

## 7.6 熵 热力学第二定律的统计意义

### 一. 克劳修斯熵

#### 1. 熵概念的引进

如何判断孤立系统中自发过程进行的方向？

1865年，克劳修斯根据卡诺定理，找到一个新的态函数——熵，并导出克劳修斯不等式和熵增原理，作为判断孤立系统中自发过程进行方向的判据。

1887年玻尔兹曼给予熵  $S$  以统计解释，建立了熵与热力学概率  $\Omega$  间的关系。

在讨论热机效率和卡诺定理表达式时，我们将系统吸热或放热均取正值。为了统一表示热力学第一、第二定律，本节将回到第一定律的约定，将系统吸热取正，放热取负。于是，对可逆卡诺热机，卡诺定理表达式为：

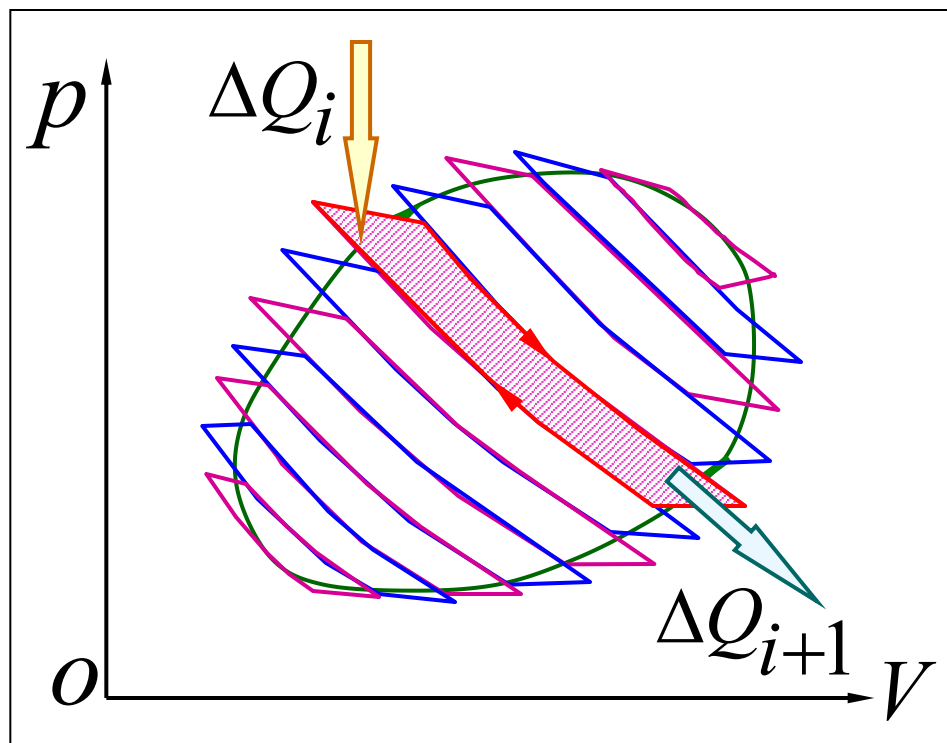
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

热温商  $\frac{Q}{T}$

等温过程中系统吸收或放出的热量 $Q$ 与热源温度 $T$ 之比.

◆ 结论：在可逆卡诺循环过程中，热温商的总和为零.

◆ 任意可逆循环可视为由许多微小的可逆卡诺循环组成



任一微小可逆卡诺循环

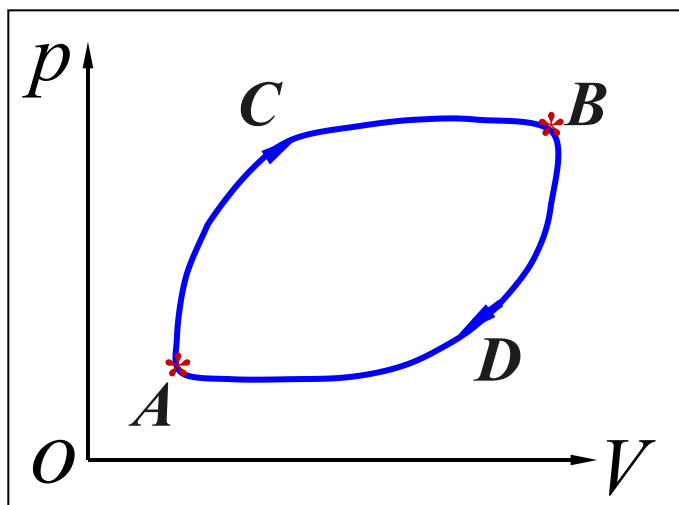
$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$$

对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

当  $i \rightarrow \infty$  时, 则  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

◆ 结论: 在任意可逆循环过程中, 热温商的总和为零.



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

对可逆过程  $\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$

$$\Rightarrow \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

◆ 结论：在可逆过程中，系统从状态A变化到状态B，其热温商( $dQ/T$ )的积分只决定于始末状态，而与过程无关，这与保守力场中做功与路径无关相似。因此，可逆过程中热温商的积分应等于某个态函数的增量，此态函数称为熵。

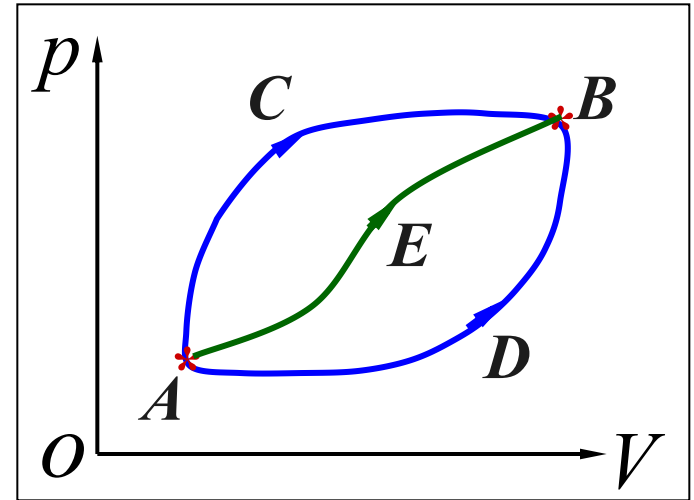
可逆过程

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

熵：最早由东南大学胡刚复命名，从火(热)，从商(热温商)。

可逆过程  $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

物理意义：热力学系统从初态  $A$  到末态  $B$  沿任意一个可逆过程的热温商 ( $dQ/T$ ) 的积分, 总是等于系统的熵的增量(又称熵变).



对于无限小可逆过程

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

◆ 熵的单位

J/K

根据热力学第一定律  $dQ = dE + dA$

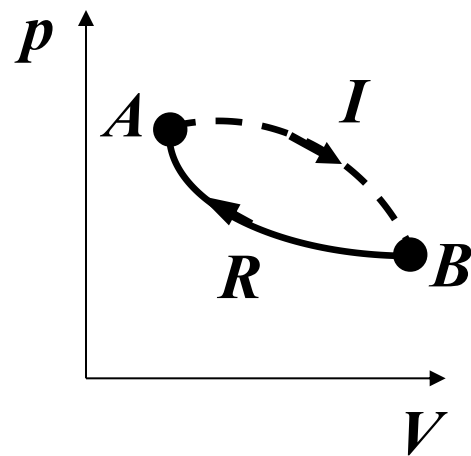
得到

$$TdS = dE + pdV$$

这是综合了热力学第一、二定律的热力学基本关系式.

## 2. 克劳修斯不等式

对于从初态  $A$  到末态  $B$  的不可逆过程 ( $I$ ), 可以设计一个连接末态  $B$  到初态  $A$  的可逆过程 ( $R$ ), 构成一个不可逆循环. 根据卡诺定理, 类似前面推导, 可得  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$



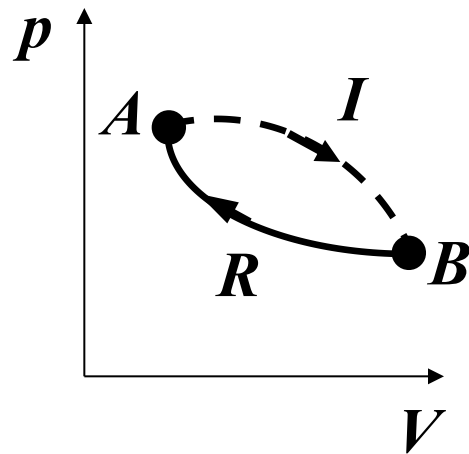
上式可改写为  $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_I + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T}\right)_R < 0$

将可逆过程倒过来, 得  $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_I - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_R < 0$

利用熵的积分定义式  $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_R$

得:  $\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_I$

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_I$$



**意义:** 热力学系统由初态 $A$  到末态 $B$  沿任意一个不可逆过程( $I$ ) 的热温商  $(dQ/T)$  的积分, 总是小于系统的熵的增量(熵变).

对于无限小不可逆过程  $dS > \left( \frac{dQ}{T} \right)_I$

将可逆过程和不可逆过程的公式结合在一起, 有:

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

$$\text{无限小过程 } dS \geq \frac{dQ}{T}$$

} 克劳修斯不等式  
(热力学第二定律的  
数学表达式)

式中 “=” 对应于可逆过程, “>” 对应于不可逆过程.

