

第三篇

热学

第7章

热力学基础



四、热力学第二定律的统计意义和熵的概念

1. 克劳修斯熵

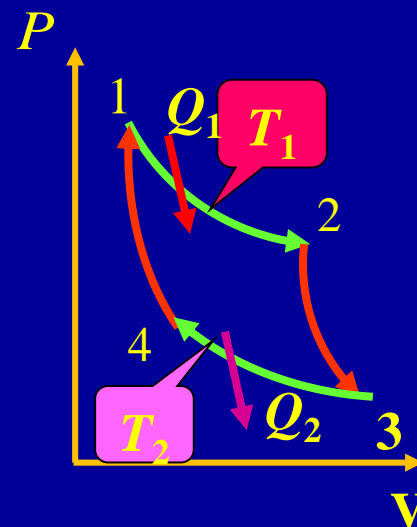
◆卡诺定理

工作在两确定的热源之间的一切可逆机的效率相等（P174）：

$$\eta_{\text{可}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

一切不可逆机的效率
小于可逆热机的效率：

$$\eta_{\text{不可}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



$$\eta_c \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

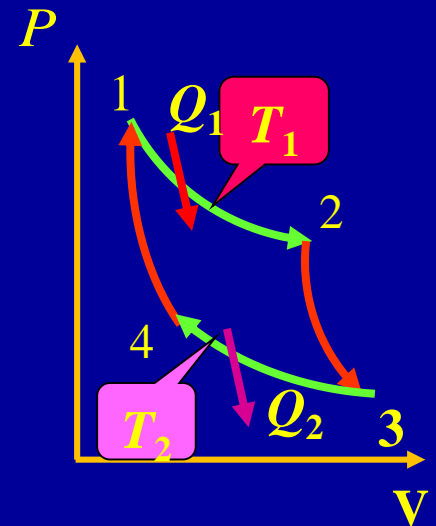
对可逆卡诺循环：

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\text{或：} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

从低温热源的吸热量



任意一个可逆循环，都可以看成由无数 (N) 个卡诺循环所组成：



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

对其中第 i 个有： $\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$

对 N 个卡诺循环：

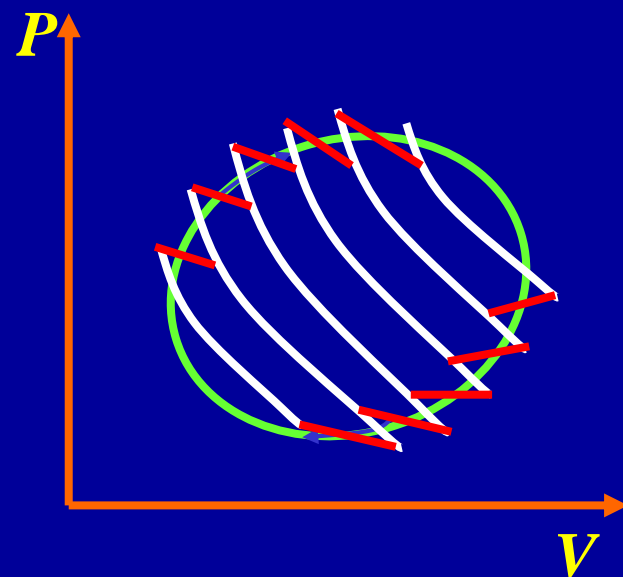
$$\sum_i^N \left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0$$

或
$$\sum_i^{2N} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

若 $N \rightarrow \infty$ $\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{2N} \frac{Q_i}{T_i} = 0$

克劳修斯等式

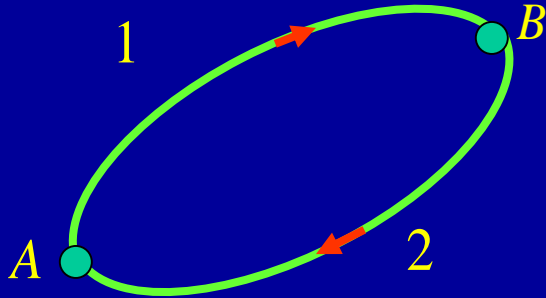
即： $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 其中， T 是热源的溫度



