

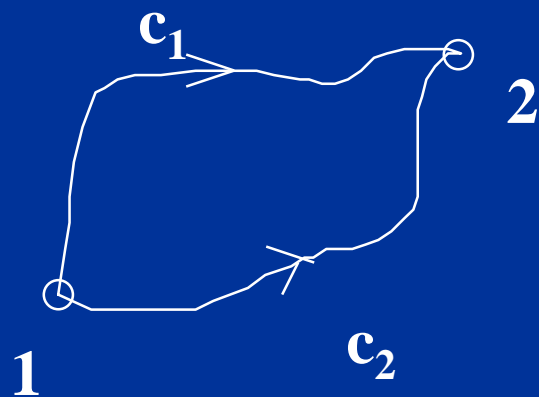
§ 1.14 熵和热力学基本方程

前面讲过，可逆过程发生后，所产生的后果可以完全消除而令一切恢复原状；而不可逆过程发生后，用任何曲折复杂的方法都不可能令一切恢复原状，即不可能从终态回到初态而不引起其它改变。这个事实说明，过程是否可逆，实际上是由初态和终态的关系决定的（因不论任何方法都不能从终态回到初态，而不对外界产生影响；这表明不能从终态回到初态时由这两态之间关系决定的，而与采用什么方式发生这过程无关），因此有可能找到一个态函数，用这函数在初态和终态的数值来判断过程是否可逆以及不可逆过程进行的方向。

一、态函数熵

$$\oint_c \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = 0$$

任意两点1和2，连两条路径 c_1 和 c_2



$$\int_{1(c_1)}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2(c_2)}^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{1(c_1)}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1(c_2)}^2 \frac{dQ}{T}$$

此式表明，对于一个可逆过程 dQ/T 只决定于系统的始末状态，而与过程无关。于是可以引入一个只决定于系统状态的态函数**熵S**。

1、引入态函数熵：

$$S_b - S_a = \int_{a \text{可逆}}^b \frac{\cancel{dQ}}{T} \quad TdS = (\cancel{dQ})_{\text{可逆}} \text{ 或 } dS = \frac{(\cancel{dQ})_{\text{可逆}}}{T}$$

代入热力学第一定律表达式得： $dU = TdS - pdV$

这是综合了热力学第一定律和热力学第二定律的结果，是热力学的基本微分方程。此式是从可逆过程中推导出来的，但由于两个平衡态中间必定可用可逆过程连接，所以可以理解为，在相差无穷小的两个平衡态之间，其内能、熵和体积的关系。当所讨论问题只涉及到两平衡态的态函数的问题时，都可用这方程。

熵的单位是： $J \cdot K^{-1}$ $cal \cdot K^{-1}$

2、注意

1、若变化路径是不可逆，上式不能成立

2、熵是态函数；

3、若把某一初态定为参考态，则： $S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}$

4、上式只能计算熵的变化，它无法说明熵的微观意义，这也是热力学的局限性； $S = k \ln \Omega$

Ω 热力学几率：与某一宏观态对应的微观态数

5、熵的概念比较抽象，但它具有更普遍意义。

3、不可逆过程中熵的计算

- 1)、设计一个连接相同初、末态的任一可逆过程。
- 2)、计算出熵作为状态参量的函数形式，再代入初、末态参量。
- 3)、可查熵图表计算初末态的熵之差。

4、以熵来表示热容

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

§ 1.15 理想气体的熵

(1) 由热力学第二定律 $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$

1 mol理想气体 $\therefore dU_m = C_{V,m} dT, \quad pV_m = RT$

$$\therefore dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$$

积分得 $S_m = \int C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \ln V_m + S_{m0}$

$C_{V,m}$ 可以看作常量，上式可以表为：

$$S_m = C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$$

根据熵的广延性质， $n \text{ mol}$ 理想气体的熵应等于摩尔熵的 n 倍，考虑 $V = nV_m$ ，可以将 $n \text{ mol}$ 理想气体的熵表示为：

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

其中

$$S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$$

如果在所考虑的问题中，系统的物质的量 n 不变， S_0 可以看作常量。如果 n 前后不同，则必须考虑上式所给出的 S_0 与 n 的关系。

(2) 熵也可以表达为:

$$\because pV_m = RT$$

两边取微分得:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T} \longrightarrow \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

代入

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m} \quad (C_{p,m} - C_{V,m} = R)$$

