

第八章 热力学基础

(§ 8. 7- § 8. 10)

本课时教学基本要求

- 1、理解热力学第二定律的两种表述。
- 2、理解可逆与不可逆过程。
- 3、掌握熵变的热力学定义和对理想气体熵变的计算。
- 4、理解热力学第二定律的统计意义及熵的概念。

自发过程的方向性

自发过程：不需要任何外界作用而自动进行的过程。

- 热量由高温物体传向低温物体
- 摩擦生热
- 水自动地由高处向低处流动
- 电流自动地由高电势流向低电势

自然界自发过程都具有方向性

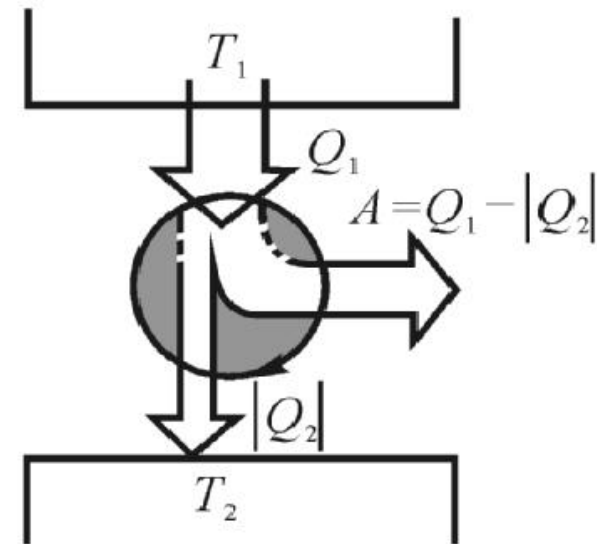
8-7 热力学第二定律

热力学第二定律是一条经验定律，因此有许多叙述方法。最早提出并作为标准表述的是1850年克劳修斯提出的克劳修斯表述和1851年开尔文提出的开尔文表述。

- 开尔文表述:

从讨论热机效率中提出

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$



(1) $\eta > 1$ 第一类永动机

(2) $\eta = 1$? 第二类永动机

从一个热源 T_1 吸取热量, 将热量全部变为功, 而不放出热量到低温热源 T_2 中去?

开尔文表述: 从单一热源吸取热量, 使之完全变为功而不产生其他变化, 这是不可能的。

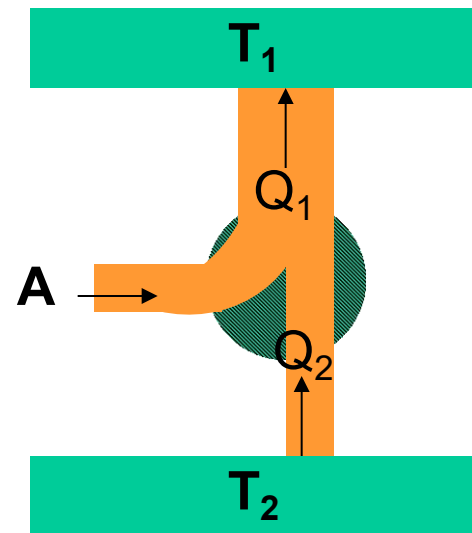
克劳修斯表述：

跟自动致冷机的设想有关

$$e = \frac{Q_2}{|A|}$$

$$|A| = 0, Q_2 > 0$$

热量自动由低温热源流向高温
热源=自动致冷机

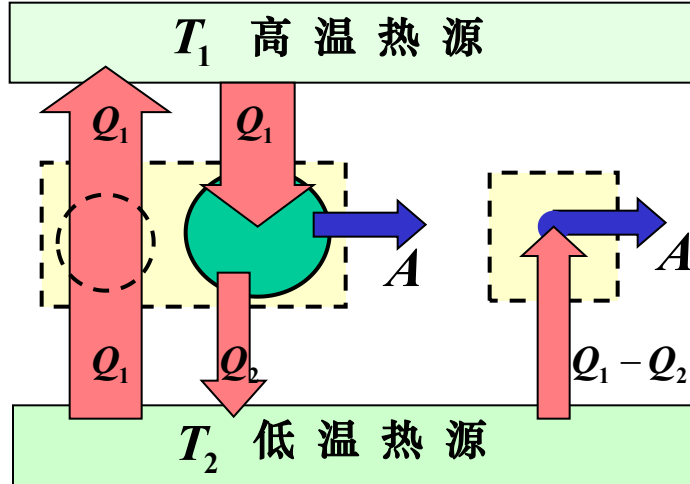


克劳修斯表述：热量从低温物体传向高温物体，而不产生其他变化，这是不可能的。

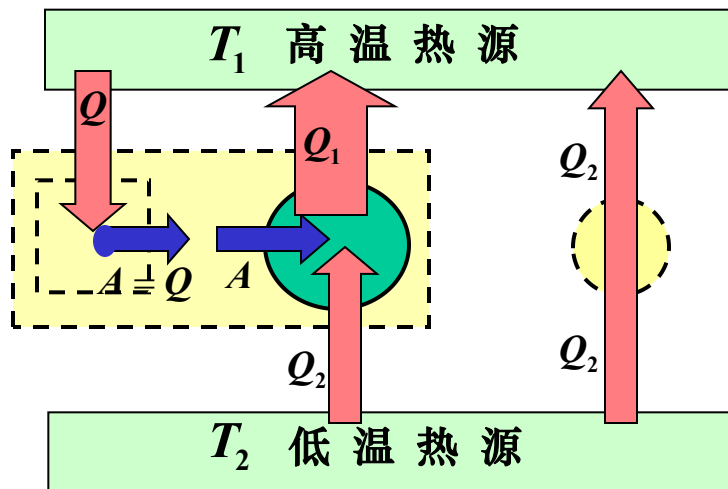
下面证明两种说法是一致的.

