大学物理•热力学基础

主讲教师：李华

第 8 章　热力学基础 章结构

(1) 热力学第一定律

8.1 热力学第一定律与典型热力学过程

8.2 循环过程与卡诺循环

(2) 热力学第二定律与不可逆过程

8.3 热力学第二定律

8.4 热力学第二定律的数学表述——熵、熵增加原理

8.5 热力学第二定律的统计意义

8.4 热力学第二定律的数学表述——熵 熵增加原理

本节的研究内容

- 8.4.1 熵的引入
- 8.4.2 克劳修斯等式
- 8.4.3 态函数 熵

Part 1

- 8.4.4 熵变的计算
- 8.4.5 熵增加原理

Part 2

$$\boxed{S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}}$$（可逆过程）

8.4.4 熵变的计算

(1) 可逆过程熵变的计算

例8.4.1：理想气体从初态(P_0，V_0，T_0)准静态地变到末态(P，V，T) 的熵变

解：由热力学的基本关系式

$$TdS = dE + pdV \Rightarrow dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV$$

对于理想气体: $dE = \nu C_V dT$，$p = \nu RT/V$

$$\Rightarrow dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \nu C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^{V} \nu R\frac{dV}{V} = \nu C_V ln\frac{T}{T_0} + \nu R ln\frac{V}{V_0}$$

利用状态方程 $\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \Rightarrow \ln\frac{T}{T_0} = \ln\frac{p}{p_0} + \ln\frac{V}{V_0}$

$$\Rightarrow \Delta S = \nu C_V \ln\frac{p}{p_0} + \nu C_V \ln\frac{V}{V_0}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T}{T_0} - \nu R \ln\frac{p}{p_0}$$

$$\Delta S = \nu C_V ln\frac{T}{T_0} + \nu R ln\frac{V}{V_0}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T}{T_0} - \nu R \ln\frac{p}{p_0}$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{p}{p_0} + \nu C_V \ln\frac{V}{V_0}$$

若始末态温度相等

$$\Delta S = -\nu R ln\frac{p}{p_0} = \nu R \ln\frac{V}{V_0}$$

若始末态压强相等

$$\Delta S = \nu C_V \ln\frac{T}{T_0} = \nu C_V \ln\frac{V}{V_0}$$

若始末态体积相等

$$\Delta S = \nu C_V ln\frac{T}{T_0} = \nu C_V \ln\frac{p}{p_0}$$

对绝热过程

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

可逆绝热过程的绝热线又叫等熵线

(2) 不可逆过程的熵变

可逆过程: $dS = \frac{dQ}{T}$

→ 在可逆过程中系统吸收的热量

→ 在可逆过程中，T就是热源的温度，也是系统的温度

不可逆过程: $dS > \frac{dQ}{T}$

→ 在不可逆过程中系统吸收的热量

→ 在不可逆过程中，T是热源的温度，不是系统的温度

证明：对不可逆循环，由卡诺定理

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} < \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

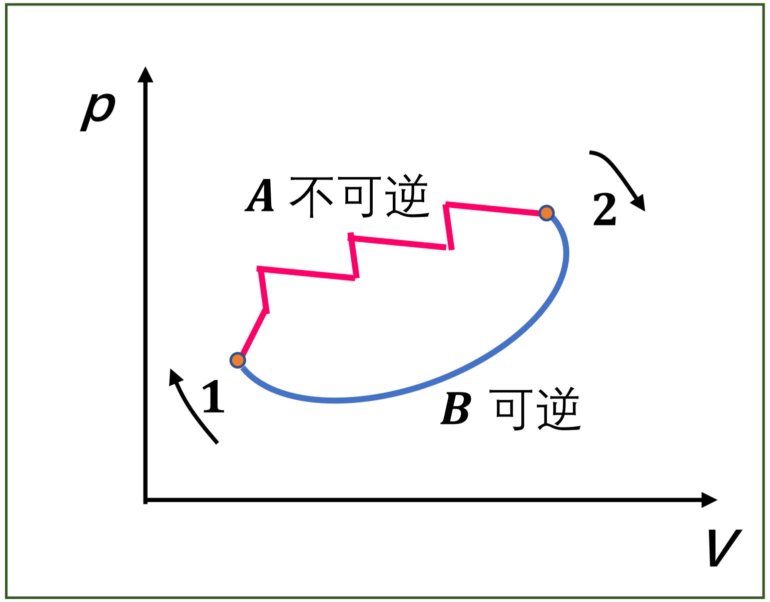
Q_1、Q_2 如果用代数值表示

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

（不可逆过程）

（克劳修斯不等式）

设想一个不可逆循环，由不可逆过程1A2和可逆过程2B1构成



按照克劳修斯不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1A2} \frac{dQ}{T} + \int_{2B1} \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \int_{1A2} \frac{dQ}{T} - \int_{1B2} \frac{dQ}{T} < 0$$