可得

$$dS_m = C_{p,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

积分得：

$$S_m = \int C_{p,m} \frac{dT}{T} - R \ln p + S_{m0}$$

$C_{p,m}$ 可以看作常量，上式可以表为：

$$S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0}$$

可以将 $n \text{ mol}$ 理想气体的熵表示为：

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0$$

其中

$$S_0 = nS_{m0}$$

(3) 熵还可以表达为:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

代入

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V} \\ &= C_V \left(\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \right) + nR \frac{dV}{V} \\ &= C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} \quad (C_p - C_V = nR) \end{aligned}$$

可得

$$S = \int C_V \frac{dp}{p} + \int C_p \frac{dV}{V} + S_0$$

当 C_p 和 C_V 都可以看做常数时，有

$$S = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0$$

例1、 一理想气体，经准静态等温过程，体积由 V_A 变为 V_B ，求过程前后气体的熵变。

解： 气体在初态 (T, V_A) 的熵为

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

气体在末态 (T, V_B) 的熵为

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

过程前后的熵变为

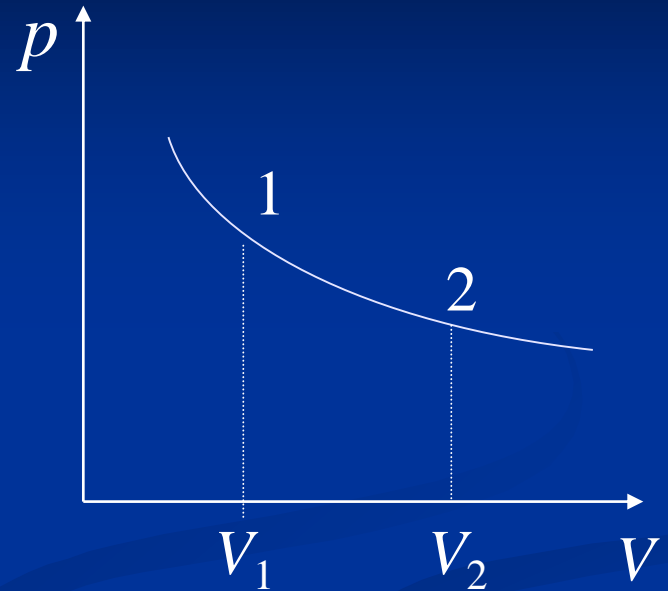
$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

例2、 计算理想气体绝热自由膨胀的熵变。

解：气体绝热自由膨胀，有：

$$\delta Q=0 \quad \delta W=0 \quad dU=0$$

对理想气体，由于焦耳定律，膨胀前后温度 T_0 不变。为计算这一不可逆过程的熵变，设想系统从初态 (T_0, V_1) 到终态 (T_0, V_2) 经历一可逆等温膨胀过程，可借助此可逆过程（如图）求两态熵差。



$\Delta S > 0$ 证实了理想气体绝热自由膨胀是不可逆的。

$$\because \delta Q = dU + p dV = p dV$$

$$\therefore S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{p dV}{T_0} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

等温 T_0 ，体积膨胀 $\Delta V > 0$

§ 1.16 热力学第二定律的数学表述

1. 克劳修斯等式和不等式

可逆取等

双热源循环 $1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \leq 0,$ $\begin{matrix} = & \text{R} \\ < & \text{I} \end{matrix}$

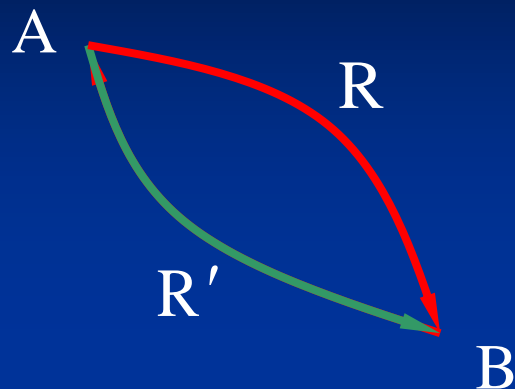
热量统一用吸热表示: $\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

多热源循环 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$ $\begin{matrix} = & \text{R} \\ < & \text{I} \end{matrix}$

一般循环 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$ $\begin{matrix} = & \text{R} \\ < & \text{I} \end{matrix}$

