



大学物理

蒋英

湖南大学物理与微电子科学学院



第10章 热力学基础



衰老的9个特征。| 图片来源: Carlos López-Otín et. al / Cell

“衰老”是生物进程中无法避免的历程。人类为什么不能返老还童？



第10章 热力学基础

- 10.1 热力学第一定律
- 10.2 对理想气体等值过程的应用
- 10.3 热容 绝热过程
- 10.4 循环过程和循环效率
- 10.5 热力学第二定律 熵



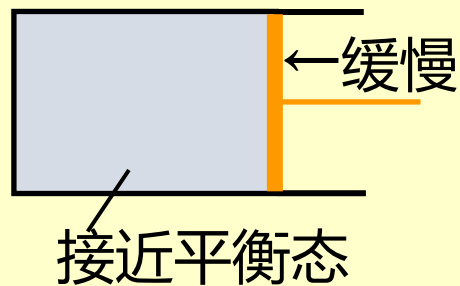
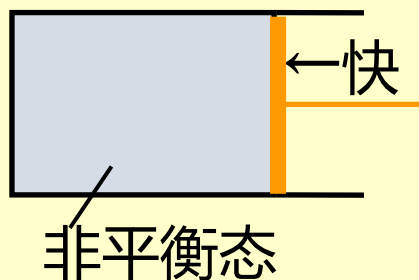
气体分子运动论——热力学第一定律

热力学从能量的观点出发，分析热力学过程中有关功热转换的关系和条件，总结出热力学系统状态变化所遵循的普遍规律。为此，首先介绍功、热量和内能等概念。

一、功 准静态过程

热力学过程：热力学系统由一个状态变化为另一个状态，就说系统经历了一个热力学过程。

准静态过程：热力学过程进行得**无限缓慢**，每个中间态都可看作**平衡态**的过程。



★**非准静态过程**：快速拉动气缸中活塞，压强还来不及均匀分布，下一步变化又开始了，该过程中每一步都不是平衡态，不是准静态过程。

★**准静态过程**：足够缓慢地拉动气缸中活塞，使每移动一微小距离所花时间(如0.1s)都比气体弛豫时间(如0.001s)长得多，则可认为气体变化的每一步都处于平衡态，这样的过程称为准静态过程。



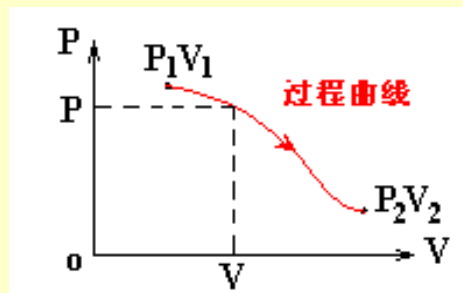
热力学基础——热力学第一定律

准静态过程的条件: $T_{\text{过程}} \gg \tau$

教材P281: 自主学习例题12.1

弛豫时间 τ :由非平衡态到平衡态所需的时间. 热力学过程时间为 $T_{\text{过程}}$

过程曲线: 理想气态的准静态过程可以用**状态图** (**P-V图**、**P-T图**或**V-T图**上的一条曲线表示), 状态图上的每一点表示一个平衡态, 一条曲线则对应一个准静态过程, 这样的曲线叫作**过程曲线**。



准静态过程中的功(体积功): 利用状态参量来计算

设气缸中气体做准静态膨胀, 气体压强为 P , 活塞面积为 S , 气体对活塞的压力 $f = P \cdot S$, 活塞移动微小距离 dx 时, 气体对外所做的功为:

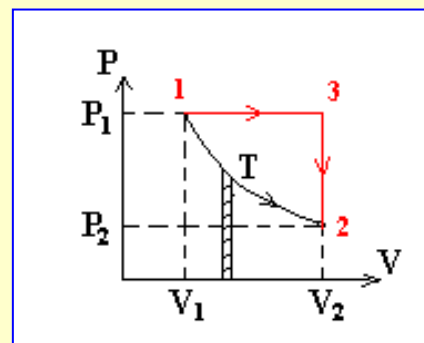
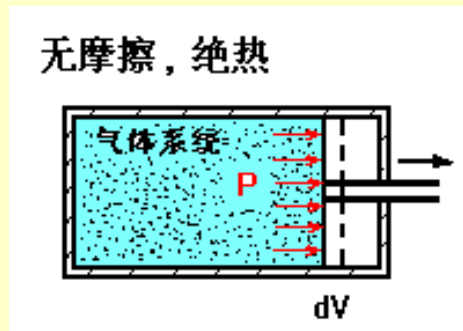
$$dA = f dx = PS dx = PdV$$

气体体积从 V_1 膨胀到 V_2 时, 气体对外所做的功为:

$$A = \int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$A > 0$, 膨胀, 对外做正功

$A < 0$, 压缩, 对外做负功



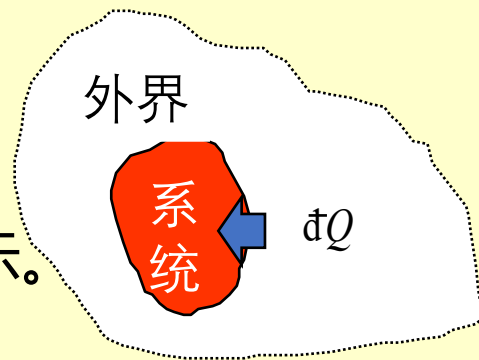


热力学基础——热力学第一定律

除了做功能改变系统状态之外，传递热量也能使系统状态发生变化。

二、热量 内能

1. 热量：当两个温度不同的物体(或系统与外界)相互接触时，它们之间传递的能量称为热量，用 Q 来表示。



传热的微观本质： 分子无规则运动的能量从高温物体向低温物体传递。

热量也是与过程有关的物理量。通常规定：

热量 $Q > 0$ 表示系统从外界吸收热量； $Q < 0$ 表示系统从外界释放热量。

说明两个概念：

(1) 热库或热源(热容量无限大的物体,温度始终不变).

(2) 准静态传热过程(温差无限小).

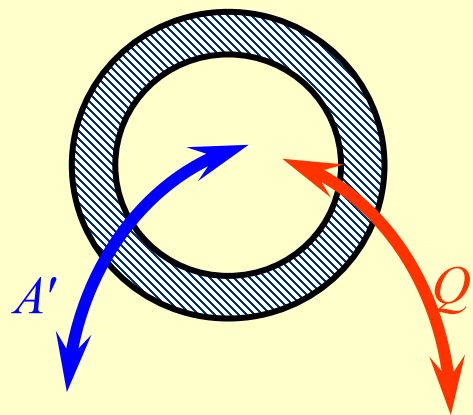


热力学基础——热力学第一定律

系统的状态变化通常伴随做功、传热或两者同时进行。实验证明，系统的状态发生变化时，只要始末状态给定，不论所经历的过程有何不同，**外界对系统所做的功与外界对系统所传递的热量的总和，总是恒定不变的。**

2. 内能：做功和传热都会引起系统能量的改变，这说明**热力学系统在一定状态下应该具有一定的某种能量**，这种能量称为内能，用 E 表示。

内能是与状态有关的物理量，内能的该变量只与系统的始、末状态有关，**与过程无关。**



★**改变内能(状态)的方法：**对系统做功 A' ； 向系统传递热量 Q

★**微观上,热力学系统的内能:** 是指所有分子无规则运动的能量(应含分子动能、分子间的势能)的总和。通常不包括系统整体运动的动能和在外场中的势能。

★**内能 E 是温度和体积(或压强)的函数：** $E = E(T, V)$ 或 $E = E(T, P)$ 。

理想气体(无分子间相互作用势)：其内能是温度的单值函数即 $E = E(T)$ 。

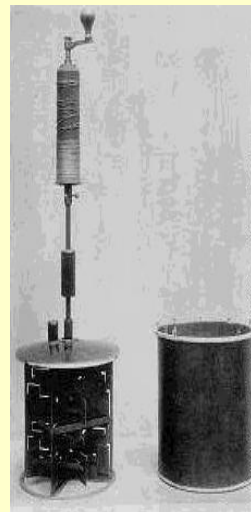
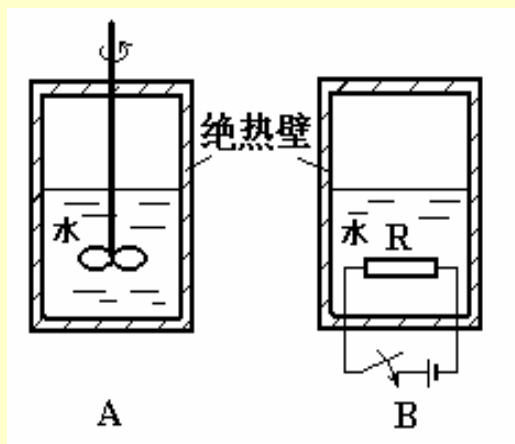


热力学基础——热力学第一定律

宏观上（热力学中）内能的定义：

系统内能的增量等于外界对系统作的绝热功。

图A和图B实验表明，向液体传递热量可以用通电或做机械功的方法来代替，说明**电磁运动或机械运动与热运动之间是可以相互转化的**。这一现象启迪人们继续发现了各种物质之间的相互转化关系，从而为能量转化和守恒定律的建立奠定了基础。



真正要确定某系统内能的多少要选定一个作参考的内能零点。

实际有意义的是内能的差值

$$E_2 - E_1 = -A_{\text{绝热}}$$



热力学基础——热力学第一定律

三、功 VS 热量

共同点： ①功、热量：都是内能改变的量度
②功、热量不是态函数，是过程量。

异同点：

功： ①条件：物体发生宏观位移
②结果：是通过物体宏观位移将**机械能**
(**有序运动的能量**) 转变成分子热运动的**内能**
(**无序运动的能量**) 。

热量： ①条件：系统和外界温度不同。
②效果：内能由一个分物体转移到另一物体中。
热量是在传热过程中所传递的能量的多少。



热力学基础——热力学第一定律

四、热力学第一定律

系统由状态1（内能为 E_1 ）经历某一过程变化到状态2（内能为 E_2 ），设过程中系统对外所做的功和从外界吸收的热量分别为 A 和 Q ，则它们之间的关系为：

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

热力学第一定律的数学表达式

热力学第一定律表明：外界向系统传递的热量，一部分使系统的内能增加，一部分用于系统对外做功。

对于任一过程 $Q = E_2 - E_1 = \Delta E + A$

符号规定： $Q > 0$ 系统吸热；

$\Delta E > 0$ 系统内能增加； $A > 0$ 系统对外界作正功。

热力学第一定律实质上是关于热现象的能量守恒与转化定律，它体现的是热力学过程中的功能关系。



热力学基础——热力学第一定律

四、热力学第一定律

热力学第一定律的数学表达式

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

热力学第一定律适用于 任何系统(气液固.....)的任何过程(非准静态过程也适用),只要初、末态为平衡态.

