

大学基础物理学

University Fundamental Physics

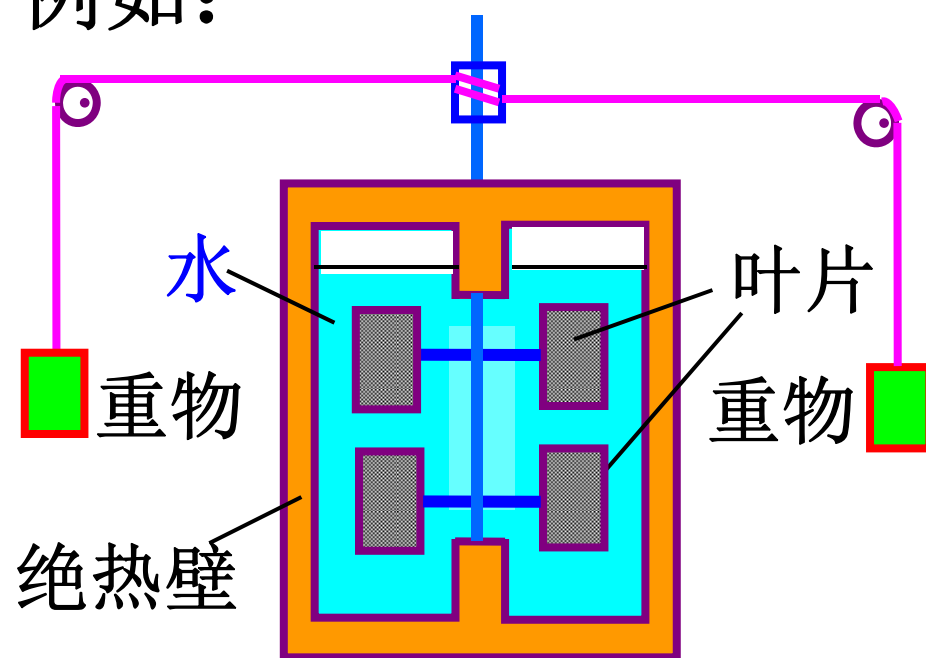
华东师范大学

李波

2019年

§ 3.1 自然过程的方向

符合热一律的过程，不一定能在自然界发生，
例如：



焦耳热功当量实验

重物下落，功全部转化成热而不产生其他变化，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 $\xrightarrow{\text{全部}}$ 热

✓

热 $\xrightarrow{\text{全部}}$ 功

×

热
传导

高温 $\xrightarrow{\text{热量}}$ 低温

✓

低温 $\xrightarrow{\text{热量}}$ 高温

×

气体
扩散

分离 \longrightarrow 混合

✓

混合 \longrightarrow 分离

×

§ 3.2 热力学第二定律

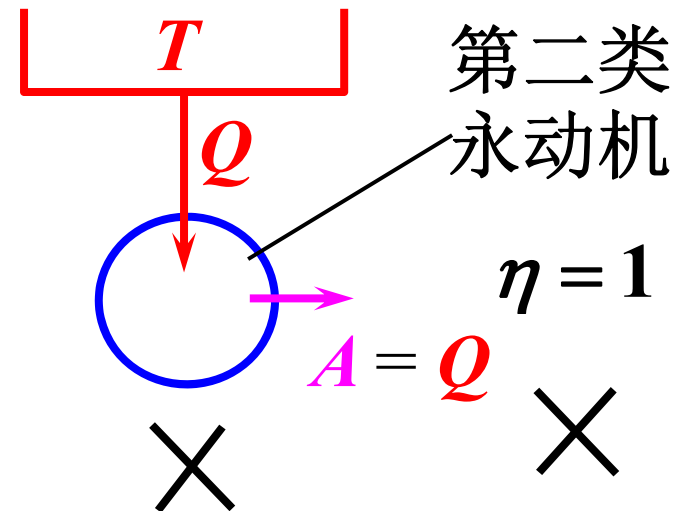
热力学第二定律是关于自然过程方向的一条基本的、普遍的定律。

一. 热力学第二定律的两种表述:

1. 开氏表述 (Kelvin, 1851) :



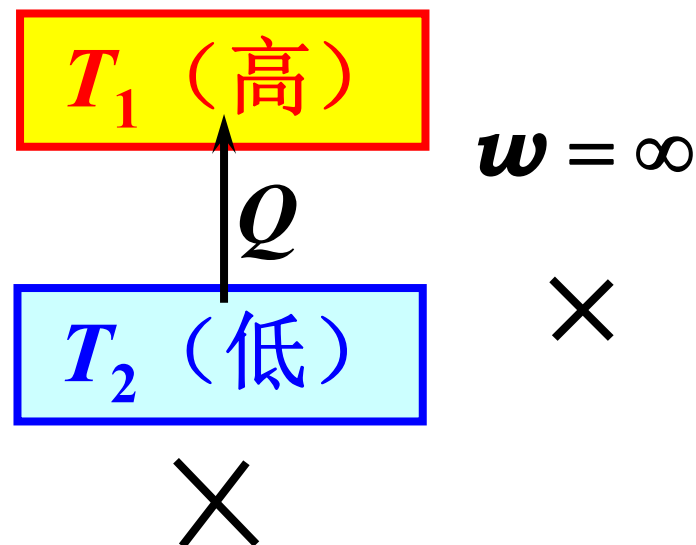
其唯一效果
是热量全部转
变为功的过程
是不可能的。



2. 克氏表述 (clausius, 1850) :

