

## 第二部分 热学

# 第11章 热力学第二定律

杨振 副教授

Email: [yangzh97@mail.sysu.edu.cn](mailto:yangzh97@mail.sysu.edu.cn)

中山大学中法核工程与技术学院

2019年6月

# 第11章 热力学第二定律

——决定实际过程是否能够发生以及沿什么方向进行的规律。

§11.1 自然过程的方向

§11.6 可逆过程

§11.2 不可逆性的相互依存

§11.7 克劳修斯熵公式

§11.3 热力学第二定律及其  
微观意义

§11.8 熵增加原理举例

§11.4 热力学概率与自然过  
程的方向

§11.9 温熵图

§11.5 玻尔兹曼熵公式与熵  
增加原理

§11.10 熵和能量退降

# 与上一章联系与区别

热力学第一定律要求：在一切热力学过程中，能量一定守恒。但是，满足能量守恒的过程是否一定都能实现？

实际自然宏观过程的进行有方向性，满足能量守恒的过程不一定都能进行。

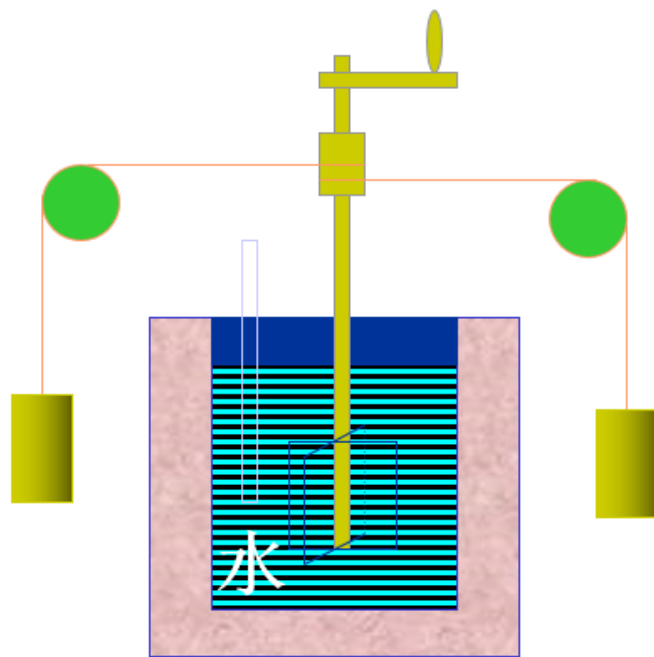
本章的热力学第二定律是关于自然过程的方向的规律，它决定实际过程是否能够发生以及沿什么方向进行。

# § 11.1 自然过程的方向

## 1. 功热转换

功→热：重物下落，功全部转变成热，并且不引起其它任何变化。该过程能“自动”发生。

热→功：水温自动降低，产生水流，推动叶片转动，提升重物，而不引起其它任何变化。尽管它并不违反热力学第一定律，但该过程不能自动发生。通过摩擦做功变热的过程是不可逆的，逆过程不能自动发生。



## 【思考】



理想气体能从单一热源吸热作等温膨胀，可把热全部转变成功。热 $\rightarrow$ 功是可逆的？

不可逆：因为引起了气体体积的膨胀。而气体不能自动压缩，逆过程不能自动发生。

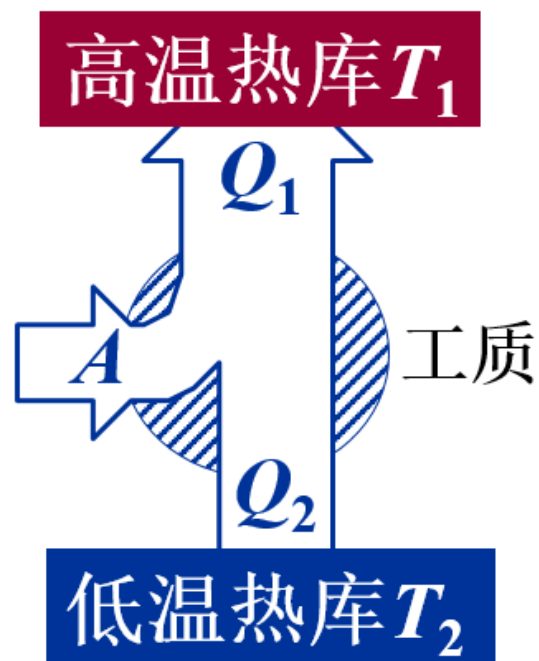
单一热源热机(第二类永动机)不能制成！

## 2. 热传导

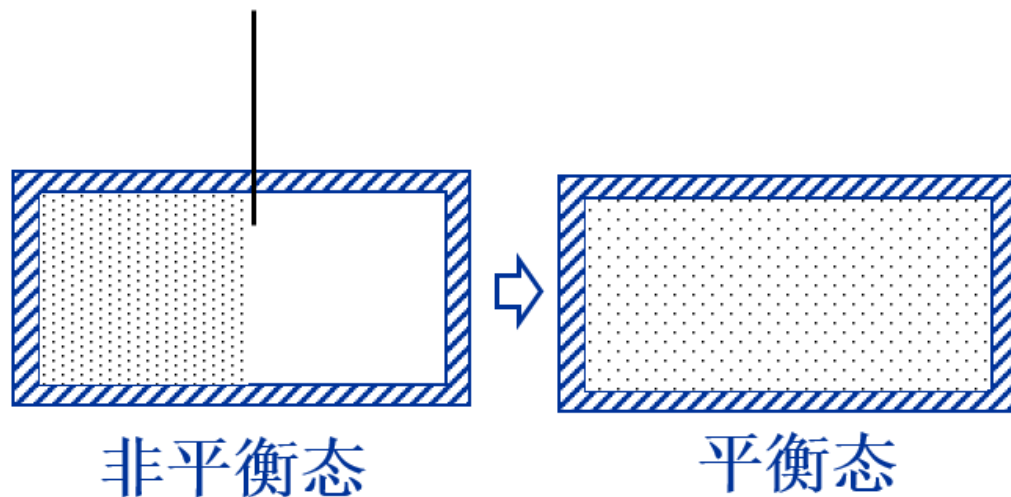
有限温差的两个物体相接触，热量总是自动由高温物体传向低温物体。相反过程不会自动发生。

