, $W_{f,i}$ 数值也有大于零、小于零和等于零三种情况,分别对应着环境对系统作非体积功、系统对环境作非体积功和不做非体积功的变化情况。式(7)左右两边的物理量虽然彼此独立,但必须遵守式(7)不等式关系。为直观,将满足式(7)的系统变化路径用图2表示。可以看出,等温等压下,若系统状态向 G 减小的方向变化(图2中情况(1)),系统可以通过 $W_{f,i} > 0$ 、 $W_{f,i} = 0$ 和 $W_{f,i} < 0$ 三类路径完成变化。相反,若系统状态向 G 增大的方向变化(图2中情况(3)),则只能通过 $W_{f,i} > 0$ 一类路径实现。

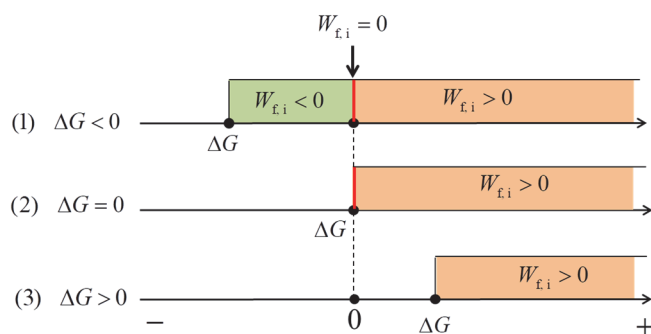


图2 系统发生等温等压变化的路径特征

系统在等温和等温等容条件下发生变化的情况,需要分别根据式(5)和式(6)进行分析,但与上述对等温等压条件下式(7)的分析类似,不再赘述。总结一下,当关注系统状态变化层面的方向问题时,变化是正反双向的,正反不同方向差异性需要依靠相应的变化路径特征才能区分,即正反不同方向的变化对是否需要环境做功的要求不同。

3 应用拓展

从不同层面阐释第二定律蕴含的变化方向涵义,不仅有助于消除物理化学教材中关于方向性表述的模糊性,而且可以加深对系统变化热力学特征的理解,并强化热力学定律对实际变化过程的理论指导作用。下面将结合实例,阐述热力学定律对理解实际变化过程的指导意义,弥补物理化学教材中的某些不足。主要结合图2中等温等压变化情况进行讨论。

3.1 $\Delta G < 0$ 变化

图2显示,系统在等温等压下向 G 减小方向变化,可以通过图2情况(1)中 $W_{f,i} < 0$ 、 $W_{f,i} = 0$ 和 $W_{f,i} > 0$ 三类不同变化路径完成变化。

为说明问题,我们考虑串联电池组中某一节电池的变化情况。如图3所示,我们将图3A串联电池组的右边电池确定为系统,其余部分,包括左边电池、导线、外电路负载和空气等,则构成系统的

环境。系统电池在等温等压下发生从反应物到产物的状态变化($\Delta G < 0$)，不同做功情况的变化路径对应的就是系统不同极化水平的工作状况。图3B是图3A中系统电池阳极和阴极极化曲线示意图。当电路中电流低于系统电池的短路电流，系统电池输出电压为正，表示系统电池对环境做非体积功(电功)，系统相应的变化路径就是图2情况(1)中 $W_{f,i} < 0$ 的那些路径。当电路中电流升高到系统电池的短路电流，系统输出电压为0，系统就是在通过图2情况(1)中 $W_{f,i} = 0$ 的路径向 $\Delta G < 0$ 的方向变化。 $W_{f,i} = 0$ 这样的路径形式上是电化学反应路径，但由于电功为0，这种短路情况下的变化方式与单纯不作电功的化学反应方式相当。如图3A，系统电池是串联在电池组中的一节电池，流过系统电池的电流可能会大于其短路电流，使得系统电池的阳极和阴极因过度极化而发生极性反转。系统电池极性反转，其输出电压小于零(即图3B中 $E < 0$)。当系统电池极性反转后，系统电池的热力学状态在向 $\Delta G < 0$ 的方向变化，输出电压反而是负值，相应变化路径是环境对系统作电功，也就是图2情况(1)中 $W_{f,i} > 0$ 的情况。在单节化学电池对负载供电工作的情况下，流过电池系统的最大电流是短路电流，电池不会在超出其短路电流的情况下工作，不会发生极性反转的情况。极性反转现象多发生在串联电池组中那些电极动力学性能较差的电池中^[5,6]。