反证法

1. 克劳修斯表述不对 \longrightarrow 开尔文表述不对



2. 开尔文表述不对 \longrightarrow 克劳修斯表述不对



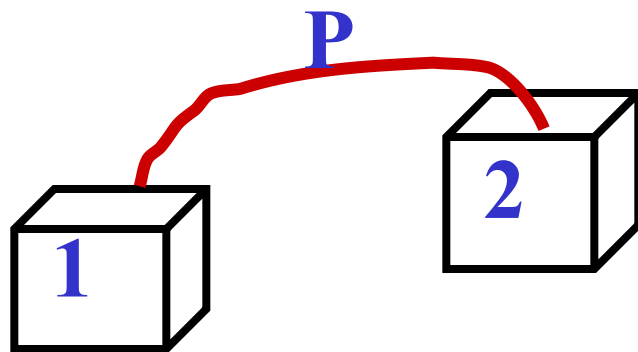
8-8 可逆过程和不可逆过程 卡诺定理

- 定义:

一个系统经过一个过程 P 从一状态变化到另一状态, 如果存在一个反过程使系统和外界完全复原, 则说明原过程 P 是可逆的。否则是不可逆的。

- 注意

- 判断的是原过程 P
- 系统和外界全复原
- 可逆过程是理想过程



上页

下页

可逆过程：实际中不存在，为了理论上分析实际过程的规律，人为定义的一种理想过程。

- 准静态过程（处于平衡态）；
- 无摩擦、电阻等耗散现象。

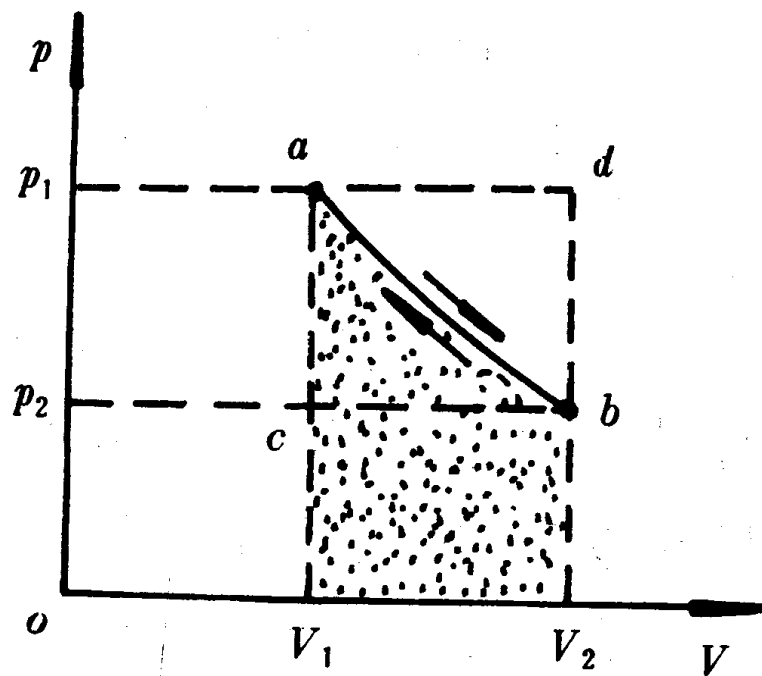
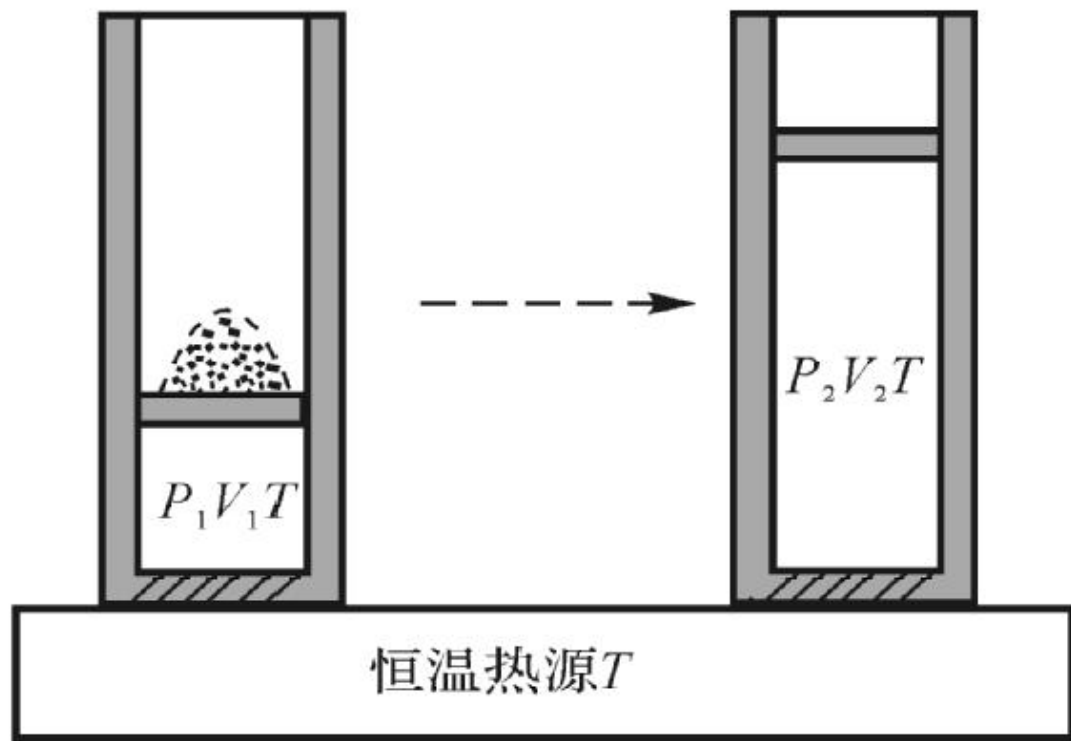
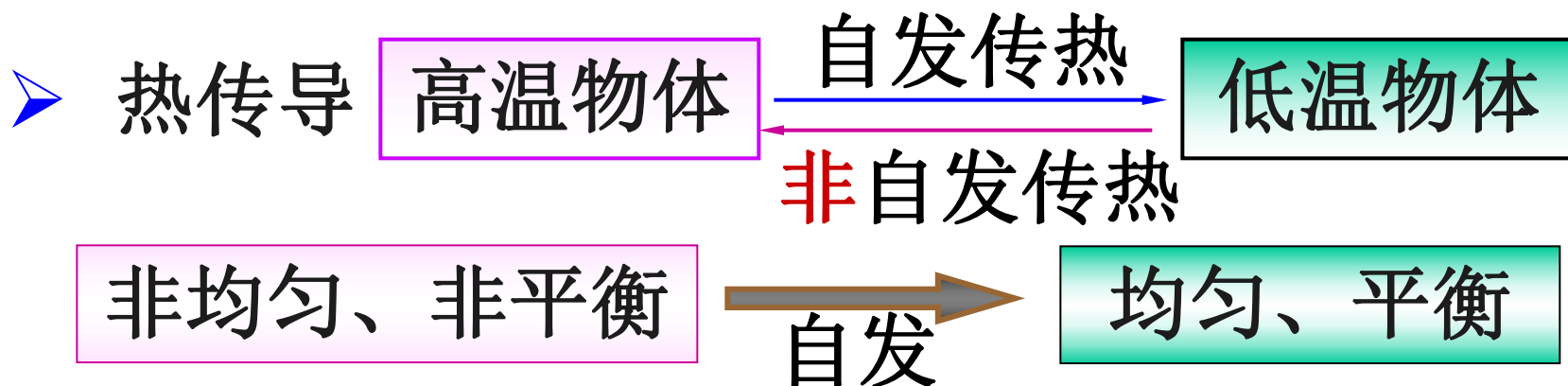
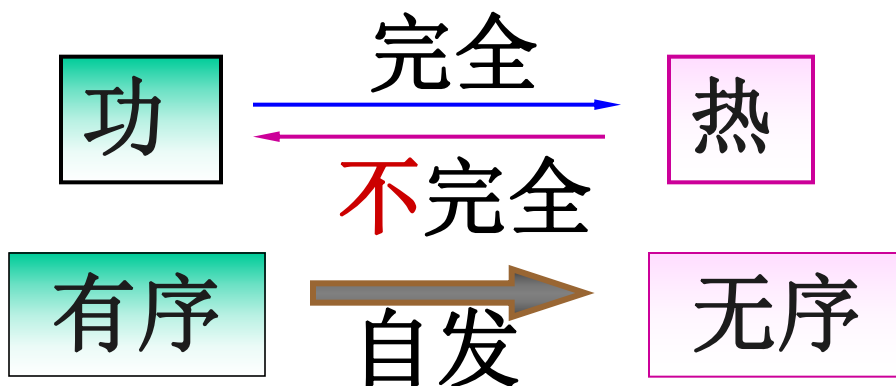