当然，用致冷机可把热量由低温物体传向高温物体。但**外界必须对工质做功**，这引起了其它效果。

有限温差热传导不可逆！



### 3. 气体的绝热自由膨胀



非平衡态→平衡态：可以自动进行；

平衡态→非平衡态：不能自动进行，气体不能自动压缩。

气体向真空中绝热自由膨胀的过程是不可逆的！

总结：

实际宏观过程都涉及热功转换、热传导和非平衡态向平衡态的转化。所以，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

自发过程



## § 11.2 不可逆性相互依存

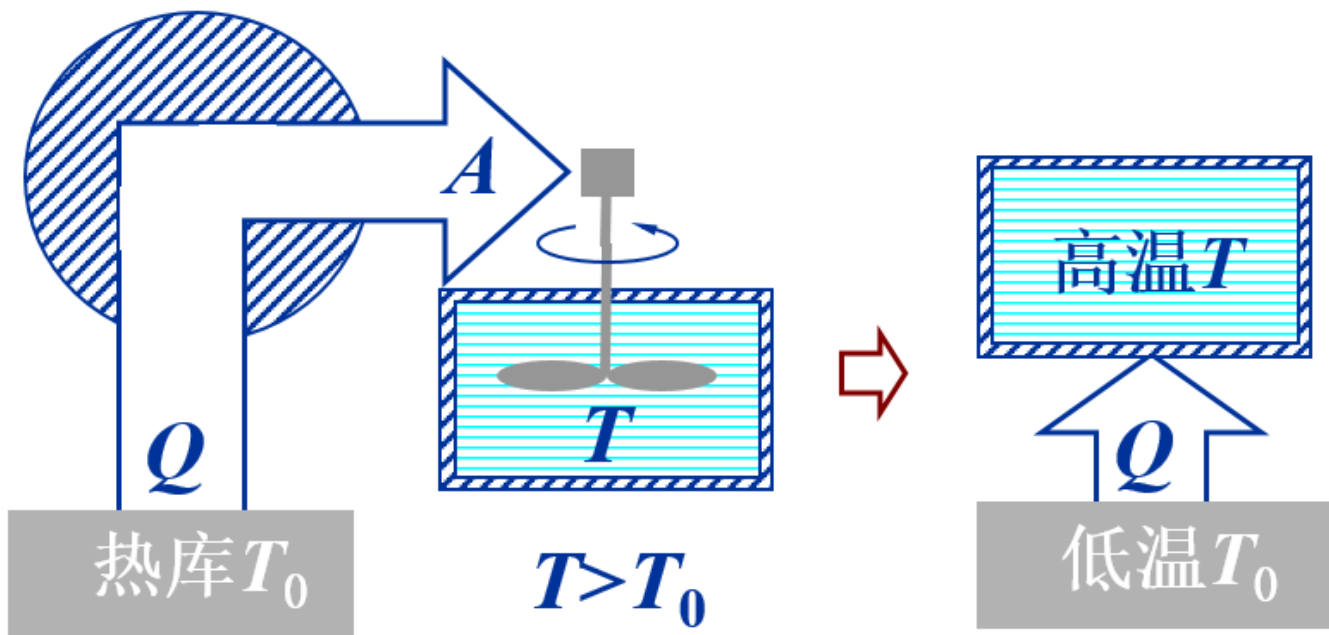
自然的宏观过程的不可逆性相互依存。一种实际过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性。反之，如果一种实际过程的不可逆性消失了，则其它实际过程的不可逆性也就随之消失了。

