6　态函数—熵

以上表达的热力学第二定律告诉我们，自然界的热力学过程都是不可逆过程。

但是，目前为止，还没有告诉我们热力学过程朝哪个方向；特别是，如何定量地描述这个过程。

本节我们将应用热力学第二定律，定义一个态函数—熵。给定两个平衡态的熵，我们将能毫不含糊地回答自发的不可逆热力学平衡是朝哪个方向。

6.1 克劳修斯不等式

● 两个热源

卡诺定理

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

等式是可逆过程

✓不等式是不可逆过程

$$\therefore \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \le 0 \quad \text{即} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \le 0$$

✓ Q_1是系统在高温热源**吸收**的热量

Q_2是系统在低温热源**放出**的热量

$-Q_2$是系统在低温热源**吸收**的热量

令 Q_i 统一表示系统在第 i 个热源吸收的热量，则:

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

● 多个热源

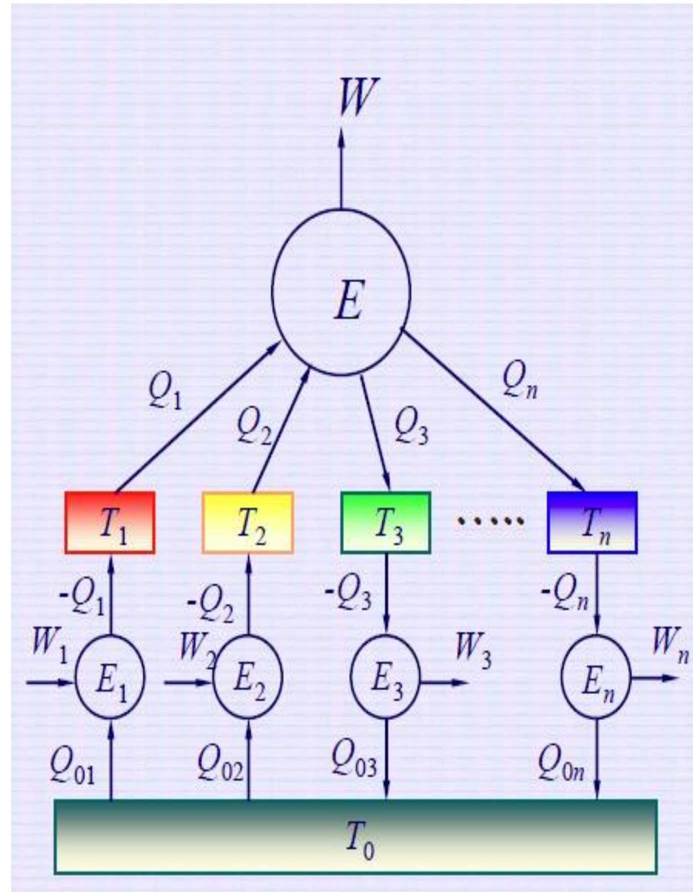
设系统在循环过程中依次与n个热源 T_1、T_2 $\cdots$ 接触，分别吸收热量 Q_1、Q_2、$\cdots Q_n$ ，则有

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \le 0$$

证明1：

假设另设一个热源 T_0。在 T_0 与 $T_1,T_2\ldots T_n$ 之间分别构造n个可逆热机。它们在 T_0 分别吸收热量 $Q_{01},Q_{02}\ldots Q_{0n}$，在 $T_1,T_2\ldots T_n$ 吸收热量 $-Q_1,-Q_2\ldots -Q_n$。

因此热源 $T_1,T_2\ldots T_n$ 的状态没有被改变，原来的热机加上新构造的n个可逆热机的总效果是：从热源 T_0 吸收热量 $Q_0=Q_{01}+Q_{02}+\cdots+Q_{0n}$，对外做功 Q_0。第二定律告诉我们，功转化为热的过程是不可逆的。所以有 $Q_0\le 0$



