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

8.4.1 熵的引入

热力学第二定律实质—— 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的
—— 自然界中一切自发的宏观过程都是不可逆的

如何定量表示过程的单向性?

熵

思考

"熵"应该具有哪些特性?

态函数

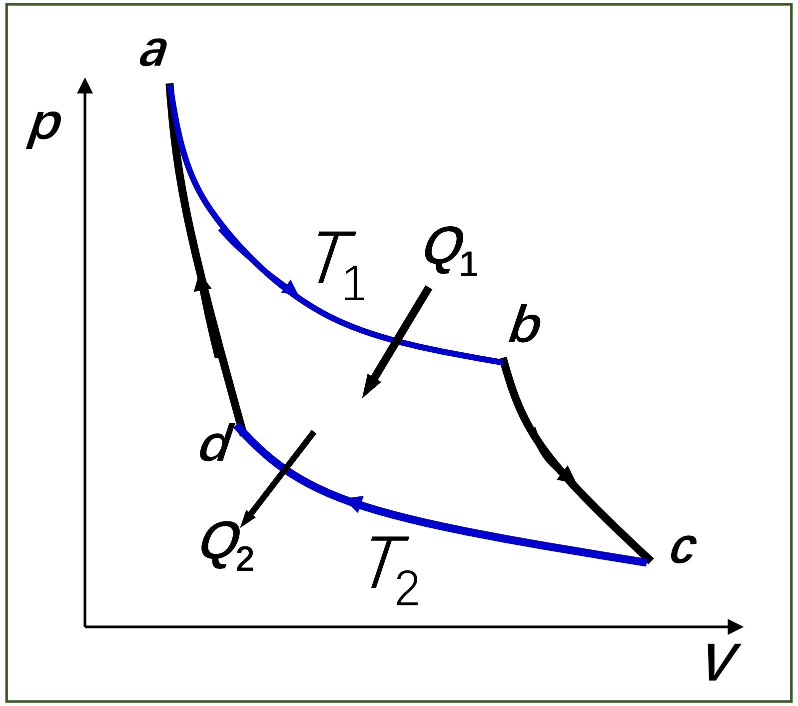
$$\oint_l f(x)dx = 0$$

(态函数在初末状态的增量与过程进行的路径无关)

如:$\oint_l mgdl = 0$　　$\oint_l k\frac{q_1q_2}{r^2}dl = 0$

单调变化

8.4.2 克劳修斯等式



卡诺循环的效率

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

上式中Q_1、Q_2表示热量的绝对值，如果用代数值表示，则

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

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

热温比： $\frac{Q}{T}$ Q——系统吸收的热量，T——热源温度

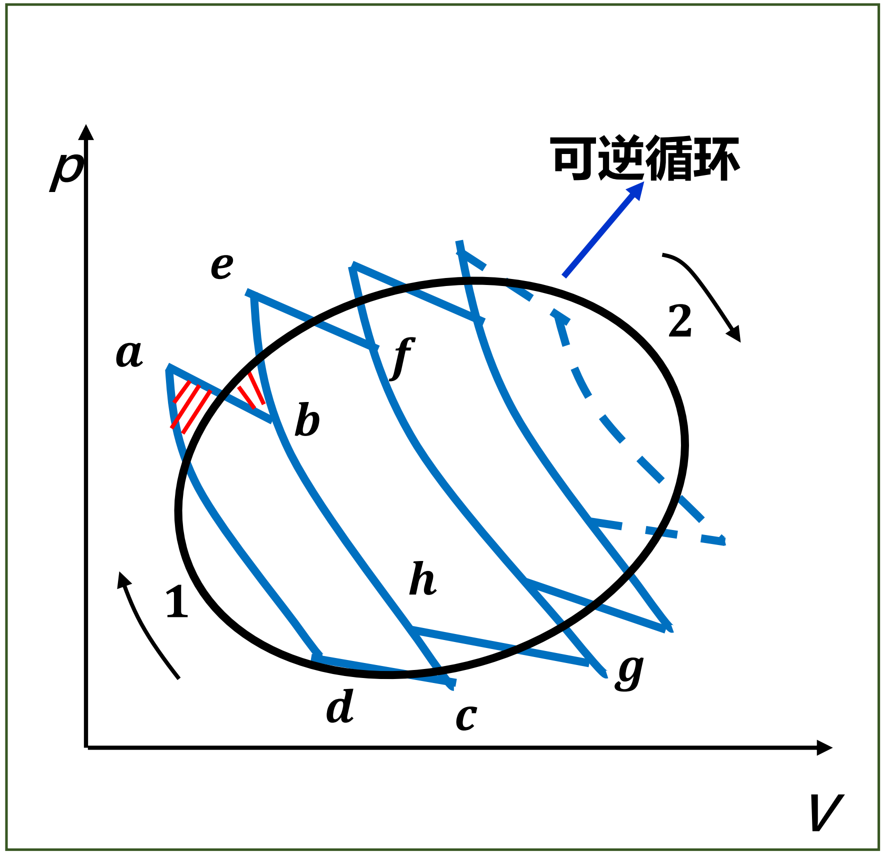
结论：系统经历一个卡诺循环后，其热温比的总和为零

该结论可以推广到任意的、热源温度连续改变的可逆循环

当保证图中对角的两个阴影部分的三角形的面积相等时，这些小卡诺循环能够近似等效图中的可逆循环。把适用于卡诺循环的$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$应用于每一个微小卡诺循环，并把所有关系式相加，得：