假定

功变热不可逆性消失



热由高温物体  
传向低温物体  
不可逆性消失



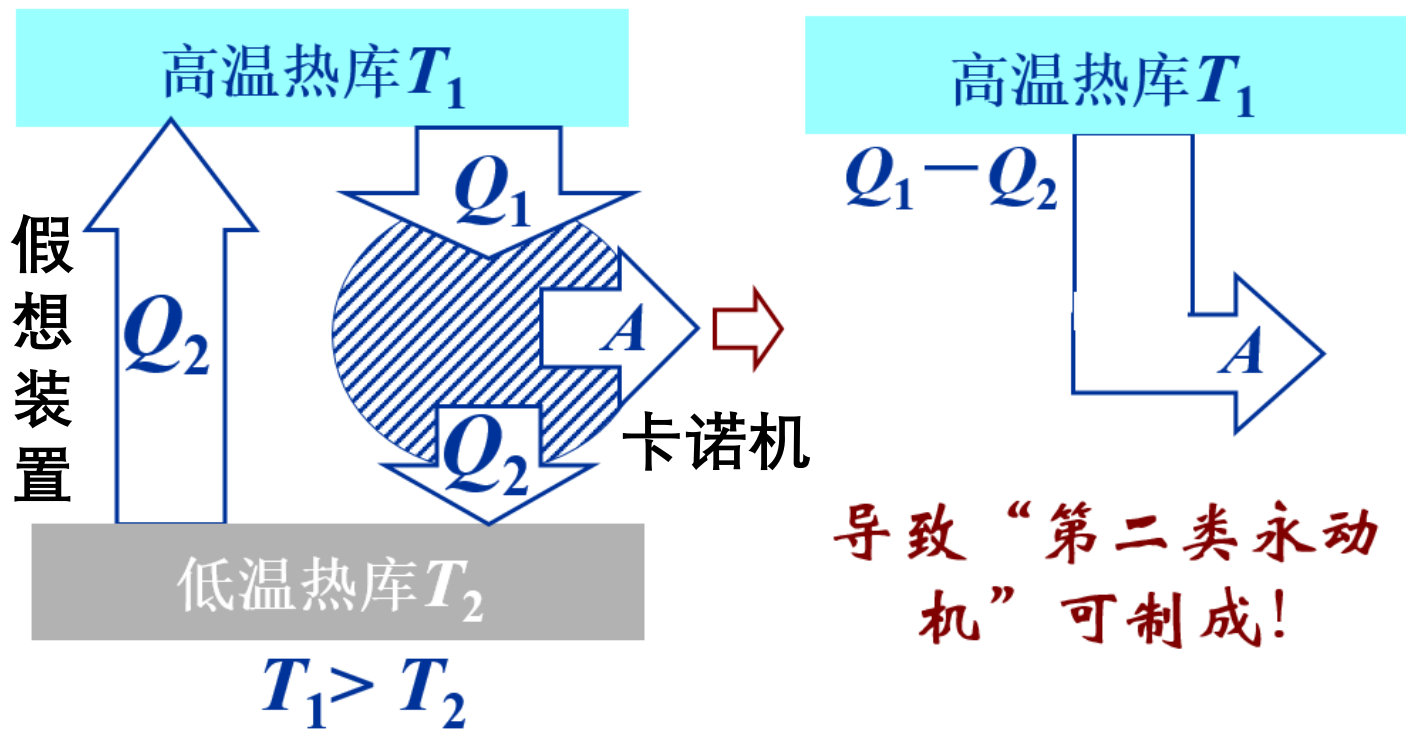
$$\Delta E = A = Q$$

假定

热由高温物体传  
向低温物体不可  
逆性消失



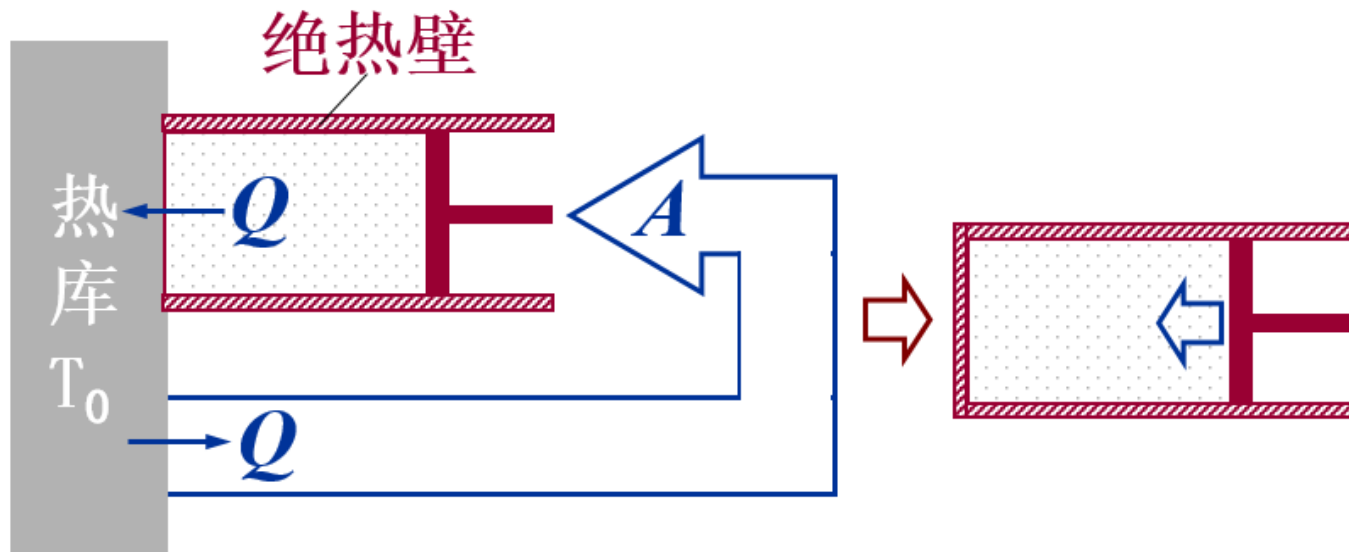
功变热不可逆性消失



气体可以自动压缩



功热转换方向性消失



**结论：**

- (1)各种自然过程的方向性具有共同的本质。
- (2)可选任一自然过程描述自然过程的方向性。

说明自然宏观过程进行的方向的规律叫做**热力学第二定律**。

## § 11.3 热力学第二定律及其微观意义

### 1. 定理的宏观表述

#### (1) 克劳修斯表述(1850)

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

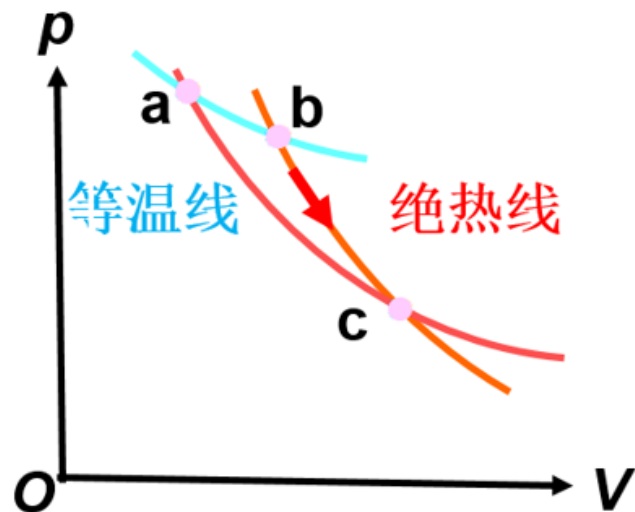
#### (2) 开尔文表述(1851)

不可能制造出这样一种循环工作的热机，只从一个热源吸收热量，使之全部变成有用的功，而不产生其他影响。

可以推导：**两条绝热线不能相交**(加上一条等温线就可以组成一个循环（闭合曲线）。这个循环只在等温过程从单一热源吸热,然后对外做功,显然违反了热力学第二定律)。**克氏和开氏两种表述等价。**