如果系统经历一无穷小的过程, 则得到**热力学第一定律的微分形式**:

$$dQ = dE + dA$$

★有限的热力学过程中, 热量和功是过程量。

★无穷小过程中, dQ 和 dA 表示微量热和微量功, 而不是数学上的全微分。



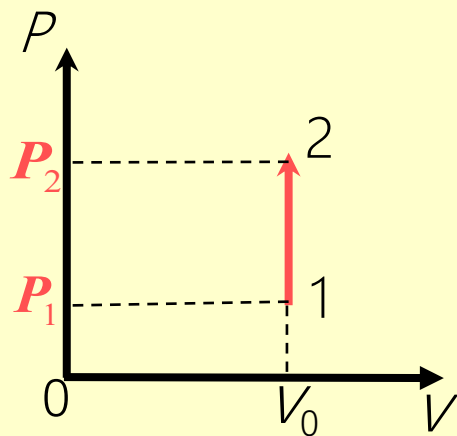
热力学第一定律在理想气体等值过程的应用

利用功与内能的计算公式及热力学第一定律，可以计算理想气体典型等值过程中的功、热量和内能的变化。

一、等容过程

等容过程：理想气体的状态发生变化时，体积始终保持不变的过程称为等容过程，即 $dV = 0$ 或 $V = \text{恒量}$ 。

在P-V图上，等容过程可用一条平行于P轴的线段来表示。



在等容过程中，由于 $dV = 0$ ，因此气体对外做功为零，即 $A = 0$ or $dA = 0$ 。

$$dA = PdV = 0 \quad A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$$

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

根据热力学第一定律，若系统从状态1(P_1, V, T_1)经**等容过程**变化到状态2(P_2, V, T_2)，则系统从外界吸收的热量为： $Q_V = E_2 - E_1$ or $dQ_V = dE$

理想气体： $Q_V = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ ，下标V表示体积不变

★**等容过程中，系统对外不作功，吸收的热量全用于增加内能。**

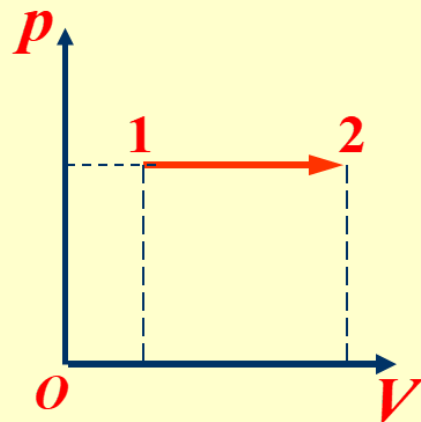


热力学第一定律在理想气体等值过程的应用

二、等压过程

等压过程：理想气体的状态发生变化时，压强始终保持不变的过程称为等压过程，即 $dP = 0$ 或 $P = \text{恒量}$ 。

在 P - V 图上，等压过程可用一条平行于 V 轴的线段来表示。



设质量为 m 的气体从状态1(P, V_1, T_1)经**等压过程**变化到状态2(P, V_2, T_2)，则气体所做的功为：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$PV = \frac{m}{M} RT = \nu RT$$

根据热力学第一定律，**等压过程**中气体从外界吸收的热量为：

$$Q_P = E_2 - E_1 + A = \Delta E + P(V_2 - V_1) = \Delta E + \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

★在等压过程中，理想气体从外界吸收的热量，一部分转换为系统的内能，另一部分转换为系统对外界所做的功。

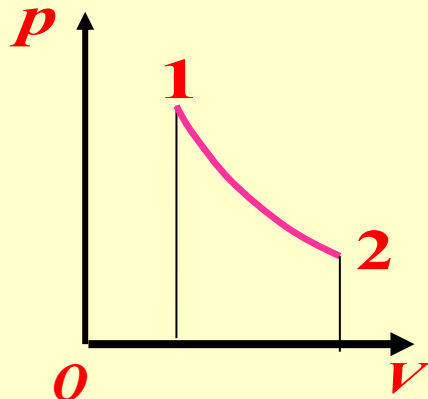


热力学第一定律在理想气体等值过程的应用

三、等温过程

等温过程：理想气体的状态发生变化时，温度始终保持不变的过程称为等温过程，即 $dT = 0$ 或 $T = \text{恒量}$ 。

在P-V图上，等温过程可用双曲线的一支来表示。



由于理想气体内能是温度的单值函数，因此在等温过程中气体的内能保持不变，即 $\Delta E = E_2 - E_1 = 0$ 。

设质量为 m 的气体从状态1(P_1, V_1, T)经**等温过程**变化到状态2(P_2, V_2, T)，则气体所做的功为：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

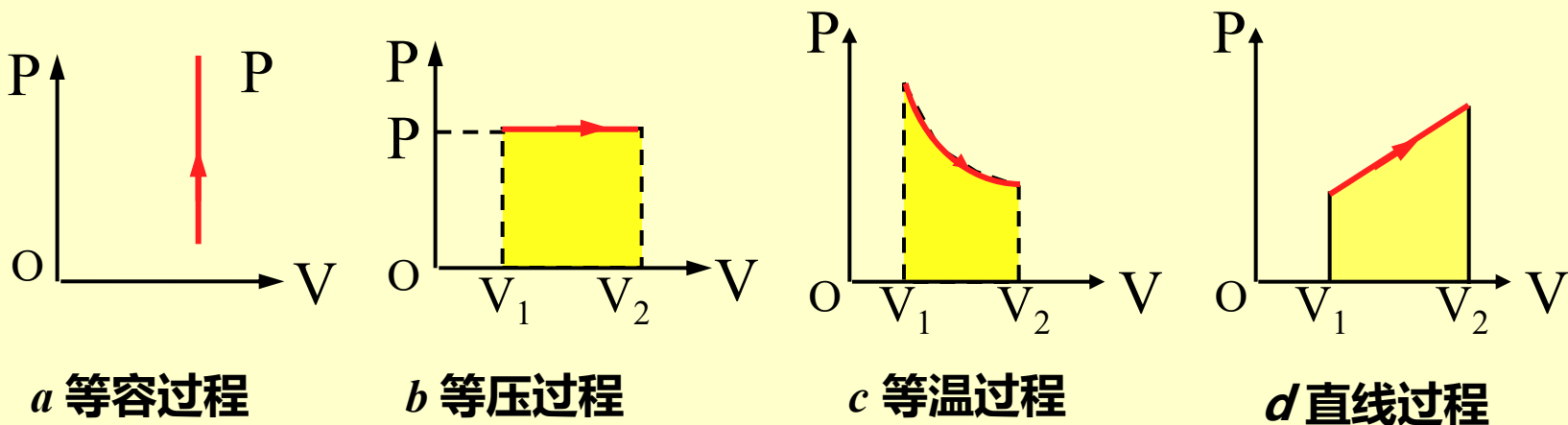
根据热力学第一定律，**等温过程**中气体从外界吸收的热量为：

$$Q_T = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- ★在等温过程中，理想气体吸热全部用于对外做功(等温膨胀)；
- ★外界对气体做功全转换为气体放出的热(等温压缩)。



热力学第一定律-理想气体等值过程



气体所做的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

等容过程

$$A = 0$$

$$Q_V = \Delta E$$

等压过程

$$A = P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = \Delta E + A$$

等温过程

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_T = A$$

其它过程

过程曲线下的面积

教材P287: 自主学习例题12.2 (要求会利用等值过程中的公式进行计算)



热力学基础——热容量 绝热过程

一、热容量和摩尔热容量

系统和外界之间的热量传递常常会使系统的温度发生变化，为了定量分析热量传递和温度变化之间的关系，引入了热容的概念。

热容：在某一变化过程中，物体温度升高1K所吸收的热量叫作物体在该过程中的热容(heat capacity)。

摩尔热容：1mol的物质温度升高1K所吸收的热量称为摩尔热容，即表示为 $C_m = dQ/dT$ 。国际单位制中，摩尔热容的单位为 J/(mol.K)。定容摩尔热容和定压摩尔热容。

1、定容摩尔热容

1mol理想气体在等容过程中，吸收的热量为 dQ_V ，相应的温度变化为 dT ，则其定容摩尔热容为：

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE_m}{dT} = \frac{i}{2} R$$

等容过程中，系统对外做功为零，由热力学第一定律有： $dQ_V = dE_m$ ， E_m 为1mol理想气体的内能。

$$E_m = \frac{i}{2} RT \rightarrow dE_m = \frac{i}{2} R dT$$



热力学基础——热容量 绝热过程

定容摩尔热容为

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE_m}{dT} = \frac{i}{2} R$$

$$dE_m = C_{V,m} dT$$

即：理想气体的定容摩尔热容只与分子自由度有关。

1mol理想气体的内能增量为：

$$\Delta E_m = E_{m2} - E_{m1} = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

ν mol理想气体在等容过程中吸收的热量为：

$$\Delta Q_V = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

ν mol理想气体在等容过程中内能的增量为：

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

注意：对于理想气体，其内能只与温度有关；

对于理想气体，上式不仅适用于等容过程，而且适用于任何过程。



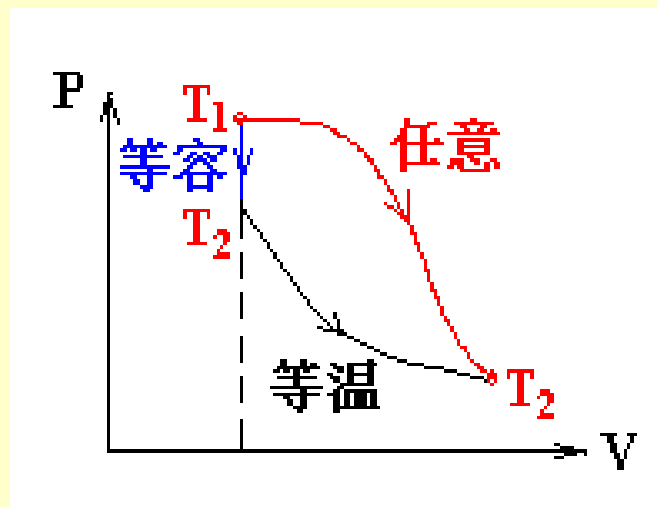
热力学基础——热容量 绝热过程

讨论题：

如何证明两个热力学状态对应内能的改变在任意热力学过程和等容过程都是相等的？

如图，作一个辅助过程（等容+等温），
连接始末两点

$$\Delta E_{\text{辅}} = \Delta E_V + \Delta E_T = \Delta E_V = \nu C_V \Delta T$$





热力学基础——热容量 绝热过程

2、定压摩尔热容

1mol理想气体在等压过程中，吸收的热量为 dQ_P ，相应的温度变化为 dT ，则其定压摩尔热容为：

$$C_{P,m} = \frac{dQ_P}{dT} = \frac{dE_m + P dV_m}{dT} = \frac{dE_m}{dT} + \frac{P dV_m}{dT}$$

$$\therefore \frac{dE_m}{dT} = C_{V,m}, \quad \frac{P dV_m}{dT} = R$$

$$\therefore C_{P,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R$$

迈耶公式

$$\begin{aligned} dQ &= dE + dA \\ dQ &= dE + P dV \end{aligned}$$

$$P dV_m = 1 \cdot R dT$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

1mol理想气体温度改变 $1 K$ 时，等压过程中比等容过程中多吸收**8.31 J**的热量用来对外做功。

$$\nu \text{ mol } \Delta Q_p = \Delta E + A = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \frac{m}{M} R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_P(T_2 - T_1) = \nu C_{P,m} \Delta T$$



热力学基础——热容量 绝热过程

ν mol理想气体在**等容过程**中吸收的热量为: $\Delta Q_V = \nu C_{V,m} \Delta T$

ν mol理想气体在**等压过程**中吸收的热量为: $\Delta Q_P = \nu C_{P,m} \Delta T$

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{i}{2} R$$

$$C_{P,m} = \frac{dQ_P}{dT} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R$$

泊松比(*poisson's ratio*), 也称为比热比

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} > 1$$

热容量和 γ 值的理论值	$C_{V,m}$	$C_{P,m}$	比热容比
单原子分子	12.47	20.78	1.67
双原子分子	20.78	29.09	1.4
刚性多原子分子	24.93	33.24	1.3

气体的热容量和 γ 值的理论值与实验值对比, 可以看出单原子、双原子分子气体二者符合较好, 而对于**多原子分子气体二者有较大差别**。而且 γ 与 T 有关, 这个经典理论是无法解释的, 说明经典统计理论具有某种局限性, 进一步的理论应由量子统计来完成。



热力学基础——热容量 绝热过程

二、理想气体的准静态绝热过程

绝热过程：如果系统在状态变化的过程中自始至终不与外界交换热量，则其所经历的过程称为**绝热过程**(实际过程的一种近似)。

$$dQ = 0 \quad \text{or} \quad Q = 0$$

理想气体准静态绝热膨胀过程中，系统对外作的功，是靠内能减少实现的，故温度降低；绝热压缩过程中，外界对气体做功全用于增加气体内能，故温度上升。

设质量为 m 、摩尔质量为 M 的理想气体经历准静态绝热过程($dQ = 0$)，考察其中的某一微小变化过程，内能的增量为： $dE = \frac{m}{M} C_{V,m} dT$ ，则系统对外所做的功为： $dA = PdV = dQ - dE = -dE = -\frac{m}{M} C_{V,m} dT$

