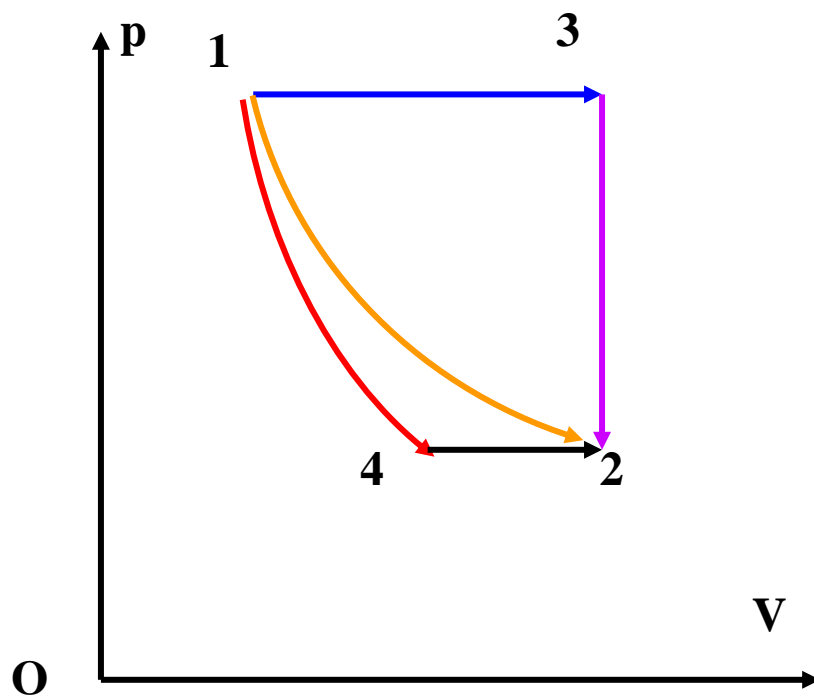


例14: 1mol氢气（视为理想气体）在状态1时温度为 $T_1=300\text{K}$ ，体积 $V_1=20\text{L}$ ，经过不同的过程到达末态2，体积 $V_2=40\text{L}$ ，如图所示。其中1→2为等温过程；1→4为绝热过程；1→3和4→2为等压过程；3→2为等体过程。分别计算由三条路线状态1到状态2的熵变。



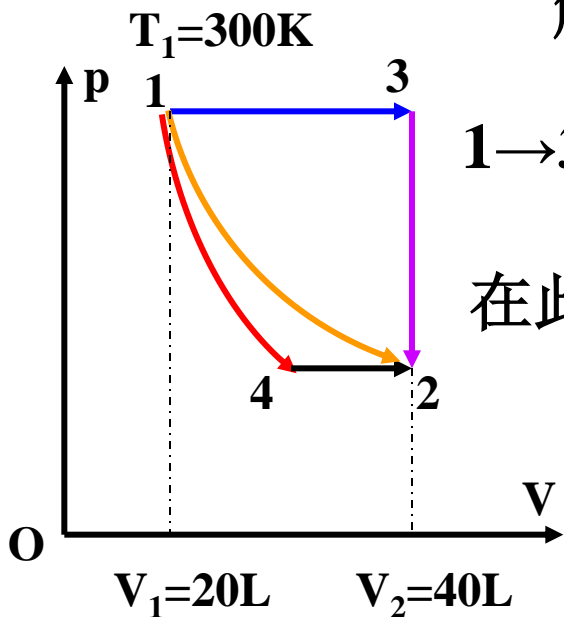
解： (1) $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$

$1 \rightarrow 3$ 是等压过程： $\frac{V}{T} = \text{恒量} \Rightarrow T_3 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 2T_1 = 600K$