(1) 熵的定义

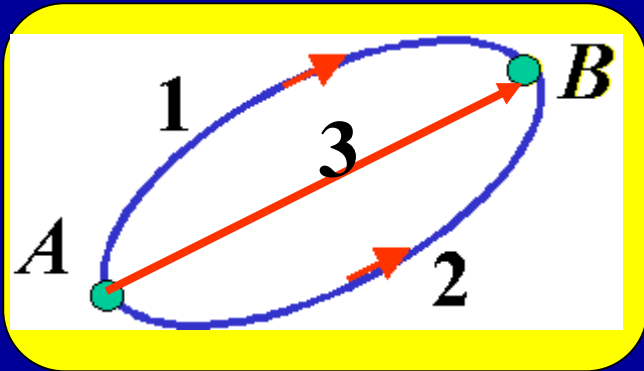


$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$



$$\oint_{A1B2A} \frac{dQ}{T} = 0 \longrightarrow \int_{A1B} \frac{dQ}{T} + \int_{B2A} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{A1B} \frac{dQ}{T} = - \int_{B2A} \frac{dQ}{T}$$



$$\text{即 } \int_{A1B} \frac{dQ}{T} = \int_{A2B} \frac{dQ}{T}$$

$$\text{或 } \int_{L1} \frac{dQ}{T} = \int_{L2} \frac{dQ}{T} = \int_{L3} \frac{dQ}{T} = \dots = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$



$$\int_{L_1} \frac{dQ}{T} = \int_{L_2} \frac{dQ}{T} = \int_{L_3} \frac{dQ}{T} = \cdots = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

可见 $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 积分值只由初末态决定，与积分路径无关！

➤ 与重力场相似 $\int_a^b mg dl = E_{pa} - E_{pb}$

一定存在一个态函数，它的增量只与状态有关，而与变化的路径无关。

——态函数 “熵” → 记为 “S”

“熵” 的定义式（对可逆过程）

克劳修斯熵公式

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_A: \text{初态的熵} \\ S_B: \text{末态的熵} \end{array} \right.$$

对无限小的可逆过程 $dS = \frac{dQ}{T}$

说明:

(1) 熵是系统的状态参量的函数, 是相对量

系统每个状态的熵值: $S = S_0 + \int_{x_0}^x \frac{dQ}{T}$

(2) 令参考态 x_0 的熵 $S_0=0$, 则任意平衡态的熵值 S 都是相对于 $S_0=0$ 的参考态而言的.

(3) “ S ”的单位: J/K

(4) S 与内能 E 一样是客观存在的物理量, 但是 ΔS 不能直接测量, 只能计算.

对不可逆过程, 此积分是多少?

可构造一循环.

根据卡诺定理, 对不可逆循环过程有:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

即

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

不

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

不可逆

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

可逆

< 0

$$\frac{Q}{T} = S_2 - S_1$$

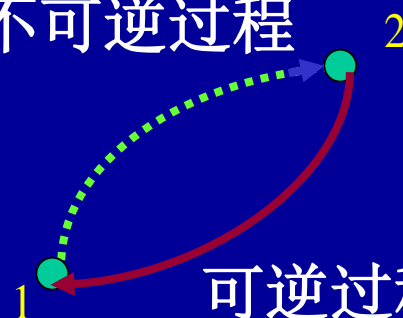
注: 此积分不是熵

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

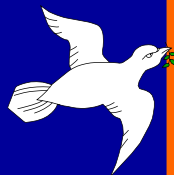


$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

不可逆过程



可逆过程



$$\begin{aligned} \text{可逆过程: } S - S_0 &= \int_{x_0}^x \frac{dQ}{T} & dS &= \frac{dQ}{T} \\ \text{不可逆过程: } S - S_0 &> \int_{x_0}^x \frac{dQ}{T} & dS &> \frac{dQ}{T} \end{aligned}$$

2. 熵增加原理

在绝热（或孤立）系统中：

$$dQ = 0 \left\{ \begin{array}{ll} \text{可逆过程} & \Delta S = 0 \quad S = S_0 \\ \text{不可逆过程} & \Delta S > 0 \quad S > S_0 \end{array} \right.$$

熵增加原理：在孤立（或绝热）系统中，可逆过程系统的熵变为零，不可逆过程系统的熵值向着熵增加的方向进行。

热力学第二定律
的数学表述

即：孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$

3. 熵的计算

基本公式: $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{dQ}{T} \\ dQ = dE + dA \end{array} \right.$