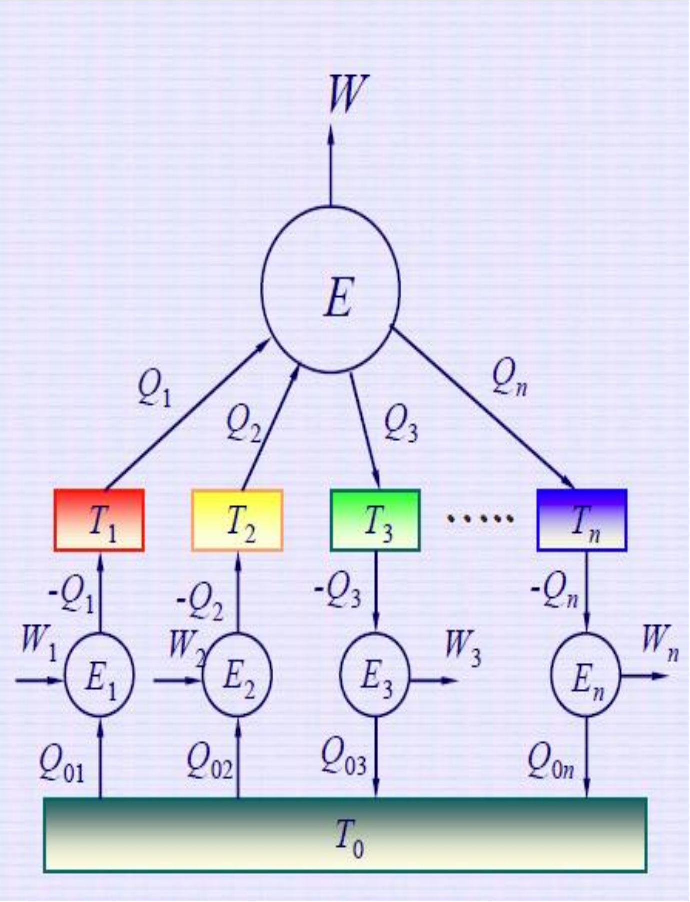
同时，两热源的克劳修斯不等式告诉我们，
可逆热机有

$$\frac{Q_{0i}}{T_0}+\frac{-Q_i}{T_i}=0 \Rightarrow Q_{0i}=T_0\frac{Q_i}{T_i}$$

$$Q_0=\sum_{i=1}^{n}Q_{0i}=T_0\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}$$

$$Q_0\le 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$$

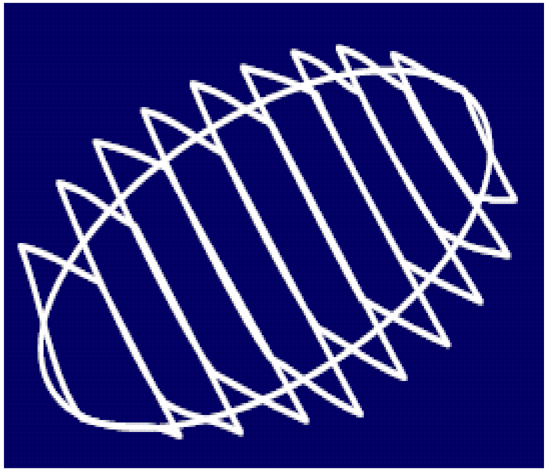
得证！



证明2：

(一个直观但不严格的证明）

现有任意一个循环，它和多个热源接触，我们可以把这个大循环分成无限多个卡诺循环组成，中间一来一回就抵消了，实际上等于做了一个类似于锯齿形的循环，当锯齿越来越小时，趋于实际循环。



对于第一个小循环， $\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\le 0$ 是成立的。

我们可得 $\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$

假如每一个循环越来越小，循环个数n趋于无穷。Q就变成小量，可得 $\oint\frac{\delta Q}{T}=0$

✓上述证明不严格，中间画不出来，不知是否可逆。

●循环过程

对于一个循环，

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- ✓等式对应着可逆循环；不等式对应着不可逆循环
- ✓对于不可逆过程，中间过程是表示不出来的，因此这样的积分形式并不严格
- ✓特别强调一点：这里的温度不是系统的温度，而是**热源的温度**
- ✓当过程是可逆时，过程一定是准静态过程，系统与热源的温度一致！
- ✓ δQ不是全微分，它取决于过程

