

第6节 熵



一、卡诺定理

1. 在两个给定温度的热源之间工作的一切可逆热机，其效率相等，与工质无关。

任意可逆卡诺热机的效率都等于以理想气体为工质的卡诺热机的效率： $\eta_{\text{可}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

2. 在两个给定温度的热源之间工作的两类热机，不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

$$\text{即：} \eta_{\text{不可}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < \eta_{\text{可}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{综合1. 与2. 得：} 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

二、克劳修斯等式与不等式

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

改写卡诺定理形式：

热量统一用系统吸热表示，放热可以说成是吸的热量负（即回到第一定律的符号规定）。

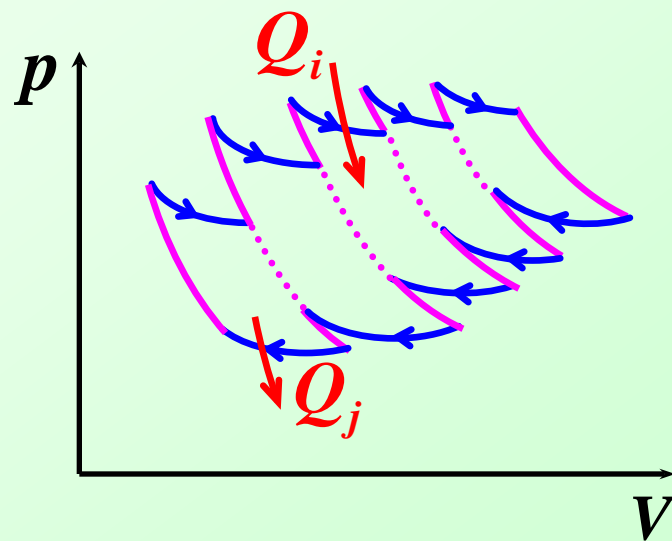
$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{此即：} \frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \quad \text{或：} \frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\text{即：} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{写成求和：} \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

推广到一般情形：

若循环由若干个等温过程和绝热过程组成，

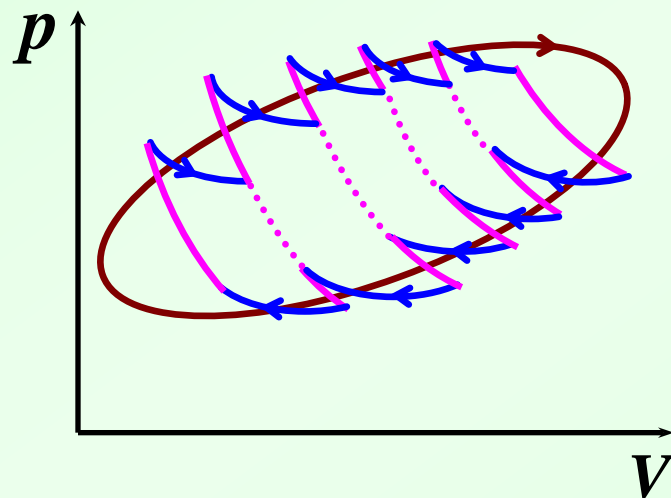
$$\text{对整个循环有：} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