**例** 用热力学第二定律证明，在 $p$ - $V$ 图上两条绝热线不能相交。

**证** 利用反证法。设两条绝热线相交于 $c$ 点，在两条绝热线上寻找温度相同的两点 $a, b$ 。在 $a, b$ 之间

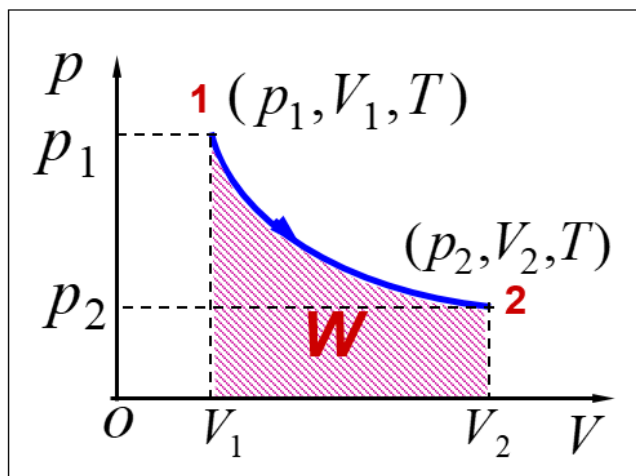


做一条等温线， $abca$ 构成一个循环过程，在此循环过程中，

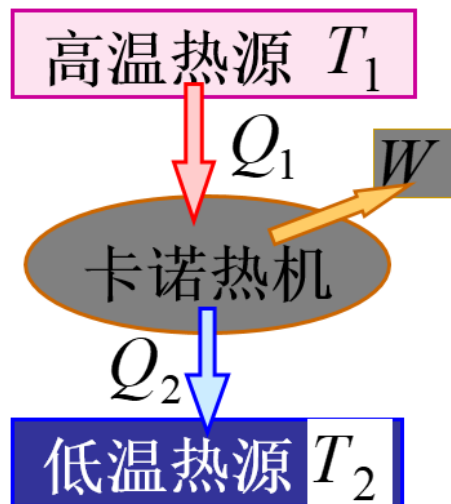
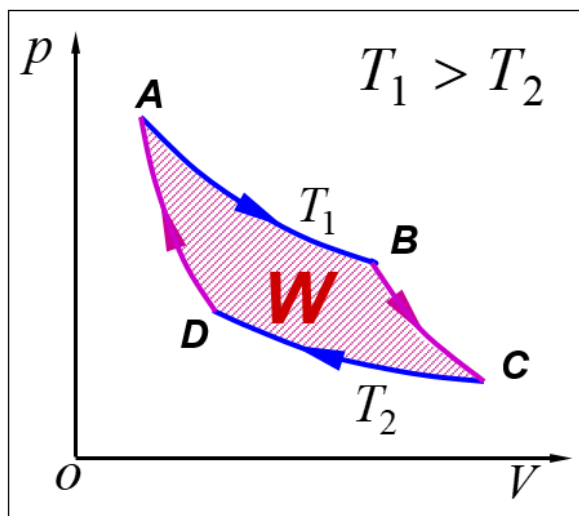
$$Q_{ab} = A$$

这就构成了从单一热源吸收热量的热机。这就违背了热力学第二定律的开尔文表述。因此两条绝热线不能相交。

同理， $p$ - $V$ 图上一条等温线和一条绝热线不能相交两次！



等温膨胀过程是从单一热源吸热做功，而~~不~~放出热量给其它物体，但它非循环过程。



卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化。

## 2. 热力学第二定律的微观意义(统计规律)

不可逆性的微观本质：一切自然过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行。

(1)功热转换：机械能(电能) → 内能

分子速度方向有序 更无序

(2)热传导：

分子平均动能的分布较有序 更无序

(3)气体自由膨胀 

位置的分布较有序 更无序



3. 热力学第二定律只适用于大量分子的体系，它是一条统计规律。



自动压缩

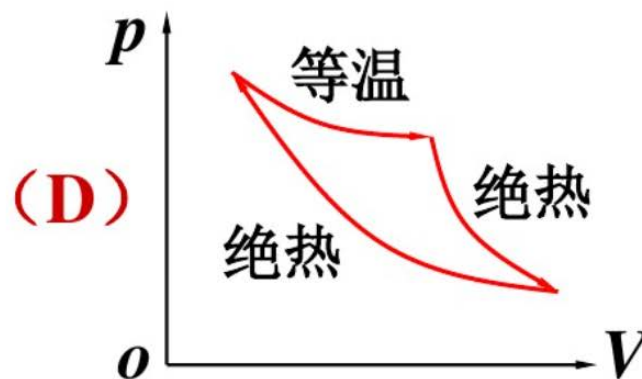
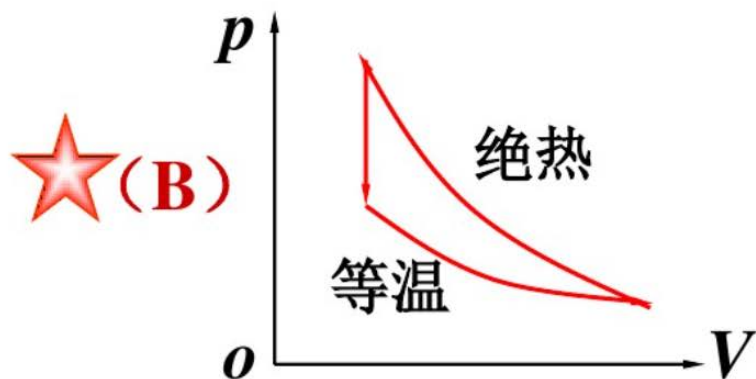
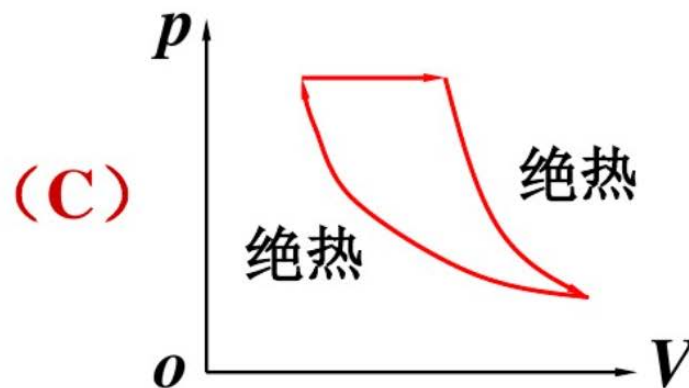
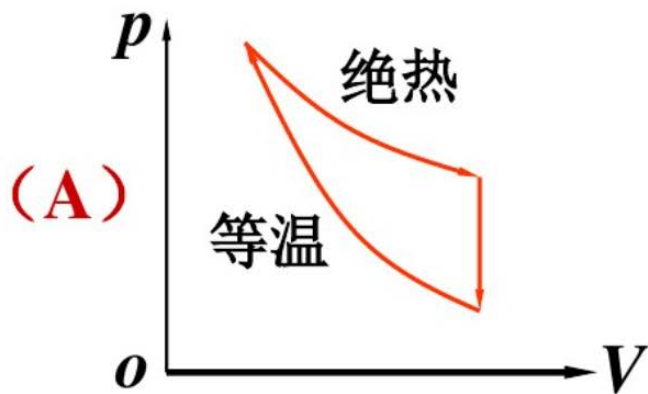
概率  $\frac{1}{16}$