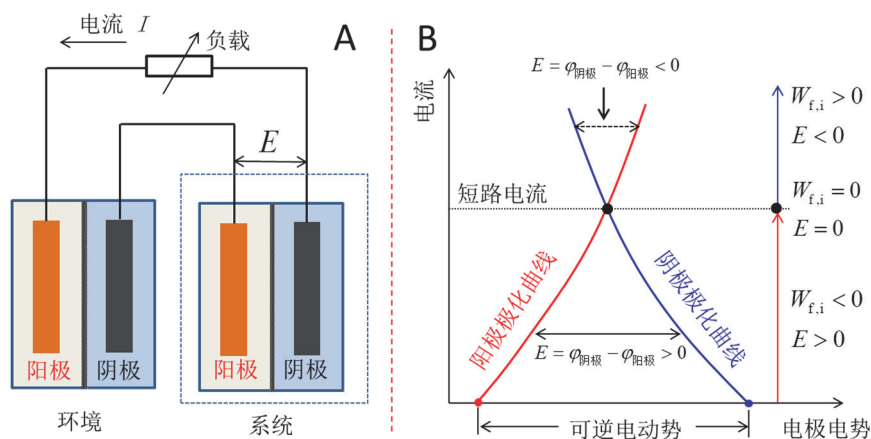


图3 (A) 等温等压工作的串联电池组; (B) 系统电池状态变化的三种不同路径($W_{f,i} < 0$ 、 $W_{f,i} = 0$ 和 $W_{f,i} > 0$)

对于等温等压下 $\Delta G < 0$ 的反应，既可以通过在原电池中反应(即通过图2情况(1)中 $W_{f,i} < 0$ 路径进行)，也可以通过单纯化学反应方式完成反应(即通过图2情况(1)中 $W_{f,i} = 0$ 路径进行)，多数物理化学教材对这两种情况都有强调。但是，对于等温等压下 $\Delta G < 0$ 的反应实际也可以通过图2情况(1)中 $W_{f,i} > 0$ 的路径完成反应的情况，则很少有说明。这常常让学生误以为，等温等压下 $\Delta G < 0$ 的反应不存在环境对系统作非体积功的反应方式，产生错误认识。

3.2 $\Delta G = 0$ 变化

由图2可知，在等温等压下，系统发生 $\Delta G = 0$ 的状态变化，仅只能通过图2情况(2)中 $W_{f,i} = 0$ 或 $W_{f,i} > 0$ 的路径来实现。其中， $W_{f,i} = 0$ 的路径是可逆路径。如果不作非体积功，要使系统在等温等压条件下完成 $\Delta G = 0$ 的变化，理论上只能通过 $W_{f,i} = 0$ 的可逆路径完成，但现实中，这样的路径并不存在。

物理化学教材中，常讨论的一个例子是，在1 atm (1 atm = 101.325 kPa), 100 °C条件下水的可逆液-气相变，这是一个等温等压下 $\Delta G = 0$ 的变化，展示了系统等温等压条件下沿着 $W_{f,i} = 0$ 路径发生 $\Delta G = 0$ 变化的具体情况。但这个可逆变化在现实中并不存在。