对整个循环有：
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

进一步推广：

任意一个循环都可看成由无穷多个卡诺循环组成。



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

克劳修斯等式、不等式

δQ 为系统与温度为 T 的热源接触时所吸收的热量。

对可逆过程， T 也等于系统的温度。

$\frac{\delta Q}{T}$ 称为**熵比热量**。

对可逆循环过程，它的代数和一定等于零；

对不可逆循环过程，它的代数和一定小于零。

三、熵

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

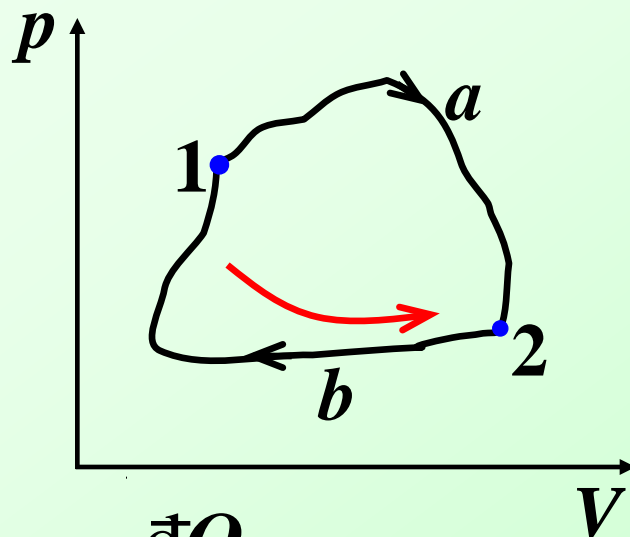
存在一个与初态和末态有关而与过程无关的**状态函数**，用以判断过程的方向。

这样的**态函数**是不是**内能**？内能不能表示过程的方向性。

对任意**可逆循环**1a2b1，由克劳修斯等式，有：

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\text{或：} \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$



从态1到态2，系统沿任意可逆过程的 $\frac{\delta Q}{T}$ 的积分都相等，与过程无关。

这意味着 $\frac{\delta Q}{T}$ 是全微分
(态函数)，记作：

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

熵的微分
定义式

T 为系统温度， S 称作熵，是状态函数。



对于状态1和2，有 $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

熵的积分
定义式

系统处于2态和1态的熵差，等于沿1、2之间任意一可逆路径的温比热量的积分。



熵的单位：J/K

克劳修斯定义

熵值具有相对性（常选某一参考状态的熵值为零）。

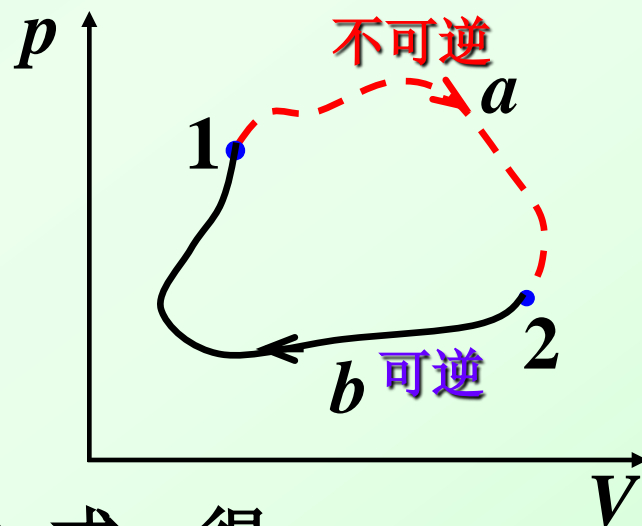
熵具有可加性，系统的熵等于各子系统熵之和。

对于包含不可逆过程的循环： $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$

假定闭合路径仍如图，但其中1a2是不可逆过程，而1b2仍是可逆过程，则有：

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

$$\text{或} \quad \int_{1a2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < \int_{1b2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_2 - S_1$$



利用熵的积分定义（按可逆过程）式，得

$$S_2 - S_1 > \int_{1a2} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

由1到2沿不可逆路径温比热的积分小于两态熵差

对无限小过程，有 $\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ 任何过程： $\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}$

四、熵增加原理



热力学第二定律的数学表示:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1a2} \frac{dQ}{T} \quad \text{或: } dS \geq \frac{dQ}{T}$$

对孤立系统, $dQ = 0$, 即:

$$S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

孤立系统在可逆过程中熵的数值不变; 它经历不可逆过程后, 熵的数值总是增加。

——熵增加原理

熵增加原理还可表述为孤立系统的熵永不减小。

熵增加原理还可表述为孤立系统的熵永不减小。

孤立系统中所发生的过程必然是绝热的，故上述结论适用于绝热系统。

可逆绝热过程又称为等熵过程。

若系统经绝热过程后熵不变，则此过程是可逆的；如理想气体可逆绝热过程。若熵增加，则此过程是不可逆的。如理想气体绝热自由膨胀过程。

——可判断过程的性质

孤立系统内所发生的宏观自然过程总是朝着熵增加的方向进行，直到达到熵的最大值。

——可判断过程的方向和限度

五、热力学系统的熵变

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

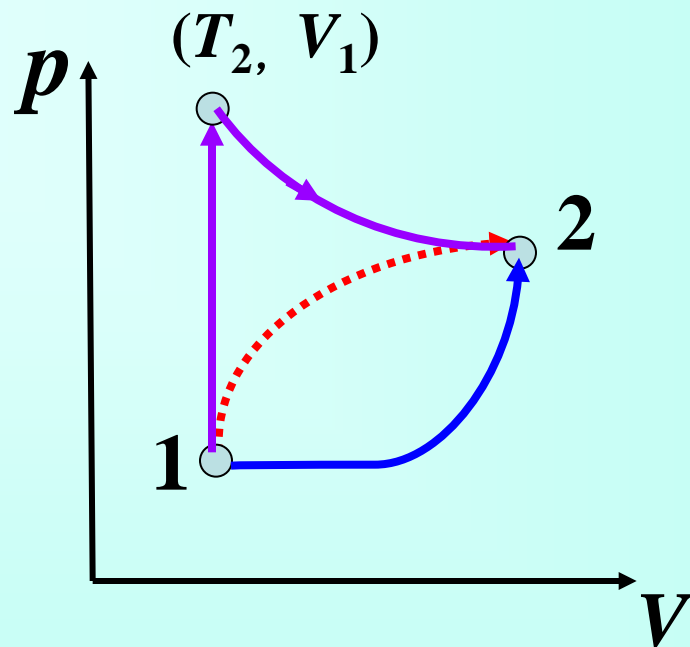
一) 熵变计算

S 是状态函数。在给定的初态和终态之间，系统无论经历什么过程（可逆或不可逆），熵的改变量一定相同。

例如：求 ν mol理想气体从 (T_1, V_1) 到 (T_2, V_2) 的 ΔS 。

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

思路：设计连接初终两态的若干典型可逆过程。



二) 不可逆过程的熵变

1. 有限温差热传导

两物体A、B的温度 $T_A > T_B$ ，接触后，热量 dQ 由A传向B。由于 dQ 很小，A、B的温度基本不变，则有：

$$dS_A = \frac{-dQ}{T_A} \quad dS_B = \frac{dQ}{T_B}$$

系统的熵变：

$$dS = dS_A + dS_B = dQ \left[\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right] > 0 \quad \sim \text{不可逆过程}$$

例3. 你一天大约向周围环境散发 $8 \times 10^6 \text{ J}$ 的热量，试估算你一天产生多少熵？略去你进食时带进体内的熵，环境的温度取273 K。

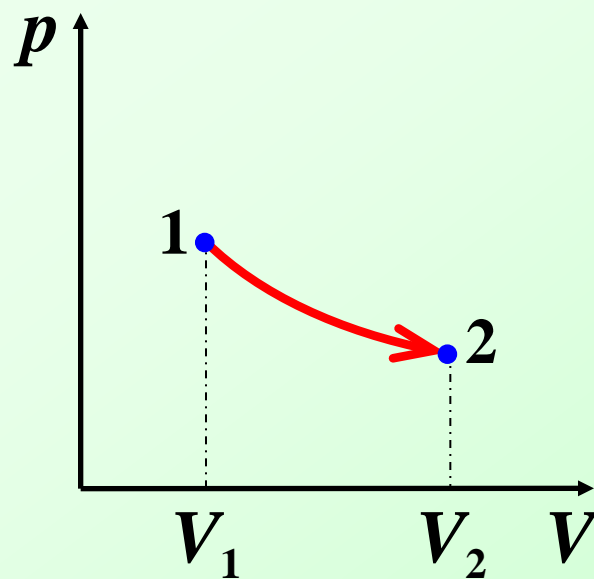
$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_{\text{人}} + \Delta S_{\text{环}} &= \frac{-Q}{T_{\text{人}}} + \frac{Q}{T_{\text{环}}} = 8 \times 10^6 \left[-\frac{1}{310} + \frac{1}{273} \right] \\ &= 3.5 \times 10^3 \text{ J/K} \end{aligned}$$

2. 理想气体绝热自由膨胀过程

初态 (T, V_1) ; 终态 (T, V_2) 。

设想系统从初态到终态经历一可逆等温膨胀过程，可借助此可逆过程求两态熵差。

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{p dV}{T} \\ &= \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0\end{aligned}$$



说明理想气体自由膨胀是不可逆的。

三) 理想气体等值、绝热过程的熵变

1. 等容过程:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu c_{V,m} \mathrm{d}T}{T} = \nu c_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. 等压过程:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu c_{p,m} \mathrm{d}T}{T} = \nu c_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3. 等温过程:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p \mathrm{d}V}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q}{T}$$