在此过程中 $(\delta Q)_p = \nu C_{p,m} dT = C_{p,m} dT$

$3 \rightarrow 2$ 过程是等体过程：

$(\delta Q)_V = \nu C_{V,m} dT = C_{V,m} dT$



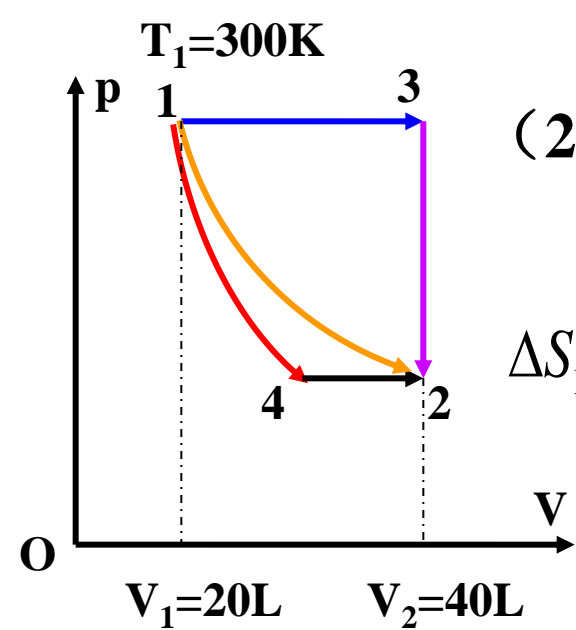
所以， $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ 过程的熵变为：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_3} \frac{(\delta Q)_p}{T} + \int_{T_3}^{T_2} \frac{(\delta Q)_V}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_{p,m} dT}{T} + \int_{T_3}^{T_2} \frac{C_{V,m} dT}{T} = C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} + C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_3}$$

因为 $T_1 = T_2$ ，所以：

迈耶公式

$$\Delta S_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = (C_{p,m} - C_{V,m}) \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln 2 = 5.76 J / K$$



(2) 1→2过程为等温过程: $(\delta Q)_T = \delta A = p dV$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{(\delta Q)_T}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p dV}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 = 5.76 J / K$$

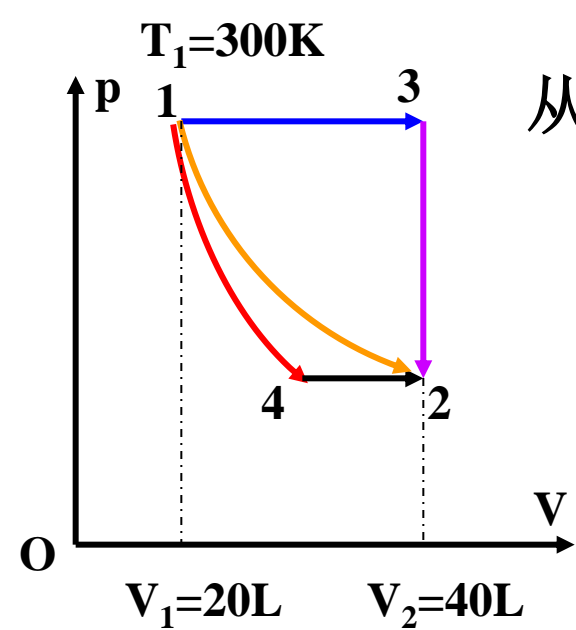
(3) 1→4为绝热过程: $\delta Q = 0, \Delta S = 0$

4→2为等压过程:

$$(\delta Q)_p = \nu C_{p,m} dT = C_{p,m} dT$$

所以1 → 4 → 2过程的熵变为:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 2} = \int_{T_4}^{T_2} \frac{(\delta Q)_p}{T} = \int_{T_4}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T} = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_4} = C_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_4}$$



从状态1到状态4，由绝热方程可以得到：

$$p_1^{\gamma-1} T_1^{-\gamma} = p_4^{\gamma-1} T_4^{-\gamma}$$

可以得到：

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_1}{p_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

代入上面式子，可以得到：

$$\begin{aligned} \Delta S_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 2} &= C_{p,m} \ln \left(\frac{p_1}{p_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = C_{p,m} \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln \frac{p_1}{p_2} = C_{p,m} \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R \ln 2 = 5.76 J / K \end{aligned}$$

