

$$S = k \cdot \log W$$



第十一章 热力学第二定律

第十一章 热力学第二定律

§ 11.1 自然过程的方向 

§ 11.2 热力学第二定律 

§ 11.3 过程的可逆性 

§ 11.4 卡诺定理 

§ 11.5 克劳修斯熵公式 

§ 11.6 熵增加原理 

§ 11.7 热力学第二定律的统计意义 

§ 11.8 玻耳兹曼熵公式 

§ 11.9 温熵图 

§ 11.10 熵与能量退降 

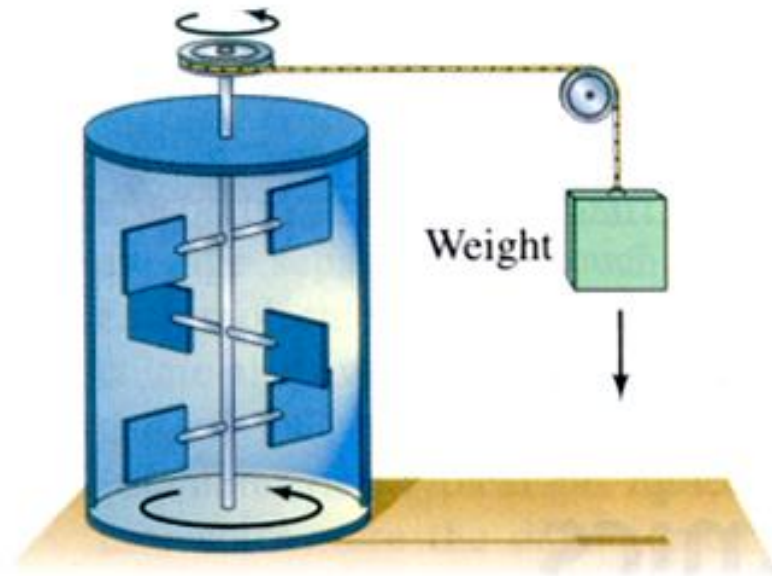
§ 11.1 自然过程的方向

符合热 I 律的过程不一定能在自然界发生。

例如：

重物下落，功全部转化成热而不产生其它变化，可自然进行。

水冷却使叶片旋转，从而提升重物，则不可能自然进行。



一些自然过程的方向:

过程的**唯一效果**

能否发生

热功
转换

功全部转变成热

✓

热全部转变成功

×

热
传导

热量从高温传向低温

✓

热量从低温传向高温

×

气体
扩散

从分离到混合

✓

从混合到分离

×



§ 11.2 热力学第二定律

热力学第二定律是关于自然过程方向的一条基本的、普遍的定律。

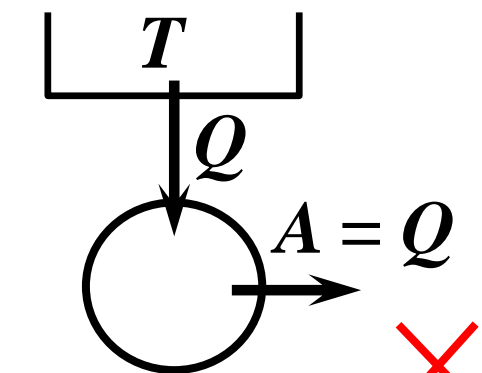
一. 热力学第二定律的两种表述

1. 开氏表述 (Kelvin, 1851)

其唯一效果是热量全部转变为功的过程是不可能的。

开氏表述否定了单热源热机——第二类永动机的存在：





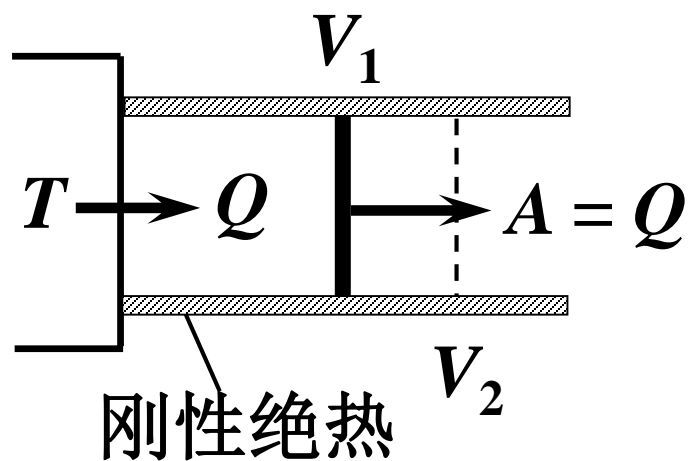
单热源热机

唯一效果是热量全部变为功

$$\eta = 1$$

热循环效率不可能等于 1 !

开氏表述另一种形式：不存在第二类永动机。



左图所示过程是否违反
热力学第二定律？

2. 克氏表述 (Clausius, 1850)

热量不能自动地从低温物体
传向高温物体。



高温热库 T_1

Q

低温热库 T_2

$$w = \infty$$

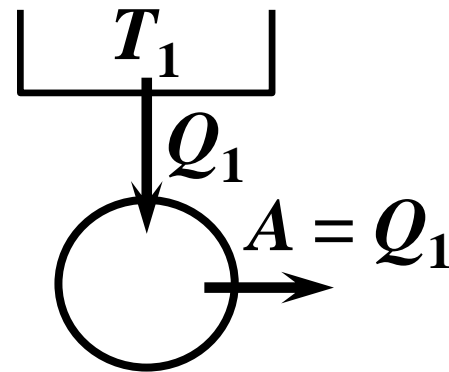
制冷系数不可能无限大!

二. 两种表述的等价性

1. 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。
2. 若开氏表述成立，则克氏表述也成立。

用反证法证明：若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。

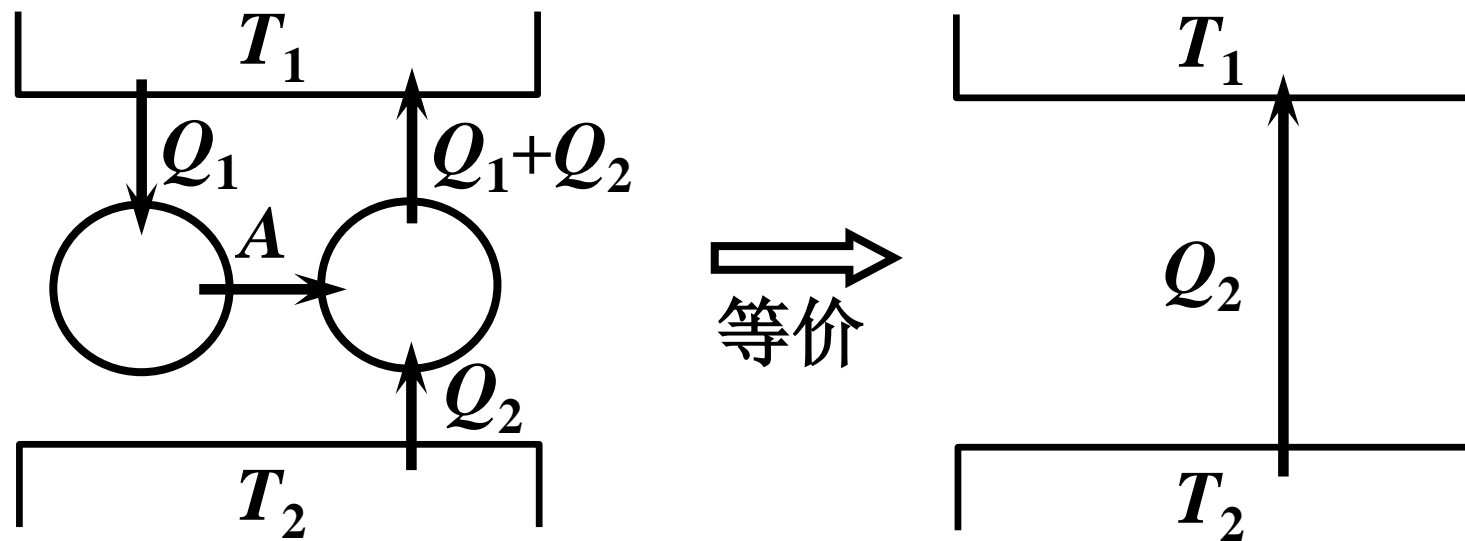
假设开氏表述不成立，即存在单热源热机，所吸热量全部用来做功而不产生其它影响：



单热源热机

可用此热机输出的功去推动一部制冷机工作，

而制冷机高温热源就选为单热源热机的热源：

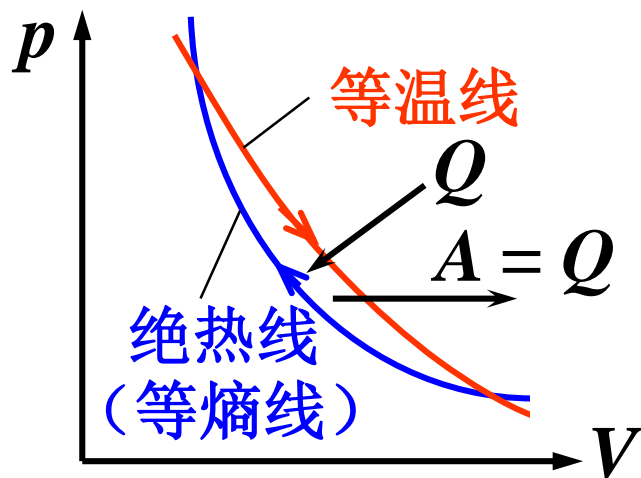


这样，单热源热机与制冷机联合工作，其唯一效果是将热量从低温热源传向了高温热源，
则克氏表述不成立。

∴ 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。

【例】试证明在 $p - V$ 图上任意物质的一条等温线和一条绝热线不能相交两次。

证：反证法，设等温线和绝热线能相交两次。



图中所示循环说明，可构成一个单热源热机，这违反热力学第二定律的开氏表述，故假设不成立。

类似的，可用反证法证明在 $p - V$ 图上的两条绝热线不能相交。

【演示】

热磁轮

半导体热堆热机

记忆合金热机



§ 11.3 过程的可逆性

一. 可逆过程

其结果（系统和外界的变化）可完全被消除的过程。可逆过程必然可以沿原路径的反向进行，结果是系统和外界同时复原。

一般而言，如果过程是由于某个强度量如 p 、 T 的改变而进行，如果过程进行的每一步都能保证：系统和外界的该强度量之间有无穷小的差别，那么这个过程就是可逆的。

无摩擦的准静态过程 — 可逆

无限小温差热传导过程 — 可逆

卡诺循环过程 — 可逆

二. 不可逆过程

其结果不能完全被消除的过程。

摩擦生热，有限温差热传导，气体自由膨胀

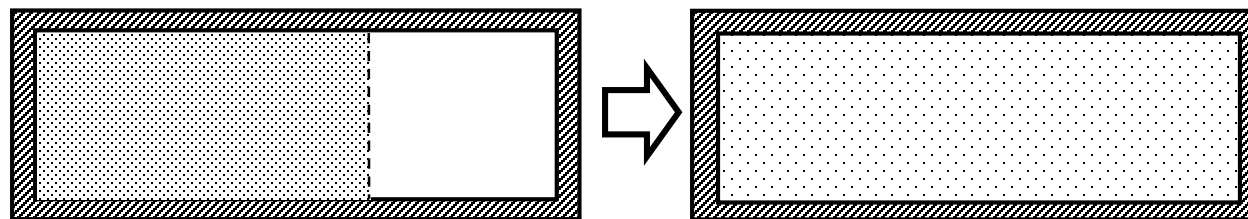
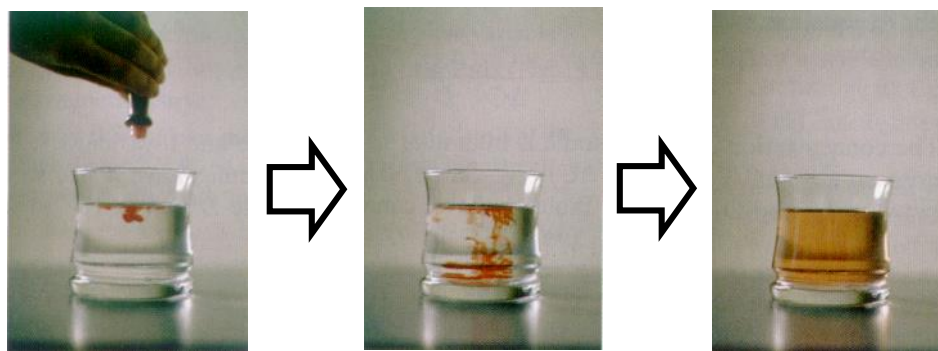
— 一切与热现象有关的宏观过程都不可逆