4. 绝热过程: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$



四) 物质的熵变

讨论物质处于气、液、固某相时的熵变和物质在相变时的熵变。设物质的质量为 m 、比热为 c 、相变潜热（即汽化热、溶解热、升华热等）为 l 。

物质在某相中状态改变引起的熵变为：

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

物质在相变时的熵变为：

（相变时物质的温度不变）

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

例4. 设有以下过程:

- (1) 两种不同气体在等温下互相混合;
- (2) 理想气体在定容下降温;
- (3) 液体在等温下汽化;
- (4) 理想气体在等温下压缩;
- (5) 理想气体绝热自由膨胀;

在这些过程中, 使系统的熵增加的过程是:

解: (1)、(3)、(5)是自发进行的过程, 熵增加。

(2)、(4)过程: $Q < 0$ $\Delta S < 0$



例5. 把1 kg、20 °C的水放到100 °C的恒温热源加热，水温最后达到100 °C，水的比热容为 $c = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。分别求水和热源的熵变以及水和热源组成的热力学系统在上述过程中的总熵变。

解： 水在恒温热源上被加热的过程是不可逆过程。

为计算熵变需要设计一个可逆过程。

设想把水依次与一系列温度逐渐升高，但一次只升高无限小温度的热库接触，每次都吸热而达到平衡。

这样使水经过准静态的可逆过程而逐渐升高温度。

和每一热库接触的过程，熵变都可用 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ 求出：

$$\Delta S_W = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc \mathrm{d}T}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.01 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

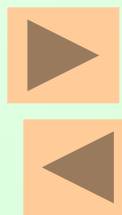
恒温热源给水供热，也是不可逆过程。

设计一个可逆等温放热过程求恒温热源的熵变：

$$\begin{aligned} \Delta S_R &= \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{T_2} \int_1^2 \mathrm{d}Q = -\frac{cm(T_2 - T_1)}{T_2} \\ &= -9.01 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

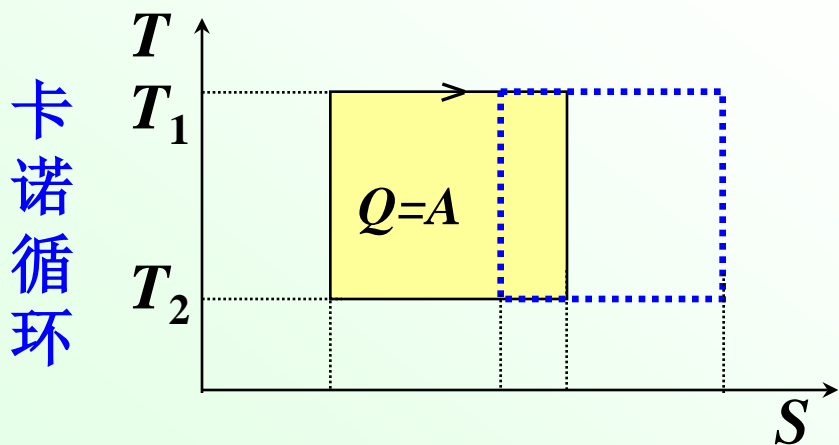
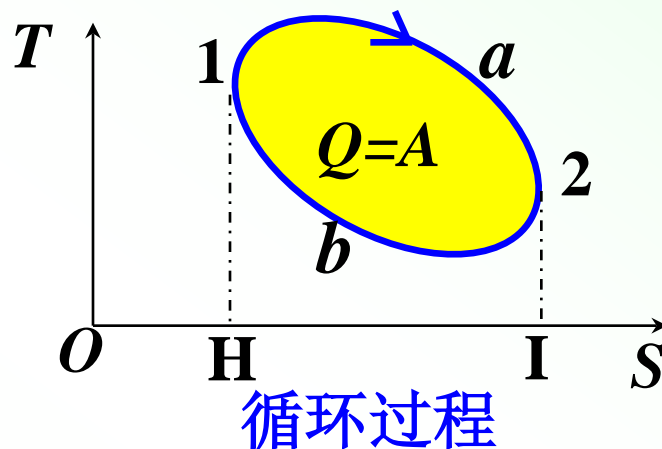
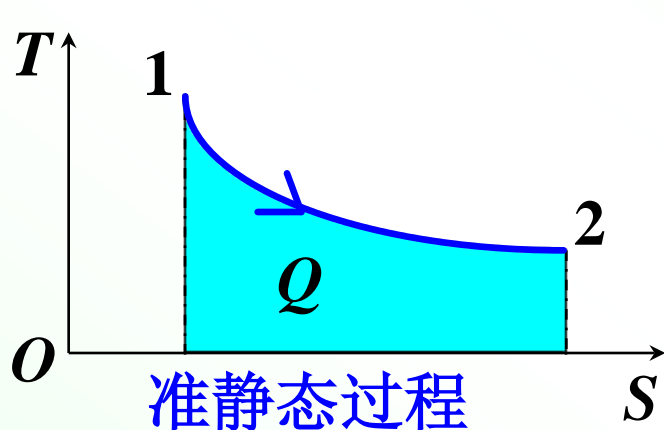
水和热源组成的热力学系统（孤立系统）的总熵变为：

