

大学物理(下)

华中科技大学

张智

zzhang@hust.edu.cn



$$\begin{aligned} \text{可逆过程: } S - S_0 &= \int_{x_0}^x \frac{\delta Q}{T} & dS &= \frac{\delta Q}{T} \\ \text{不可逆过程: } S - S_0 &> \int_{x_0}^x \frac{\delta Q}{T} & dS &> \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

在绝热（或孤立）系统中：

$$\delta Q = 0 \left\{ \begin{array}{ll} \text{可逆过程} & \Delta S = 0 \quad S = S_0 \\ \text{不可逆过程} & \Delta S > 0 \quad S > S_0 \end{array} \right.$$

熵增加原理：在孤立（或绝热）系统中，
可逆过程系统的熵变为零，
不可逆过程系统的熵值向着**熵增加的方向**进行。

即：**孤立系统的熵永不减少** $\Delta S \geq 0$

热力学第二定律
的数学表述


◆ 熵是系统的**状态参量**的函数，它的增量**只与状态有关**，而与变化的路径无关。

例. 计算 ν mol 理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设 $V_o \rightarrow 2V_o$)

解：对该过程有 $Q=0$ $A=0$ $\Delta E=0 \rightarrow T_1=T_2$

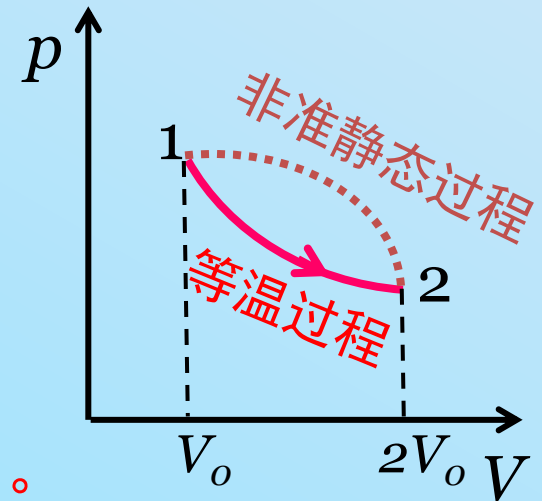
假定经历一等温过程，其熵变：


$$pV = \nu RT$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{pdV}{T}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{2}{1} = \nu R \ln 2 > 0$$



理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加。

例. 将1kg 20°C的水放到100°C的炉上加热后达100°C, 水的比热 $C=4.18\times 10^3\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。求水和炉子的熵变。

解: 设水依次与一系列温度逐渐升高, 彼此相差无限小 dT 的热源接触, 从而逐个吸热 dQ 达到热平衡, 进行可逆加热过程, 最后达100°C。

$$\Delta S_{\text{水}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mCdT}{T} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.01 \times 10^3 \text{ J/K}$$

加热中炉温可视为不变, 设炉子经历一个可逆等温放热过程:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{炉}} &= \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{1}{T} Q_{\text{放}} = -\frac{1}{T} Cm(T_2 - T_1) \\ &= -9.01 \times 10^2 \text{ J/K} \end{aligned}$$

系统总熵变: $\Delta S = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{炉}} = 1.09 \times 10^2 \text{ J/K} > 0$

例. 1kg的水在温度为0 °C，压强为1atm下凝结为冰。试求其熵变(水的凝固热 $\lambda=3.333 \times 10^5 \text{J/kg}$)。

解：此过程是一个**等温等压**过程，而且水和冰在此条件下可平衡共存，因此是一个**可逆过程**。

$$\therefore \Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}$$

实际上系统**放热**，故

$$Q = -m\lambda = -1 \times 3.333 \times 10^5 = -3.333 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-3.333 \times 10^5}{273} = -1220 \text{ J/K}$$

注意：该系统与环境有热交换，**不是一个孤立系统**，系统的熵减少不违反熵增加原理。

对于这个可逆过程，系统与环境构成一个**熵不变的孤立系统**。

例. 500 °C的钢片放入绝热油槽中冷却。油的初温为20°C，钢片的质量为 $m_1=1.302 \times 10^{-1}\text{kg}$ ，比热容为 $c=4.61 \times 10^2\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，油的热容量为 $C=2000\text{J}/\text{K}$ 。求钢片与油组成的系统的熵变。