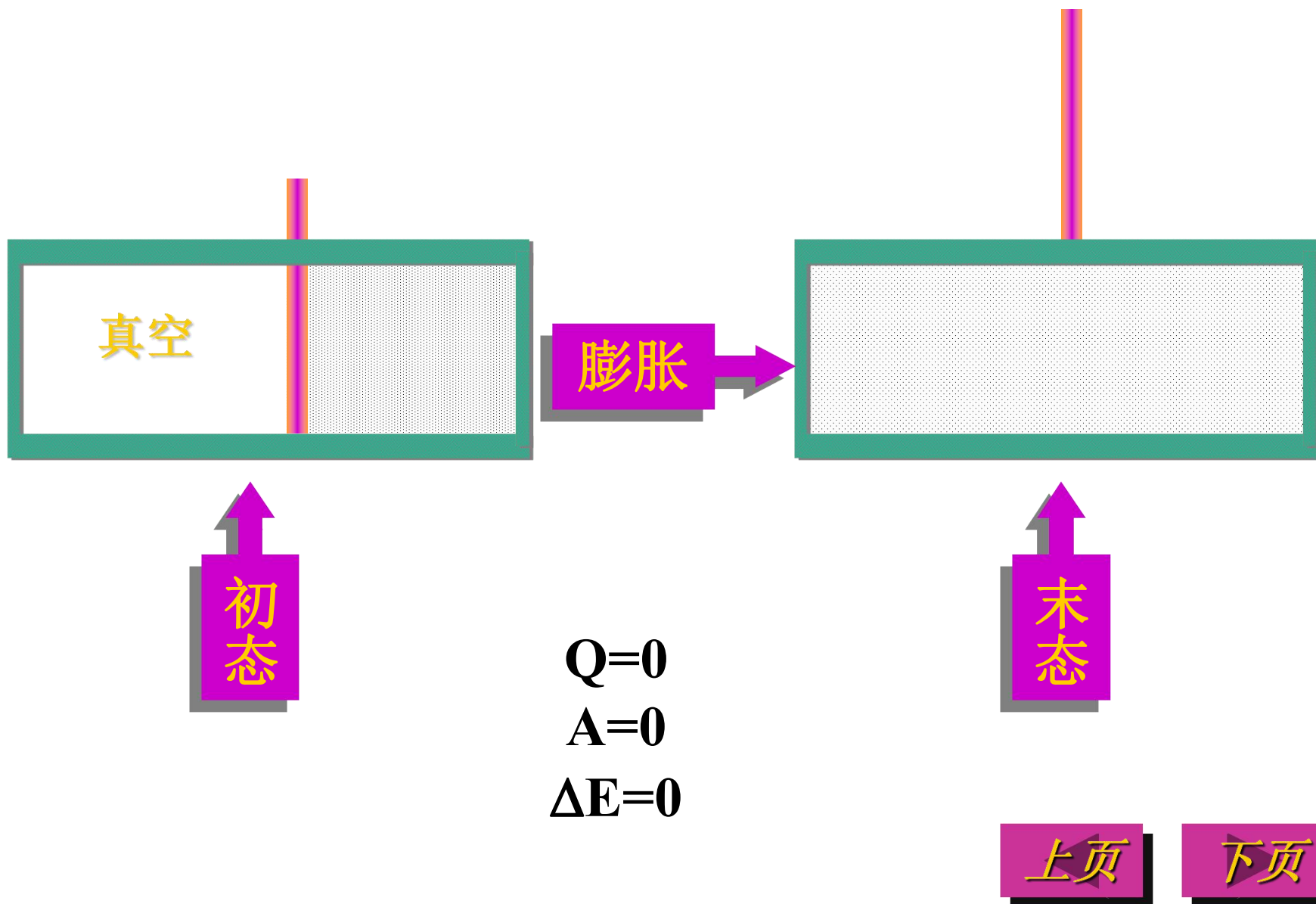
图 8.23 可逆过程

- 可逆过程是一种理想的极限，只能接近，绝不能真正达到。因为，实际过程都是以有限的速度进行，且在其中包含摩擦，粘滞，电阻等耗散因素，必然是不可逆的。
- 经验和事实表明，自然界中真实存在的过程都是按一定方向进行的，都是不可逆的。例如：

➤ 热功转换



- 理想气体绝热自由膨胀是不可逆的。



● 卡诺定理 (证明详见阅读材料3. A)

1. 在两个温度一定的热源之间,一切卡诺循环的效率都相等,与工作物质无关。
2. 在两个温度一定的热源之间,一切不可逆循环的效率必小于卡诺循环的效率。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

“=” 为可逆热机时, “<” 为不可逆热机时

卡诺定理指出了提高热机效率的**途径**:

- a. 使热机尽量接近可逆机;
- b. 尽量提高两热源的温差。

8-9 熵

●熵的定义

在卡诺循环中，热机效率：

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

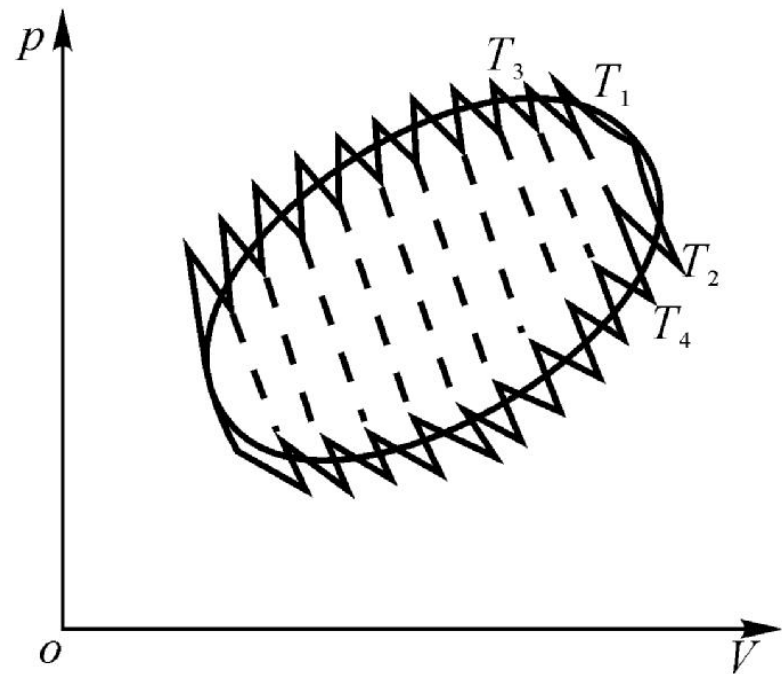
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