注意：在计算熵变时，积分路径必须是连接初末两态的可逆过程。

由于熵是与过程无关的态函数，所以若实际过程是不可逆过程，一般可利用有相同初末态的可逆过程来计算熵变。

比如： $T_B = T_A \rightarrow$ 可逆的等温过程

$P_B = P_A \rightarrow$ 可逆的等压过程

$V_B = V_A \rightarrow$ 可逆的等容过程

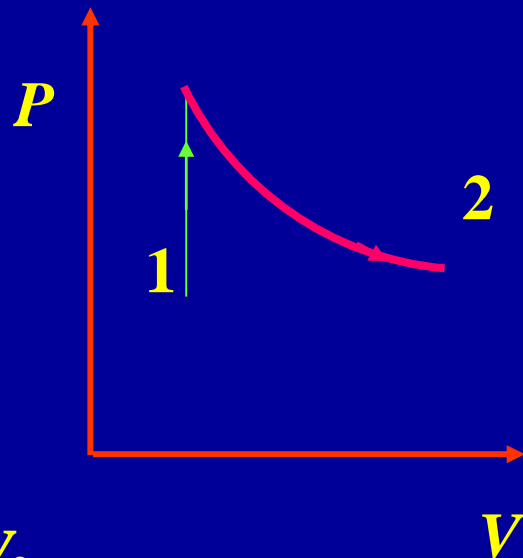
注意：不能用可逆的绝热过程($\Delta S=0$)代替不可逆绝热过程($\Delta S > 0$)

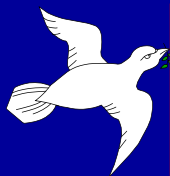
例9. 将 ν mol 的理想气体从 (T_1, V_1) 到 (T_2, V_2) 经过:
(1) 可逆定容加热到 (T_2, V_1) , 然后经可逆等温到 (T_2, V_2) ;
(2) 可逆等温膨胀到 (T_1, V_2) , 然后经可逆定容到 (T_2, V_2) 。
求熵增量 ΔS 。

解: (1) 等容 $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{V,m} dT}{T}$
$$= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等温 $\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{PdV}{T}$
$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S^{(1)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$





$$\Delta S^{(1)} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

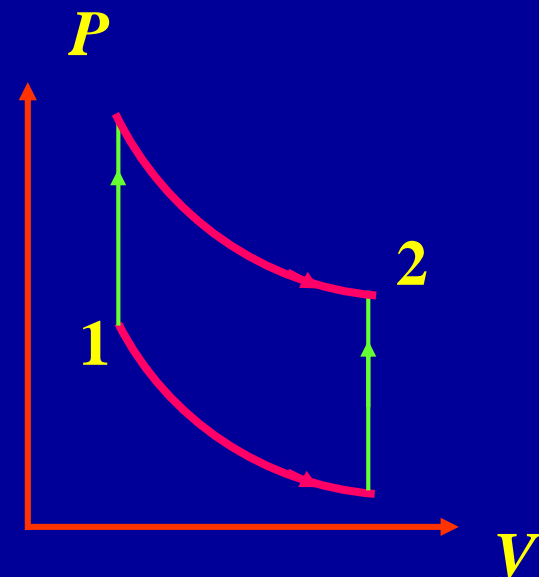
(2) 等温

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{PdV}{T} \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{等容 } \Delta S_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

$$\Delta S^{(2)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S^{(1)} = \Delta S^{(2)}$$



例10. 设两个物体A、B的温度分别为 T_1 和 T_2 且 $T_1 > T_2$ 。当它们接触后有热量 $dQ > 0$ 由A传向B,将两者看成一个孤立系统,求此系统的熵变。

解: 因 dQ 很小A、B的温度可视为不变,故可设想A、B均经历了一个可逆的等温过程。

$$\therefore dS_A = \frac{dQ_A}{T_1} = \frac{-dQ}{T_1}$$

$$dS_B = \frac{dQ_B}{T_2} = \frac{dQ}{T_2}$$

$$dS = dS_A + dS_B = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

$T_1 = T_2$ (温差无限小), $dS=0$ 可逆过程

例11. 使理想气体经可逆定压加热过程，从 (T_1, P) 变化到 (T_2, P) ，求 ΔS 。

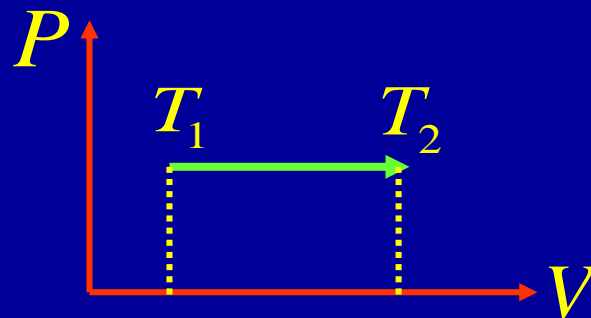
解： $dQ = \nu C_{P,m} dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$= \nu C_{P,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$= \nu C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \nu C_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$