解： 设达到**热平衡时的温度为 T**

钢片放出的热量等于油吸收的热量，所以

$$m_1 c (T_1 - T) = C (T - T_2) \rightarrow T = 307\text{K}$$

钢片和油的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{钢}}}{T_{\text{钢}}} = \int_{T_1}^{T_2} m_1 c \frac{dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -55.4\text{J/K}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{油}}}{T_{\text{油}}} = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T}{T_2} = 93.0\text{J/K}$$

系统总熵变为： $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 37.6\text{J/K}$

问题：

若油槽很大，油量很多，结果又如何？


此时，可将油槽和油视为一个很大的恒温热源，钢片的放入对油温的改变可忽略。

$$T = T_2 = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$$

对钢片： $\Delta S_1 = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -58.2\text{J/K}$

对油： $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-m_1 c (T - T_1)}{T_2} = 98.3\text{J/K}$

系统总熵变为：


$$\Delta S = 37.6\text{J/K}$$

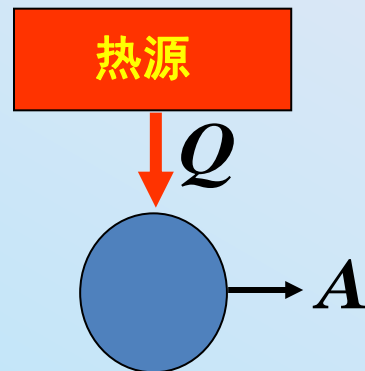
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 40.1\text{J/K}$$