克劳修斯不等式:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$ ,  $\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$

## 关于熵的讨论:

- (1) 熵是态函数, 对于确定的状态, 熵具有确定的值. 对于给定的初态和末态, 不管中间经历了什么样的过程(可逆, 不可逆), 其熵变 $\Delta S$ 都相同, 与过程经历的路径无关.
- (2) 熵是广延量, 即具有可加性, 整个系统的熵等于系统内各部分的熵之和 (体积, 内能等也是广延量, 而压强, 温度等没有可加性, 称为强度量). 即使是非平衡态, 其各部分也可看成近似平衡态, 因此也可以定义非平衡态的熵.
- (3) 熵是宏观量, 个别的微观粒子没有熵, 熵是构成系统的大量微观粒子集体表现出来的性质(与温度相似).
- (4) 微观本质上, 熵是系统无序度(混乱度)的量度. (见后面的统计解释)



克劳修斯不等式:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$ ,  $\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$

## 关于“热温商”的讨论:

- (1) 虽然熵的增量 $\Delta S$ 是用可逆过程的热温商来计算的,但热温商本身并不是熵,它不是状态量,而是过程量,因为其中的热量 $dQ$ 是过程量,即与具体的热力学过程有关.
- (2) 只是在可逆过程中,热温商的大小才正好等于熵的增量,因此可以用可逆过程的热温商来计算熵的增量. 这如同功是一个过程量,只是在保守立场中,保守力做的功才正好等于体系势能的增量,因此,用保守力做的功来计算势能的增量. 可见,热温商的性质与功的性质相似.
- (3) 在不可逆过程中,根据克劳修斯不等式,热温商的大小不再等于熵的增量,而是小于熵的增量.
- (4) 只有保守力场才存在势能,但无论过程是否可逆,都存在熵.

克劳修斯不等式  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

### 3. 熵增加原理

对孤立系统或非孤立系统中的绝热过程  $dQ = 0$ ，故

$$\boxed{dS \geq 0} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{孤立系统的可逆过程} & dS = 0 \\ \text{孤立系统的不可逆过程} & dS > 0 \end{array} \right.$$

熵增加原理：孤立系统中的可逆过程，其熵不变（是等熵过程）；孤立系统中的不可逆过程，其熵增加。

即：孤立系统的熵永不减少。

平衡态  $A$   $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$  平衡态  $B$  （熵不变）

非平衡态  $A$   $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$  平衡态  $B$  （熵增加）

## 4. 熵增加原理与热力学第二定律

◆ 热力学第二定律也可表述为(熵增加原理表述): 孤立系统中的一切自发过程, 总是向着熵增加的方向进行.

注意:

◆ 熵增加原理成立的条件: 孤立系统或绝热过程.

对非孤立(非绝热)系统, 熵可以增加、也可以减少.

◆ 熵增加原理的应用: 给出自发过程进行方向的判据.

对孤立系统  $\left\{ \begin{array}{l} \text{若为可逆过程, 则 } dS = 0 \\ \text{若为不可逆过程, 则 } dS > 0 \end{array} \right.$

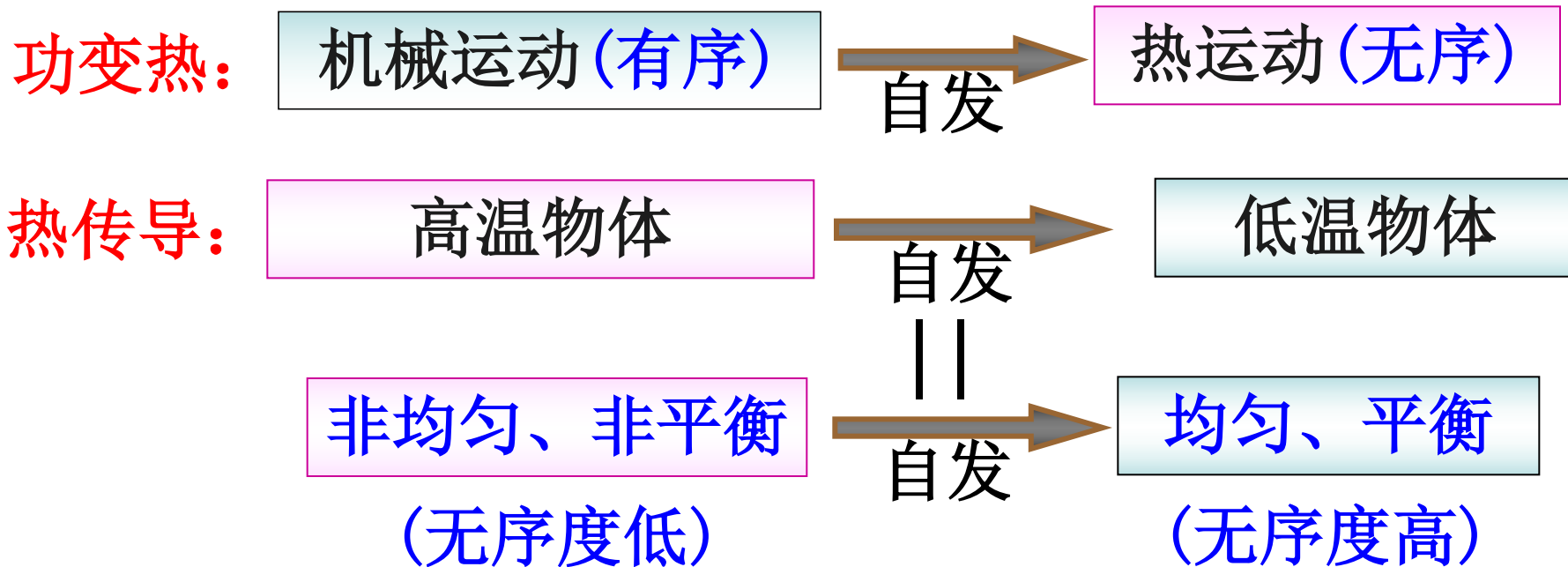
反之, 对孤立系统  $\left\{ \begin{array}{l} \text{若 } dS = 0 \quad \text{则为可逆过程} \\ \text{若 } dS > 0 \quad \text{则为不可逆过程} \end{array} \right.$

对于非孤立系统, 可将系统和环境当成一个整体考虑, 再应用熵增加原理判断过程进行的方向.

## 二、热力学第二定律的统计意义

### 1. 热力学第二定律的微观意义

首先理解有序和无序的概念. 在热力学中, 序: 区分度.



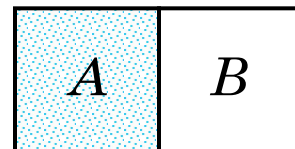
热二律的实质是表明一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的. 其微观意义在于说明, 一切自然过程总是使热力学系统向着无序度增大的方向进行.