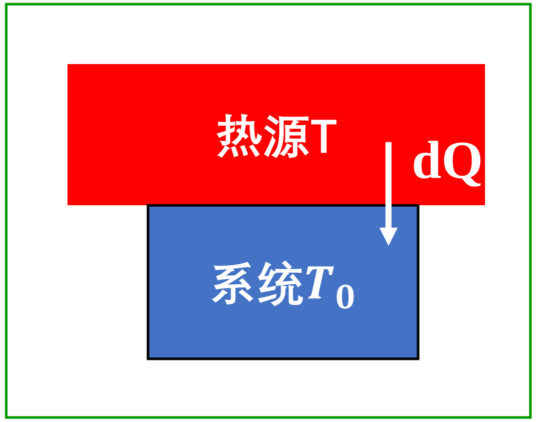
$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} &\int_{1A2} \frac{dQ}{T} < \int_{1B2} \frac{dQ}{T} \\ &\int_{1B2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \Delta S > \int_{\text{不可逆}} \frac{dQ}{T}$$

或 $dS > \dfrac{dQ}{T}$ （不可逆过程）

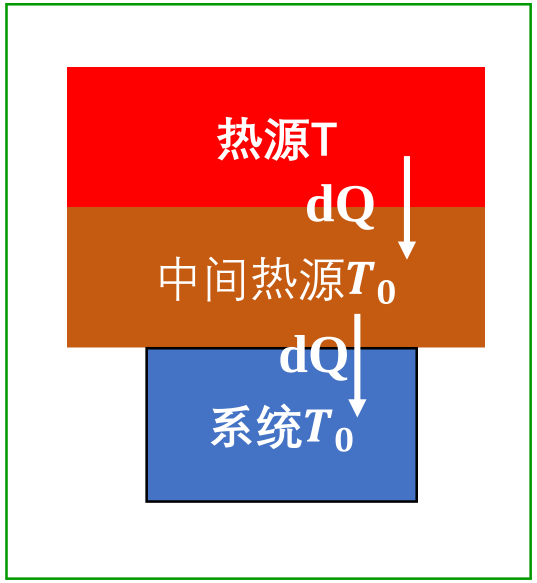
结论：在不可逆过程中，系统的熵变大于从热源接受的热量除以热源的温度所得的商

案例：热传导的熵变

系统温度： T_0 热源温度： T （$T > T_0$）

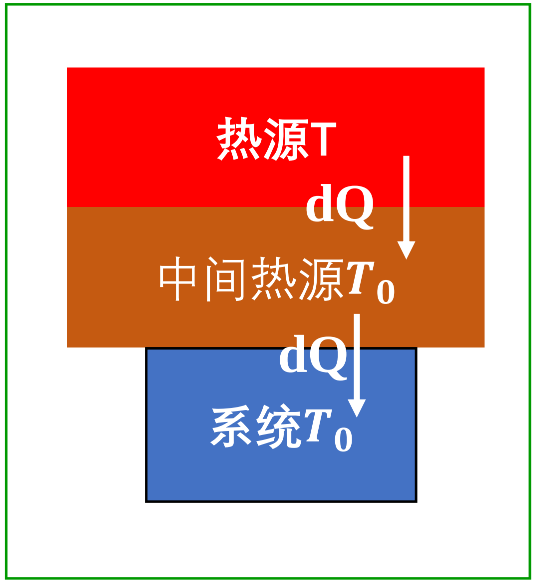


因热源与系统之间存在有限的温度差，这是一个**不可逆**的热传导过程



为计算熵变，引进一个中间热源，其温度等于系统的温度T_0，并假设热源的热量dQ先传给中间热源，然后再由中间热源传给系统。在这一过程中，中间热源本身并不发生变化，所以不影响过程的性质。

中间热源和系统的热传递，因这两者的温度相等（或相差一无穷小量），故这是一个**可逆过程，系统的熵变可根据dS=dQ/T求出**



系统的熵变:

$$\left.\begin{array}{l} dS=\dfrac{dQ}{T_0} \\ \\ T>T_0 \end{array}\right\} \Rightarrow dS=\dfrac{dQ}{T_0}>\dfrac{dQ}{T}$$