结果不同

例：试用熵增原理证明单热源热机不可能存在。

证：反证法。

设存在单热源热机，取热源和热机的工作物质为研究对象——绝热系统。



设整个绝热系统熵变为 ΔS

热源熵变为 ΔS_1

工作物质熵变为 ΔS_2

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$$

工作物质初末态相同，熵不变 $\Delta S_2 = 0$ ；

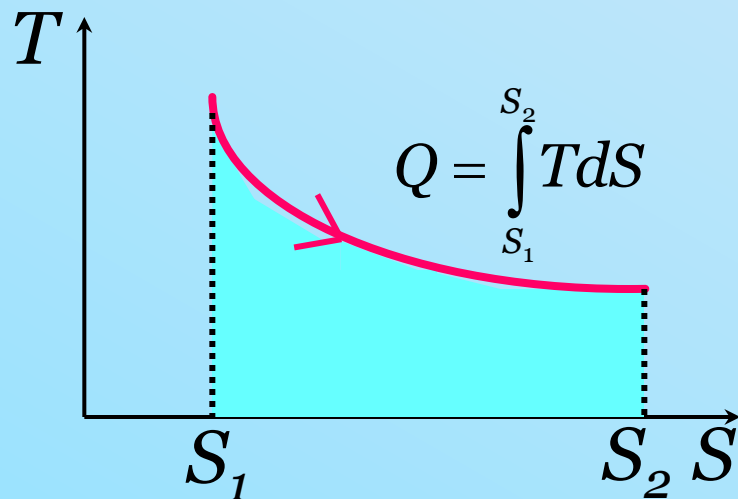
热源放出热量（ dQ 为负）

$$\Delta S = \Delta S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

与熵增加原理矛盾，因而假设的单热源热机是不可能存在的。

5. 温熵图

熵是状态量， 又 $dQ = TdS$,

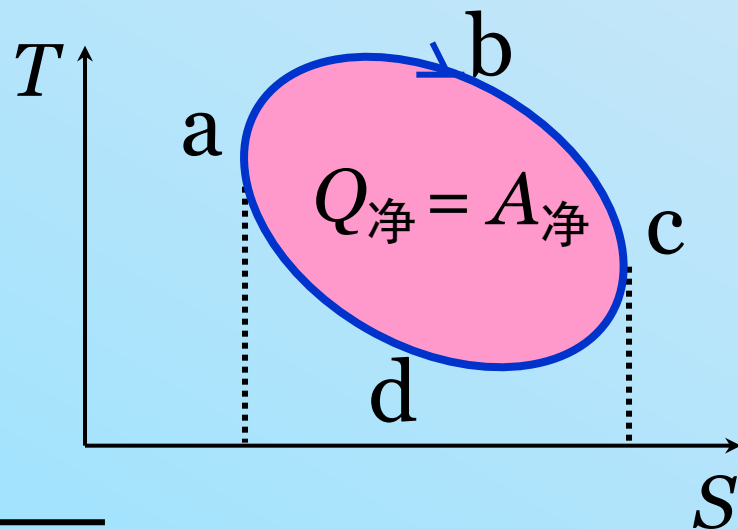


T - S 图上曲线下面积为：
1-2过程中系统吸收的热量。

对热机循环： $A_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2|$

热机效率： $\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1}$

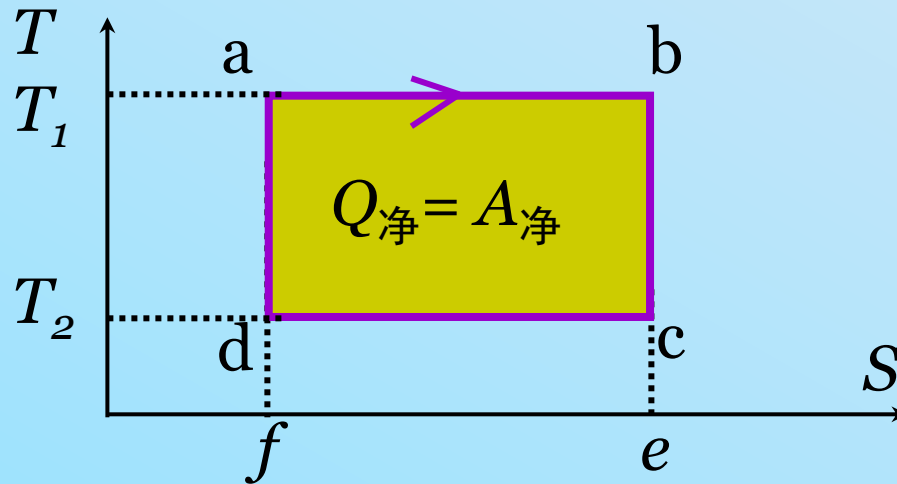
$$= \frac{\text{闭合曲线内的面积}}{\text{曲线abc下的面积}}$$



可逆卡诺循环热机：

$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{\text{矩形}abcd\text{的面积}}{\text{矩形}abef\text{的面积}}$$



$$\text{矩形}abef\text{的面积} = \int TdS = Q_1$$

$$\text{矩形}cdfe\text{的面积} = |Q_2|$$

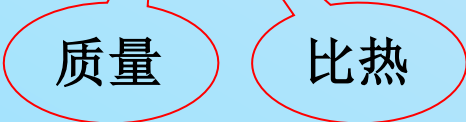
自然宏观过程的熵增量

1) 功→热

焦耳实验:

重物下落做功, 转化为水的内能, 水温从 T_1 升高到 T_2 。

设计一等压(或等容)可逆升温过程连接初末态, 则

$$\Delta S_{\text{水}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$$


质量 比热

因重物下落是机械运动, 熵不变。

水的熵变就是重物和水组成的孤立系统的熵变。

故, 在功转换为热的过程中, 此孤立系统的熵增加。

2) 热传导

该系统由于传热 dQ 引起的熵变是多少？

dQ 很小，对 A 、 B 温度的影响可忽略不计。

于是，可设 A 、 B 各经历了一个可逆的等温过程。

$$A: \quad dS_A = -\frac{|dQ|}{T_A}$$

$$B: \quad dS_B = \frac{|dQ|}{T_B}$$


$$dS_{\text{总}} = dS_A + dS_B = |dQ| \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$$