理想气体物态方程： $PV = \frac{m}{M} RT$ ，两边求微分可得 $PdV + VdP = \frac{m}{M} R dT$

上面两式联立消去 dT 得：

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$



热力学基础——热容量 绝热过程

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

两边积分可得

$$PV^\gamma = \text{常量}$$

$$V^{\gamma-1}T = \text{常量}$$

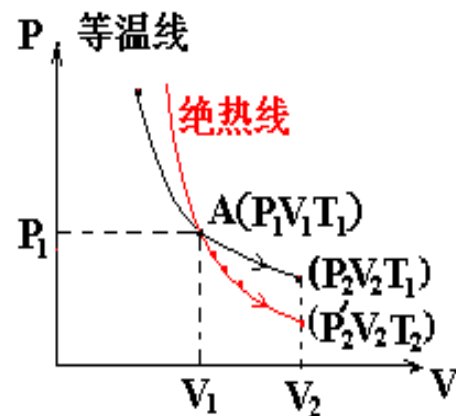
$$P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{常量}$$

这三个式子即为理想气体准静态绝热过程的过程方程。

利用 $PV = \frac{m}{M}RT$ 还可得

根据 $PV^\gamma = \text{常量}$ ，在 $P - V$ 图上画出的 P 随 V 变化的曲线，称为**绝热线**。

右图：红线为绝热线，黑线为等温线，两条曲线相交于点B，可以看出，**绝热线要比等温线陡**。





热力学基础——热容量 绝热过程

右图：红线为绝热线，黑线为等温线，两条曲线相交于点B，可以看出，**绝热线要比等温线陡**。

数学上：在点B处，绝热线的斜率为

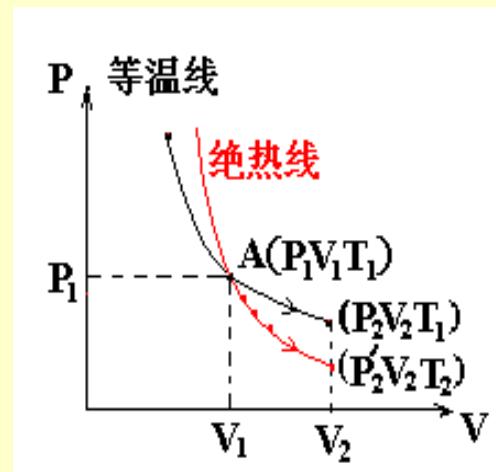
$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V} \quad \gamma > 1$$

$$\left[PV^\gamma = \text{常量} \rightarrow \frac{dP}{dV} \cdot V^\gamma + P \cdot \gamma \cdot V^{\gamma-1} = 0 \rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \right]$$

数学上：在点B处，等温线的斜率为

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

$$\left[PV = \nu RT \rightarrow \frac{dP}{dV} \cdot V + P \cdot \frac{d}{dV} V = 0 \rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \right]$$

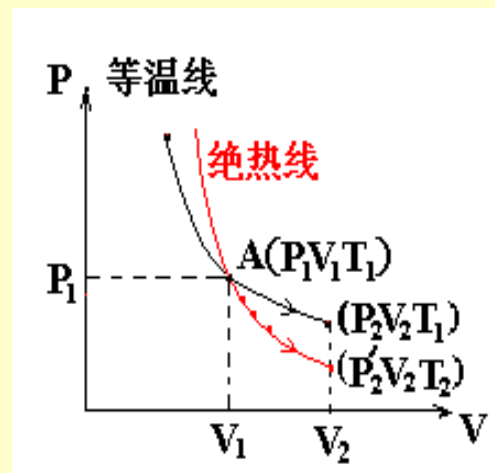




热力学基础——热容量 绝热过程

右图：红线为绝热线，黑线为等温线，两条曲线相交于点B，可以看出，**绝热线要比等温线陡**。

物理上：从同一点比如点B出发，膨胀相同体积，其分子数密度的变化 dn 相同，根据 $P = nkT$ 得到压强的增量 $dP = nk dT + kT dn$ 。



等温过程： $dT = 0$ ，压强变化仅由分子数密度的变化 dn 一起。

绝热过程：压强变化受到 dn 和 dT （注意绝热线上各点温度不同）两个因素影响，因而压强变化更快，绝热线相比等温线更陡一些。



热力学基础——热容量 绝热过程

三、计算准静态绝热过程的功有两种方法：

★一种根据**热力学第一定律**，由内能增量求得：

$$A = \Delta Q - \Delta E = -\Delta E = -\frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

★另一种利用**绝热方程**求得：

设理想气体由初态(P_1, V_1)经绝热膨胀到终态(P_2, V_2)，由绝热方程得

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

气体对外界所做的功为

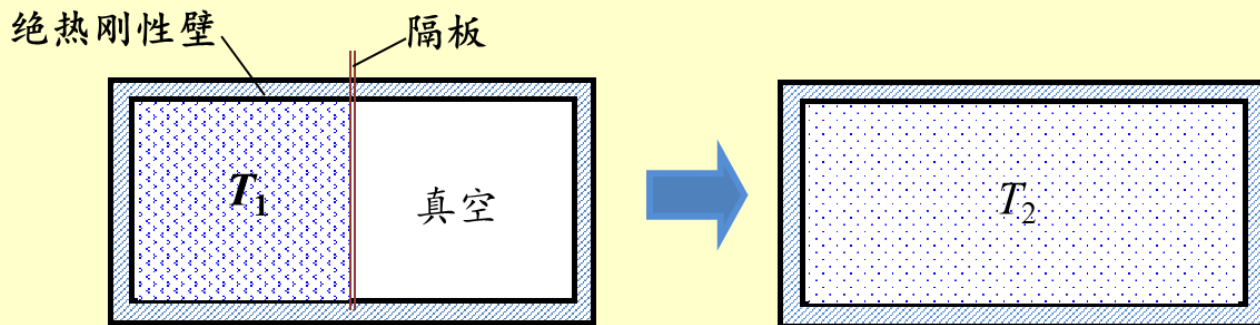
$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

教材P289: 自主学习例题12.3&12.4 (要求会利用绝热过程的三个过程方程，即绝热方程，来求解各类物理量比如压强P、温度T、体积V、做功A、内能增强 ΔE ，热量Q。)



热力学基础——热容量 绝热过程

四、理想气体的绝热自由膨胀



气体的绝热自由膨胀

绝热容器内部被隔板分成左右相同的两部分，左侧充满一定质量的理想气体，假设气体已经达到平衡态，右侧被抽成真空。抽去隔板，气体向右扩散，经历一段时间后达到新的平衡态，这一过程称为**绝热自由膨胀**。

绝热自由膨胀不是准静态过程，但仍然服从热力学第一定律。由于是绝热自由膨胀，所以 $Q=0$ ；系统对外做的功 $A=0$ ；系统内能不变，温度不变（**但注意绝热自由膨胀不是等温过程，其不是准静态过程**）！由于始末状态都是平衡态，应用理想气体的状态方程，有 $P_1V_1 = P_2V_2$ ，有 $V_2 = 2V_1$ ，所以 $P_2 = P_1/2$ 。



热力学基础——热容量 绝热过程

讨论题：分析如图理想气体三个过程的热容量的正负。**热容量可以是负的吗？**

摩尔热容量的定义为 $C = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$

因 $dT > 0$, 若 $dQ > 0$ 则 $C > 0$

若 $dQ < 0$ 则 $C < 0$

若 $dQ = 0$ 则 $C = 0$

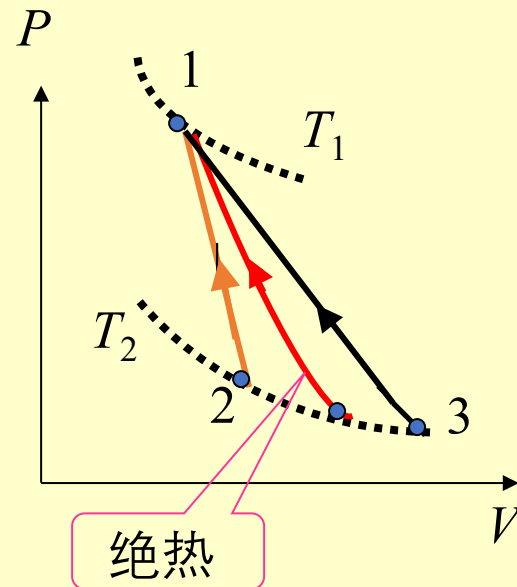
$$Q = \Delta E + A_{\text{系统}} = \Delta E - A_{\text{外}}$$

图中三个过程的 $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ 都一样, 且 $\Delta E > 0$

对绝热过程 $Q = 0$, $0 = \Delta E - A_{\text{外}}$

对21过程 $Q = \Delta E - A_{\text{外}21} > 0$, 吸热, $C > 0$

对31过程 $Q = \Delta E - A_{\text{外}31} < 0$, 放热, $C < 0$



比较P-V图上相应曲线下的面积，即可得到三个过程中的功的大小：

$$A_{21} < A_{\text{外}} < A_{31}$$



热力学基础——热容量 绝热过程

理想气体等值过程和绝热过程有关公式

过程	特征	过程方程	能量转化关系	内能增量 ΔE	对外做功 A	吸收热量 Q	摩尔热容量 C
等容	$V=\text{恒量}$	$P/T=\text{恒量}$	$Q = \Delta E$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$
等压	$P=\text{恒量}$	$V/T=\text{恒量}$	$Q = \Delta E + A$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\frac{P(V_2 - V_1)}{\text{或}} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$	$\frac{m}{M} C_{P,m}(T_2 - T_1)$	$C_{P,m} = C_{V,m} + R$
等温	$T=\text{恒量}$	$PV=\text{恒量}$	$Q = A$	0	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{或} \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{或} \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	∞
绝热	$Q=0$	$PV^\gamma=C_1$ $V^{\gamma-1}T=C_2$ $P^{\gamma-1}V^\gamma=C_3$	$A = -\Delta E$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$-\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	0



热力学基础——作业1

1. 练习册B（第10章 热力学基本原理）

选择：1-8； 填空：1-5； 计算：1-3；



大学物理

蒋英

湖南大学物理与微电子科学学院



第10章 热力学基础

10.1 热力学第一定律

10.2 对理想气体等值过程的应用

10.3 热容 绝热过程

10.4 循环过程和循环效率

10.5 热力学第二定律 熵



热力学基础——循环过程 循环效率

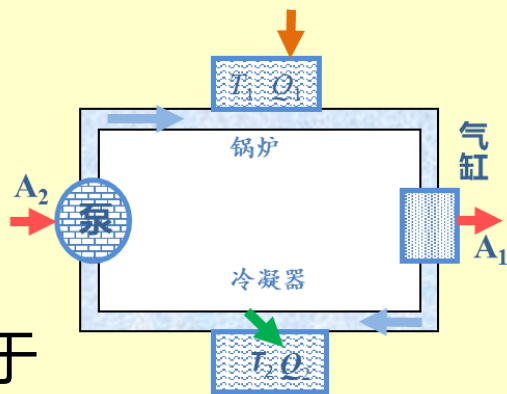
一、循环过程

热机：利用外界所传递的热量而做功的机器，比如蒸汽机、内燃机、汽轮机等。

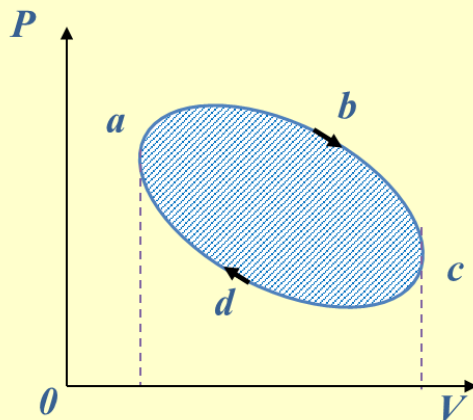
工作物质(工质)：热机工作时用于吸热并对外做功的物质。

蒸汽机工作原理：如图，一定质量的水被水泵泵入锅炉，其间水泵做功为 A_2 ，水在锅炉中吸收热量 Q_1 后变成高温高压蒸汽进入气缸，推动活塞对外做功（大小为 A_1 ），之后蒸汽的温度和压强大大降低并被排入冷凝器，在冷凝器里蒸汽放出热量 Q_2 后变为水，回到原来的状态。