从以上三个结论可以看出：熵是一个状态函数，不管沿着什么样的过程，始末状态的熵变是一定的。

例15:计算不同温度液体混合后的熵变。质量为0.30 kg、温度为 90°C 的水，与质量为 0.70 kg、温度为 20°C 的水混合后，最后达到平衡状态。试求水的熵变。设整个系统与外界间无能量传递。

解 系统为孤立系统，混合是不可逆的等压过程。为计算熵变，可假设一可逆等压混合过程。

设平衡时水温为 T' ，水的定压比热容为

$$c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由能量守恒得

$$0.30 \times c_p (363\text{K} - T') = 0.70 \times c_p (T' - 293\text{K})$$

$$T' = 314 \text{ K}$$

$$m_1 = 0.3 \text{ kg}$$

$$m_2 = 0.7 \text{ kg}$$

$$T_1 = 363 \text{ K}$$

$$T_2 = 293 \text{ K}$$

$$T' = 314 \text{ K}$$

各部分热水的熵变

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_T^{T'} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例16: 焦耳实验 (热功转换)

已知: 水的质量 m , 比热容 c , 温度由 T_1 升到 T_2

求: 此过程水的熵变

解: 设计一个等压(或等体)升温过程

$$\delta Q = cm \cdot dT$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} cm \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$$

$$\because T_2 > T_1$$

$$\therefore S_2 > S_1$$

三 熵增加原理:

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

对不可逆循环, 由卡诺定理: $\eta = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

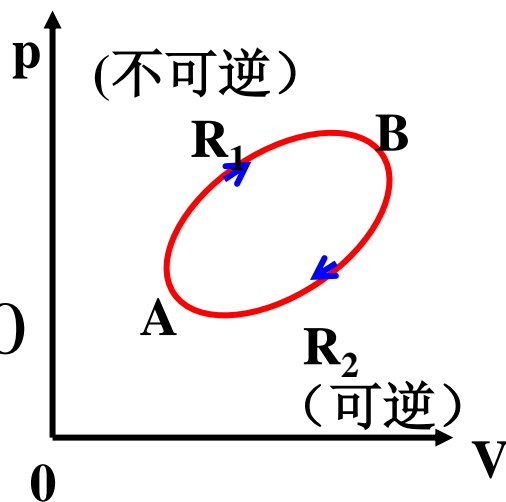
得 $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{(-\Delta Q_2)}{T_2} < 0 \xrightarrow{\text{Q为吸热}} \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} < 0$

对任意不可逆循环 $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

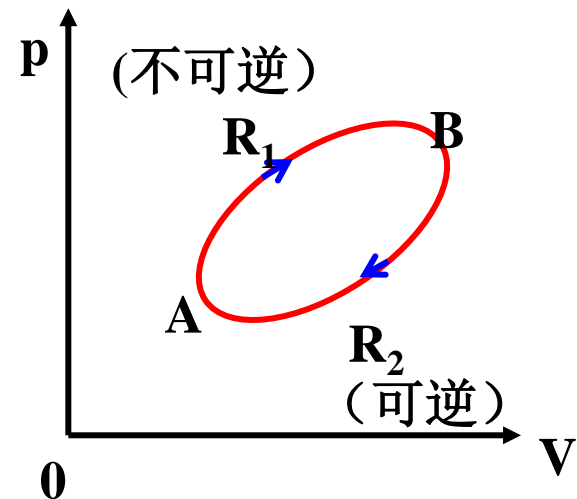
设不可逆循环 $\begin{cases} A \longrightarrow B & R_1 \text{ 为不可逆过程} \\ B \longrightarrow A & R_2 \text{ 为可逆过程} \end{cases}$

则 $\int_{A \xrightarrow{(R_1)} B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B \xrightarrow{(R_2)} A} \frac{\delta Q}{T} < 0$ $\int_{A \xrightarrow{(R_1)} B} \frac{\delta Q}{T} - \int_{A \xrightarrow{(R_2)} B} \frac{\delta Q}{T} < 0$