自动压缩

概率  $\sim 0$

例 下列四个假想的循环过程，哪个可行？



## § 11.4 热力学概率与自然过程的方向

上一节我们说明了热力学第二定律的宏观表述和微观意义，下一步我们要如何利用数学形式把热力学第二定律写出来。

### 1. 微观状态和宏观状态

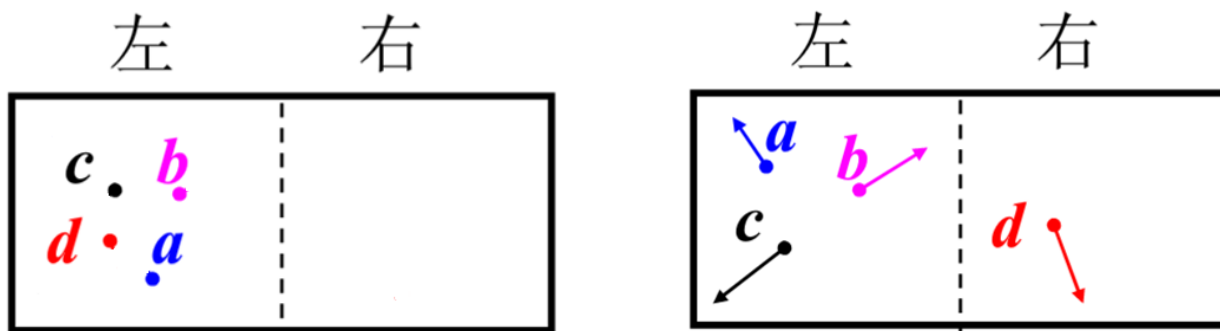
**宏观状态：**一个系统整体处于某一状态， $p, V, T, N \cdots$ 。

**微观状态：**一个系统中每个元素所处于的各种可能的状态。

**玻耳兹曼认为：**从微观上看，对于一个系统的状态的宏观描述是非常不完善的，系统的同一个宏观状态实际上可能对应于非常非常多的微观状态，而这些微观状态是粗略的宏观描述所不能加以区别的。

## 以气体自由膨胀中分子的位置分布为例——

设想有一长方形的容器，中间有一隔板把它分为左右两个相等的部分，左边有气体，右边为真空，我们可以讨论打开隔板后气体分子的位置和速度的分布。



微观状态——微观上可区分的每一种分布。

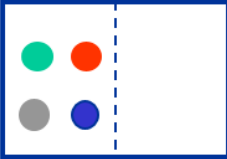
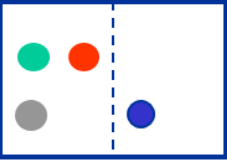
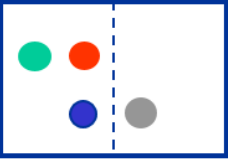
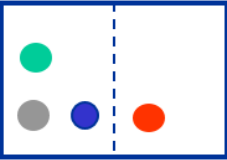
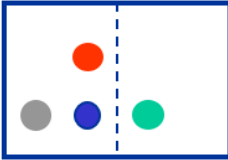
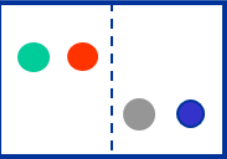
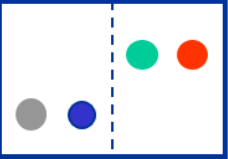
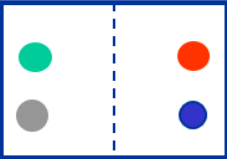
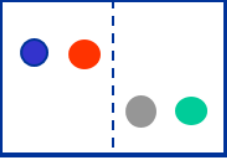


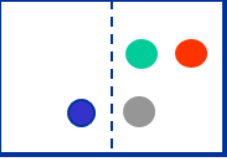
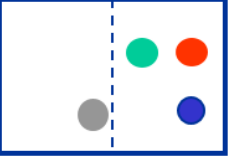
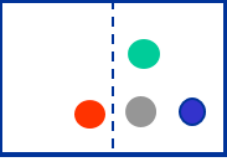

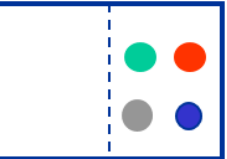
$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i; i = 1, 2, \dots, N)$$

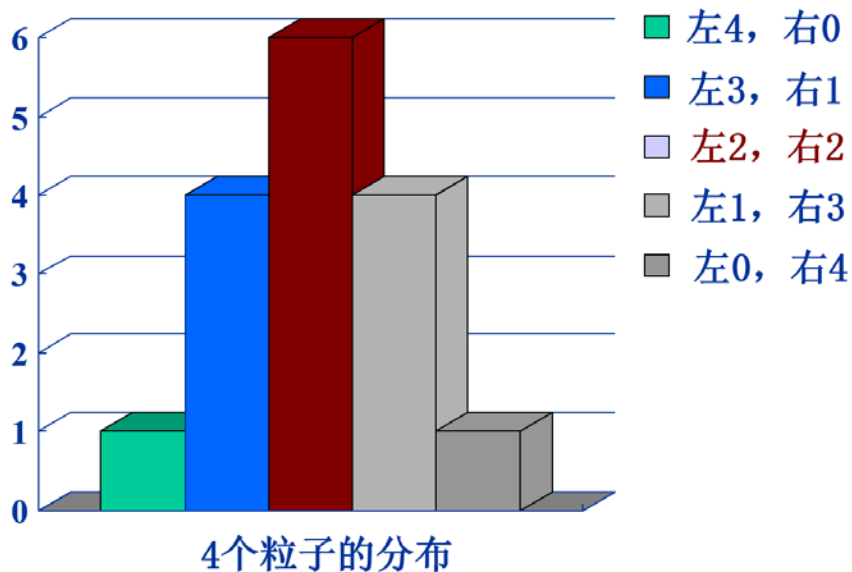
下面我们只考虑位置的分布。

微观状态(位置)