故，有限温差的热传导过程熵增加。

孤立系统

$$T_A > T_B$$

3) 气体的自由膨胀


$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

即：气体的自由膨胀过程熵增加。

一切与热现象有关的自然宏观过程都是向熵增加的方向进行。

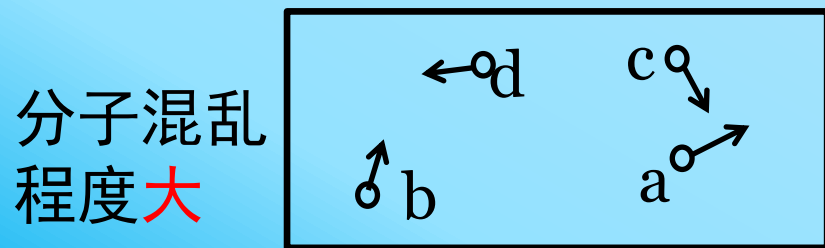
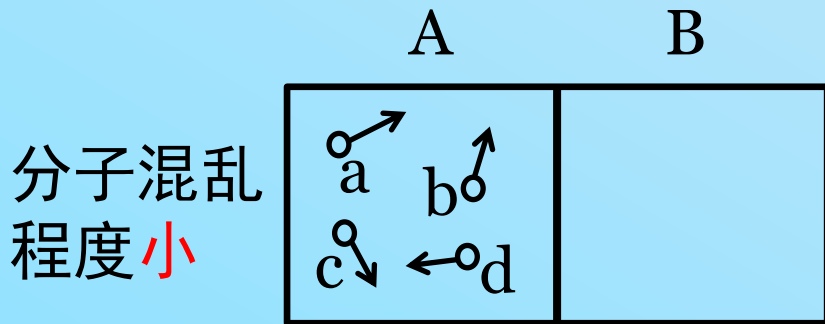
第7节 玻尔兹曼熵

热力学第二定律是对自然界中宏观自发过程不可逆性的概括。它能够从微观角度得到统计意义上的解释。

怎样**定量地**描写状态的无序性和过程的方向性？

● 以气体自由膨胀为例：来说明宏观过程不可逆性的**微观本质**。

□ 为简单计，分析由4个分子 a, b, c, d 组成的系统的自由膨胀：



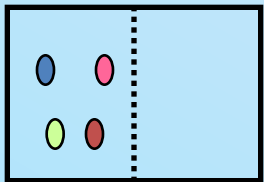
将隔板拉开后，
只表示A，B中各有多少个分子
----称为**宏观状态**

表示出A，B中各是哪些分子
(分子的微观分布)
----称为**微观状态**

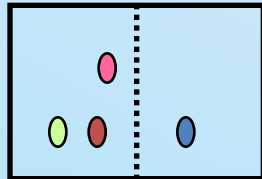
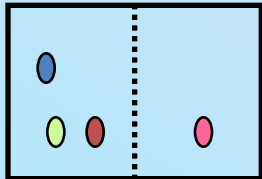
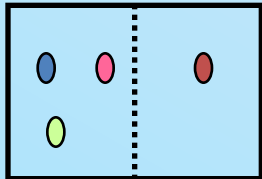
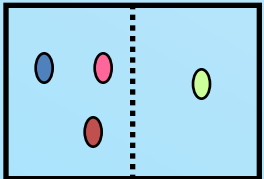
$2^4=16$ 种微观状态

几种宏观状态？

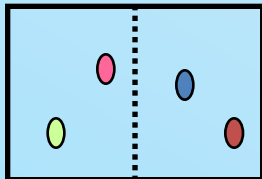
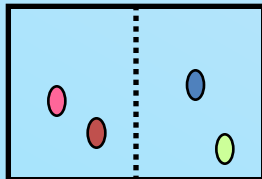
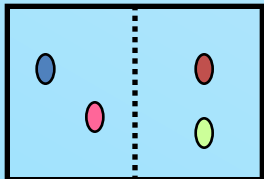
5种宏观状态



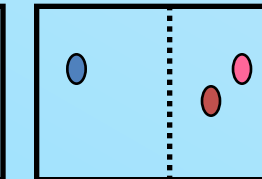
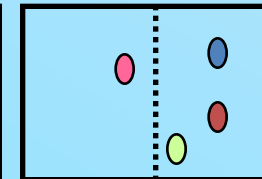
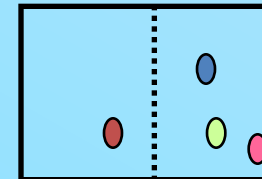
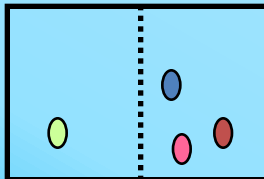
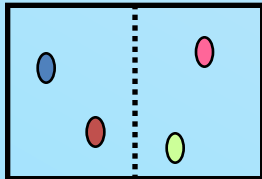
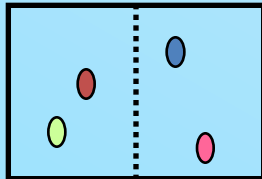
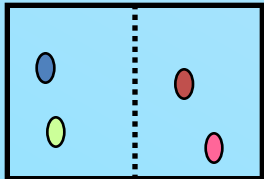
左4，右0，微观状态数 1