正如歌中所唱：

“今天的你我怎能重复昨天的故事！”

不可逆过程



三. 不可逆过程的相互沟通性

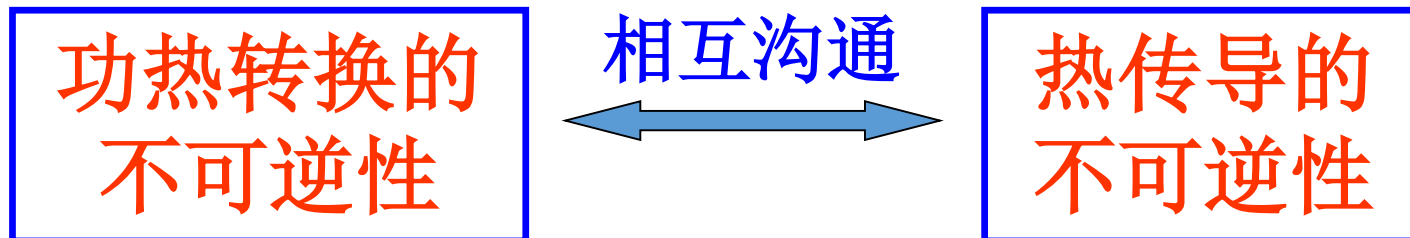
根据热 II 律的**开氏表述**可知：

功全部转换成热而不产生其它影响的过程是不可逆的。

根据热 II 律的**克氏表述**可知：

有限温差热传导是不可逆的。

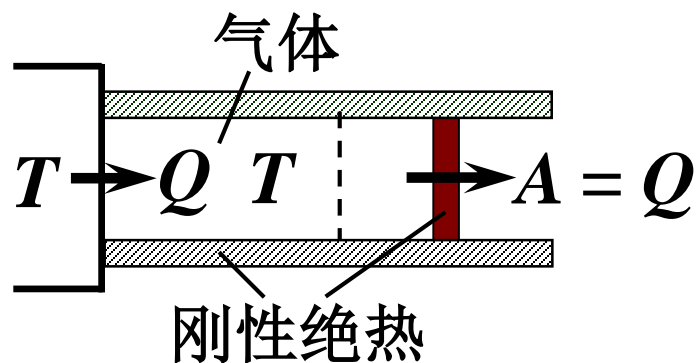
根据**开氏、克氏表述的等价性**可知：



一切不可逆过程都是相互沟通的。

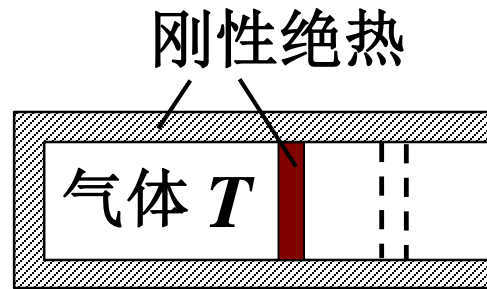
【例】由功热转换的不可逆性导出气体自由膨胀的不可逆性。

证明：考虑气体的等温膨胀过程：

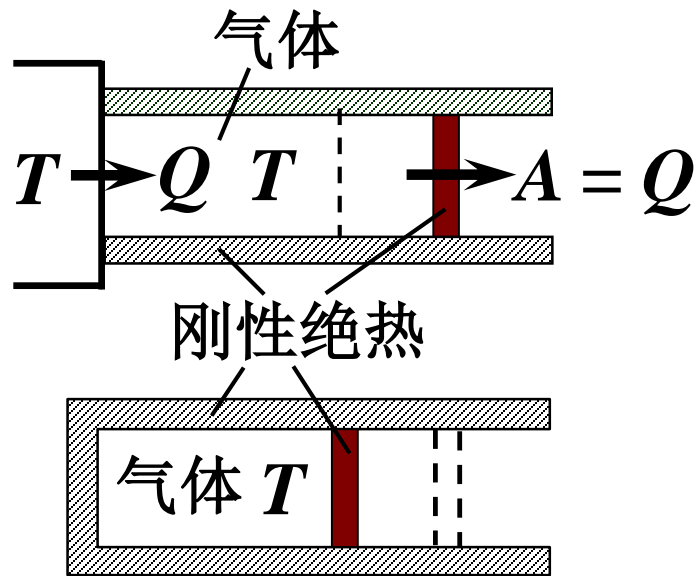


该过程中气体将吸收的热量 Q 全部用来对外做功： $A = Q$ ， 且后果是体积膨胀。

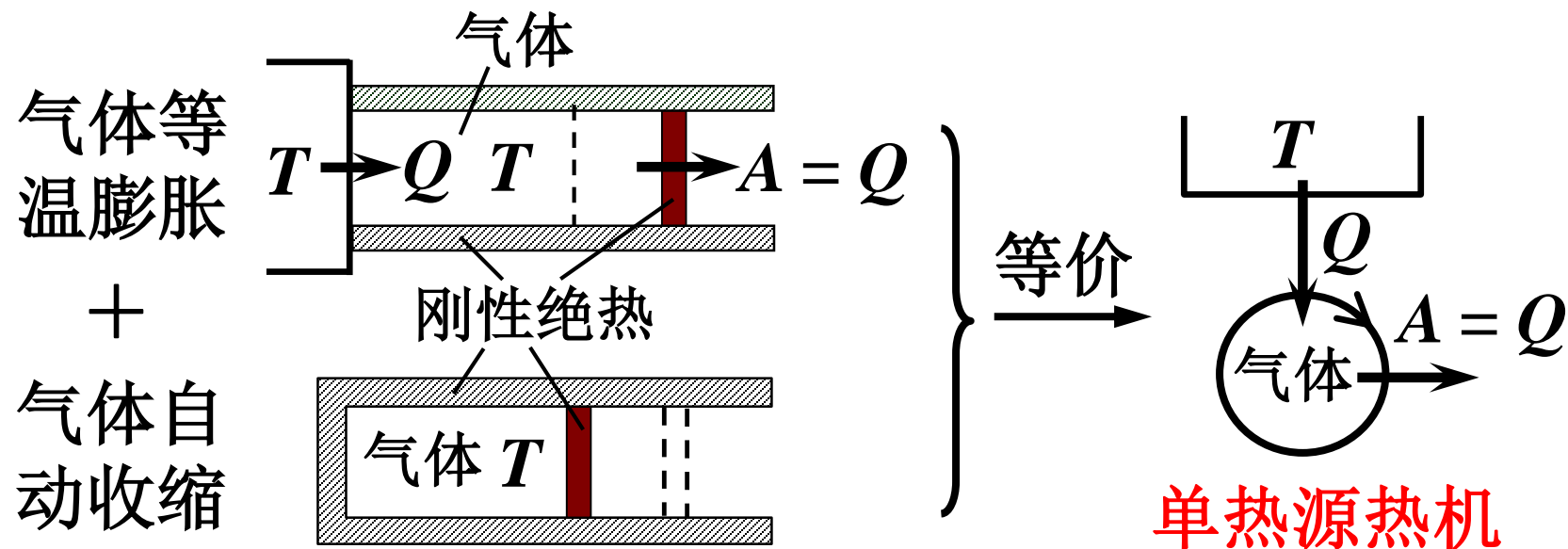
假设气体能够自动收缩：



则可以利用自动收缩过程消除等温膨胀过程带来的气体体积膨胀的后果，使系统和外界同时复原：



总效果是实现了单热源热机：



这违反热 II 律的开氏表述。

∴ 假设气体能够自动收缩是不成立的。

任何一种不可逆过程的表述，都可作为热力学第二定律的表述！

§ 11.4 卡诺定理

一. 卡诺定理 (1824)

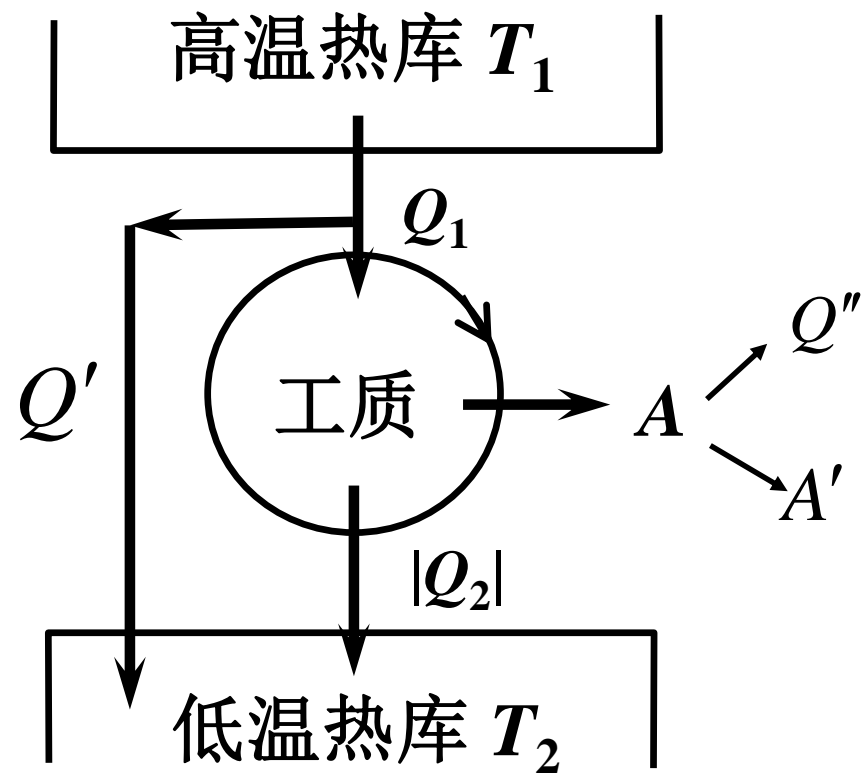
1. 在温度相同的高温热源和温度相同的低温热源之间工作的一切热机，可逆热机效率最大。

$$\eta_{\text{可逆}} > \eta_{\text{不可逆}}$$

(*证明可参考 李洪芳 《热学》 P148)

2. 在温度相同的高温热源和温度相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关。

不可逆过程使热机效率下降



热机循环示意图

不可逆过程:

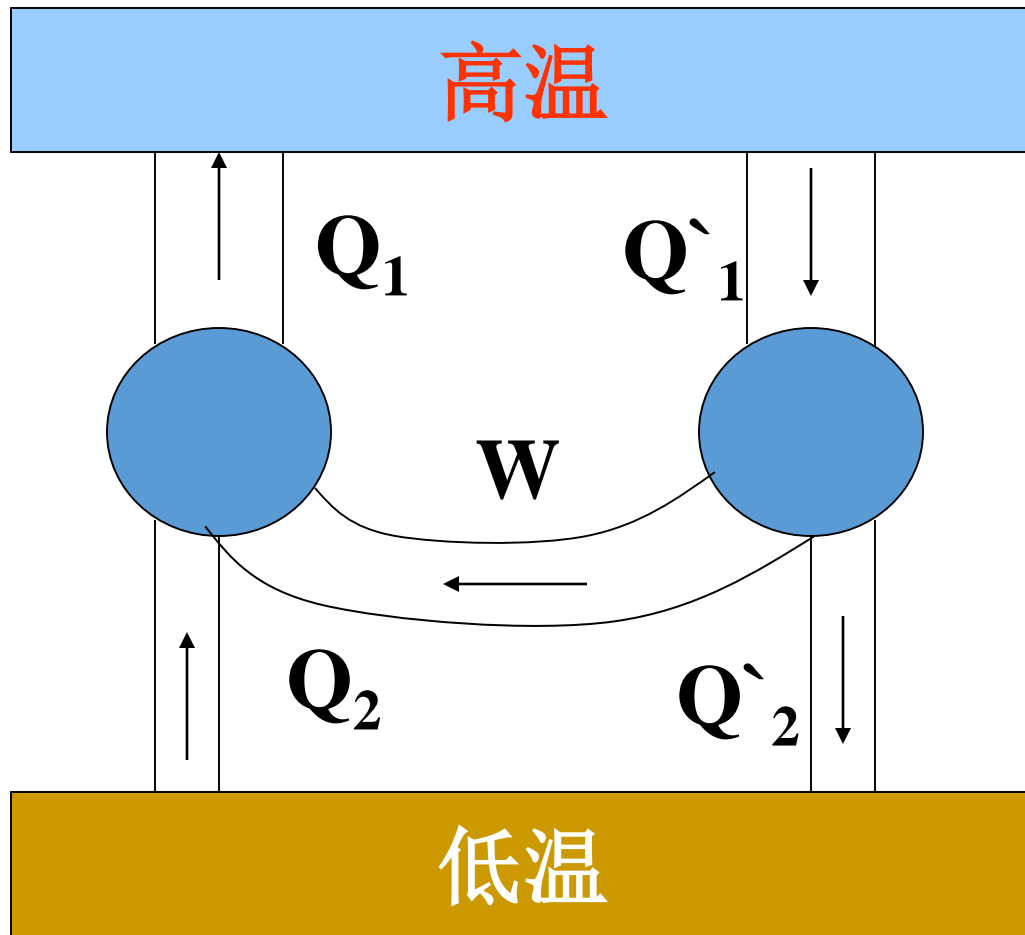
高温热库向低温热库的直接热传导

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \rightarrow \eta' = 1 - \frac{|Q_2 + Q'|}{Q_1}$$