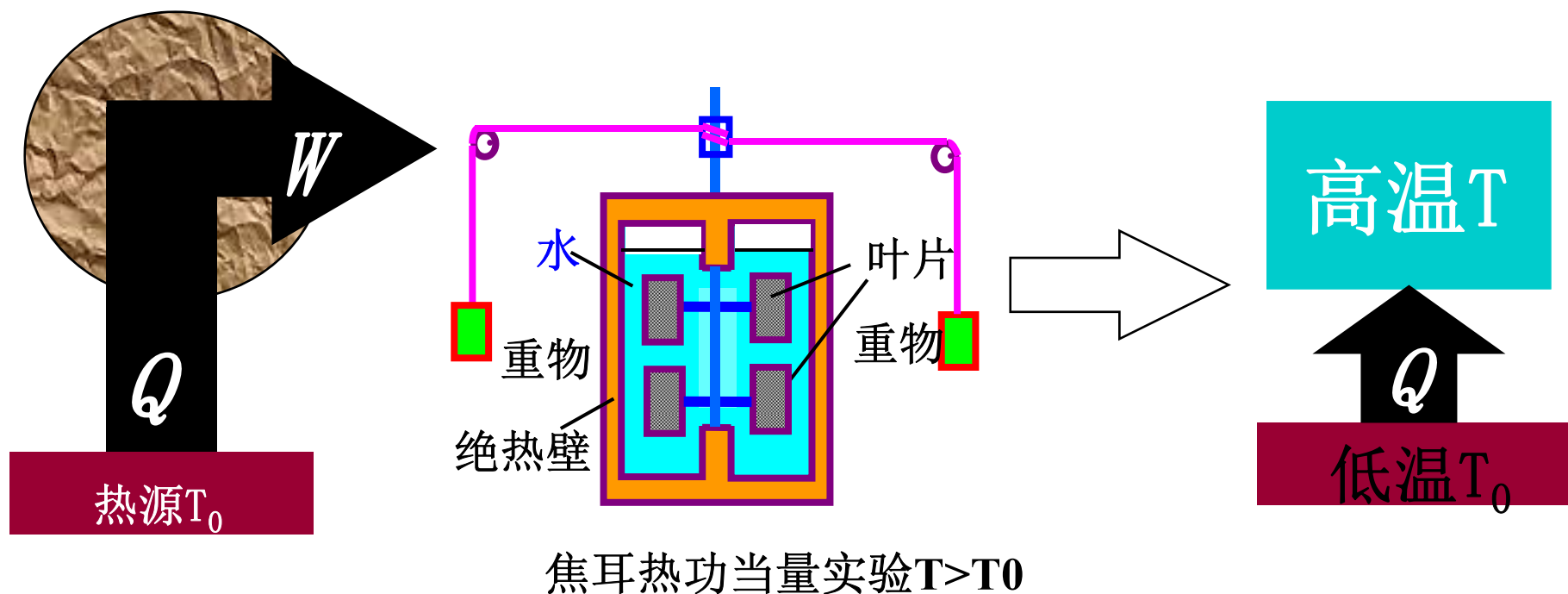


热量不能
自动地从低
温物体传向
高温物体

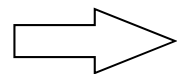


二. 两种表述的等价性

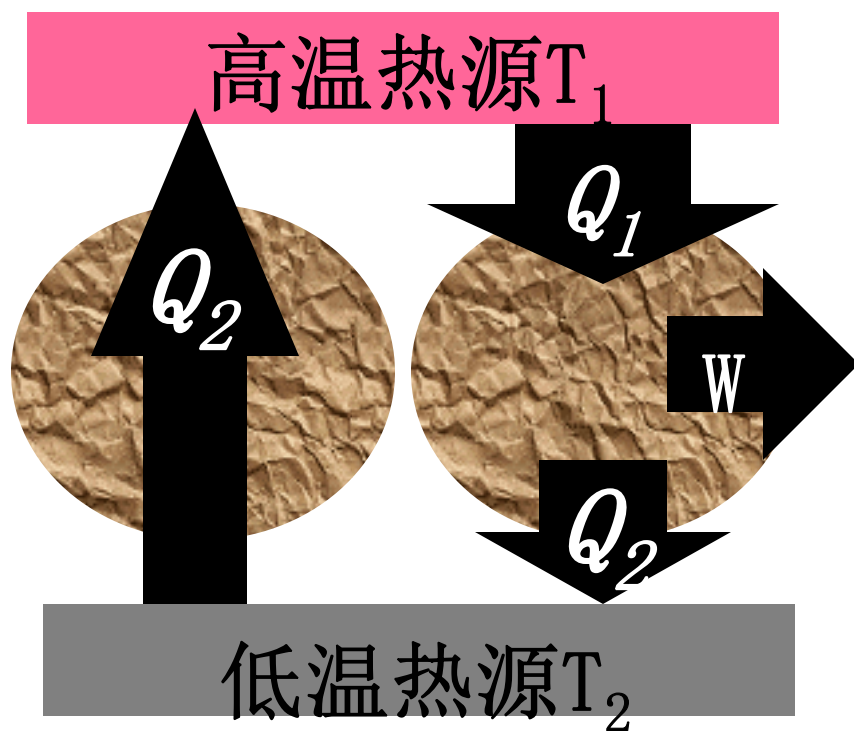
功热转换方向性消失 \Rightarrow 热传导方向性消失



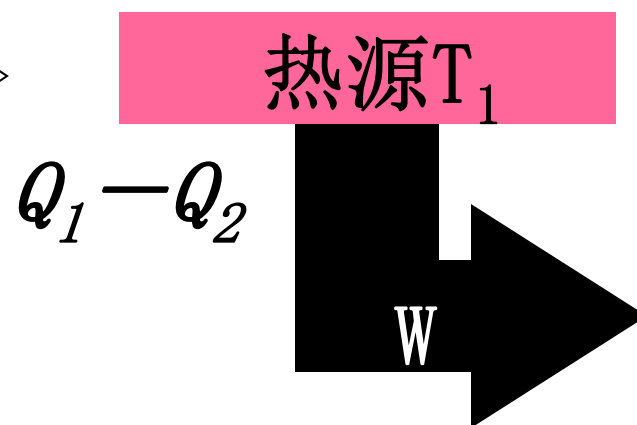
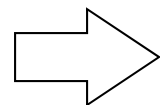
热传导方向性消失



功热转换方向性消失



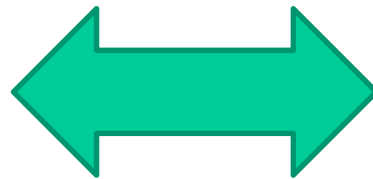
$$T_2 < T_1$$



热力学第二定律的两种表述：

开氏表述 (Kelvin, 1851)

2. 克氏表述 (Clausius, 1850)