6.2 熵

●定义

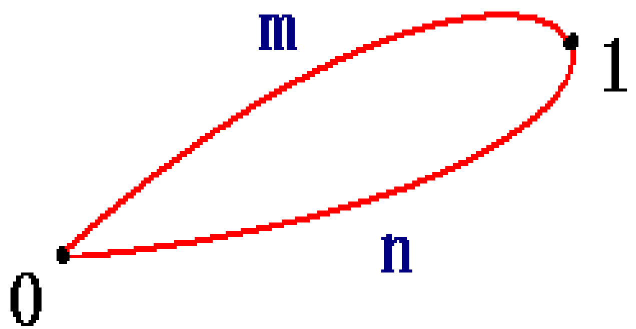
考虑一个可逆循环

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1(\mathrm{n})}^{0} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Longrightarrow$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Longrightarrow$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$



表明：从P_0到P_1的积分值$\int_0^1 \frac{\delta Q}{T}$与路径无关！

定义：态函数熵

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T}$$

✓积分是**沿着可逆过程**

✓跟内能U及焓一样，只有**差值**有定义

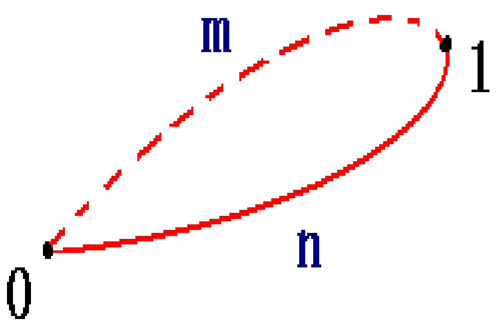
✓吸收的热量 δQ 与量成正比，熵是广延量

✓熵是**态函数**，它的差值与中间过程是否可逆无关

✓熵的英文为Entropy。可以理解为热量与温度的商。（中文名称 “熵”为清华大学刘仙洲教授开始使用）

●不可逆过程的熵的变化

设路径m是不可逆过程，引入可逆过程以完成一个循环，则



$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$S_1 - S_0 = \int_{0(n)}^{1} \frac{\delta Q}{T} > \int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$

即，对于任意过程，有:

$$S_1 - S_0 \geq \int_{0}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$

✓等号对应于可逆过程！

●微分形式

对于两个无限接近的平衡态，有 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

对于可逆过程，虽然热量 δQ 不是全微分，但它与 T 的

商 $\frac{\delta Q}{T} = dS$是全微分。

数学定理:

如果一个过程函数的变分　　仅有两个独立变量，则总能找

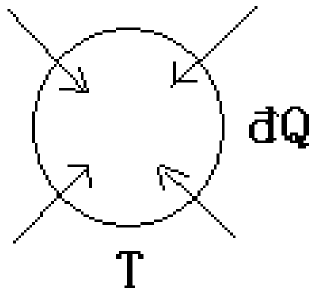
到一个积分因子$1/\lambda$使得　δQ　是全微分。

附加题3.3*：证明上面定理 $dS = \frac{\delta Q}{\lambda}$

6.3 熵流和熵产生

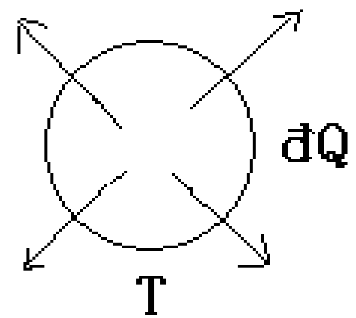
- 对于任何一个可逆过程 $dS=\frac{\delta Q}{T}$

这意味着外界的热量流入一个体系，引起熵变的增加，它的数值就是 $\frac{\delta Q}{T}$，我们把它叫做熵流，用 d_eS 来表示，即：



$$d_eS=\frac{\delta Q}{T}\xleftarrow[\text{可逆过程}]{}dS$$

当然热量也可以从体系流到外界去，使体系熵减少，此时 $\delta Q<0$，$d_eS<0$,我们称负熵流，体系的熵变越来越小。体系是熵增加还是减小，就看此可逆过程是吸热还是放热。