部分功转换成热

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \rightarrow \eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{A - |Q''|}{Q_1}$$

可逆热机效率相同的证明：设两部可逆热机，在同一高温和低温热源之间工作，调节两热机，使做功相同。



$$\eta' = \frac{W}{Q'_1} \quad \eta = \frac{W}{Q_1}$$

反证法，设 $\eta' > \eta$

让 η 逆转成制冷机

$$Q_1 > Q'_1$$

$$\therefore Q_2 > Q'_2$$

净效果

高温热源吸热 $Q_1 - Q'_1$

低温热源放热 $Q_2 - Q'_2$

唯一效果是低温热源向高温热源传热，违背热二

$$\eta' \leq \eta \quad \text{同理} \quad \eta \leq \eta'$$

$$\therefore \eta' = \eta$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

如果 η 的工质是理想气体

如果其中之一 不是可逆热机，设 η' 不是

只有 $\eta' \leq \eta$ 证毕



说明:

▲ 卡诺定理中的热机只工作于 2 个热源之间，所以对于第 2 条而言，其循环必为卡诺循环。则第 2 条可进一步表述为：在温度相同的高温热源和温度相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都等于卡诺热机的效率，与工质无关。

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

(*证明可见老书 P185—P186 例4.1)

▲ 卡诺定理第 2 条可看成是第 1 条的推论。

▲ 卡诺定理也适用于制冷机，主要结论：

可逆制冷机的制冷系数最大；

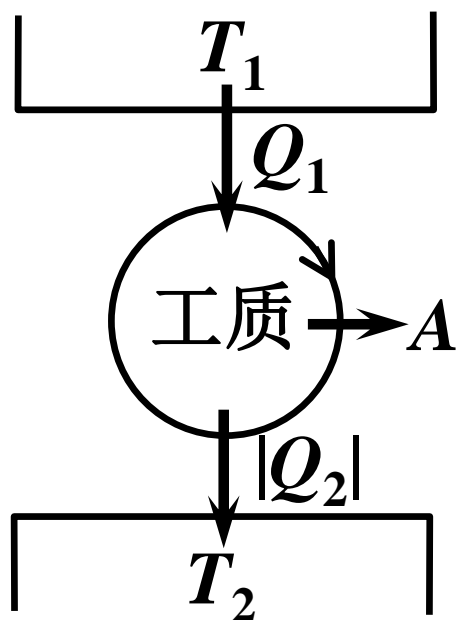
所有可逆制冷机的制冷系数都等于卡诺制冷机的制冷系数。

二. 热力学温标

卡诺定理的一个重要理论意义是，可根据它来定义一种新的温标 — 热力学温标。

（*严格证明可参考 李洪芳 《热学》 P151）

用卡诺循环定义热力学温标



根据卡诺定理，对卡诺热机有

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

$$\therefore \boxed{\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

上面关系与工质无关，测热量比可定温度比。

规定水的三相点 $T_3 = 273.16\text{K}$,

就可完全确定温度 T — 热力学温标

三. 任意可逆循环的效率

由卡诺定理可证明任意可逆循环的效率为：

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

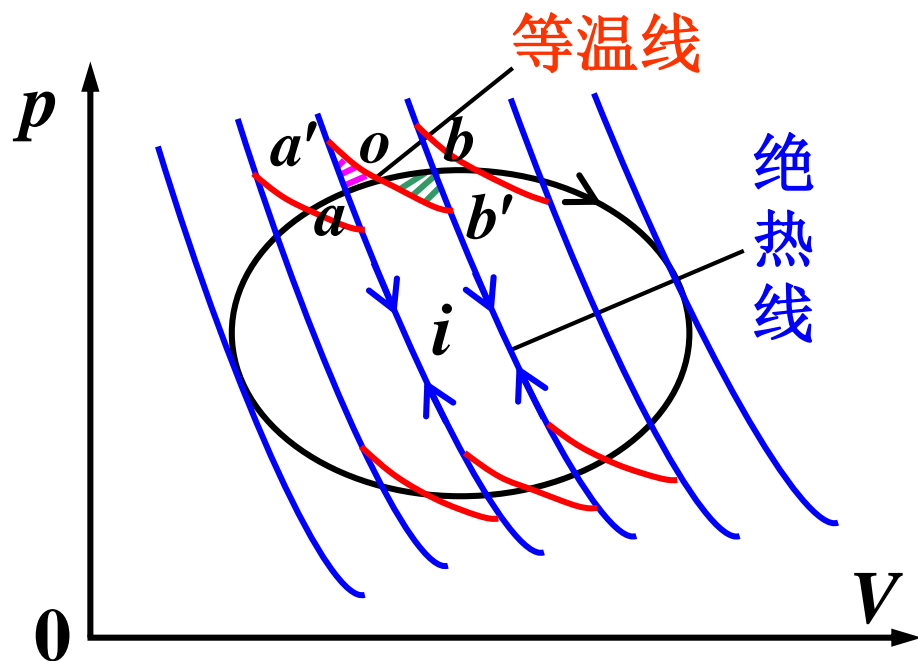
T_1 — 循环过程中工质（系统）的**最高**温度

T_2 — 循环过程中工质（系统）的**最低**温度

注意： 由于是可逆循环，所以工质（系统）与热源（外界环境）接触时总保持热平衡，所以工质的温度就是热源的温度， T_1 就是最高的热源温度， T_2 就是最低的热源温度。

证明：先将任意可逆循环分成多个小卡诺循环，

对第 i 个小卡诺循环：



$$\text{令 } A_{aa'b'b} = A_{ab}$$

(面积 $S_{aa'o} = S_{bb'o}$ 即可)

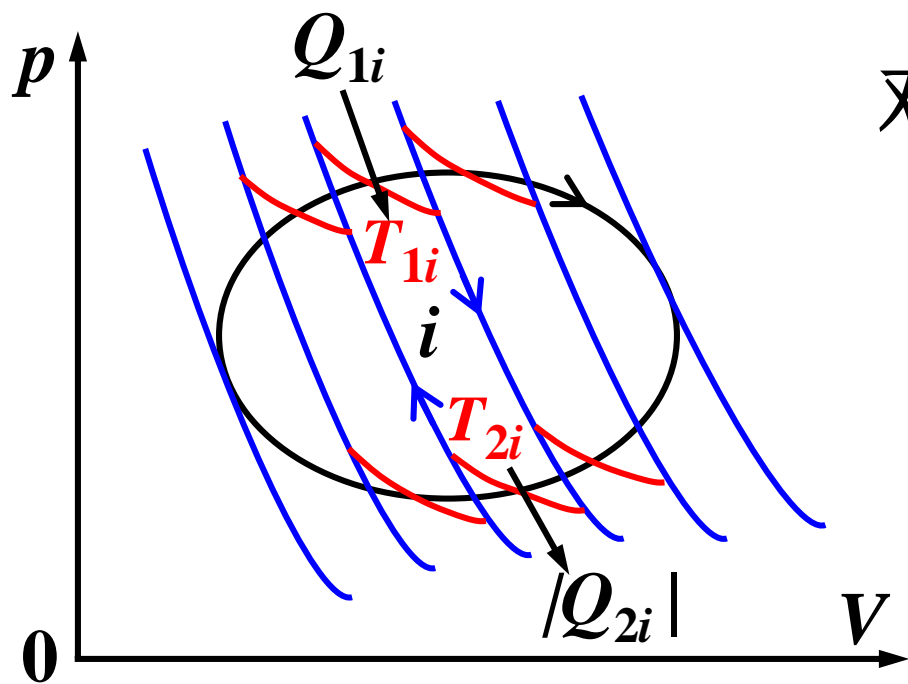
$$\text{又 } \Delta E_{aa'b'b} = \Delta E_{ab}$$

$$\therefore Q_{aa'b'b} = Q_{ab}$$

$\therefore aa'b'b$ 与 ab 等价

相邻小卡诺循环的绝热线重叠部分反向相消，

\therefore 原可逆循环可用多个小卡诺循环等效。



对第 i 个小卡诺循环:

$$\eta_i = \frac{A_i}{Q_{1i}} = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}}$$

$$\therefore \eta_i \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{\sum A_i}{\sum Q_{1i}} = \frac{\sum \eta_i Q_{1i}}{\sum Q_{1i}} \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{\sum Q_{1i}}{\sum Q_{1i}}$$

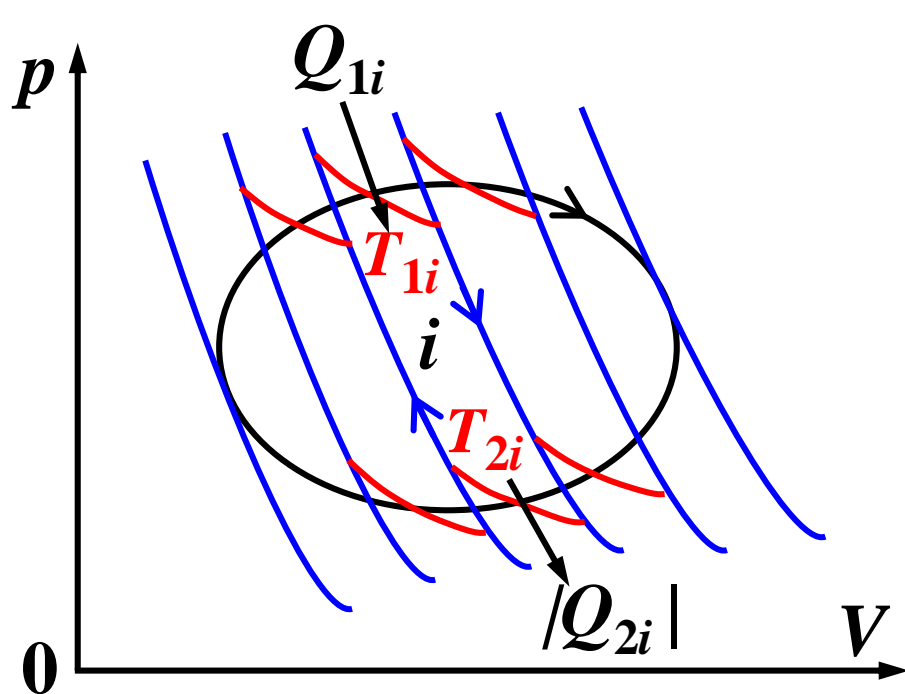
$$\therefore \eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

§ 11.5 克劳修斯熵公式

热 0 律 $\rightarrow T$, 热 I 律 $\rightarrow E$, 热 II 律 $\rightarrow ?$

一. 克劳修斯等式

将任意可逆循环用小卡诺循环等效, 对第 i 个:



$$\eta_i = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}} = 1 - \frac{|Q_{2i}|}{Q_{1i}}$$

$$= 1 + \frac{Q_{2i}}{Q_{1i}}$$

$$\therefore \frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

对整个循环：

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0$$

$$\sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

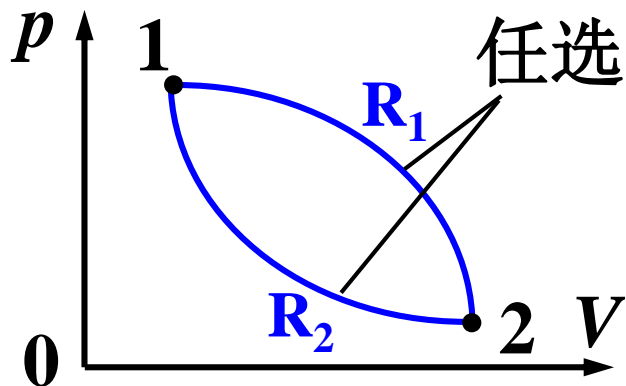
$n \rightarrow \infty$: $Q_j \rightarrow \mathrm{d}Q$, $T_j \rightarrow T$, $\sum \rightarrow \oint$

$$\boxed{\oint_{\mathrm{R}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0} \quad \text{— 克劳修斯等式}$$