其唯一效果
是热量全部转
变为功的过程
是不可能的。

热量不能
自动地从低
温物体传向
高温物体

两种表述是相互沟通的

热二律的
开氏表述



功全部转换成热而不产生其它影响的过程是不可逆的

热二律的
克氏说法



有限温差热传导不可逆

开氏、克氏
表述的等价



功、热转换
的不可逆性

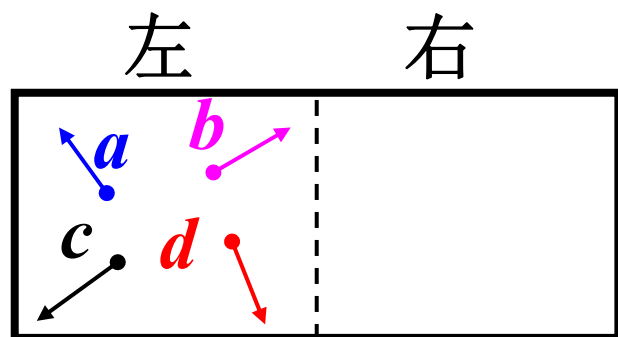


热传导的
不可逆性

§ 3.3 热二律的统计意义

一.热力学概率 (**thermodynamics probability**)

自发过程的方向性从微观上看是大量分子无规运动的结果。以气体自由膨胀为例分析。

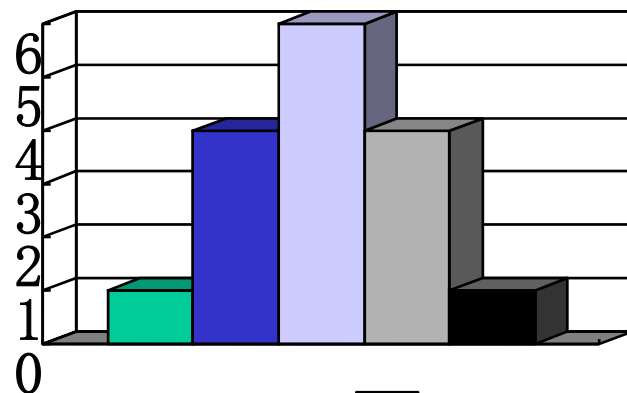


分子数的左右分布称为**宏观态**。具体分子的左右分布称为**微观态**。

某宏观态所包含的微观态数 Ω 叫该宏观态的**热力学概率**。统计理论的基本假设是：**对于孤立系统，各个微观态出现的概率是相同的。**

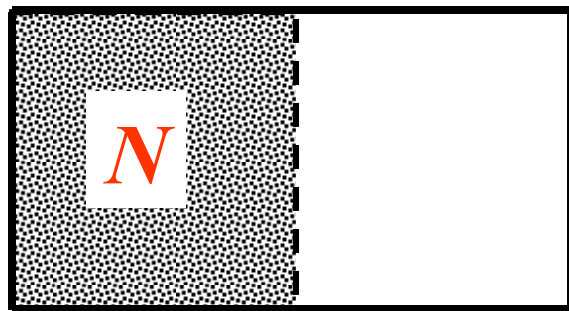
宏观态		微观态		宏观态包括的微观态数 Ω_i	概率
4	0	<i>abcd</i>		$\Omega_1 = C_4^4 = 1$	1/16
0	4		<i>abcd</i>	$\Omega_2 = C_4^4 = 1$	1/16
3	1	<i>a b c</i>	<i>d</i>	$\Omega_3 = C_4^1 = 4$	4/16
		<i>a b d</i>	<i>c</i>		
		<i>a c d</i>	<i>b</i>		
		<i>b c d</i>	<i>a</i>		
1	3	<i>d</i>	<i>a b c</i>	$\Omega_4 = C_4^1 = 4$	4/16
		<i>c</i>	<i>a b d</i>		
		<i>b</i>	<i>a c d</i>		
		<i>a</i>	<i>b c d</i>		
2	2	<i>a b</i>	<i>c d</i>	$\Omega_5 = C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$	6/16
		<i>c d</i>	<i>a b</i>		
		<i>a c</i>	<i>b d</i>		
		<i>b d</i>	<i>a c</i>		
		<i>a d</i>	<i>b c</i>		
		<i>b c</i>	<i>a d</i>		

$$\sum \Omega_i = 16 = 2^4$$



■ 左 4 右 0 ■ 左 1 右 3
■ 左 3 右 1 ■ 左 0 右 4
■ 左 2 右 2

N 个分子, $\sum \Omega_i = 2^N$ 。若 $N=100$, 则:



$$\sum \Omega_i = 2^{100} \approx 10^{30}$$

自动收缩 (左100, 右0)
的概率为 10^{-30} 。

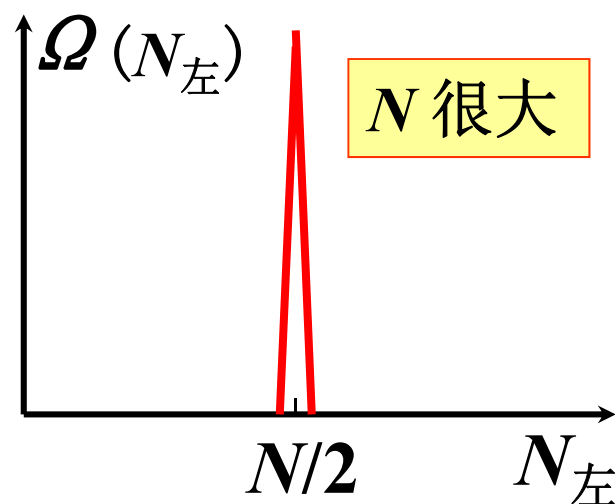
若改变一次微观状态历时 $10^{-9}s$, 则所有微观状态都经历一遍要 $10^{30} \times 10^{-9}s = 10^{21}s \approx 30$ 万亿年。

即 **30万亿年中 (100, 0) 的状态只闪现 $10^{-9}s$ 。**

-----宇宙年龄 200 亿年

而左右各半的平衡态及其附近宏观态的热力学概率则占总微观状态数的绝大比例。

一般热力学系统 N 的数量级约为 10^{23} ，上述比例实际上是百分之百。



二. 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 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 平衡态

$$\Omega_{\text{非}} \xrightarrow{\Omega \uparrow} \Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$$

“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” —— 热二律的统计意义

∴

$$S = k \ln \Omega$$

— 玻耳兹曼熵公式



1877年玻耳兹曼提出了 $S \propto \ln \Omega$ 。

1900年普朗克引进了比例系数 k
玻耳兹曼常量

该公式是物理学中最重要的公式之一。

§ 3.5 过程的可逆性

一. 定义

1. 可逆过程 (reversible process) :