(不可逆) (可逆) (不可逆) (可逆)



$$\begin{aligned}
 & \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_1)} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_2)} < 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_1)} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_2)} < 0 \\
 & \text{(不可逆)} \quad \text{(可逆)} \qquad \qquad \text{(不可逆)} \quad \text{(可逆)} \\
 & \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_1)} < \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{(R_2)} = S_B - S_A \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} < dS \\
 & \text{(不可逆)} \quad \text{(可逆)} \qquad \qquad \qquad \text{(不可逆)}
 \end{aligned}$$



$$\left. S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right\} \begin{array}{l} \text{等号适用于可逆过程} \\ \text{不等号适用于不可逆过程} \end{array}$$

孤立系统自发过程的方向总是沿着熵增加的方向进行

$$\Delta S > 0$$

热力学第二定律数学表达式

利用态函数熵的变化，可以判断自发过程的方向。

结论: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

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

(任意系统可逆过程)

对于孤立系统、可逆过程: $\Delta S = 0$

对于孤立系统、自发过程: $\Delta S > 0$

对于孤立系统、一切过程: $\Delta S \geq 0$

熵增加原理

对于孤立系统:

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

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

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

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

任意系统、可逆过程： $TdS = \delta Q$

由热力学第一定律

$$\delta Q = \delta W + dE \quad TdS = \delta W + dE$$

$$TdS = pdV + dE$$

热力学基本方程

麦克斯韦关系（热力学状态方程）：



内能

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

焓

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

自由能

$$dA = -SdT - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

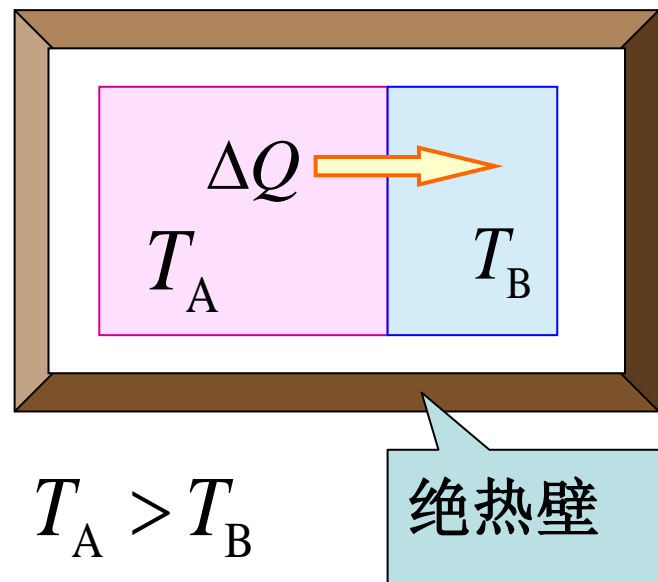
吉布斯自由能

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

麦克斯韦关系给出了 S ， T ， p ， V 四个变量的偏导数之间的关系，应用这些关系，我们可以将不能测量的量用可以测量的量，如：物态方程、热力学系数以及热容量等表示出来。

例17 求热传导中的熵变.

设在微小时间 Δt 内, 从 A 传到 B 的热量为 ΔQ



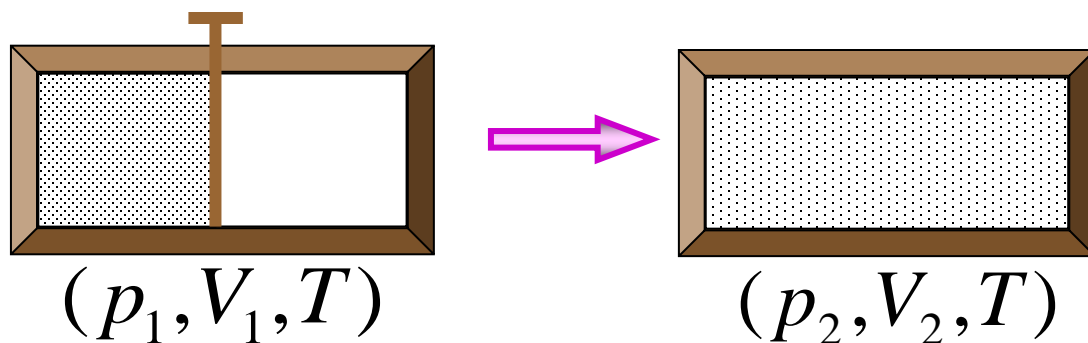
$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A} \quad \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \quad \therefore \Delta S > 0$$