问：

以上计算中，
 T 是哪里的温度？

P176 底 “系统热源温差无限小”

例12 1 kg的水在温度为0 °C，压强为1 atm下凝结为冰。试求其熵变(水的凝固热=3.333×10⁵J/kg)。

解： 此过程是一个等温等压过程，而且水和冰在此条件下可平衡共存，因此是一个可逆过程。

$$\therefore \Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}Q = \frac{Q}{T}$$

系统放热，故

$$Q = -m\lambda = -1 \times 3.333 \times 10^5 = -3.333 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-3.333 \times 10^5}{273} = -1220 \text{ J / K}$$

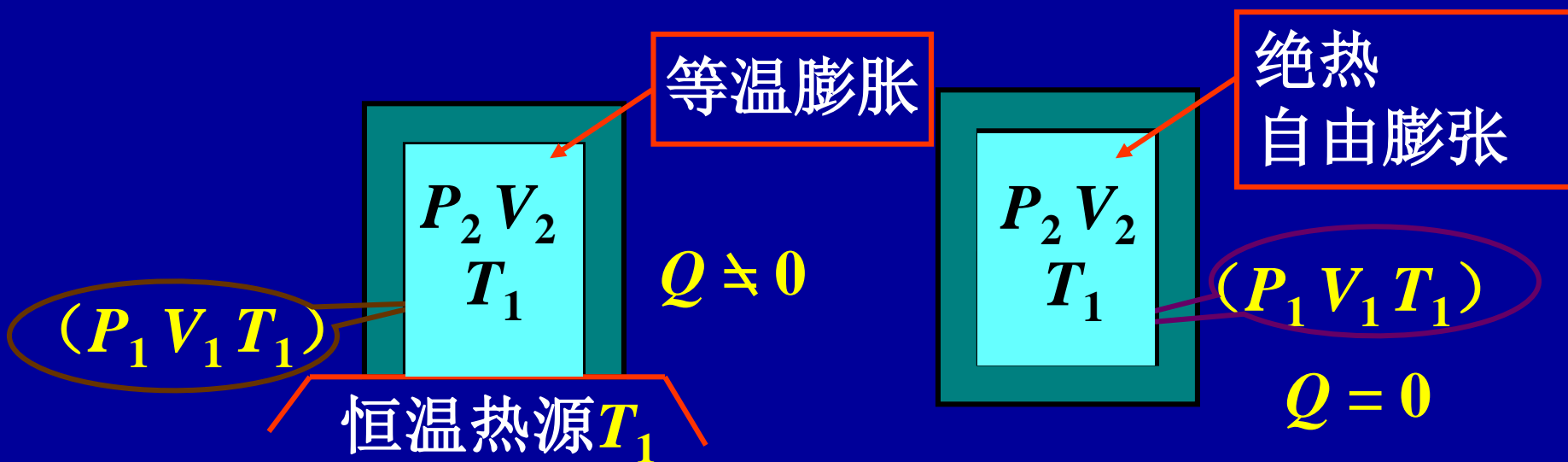
注意： 该系统与环境有热交换，不是一个孤立系统，系统的熵减少不违反熵增加原理。

对于这个可逆过程，系统与环境构成一个熵不变的孤立系统。

例13. 计算 ν mol 理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设 $V \rightarrow 2V$)

解: 对该过程有 $Q=0$ $A=0$ $\Delta E=0 \rightarrow T_1=T_2$
可设计一个可逆等温膨胀过程连接初末态,




例13. 计算 ν mol 理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设 $V \rightarrow 2V$)

解: 对该过程有 $Q = 0$ $A = 0$ $\Delta E = 0 \rightarrow T_1 = T_2$

可设计一个可逆等温膨胀过程连接初末态,

此等温过程的熵变:



$PV = \nu RT$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{PdV}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln 2 > 0$$

理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加

例14: 500°C的钢片放入绝热油槽中冷却。油的初温为20 °C, 钢片的质量为 $m_1=1.302 \times 10^{-1}\text{kg}$, 比热容为 $c=4.61 \times 10^2\text{J}/(\text{kg K})$, 油的热容量为 $C=2000\text{J/K}$ 。求钢片与油组成的系统的熵变。

解: 设达到热平衡时的温度为 T

钢片放出的热量等于油吸收的热量, 所以

$$m_1 c (T_1 - T) = C (T - T_2) \rightarrow T = 307\text{K}$$

理由?

$$\Delta S_{\text{钢}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^T \frac{m_1 c dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -55.4\text{J/K}$$

$$\Delta S_{\text{油}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^T \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T}{T_2} = 2000 \times \ln \frac{307}{293} = 93.0\text{J/K}$$

系统总熵变为:

$$\Delta S = -55.4 + 93.0 = 37.6(\text{J/K})$$

问题:

若油槽很大, 油量很多, 结果又如何?

此时, 可将油槽和油视为一个很大的恒温热源, 钢片的放入对油温的改变可忽略。

热平衡时的温度 T 就是油的温度, 即

$$T = T_{\text{油}} = 20^{\circ}\text{C} = 293\text{K}$$

$$\text{对钢片: } \Delta S_1 = m_1 c \ln \frac{T}{T_1} = -58.2\text{J/K}$$

$$\text{对油: } \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-m_1 c (T - T_1)}{T_2} = 98.3\text{J/K}$$

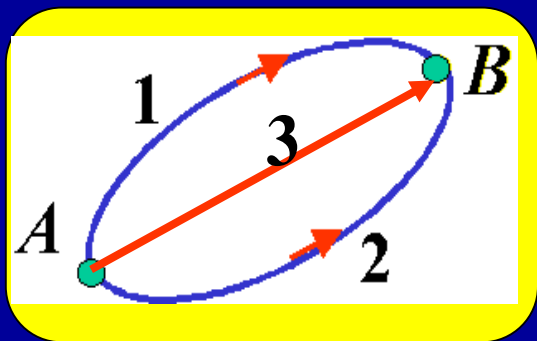
系统总熵变为:


$$\Delta S = 3.76 \times 10 (\text{J/K})$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -58.2 + 98.3 = 4.01 \times 10 (\text{J/K})$$

结果不同¹⁹

已学内容回顾



$$\int_{L1} \frac{dQ}{T} = \int_{L2} \frac{dQ}{T} = \int_{L3} \frac{dQ}{T} = \dots = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

“熵”的定义式（对可逆过程）

克劳修斯熵公式

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

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

不可逆

注：此积分不是熵

已学内容回顾

熵增加原理

在绝热（或孤立）系统中：

$$dQ = 0 \begin{cases} \text{可逆过程} & \Delta S = 0 & S = S_0 \\ \text{不可逆过程} & \Delta S > 0 & S > S_0 \end{cases}$$

熵增加原理：在孤立（或绝热）系统中，可逆过程系统的熵变为零，不可逆过程系统的熵值向着熵增加的方向进行。

热力学第二定律
的数学表述

即：孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$

例11. 使理想气体经可逆定压加热过程，从 (T_1, P) 变化到 (T_2, P) ，求 ΔS 。

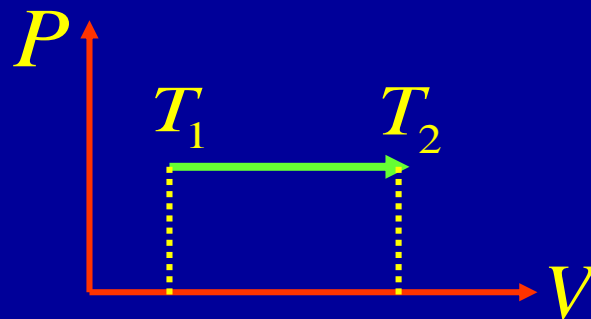
解： $dQ = \nu C_{P,m} dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$= \nu C_{P,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$= \nu C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \nu C_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$