吸热 $\delta Q > 0$ $d_e S > 0$ 熵从外界流入体系

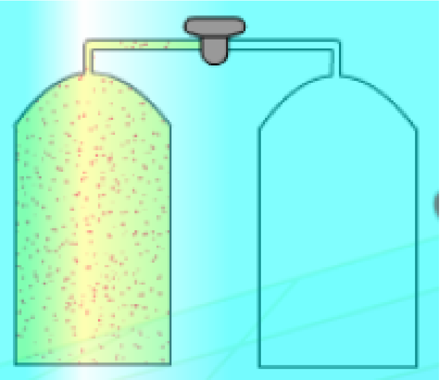
放热 $\delta Q < 0$ $d_e S < 0$ 熵从体系流出

对于一个特殊的过程—绝热可逆过程，

$\delta Q = 0$ $d_e S = 0$ $dS = 0$ 即熵不变

●对于一个不可逆过程

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$



（1）首先考虑一个最简单的情况——绝热不可逆过程

$$\delta Q = 0 \qquad d_e S = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

在这个过程中，没有熵流，但在此不可逆的绝热过程中，熵变大于零，熵增是从哪儿来的？

是体系内部产生的，由于体系内部的不可逆变化导致熵 S 的增加，我们把这部分熵增加称为**熵产生**，用符号 $d_i S$ 表示。所以 $dS = d_i S > 0$

熵产生 $d_i S \geq 0$，等号对应于可逆过程。

（2）对于一般不可逆过程 $\delta Q \neq 0$ 所以既有熵流，也有熵产生：

$$dS = d_{\mathrm{i}}S + d_{\mathrm{e}}S$$

- ✓ 熵流可以计算，有明确的意义；
- ✓ 熵产生仅是给出一个概念，现在只能计算简单的例子（如后面6.7节中例2；更多熵产生的计算例子可以参考曹烈兆 周子舫老师编著的书，上册第八章）。

(3) 导致熵产生的因素

总的是由于过程的不可逆性而产生的熵增加。

这意味着：

(a) 能量损耗

(b) 热力学平衡破坏（力学，热，化学，相平衡）

假如体系内发生上面两种情况或其中之一，就会导致熵的增加，否则就无。

✓ 绝热（无熵流）

可逆过程 [无(a) (b)]