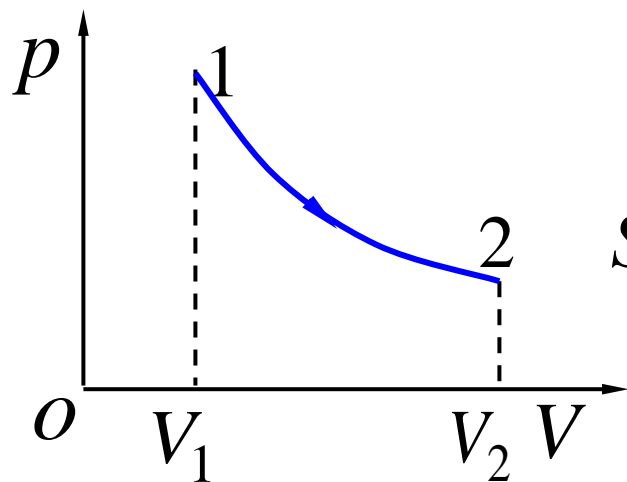
同样, 此孤立系统中不可逆过程熵亦是增加的.

例18: 证明理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的。



$$\because Q = 0, \quad W = 0, \quad \therefore \Delta E = 0, \quad \Delta T = 0$$

在态1和态2之间假设一可逆
等温膨胀过程



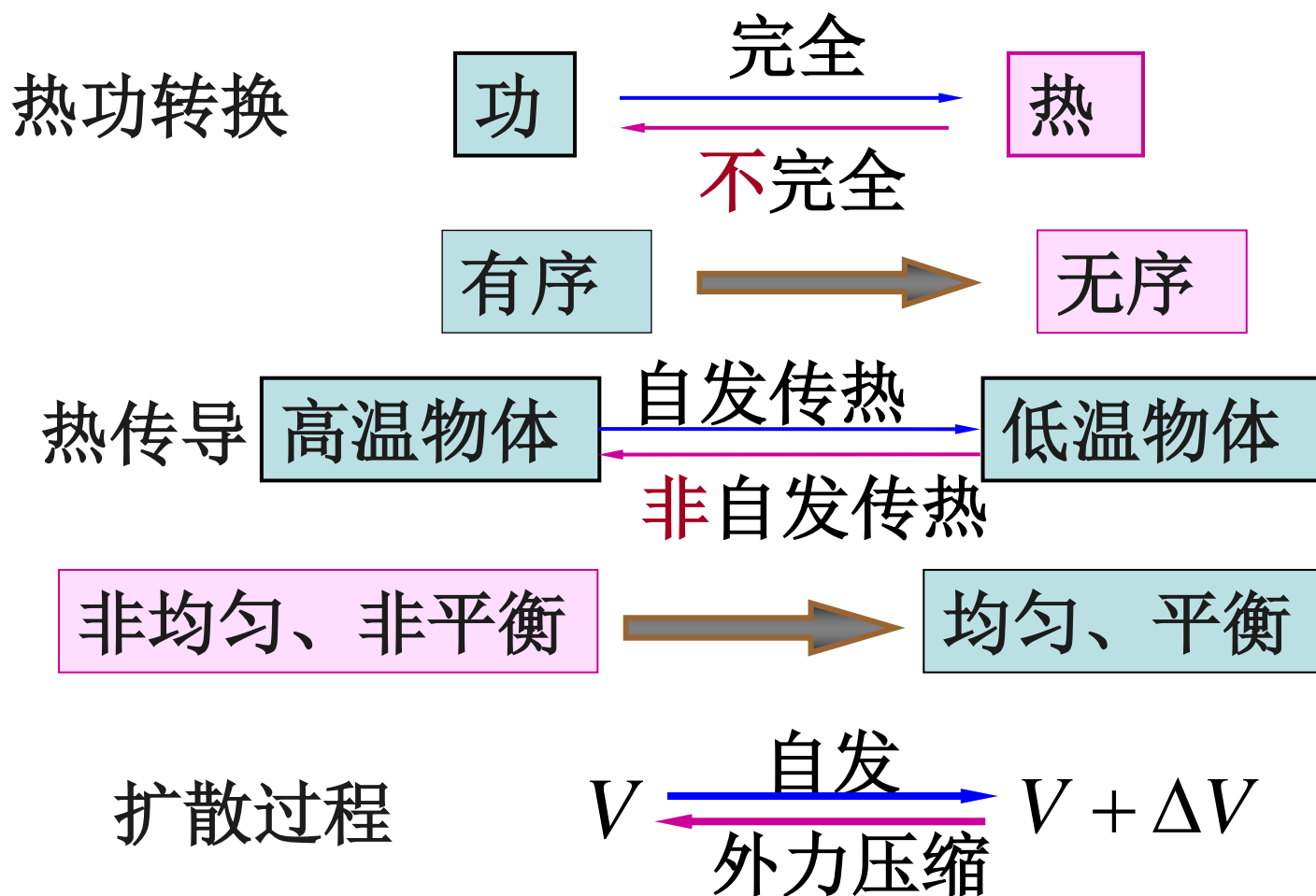
$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} \\ &= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