## 2. 不可逆过程的统计性质

下面从统计观点探讨过程不可逆性的微观意义，并由此深入认识第二定律的本质。

### ◆ 以气体自由膨胀为例

一个被隔板分为 $A$ 、 $B$ 相等两部分的容器，装有4个完全相同的分子。



开始时，4个分子都在 $A$ 部，抽出隔板后分子将向 $B$ 部扩散并在整个容器内无规则运动。考察隔板被抽出后，4分子在容器中可能的分布。

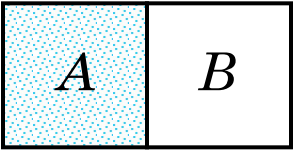
**宏观分布(宏观态):** 从宏观可观测角度, 分子都是相同的, 不可区分, 因此, 只能统计 $A$ 、 $B$ 边各有几个分子。

**微观分布(微观态):** 从微观角度, 原则上可跟踪每个分子的运动, 故可进一步区分究竟是哪些分子处于 $A$ 边或 $B$ 边。

# 隔板被抽出后，4分子在容器中可能的分布：

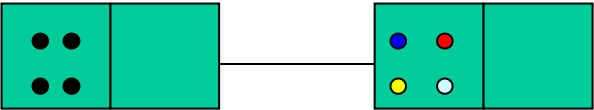
宏观分布  
(宏观态)

微观分布  
(微观态)

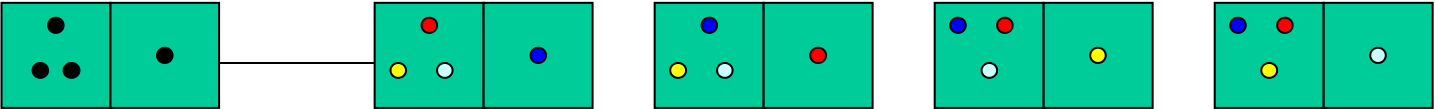


一种宏观态包含的微观态数

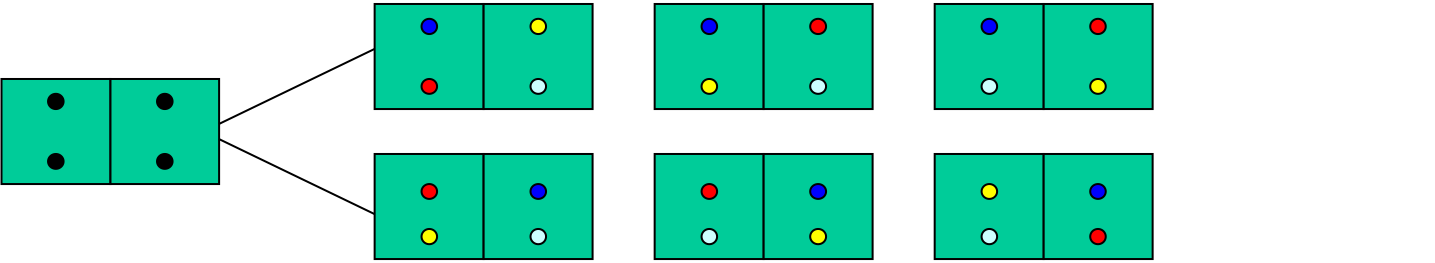
$\Omega$



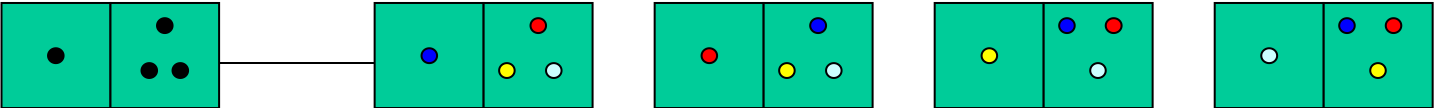
1



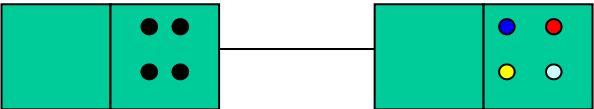
4



6



4



1

一般来说, 若有 $N$ 个分子, 则微观态共有  $2^N$  种可能方式,  $N$  个分子全部退回到A部的概率为  $1/2^N$ .

对单个或少量分子来说, 它们扩散到  $B$  部的过程原则上是可逆的, 即分子全部退回到  $A$  部是可能的.

例如, 对于前面例子,  $N=4$ , 微观态共有 $2^4=16$  种可能方式, 故4个分子全部退回到A部的可能性(概率)为 $1/2^4 = 1/16$ , 即每观察16次, 就有一次可能. 因此, 可认为4个分子的自由膨胀是“可逆的”.

对于真实理想气体系统 $N \sim 10^{23}/\text{mol}$ , 这些分子全部退回到A部的概率为  $1/2^{10^{23}}$ . 此数值远远小于1, 意味着分子全部退回到  $A$  部的事件实际上永远不会发生.

**结论:** 对大量分子组成的宏观系统来说, 它们向  $B$  部自由膨胀的宏观过程实际上是不可逆的, 这就是宏观过程的不可逆性在微观上的统计解释.

### 3. 热力学第二定律的统计表述（依然看前例）

前例分布表中, 左列的各种分布仅指出 $A$ 、 $B$ 两边各有几个分子, 代表的是系统可能的**宏观态**. 中间各列是详细的分布, 具体指明了各个分子究竟处于 $A$ 或 $B$ 的哪一边, 代表的是系统的任意一个**微观态**.

4 个分子在容器中的分布对应  
5 种宏观态.

每一种宏观态对应若干种微观态.

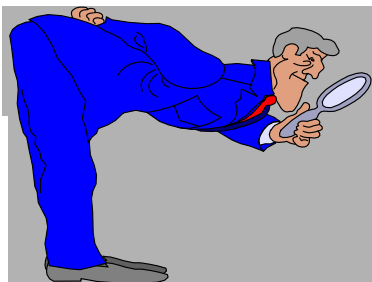
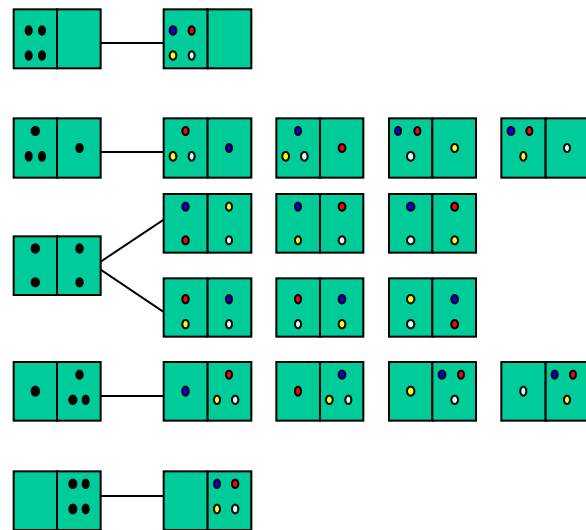
不同的宏观态对应的微观态数不同.

均匀分布对应的微观态数最多.

全部退回 $A$ 边仅对应一种微观态.

宏观分布  
(宏观态)

微观分布  
(微观态)



在一定的宏观条件下, 各种可能的宏观态中哪一种在实际所观测到的?



统计物理的基本假定——等概率原理：对于孤立系统，各种微观态出现的概率(可能性)是相等的。

➡ 各种宏观态不是等概率的。哪种宏观态包含的微观态数多，这种宏观态出现的概率(可能性)就大。

定义热力学概率 $\Omega$ ：与一种宏观态相应的微观态数目。

在上例中，“均匀分布”这种宏观态，相应的微观态最多，热力学概率最大，实际观测到的可能性或概率最大。

对于 $10^{23}$ 个分子组成的宏观系统来说，“均匀分布”这种宏观态的热力学概率，与其他各种可能的宏观态的热力学概率的总和相比，其大小几乎为100%。

所以，实际观测到的总是“均匀分布”这种宏观态，它就是系统最后所达到的平衡态。



平衡态相应于一定宏观条件下**热力学概率 $\Omega$** 最大的状态.

由于平衡态包含的微观态数目最多，它也就是系统**混乱度最大、无序度最高**的状态.

**热力学第二定律的统计表述：**孤立系统内部所发生的一切自然过程，总是从包含微观态数少的宏观态向包含**微观态数多**的宏观态过渡，从热力学概率小的状态向**热力学概率大**的状态过渡，从无序度低的状态向**无序度高**的状态过渡.

## 4. 熵与热力学概率 玻尔兹曼关系式

1887年玻尔兹曼给予熵  $S$  以统计解释，建立了熵与热力学概率  $\Omega$  间的关系：

$$S = k \ln \Omega \quad (k \text{ 为玻尔兹曼常数})$$

可见,从微观来看,熵是系统无序度(混乱度)的量度.

对一个孤立系统发生的过程，总是从微观态数小的状态变化到微观态数大的状态。（ $S_2 \geq S_1$ ）

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \geq 0$$

**熵增加原理：**在孤立系统中所进行的自然过程，总是沿着熵(无序度)增大的方向进行，它是不可逆的。平衡态相应于系统的熵(无序度)达到最大的状态。

## 玻尔兹曼墓碑

为了纪念玻尔兹曼  
(奥地利人) 给予  
熵以统计解释的卓  
越贡献, 他的墓碑  
上寓意隽永地刻着:

$$S = k \log W$$

式中  $W = \Omega$ , 即热力学概率.