问：

以上计算中，
 T 是哪里的温度？

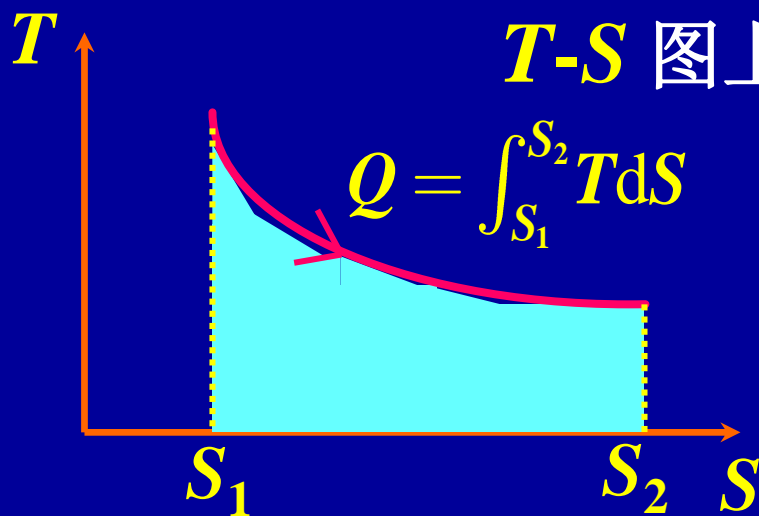
P176 底 “系统热源温差无限小”

6.5 温熵图

$\delta A = P dV$, $P-V$ 图上曲线下面积为做的功;

熵是状态量, 又 $\delta Q = T dS$,

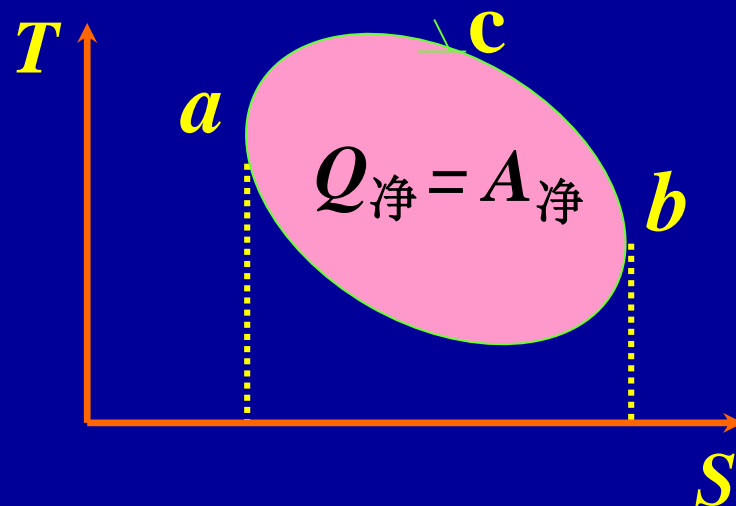
$T-S$ 图上曲线下面积为吸的热。



对热机循环: $A_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2|$

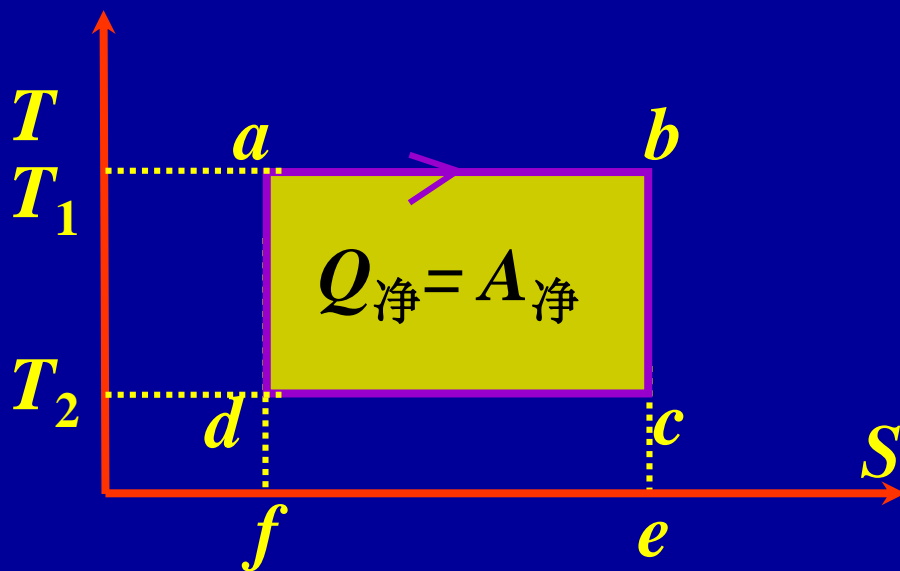
热机效率: $\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1}$