宏观状态

微观态数 $\Omega$

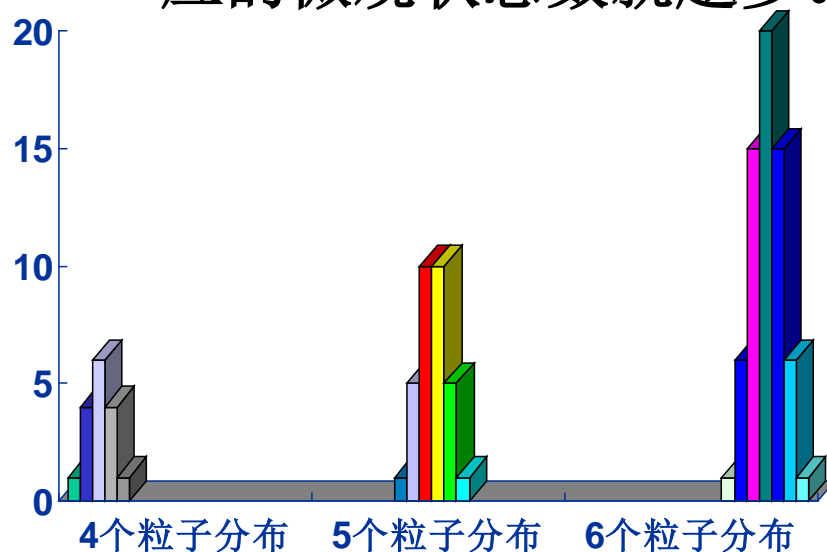
	左4, 右0		1
   	左3, 右1		4
  	左2, 右2		6
  			
   	左1, 右3		4
	左0, 右4		1

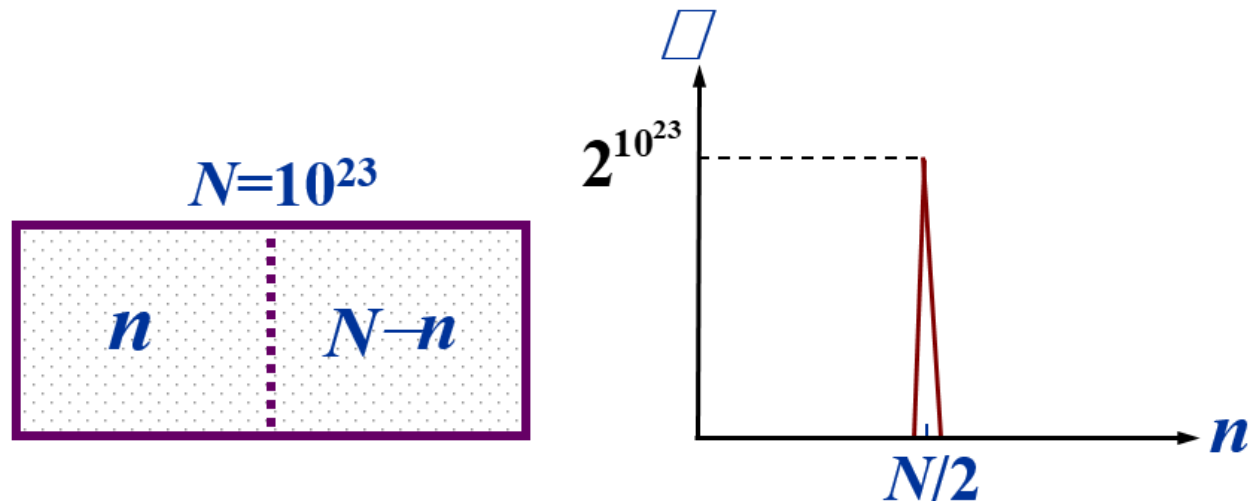


对于一个宏观状态，  
可以有許多微观状态与  
之对应。

系统内包含的分子数  
越多，和一个宏观状态对  
应的微观状态数就越多。

如果再加上以分子  
速度的不同作为区别微  
观状态的标志，则一个  
宏观状态对应的微观状  
态数会更多。





微观状态总数:  $\Omega_t = 2^N = 2^{10^{23}}$

左右分子数相等的微观态数:  $\Omega_{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$

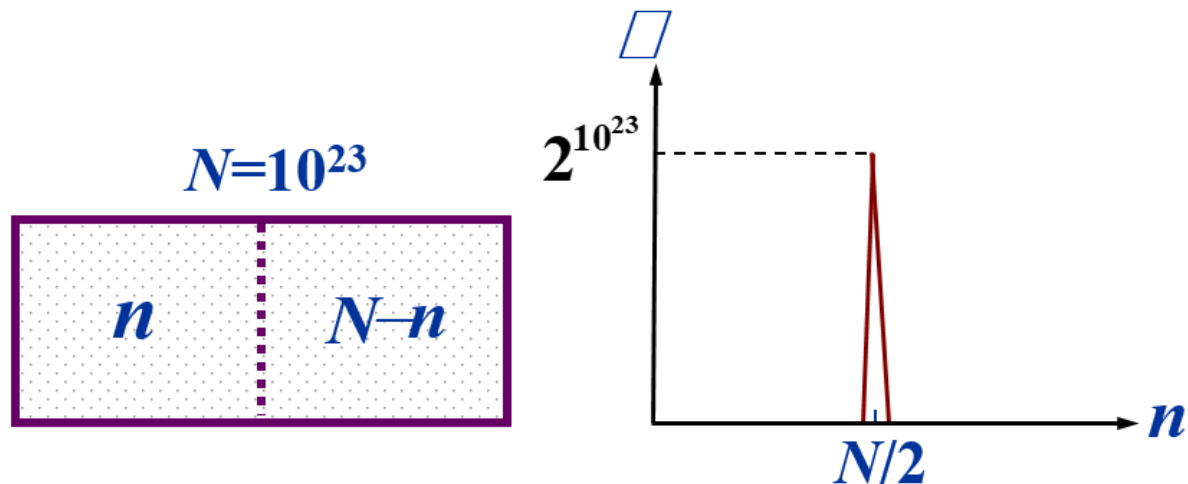
应用Stirling公式:

占总微观状态数的绝大比例!

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \gg 1)$$

可得

$$\boxed{\Omega_{N/2} \approx 2^N = 2^{10^{23}}} \quad \frac{\Omega_{N/2}}{\Omega_t} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1$$