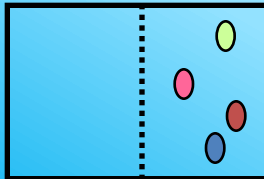
左3，右1，
微观状态数 4



左2，右2，微观状态数 6



左1，右3，
微观状态数 4



左0，右4，微观状态数 1

左 边	右边	微 观 状态数	宏 观 状态数	概率	4个分子系统的自由膨胀	
<i>abcd</i>	0	1	1	1/16	微观状态数:4个分子在 两边所有可能分布数。	
<i>abc</i>	<i>d</i>	4	1	4/16		宏观状态数:只问左边几 个分子右边几个分子，不 问哪个分子在哪边。
<i>abd</i>	<i>c</i>					
<i>acd</i>	<i>b</i>					
<i>bcd</i>	<i>a</i>					
<i>ab</i>	<i>cd</i>	6	1		等概率假设:对孤立系统， 所有微观态是等概率的。 左表每个微观态出现的 概率是相等的，为1/16。	
<i>ac</i>	<i>bd</i>			6/16		
<i>ad</i>	<i>bc</i>					
<i>bc</i>	<i>ad</i>					
<i>bd</i>	<i>ac</i>					
<i>cd</i>	<i>ab</i>		左表5种宏观态，每种宏 观态所包含的微观态数都 不相等，概率大的状态出 现的可能性大，概率为 6/16的宏观态概率最大。			
<i>a</i>	<i>bcd</i>	4		1	4/16	
<i>b</i>	<i>acd</i>					
<i>c</i>	<i>abd</i>					
<i>d</i>	<i>abc</i>					
0	<i>abcd</i>	1	1	1/16		

从表中可看出，“分子全部退回到一边”的宏观态包含的微观态数与其它宏观态相比是最少的（仅为1）。

四个分子全部退回到一边的可能性是存在的，概率是 $1/2^4$ ，但比4个分子分布在两边的概率小得多。

推广到有 N 个分子的情况： N 个分子在左右两部分的分布共有 2^N 种可能的、概率均等的**微观状态**。其中，全部分子都退回到一边的宏观状态却仅包含了一个可能的微观状态，其概率为 $1/2^N$ 。对于充分大的分子数 N ，这个概率是如此之小，以致于事实上不可能发生。而“ N 个分子基本上是**均匀分布**”的宏观状态却包含了 2^N 个可能的微观状态中的绝大多数。

所以，气体自由膨胀的不可逆性，实际上是反映了这个系统内部所发生的过程总是由包含**微观态数少（概率小）**的宏观状态向包含**微观态数多（概率大）**的宏观状态进行。而相反的过程是不可能自动实现的。

微观态数少(概率小)
的宏观状态

自发演化过程
孤立的 thermodynamic 系统

微观态数多(概率大)
的宏观状态

◆ **热力学概率 Ω** : 某宏观态相对应的**微观态数目**。

热力学概率小

自发演化过程
孤立的 thermodynamic 系统

热力学概率大

■ 这从微观角度给出了**热力学第二定律的统计意义**。

➤ 孤立系统演化中的**热力学概率增加**的事实与孤立系统的**熵增加原理**是一致的。这表明，热力学概率与熵有直接的函数关系。

□ 由概率论知，两个独立系统的**概率的乘积**给出了总系统的联合概率，而两个独立系统的**熵的和**给出了总系统的熵。
因此，热力学概率与熵之间的函数关系必须满足这个性质。
玻尔兹曼最先找到这种合理的函数关系：

$$S = k \ln \Omega$$

k : 玻耳兹曼常数

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

熵的微观意义



一切与热现象有关的自然宏观过程都是向**熵增加**的方向进行。



一切与热现象有关的自然宏观过程都是沿着使系统的**无序性增大**的方向进行。

比较可知：**熵越大，系统的无序性越大。**

熵的微观意义：

“熵是系统无序程度的量度”