## 5. 热力学第二定律的适用范围：

(1) **统计规律**：是适用于大量粒子组成的宏观系统的统计规律，不适用于少数原子或分子组成的系统，它们单个都遵循牛顿力学或量子力学的运行规律，不存在单向性问题。

(2) **有限范围**：是在时间和空间都为有限范围的宏观系统中总结出的实验规律，不能任意外推到无限的宇宙。

历史上，克劳修斯将孤立系统的熵增加原理当然地推广到无限的宇宙，认为宇宙可以当作一个孤立系统，按熵增原理和熵的微观解释，宇宙将朝着越来越混乱无序的方向发展，直到最后各处都达到热平衡，再也没有动力向前演化了，成为死寂般的、毫无生机的宇宙，这就是**热寂说**。克劳修斯无法接受这样的宇宙前景，在悲观绝望中选择了自杀。后来，研究低温物理的艾伦费斯特，也选择了自杀。

熵增加原理仅仅适用于孤立系统或非孤立系统中的绝热过程，它并不意味着任何系统中的自发过程都是沿着熵增加的方向进行的. 对于非孤立系统的自发过程, 在外界环境作用下, 系统的熵可以增加, 也可以减少. 与能量不同, 熵不是守恒量, 系统与环境的总熵不必守恒.

例如, 水从高处自动流到低处, 是熵增过程. 在阳光照耀下, 水分子又可从周围环境吸收热量, 从低处蒸发到高处, 并凝结成水, 这是熵减过程, 以曲折方式实现水的循环利用. 在外界干预下, 固体可以朝着更有序的方向发展, 慢慢生长成有序的晶体(如水结冰), 这是熵减过程. 生物的自然发展, 必然是走向死亡(熵增). 可是耗散结构理论表明, 生物能够从外界吸收营养(吸收负熵), 抵消熵的自然增长, 使总熵减少, 从而实现生物生长, 并延缓死亡到来.



### 三. 熵变的计算(教材上有例子, 不要求):

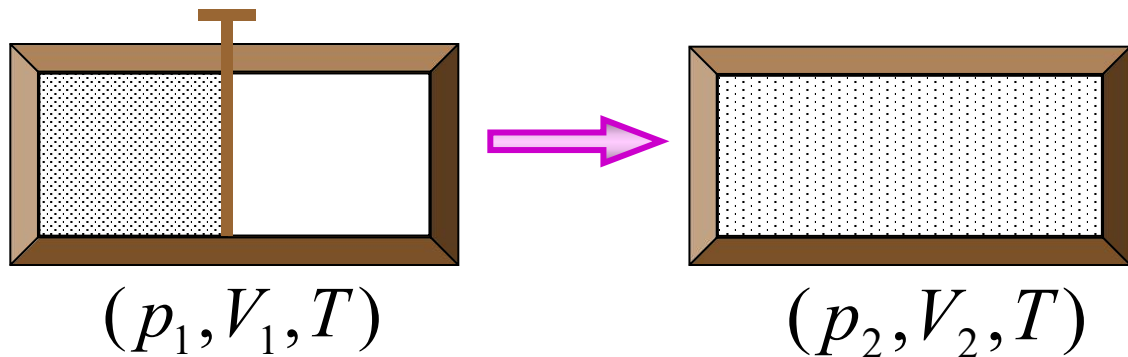
- 1) 确定所研究过程的初、末态的状态参量.
- 2) **熵变计算方法I:** 由于熵是态函数, 当初、末两态确定后, 系统的熵变就是确定的, 与过程无关. 因此, 对于不可逆过程, 可设计一个连接相同初、末态的任意可逆过程(无摩擦等任何耗散因素的准静态过程), 由该可逆过程计算得到的熵变, 就是相应不可逆过程的熵变.
- 3) **熵变计算方法II:** 由于熵是态函数, 因此我们也可以像势能那样, 选取一个参考点, 从而确定出任意状态的熵函数  $S(p, V, T)$ , 然后再代入所研究过程的初、末态的参量, 计算其熵变. 为了应用方便, 工程上已将各种状态的熵值制成表格, 因此可查表计算初、末两态的熵差.
- 4) 若系统由几个部分组成, 其总熵为各部分的熵之和.

**例1. 证明：理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的。**

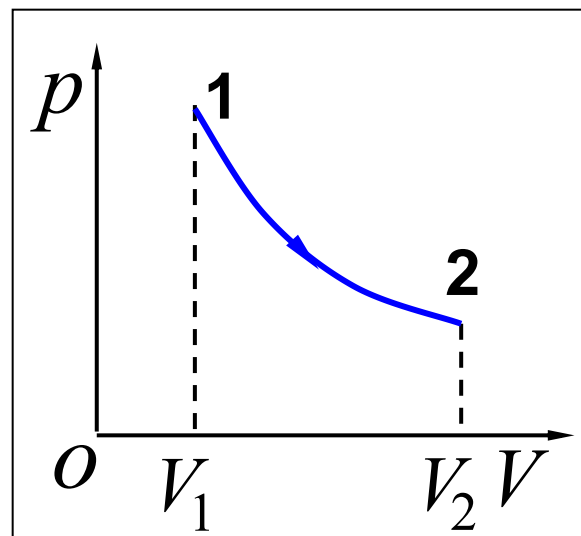
绝热自由膨胀过程：

$$Q = 0, A = 0$$

$$\therefore \Delta E = 0, \Delta T = 0$$



**解：**为求绝热自由膨胀过程的熵变，我们设计一个初态 $(p_1, V_1, T)$ 和末态 $(p_2, V_2, T)$ 与绝热自由膨胀过程相同的**可逆等温膨胀过程**(无摩擦，准静态，与大热源接触)，因而，其熵变与绝热自由膨胀过程相同。



$$\Delta S_{\text{绝热自由膨胀}} = \Delta S_{\text{可逆等温}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{可逆等温}}}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

**根据熵增加原理，绝热自由膨胀过程是不可逆过程。**



熵变计算讨论: 由于只有准静态过程才能在 $p$ - $V$ 图上画出, 在无摩擦条件下,  $p$ - $V$ 图上任意画一条连接初态1 ( $p_1, V_1, T$ ) 和末态2 ( $p_2, V_2, T$ ) 的曲线, 都对应一种可逆过程. 因此, 在状态1和2之间还可设计无限多种其他可逆过程, 由它们算出的熵变, 都与上面等温膨胀过程的熵变相同. 例如:

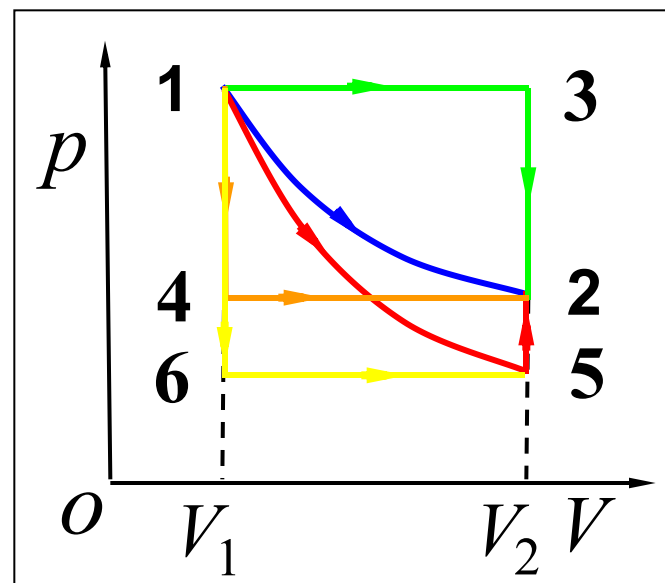
(1) 先等压膨胀到状态3, 再等容降压到状态2.

(2) 先等容降温到状态4, 再等压膨胀到状态2.

(3) 先准静态绝热膨胀到状态5, 再等容升温到状态2.

(4) 先等容降温到状态6, 再等压膨胀到状态5, 最后等容升温到状态2.

(5) 连接状态1-2的任意其它可逆过程.