其结果（系统和外界的变化）可以完全被消除的过程。（准静态、无摩擦的过程）

一般地说，如果过程进行的每一步都仅使外界条件改变一个无穷小的量，那么这个过程就是可逆的。

可逆过程必然是可以沿原路径反向进行的（其结果是系统和外界能同时回到初态）。

2. 不可逆过程 (irreversible process) :

其结果不能完全被消除的过程。 例如：
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实际宏观过程都不可逆”

如何设计可逆过程？

*使每一个过程都为无穷小量

热传导：温差无穷小的热传导

（准静态、无摩擦的过程）

$$\Delta S = 0$$

熵增加 $\Delta S > 0 \longrightarrow \Delta S \geq 0$

* 卡诺定理 (Carnot theorem)

一.卡诺定理 (1824)

卡诺定理有两部分：

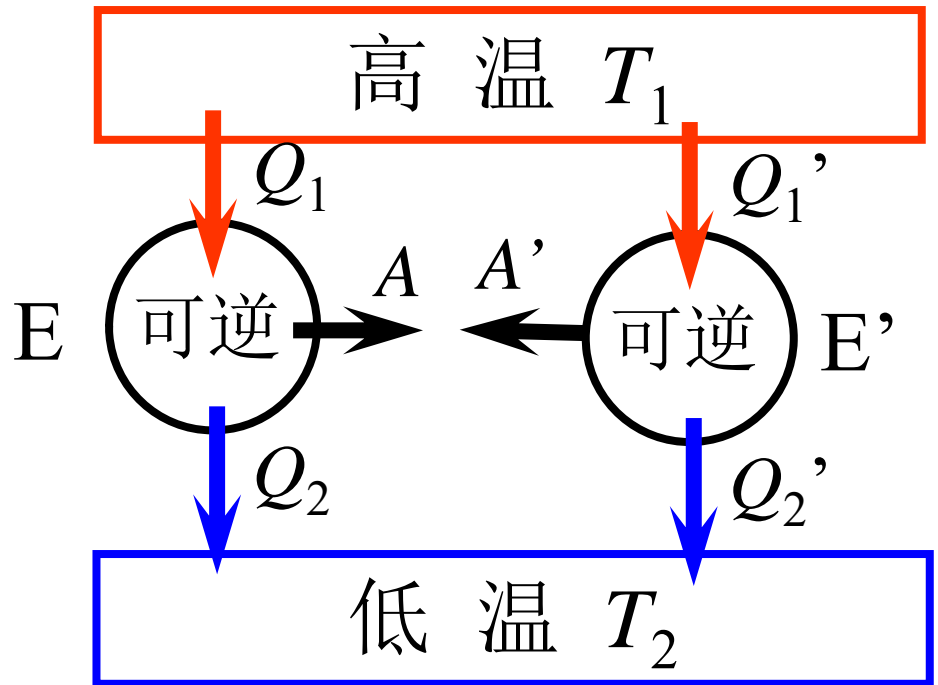
- 1.工作在相同温度的高、低温热库之间的一切可逆机的效率都相等，与工作物质无关。

$$\eta_{\text{可逆}} = \eta_{C\text{理气}} = 1 - T_2 / T_1$$

(*证明见书P288)

证明：设两部可逆热机（卡诺）E和E’

$$\eta_c = \frac{A}{Q_1} \quad \eta'_c = \frac{A'}{Q'_1}$$



先证明卡诺定理第一部分：两部可逆热机的效率相同 $\eta'_c = \eta_c$ ，并且与工作物质无关

用反证法，先假设不相同 $\eta'_c \neq \eta_c \begin{cases} \eta'_c > \eta_c \\ \eta'_c < \eta_c \end{cases}$