R — 可逆, $\mathrm{d}Q/T$ — 热温比

注意： 由于是可逆循环，公式中的温度既是系统，也是热源（外界环境）的温度。

二. 熵 S



根据 $\oint_{\text{R}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$ 得:

$$\int_{\text{R}_1}^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{\text{R}_2}^1 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{\text{R}_1}^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\text{R}_2}^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\text{R}}^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad \text{令} \quad S_2 - S_1 = \Delta S$$

R — 任意可逆过程

S 称为“熵”，单位：J/K (SI)

熵是状态函数，与过程无关。

对可逆元过程： $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$

$$T \mathrm{d}S = \mathrm{d}Q$$

代入热 I 律，得热 I 和热 II 律的综合表述：

$$T \mathrm{d}S = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A \quad (\text{对可逆过程})$$

若只考虑体积功则有：

$$T \mathrm{d}S = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V \quad (\text{对可逆过程})$$

可逆绝热过程 $\mathrm{d}S = 0$ — 等熵过程

三. 理想气体熵公式

由 $T \mathrm{d}S = \mathrm{d}E + p \mathrm{d}V$ 和 $\mathrm{d}E = \nu C_{V,m} \mathrm{d}T$ 得

$$\mathrm{d}S = \nu \frac{C_{V,m}}{T} \mathrm{d}T + \nu R \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

设 $C_{V,m} = \text{Const.}$

则
$$S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

或
$$S(T, V) = \nu C_{V,m} \ln(T / T_0) + \nu R \ln(V / V_0) + S_0$$

【思考】 $S(T, p) = ?$ $S(p, V) = ?$

四. 熵计算举例

▲ 熵是状态的函数，只决定于始、末平衡态。
始、末平衡态一旦确定，则不论系统经历什么过程，不论是否可逆，**熵变**是确定的。
因此给定系统始、末平衡态而**求熵变**时，
可**任选或拟定**一个可逆过程来计算。

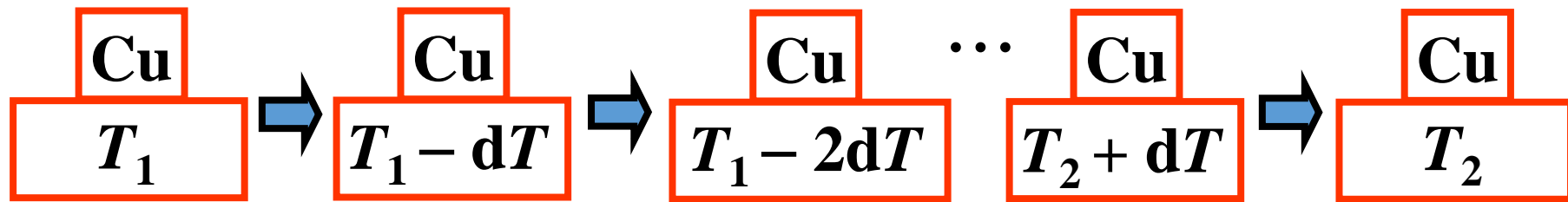
▲ 计算熵变步骤

- (1) 选定系统；
- (2) 确定始、末状态及其参量；
- (3) 拟定可逆过程连接始、末状态。

【例1】将质量 m ，温度 T_1 ，比热 c （常量）的 Cu 块投入水中，水温度 $T_2 < T_1$ ，保持恒温。

求：达到平衡后的 ΔS_{Cu} ， $\Delta S_{\text{水}}$ ， $\Delta S_{\text{总}}$

解：设计一个可逆降温（等温热传导）过程：



$$dS_{\text{Cu}} = \frac{dQ}{T} = \frac{mc dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

水恒温吸热：
$$\Delta S_{\text{水}} = \frac{Q_{\text{吸}}}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} > 0$$

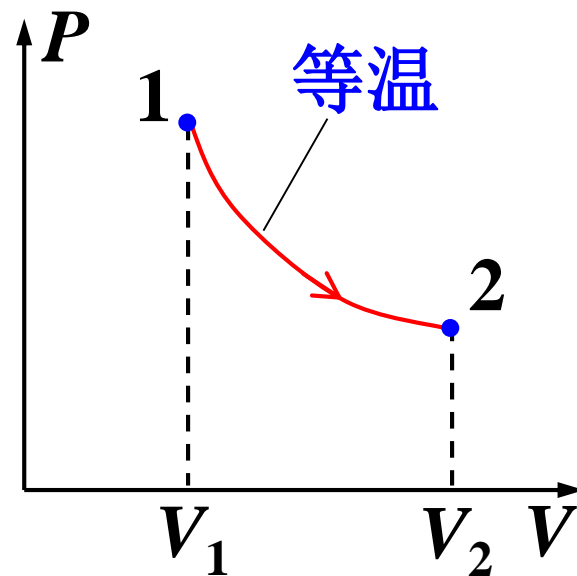
总熵变：
$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{Cu}} = mc\left(\frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2}\right) > 0$$

有限温差热传导 — 不可逆，“系统总熵”增加。

【例2】理想气体经绝热自由膨胀后的熵变。

解：方法一

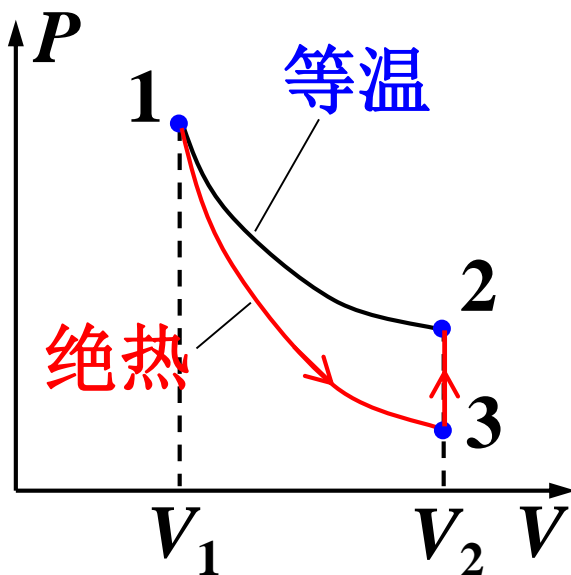
理想气体经绝热自由膨胀 T 不变，设计一可逆等温膨胀过程，连接初态1 和末态2：



$$dE = 0 \Rightarrow \bar{d}Q = dA = p dV = \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\bar{d}Q}{T} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

方法二 设计可逆绝热膨胀过程13 + 定体过程32



13过程：等熵过程

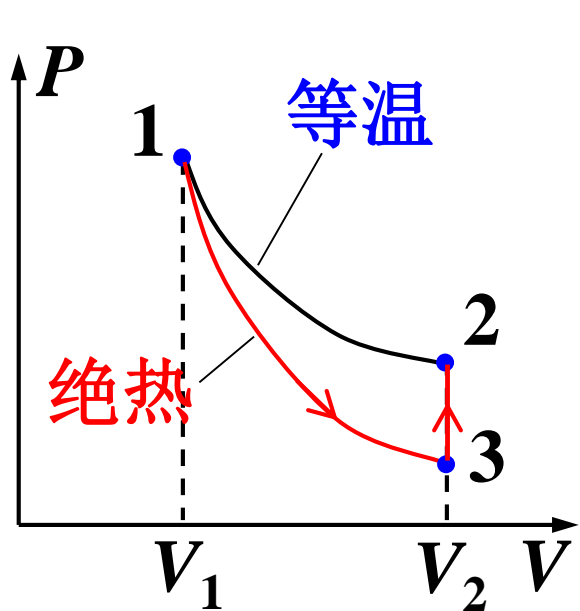
$$\Delta S_{13} = 0$$

32过程： $dV = 0$

$$\bar{d}Q = dE + p dV = \nu C_{V,m} dT$$

$$\Delta S_{32} = \int_3^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_3}^{T_2} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_3}$$

$$\therefore \frac{T_1}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \therefore \frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$



$$\Delta S_{32} = \nu C_{V,m} (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \nu C_{V,m} \left(\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} - 1 \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

方法三 直接由理想气体熵公式计算

理想气体经绝热自由膨胀 T 不变,

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

绝热自由膨胀 — 不可逆, “系统总熵” 增加。

注意: 这里的 “系统总熵” 增加是指: 所有子系统构成一个总系统, 总系统是绝热系统或孤立系统, 最后总系统的熵增加了。这不是偶然的, 是由下面的 “熵增加原理” 所决定的。

§ 11.6 熵增加原理

一. 克劳修斯不等式

对可逆循环 $\oint_{\text{R}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$, 对不可逆循环有:

$$\oint_{\text{Ir}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

— 克劳修斯不等式

Ir — 不可逆, T 是热源温度

(*证明可参考 李洪芳 《热学》 P160)

对一般循环有 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$ (R 取 “=”)

例如，对两热源不可逆循环

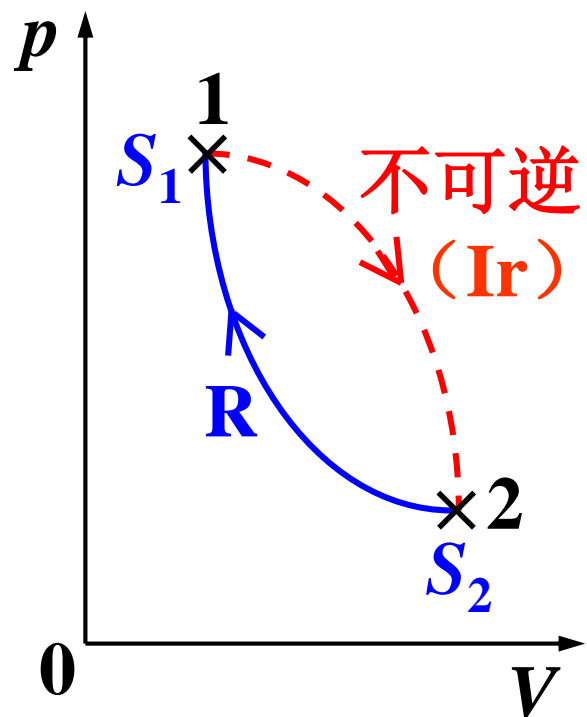
由卡诺定理 $\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

由定义 $\eta_{\text{不可逆}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

$$\therefore \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

T_1, T_2 为两热源温度。

二. 熵增加原理



设系统经历一不可逆过程，
从状态 1 到达状态 2，

任选一个从状态 2 到状态 1
的可逆过程，与不可逆过
程构成循环，则对该循环：

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

$$\therefore \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_2^1 \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

 $\xrightarrow{\text{red arrow}} S_1 - S_2$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\mathbf{R}}^2 \frac{\bar{\mathbf{d}}Q}{T} > \int_{\mathbf{Ir}}^2 \frac{\bar{\mathbf{d}}Q}{T}$$

$$\text{元过程: } \mathbf{d}S = \left(\frac{\bar{\mathbf{d}}Q}{T} \right)_{\mathbf{R}} > \left(\frac{\bar{\mathbf{d}}Q}{T} \right)_{\mathbf{Ir}}$$

对绝热过程 $\bar{\mathbf{d}}Q \equiv 0$ ，所以：

$$\boxed{\Delta S_{\text{绝热}} \geq 0 \text{ (R取“=”)}} \quad \text{—— 熵增加原理}$$

“热力学系统经绝热过程熵不会减少，可逆绝热过程熵不变，不可逆绝热过程熵增加”

孤立系统进行的过程必然是绝热的，所以：

$$\Delta S_{\text{孤立系}} \geq 0 \quad (\text{R取“=”})$$

“孤立系统内的一切过程熵不会减少”

绝热系统或孤立系统由非平衡态向平衡态过渡时熵增加，最终的平衡态是熵最大的状态。熵给出了绝热或孤立系统中过程进行的方向和限度。

熵增加原理是热力学第二定律的数学表示。

【例】 一热机由低温恒温热库和高温物体构成。

低温热库温度 T_0 ，高温物体初始温度 T_1 、质量 m 、定压比热 c_p 为常量。

求： 该热机输出最大功 A_{\max} 。

解： 高温物体 $T_1 \rightarrow T_0$ 时，热机停止工作。

低温热库： $\Delta S_0 = Q_0/T_0$ (Q_0 是热库吸的热)

物体： 设计一可逆定压降温过程由 $T_1 \rightarrow T_0$

$$\Delta S_{\text{物}} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} < 0$$

工质： $\Delta S_{\text{工}} = 0$ (循环工作)

低温热库+物体+工质 为绝热系统,

由熵增加原理有 $\frac{Q_0}{T_0} + mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} \geq 0 \quad (1)$

由热 I 律有 $Q_0 = mc_p(T_1 - T_0) - A \quad (2)$

由(1)(2)消去 Q_0 得:

$$A \leq mc_p(T_1 - T_0) - mc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\therefore A_{\max} = mc_p(T_1 - T_0) - mc_p T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

【思考】此题用卡诺定理如何做?