□ T 是热源温度

2. 态函数熵



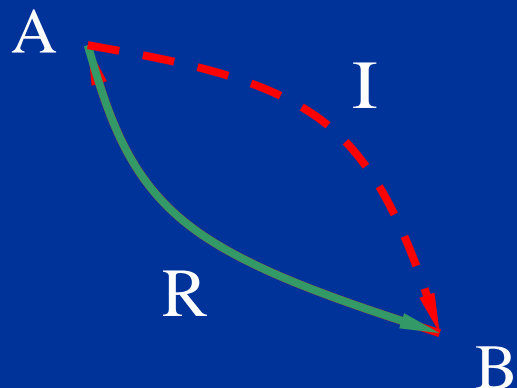
$$\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = -\int_B^A \frac{\delta Q_{R'}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{R'}}{T}$$

熵 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T}$

□ R可取任意可逆过程。

□ 熵是广延量。

3. 热力学第二定律的数学表述



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \leq 0$$

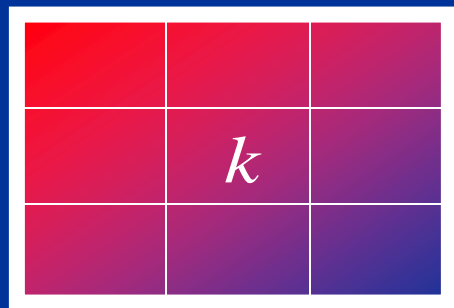
$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} \quad dS \geq \frac{\delta Q_I}{T}$$

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

□ T 在可逆过程中是系统温度。

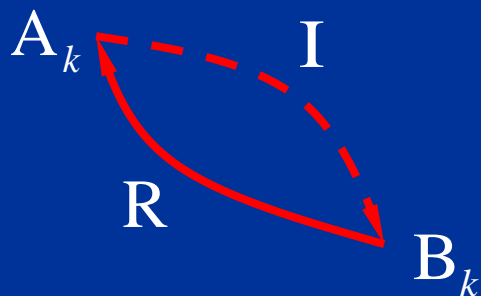
熵增加原理 孤立系发生的一切过程朝着熵增大的方向进行。

绝热系统（孤立系统） $\delta Q = 0$ $dS \geq 0$ $S_B - S_A \geq 0$



初终态均为非平衡态时：将系统分为 n 个小部分
每一部分的初态和终态可以看作局域的平衡态

$$\int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} - \sum_{k=1}^n \int_{A_k}^{B_k} \frac{\delta Q_{kR}}{T_k} < 0$$



$$S_B - S_A = \sum_{k=1}^n S_{B_k} - \sum_{k=1}^n S_{A_k} > \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T}$$

$$\delta Q = 0 \quad S_B - S_A > 0$$

得到:

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

孤立系统中的可逆过程，取等号其熵不变；
孤立系统中的不可逆过程，取不等号其熵要增加

孤立绝热系统

$$dS \geq 0$$

所以总起来可以说：

孤立系统内的一切过程熵不会减少

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{这也叫熵增加原理})$$

$\Delta S > 0$ 或 $\Delta S \geq 0$ 是热力学第二定律的数学表示。

□熵增加原理是与热力学第二定律等价的数学表示。

□微观上，熵反映热运动的无序度。平衡态熵极大，是热运动最无序状态。——一切宏观定向流动都消失了。

□适用条件：孤立（或绝热）

一般系统：系统+外界=孤立系，利用熵增加原理判断过程方向。

□适用范围：

宏观物质系统——统计规律：少数粒子系统，涨落很大。

静态封闭系统——对整个宇宙不适用，宇宙是无限的，不能看成“孤立系统”，热力学第二定律不能绝对化地应用。
有引力存在

有人曾把熵增加原理不正确地外推应用于整个宇宙而得到宇宙“热寂”的荒谬结论。它们认为，整个宇宙是一个孤立系。根据熵增加原理，宇宙的熵永不减少，宇宙中发生的任何不可逆过程都使宇宙的熵增加，将来总有一天，宇宙的熵达到极大值，于是整个宇宙就达到平衡状态，即所谓宇宙“热寂”状态。要使宇宙从平衡状态重新活动起来，只要靠外力的推动才行。这就为上帝创造世界提供了所谓“科学依据”。

“热寂”论的荒谬，在于把整个宇宙当作热力学中所讨论的孤立系统。热力学的定律是建立在有限的空间和时间所观察到的现象的基础上的。热力学中所讨论的孤立系并不是完全没有外界的东西，而是一种理想的、把外界影响消去了的物质系统。这和无所不包，完全没有外界存在的整个宇宙在本质上是不同的。它们不仅在数量上有巨大的差异，而且在性质上有根本的不同。因此把热力学定律外推应用于整个宇宙是没有根据的。