$$\eta_c = \frac{A}{Q_1} \quad \eta'_c = \frac{A'}{Q'_1}$$

用反证法

$$\eta'_c > \eta_c$$

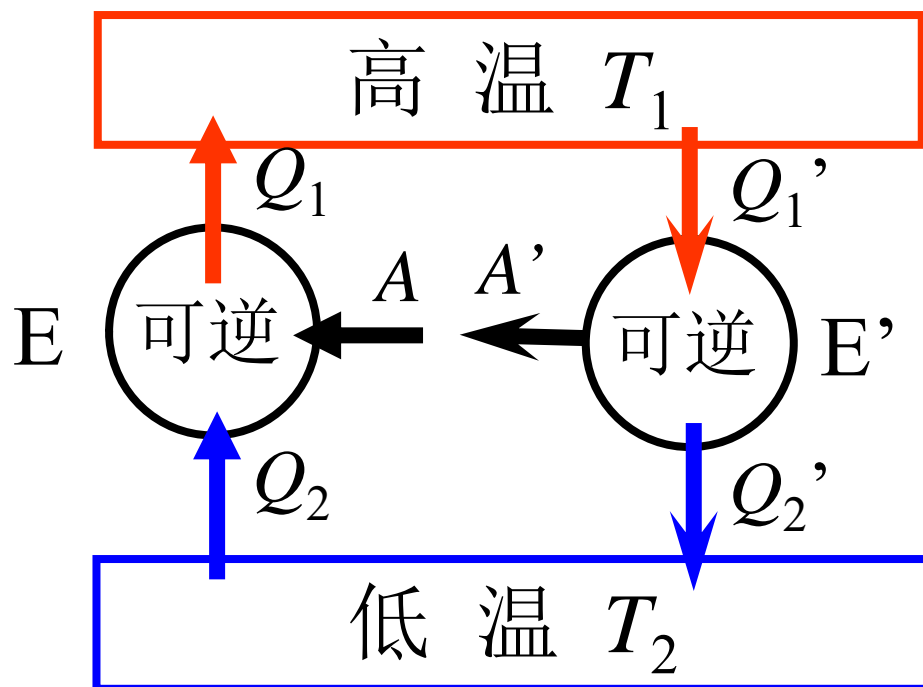
E倒转，但
保持A相同

$$Q_2 = Q_1 - A$$

$$Q_1 > Q'_1$$

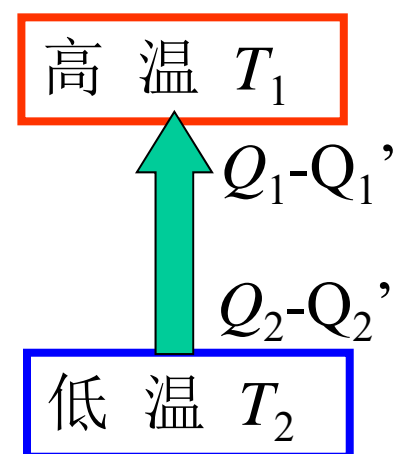
$$Q'_2 = Q'_1 - A$$

$$Q_2 > Q'_2$$



最终结果是，将有 $Q_1 - Q'_1$ ($Q_2 - Q'_2$)
的热量直接由低温热库传向了高温热
库，违反了热二律的克氏描述！

$$\eta'_c > \eta_c$$



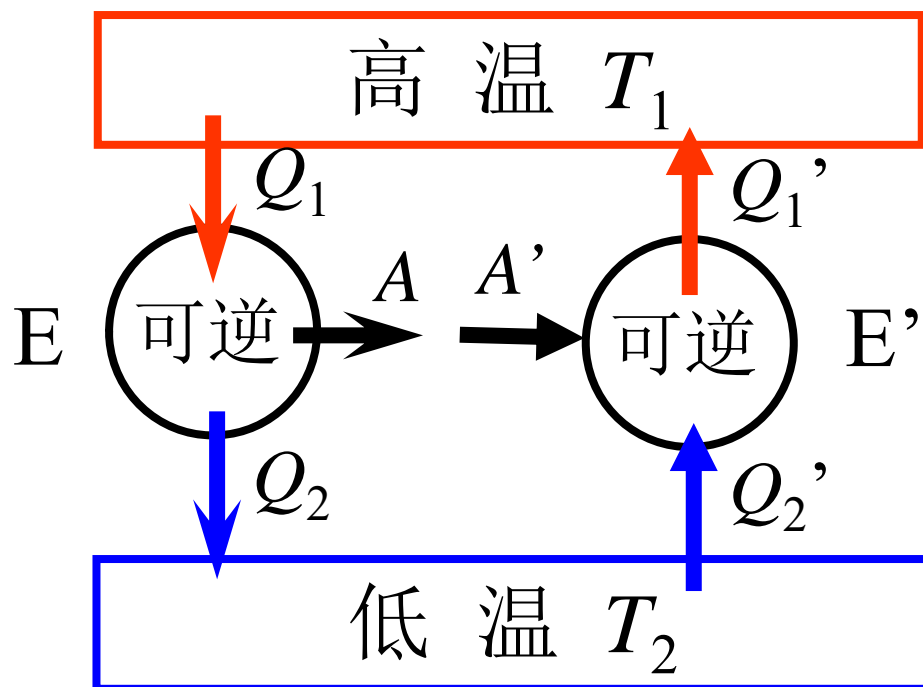
反证法 $\eta'_c < \eta_c$

E'倒转，但保持A相同

$$\eta_c = \frac{A}{Q_1} \quad \eta'_c = \frac{A'}{Q'_1}$$

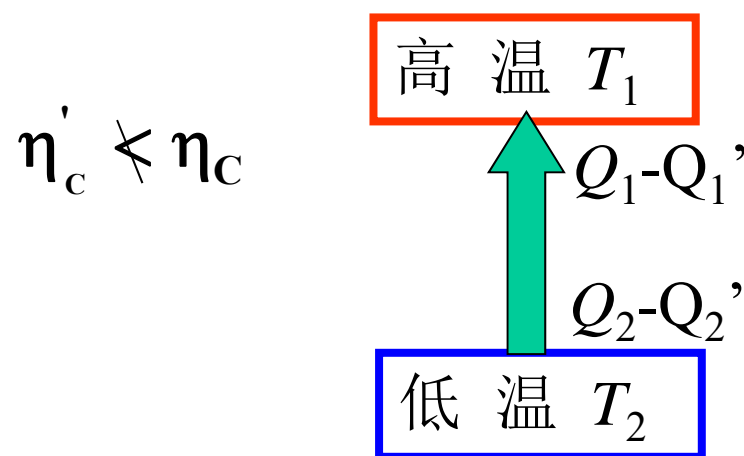
$$Q_2 = Q_1 - A \quad Q_1' > Q_1$$

$$Q'_2 = Q'_1 - A \quad Q_2' > Q_2$$



最终结果是，将有 $Q_1 - Q_1'$ ($Q_2 - Q_2'$)的热量直接由低温热库传向了高温热库，违反了热二律的克氏描述！

工作在相同温度的高、低温热库之间的一切可逆机的效率都相等，与工作物质无关。



$$\begin{aligned} \eta_{\text{可逆}} &= \eta_{\text{C 理气}} \\ &= 1 - T_2 / T_1 \end{aligned}$$

2.工作在相同温度的高、低温热库之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆}} \nrightarrow \eta_{\text{可逆}} \text{ (实际上是 } \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} \text{)}$$