循环过程：在上述过程中，系统（热机中的工质）从某一状态出发，经过一系列变化之后又回到了原来的状态，热力学把这样的过程叫循环过程(thermodynamic cycle)。特征： $\Delta E = 0$, $A = Q_1 - Q_2$ 。



(a) 循环过程示意图



(b) 循环过程P-V图



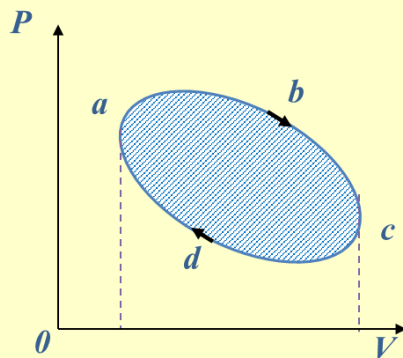
热力学基础——循环过程 循环效率

理想气体准静态循环过程可用一条封闭曲线表示。

正循环：状态变化沿顺时针方向进行——**热机**工作过程。

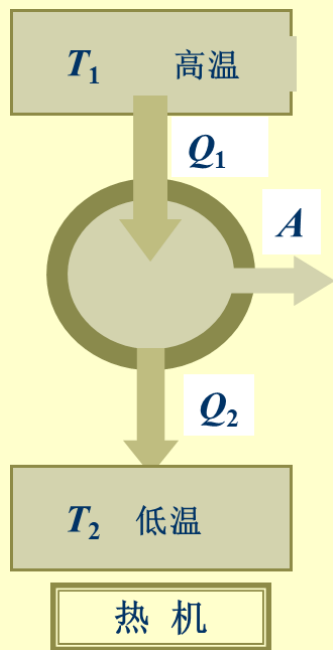
逆循环：状态变化沿逆时针方向进行——**致冷机**工作过程。

二、循环效率



(b) 循环过程P-V图

★**首先讨论正循环(热机)**：在曲线abc段，系统对外界做功 A_1 ，其数值等于曲线abc下所包围的面积，在曲线cda段，外界对系统做功 A_2 ，其数值等于曲线cda下所包围的面积。在整个循环中，**系统对外所做净功** $A = A_1 - A_2 > 0$ ，其数值等于abcda所包围的面积。



若用 Q_1 表示正循环一周系统所**吸收**的热量， Q_2 表示正循环一周系统对外界**放出**的热量，因为完成一次循环后内能保持不变($\Delta E = 0$)，所以由热力学第一定律知：

$$A = Q_1 - Q_2.$$

热机效率 η ：衡量热机吸收热量后对外做功的能力。

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

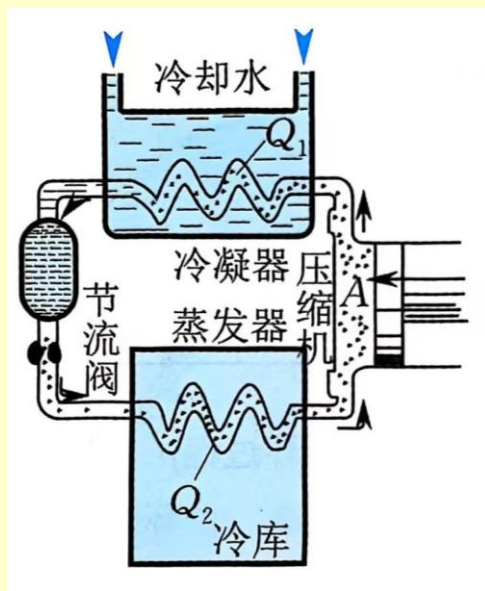


热力学基础——循环过程 循环效率

★**其次讨论逆循环(致冷机)**：在逆循环中，工质将通过外界对其做功(设为 A ，亦为净功)，从低温热源吸收热量 Q_2 ，向高温热源放出热量 Q_1 ，从而达到致冷的功能。

致冷系数 ω ：衡量致冷机致冷能力的指标。

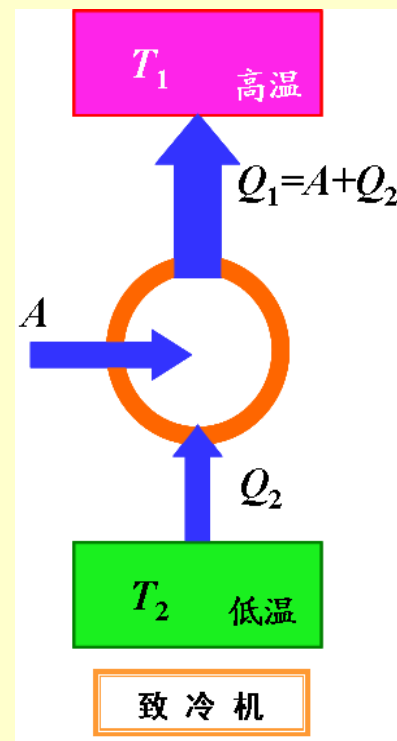
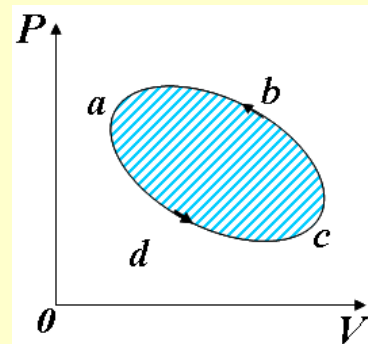
$$\omega = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$



冰箱循环示意图

冰箱：
高温热源—冷却水或周围空气
低温热源—冷冻室

空调：
高温热源—室外
低温热源—室内





热力学基础——循环过程 循环效率

空气标准奥托循环（四冲程汽油机）

理论上研究实际过程中的能量转化关系时，总是用一定质量的空气（理想气体）进行的**准静态过程**来代替实际的过程。

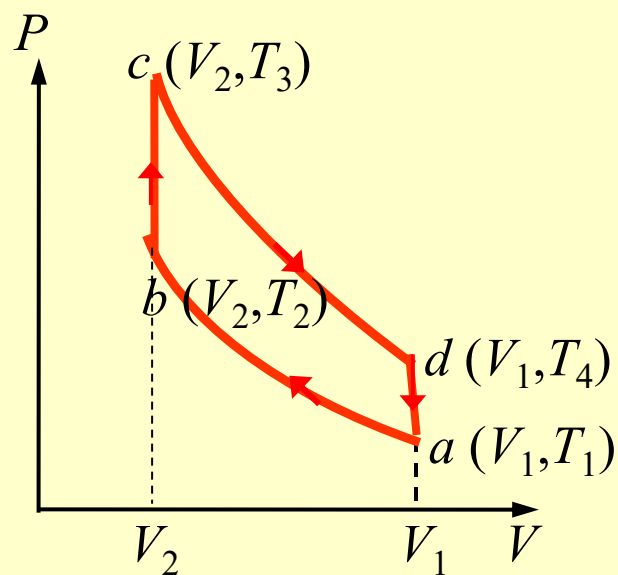
奥托循环由**两个等容过程**和**两个绝热过程**组成。

(1) **绝热压缩** $a \rightarrow b$, 气体从 (V_1, T_1) 状态变化到 (V_2, T_2) 状态;

(2) **等容吸热** (相当于点火爆燃过程) $b \rightarrow c$, 气体从 (V_2, T_2) 状态变化到 (V_2, T_3) 状态;

(3) **绝热膨胀** (相当于气体膨胀对外做功过程) $c \rightarrow d$, 气体从 (V_2, T_3) 状态变化到 (V_1, T_4) 状态;

(4) **等容放热** $d \rightarrow a$, 气体从 (V_1, T_4) 状态回到 (V_1, T_1) 状态。





热力学基础——循环过程 循环效率

等容吸热 $b \rightarrow c$ $Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2)$

ν : 气体的摩尔数

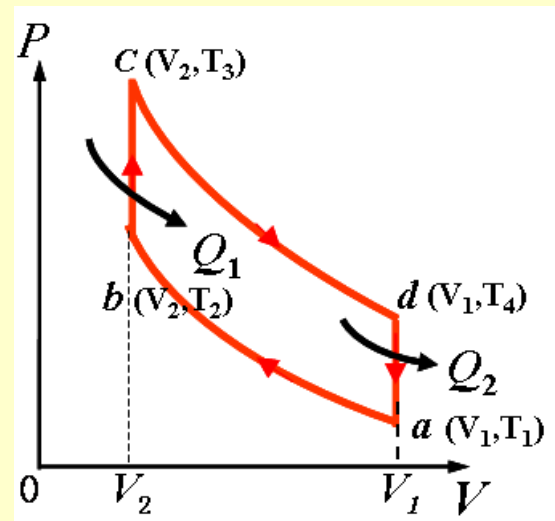
等容放热 $d \rightarrow a$ $Q_2 = \nu C_{V,m}(T_4 - T_1)$

循环效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$

$a \rightarrow b$ 是绝热过程, $c \rightarrow d$ 也是绝热过程.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \Rightarrow \frac{T_3 - T_2}{T_2} = \frac{T_4 - T_1}{T_1}$$



$$V^{\gamma-1}T = \text{常量}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}$$

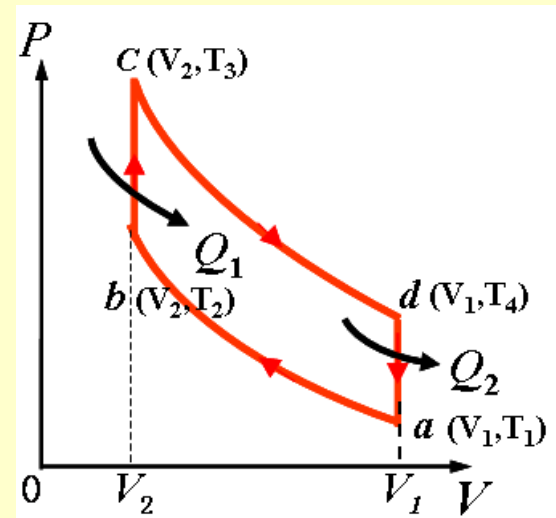


热力学基础——循环过程 循环效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad \eta = 1 - \frac{1}{T_2/T_1} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

定义空气压缩比 $r = \frac{V_1}{V_2}$

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$



若 $r = 7$, 空气的 γ 值取 1.4, 则: $\eta = 1 - \frac{1}{7^{0.4}} = 55\%$

汽油内燃机的压缩比不能大于 7, 否则当空气和汽油的混合气在尚未压缩到 b 状态时, 温度就已升高到足以引起混合气燃烧。

实际的汽油机的效率比这小得多, 一般只有 25% 左右。

上述讨论即为教材 P293 的例题 12.6, 请自主学习该页的例 12.5 (学会分析类似这样的问题)。



热力学基础——循环过程 循环效率

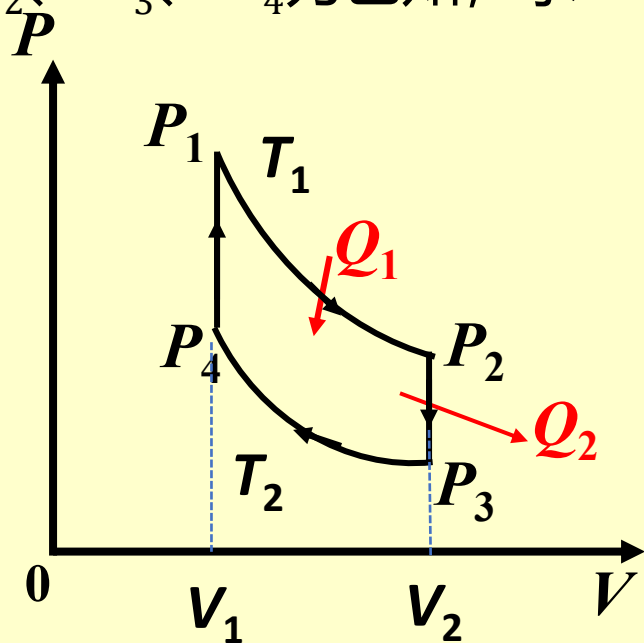
补充例题1：图示为理想气体所经历的循环过程。循环由两等温过程和两个等容过程所组成，设分子自由度*i*及 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 为已知，求循环效率。