推广到任意的可逆循环，可将下图所示过程划分成许多小卡诺循环，同样有

$$\sum_{i=1}^n \frac{dQ_i}{T_i} = 0$$

$$i \rightarrow \infty, \oint \frac{dQ}{T} = 0$$



积分与路径无关。系统存在一个状态函数—熵

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

可逆过程

上页

下页

对于可逆过程：

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

S称作熵，是状态函数。

熵的微分定义式

对于状态A和B，有

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

熵的积分定义式

系统处于B态和A态的熵差，等于沿A、B之间任意一可逆路径R的热温商的积分。

上页

下页

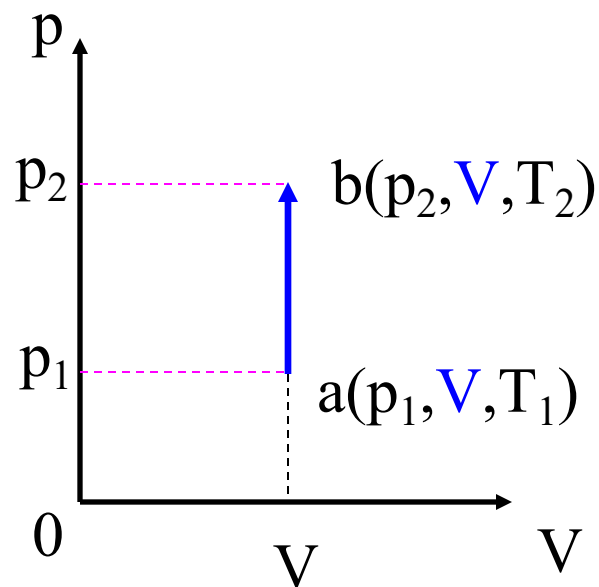
熵变的计算

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

不仅适用于气体，也适用于固体、液体！

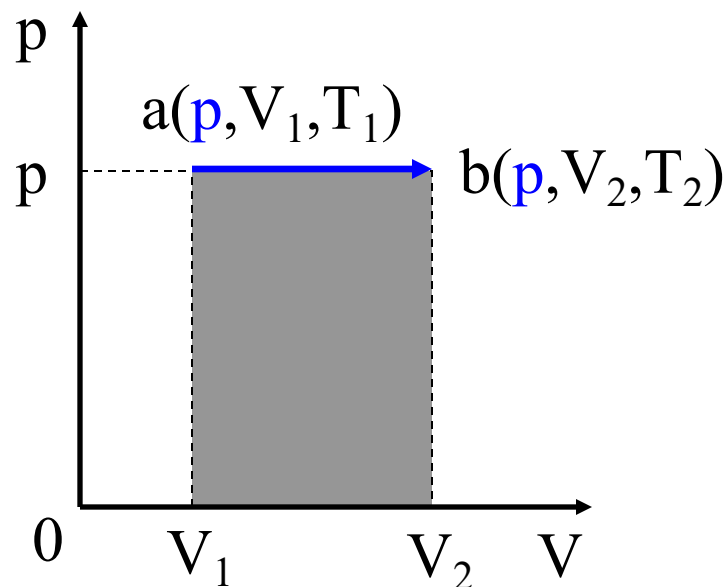
(1) 等体可逆过程

$$\begin{aligned}\Delta S = S_b - S_a &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$



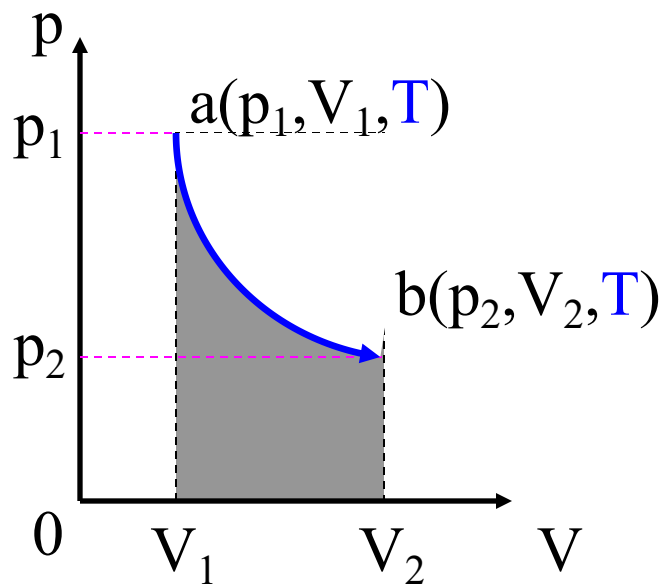
(2) 等压可逆过程

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_b - S_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} \\ &= \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$



(3) 等温可逆过程

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ_T}{T} = \frac{Q_T}{T} \\ &= \frac{\nu RT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$



(4) 绝热可逆过程

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T} = 0$$

$$Q = \Delta E + A$$

	等体过程	等压过程	等温过程	绝热过程
对外做功	0	$p(V_2 - V_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - \gamma}$
内能增加	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$-\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - \gamma}$
吸热	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
熵	$\nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$	0