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_W + \Delta S_R \\ &= 1.09 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \end{aligned}$$



六、温熵图

$\mathrm{d}A = p\mathrm{d}V$ $p - V$ 图上曲线下面积为做的功;
 $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$ $T - S$ 图上曲线下面积为吸的热。

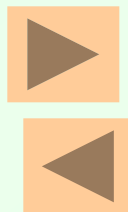


可逆卡诺循环效率都相同,

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



第7节 热力学第二定律的统计意义



一、热力学第二定律的统计表述

从统计观点探讨过程的不可逆性，由此深入认识第二定律的本质及其统计意义和熵的微观意义。

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个涂以不同颜色（或按 $abcd$ 标记）的分子。

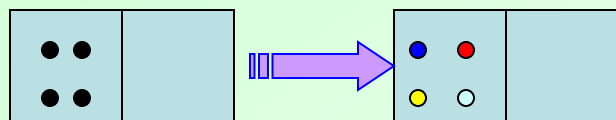
开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散，并在整个容器内无规则运动。

隔板被抽出后，4分子在容器中可能的分布情形如下图所示：

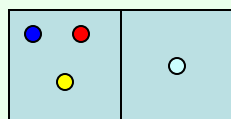
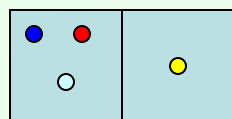
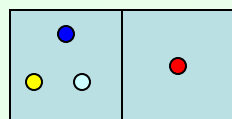
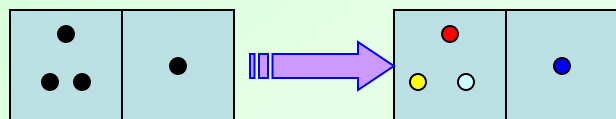
分布
(宏观态)

详细分布
(微观态)

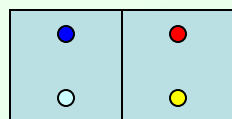
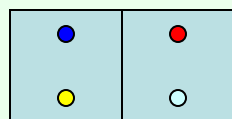
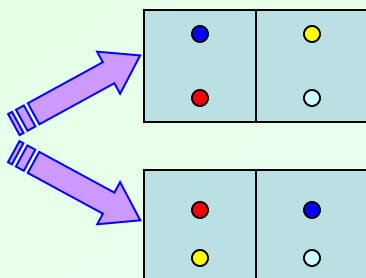
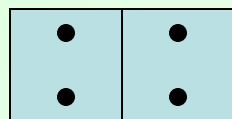
!



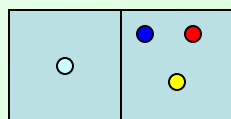
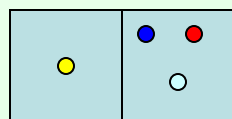
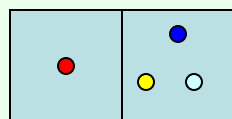
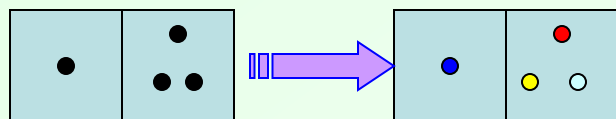
1