解： 1、等温膨胀、吸热过程

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$dQ = dE + dA \quad dE = 0 \quad (dT = 0)$$

$$dQ = dA, dA > 0, dQ > 0$$



2、等容降温、放热过程

$$|Q_2| = \frac{m}{M} C_{V,m} |(T_2 - T_1)| = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R |(T_2 - T_1)| = \frac{i}{2} |(P_3 - P_2)| V_1$$

$$dQ = dE + dA \quad dA = 0 \quad (dV = 0)$$

$$dQ = dE, dE < 0, dQ < 0$$



热力学基础——循环过程 循环效率

3、等温压缩、放热过程

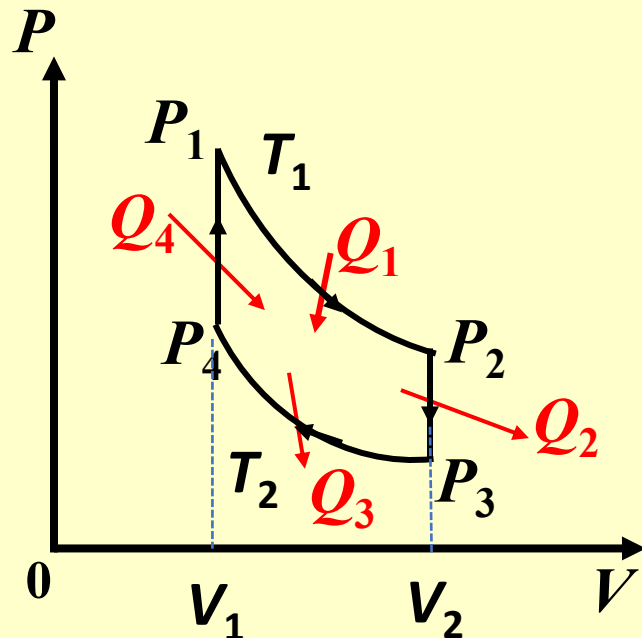
$$|Q_3| = \frac{m}{M} RT_2 \left| \ln \frac{P_3}{P_4} \right| = P_4 V_1 \left| \ln \frac{P_3}{P_4} \right|$$

4、等容升温、吸热过程

$$\begin{aligned} Q_4 &= \frac{m}{M} C_{V,m} (T_1 - T_2) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2) \\ &= \frac{i}{2} (P_1 - P_4) V_1 \end{aligned}$$

循环效率 $\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}}$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_4 - (|Q_2| + |Q_3|)}{Q_1 + Q_4} = \frac{P_1 \ln \frac{P_1}{P_2} - P_4 \ln \frac{P_4}{P_3}}{P_1 \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{i}{2} (P_1 - P_4)}$$





热力学基础——循环过程 循环效率

补充例题2： 某理想气体作如图示的循环， $a \rightarrow b$ ， $c \rightarrow d$ 为绝热过程， $b \rightarrow c$ 为等压过程， $d \rightarrow a$ 为等容过程，试证此循环的效率为

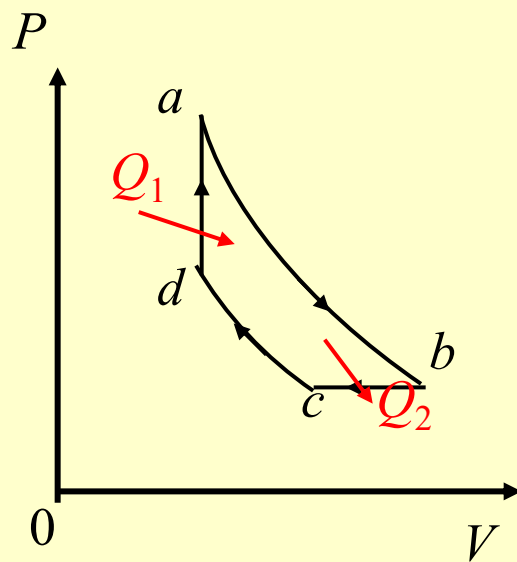
$$\eta = 1 - \gamma \frac{T_b - T_c}{T_a - T_d}$$

证： $b \rightarrow c$ 等压放热过程

$$|Q_2| = \frac{m}{M} C_{P,m} (T_c - T_b)$$

$d \rightarrow a$ 为等容吸热过程

$$Q_1 = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_a - T_d)$$



循环效率为
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{C_{P,m}(T_b - T_c)}{C_{V,m}(T_a - T_d)} = 1 - \frac{\gamma(T_b - T_c)}{(T_a - T_d)}$$



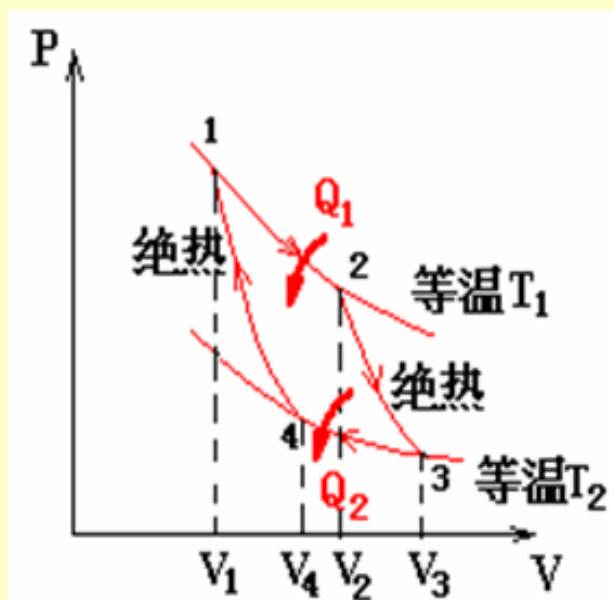
热力学基础——循环过程 循环效率

三、卡诺循环

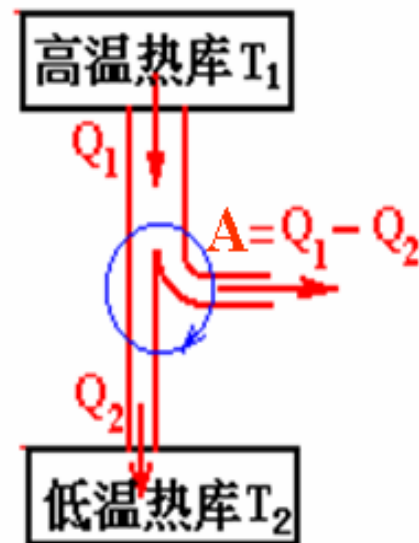
在无摩擦情况下，一准静态循环过程中，若系统只和高温热源(温度 T_1)，与低温热源(温度 T_2)交换热量，不存在漏气和其他热耗散的循环，这样的循环称为**卡诺循环**。

系统从高温热源吸收热量 Q_1 ，向低温热源放出热量 Q_2 ，其余部分用于对外做功 $A = Q_1 - Q_2$ 。

或者说，无摩擦情况下，由两个**等温过程**和两个**绝热过程**构成的循环，称为卡诺循环。



卡诺循环



卡诺循环能流图



热力学基础——循环过程 循环效率

正向卡诺循环的效率推导：

1→2的等温膨胀过程，气体从高温热源 T_1 吸收的热量 Q_1 为：

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3→4的等温压缩过程，气体向低温热源 T_2 释放的热量 Q_2 为：

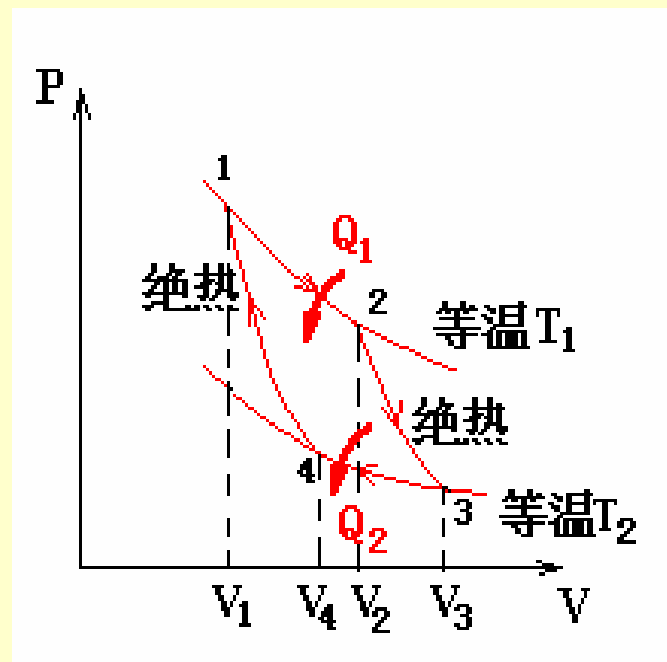
$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

循环效率为 $\eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}$

2→3和4→1均为绝热过程，由绝热方程知：
$$\begin{cases} V_2^{r-1} T_1 = V_3^{r-1} T_2 \\ V_1^{r-1} T_1 = V_4^{r-1} T_2 \end{cases} \therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

循环效率为

$$\eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



指出了提高热机效率的途径。



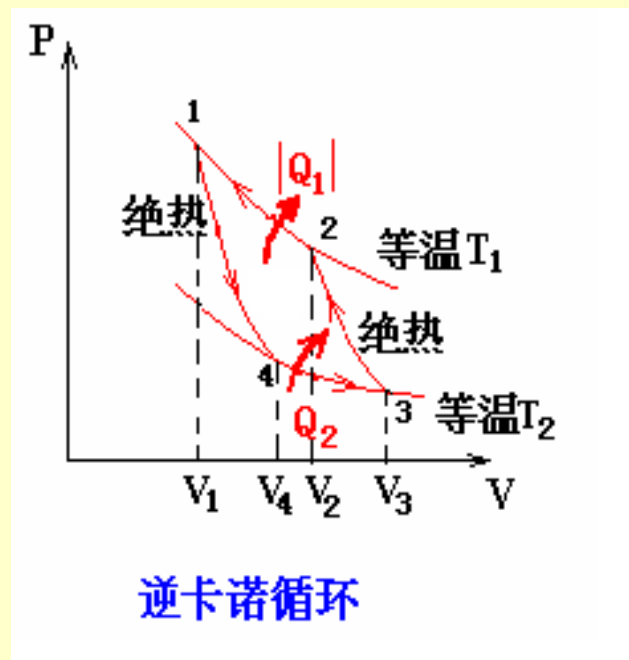
热力学基础——循环过程 循环效率

致冷系数定义：

$$\omega = \frac{Q_2}{A_{\text{外}}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

逆向卡诺循环的致冷系数：

$$\omega_{\text{卡}} = \frac{Q_2}{A_{\text{外}}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



卡诺制冷系数是工作在 T_1 与 T_2 之间的所有致冷循环中最高的致冷系数。

教材P296: 自主学习例题12.7 (会利用相关公式进行计算)



热力学基础——作业2

1. 练习册B（第10章 热力学基本原理）

选择：9-12； 填空：6-8； 计算：4-8； 研讨：1-3.