从热力学基本方程计算熵

热力学第一定律

$$dQ = dE + dA$$

熵 $dQ = TdS$

$$TdS = dE + PdV$$

得

$$dS = \frac{PdV + dE}{T}$$

$$dS = \frac{PdV + dE}{T}$$

理想气体熵的计算公式

理想气体

$$dE = \nu C_{V,m} dT$$

$$P = \frac{\nu RT}{V}$$

$$dS = \frac{PdV}{T} + \frac{dE}{T} = \frac{\nu R}{V} dV + \frac{\nu C_{V,m}}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R}{V} dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_{V,m}}{T} dT$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

讨论

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

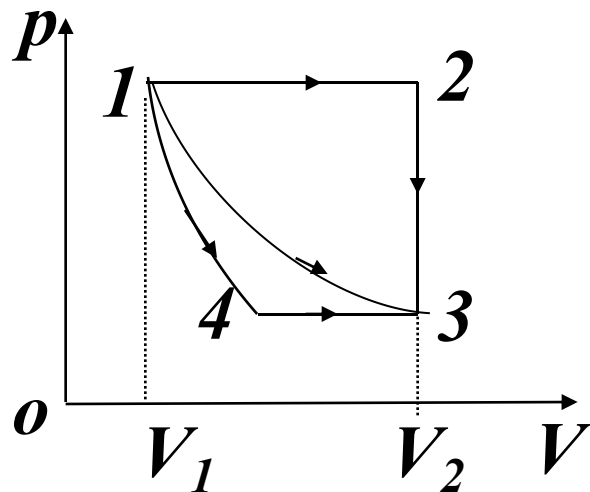
1) 等温过程 $T_1 = T_2$ $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

2) 等容过程 $V_1 = V_2$ $\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

3) 等压过程 $p_1 = p_2$ $\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$

$$\Delta S = \nu (C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

例1: 1mol理想气体的状态变化如图所示。其中1-3为等温线，1-4为绝热线。试分别由下列三种过程计算气体的熵的变化 $\Delta S = S_3 - S_1$ ：（已知量为 V_1 和 V_2 ）。



(1) 1-2-3; (2) 1-3; (3) 1-4-3.

$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \Delta S &= \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{V,m} dT}{T} \\ &= C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = R \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$(2) \Delta S = \frac{Q}{T_1} = \frac{1}{T_1} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(3) \Delta S = 0 + \int_{T_4}^{T_3} \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

$$= C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_4} = C_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_4}$$

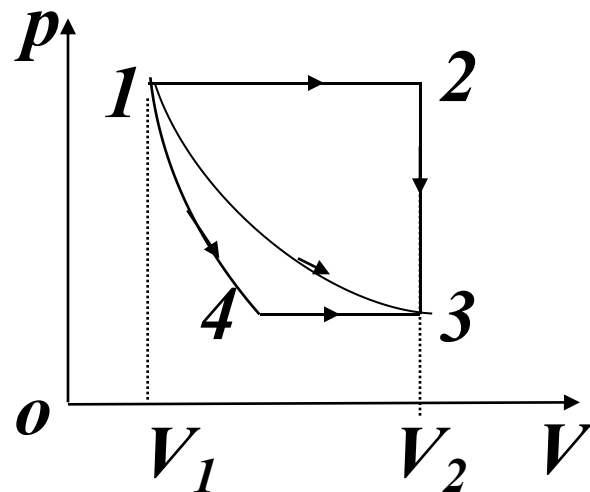
$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_4}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S = C_{p,m} \cdot \frac{1-\gamma}{\gamma} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

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

$$C_{p,m} \cdot \frac{1-\gamma}{\gamma} = C_{p,m} \cdot \frac{1 - \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}}{\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}} = -R$$



[例2] 已知在 $P=1.013\times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $T=273.15 \text{ K}$ 下, 1.00 kg 冰融化为水的融解热为 $\Delta h = 334 \text{ kJ/kg}$ 。试求 1.00kg 冰融化为水时的熵变。

[解]

在本题条件下, 冰水共存。若有热源供热则发生冰向水的等温相变。冰转变为水的过程可视为可逆过程。

1.00kg 冰融化为水时的熵变为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot \Delta h}{T} = 1.22 \text{ kJ} / \text{K}$$