$$\Rightarrow dS = 0$$

6.4 熵增加原理

一个系统经过绝热过程（即熵流为零），系统的熵变化满足

$$dS \geq 0$$

熵增加原理：

系统经绝热过程从一个状态过渡到另一个状态，它的熵永不减少；如果过程是可逆的，则熵值保持不变，如果过程是不可逆的，则熵值增加。

推论：

孤立系统内部任何自发过程总是朝熵增加的方向进行。当熵达到最大值时，系统达到平衡态。

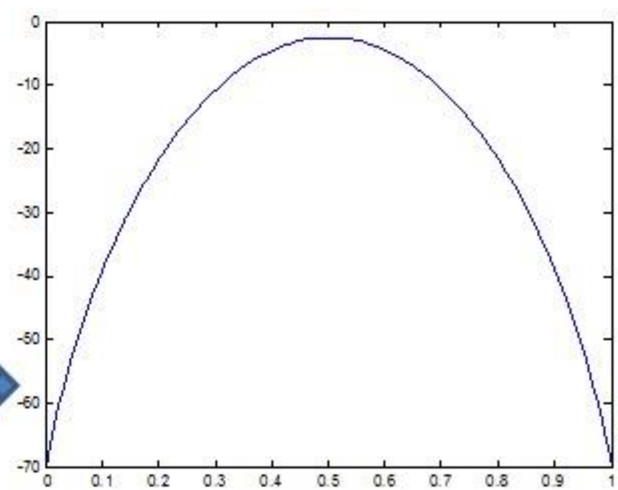
孤立系统熵最大的几个讨论

- 熵作为一个热力学函数，可以定量地告诉我们：

  对于一个给定(N,V,E) 的孤立系统，所有可能的宏观状态当中哪一个是真正的热力学平衡态

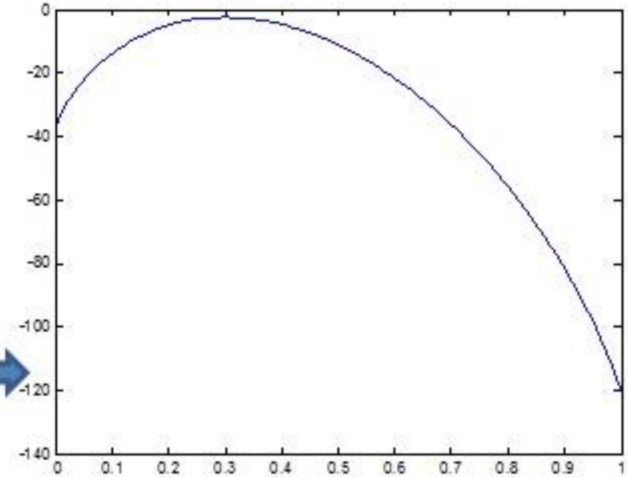
横坐标： N1/N

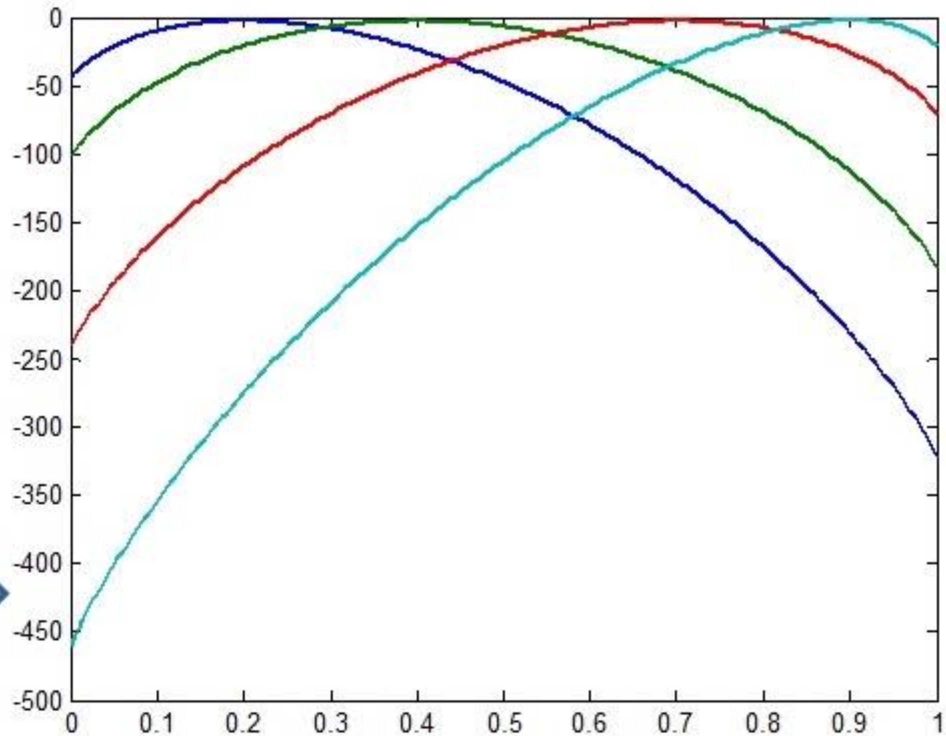
纵坐标： ∝ S



横坐标：N1/N

纵坐标：∝ S





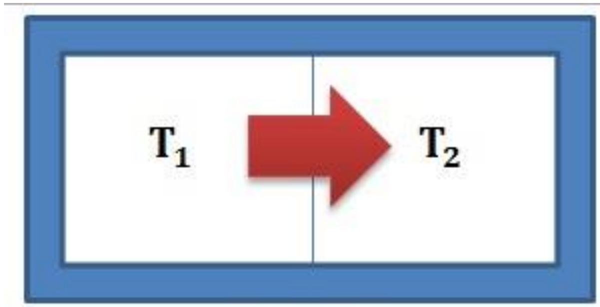
横坐标：N1/N

纵坐标：∝ S

孤立系统熵最大的几个讨论

- 熵增加原理为孤立系统热力学过程的方向提供了定量判据

  1) 温度不均匀的孤立系统，热量从高温传向低温。



$T_1 > T_2$

$$dS_1 = \frac{-\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

  2) 粒子数不均匀的孤立系统，粒子从高密度（高化学势）流向低密度（低化学势）。

  3) 存在有序的其他形式能量的孤立系统，有序能量自发转化为热能（功转化成热）。

理想气体的熵

- 热力学基本方程（简单系统）

  $dU = TdS + pd(-V)$
- 给出了简单系统的相邻两个平衡态之间的关系
- 对于理想气体，我们知道内能的形式以及物态方程

$$U = \frac{3}{2}NkT \qquad pV = NkT$$

- 代入简单系统的热力学基本方程，有：

$$dS = \frac{3}{2}Nk\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}$$

理想气体的熵

- 两边同时积分得：

$$S(T,V)-S_0(T_0,V_0)=\frac{3}{2}Nk\ln\frac{T}{T_0}+Nk\ln\frac{V}{V_0}=Nk\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right\}$$