大学物理

蒋英

湖南大学物理与微电子科学学院



第10章 热力学基础

- 10.1 热力学第一定律
- 10.2 对理想气体等值过程的应用
- 10.3 热容 绝热过程
- 10.4 循环过程和循环效率
- 10.5 热力学第二定律 熵



热力学基础——热力学第二定律 熵

热力学第一定律是热力学过程中的能量守恒与转换定律，但并不是所有符合能量守恒定律的过程都能实现。自然界中一切实际的热力学过程都只按某一方向进行，反方向的热力学过程不可能自发进行，除非外界提供能量或引起环境的某些变化。

一、自然现象的方向性

1. **热传导**：热量能自动从高温物体 \rightarrow 低温物体，但反过来是不可能的。
2. **功热转换**：功 \rightarrow 热很容易发生，但反过来热 \rightarrow 功而不引起其它变化办不到。即：任何功变热的过程都是有方向性的，功可以自动地全部变为热，而热却不可以自动地全部变为功。
3. 气体的绝热自由膨胀。
4. 盐溶于水。
5. 新机器放于空气中会生锈。
6. 人从生 —— 长 —— 老 —— 病 —— 死。



热力学基础——热力学第二定律 熵

二、可逆与不可逆过程

系统从状态 A $\xrightarrow{E \text{ 过程}}$ 状态 B

若从 B 返回到 A , 周围一切也都恢复到原样,
则 E 过程为**可逆过程**, 否则为**不可逆过程**。

例如 单摆 无摩擦 —— 可逆过程;
 有摩擦 —— 不可逆过程。

气体 迅速膨胀——不可逆过程;
 缓慢膨胀——可逆过程。

无摩擦的准静态过程为可逆过程：一是准静态过程；二是准静态过程中无能量耗散等因素。



热力学基础——热力学第二定律 熵

讨论题：各种不可逆过程都是相互沟通的。

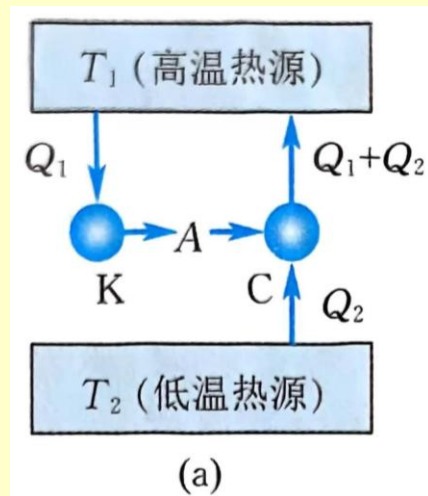
一个实际热力学过程的不可逆性保证了其他实际热力学过程的不可逆性，反之，假设一个实际热力学过程的不可逆性消失了，则其他实际热力学过程的不可逆性也将随之消失。

1. 若功变热过程可逆，则热传导过程亦可逆。

假设**功变热可逆**——即热量能自动全部变为功，在循环过程中可以把从单一高温热源吸收的热量全部变为功而不向低温热源放热，则可利用其制作一热机K。

图(a)：热机K吸收热量 Q_1 ，全部用来对外做功 $A = Q_1$ ，利用这个功A带动卡诺致冷机C从低温热源吸收 Q_2 ，向高温热源放热 $Q = Q_1 + Q_2$ 。

K和C联合循环作用的总效果是：使热量 Q_2 自动地从低温热源传向高温热源，即**热传导过程将变为可逆**。





热力学基础——热力学第二定律 熵

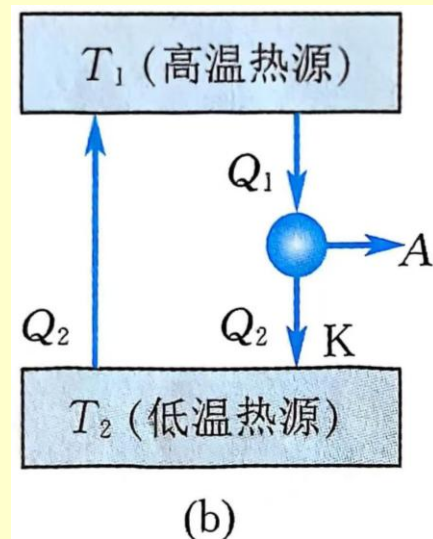
讨论题：各种不可逆过程都是相互沟通的。

一个实际热力学过程的不可逆性保证了其他实际热力学过程的不可逆性，反之，假设一个实际热力学过程的不可逆性消失了，则其他实际热力学过程的不可逆性也将随之消失。

2. 若热传导过程可逆，则功变热过程亦可逆。

图(b)：设热量 Q_2 可自动从低温热源传向高温热源，一卡诺热机从高温热源吸收热量 Q_1 ，对外做功 $A = Q_1 - Q_2$ ，向低温热源放热 Q_2 。

上述两者共同作用的净效果是：在一循环过程中从单一高温热源吸收的热量($Q_1 - Q_2$)，完全变成功(A)而没有向低温热源放出热量，即热量能自动地全部变为功，**功变热的过程可逆。**





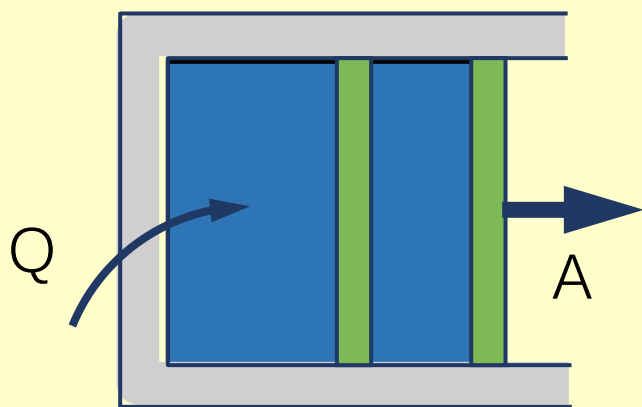
热力学基础——热力学第二定律 熵

3. 若气体膨胀过程可逆，则功变热过程亦可逆。

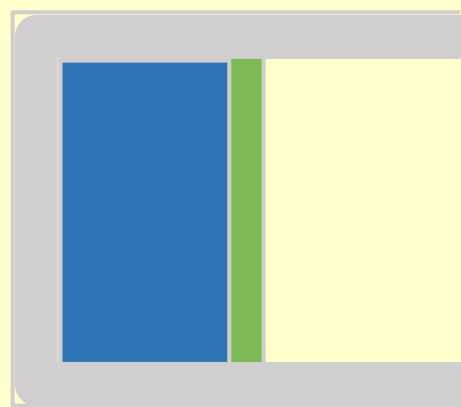
设理想气体向真空自由膨胀的过程**可逆**，因自由膨胀过程中系统不和外界交换任何能量，故这一过程的可逆将意味着存在一个不需外界提供任何能量的“**特殊过程**”使系统在膨胀后自动复原。

设想在等温膨胀过程中，系统以体积膨胀为代价将吸收的热量全部变成了有用功，然后应用上述“特殊过程”，系统将自动复原。

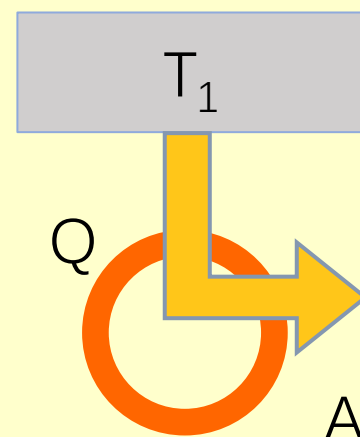
等温膨胀过程和“特殊过程”联合作用的结果是：从单一热源吸收的热量全部变成了有用功而没有产生任何其他影响，即**功变热的过程将变得可逆**。



气体作等温膨胀



气体可以自动复原



复合过程

违背开尔文表述



热力学基础——热力学第二定律 熵

前面讨论了热力学过程进行的方向性，热力学第二定律正是一条阐述热力学过程进行方向的基本定律。

三、热力学第二定律的两种表述

- 1. **克劳修斯表述**：热量不可能自动地从低温物体传向高温物体。
- 2. **开尔文表述**：不可能从单一热源吸热使之完全变成功而不引起其它变化。

克劳修斯表述说明：热量传递是不可逆过程。

开尔文表述说明：功 \rightarrow 热是不可逆过程。

自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都要涉及热、功转换和热传导，所以用开尔文、克劳修斯表述为热力学第二定律较为普遍。

热力学第二定律的实质：一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

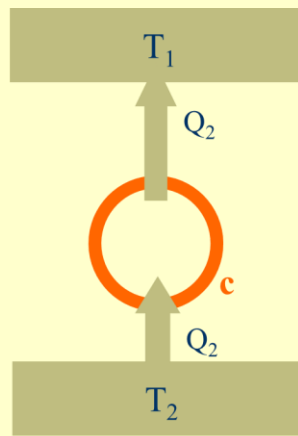
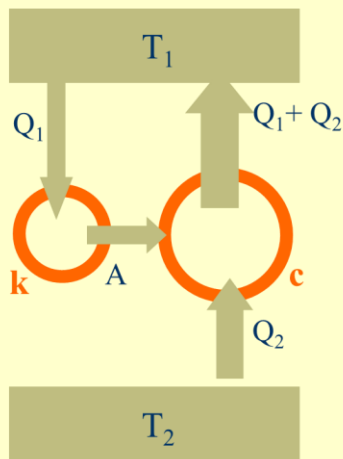