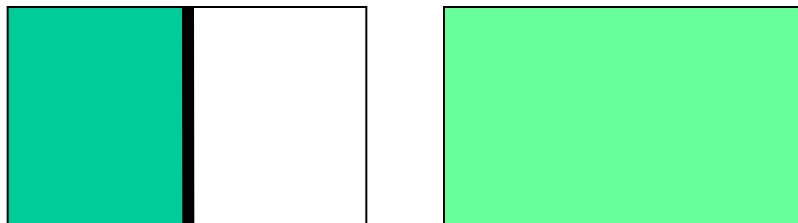
当系统由初态A通过一不可逆过程到达终态B时
求熵变的方法：

- 可设计一个连接初终两态的任意一个可逆过程R，再利用

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

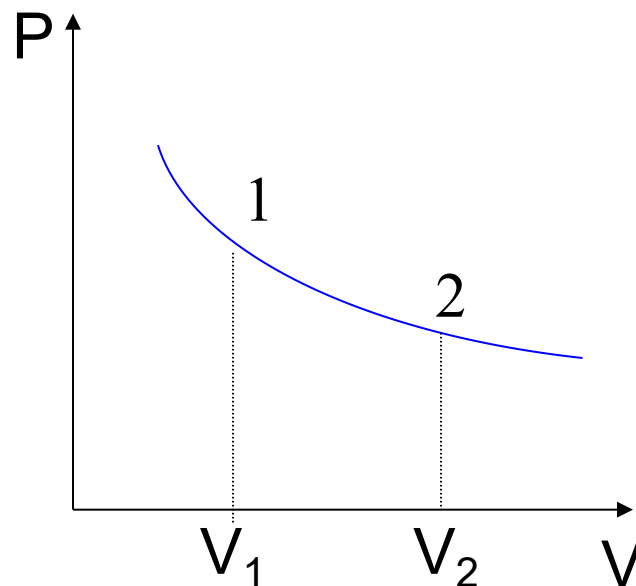
求得熵变。

[例题四] 计算理想气体绝热自由膨胀的熵变。



[解] 气体绝热自由膨胀 $dQ=0$ $dA=0$ $dE=0$

$$\therefore S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$



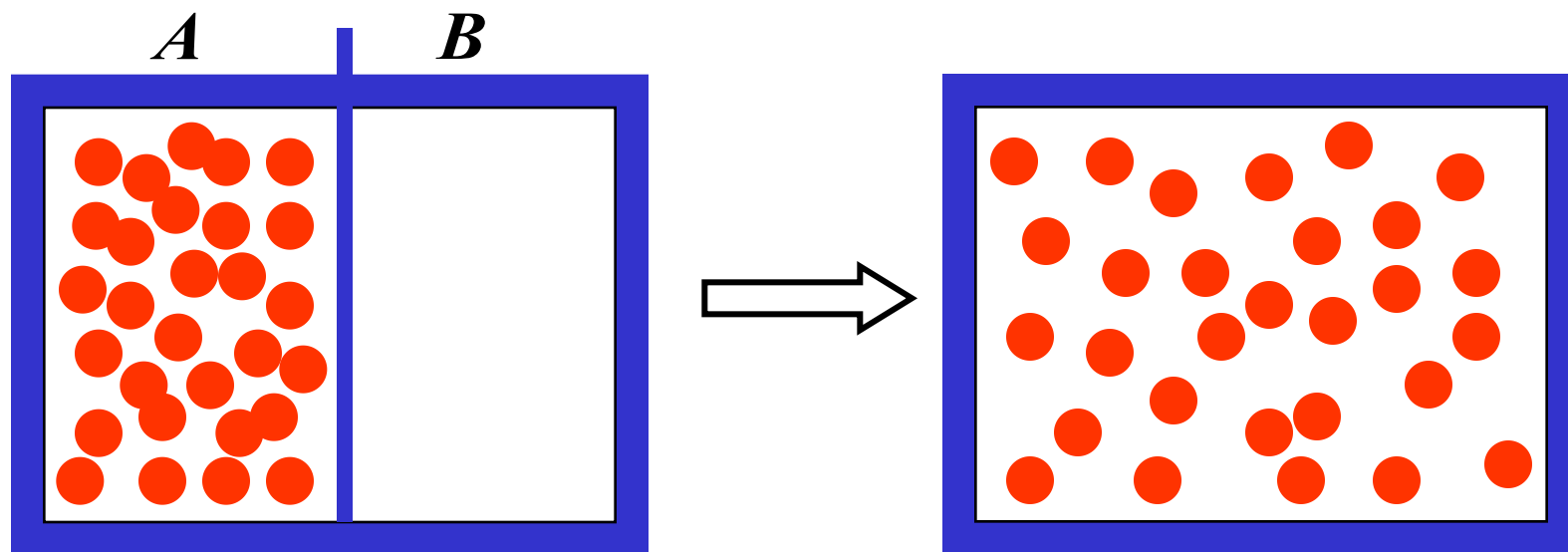
- 熵增加原理

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{孤立系统})$$

意即，孤立系统的自发过程总是向着熵增大的方向进行，当熵达到最大时，孤立系统达到平衡态。

8-10 热力学第二定律的统计意义

从统计观点探讨过程的不可逆性和熵的微观意义，由此深入认识第二定律的本质。

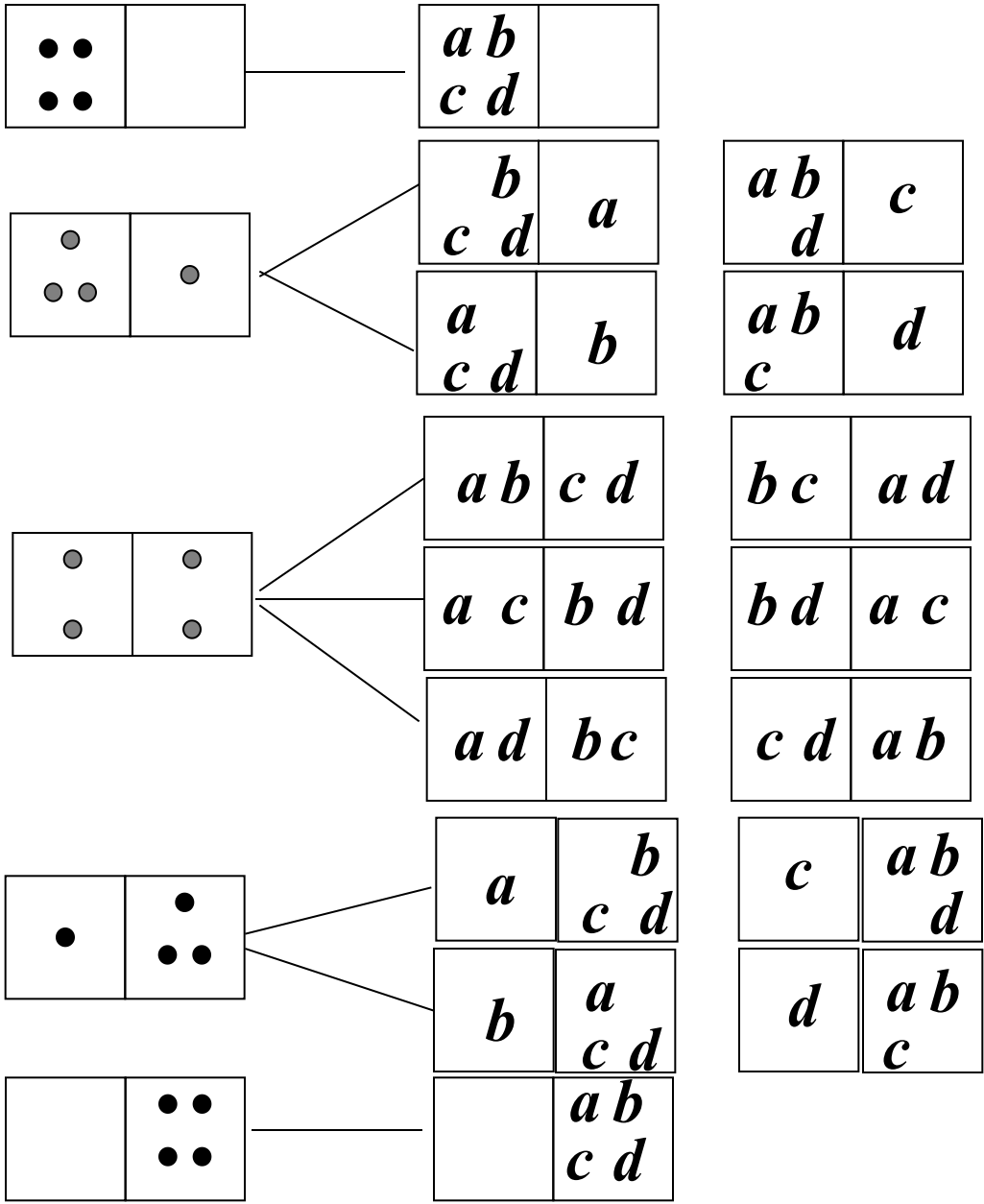


不可逆过程的初态和终态存在怎样的差别？

假设A中装有 a 、 b 、 c 、 d 4个分子（用四种颜色标记）。开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

分布(宏观态)

详细分布(微观态)



- A4B0（宏观态）

微观态数 1
- A3B1（宏观态）

微观态数4
- A2B2（宏观态）

微观态数 6
- A1B3（宏观态）

微观态数 4
- A0B4（宏观态）

微观态数 1

A4B0 ---- 微观态数 1