= $\frac{\text{闭合曲线内的面积}}{\text{曲线}acb\text{下的面积}}$



可逆卡诺循环热机：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{\text{矩形}abcd\text{的面积}}{\text{矩形}abef\text{的面积}}$$

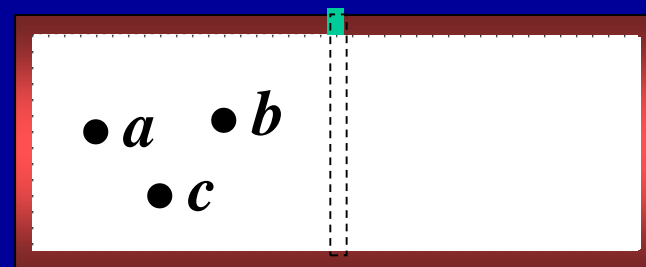


$$\text{矩形}abef \text{ 的面积} = \int T \cdot dS = Q_1$$

$$\text{矩形}cdfe \text{ 的面积} = |Q_2|$$

4. 热力学第二定律的统计意义

(1) 气体分子位置的分布规律



气体的自由膨胀

3个分子的分配方式

| | | | | | | | | |
|-----|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 左半边 | <i>abc</i> | <i>ab</i> | <i>bc</i> | <i>ac</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>0</i> |
| 右半边 | <i>0</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>bc</i> | <i>ac</i> | <i>ab</i> | <i>abc</i> |

(微观态数 2^3 , 宏观态数4, 每一种微观态概率($1 / 2^3$))

微观态: 在微观上能够加以区别的每一种分配方式

宏观态: 宏观上能够加以区分的每一种分布方式

对于孤立系统, 各个微观态出现的概率是相同的

4个分子时的分配方式

| | | | | | | | | |
|-----|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 左半边 | <i>abcd</i> | <i>abc</i> | <i>bcd</i> | <i>cda</i> | <i>dab</i> | <i>ab</i> | <i>bc</i> | <i>cd</i> |
| 右半边 | <i>0</i> | <i>d</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>cd</i> | <i>ad</i> | <i>ab</i> |
| | <i>da</i> | <i>ac</i> | <i>bd</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | <i>0</i> |
| | <i>bc</i> | <i>db</i> | <i>ac</i> | <i>bcd</i> | <i>cda</i> | <i>dab</i> | <i>abc</i> | <i>abcd</i> |

(微观态数 2^4 , 宏观态数 5 , 每一种微观态概率($1 / 2^4$))

可以推知有 N 个分子时, 分子的总微观态数 2^N ,
总宏观态数($N+1$), 每一种微观态概率 ($1 / 2^N$)

20个分子的位置分布

| 宏观状态 | | 一种宏观状态对应的微观状态数 |
|------|-----|----------------|
| 左20 | 右0 | 1 |
| 左18 | 右2 | 190 |
| 左15 | 右5 | 15504 |
| 左11 | 右9 | 167960 |
| 左10 | 右10 | 184756 |
| 左9 | 右11 | 167960 |
| 左5 | 右15 | 15504 |
| 左2 | 右18 | 190 |
| 左0 | 右20 | 1 |

包含微观状态数最多的宏观状态是出现的概率最大的状态

(2) 热力学第二定律的统计意义

讨论：全部分子自动收缩到左边的宏观态出现的概率是多少？

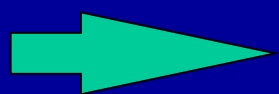
- ◆当分子数 $N=4$ 时, $\Omega = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$
- ◆当分子数 $N=N_A$ (1摩尔) 时,

$$\Omega = \left(\frac{1}{2^{N_A}} \right) = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \approx 0$$

全部分子自动收缩到左边的宏观态
原则上虽然可以出现，但实际上可能出现吗？

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概率几乎或实际上为100%。

- ◆ 对应于微观状态数最多的宏观态就是系统的平衡态。



孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡。

热二律的统计意义：一个不受外界影响的“孤立系统”，其内部发生的过程，总是由几率小的状态向几率大的状态进行，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。