不可逆

13-8 热力学第二定律的统计意义

一 熵与无序度

热力学第二定律的**实质**：自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

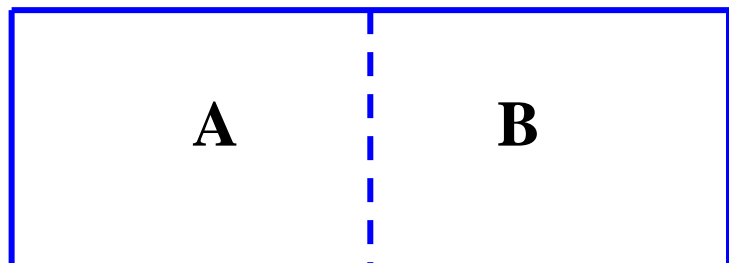


二 无序度和微观状态数

例：气体的绝热自由膨胀

N 个可分辨粒子在空间的分布问题

(中间隔板打开)



可能出现多种宏观状态

每个宏观状态对应一组微观状态数，
对于孤立系统，每个微观状态出现的
可能性是相同的

各宏观态中**平衡态**出现的**概率最大**

(其微观状态数最多)

$N=4$

		A	B	
1	a b c d			1
	a b c		d	4
	a b d		c	
	a c d		b	
	b c d		a	
6	a b		c d	6
	a c		b d	
	b c		a d	
	c d		a b	
	b d		a c	
	a d		b c	
4	d		a b c	4
	c		a b d	
	b		a c d	
	a		b c d	
			a b c d	1