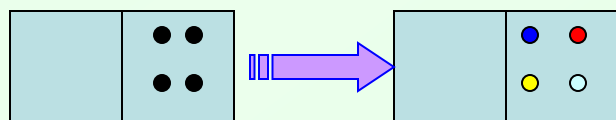
4



6

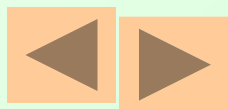


4



1

5



16

4个分子在容器中的分布对应5种宏观态。

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。

在一定的宏观条件下，各种可能的宏观态中哪一种
是实际所观测到的？

统计物理基本假定——**等几率原理**：

对于孤立系，各种微观态出现的可能性
(或几率)是相等的。

各种宏观态不是等几率的。那种宏观态包含的
微观态数多，这种宏观态出现的可能性就大。

宏观态

n	$N - n$
-----	---------

$\frac{N}{2}$	$\frac{N}{2}$
---------------	---------------

$\frac{N}{2}(1 - \delta)$	$\frac{N}{2}(1 + \delta)$
---------------------------	---------------------------

微观态数 !

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

$$\Omega = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2}$$

$$\Omega' = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2}(1 - \delta)!\frac{N}{2}(1 + \delta)!\right]}$$

大数斯特令公式:

$$\ln M! \approx M \ln M - M$$

均匀分布或几乎均匀分布的微观态数占微观态总数的绝大比例, 实际上为100%。

$$N \sim 10^{23}$$

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = e^{-\frac{N\delta^2}{2}} \sim 0$$



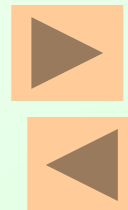
定义**热力学几率**：宏观态相应的微观态数（ Ω ）。
均匀分布这种宏观态，相应的微观态最多，热力学几率最大，观测到的可能性或几率最大，实际上为**100%**。

因此，实际观测到的总是均匀分布这种宏观态。
即系统最后所达到的平衡态。

微观状态数目最大的宏观状态是平衡态，其它态都是非平衡态。孤立系统总是从非平衡态向平衡态过渡。

热力学第二定律的统计表述：

孤立系统内部所发生的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，从热力学几率小的状态向热力学几率大的状态过渡。



二、熵的微观意义和玻尔兹曼熵公式



熵增加原理：孤立系统内部所发生的过程总是朝着熵增加的方向进行。

热力学第二定律的统计表述：从热力学几率小的状态向热力学几率大的状态过渡。

熵与热力学几率有关！

玻尔兹曼公式： $S = k \ln \Omega$
(k 为玻尔兹曼常量)

Ω 越大，微观态数就越多，系统就越混乱越无序。

熵的微观意义：系统内分子热运动无序程度的量度。

三、玻尔兹曼熵公式与克劳修斯熵公式的区别



玻尔兹曼熵公式

$$S = k \ln \Omega$$

系统某宏观态对应的微观态数

对应系统的非平衡态也有熵。

意义更为普遍。

克劳修斯熵公式

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

只对系统的平衡态才有意义

熵的变化指系统从一个平衡态到另一个平衡态之间熵的变化。

平衡态的热力学几率最大，克劳修斯熵是玻尔兹曼熵的最大值。

熵描述热孤立系统:

1. 宏观态所包含的微观态数目;
2. 宏观态所出现的几率;
3. 趋于平衡态程度;
4. 微观粒子热运动混乱度的量度。



热二律要点:

1. 可逆过程和不可逆过程
2. 热力学第二定律的两种表述;
3. 熵增加原理、熵变的计算、熵的微观意义、第二定律的统计意义。



例6. 热力学第二定律表明:

(A) 不可能从单一热源吸取热量，使之全部变为有用的功。

(B) 在一个可逆过程中，工作物质净吸热等于对外做的功。

✓(C) 摩擦生热的过程是不可逆的。

(D) 热量不可能从温度低的物体传到温度高的物体。



例7. 根据热力学第二定律可知:

(A) 功可以全部转换为热, 但热不能全部转换为功。

(B) 热量可以从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体。

(C) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程。

(D) 一切自发过程都是不可逆的。



例8. 下列说法正确的是



- (A) 平衡过程就是无摩擦力作用的过程。
- (B) 平衡过程一定是可逆过程。
- (C) 平衡过程是由无限多个连续变化的平衡态连接的过程。
- (D) 平衡过程在 $p-V$ 图上可用一连续曲线表示。