热力学基础——热力学第二定律 熵

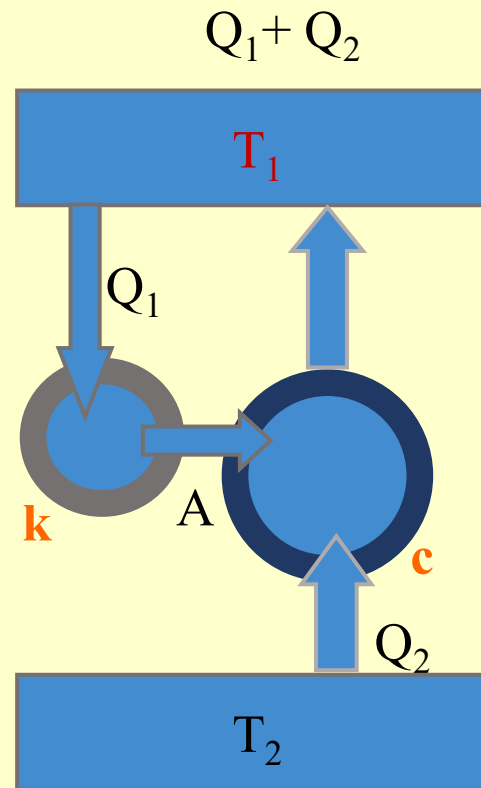
两种表述是等价的

证明I：若开尔文表述不成立，那么克劳修斯表述也不成立。

反证法：开尔文表述不成立，(有一循环 K)将功 A 带动一卡诺致冷机 C ，其复合机的总效果，违背了克劳修斯表述。



复合机

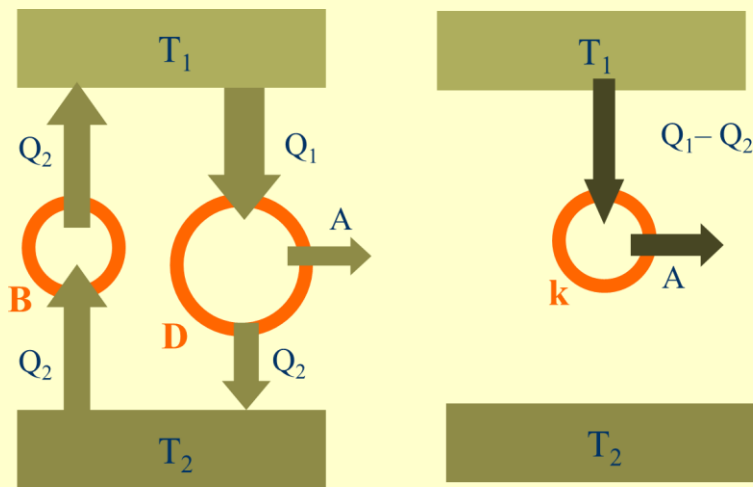




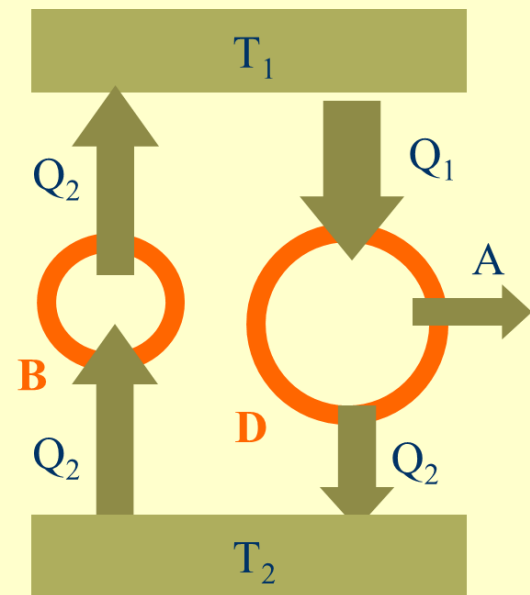
热力学基础——热力学第二定律 熵

证明II：若克劳修斯表述不成立，则
开尔文表述也不成立。

反证法：克劳修斯表述不成立 (有过程 B)，
加一卡诺热机 D ， B 、 D 组成复合
机，违背开尔文表述。



复合机





热力学基础——热力学第二定律 熵

下面通过功变热和气体向真空自由膨胀这两个典型例子来说明热力学第二定律的微观本质。

★**功变热**是机械功或电功转变为内能的过程，是大量分子规则运动能量和无规则运动能量之间的转换，是**从有序到无序**的变化过程。

★**气体向真空自由膨胀**，膨胀之后，气体体积变大，分子分布在更大的空间范围，相对于原来全部集中在左边的状态而言，变得更加无序了。

这两个例子表明：**自然宏观实际过程的进行方向只能是从有序走向无序。**

一切与热现象有关的自然宏观实际过程总是沿着无序性增大的方向进行。这就是不可逆性的微观本质，它说明了热力学第二定律的微观意义。



热力学基础——热力学第二定律 熵

四、熵 熵增原理

熵的概念是克劳修斯于1854年在卡诺定理的基础上提出来的。

运用热力学第二定律可以证明下述**卡诺定理**：

(1) 工作于相同高温热源 T_1 和相同低温热源 T_2 之间的一切可逆机，不论其工作物质如何，其效率都相同

$$\eta_{\text{可逆机}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

(2) 工作于相同高温热源和相同低温热源之间的一切不可逆机，其效率都不可能超过可逆机。

$$\eta_{\text{不可逆机}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



热力学基础——热力学第二定律 熵

克劳修斯等式与不等式

根据卡诺定理，工作于两温度 T_1 、 T_2 热源之间的任何热机，其循环效率

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

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0$$

用吸热为正，放热为负

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

上述结论可推广到有n个热源的情况。



热力学基础——热力学第二定律 熵

对任意循环

假设系统再循环过程中和 n 个热源接触，温度分别为 T_1, T_2, \dots, T_n ，从这 n 个热源所吸收的热量分别为 Q_1, Q_2, \dots, Q_n ，可按图将该循环分成若干个小卡诺循环，则有：

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

小卡诺循环 n 趋于无限 $n \rightarrow \infty$ ，则：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

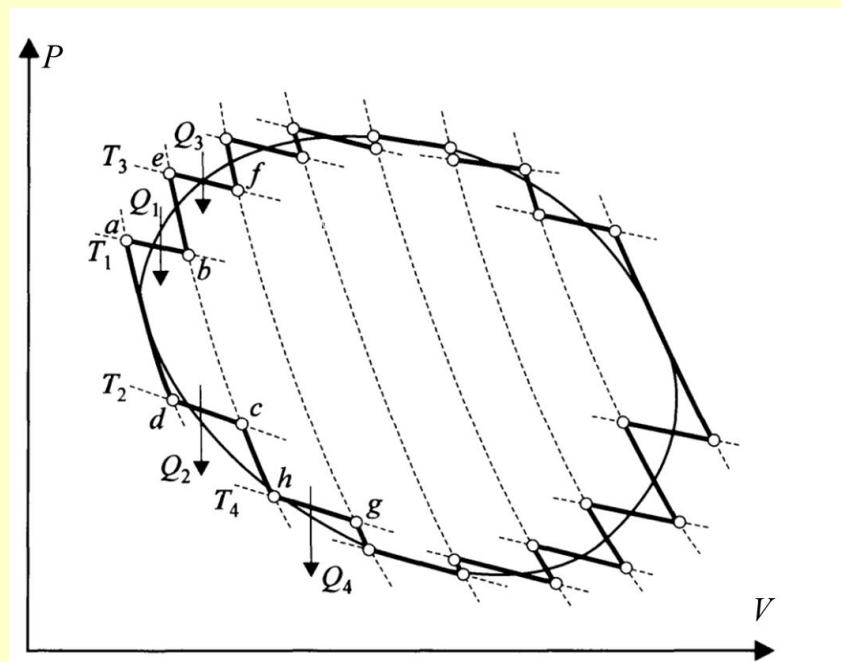


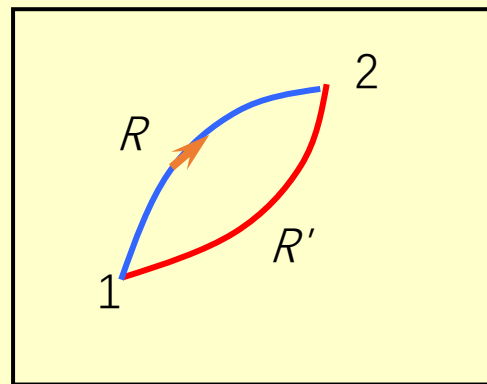
图12.20 任意循环P-V图

上式被称为**克劳修斯等式和不等式**。其中等式对应于可逆循环，不等式对应于不可逆循环。



热力学基础——热力学第二定律 熵

下面考察一个**可逆**循环，设系统从状态1经可逆过程R到状态2，再经可逆过程R'又回到状态1，构成可逆循环1R2R'1（可逆循环对应克劳修斯等式）。



积分跟路径无关

对任意一个可逆循环 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

$$\int_{1R}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2R'}^1 \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{1R}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1R'}^2 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{1R}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1R'}^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{可逆过程中热温比积分} \int_{\text{可逆过程}} \frac{dQ}{T} \text{与路径无关。}$$

(类似保守力做功与路径无关 $\int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r} = \text{两态函数势能的改变}$)

对于热力学系统，引入**态函数——熵 S**，并定义状态1,2之间的熵变等于从状态1沿可逆过程至状态2的 dQ/T 的积分，即：

S_1, S_2 表示系统处于平衡态1和平衡态2时的熵值。
 这里定义的熵是**热力学熵**，又称为**克劳修斯熵**。
 单位为：焦/开尔文 (J/K)

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

可逆过程



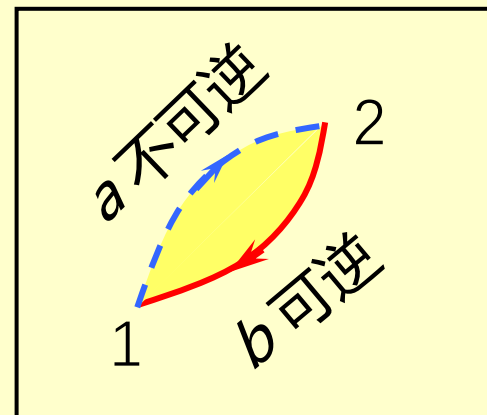
热力学基础——热力学第二定律 熵

对任意**不可逆**循环

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad \int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2b}^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} < \int_{1b}^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

不可逆 可逆



自然界一切不可逆过程

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

不可逆

综合可逆、不可逆过程

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

孤立系统或绝热过程

$$dQ = 0 \quad S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

孤立系统内部进行的任何过程都是熵永不减少的过程 —— 熵增原理。



热力学基础——热力学第二定律 熵

例：1kg 0°C的冰吸热变成1kg同温度的水，求熵增量为多少？
(已知冰的熔解热为334.86J/g)。

$$S_{\text{水}} - S_{\text{冰}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{10^3 \times 334.86}{273} = 1226.4 J \cdot K^{-1}$$

即 $S_{\text{水}} > S_{\text{冰}}$

冰具有晶体结构，水是非晶态液体。水中的分子远较冰的分子混乱，无序性强者熵值高，熵是微观粒子热运动所引起的系统无序性的量度。

熵增加原理可以用来表示热学过程进行方向的一般准则：系统总是倾向于从比较有规则、有序的状态（熵值低）向比较无规则、无序的状态（熵值高）演变。

上述例题即为教材P303: 例题12.8 (会利用相关公式进行计算)



热力学基础——热力学第二定律 熵

五、热力学第二定律统计意义

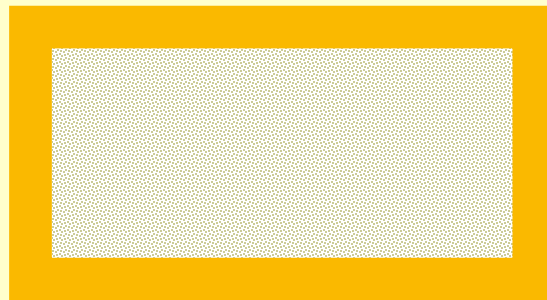
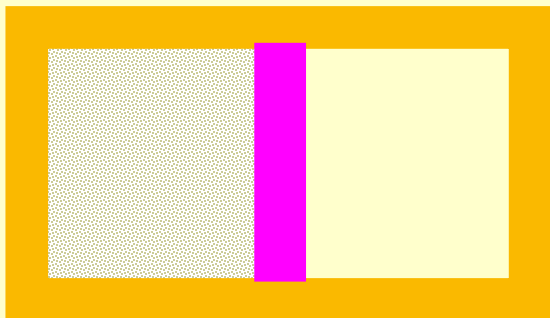
1. 计算理想气体绝热自由膨胀过程的熵增。



根据热力学第一定律，理想气体经绝热自由膨胀，没有热量交换、也没有对外做功，故内能不变。而理想气体的内能只依赖于温度，故温度不变。



热力学基础——热力学第二定律 熵



熵是状态量，与过程无关。可以设计一个可逆过程来计算熵差。

在自由膨胀中,系统的态从 (T, V_i) 变到 (T, V_f) ，想象一可逆等温过程连接这两个态

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int p dV = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\begin{aligned} dQ &= p dV \\ pV &= \nu T \end{aligned}$$

对于从 V 到 $2V$ 自由膨胀 ($T = \text{const.}$)

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln 2 > 0$$

即绝热自由膨胀过程中，熵增加了。



热力学基础——热力学第二定律 熵

2. 热力学概率 (thermodynamics probability)