➤ 一切自发过程的普遍规律

概率小的状态 \longrightarrow 概率大的状态

有序 \longrightarrow 无序

非均匀、非平衡 \longrightarrow 均匀、平衡

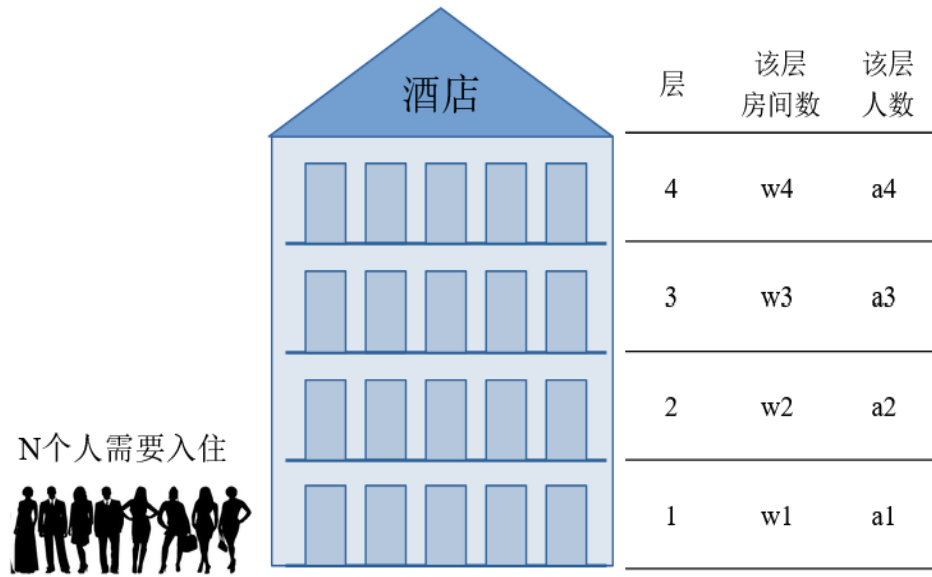
扩散过程 $V \xrightarrow{\text{自发}} V + \Delta V$
 $\xleftarrow{\text{外力压缩}}$

➤ 不可逆过程的本质

系统从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态进行的过程。

*微观状态数 Ω ：

求将 N 个粒子按 $N_1, N_2 \cdots N_i \cdots$ 分别放到能量为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_i \cdots$ 的各种量子态中去的可能占据的方式数 Ω 。



如何给外地来的游客分配酒店房间？假设一共有 N 个游客前来度假（心照不宣的假设：每个人都是不一样的、且可区分的）；同时，酒店共有 i 层，第 i 层有 g_i 个房间，并且每个房间都可以容纳任意多的人。

图 1：给外地来的游客分配酒店房间

(1) N_i 个经典粒子分布在 ε_i 能级的 g_i 个量子态上的占据方式为 $g_i^{N_i}$

(第 i 层 N_i 位游客分布在 g_i 个房间的分配方式)

(2) $N_1, N_2 \dots N_i \dots$ 个粒子分别占用能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i \dots$ 的 $g_1, g_2 \dots g_i \dots$ 个量子态的占据方式为 $\prod_i g_i^{N_i}$

(不区分游客，考虑所有层数的分配方式)

(3) N 个可区分粒子 (区分游客)，分为 $N_1, N_2 \dots N_i \dots$ 个粒子的组合方式为：

$$C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdot C_{N-N_1-N_2}^{N_3} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

$$\text{因而 } \Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$\Omega = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

*讨论

(1) 最概然分布 \rightarrow 求 Ω 具有极大值的分布 \rightarrow 玻尔兹曼能量分布

$$N_i = g_i e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}$$

(2) 统计所有粒子的总能量 \rightarrow 内能的微观统计表达式

$$E = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{配分函数: } Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

(3) 考虑外力作用下的能级变化 $\rightarrow p dV$ 的微观统计表达式

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

(4) 由 $dS = dQ/T \rightarrow$ 克劳修斯熵的微观统计表达式

$$S = Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k \ln \Omega$$

三 熵与热力学概率 玻耳兹曼关系式

熵

$$S = k \ln \Omega$$

$$S = k \ln W$$

$W(\Omega)$: 热力学概率（微观状态数）、无序度、混乱度；

(1) 熵的概念建立，使热力学第二定律得到统一的定量的表述。

(2) 熵是孤立系统的无序度的量度。（平衡态熵最大）（ W 愈大， S 愈高，系统无序度愈高）

$$S = k \ln W$$

$$S_1 = k \ln W_1$$

$$S_2 = k \ln W_2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

由热力学第二定律

$$\text{孤立系统} \quad \Delta S \geq 0 \quad \longrightarrow \quad W_2 \geq W_1$$

(等号适用于可逆过程)

孤立系统内发生的一切过程，总是由包括微观状态数目小的宏观状态向包括微观状态数目大的宏观状态进行。或由概率小的状态向概率大的状态进行。这就是热力学第二定律统计意义。

玻耳兹曼的墓碑

为了纪念玻耳兹曼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

$$S = k \ln W$$

这表示人们对玻耳兹曼的深深怀念和尊敬。