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

$$\Rightarrow \oint\frac{dQ}{T}=0$$ （克劳修斯等式）

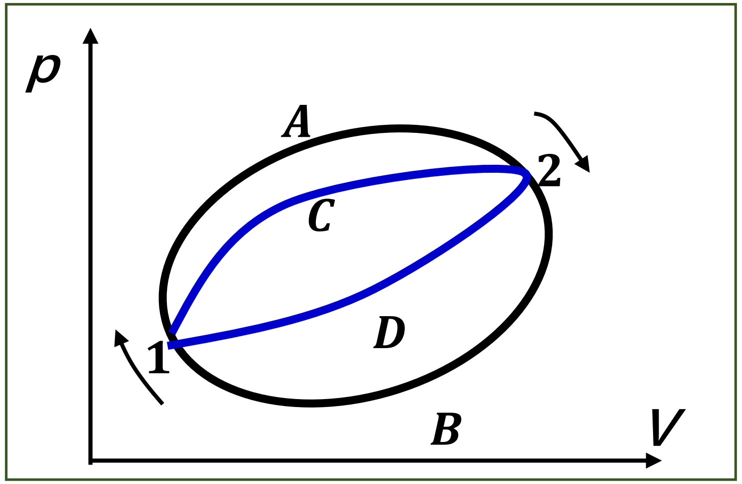


表明：在任意**可逆循环**中，系统吸收的微热量与输出该微热量的热源温度的比值对于一个完整的可逆循环的积分等于零

8.4.3 态函数 熵

$$\left.\begin{aligned}\oint\frac{dQ}{T}=\int_{1A2}\frac{dQ}{T}+\int_{2B1}\frac{dQ}{T}=0\\ \int_{2B1}\frac{dQ}{T}=-\int_{1B2}\frac{dQ}{T}\end{aligned}\right\}\Rightarrow\int_{1A2}\frac{dQ}{T}=\int_{1B2}\frac{dQ}{T}$$

同理：$\int_{1C2}\frac{dQ}{T}=\int_{1D2}\frac{dQ}{T}$



系统由状态1→状态2，$\int_1^2\frac{dQ}{T}$ ——与可逆过程的路径无关，仅由初态1和末态2决定

引入态函数——熵S

若S_1和S_2分别表示状态1和状态2的熵，则系统沿可逆过程由状态1变到状态2时熵的增量为

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

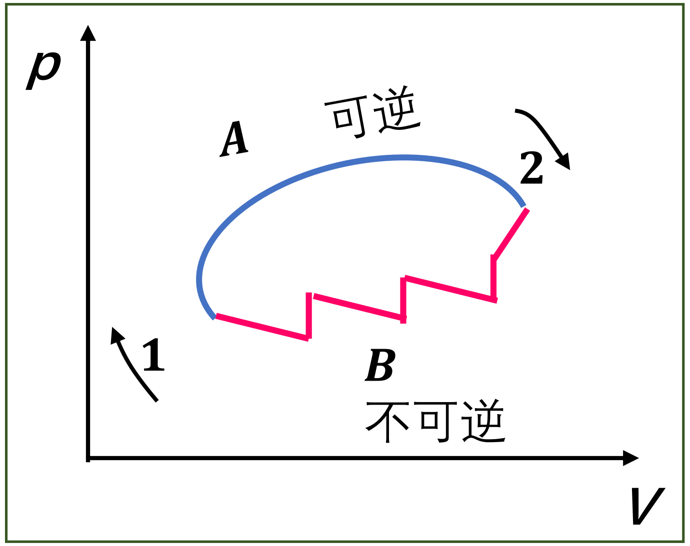
对无限小过程：$\boxed{dS=\frac{dQ}{T}}$ （可逆过程）

⇒ 熵增量等于可逆过程中的热温比

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

➢ **说明：**

- **熵是状态量** ➡ **熵增量**$\Delta S = S_2 - S_1$**是确定的，与过程无关**
- **若系统从态1到态2经历的是不可逆过程，为了计算ΔS，可在态1和态2之间设计一个可逆过程，利用可逆过程热温比的积分值计算熵变**
- **对态函数熵而言，有意义的是讨论熵的变化量，不是绝对值**
- **熵是广延量**
- **可逆过程的基本热力学关系式**　$TdS = dE + pdV$



谢谢大家！