§ 1.17 熵增加原理的简单应用

如何利用熵增加原理来判断过程是否可逆以及进行的方向：

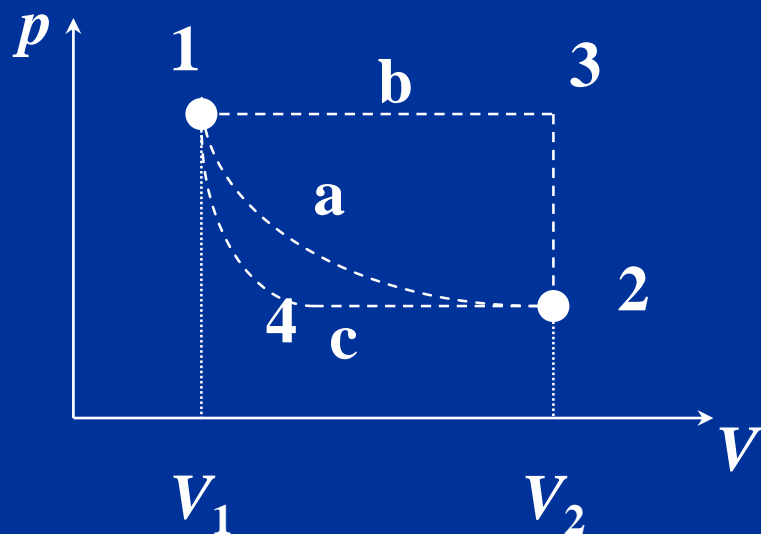
(1) 对绝热过程：只需计算初、终态的熵函数值。相等，过程可逆； 不等，过程不可逆。过程进行的方向可按照熵 不减的方向可以进行，熵减的方向不能进行。

(2) 非绝热过程：将热源与系统看作一个整体，则体系的非绝热过程可以看作整体的一个绝热过程，然后按 (1) 的方法判断。

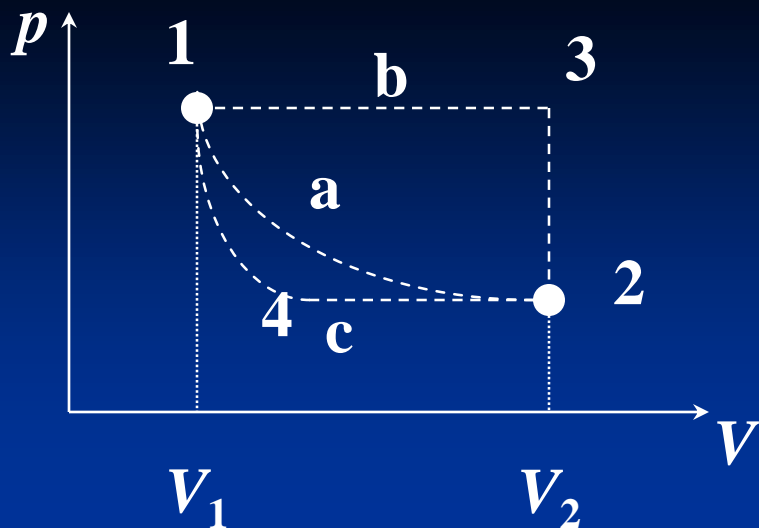
例1: 1摩尔理想气体绝热自由膨胀, 由 V_1 到 V_2 , 求熵的变化。

设计一可逆过程来计算

- a 等温过程
- b 等压+等体
- c 绝热+等压



$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_1^2 p dV \\ &= R \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \text{b) } \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = \int_1^3 \frac{C_p dT}{T} + \int_3^2 \frac{C_v dT}{T} \\
 &= C_v \int_1^3 \frac{dT}{T} + R \int_1^3 \frac{dT}{T} + C_v \int_3^2 \frac{dT}{T} \\
 &= C_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^3 \frac{dT}{T} \\
 &= R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{c) } \Delta S &= \int_4^2 \frac{dQ}{T} \\
 &= \int_4^2 \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_4} \\
 &= \frac{\gamma}{\gamma-1} R \ln \left(\frac{p_1}{p_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\
 &= R \ln \frac{p_1}{p_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