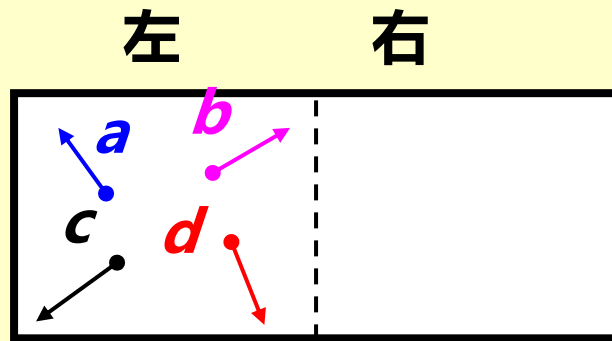
理想气体绝热自由膨胀过程始末，在微观上有何区别？

设想把一个盒子分成体积相等的两半。N个分子开始时全部集中在其中的一半；终了状态是分子可以自由地处在全部空间。

为了描述气体绝热自由膨胀前后的状态，引入宏观态与微观态的概念。

宏观态：在左右两侧分子的个数，而不要指出是哪些分子。

微观态：具体是哪些分子处于左(或右)侧。

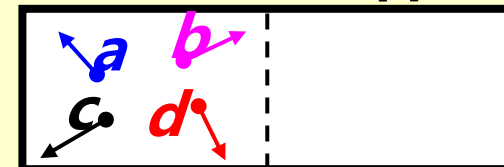




热力学基础——热力学第二定律 熵

先研究简单情况：盒子中有4个分子

左 右



宏观态		微观态	宏观态包括的微观态数 Ω_i	概率
4	0	$abcd$	$\Omega_1 = C_4^4 = 1$	$1/16$
0	4	$abcd$	$\Omega_2 = C_4^4 = 1$	$1/16$
3	1	$abc \quad d$ $abd \quad c$ $acd \quad b$ $bcd \quad a$	$\Omega_3 = C_4^1 = 4$	$4/16$
1	3	$d \quad abc$ $c \quad abd$ $b \quad acd$ $a \quad bcd$	$\Omega_4 = C_4^1 = 4$	$4/16$
2	2	$ab \quad cd$ $cd \quad ab$ $ac \quad bd$ $bd \quad ac$ $ad \quad bc$ $bc \quad ad$	$\Omega_5 = C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$	$6/16$

一个宏观态可包含多个微观态，不同宏观态所包含的微观态数目(Ω_i)一般不同，**统计物理中将宏观态包含的微观态数目称为该宏观态的热力学概率(Ω)。**

一个宏观态包含的微观态数目(Ω_i)越多，**该宏观态出现的概率便越大。**

容器只有4个分子时，系统总的微观态数目是 $\sum \Omega_i = 16 = 2^4$ ，系统回到初态(即气体膨胀后4个分子又全部回到左边)的概率为 $1/2^4$ 。



热力学基础——热力学第二定律 熵

再研究一般情况：盒子中有 N 个分子

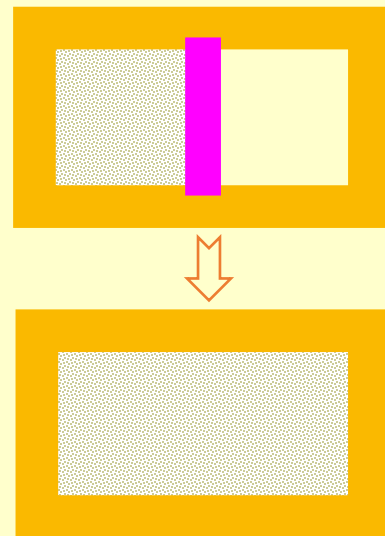
容器中有 N 个分子，系统总的微观态数目是 2^N ，系统回到初态(即 N 个分子又全部回到左边)的概率为 $1/2^N$ 。

通常系统中所含分子原子数的数量级约为 10^{23} ，则全部分子都退回到原空间的概率只有 $1/2^{10^{23}}$ 。

系统的终态是左右两室的分子数相等即分子均匀分布。

宏观态：左右各有一半分子(均匀分布)。

微观态：每个分子都可以自由自在地在整个盒子中运动。



这样的宏观态所包含的微观态数目最多，出现的概率最大，即平衡态。

★气体自由膨胀的过程，是**由包含微观态数目少的宏观态向包含微观态数目多的宏观态演化的过程。**

★上述逆过程，即气体自动收缩的过程，从统计角度来看，原则上也是可能的，但对于大量分子组成的系统，这种可能性非常小，实际上观察不到，这就是气体自由膨胀的不可逆性。

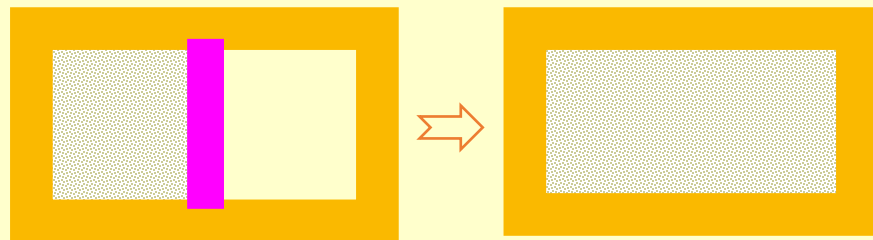


热力学基础——热力学第二定律 熵

热力学第二定律的统计意义：在系统不受外界影响的条件下，实际过程总是由包含微观态数目少的宏观态向包含微观态数目多的宏观态演化，或者说，总是由热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态过渡。

气体绝热自由膨胀过程中，系统宏观态的热力学概率取最大值时对应的微观态数目为：

$$\Omega_{max} = C_N^{N/2} = \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}$$



注意到总的微观状态数： 2^N

可以证明(见教材P305小字部分)：

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}}{2^N} = 1$$

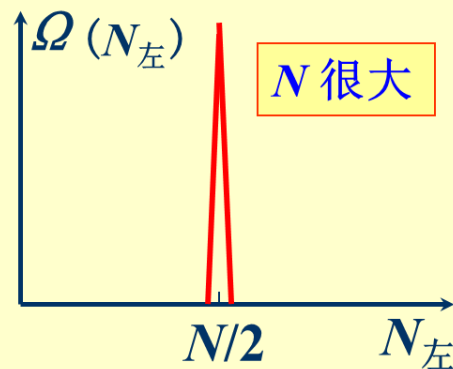


热力学基础——热力学第二定律 熵

以上结果在两方面具有普适意义

1. 均匀的宏观分布为**最概然分布**，因为它包含的微观状态数最多。
这种分布实际上也是一种**平均分布**。

2. **最概然分布**所包含的微观状态数基本上是系统全部可能的微观状态数！



$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}}{2^N} = 1$$



热力学基础——热力学第二定律 熵

统计物理中的**微观态数** Ω 叫该宏观态的**热力学概率**（它不同于数学上的概率的概念）。一个宏观状态对应的热力学概率 Ω 越大，则这种宏观态出现的可能性就越大。而最概然分布，几乎穷尽了所有的热力学概率，其他情况出现的概率就很小了。

由前述分析知，气体向真空绝热自由膨胀的过程是热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态进行的过程，在这一过程中，熵是增加的，因此**熵与热力学概率** Ω **之间应该存在某种关系**。

1877年玻耳兹曼(Boltzman)提出了 $S \propto \ln \Omega$ 。1900年普朗克引进了比例系数 k ，给出**玻尔兹曼熵公式**：

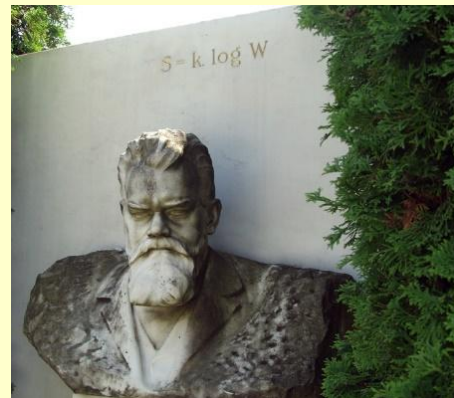
$$S = k \ln \Omega$$

该公式是物理学中最重要的公式之一。

$$F = ma$$

$$E = mc^2$$

$$S = k \ln \Omega$$



系统每一宏观态都有对应的微观态数目 Ω ，也就有一个熵 S 与之对应。**热力学概率** Ω **刻画了系统内分子热运动的无序程度，是系统所处的一种状态。**



热力学基础——热力学第二定律 熵

3. 利用Boltzman熵公式计算理想气体绝热自由膨胀过程的熵增

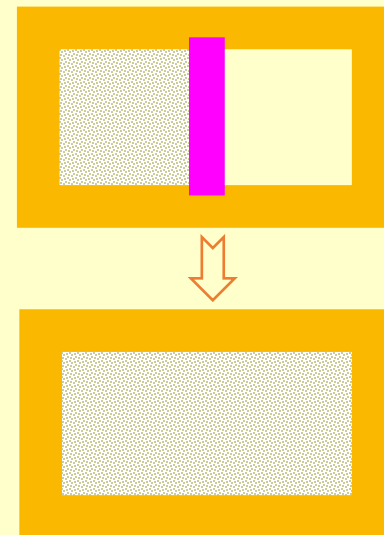
$$S_i = k \ln 1 = 0$$

$$S_f = k \ln \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!} = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = \nu R \ln 2$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \nu R \ln 2 > 0$$

$$S = k \ln \Omega \Leftrightarrow S = \int_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T}$$

这一结果表明，**从微观角度提出的Boltzman熵公式和宏观上给出的熵公式结果是一样的！**





热力学基础——热力学第二定律 熵

4. 熵与能量退化

熵增加的后果是什么？其中一个直接的后果是：能量的利用率下降。

熵增总是使一定的能量从能做功的形式变为不能做功的形式，即**能量退化**。换言之，**熵增加是能量退化的量度**。

退降的能量(E_d)和熵增(ΔS)的定量关系为：

$$E_d = T_0 \Delta S$$

ΔS 是不可逆过程中熵的增加， T_0 是低温热源的溫度。



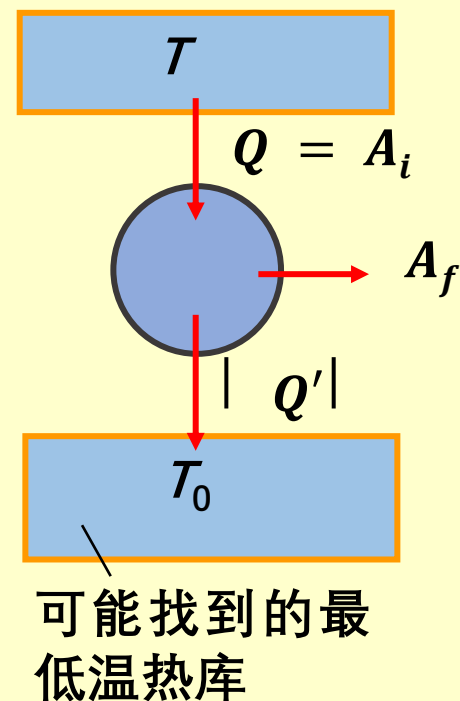
热力学基础——热力学第二定律 熵

计算：理想气体绝热自由膨胀与能量退化

气体与温度为 T 的热库接触做等温膨胀，系统的态从 (T, V_1) 变到 (T, V_2)
从热库吸收热量使之全部转化为功

$$A_i = Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

如果气体绝热自由膨胀,在膨胀过程中并没有做功，热库内的这部分能量也就不可能借助于气体加以利用了。而要利用这部分能量，最有效率的方式就是借助于温度为 $T_0 < T$ 的热库而使用卡诺热机。





热力学基础——热力学第二定律 熵

热量Q转化为功的最大值？

这时能够得到的功： $A_f = Q(1 - \frac{T_0}{T}) = A_i(1 - \frac{T_0}{T})$

由于气体自由膨胀而退化的能量：

$$E_d = A_{\text{应该}} - A_{\text{实际}} = A_i - A_f = A_i \frac{T_0}{T} = \nu R T_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

气体自由膨胀而增加的熵为：

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

比较上面两式得到： $E_d = T_0 \Delta S$

上面的例子说明：退化的能量和系统的熵增成正比。



热力学基础——热力学第二定律 熵

由于自然界中所有的实际过程都是不可逆的，这些不可逆过程的不断进行将使得能量不断转变为不能做功的形式。能量虽然是守恒的，但是越来越多的不能被利用来做功了。这是自然过程的不可逆性，也是熵增的一个直接后果。

热力学第二定律的统计观意义

“一个孤立系统其内部自发进行的过程，总是由热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态过渡”

—— 热力学第二定律的微观意义。

自然过程（不可逆过程）总是沿着熵增加的方向进行。