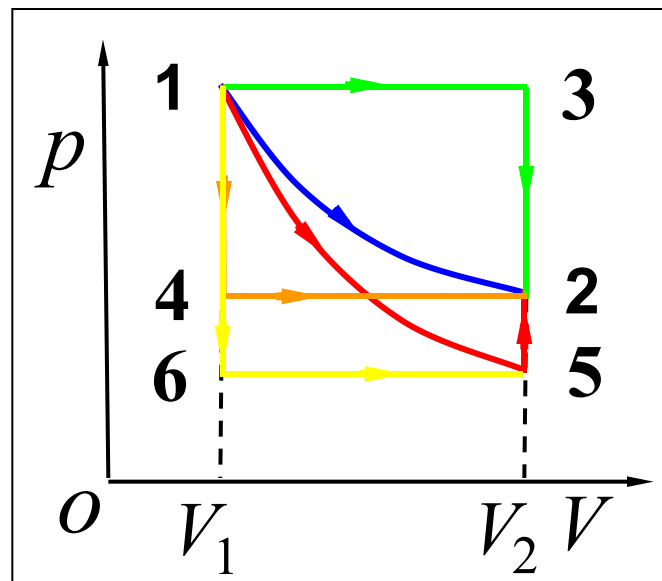


**(1) 先等压膨胀到状态3，再等容降压到状态2.**

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \int_1^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^2 \frac{dQ}{T} \\&= \int_1^3 \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} + \int_3^2 \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} \\&= \nu C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_3} \\&= \nu(R + C_{V,m}) \ln \frac{T_3}{T_1} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_3} \\&= \nu R \ln \frac{T_3}{T_1} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

1-3为等压过程，故  $\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



又  $T_1 = T_2$ ，故

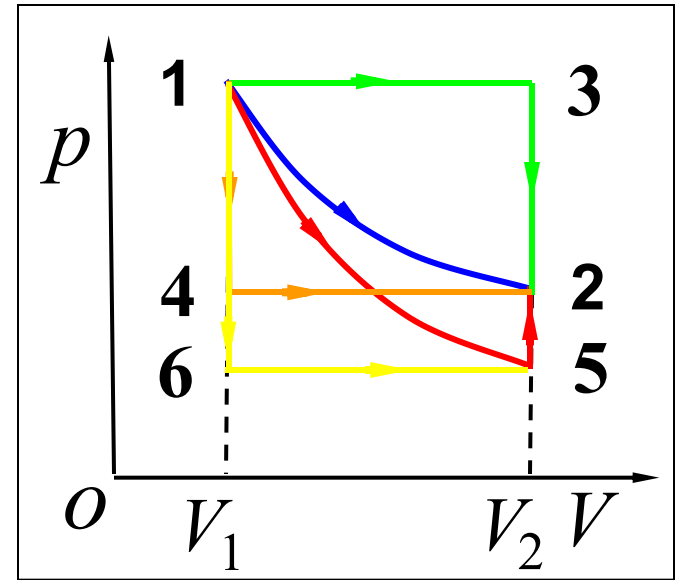
与前面  $\Delta S$  结果相同。

**(2) 先等容降温到状态4，再等压膨胀到状态2.**

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{14} + \Delta S_{42} = \int_1^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^2 \frac{dQ}{T} \\&= \int_1^4 \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \int_4^2 \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_4}{T_1} + \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_4} \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{T_2}{T_4}\end{aligned}$$

4-2为等压过程，故  $\frac{T_4}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

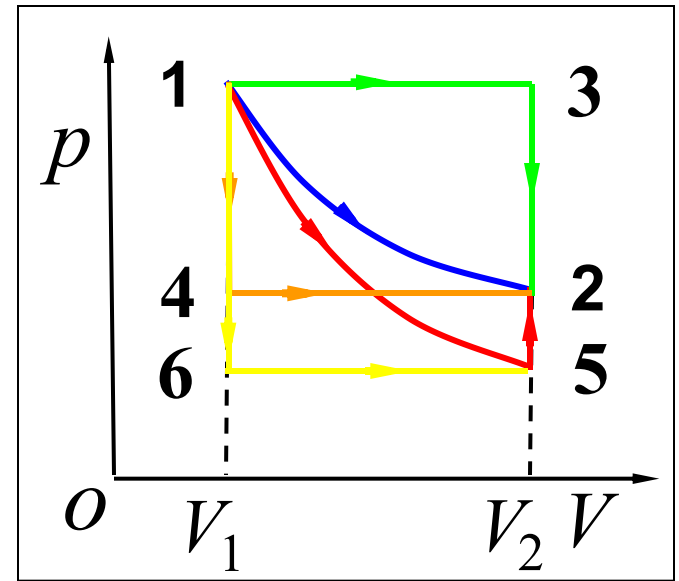


又  $T_1 = T_2$ ，故

与前面  $\Delta S$  结果相同。

**(3) 先准静态绝热膨胀到状态5，再等容升温到状态2。**

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{15} + \Delta S_{52} = \int_1^5 \frac{dQ}{T} + \int_5^2 \frac{dQ}{T} \\ &= 0 + \int_5^2 \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_5}\end{aligned}$$



**1-5为准静态绝热膨胀过程，故**

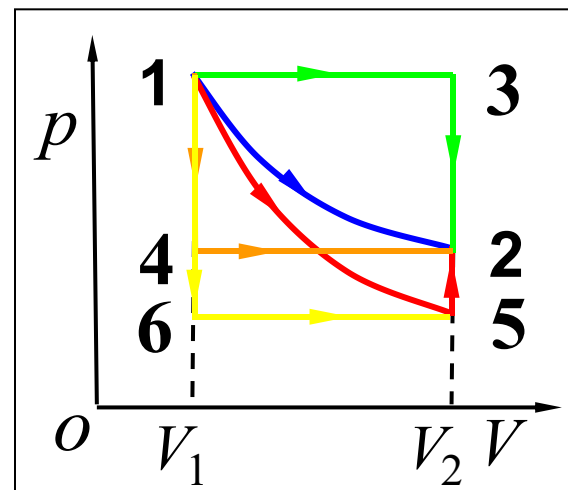
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_5 V_5^{\gamma-1} \quad \frac{T_2}{T_5} = \frac{T_1}{T_5} = \left( \frac{V_5}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_5} = \nu(\gamma - 1) C_{V,m} \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

讨论：准静态绝热膨胀过程与绝热自由膨胀过程的区别

相同点：两者都是绝热过程，故膨胀过程中与外界都无热量交换： $Q = 0$ .

不同点：绝热自由膨胀过程为非平衡的自发过程，是不可逆过程 (熵增过程). 只有初态 1 和末态 2 处于平衡态,



可以在 $p$ - $V$ 图上表示出. 膨胀过程中, 系统不对外做功,  $A=0$ . 按照热力学第一定律, 膨胀过程中内能保持不变.

膨胀前后系统温度相同:  $Q = 0, A = 0 \Rightarrow \Delta E = 0, \Delta T = 0$

准静态绝热膨胀过程 (图中1-5) 为可逆过程(等熵过程).

整个过程可以在 $p$ - $V$ 图上表示出. 膨胀过程中, 系统要对外做功, 因而内能及温度都会降低:

$$Q = 0, A > 0 \Rightarrow \Delta E < 0, \Delta T < 0$$

(4) 先等容降温到状态6，再等压膨胀到状态5，  
最后等容升温到状态2。

$$\Delta S = \Delta S_{16} + \Delta S_{65} + \Delta S_{52}$$

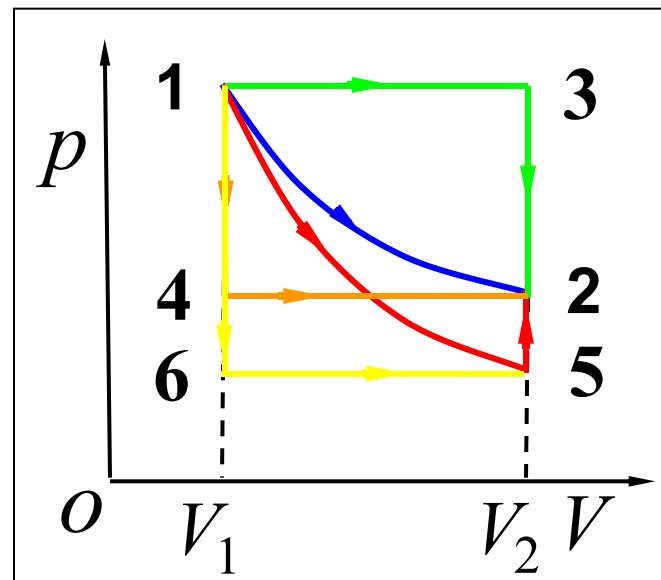
$$= \int_1^6 \frac{dQ}{T} + \int_6^5 \frac{dQ}{T} + \int_5^2 \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_1^6 \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \int_6^5 \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} + \int_5^2 \frac{\nu C_{V,m} dT}{T}$$

$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_6}{T_1} + \nu C_{p,m} \ln \frac{T_5}{T_6} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_5}$$