d) 由于理想气体绝热自由膨胀温度不变。根据

$$S_1 = \int C_V \frac{dT}{T} + R \ln V_1 + S_0$$

$$S_2 = \int C_V \frac{dT}{T} + R \ln V_2 + S_0$$

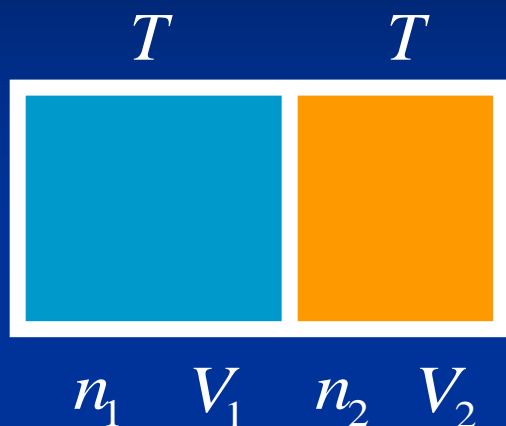
熵差为

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

因为 $\frac{V_2}{V_1} > 1$ ，故 $S_2 - S_1 > 0$ 。这表明过程是不可逆的，且只能自由膨胀，而不能自由缩小。这与实际是一致的。

例2：理想气体等温混合后的熵变

混合后内能不变



$$\Delta U = \int_T^{T+\Delta T} C_V dT = 0 \quad \Delta T = 0$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

选择可逆等温过程计算两种气体扩散的熵变。

$$\Delta S_1 = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{n_1 R}{V} dV = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0$$

§ 1.18 自由能和吉布斯函数

一、自由能

1. 自由能定义式

$$F = U - TS$$

2. 最大功定理

初态 A $\xrightarrow{\text{等温过程}}$ 终态 B

系统从外界吸取的热量为: $Q \leq T(S_B - S_A)$

根据热力学第一定律: $U_B - U_A = W + Q$

因此可得: $-W \leq (U_A - U_B) - T(S_A - S_B)$

$$-W \leq F_A - F_B$$

在等温过程中，系统对外所做的功不大于其自由能的减少。或者说，在等温过程中，外界从系统所能获得的功最多只能等于系统自由能的减少。—— **最大功定理**

若系统的体积不变，即 $W = 0$ ，则有：

$$\Delta F = F_B - F_A \leq 0$$

在**等温等容**过程中，系统的自由能永不增加。或者说，在等温等容条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行的。

二、吉布斯函数

1. 吉布斯函数定义式

$$G = U - TS + pV$$

2. 最大功定理

在恒定的压强下，外界所作的功是

$$W = -p(V_B - V_A)$$

如果只有体积变化功，由熵增加原理和热力学第一定律可得：

$$(U_B - TS_B + pV_B) - (U_A - TS_A + pV_A) \leq 0$$

$$\Delta G = G_B - G_A \leq 0$$

在等温等压过程中，系统的吉布斯函数永不增加。也就是说，在等温等压条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的。

例1：在等压条件下将1.00 kg的水从 $T_1 = 273\text{K}$ 加热到 $T_2 = 373\text{ K}$ ，求熵的变化。已知水的定压比热 $c = 4.20\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

解：题中过程是不可逆的，现设计一个可逆过程：将温度 T_1 的水与温度 $T_1 + dT$ 的热源作热接触，两者的温度差 dT 为无限小量，经过相当长的时间，水从热源中吸收热量 $\delta Q = McdT$ ，水温升至 $T_1 + dT$ 。

再将温度为 $T_1 + dT$ 的水与第二个热源作热接触，热源温度为 $T_1 + 2dT$ ，以后过程依此类推，直至水温达到 T_2 。

熵变可以表示为

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc dT}{T} = Mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$= Mc \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1.31 \times 10^3 J \cdot K^{-1}$$

例2：将质量都为 M 、温度分别为 T_1 和 T_2 的两桶水在等压、绝热条件下混合，求熵变。

解：题中过程是不可逆过程，设计一个可逆过程。
两桶水混合后的温度为

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

采用与例1相同的方法，两桶水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^T \frac{Mc dT}{T} = Mc \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^T \frac{Mc dT}{T} = Mc \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

式中 c 是水的定压比热。

$$\text{总的熵变: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

只要 $T_1 \neq T_2$ ，就有 $(T_1 - T_2)^2 > 0$

即

$$T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 > 0$$

两边同加 $4T_1T_2$ 得: $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2$

故熵变 $\Delta S > 0$ 。表明两桶水在等压绝热条件下混合的过程是不可逆过程。

另一种解法

从初态到末态的可逆过程，热力学基本关系式为

$$T dS = dU + p dV \quad \text{或者} \quad dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

在等压条件下，上式可化为

$$dS = \frac{d(U + pV)}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{Mc dT}{T}$$

以后的计算步骤与上面的相同。

作 业

1.1, 1.2, 1.14, 1.15, 1.16, 1.21