证明卡诺定理第二部分

E'是不可逆热机，E倒转，但保持A相同

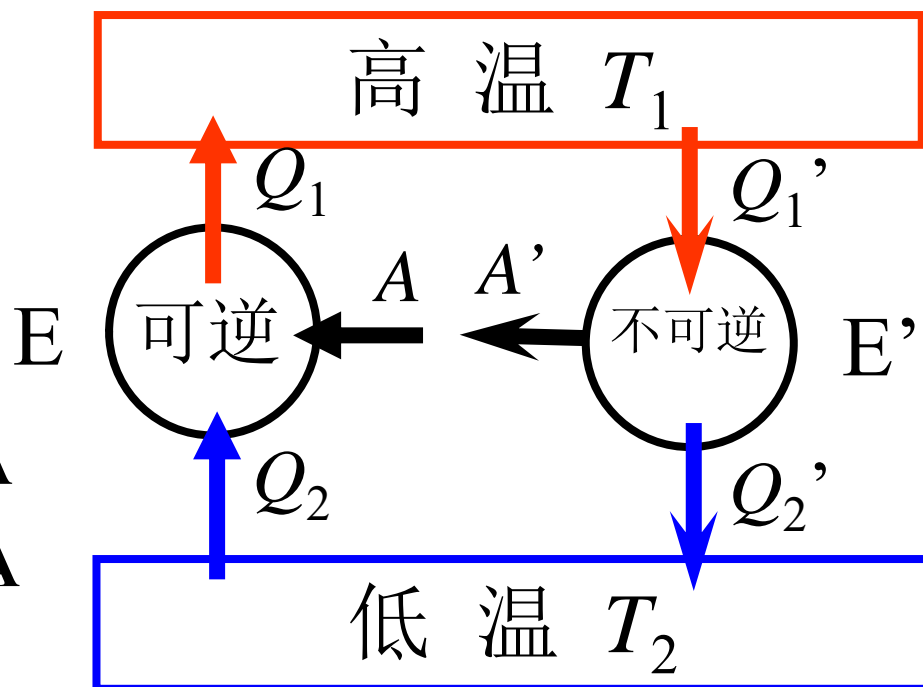
反证法 $\eta'_c > \eta_c$

$$Q_2 = Q_1 - A$$

$$Q'_2 = Q'_1 - A$$

$$Q_1 > Q'_1$$

$$Q_2 > Q'_2$$



最终结果是，将有 $Q_1 - Q'_1$ ($Q_2 - Q'_2$) 的热量直接由低温热库传向了高温热库，违反了热二律的克氏描述！

工作在相同温度的高、低温热库之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆}} \nless \eta_{\text{可逆}} \text{ (实际上是 } \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} \text{)}$$

§ 3.6 克劳修斯熵公式

定律、定理 可以引出新的物理量：

牛顿第二定律 $\rightarrow m$

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0 \rightarrow \varphi$$

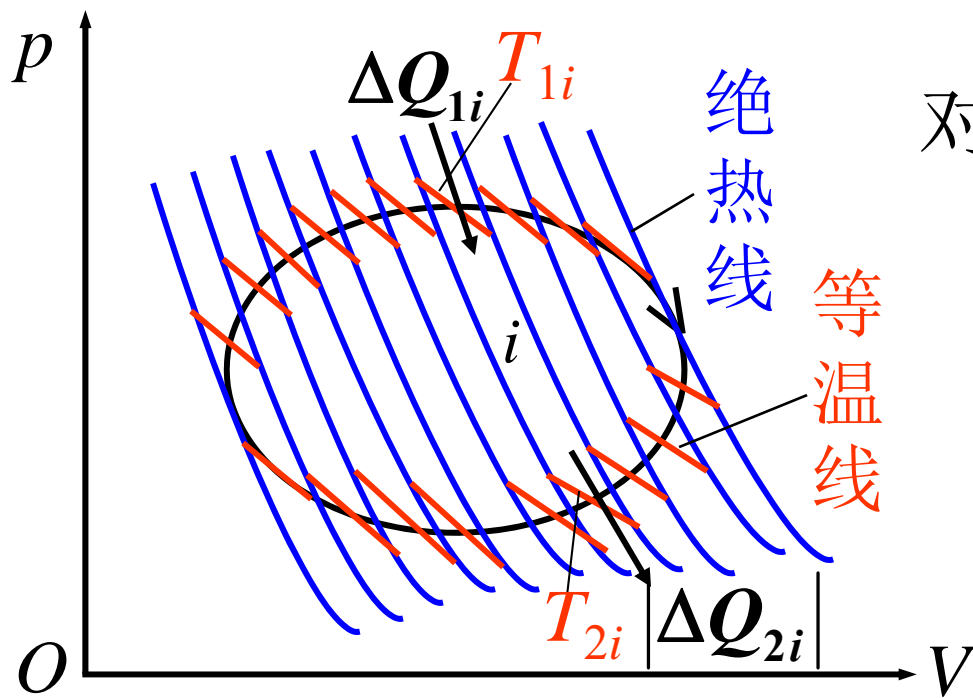
热力学第零定律 $\rightarrow T$

热力学第一定律 $\rightarrow E$

热力学第二定律 $\rightarrow ?$ (应反映过程方向)

一. 克劳修斯等式 (Clausius equality)

将任意可逆循环分成 n 个小卡诺循环来分析



$$\text{对 } i: \eta_i = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \eta_i &= 1 - \frac{|\Delta Q_{2i}|}{\Delta Q_{1i}} \\ &= 1 + \frac{\Delta Q_{2i}}{\Delta Q_{1i}} \end{aligned} \quad (2)$$

由(1)(2)有

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

循环: $\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^{2n} \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0$

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

$\therefore \oint_R \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$

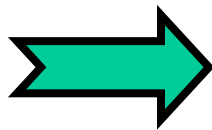
R — 可逆 (reversible)

$\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ — 热温比

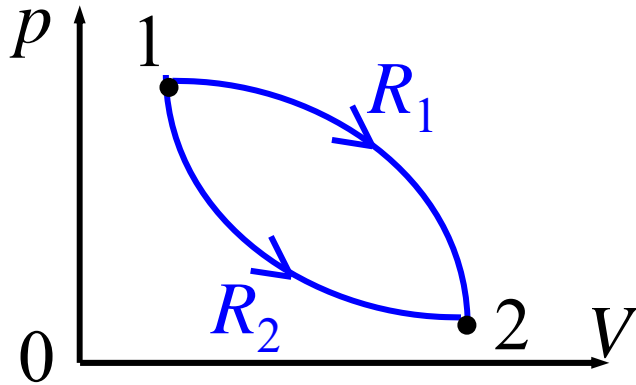
克氏定义一个热力学系统中熵的增减: 在一个可逆过程里, 被用在恒温的热总数 (δQ),

二. 熵 (entropy) S

$$\oint_R \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$



存在一个与过程
无关的状态量



$$\int_{R_1}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{R_2}^{(1)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

$$\int_{R_1}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{R_2}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{R_1}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \stackrel{\text{令}}{=} S_2 - S_1 = \underline{\underline{\Delta S}}$$

—任意可逆过程

熵增(量)

S 称为“熵”，单位：J/K (SI)