A3B1 ---- 微观态数 4

A2B2 ---- 微观态数 6

A1B3 ---- 微观态数 4

A0B4 ---- 微观态数 1

4个粒子的分布情况，
总共有 $16=2^4$ 个微观态。

统计理论的一个基本假设：

对于孤立系，各个微观态出现的可能性
(概率) 是相同的。

*A4B0*和*A0B4*，微观态各为1，几率各为 $1/16$ ；

*A3B1*和*A1B3*，微观态各为4，几率各为 $4/16$ ，

A2B2，微观态为6，几率最大为 $6/16$ 。

20个分子的位置分布

宏 观 状 态	一种宏观状态对应的微观态数
左20 右0	1
左18 右2	190
左15 右5	15504
左11 右9	167960
左10 右10	184765
左9 右11	167960
左5 右15	15504
左2 右18	190
左0 右20	1

若系统分子数为 N ，则总微观态数为 2^N ， N 个分子自动退回 A 室的几率为 $1/2^N$ 。

1mol 气体的分子自由膨胀后，所有分子退回到 A 室的几率为 $1/2^{6.023 \times 10^{23}}$ 意味着此事件观察不到。

实际观测到的总是均匀分布这种宏观态。
即系统最后所达到的平衡态。

分子均匀分布的宏观态（平衡态）是分子运动最无序、最混乱的状态，分子全部集中在一室的宏观态是分子运动最有序的状态。

热力学概率(热力学几率)

宏观态所对应的微观态数，用 ω 表示。

平衡态对应于一定宏观条件下 ω 最大的状态。

热力学第二定律的统计意义：

自然界实际过程实质上是从有序状态向无序状态进行；或者说从包含微观态数少的宏观态向包含微观态多的宏观态进行；或者说从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态进行。

玻尔兹曼熵公式：

$$S = k \ln w$$



作业:

8.36

8.41

8.43

8.44