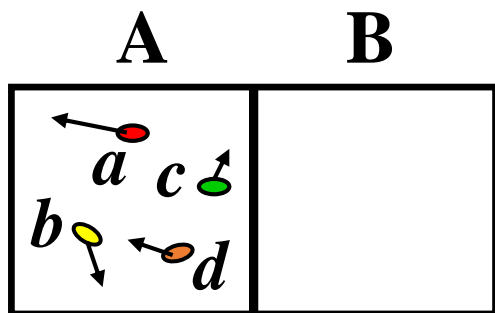
§ 11.7 热力学第二定律的统计意义

一. 微观状态和宏观状态

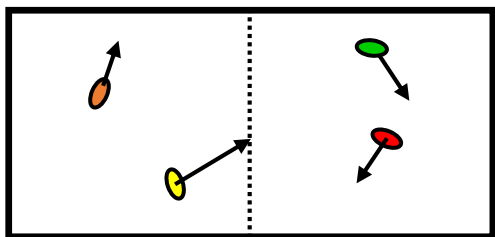
微观状态：微观上可区分的每一种分布

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_i, \dots, \vec{p}_N)$$

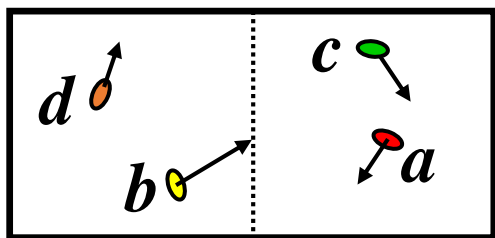
玻耳兹曼认为：从微观上看，对于一个系统的状态的宏观描述是非常不完善的，**系统的同一个宏观状态实际上可能对应于非常非常多的微观状态**，而这些微观状态是粗略的宏观描述所不能加以区别的。



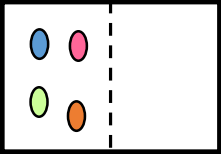
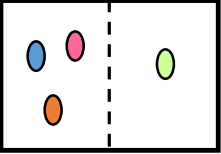
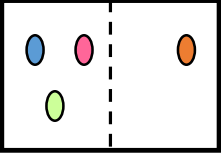
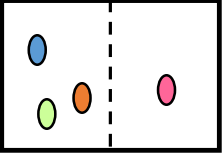
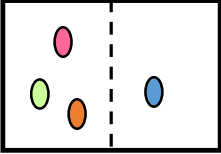
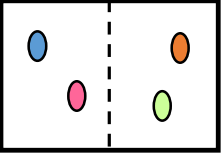
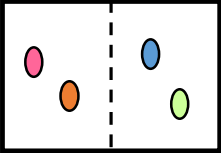
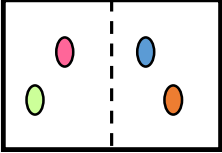
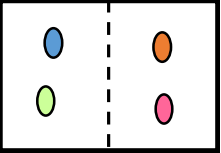
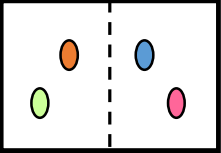
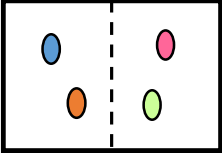
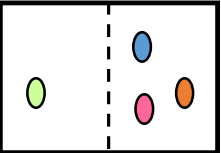
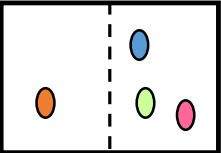
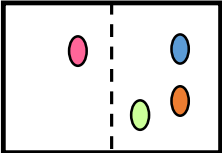
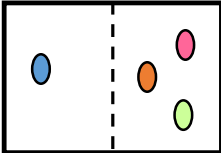
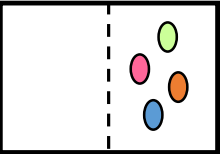
以气体自由膨胀为例分析。
将隔板拉开后：

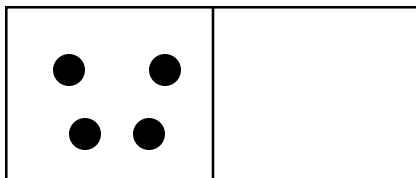


宏观状态：只表示出 A、B
中各有多少分子：左2、右2



微观状态：表示出 A、B 中
各是哪些分子：左 db 、右 ca

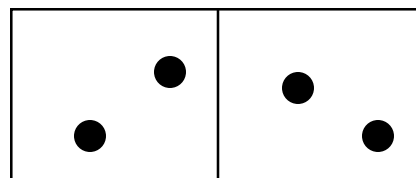
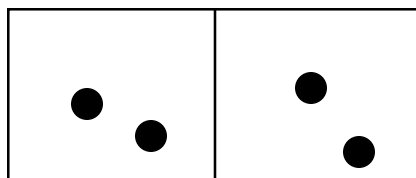
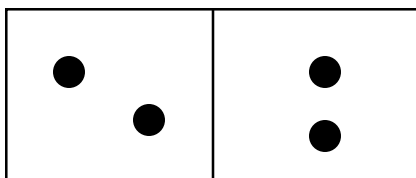
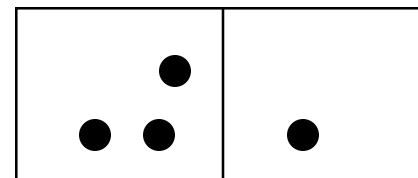
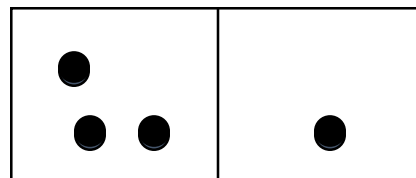
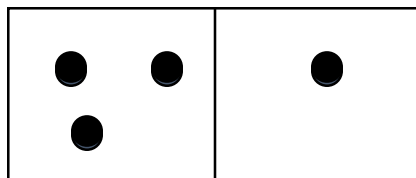
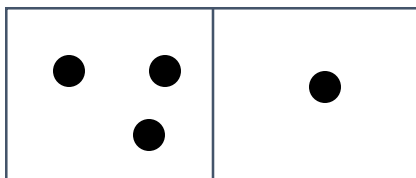
微观状态（位置）	宏观状态	微观态数 Ω
	左4、右0	1
   	左3、右1	4
  	左2、右2	6
  		
   	左1、右3	4
	左0、右4	1



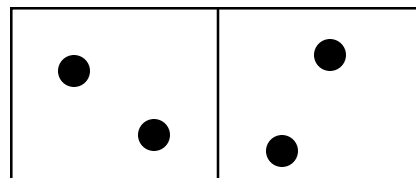
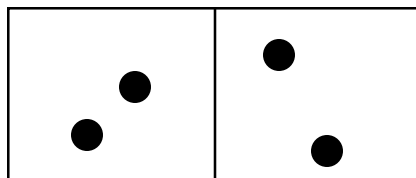
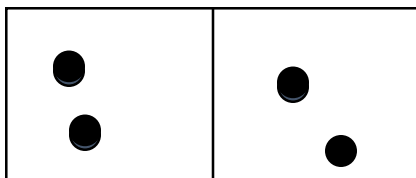
左4，右0，状态数1； 左3，右1，状态数4

$$N!/(n_l!n_r!) = 4!/(4!0!) = 1$$

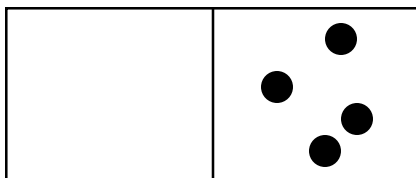
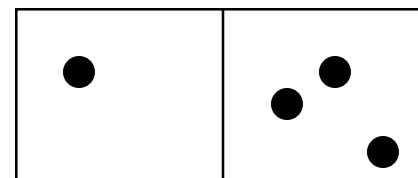
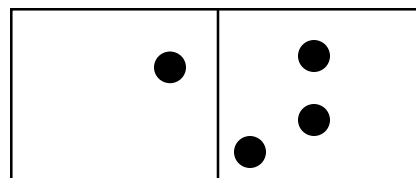
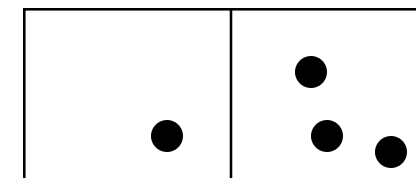
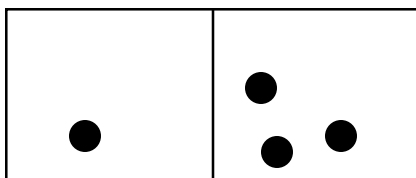
$$4!/(3!1!) = 4$$