对于可逆的元过程，有：

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

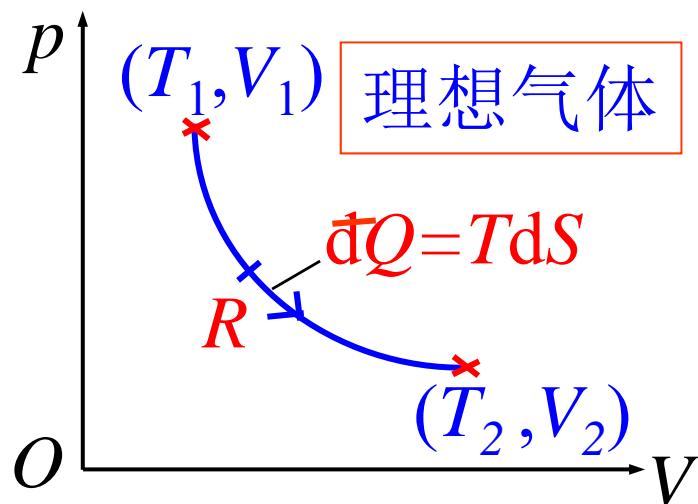
$$\rightarrow T dS = \delta Q$$

热力学第一和第二定律综合的数学表示式：

$$T dS = dE + \delta A \quad (\text{可逆过程})$$

可逆绝热过程 $dS = 0$ — 等熵过程

三. 理想气体的熵公式



$$T dS = \nu C_{V,m} dT + p dV$$

$$dS = \nu \frac{C_{V,m}}{T} dT + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$\text{设 } C_{V,m} = \text{Const.}$$

则

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

$$\text{或 } S_{(T,V)} = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + \text{常量}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Omega^{\uparrow} \rightarrow \text{无序}^{\uparrow} \\ \Omega^{\uparrow} \rightarrow S^{\uparrow} \end{array} \right\} \text{无序}^{\uparrow} \rightarrow S^{\uparrow} \text{——} \boxed{\text{熵是系统无序性的度量}}$$

系统有**位形**的无序和**速度**的无序...

$V \uparrow \rightarrow \text{空间分布无序性} \uparrow \rightarrow S \uparrow$ (位形熵 \uparrow)

$T \uparrow \rightarrow \text{速度分布无序性} \uparrow \rightarrow S \uparrow$ (速度熵 \uparrow)

理想气体 $S_{(T,V)} = \underbrace{\nu C_{V,m} \ln T}_{\text{速度熵}} + \underbrace{\nu R \ln V}_{\text{位形熵}} + \text{常量}$

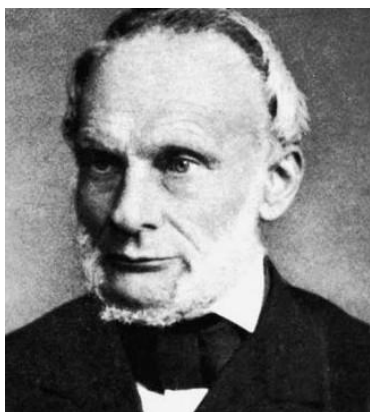
从 $S = k \ln \Omega$ 来看, 孤立系统 $S \uparrow$ 是个概率问题。

平衡态 $\Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$ — 最概然态
 非平衡态 $\Omega_{\text{非}} < \Omega_{\text{平}}$ $\xrightarrow{\text{自发}}$ 平衡态

克劳修斯等式

1865年

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



玻耳兹曼熵公式

1877 $S \propto \ln \Omega$

1900 $S = k \ln \Omega$



对熵的本质的这一认识，现在已远远超出了分子运动的领域，它适用于任何做无序运动的大量粒子系统。甚至对大量无序出现的事件（如信息）的研究，也应用了熵的概念。

熵与信息：

信息量 \uparrow \rightarrow 系统确定性 \uparrow \rightarrow 系统无序程度 \downarrow $\rightarrow S\downarrow$

\therefore 信息可转化为负熵 —— 信息的负熵原理

也可以说，熵是对系统无知程度的度量。

四. 熵的计算举例

▲ 熵是状态的函数，当系统从初态至末态时，不管经历了什么过程，也不管过程是否可逆，熵的变化总是一定的，它只决定于始、末态。因此当给定了系统的始、末状态而求熵变时，可以任选（或说拟定）一个可逆过程来计算。

▲ 计算熵变的步骤如下：

- (1) 选定系统
- (2) 确定状态（始、末态及其参量）
- (3) 拟定可逆过程连接始、末态

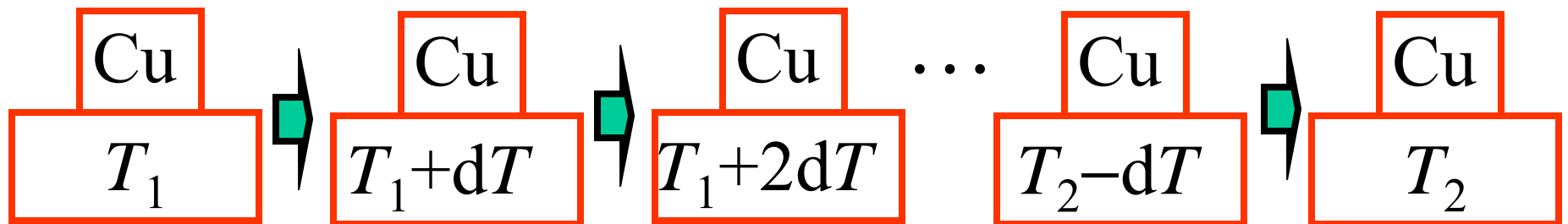
[例1]已知: Cu块: m , T_1 , 比热 c (常量)

水: T_2 (恒温) $< T_1$

Cu \downarrow 水 \rightarrow 平衡 (该过程不可逆)

求: ΔS_{Cu} , $\Delta S_{\text{水}}$, $\Delta S_{\text{总}}$

解: 设计一个准静态加热 (可逆) 过程:



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

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

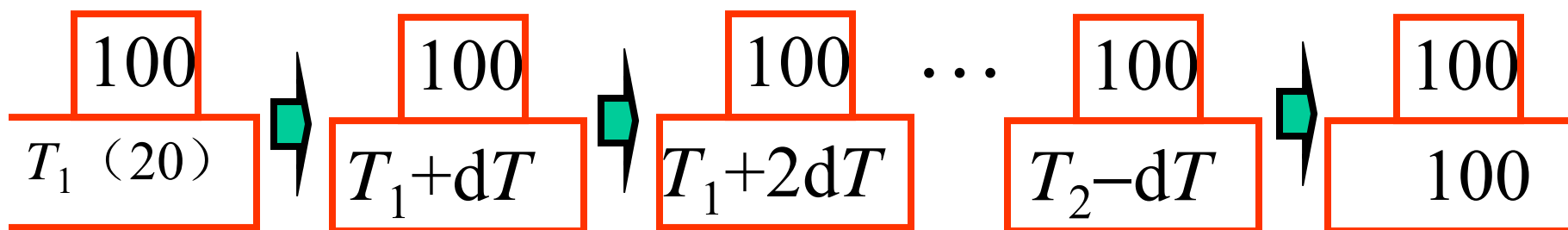
$$\Delta S_{\text{Cu}} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