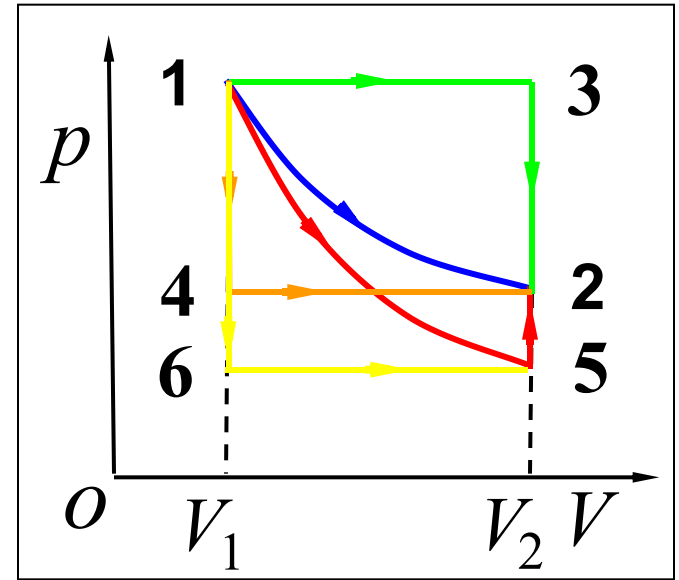
$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{T_5}{T_6}$$

$$= 0 + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



(5) 连接状态1-2的任意其它可逆过程。

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T} \\&= \int_1^2 \frac{\nu C_{V,m} dT + pdV}{T} \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_1^2 \frac{\nu R dV}{V} \\&= 0 + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$



讨论：由熵变计算方法II 求绝热自由膨胀过程的熵变  
理想气体任意两个状态的熵差

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{\nu C_{V,m} dT + pdV}{T} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_1^2 \frac{\nu R dV}{V} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

由于熵是态函数, 可以像势能那样, 选定某个状态  $(p_0, V_0, T_0)$  做熵的参考点, 从而得到理想气体任意状态的熵为:

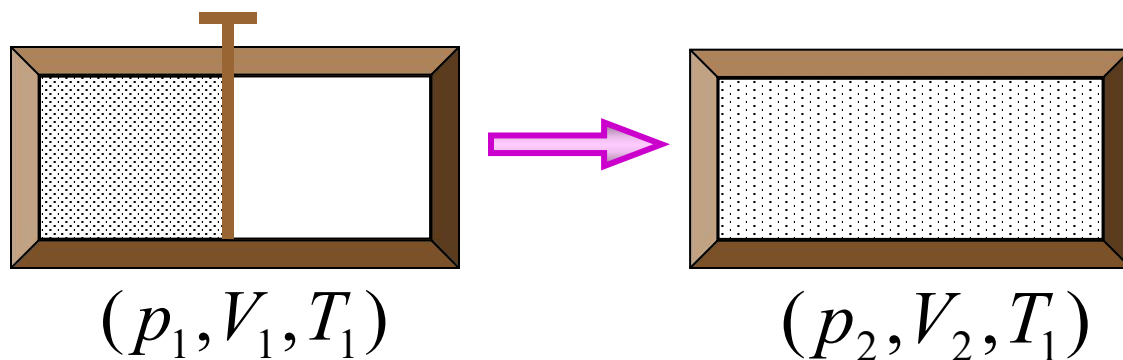
$$S(p, V, T) = S_0 + \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

讨论：基于量纲考虑, 建议不要写成(各项量纲将不同)

$$S(p, V, T) = S_0 + \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V$$



# 应用于本例中的理想气体绝热自由膨胀过程



初态： $(p_1, V_1, T_1) \Rightarrow$  末态： $(p_2, V_2, T_1)$

$$S_{\text{初态}} = S_0 + \nu C_{V,m} \ln(T_1 / T_0) + \nu R \ln(V_1 / V_0)$$

$$S_{\text{末态}} = S_0 + \nu C_{V,m} \ln(T_1 / T_0) + \nu R \ln(V_2 / V_0)$$

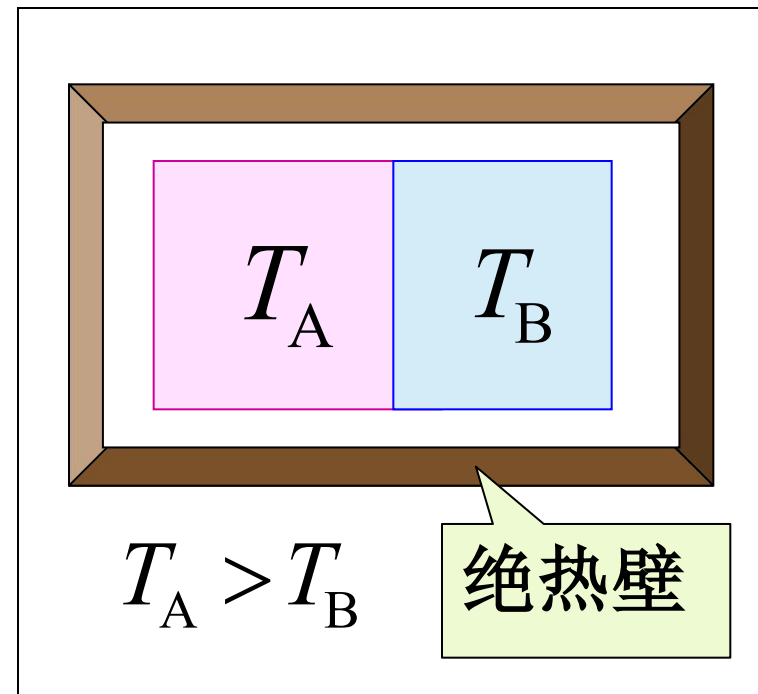
$$\therefore \Delta S = S_{\text{末态}} - S_{\text{初态}} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

与前面  $\Delta S$  结果相同。熵变  $\Delta S > 0$ ，表明理想气体的绝热自由膨胀过程是不可逆过程。



**例2.** 由绝热壁构成的容器中间用**导热隔板**分成两部分，体积均为 $V$ ，各盛 $\nu$ 摩尔的同种理想气体。开始时左半部温度为 $T_A$ ，右半部温度为 $T_B$  ( $T_A > T_B$ )。经足够长时间两部分气体达到共同的热平衡温度 $T = (T_A + T_B)/2$ 。试计算此热传导过程初终两态的熵变。

**分析：**由于 $A$ 、 $B$ 容器间的温度差是有限大小，它们之间的实际热传导过程不可能是准静态的，而是有限速度的非平衡过程 ( $p$ - $V$ 图上不能标出)，因此是不可逆的。教材 p254 认为可以在 $A$ 、 $B$ 容器间准静态地传热，并用其热温商计算过程的熵变，都是错误的。



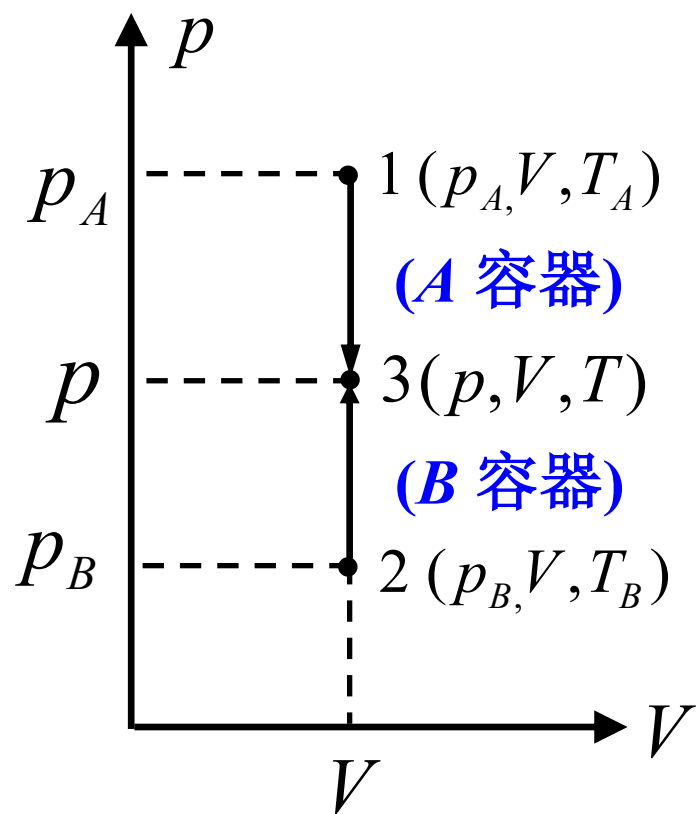
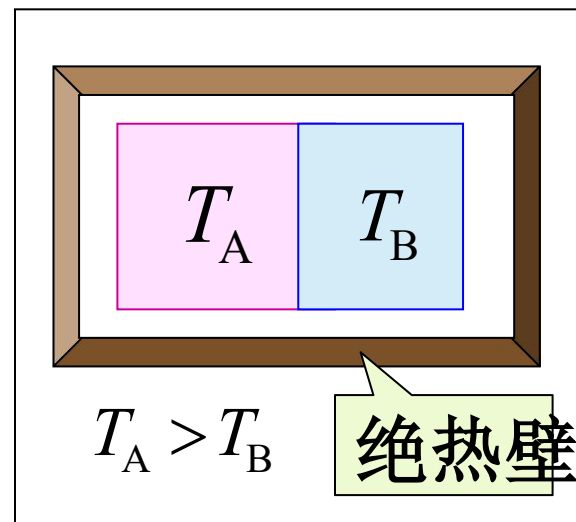
解法1:  $A$ 、 $B$  容器的初、末态分别为:

$$A: (p_A, V, T_A) \rightarrow (p, V, T)$$

$$B: (p_B, V, T_B) \rightarrow (p, V, T)$$

为了计算这一热传导过程的熵变, 我们需要设计一个连接初、末态的可逆过程, 由该可逆过程计算得到的熵变就是相应不可逆过程的熵变.

由于熵变与可逆过程的路径无关, 原则上可以设计任意一条连接初、末态的可逆过程, 最简单的就是连接初、末态的可逆等容过程.



**A、B 容器各自在可逆等容过程**  
**中的熵变为**

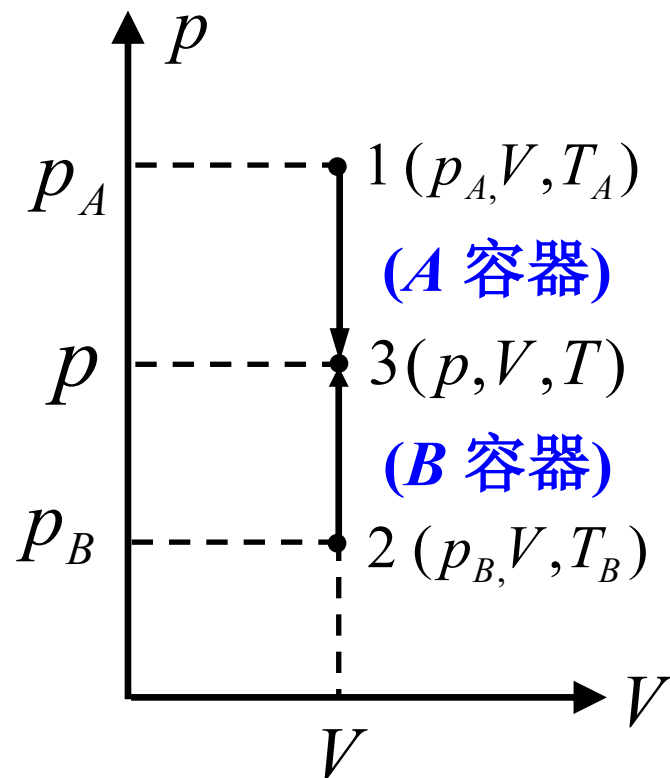
$$\Delta S_A = \int_{T_A}^T \frac{dQ_A}{T} = \int_{T_A}^T \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \int_{T_B}^T \frac{dQ_B}{T} = \int_{T_B}^T \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_B}$$

**整个容器可逆等容过程的总熵变：**

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_A} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_B}$$

$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T^2}{T_A T_B} = \nu C_{V,m} \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4 T_A T_B}$$



由前面分析知，它就等于**实际的热传导过程的熵变**。

## 实际的热传导过程的熵变

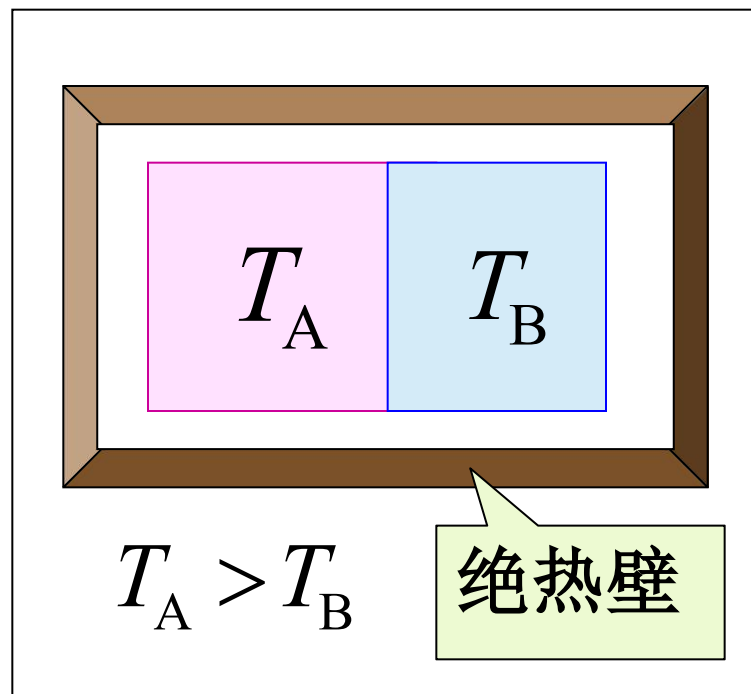
$$\begin{aligned}\Delta S &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T^2}{T_A T_B} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B}\end{aligned}$$

只要  $T_A \neq T_B$ , 就有  $(T_A - T_B)^2 > 0$

即  $T_A^2 - 2T_A T_B + T_B^2 > 0$

两边同加  $4T_A T_B$  得:  $(T_A + T_B)^2 > 4T_A T_B$

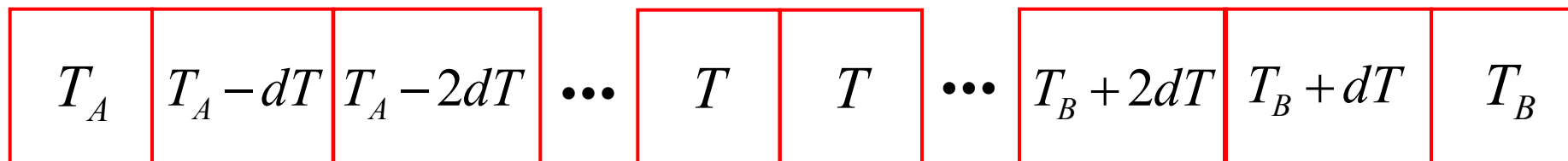
故熵变  $\Delta S > 0$ , 由于  $A$ 、 $B$  容器组成的系统是一个孤立系统, 根据熵增加原理, 理想气体的有限温差热传导过程应为不可逆过程.



讨论：本例中， $A$ 、 $B$  容器间的热传导过程与所设计的可逆等容过程都是等容的，二者有何区别？

由于 $A$ 、 $B$  容器间的温度差是有限大小，它们之间的实际热传导过程是非平衡过程( $p$ - $V$ 图上不能标出)，是不可逆的。

可逆等容过程，是设想在 $A$ 、 $B$  容器之间放置无限多个温度相差无穷小的热源，让传热过程无限缓慢地进行，因而是可逆的准静态传热过程。这样一个可逆等容过程中 $A$ 、 $B$  容器的熵变之和，与实际热传导过程的熵变相同。



## 如何实现上述可逆等容过程？

设想将  $A$ 、 $B$  容器分别与温度为  $T_A - dT$  与  $T_B + dT$  的两个热源接触，它们与热源之间的热传导就是准静态的。热平衡时， $A$ 、 $B$  容器的温度将分别变为  $T_A - dT$  与  $T_B + dT$ 。

接着再将  $A$ 、 $B$  容器分别与温度为  $T_A - 2dT$  与  $T_B + 2dT$  的两个热源接触，热平衡时， $A$ 、 $B$  容器的温度将分别变为  $T_A - 2dT$  与  $T_B + 2dT$ 。

如此继续下去，每次与  $A$  容器接触的热源温度都降低  $dT$ ，与  $B$  容器接触的热源温度都升高  $dT$ ，直到  $A$ 、 $B$  容器达到相同温度  $T$ 。