## 2. 等概率原理——统计物理的一个基本假设

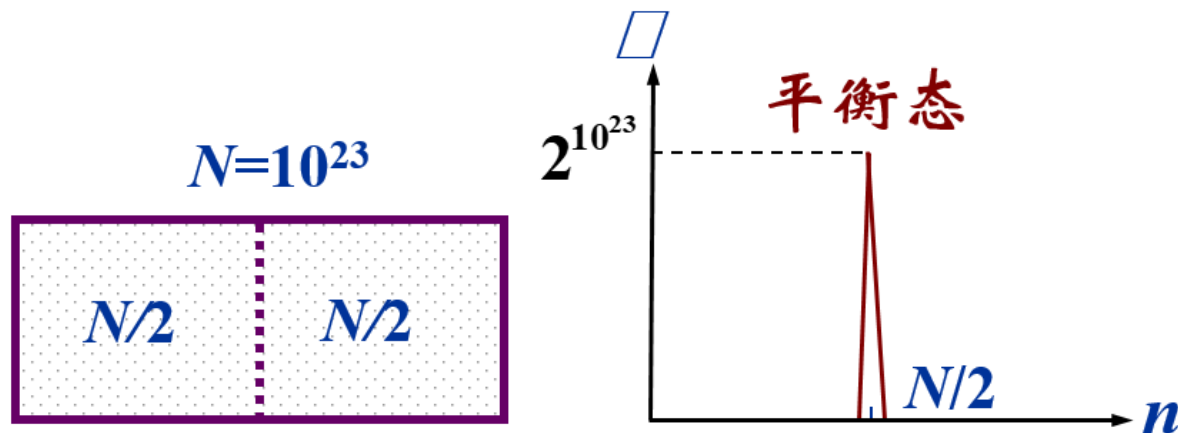
对孤立系，各个微观状态出现的概率相等。

——微观态数大的宏观态出现的概率大。

## 3. 热力学概率

任一宏观态所对应的微观态数称为该宏观态的**热力学概率** $\Omega$ 。——系统无序程度的量度





**平衡态**——热力学概率 $\Omega$  取最大值的宏观态。 **最概然态**  
宏观态的 $\Omega \uparrow \rightarrow$ 该宏观态出现的概率 $\uparrow$ 。

分子间的频繁碰撞，系统**自动**向热力学概率 $\Omega$ 增大的宏观状态过渡，最后达到 $\Omega$ 取最大值的平衡态。

**结论：** 尽管分子的微观动力学是可逆的，但热力学体系的实际宏观过程是不可逆的。

总结：

(1)一个孤立系统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的过渡。

——热力学第二定律的统计意义

(2)自然过程总是使分子运动向更加无序的方向进行。

(3)热力学概率 $\Omega$ 是分子运动无序性的一种量度。

## § 11.5 玻尔兹曼熵公式与熵增加原理

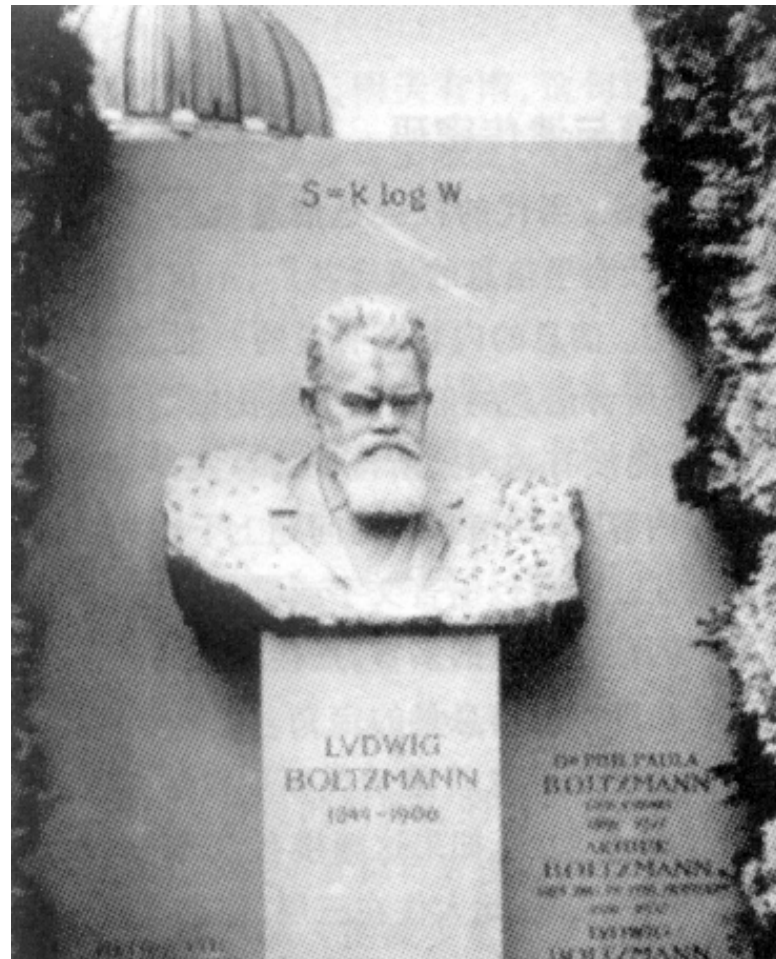
1877年，玻耳兹曼引入熵(Entropy)，表示系统无序性的大小。

$$S \propto \ln \Omega$$

1900年，普朗克引入系数 $k$ —玻耳兹曼常数，得到

$$S = k \ln \Omega$$

熵的量纲与 $k$ 相同，SI单位 J/K。



(1)熵和 $\Omega$ 一样，也是系统内分子热运动的无序性的一种量度。

(2)一个宏观状态  $\leftrightarrow$  一个 $\Omega$ 值  $\leftrightarrow$  一个 $S$  值。

熵是系统状态的函数。

(3)熵具有可加性

设 $\Omega_1$  和 $\Omega_2$ 分别表示两个子系统的热力学概率，整个系统的热力学概率为

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

整个系统的熵为

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

## 熵增加原理(热力学第二定律的另一种表述)

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，它是不可逆的。即

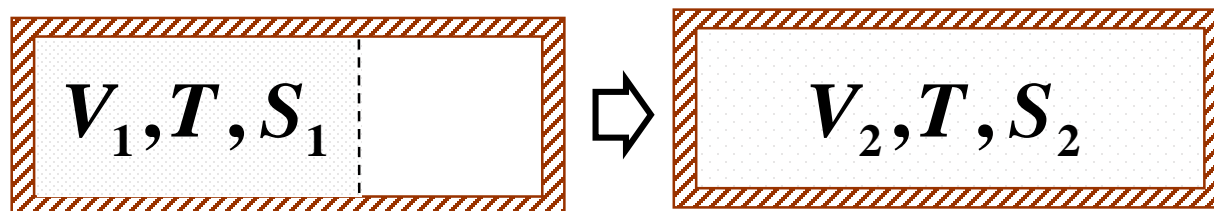
$$\Delta S > 0 \text{ (孤立系, 自然过程)}$$

反向过程，即孤立系熵减小的过程，并不是原则上不可能，而是概率非常非常小。

实际上，在平衡态时，系统的热力学概率或熵总是不停地进行着对于极大值或大或小的偏离。这种偏离叫做**涨落**。

**例** 计算理想气体绝热自由膨胀熵增，验证熵增加原理。

$\nu$  mol, 分子数:  $\nu N_A$ ,  $V_1 \rightarrow V_2$



$$\Omega_1 \propto V_1^{\nu N_A}$$

$$\Omega_2 \propto V_2^{\nu N_A}$$

初、末态 $T$ 相同，分子速度分布不变，只有位置分布改变。只按位置分布计算热力学概率。

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = k(\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) \\ &= k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \nu N_A k \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0\end{aligned}$$