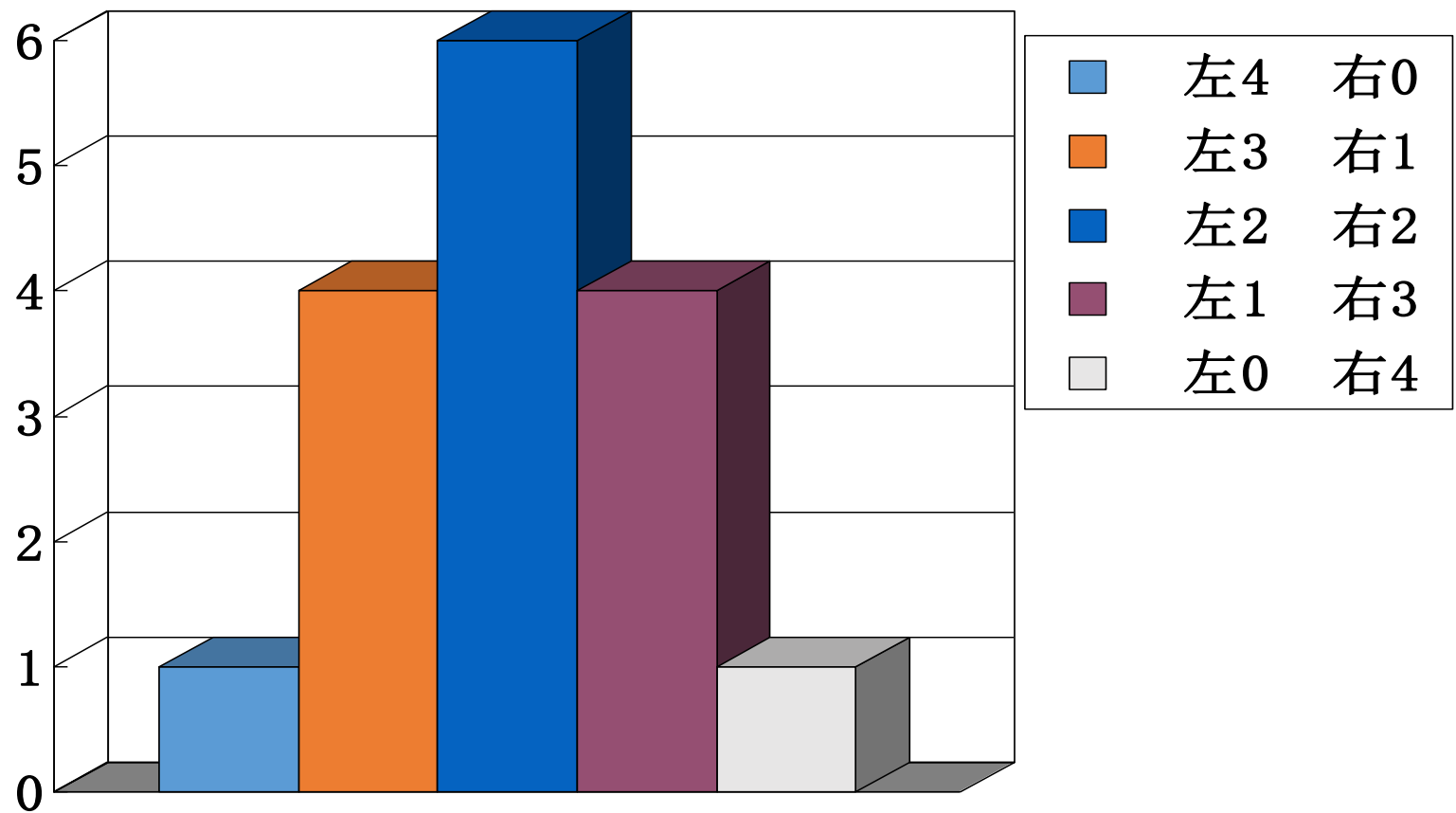
左2，右2，
状态数6



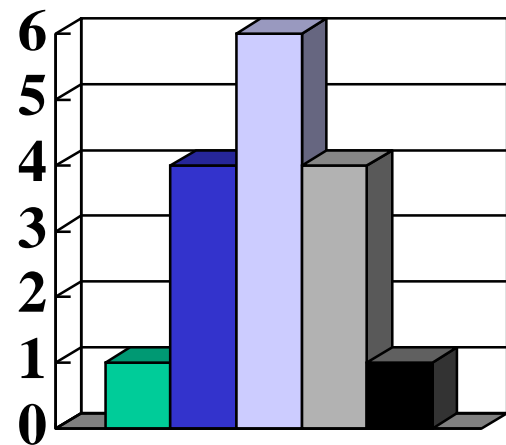
$$4!/(2!2!) = 6$$



左0，右4，状态数1； 左1，右3，状态数4



- ◆ 假设所有的微观状态其出现的可能性是相同的。平权
- ◆ 对应微观状态数目多的宏观状态其出现的 几率最大。



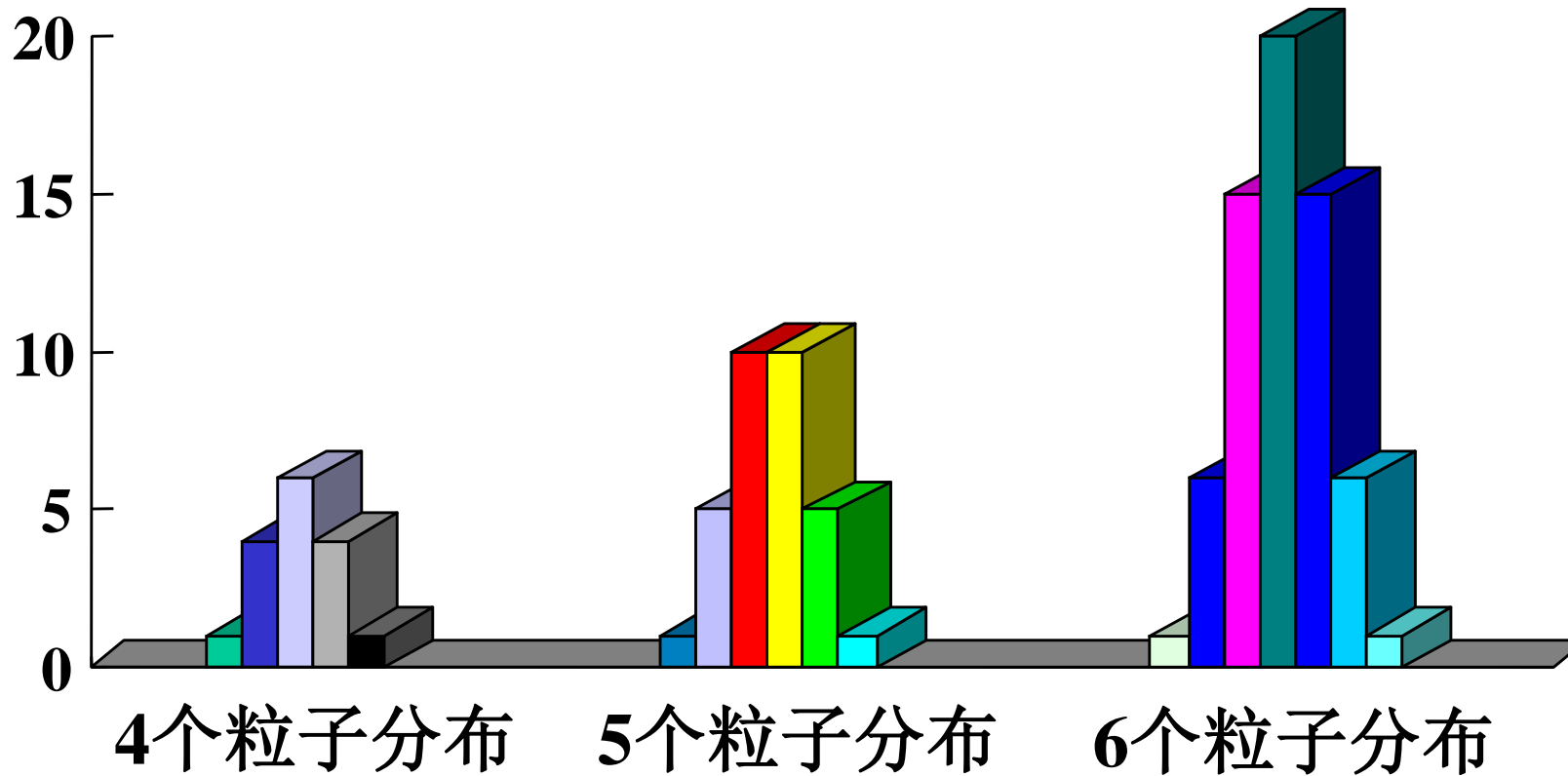
左4、右0

左1、右3

左3、右1

左0、右4

左2、右2

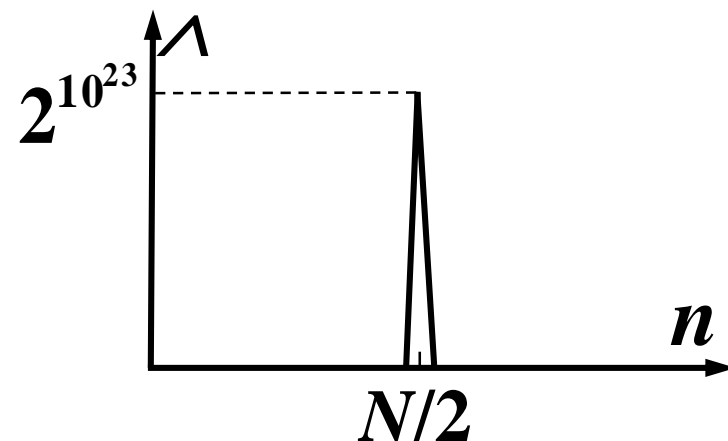
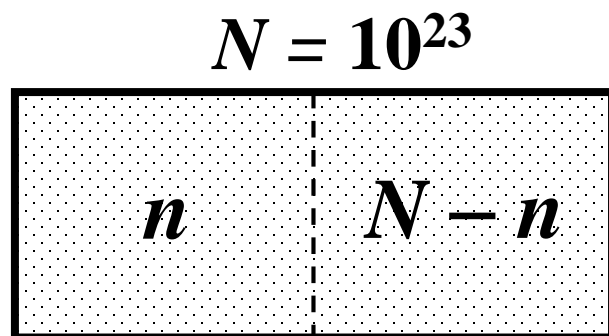


4个粒子分布

5个粒子分布

6个粒子分布

对 $N = 10^{23}$ 个粒子:



微观态总数 $\Omega_{\text{总}}$: $2^N = 2^{10^{23}}$

左右分子数相等的宏观态对应的微观态数:

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

应用Stirling 公式得:

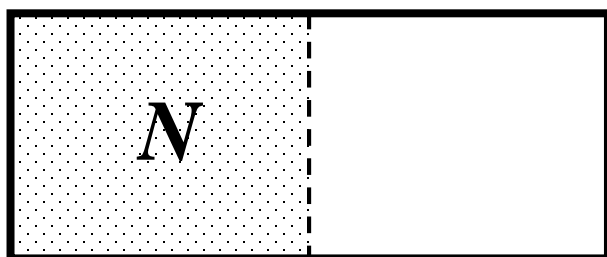
$$\Omega_{N/2} \approx 2^N = 2^{10^{23}} = \Omega_{\text{总}}$$

二. 等概率原理

对孤立系，各个微观状态出现的概率相等。

— 微观态数大的宏观态出现的概率大

$$N = 10^{23}$$



全部分子自动收缩到左边的宏观态出现的概率是多少？

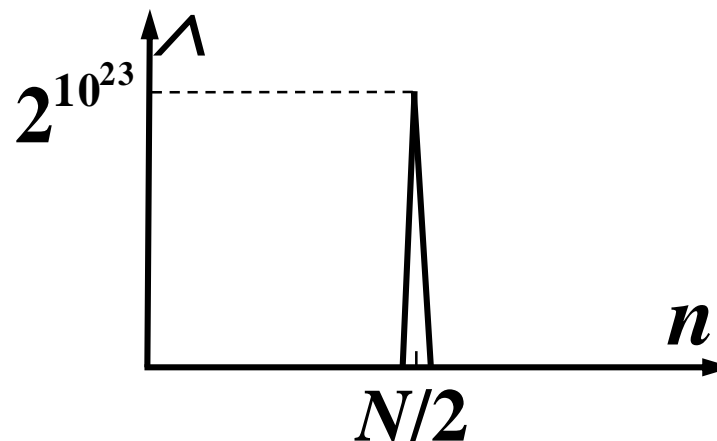
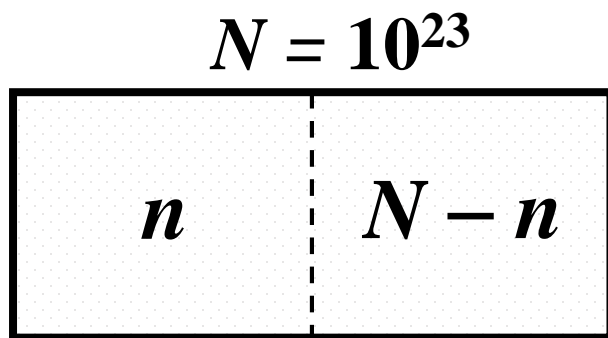
$$\text{概率} = \frac{1}{2^{10^{23}}} \cong 0$$

全部分子自动收缩到左边的宏观态虽然原则上可以出现，但实际上能观测到吗？

三. 热力学概率

任一宏观态所对应的微观态数称为该宏观态的热力学概率 Ω 。

- ▲ 热力学概率是系统无序度的度量；
- ▲ 平衡态是热力学概率取值最大的宏观态；
- ▲ 与平衡态的微小偏离 — 涨落，始终存在。



四. 热力学第二定律的统计意义

平衡态 $\Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$ — 最概然态

非平衡态 $\Omega_{\text{非}} < \Omega_{\text{平}}$

非平衡态自发地向平衡态过渡的过程，也是热力学概率向最大值增大的过程。

“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 II 律的统计意义

热 II 律是统计规律，只适用于大量分子系统。



§ 11.8 玻耳兹曼熵公式

1877年，玻耳兹曼引入熵表示系统无序性的大小

$$S \propto \ln \Omega$$



1900年，普朗克引入系数 k — 玻耳兹曼常数
玻耳兹曼熵公式：

$$S = k \ln \Omega$$

- ▲ 熵和热力学概率 Ω 一样，是系统内分子热运动的无序性的一种度量。
- ▲ 一个宏观状态 \leftrightarrow 一个 Ω 值 \leftrightarrow 一个 S 值

— 熵是系统状态的函数

- ▲ 熵具有可加性
设 Ω_1 和 Ω_2 分别表示两个子系统的热力学概率，整个系统的热力学概率为：

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

整个系统的熵为：

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

熵和无序性的关系

系统有位形无序和速度无序。

熵有位形熵和速度熵。

$V \uparrow \rightarrow$ 空间分布无序性 $\uparrow \rightarrow$ 位形熵 \uparrow

$T \uparrow \rightarrow$ 速度分布无序性 $\uparrow \rightarrow$ 速度熵 \uparrow

对理想气体：

$$S(T, V) = \underbrace{\nu C_{V,m} \ln T / T_0}_{\text{速度熵}} + \underbrace{\nu R \ln V / V_0}_{\text{位形熵}} + S_0$$

无序性增加 \rightarrow 熵增加



熵和自然过程的关系

自然过程（不可逆过程）总是沿着无序性增加（熵增加）的方向进行：

功变热：有序运动转化为热运动

热传导：速度分布无序性增加

自由膨胀：空间分布无序性增加

孤立系统内的自然过程（不可逆过程）总是沿着熵增加的方向进行：

$$\Delta S > 0 \text{（孤立系，自然过程）}$$

— 熵增加原理，热II律的另一种表述

【例】 用玻耳兹曼熵公式计算理想气体绝热自由膨胀的熵变。

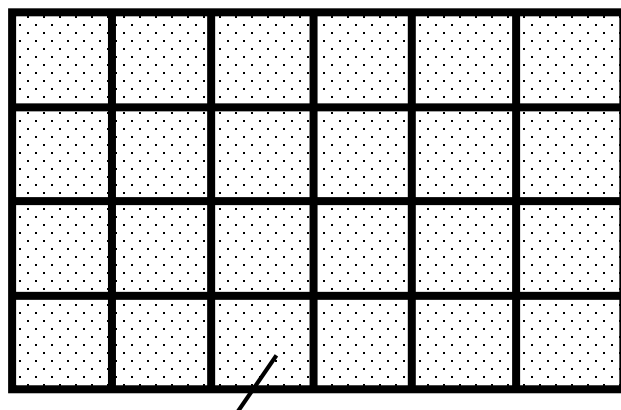
$$\Delta S = S_2 - S_1 = k(\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