克劳修斯熵与玻尔兹曼熵的等效性

- 以气体自由膨胀为例

克劳修斯熵

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

玻尔兹曼熵

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

+

热力学概率 Ω -微观态数目

第8节 与熵增加原理有关的几个问题

1. 时间箭头

在力学中，时间是一种独立存在且均匀流逝着的东西，并将它作为描述物体运动的一个参量。相对论虽揭示了时空的相对性和统一性，以及时空与物质运动的关系，但依旧没有触及时间的本质。力学规律具有时间反演对称性，即从力学规律看，过去和未来并无区别。

黄河之水天上来，奔流到海不复回。 ---- 自然现象

君不见高堂明镜悲白发，朝如青丝暮成雪。 ---- 生命

欲死灰之复燃，艰乎为力。 ---- 化学反应

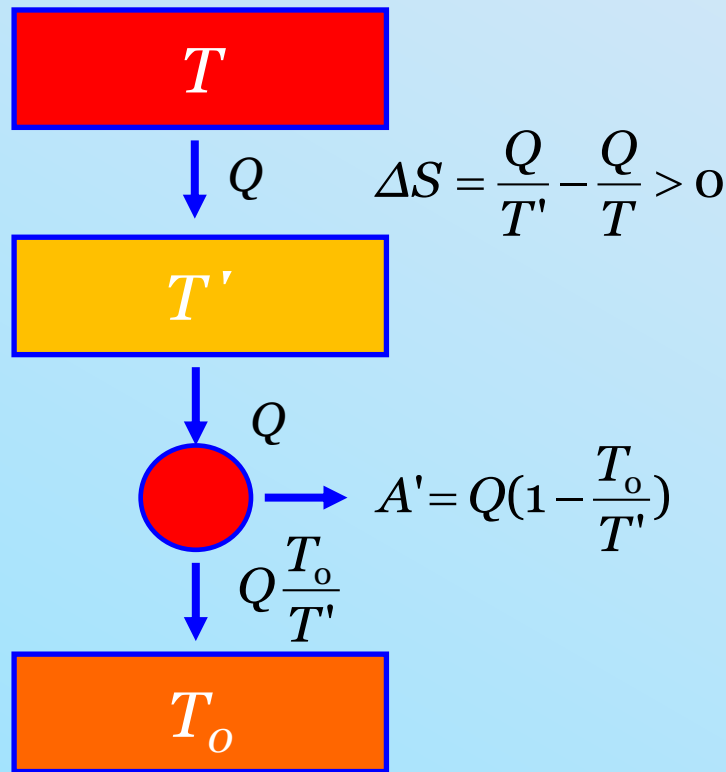
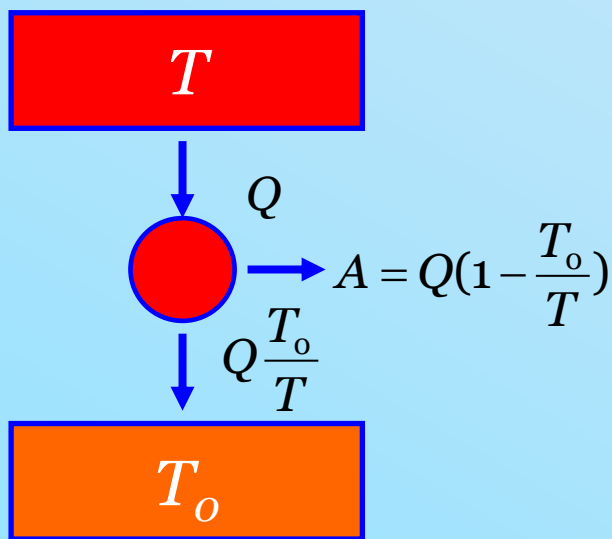
由于一切宏观运动都伴随着热现象，一切实际过程都不可逆地向着熵增大的方向进行。熵的增大（无序度增大）给出了一个不可逆过程中的时间箭头，将过去和未来区分开。熵成为自发过程演变的指示器——时间之矢。

教学录像

《熵》

2. 能量退化

力学认为，能量是做功的本领。机械能、电磁能这些有序的能量是能够完全转化为功的。但一个系统的内能是无序能量，也称为热能。根据**热力学第二定律**，热能不能完全全部转化为功。可见，从做功的角度来看，**能量的品质**有高有低。