- 用温度和压强表示：

$$S(T,p)-S_0(T_0,p_0)=Nk\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$$

- 熵是广延量，正比于物质的量，故最后我们写成：

$$S(N,T,p)=Nk\left(s_0(T_0,p_0)+\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right)$$

- 其中s_0是无量纲量，我们将在统计物理中求得

6.5 熵的统计解释

$$S = k\ln W$$

W是给定宏观状态参量的系统包含的所有可能的微观状态的数目（具体将在统计物理部分讲）。

举例：理想气体的绝热扩散过程

微观态的数目W反映了系统的混乱程度，或者说无序程度。因此，熵本质上反映宏观系统的微观运动混乱无序的程度。

6.6 热寂说

1865年　　克劳修斯　热寂说

整个宇宙是一个孤立系统 → 满足熵增原理 → 将来总有一天，宇宙熵达到极大值

→ **宇宙热寂状态**

批判

1，波耳兹曼

热力学定律是统计性质的规律
熵极大的状态是一种最概然的状态
在几率统计的基础上，实际的状态存在涨落。

2，宇宙负热容学说（20世纪60年代）

理由：宇宙范围内，引力是主导——引力系统的热力学不同于无引力系统的热力学
结论：宇宙不适用经典热力学的。

6.7 熵增加原理的几个简单应用

热力学第一定律：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

热力学第二定律：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = d_i S + d_e S$$

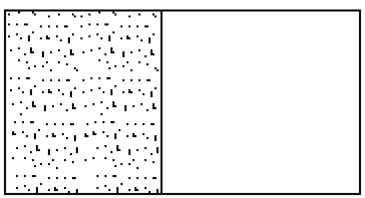
$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \qquad d_i S \geq 0$$

例1　气体自由扩散过程的熵变：设有一绝热容器被隔板分为体积分别为V_1和V_2的左右两边，开始时左边贮有n mol温度为T的理想气体，右边为真空。现将隔板抽开，则左边的气体向右边扩散，最后气体均匀分布在整个容器中，求该过程系统的熵变

解：

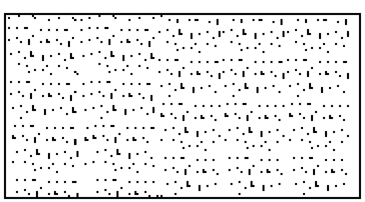
（1）　初末态的关系

初态：



(V_1,p_1, T_1)

末态：



(V_1+V_2, p'_1, T'_1)