现实中仅存在不可逆路径，要使系统在等温等压条件下实现 $\Delta G = 0$ 的变化，必须通过环境对系统作非体积功来完成。但是，现实中不作非体积功情况下，水壶中1 atm, 100 °C的水也能沸腾变为1 atm, 100 °C的水蒸气。这里似乎出现理论与实际不符的矛盾情况。一方面，根据图2所示的热力学法则，等温等压且不作非体积功时，系统发生 $\Delta G = 0$ 的变化在现实中不会出现；另一方面，上述1 atm,

100 °C的水沸腾的现象却是现实中常见的变化。学生学习到这里常常产生困惑,这种困惑源于对等温等压条件的误解。这里的“等温等压”指的是变化过程中,系统和环境的温度和压力都彼此相等且保持恒定,而不仅仅是系统内部的温度和压力恒定不变。实际上,水壶中水的沸腾并非在严格的等温等压条件下进行,比如环境(如火焰)和系统(水和水蒸气)的温度并不相等。因此,这一现实变化路径中的条件并不符合图2中 $\Delta G = 0$ 变化的约束条件。理论与现实并不矛盾。

这个例子也说明,在不作非体积功的情况下,系统可以在现实中通过不可逆路径发生温度、压力和吉布斯自由能都保持不变的状态变化,只不过不能通过热力学定义的等温等压路径发生。

3.3 $\Delta G > 0$ 变化

根据图2,等温等压条件下,系统向 $\Delta G > 0$ 方向变化,只能通过环境向系统作非体积功的路径(图2情况(3)中 $W_{\text{f,i}} > 0$)实现这个方向的变化。而且,理论上环境对系统作的非体积功至少要能够弥补系统 G 的增量(可逆路径),现实中可以发生的不可逆路径中,环境对系统作的非体积功值都要大于系统 G 的增量(不可逆路径)。

认识到这一点,对于利用新技术和方法改造自然及实现预期变化具有重要意义。例如,电解水制氢、光解水制氢及电化学转化 CO_2 为有机物等,均是通过环境非体积功驱动系统在等温等压条件下向 $\Delta G > 0$ 方向变化的实例。近年来,新技术的涌现为理解这类热力学变化提供了更多应用实例。系统由混合物向纯净物转变通常为 $\Delta G > 0$ 的变化,在等温等压条件下让系统向这个方向的转变,需开发环境向系统输入非体积功的技术路径。在这方面,电渗析技术的发展值得关注,其在海水淡化^[7]、物质分离纯化、溶液浓缩等方面的应用,以及与其他技术结合开发新型制冷系统^[8],为理解热力学定律与实际应用的关系提供了丰富的前沿实例。

4 结语

热力学第二定律揭示出宏观变化具有方向,但“方向性”科学内涵需要进行深入阐释。第二定律蕴含的变化方向性需从不同层面进行阐释。在系统和环境整体层面上,宏观变化具有自发变化的单向性。在系统状态变化层面,变化具有正反双向性。系统状态正反方向变化的热力学特征需要根据具体路径特征进行区别。在物理化学教学中,应全面分析不同变化的热力学特征,以帮助学生深化对热力学第二定律的理解,进而明确热力学第二定律对认识和控制实际变化过程的指导作用。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 侯文华. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2022.
- [2] 朱志昂, 阮文娟, 郭东升. 物理化学. 北京: 科学出版社, 2023.
- [3] Atkins, P.; Paula, J.; Keeler, J. 物理化学. 第11版. 侯文华, 等译. 北京: 高等教育出版社, 2021: 79–81.
- [4] 申先甲. 首都师范大学学报(自然科学版), 1997, No. 18, 31.
- [5] 张恩仁, 牛俊乐, 刘雷, 刁国旺. 电化学, 2013, 19 (4), 376.
- [6] Fischer, F.; Merino, N.; Sugnaux, M.; Huguenin, G.; Nealson, K. H. *Chem. Eng. J.* 2022, 446, 137334.
- [7] Tian, H.; Zhai, L.; Zhao, M.; Huang, X. *J. Clean. Prod.* 2024, 446, 141324.
- [8] Lilley, D.; Prasher, R. *Science* 2022, 378, 134.