总体结果，就相当于在  $A$ 、 $B$  容器之间放置无限多个温度相差无穷小的热源。

$T_A$	$T_A - dT$
-------	------------

$T_A - dT$	$T_A - 2dT$
------------	-------------

$T_A - 2dT$	$T_A - 3dT$
-------------	-------------

$\vdots$

$T$
-----

$T$
-----

$\vdots$

$T_B + dT$	$T_B + 2dT$
------------	-------------

$T_B$	$T_B + dT$
-------	------------

**解法2:** 根据例1中求得的理想气体在任意状态的熵表达式, 求出  $A$ 、 $B$  容器各自热传导过程的熵变, 相加得总熵变.

$A$ 、 $B$  容器的初末态为:

$$A: (p_A, V, T_A) \rightarrow (p, V, T)$$

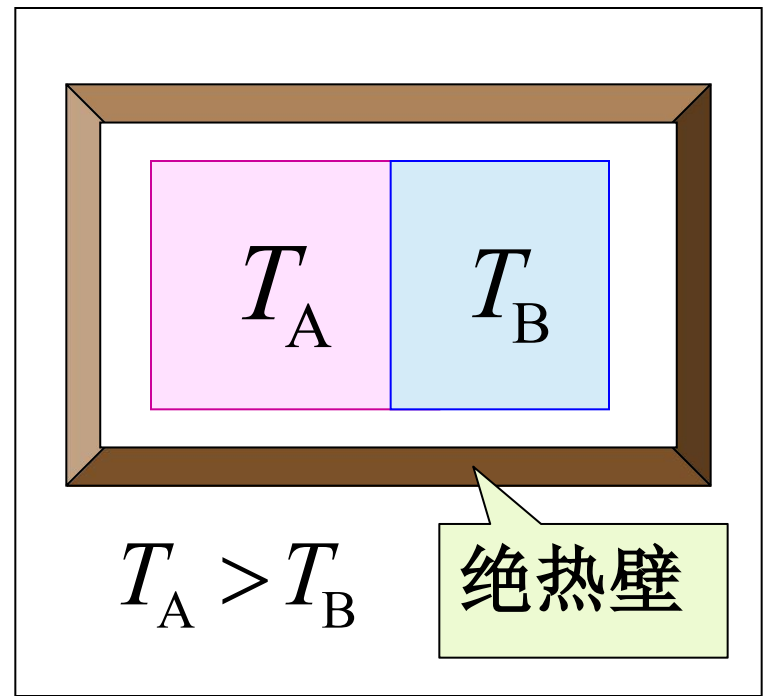
$$B: (p_B, V, T_B) \rightarrow (p, V, T)$$

根据例1, 理想气体在任意状态的熵为:

$$S(p, V, T) = S_0 + (\nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0})$$

$A$ 、 $B$  容器各自热传导过程的熵变为

$$\Delta S_A = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_A} + \nu R \ln \frac{V}{V}, \quad \Delta S_B = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_B} + \nu R \ln \frac{V}{V}$$

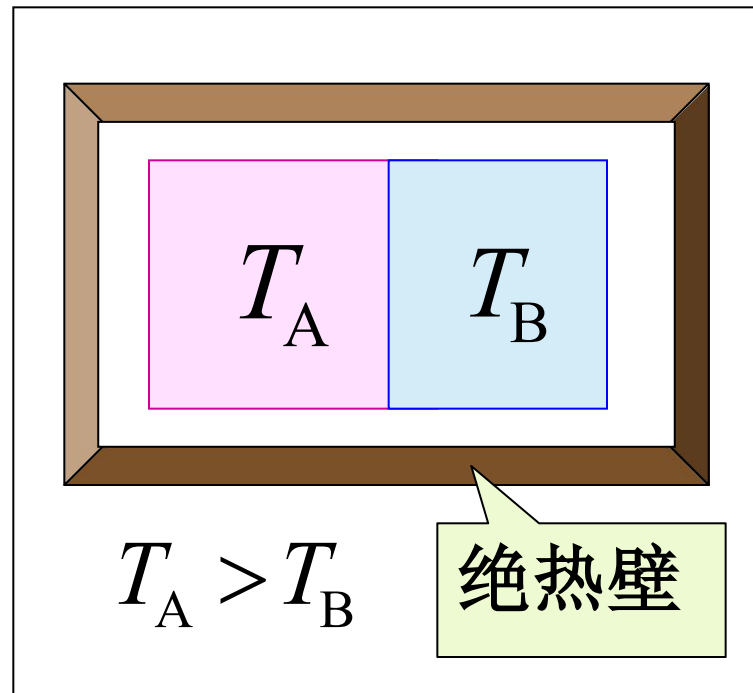




整个容器热传导过程的总熵变：

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_A} + \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_B} \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{T^2}{T_A T_B} \\&= \nu C_{V,m} \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 0\end{aligned}$$

与解法1 所得结果完全一致.



**例3.** 1 mol 理想气体在298K时可逆等温膨胀体积为原来的10倍，求熵变。若在上述始末态间进行的是绝热自由膨胀过程，求熵变。并判断过程进行的方向。

**解：对可逆等温膨胀过程：**系统将从热源准静态地吸热并转化为对外做功，膨胀过程中内能及温度不变。若将系统和热源当成一个整体考虑，则总熵应该不变。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{系统}} &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_{\text{系统}}}{T_{\text{系统}}} = \frac{\Delta A_{\text{系统}}}{T_{\text{系统}}} = \frac{1}{T_{\text{系统}}} \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 1 \times 8.31 \times \ln 10 = 19.14 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{热源}} = \frac{\Delta Q_{\text{热源}}}{T_{\text{热源}}} = \frac{-\Delta Q_{\text{系统}}}{T_{\text{系统}}} = -\Delta S_{\text{系统}} = -19.14 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{系统+热源}} = \Delta S_{\text{孤立}} = 0$$

**此为可逆过程**

**对绝热自由膨胀过程：** 膨胀过程中，系统与外界环境既无热量交换，也不对外做功。因此，膨胀过程中内能保持不变。绝热自由膨胀过程的初、末态与可逆等温膨胀过程相同，故熵变 $\Delta S$  也相同。

由于系统与外界既无热量交换，也不对外做功，系统本身是一个孤立系统，故

$$\Delta S_{\text{环境}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{系统}} = \Delta S_{\text{孤立}} = 19.14 \text{ J/K} > 0 .$$

**此为不可逆自发过程**

**例4.** 在等压条件下将 1.00 kg 的水从  $T_1 = 273\text{K}$  加热到  $T_2 = 373\text{K}$ , 求水的熵变。已知水的定压比热  $c_p = 4.20\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

**解:** 系统与热源之间的温差是有限大小, 加热过程不可能无限缓慢进行, 因而是不可逆的。现设计一个**准静态的可逆加热过程**: 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, 水从热源吸收热量  $dQ = Mc_p dT$ , 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  $T_2$ 。

**水的熵变:**

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc_p dT}{T} = Mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1.31 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{水}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc_p dT}{T} = Mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1.31 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

热源的熵变

$$\Delta S_{\text{热源}} = \frac{\Delta Q_{\text{热源}}}{T_{\text{热源}}} = \frac{-\Delta Q_{\text{水}}}{T_{\text{热源}}}$$

定性分析：等压加热过程中  $T_{\text{热源}} > T_{\text{水}}$

$$\therefore -\Delta S_{\text{热源}} = \frac{\Delta Q_{\text{水}}}{T_{\text{热源}}} < \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{水}}}{T_{\text{水}}} = \Delta S_{\text{水}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} > 0 \quad \text{等压加热过程不可逆!}$$

定量计算：  $\Delta Q_{\text{水}} = \int_{T_1}^{T_2} dQ = \int_{T_1}^{T_2} Mc_p dT = Mc_p (T_2 - T_1) = 4.2 \times 10^5 \text{ J}$

$$\therefore \Delta S_{\text{热源}} = \frac{-\Delta Q_{\text{水}}}{T_{\text{热源}}} = -\frac{4.2 \times 10^5}{373} = -1.13 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 0.17 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

讨论:

若加热过程中  $T_{\text{热源}} = T_{\text{水}}$  (准静态加热过程)

则必有 
$$\Delta S_{\text{热源}} = \int \frac{dQ_{\text{热源}}}{T_{\text{热源}}} = \int \frac{-dQ_{\text{水}}}{T_{\text{水}}} = -\Delta S_{\text{水}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{热源}} = 0$$

准静态加热过程是可逆的!