自由扩散过程　　$\delta Q=0,\delta W=0$

据热一定律可得　　$\Delta U=0$

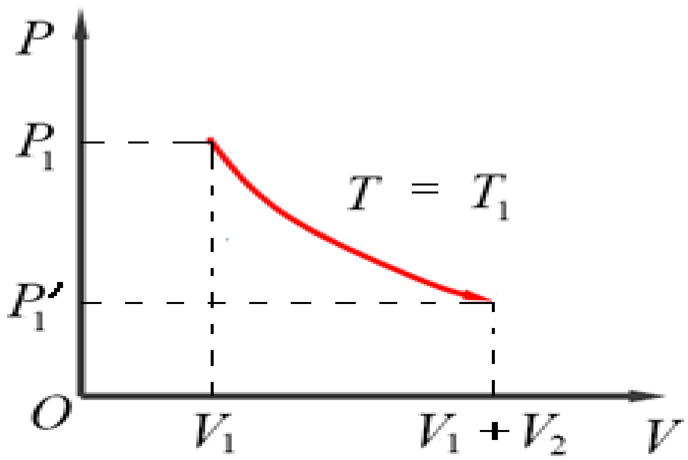
理想气体　　$U=U(T)$

可得　　$T_1=T'_1$

据理想气体物态方程有

$$p_1V_1=p'_1(V_1+V_2)=nRT_1$$

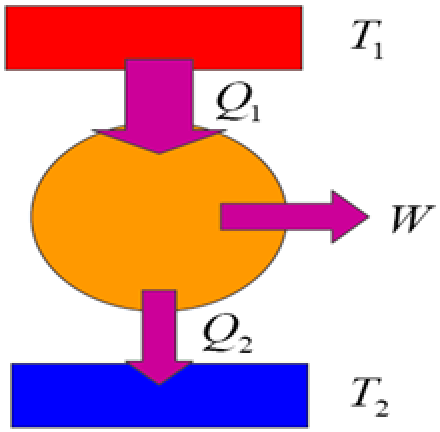
（2）态函数的变化只与初末态有关，假设初末态由一个等温过程相连接



$$\text{đ}Q = -\mathrm{d}W = p\mathrm{d}V = \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\text{đ}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = nR\ln\left(1+\frac{V_2}{V_1}\right)$$

例2 考虑两个相同的物体，他们具有相同的热容量C_V，假设热容量为常数，开始时，两个物体分别具有温度T_1和$T_2<T_1$，同时假设两个物体的体积是不变的，求这两个物体所能够向外输出的最大功是多少？（最大功问题）



解：

（1） 初末态

	初态	末态
物体1	T_1	T_f
物体2	T_2	T_f

物体1放出热量： $C_V(T_1-T_f)$

物体2吸收热量： $C_V(T_f-T_2)$

根据热一定律，对外做的功为

$$\delta W=C_V(T_1-T_f)-C_V(T_f-T_2)=C_V(T_1+T_2-2T_f)$$

（2）将整个系统看成一个整体

$$dS = d_i S + d_e S \qquad d_e S = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

物体1：

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_1}$$

物体2：

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

$$\Delta S \ge 0 \quad \Rightarrow T_f^2 \ge T_1 T_2, T_f \ge \sqrt{T_1 T_2}$$

对外输出的功满足（等号仅对可逆过程成立）

$$\delta W \le C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

例3　热传递过程的熵变：热量Q从高温热源T_1传到低温热源T_2，求熵变。

解：设想高温热源T_1将热量Q传给温度也为T_1的另一个热源。在温度相同的物体之间传递热量，过程是可逆的。

由此可得高温热源T_1放出热量Q时，其熵变为

$$\Delta S_1 = \int_{P_0}^{P} \frac{dQ}{T_1} = -\frac{Q}{T_1}$$

同理可得，低温热源T_2吸收热量Q时，其熵变为

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

由此可得过程总熵变：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$

例4　两热容均为C，温度分别为T_1和T_2的物体A、B通过热接触而达到热平衡，求该过程的熵变。

解：
$$C(T_2 - T') + C(T_1 - T') = 0$$

$$T' = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

$$\Delta S_A = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_B = C \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

计算熵增的步骤：

1）， 选定系统

2）， 确定初末状态

3）， 任意构造一个可逆过程

4）， 按 $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ 计算熵增