初、末态 T 相同，分子的速度分布不变，只有位置分布改变，可只按位置分布计算热力学概率。

◆ 前面，4 个分子时，当体积增加到 2 倍，微观状态数增为 2^4 倍；

◆ 现在, N 个分子, 当体积增加到 V_2/V_1 倍,
微观状态数增为 $(\frac{V_2}{V_1})^N$ 倍。

简单说明:



划分单元 V_0 不变

1 个分子的位置状态数:

$$W = \frac{V}{V_0} \propto V$$

N 个分子的位置状态数:

$$\Omega = W^N \propto V^N$$

$$\therefore \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu N_A}$$

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\nu N_A} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

与前面用克劳修斯熵计算结果相同。

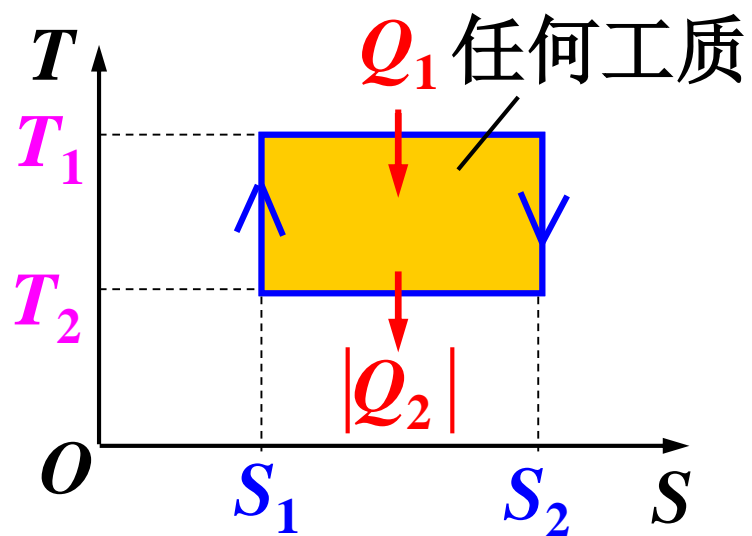
统计物理中可普遍地证明：

玻耳兹曼熵和克劳修斯熵是等价的。

§ 11.9 温熵图

可用温熵图（ $T-S$ 曲线）反映过程中状态参量的关系，它示热方便：

$$Q = \int T \, dS$$



卡诺循环的温熵图

对卡诺循环：

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$|Q_2| = T_2(S_2 - S_1)$$

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

显然与工质无关。



§ 11.10 熵与能量退降

▲ 功可以全部变热，而热不可能全部变功。

对摩擦生热有： $A = Q$

让一热机吸收此热量 Q 做功，设功为 A' ，

由于热机效率 $\eta = A'/Q < 1$ ，

所以 $A' < Q \implies A' < A$

拿这 A' 再去摩擦生热，...

能作功的能量越来越少了！

▲ 热量可以从高温物体传到低温物体，当两个物体温度相同了，就会得到单一热源，无法再做功了。

能量数量虽然不变，但不可逆过程的后果是使一定的能量从能做功的形式变为不能做功的形式，这称为能量的退降：

$$E_d = T_0 \Delta S$$

ΔS 是不可逆过程中熵的增加。

熵增是能量退降的量度。

能量退降是热 II 律的结果，是自然过程由有序走向无序的不可逆性的结果。

我们看到一个由有序走向无序的世界，

（退降，克劳修斯 — 热寂说）

但是，我们也看到一个由无序向有序的、
自组织的、丰富多彩、生气勃勃的世界。

（进化，达尔文 — 进化论）

这不违反热 II 律：宇宙无限大，自然界不是
孤立体系 — 熵增加原理不成立！

【例1】功热转换的能量退降

设功 A 变成了热源 T 的热量 Q ,

熵变 $\Delta S = Q/T = A/T$

要想再利用热量 Q 做功, 就必需用热机。

用冷源 T_0 和热源 T 构成卡诺热机, 则使 Q 转变的最大功 (最大输出功) 为:

$$W_{max} = Q (1 - T_0/T) = A (1 - T_0/T)$$

能量退降: $E_d = A - W_{max} = T_0 A/T = T_0 \Delta S$

【例2】有限温差热传导的能量退降

熵变 $\Delta S = \Delta Q (1/T_{\text{低}} - 1/T_{\text{高}})$

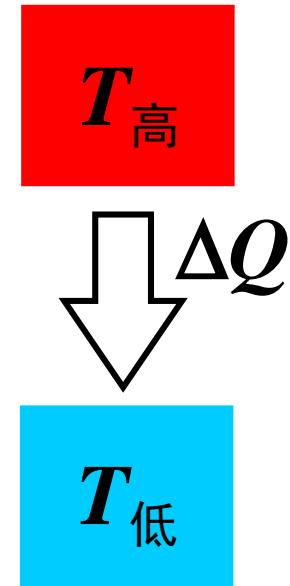
ΔQ 在 $T_{\text{高}}$ 物体内部可转变的能量:

$$W_{\text{高}} = \Delta Q (1 - T_0/T_{\text{高}})$$

ΔQ 在 $T_{\text{低}}$ 物体内部可转变的能量:

$$W_{\text{低}} = \Delta Q (1 - T_0/T_{\text{低}})$$

能量退降: $E_d = W_{\text{高}} - W_{\text{低}} = T_0 \Delta S$



补充内容

一切与热现象有关的
自然宏观过程总是不可逆的

规律背后更深刻的含义是什么？

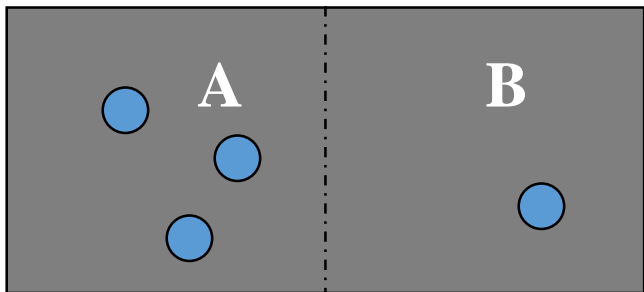
热力学第二定律是统计规律

涉及大量粒子无规运动的不可逆性

单个微观粒子的运动总是可逆的

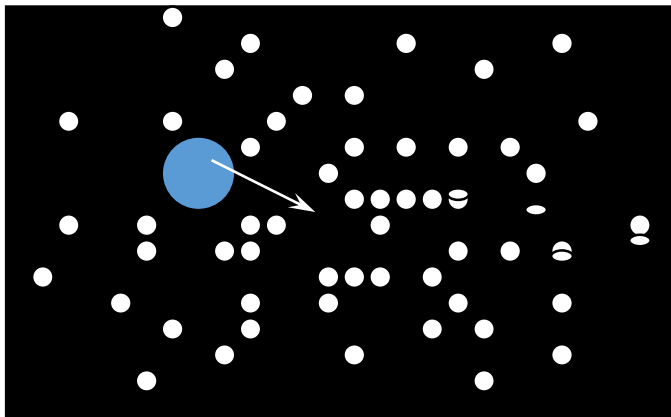
粒子数少，统计结果有涨落

涨落大时不遵循热力学第二定律



有时4个 粒子全部在A内

布朗运动为例

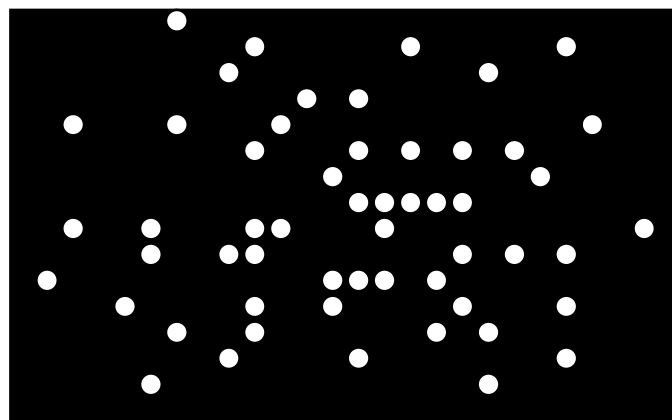


大量粒子无规运动的特性

一个宏观状态对应很多微观状态

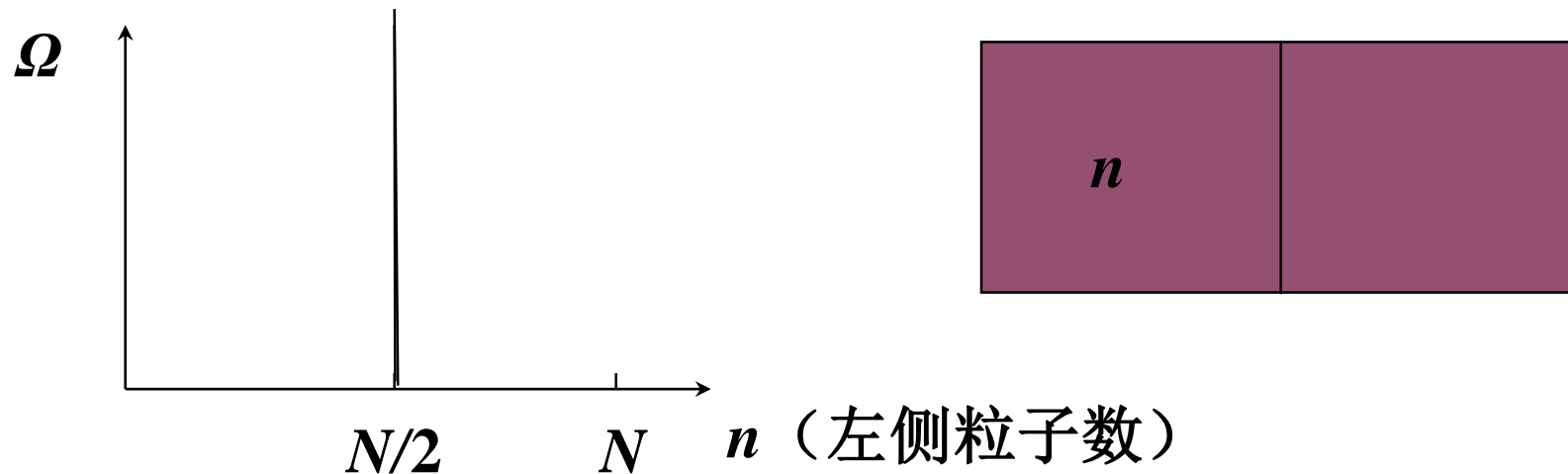
微观状态:所有分子的位置和速度有关

理想气体
处于平衡态



微观状态一直在变化
都对应同一个宏观状态

计算微观状态数目, 要用粒子具体位置 and 速度
区分微观状态



孤立系统热力学几率最大的宏观状态是平衡态,
其它态都是非平衡态

孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡

涨落 (fluctuation)

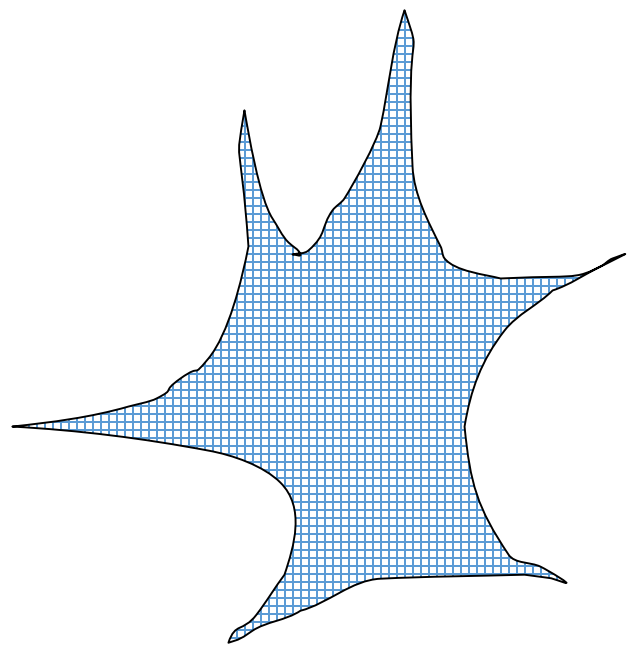
两侧粒子数不总是相同，有些偏离。

N 粒子系统标准偏差或涨落为 \sqrt{N} ，
相对变化只有 $1/\sqrt{N}$ 。

平衡态可能偏离到
附近的非平衡态(涨落范围内的)