熵增加意味着**能量的品质**降低，
意味着能量的分散和退降！

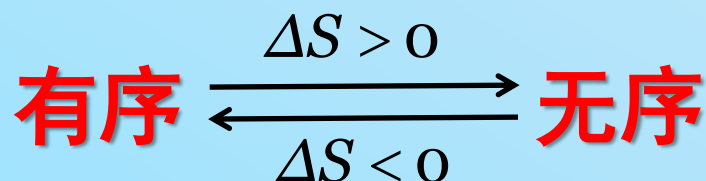
随着熵的增加，虽然能量保持不变，但越来越多地不能被用来做功。

3. 有序与无序

孤立系统内所发生的过程的方向就是**熵增加的方向**，而熵又是系统内分子运动**无序程度的度量**。因此在孤立系统内所发生的自发过程中，分子运动总是从**有序**转变为**无序**。

是否有可能使一个系统中分子的运动从**无序**变为**有序**呢？这是可能的。这样的系统必须是**非孤立的**，能够得到**外界的帮助**。

可以说，在自然界中从无序到有序转变的现象与从有序到无序转化的现象一样，同样普遍地存在。



生物体是高度有序的，通过呼吸、进食、排泄等活动，不断与周围环境交换物质与能量，以保持生命体的**高度有序**。

薛定谔曾这样描述生命的热力学过程：“一个生命有机体……要摆脱死亡，唯一的办法就是从环境里不断吸收**负熵**，负熵是十分积极的东西，有机体就是依赖负熵为生的”。

薛定谔：《生命是什么？》

“生命之所以能存在，就在于从环境中不断得到负熵。”（动物进食=摄入负熵）

负熵在哪里？

“有机体是依赖负熵为生的”

——生命的热力学基础

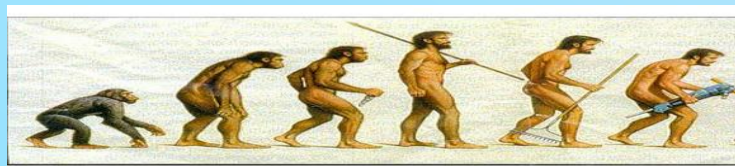
高熵——混乱 热平衡——死亡

要活着——身体须保持低熵状态



雪原茫茫，兽中之王在苦苦寻觅什么？

玻耳兹曼说：生物为了生存而作的一般斗争，既不是为了物质，也不是为了能量，而是为了熵而斗争。



4. 热寂说

能将熵增原理用于整个宇宙吗？

热寂（Heat death）是猜想**宇宙终极命运**的一种假说。热寂理论最早由威廉·汤姆森于1850年根据自然界中机械能损失的热力学原理推导出的。

他断言：根据热力学第二定律，作为一个“孤立”的系统，**宇宙的熵**会随着时间的流逝而增加，由有序向无序，当宇宙的熵达到最大值时，宇宙中的其他**有效能量已经全数转化为热能**，所有物质温度达到热平衡。这种状态称为：**热寂**。这样的宇宙中再也没有任何可以维持运动或是生命的能量存在。这就是著名的“**热寂说**”。

但是：宇宙是无限的，不是封闭的。热力学第二定律不再适用。

现代宇宙学认为，今天的宇宙**一直处于膨胀之中**，宇宙所处于的状态显然是**远离平衡**的。

对于一个膨胀的系统，每一瞬间的**熵可能达到的极大值 S_m** 是变化的。实际上宇宙的熵值 S 的增长将远落后于 S_m 的增长，两者差距越来越大。这样，系统的熵虽然在不断的增加，但它距离平衡态却越来越远。

● 总结

热机效率: $\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_{\text{总吸}}} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$

致冷系数: $w = \frac{Q_{2\text{吸}}}{|A_{\text{净}}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$

卡诺热机的效率: $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

卡诺致冷机的致冷系数: $w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

可逆过程: $S - S_0 = \int_{x_0}^x \frac{\delta Q}{T} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$

不可逆过程: $S - S_0 > \int_{x_0}^x \frac{\delta Q}{T} \quad dS > \frac{\delta Q}{T}$

熵是系统的状态参量的函数，它的增量只与状态有关，而与变化的路径无关。