(3) 波尔兹曼熵

热力学概率 Ω ：

某一宏观态所对应的微观状态数目，
叫该宏观态的热力学概率，用 Ω 表示。

热力学概率与熵有直接的函数关系，这便是
联系熵与热力学概率的玻耳兹曼公式：

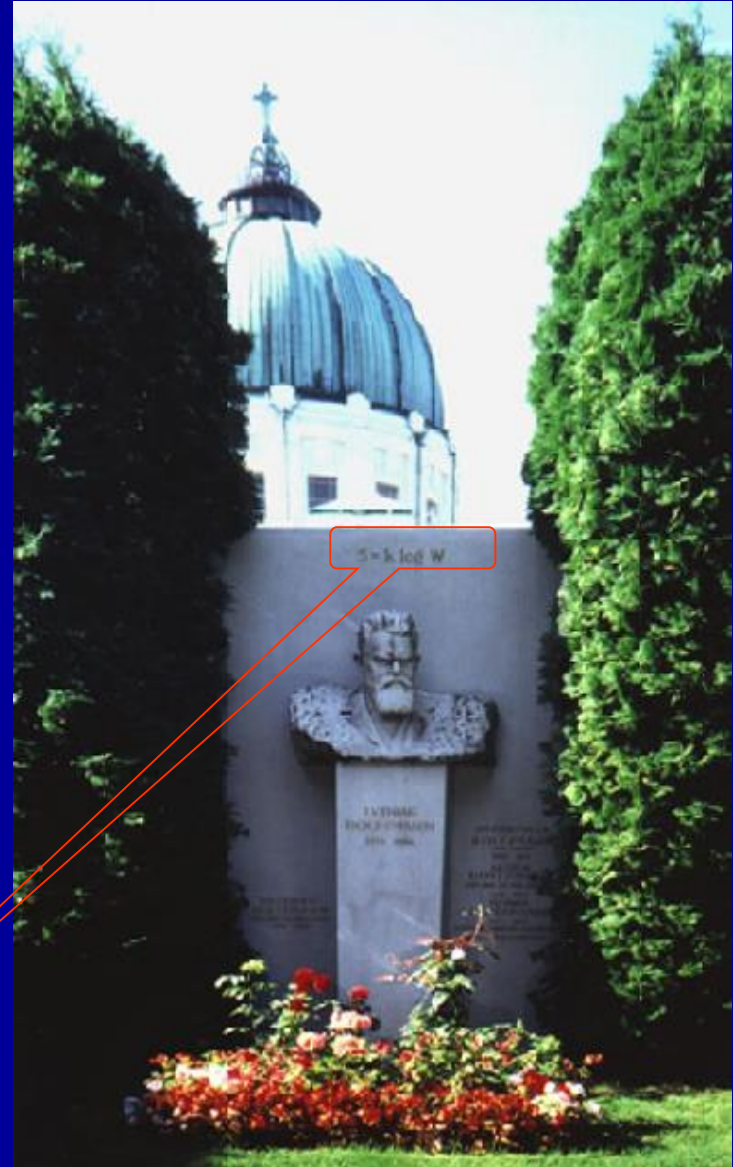
$$S = k \ln \Omega$$

k 是玻耳兹曼常数。玻耳兹曼公式诠释了熵的统计意义。因为热力学概率越大的状态越紊乱，所以熵是系统紊乱程度或无序程度的量度。



Ludwig Boltzmann
1844 — 1906

$$S = K \log W$$



小节

热一律...一切热力学过程都应满足能量守恒。

但满足能量守恒的过程是否一定都能进行？

热二律...满足能量守恒的过程不一定都能进行！

过程的进行还有个方向性的问题。

以下几种说法是否正确？

◆ 功可以完全转变成热，但热不能完全变成功？



◆ 热量不能从低温物体传到高温物体？



◆ 不可逆过程就是不能沿着反方向进行的过程？



如何更好的“烧开水”

李约瑟难题：为什么科学和工业革命没有在近代的中国发生？

热力学第一定律 → 热力学过程

↓
循环过程

正循环：热机

逆循环：制冷机

准静态过程
卡诺循环

↓
卡诺热机

↓
卡诺制冷机

不存在理想热机
不存在理想制冷剂

↓
热力学第二定律

↓
克劳修斯熵、玻尔兹曼熵（热二律的微观解释）

↓
“宇宙演化的方向、命运……”