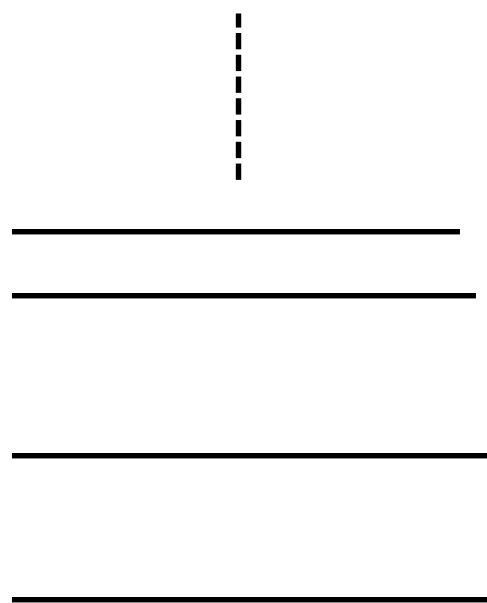
远离平衡态的非平衡态几乎不可能出现

问题：微观状态是平权的，为什么属于平衡态的微观状态可出现，对应非平衡态的微观状态几乎不能出现？



例 0123456789 0742193658

玻耳兹曼分布* $\propto e^{-\frac{E}{kT}}$



E_i n_i

E_3 n_3

E_2 n_2

E_1 n_1

$E_0 = 0$ n_0

$$N = \sum n_i$$

$$E = \sum E_i n_i$$

总状态数

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_i \ln n_i! = N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

条件极值问题

$$F = \ln \Omega + \alpha(N - \sum_i n_i) + \beta(E - \sum_i E_i n_i) \quad \text{取极值}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \quad \rightarrow \quad -\ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0$$

$$n_i = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

$$n_i = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

$$N = \Sigma n_i$$

$$E = \Sigma E_i n_i$$

$$\sum_i e^{-\alpha - \beta E_i} = N$$

↓

$$e^{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\sum_i E_i e^{-\alpha - \beta E_i} = E$$

↓

$$\frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{E}{N}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

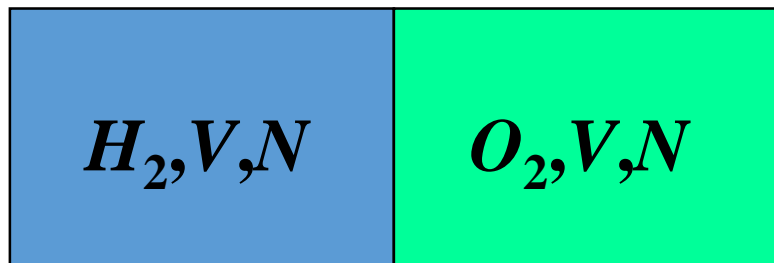
$$\frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = - \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial E} \ln n_i$$

$$= \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial E} (\alpha + \beta E_i) = \beta$$

$$\therefore \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad n_E \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

混合熵**

不同气体，温度、压强相同，
被分成相同两部分，后混合。



$$\Omega_i \propto V^N V^N$$

$$\Omega_f \propto (2V)^N (2V)^N$$

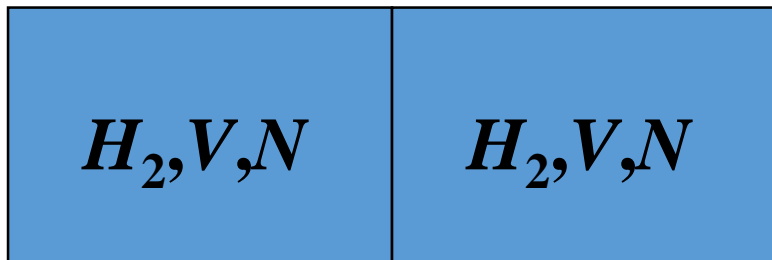
$$S_i = 2kN \ln V + \text{const.}$$

$$S_f = 2kN \ln 2V + \text{const.}$$

设总摩尔数 ν

$$\Delta S = \nu R \ln 2$$

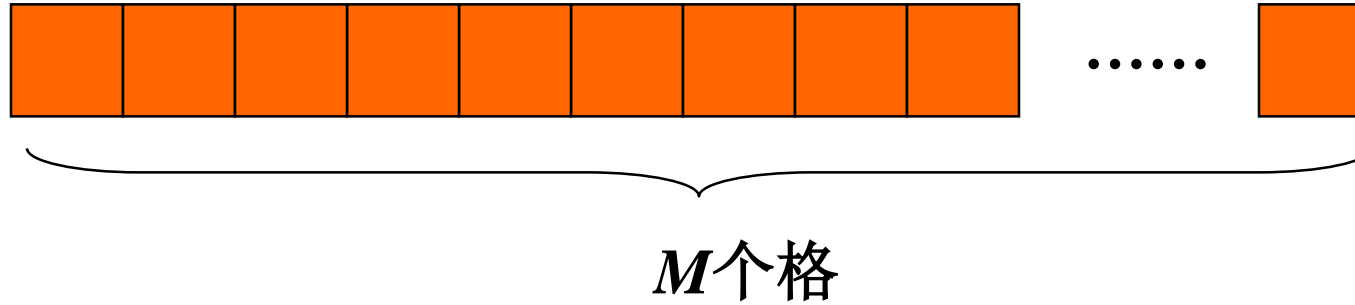
两边是相同气体时计算方法是否相同？



两边是相同气体，中间有无隔板，微观状态数不变。

混合熵 $\Delta S = 0$

例



两个不同粒子任意添， M^2 种添法

两个粒子相同， $M+M-1+\dots+1 = \frac{M(M+1)}{2} \approx \frac{M^2}{2!}$

三个不同粒子有 M^3 添法

三个粒子相同 $\approx \frac{M^3}{3!}$

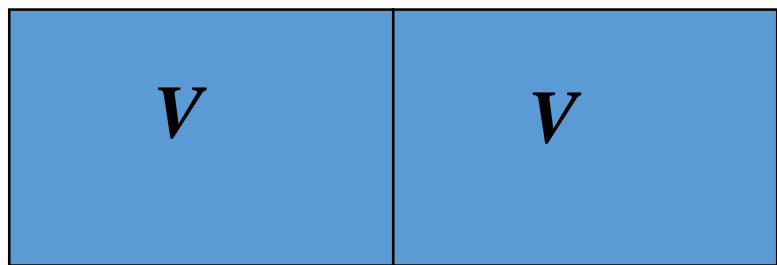
N 个相同粒子，当 $N \ll M \approx \frac{M^N}{N!}$

微观状态数目是 Ω

$$\Omega \propto V^N$$

对于 N 个粒子相同情况

$$\Omega \propto V^N / N!$$



$$\Omega_i \propto (V^N / N!)(V^N / N!)$$

$$\Omega_f \propto (2V)^{2N} / (2N)!$$

$$S_i = 2k (N \ln V - \ln N!) + \text{const.}$$

$$S_f = k [2N \ln(2V) - \ln(2N)!] + \text{const.} \quad \ln N! = N \ln(N/e)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = 2kN \ln 2 - k2N \ln(2N/e) + 2kN \ln(N/e) = 0$$

相同粒子混合熵为零

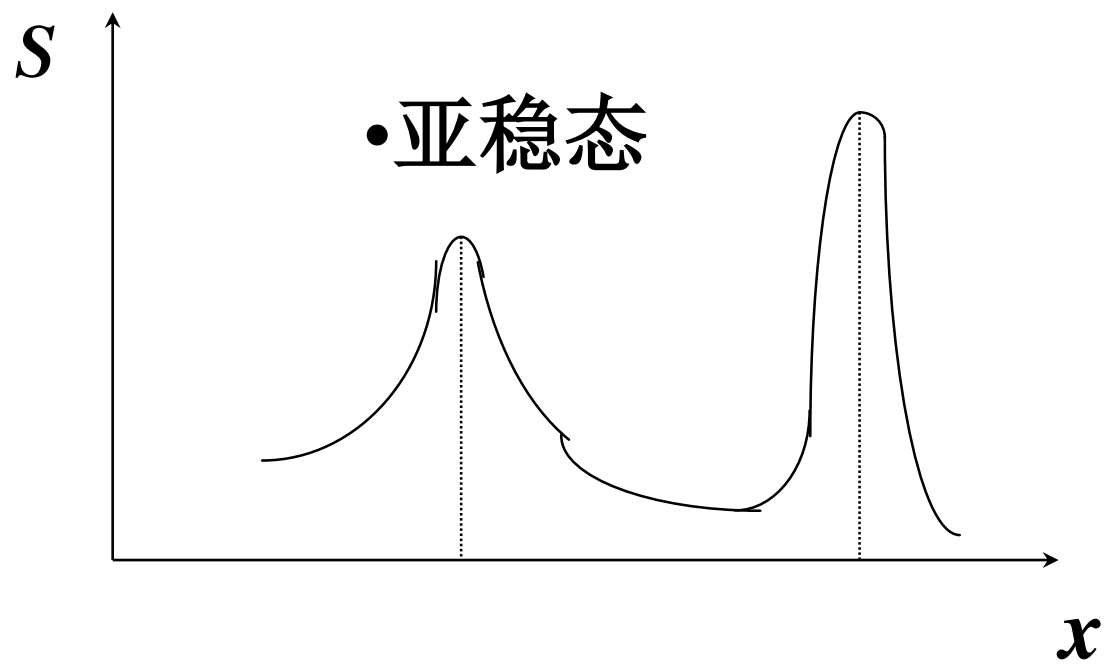
熵增加原理

孤立系统所进行的自然过程总是有序向无序过渡

- 总是沿着熵增加的方向进行

如： 功热转换， 热传递， 气体绝热自由膨胀等

- 孤立系统熵值达到最大 就是达到平衡态



x 为某一宏观参量

生命现象是熵减少的过程

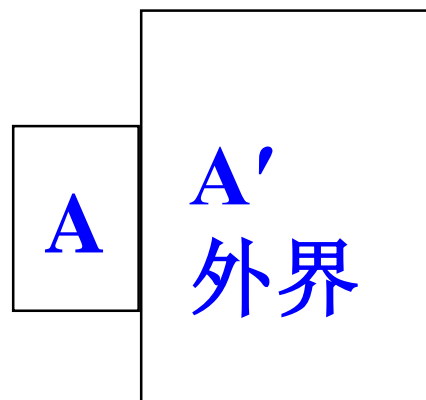
- 熵补偿原理

对开放系统

可以 $\Delta S < 0$

但须 $\Delta S' > 0$

以保证 $\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$

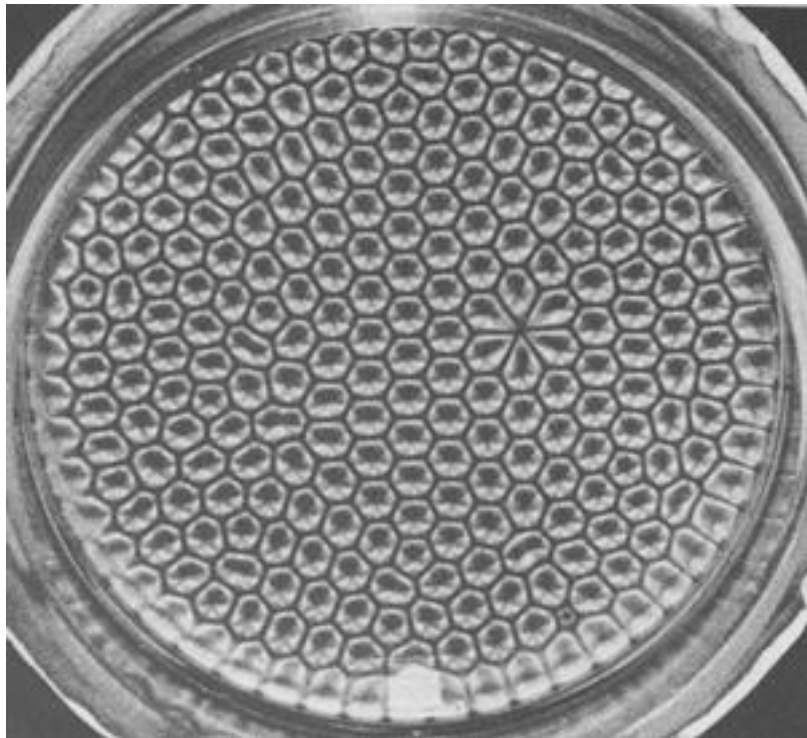


普利高津 ---- 耗散结构理论
1977诺化奖

香农---信息熵



耗散结构



贝纳特对流 Benard convection