印证了在不可逆热传递过程中，系统的熵变大于系统从热源T所吸收的热量除以热源温度所得之商

思考：你能否列举出其他案例？

小结： $S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ （“=”，对应可逆；“>”，对应不可逆）

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{不可逆}} + \Delta S_p$$

“熵流”，系统与环境有热量交换而引起的熵变

“熵产生”，大于零，因摩擦等不可逆因素产生

8.4.5 熵增加原理

系统的熵变： $dS \geq \frac{dQ}{T}$　　**对绝热系统：** $dS \geq 0$

熵增加原理： 对于不可逆绝热过程，系统的熵总是增加的；在极限情况（可逆绝热过程）下，系统的熵不变。

对绝热系统： $\mathrm{d}S \geq 0$

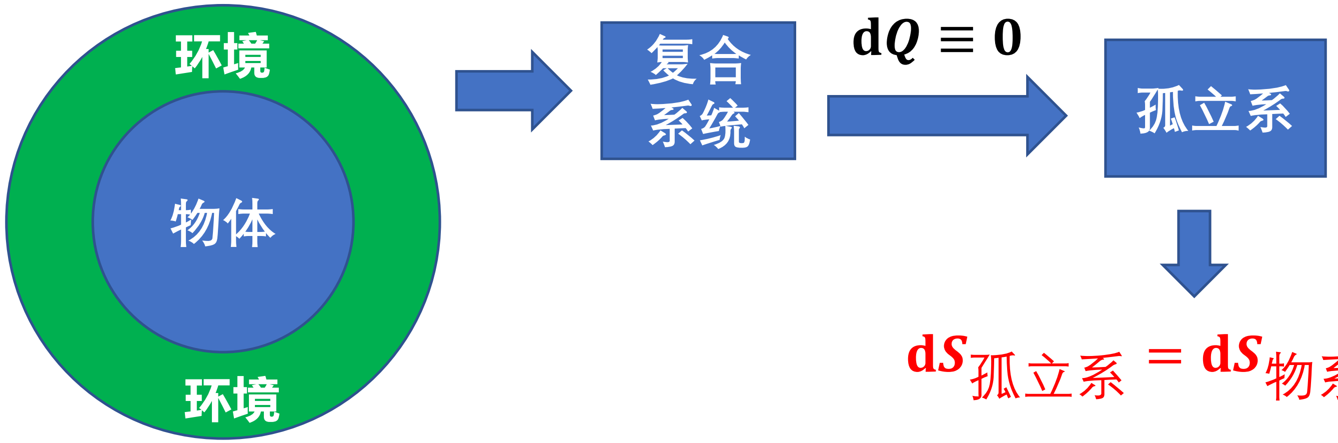
熵增加原理：对于不可逆绝热过程，系统的熵总是增加的；在极限情况（可逆绝热过程）下，系统的熵不变。

说明：

- **熵增加原理只对孤立系统成立。若不是孤立系统，则熵是可增可减的。**

  由dS=dQ/T知：吸热过程熵增加；放热过程熵减小

- **多数系统并非绝热系统，熵增加原理并不适用，应做如下操作**



$$\mathrm{d}S_{\text{孤立系}} = \mathrm{d}S_{\text{物系}} + \mathrm{d}S_{\text{环境}} \geq 0$$