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

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

Δ 类似例体。求20水在100炉子上加热过程中，最后到达100，求水的熵增和炉子的熵增

解：设计一个准静态加热（可逆）过程：



$$dS_{20H_2O} = \frac{-dQ}{T} = \frac{mc dT}{T}$$

$$\Delta S_{20H_2O} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} = 1000J / K > 0$$

100度放热:

$$\Delta S_{100\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} = -900\text{J} / \text{K} < 0$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{20\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{100\text{H}_2\text{O}} > 0$$

[例2] 已知：1kg，0°C的冰，在0°C时完全融解水

求：该过程熵的变化 $\Delta S = ?$ 熔化热334J/g

解：

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{T} = \frac{1000 * 334}{273} = 1220(\text{J} / \text{K})$$

由熵的微观定义可知

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 2.3k \log_{10} \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 10^{3.84 \times 10^{25}}$$

[例3] 已知: ν mol 理气经绝热自由膨胀体积加倍

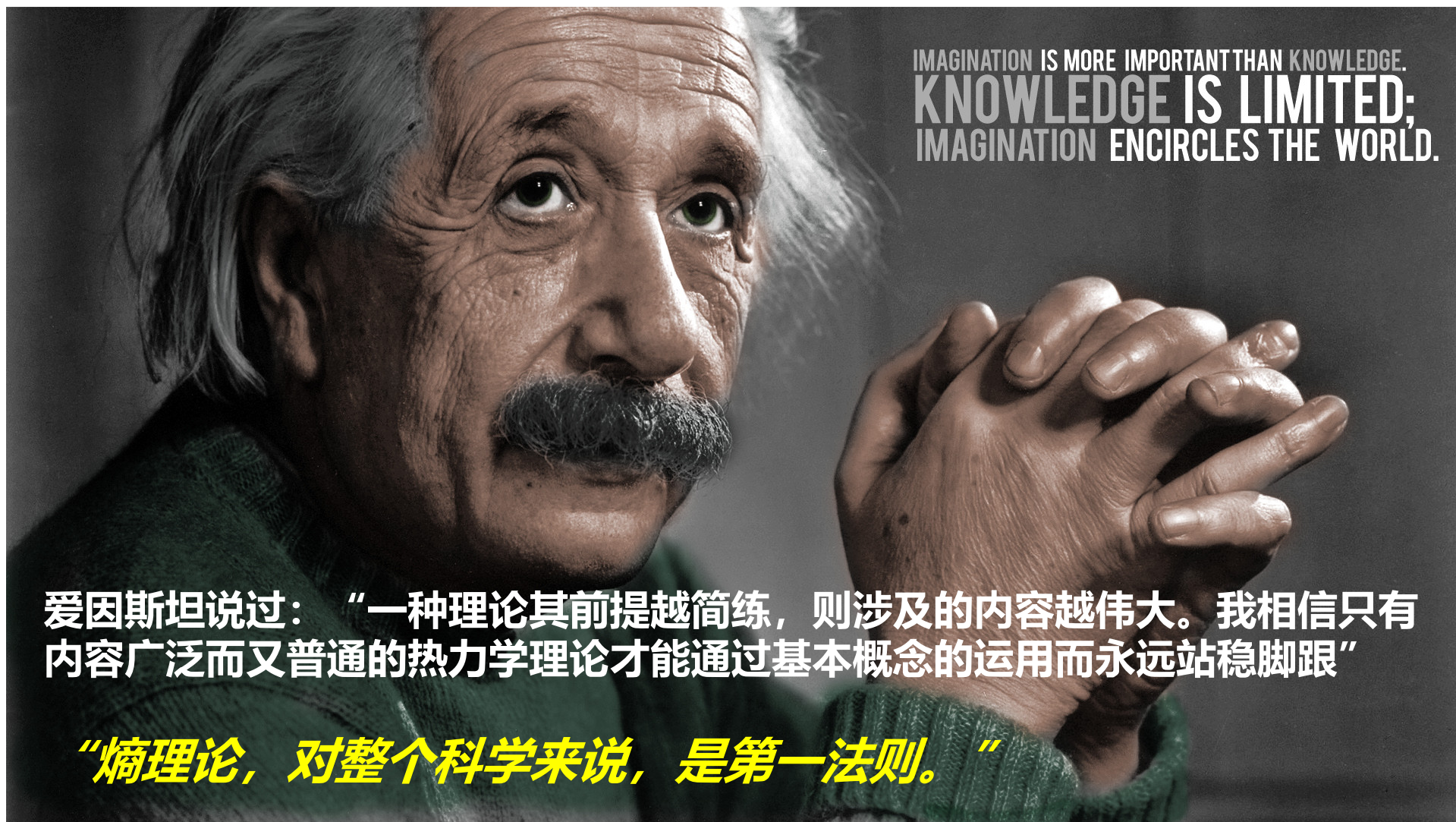
求: 该过程理气熵的变化 $\Delta S = ?$

解: 设计一个可逆的等温膨胀过程 AB

$$dE=0 \quad dQ = dW = PdV = \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \nu R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A} = \nu R \ln 2$$

熵: entropy



IMAGINATION IS MORE IMPORTANT THAN KNOWLEDGE.
KNOWLEDGE IS LIMITED;
IMAGINATION ENCIRCLES THE WORLD.

爱因斯坦说过：“一种理论其前提越简练，则涉及的内容越伟大。我相信只有内容广泛而又普通的热力学理论才能通过基本概念的运用而永远站稳脚跟”

“熵理论，对整个科学来说，是第一法则。”

冷热现象 \longrightarrow 温度（温标） \longrightarrow 热力学温标

平衡态（P,V,T） \longrightarrow $pV = \nu RT$

宏观描述（定性） \longrightarrow 热力学

热力学第一定律（能量守恒）

热力学第二定律（能量退降）

熵：系统分子无序性的量度（熵增）

微观描述（本质） \longrightarrow 统计物理或统计力学

冷热本质

Thank You!



第三章结束