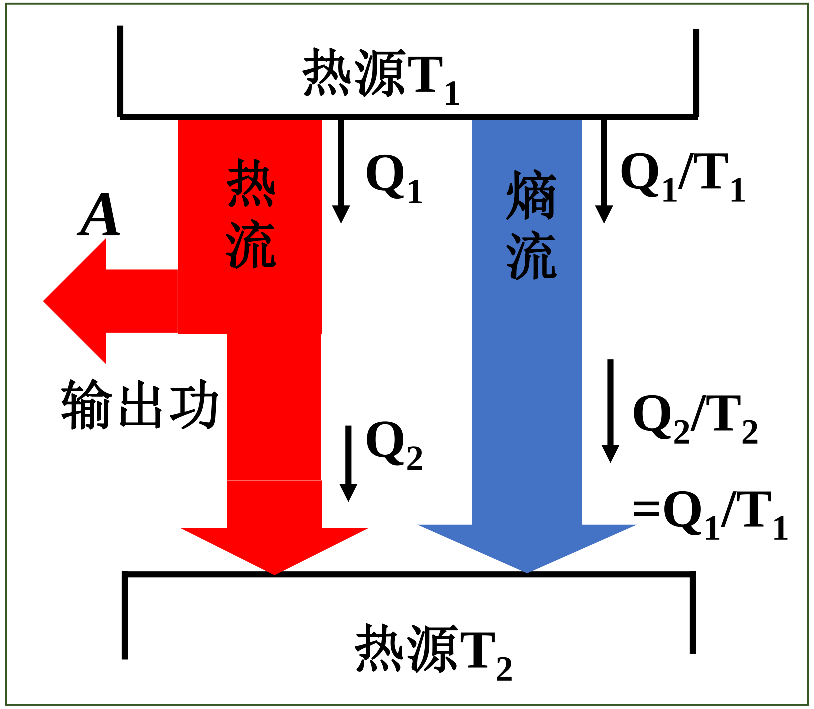
- **热力学第二定律的熵表述：**

在孤立系内部能够发生的自然过程，都是朝着使系统和环境的总熵增加的方向进行

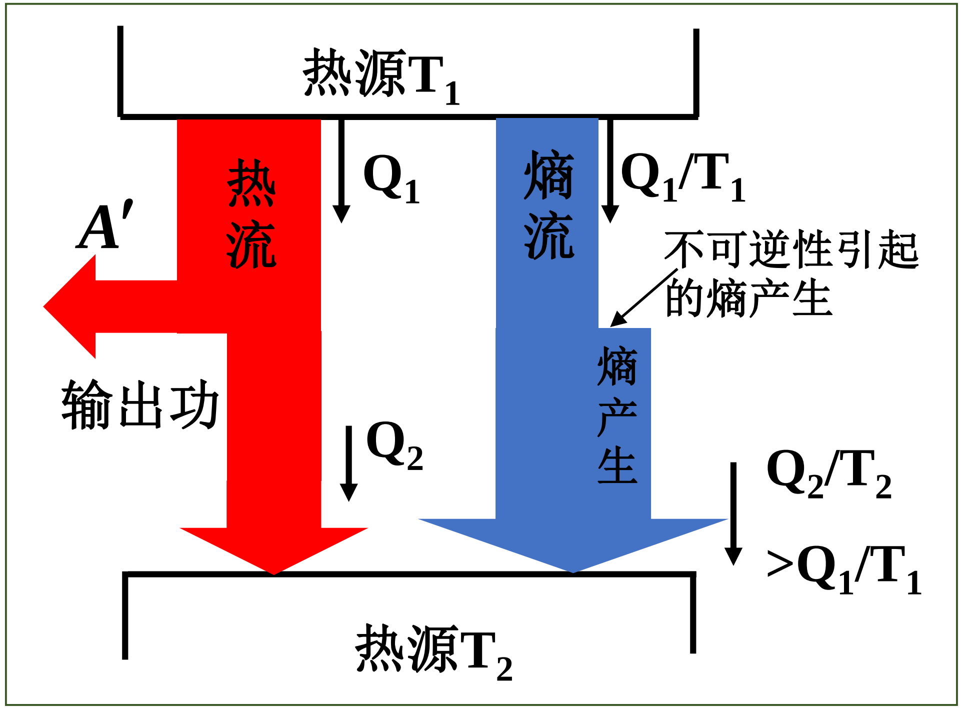
$$\mathrm{d}S_{孤立系} = \mathrm{d}S_{物系} + \mathrm{d}S_{环境} \geq 0$$ **（热力学第二定律的数学表达式）**

- **热力学第一定律：能量不能创造，也不能消灭，能量是守恒的**

热力学第二定律：熵不能被消灭，但可以被创造，熵是不守恒的



(a) 在理想可逆热机中，能流和熵流守恒



(b) 在实际热机中，能流守恒，熵不守恒

- 平衡态熵取得最大值，利用熵具有最大值这一条件作为孤立系统到达平衡态的判据
- 熵增与能量退化 、贬值对应

能量的品质可用它“携带”的熵来度量

完全转化$\eta = 100\%$

有序运动能量 $\rightleftarrows$ 无序运动能量

不完全转化$\eta < 100\%$

有序运动能量 → 品质高，做功、转换能力强，可利用价值高。

无序运动能量 → 品质低，做功、转换能力弱，可利用价值低。

课后作业

1 查阅文献，了解“广义熵”，“信息熵”，体会“熵”在现代科技人文领域的独特魅力！

2 如果把熵增加原理推广到整个宇宙，其消极方面就会带来“热寂说”。请大家查询有关文献，了解并讨论“热寂说”

3 从微观上讨论为什么过程是单向的，从而深入认识第二定律的微观本质和熵的微观意义（熵是系统内分子运动无序性的量度）（自学8.5热力学第二定律的统计意义）

谢谢大家！

(2) 不可逆过程的熵变

可逆过程: $dS = \frac{dQ}{T}$

→ 在可逆过程中系统吸收的热量

→ 在可逆过程中，T就是热源的温度，也是系统的温度

不可逆过程: $dS > \frac{dQ}{T}$

→ 在不可逆过程中系统吸收的热量

→ 在不可逆过程中，T是热源的温度，不是系统的温度

证明：对不可逆循环，由卡诺定理

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} < \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Q_1、Q_2如果用代数值表示

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

（不可逆过程）

（克劳修斯不等式）