**【理解】** 气体自由收缩不是不可能，而是实际上永远不会出现。

区别下面各种熵：

(1)热力学熵或克劳修斯熵(变)：  $dS = \frac{dQ}{T}$

(2)玻尔兹曼熵：  $S = k_B \ln \Omega$

(3)吉布斯熵：  $S_G = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$

(4)Shannon信源的信息熵：  $H(X) = -\sum_i P(a_i) \log_2 P(a_i)$

它代表信源输出后每个消息所提供的平均信息量，  
或者信源输出前的平均不确定度。

## § 11.6 可逆过程

### 1. 产生不可逆的原因

#### (1) 过程中发生耗散

如摩擦、电流使电阻发热、两种流体的混合等。

#### (2) 过程中包含非平衡态到平衡态的过渡。

如气体自由膨胀、有限温差热传导。

可逆过程实际上是排除了那些不可逆因素的理想过程。

有些过程，可以忽略不可逆因素而当成可逆过程处理，这样可以简化处理过程而得到足够近似的结果。



## 2. 可逆过程

系统从一个状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原，即系统回到原来的状态，同时消除了系统对外界引起的一切影响，则原来的过程称为**可逆过程**。

反之，如果用任何方法都不能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为**不可逆过程**。

只有理想的无耗散的准静态过程，才是可逆过程。非准静态过程是不可逆过程。

实际热力学过程既不可能完全无耗散，又不可能是完全的准静态过程。

讨论：自然过程(实际过程)没有绝对的可逆性过程。

(1) 自然界中一切自发过程都是不可逆过程；自然界中与热现象有关的一切实际宏观过程，如热传导、气体的自由膨胀、扩散等都是不可逆过程。

(2) 不平衡和耗散等因素的存在，是导致过程不可逆的原因，只有当过程中的每一步，系统都无限接近平衡态，而且没有摩擦等耗散因素时，过程才是可逆的。

(3) 不可逆过程并不是不能在反方向进行的过程，而是当逆过程完成后，对外界的影响不能消除。

(4) 在一定的条件和要求下，可以把可逆过程当作实际过程的近似和简化。

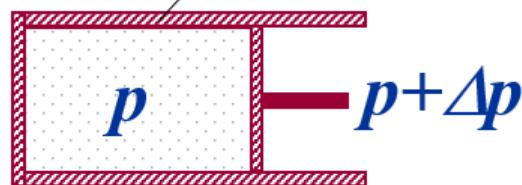
(5) 还应强调指出，实际过程的不可逆性是针对由大量微观粒子组成的热力学系统而言的。单个或少量粒子的力学过程都是可逆的。这表明，当研究对象由少量粒子换成大量粒子构成的群体时，物理规律的性质和特征发生了深刻的质的变化。

(6) 准静态过程进行时可能发生能量耗散，不一定是可逆过程。可逆过程是想象中的或数学上热力学过程，是现实热力学过程的理想模型。

可逆过程例子：

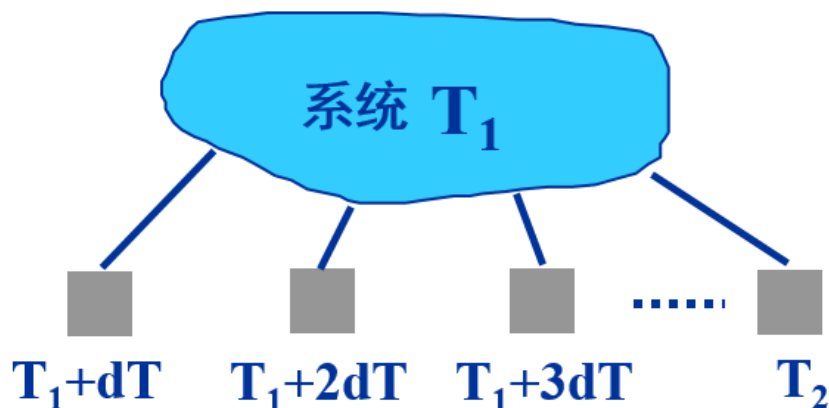
①气体无摩擦、  
准静态压缩。

绝热壁 无摩擦



压强差保持无限小

②准静态传热



温差无限小  
“等温”传热

③卡诺循环——准静态过程进行。

工质和热库——等温传热；

工质做功全部为有用功——无摩擦。

可逆过程并不是不对环境造成影响，而是当相反方向进行后，系统复原，且环境也复原。

### 3. 孤立系进行可逆过程时熵不变

$$\Delta S = 0 \quad (\text{孤立系, 可逆过程})$$

在可逆过程中, 系统总处于平衡态,  $\Omega$ 为最大值;

孤立系不受外界干扰,  $\Omega$ 值不变。

孤立系统**熵增加原理**:  $\Delta S \geq 0$  (孤立系, 可逆过程)

熵增原理是一条与能量守恒有同等地位的物理学原理。当考虑的系统为开放或封闭时, 总熵(包含系统熵和外界熵)需随时间增加。

$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{外界}} \geq 0$$

## 4.卡诺定理

在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工质种类无关。

如果过程是不可逆的，例如有能量的耗散，输出的有用功减少。因此，在各具有一定温度的两个恒温热库之间工作的一切不可逆热机和可逆热机相比，前者的效率不可能大于后者的效率，实际上是较小。

参见课本例11.1。

后面会用温熵图证明。

自发过程  $\xrightleftharpoons[\text{No}]{\text{Yes}}$  不可逆过程

自发过程  $\xrightleftharpoons[\text{No}]{\text{Yes}}$  熵增加过程

## 例 判断题

① 自然界发生的过程一定是不可逆过程。  
✓

② 不可逆过程一定是自发过程。绝热压缩不可逆过程不是自发过程。  
✗

③ 熵增加的过程一定是自发过程。理想气体等温可逆膨胀  $\Delta S > 0$ 。  
✗

④ 为了计算绝热不可逆过程的熵变，可以在始末态之间设计一条绝热可逆途径来计算。两条绝热线不能相交！  
✗

⑤ 在任意一可逆过程中  $\Delta S = 0$ ，不可逆过程中  $\Delta S > 0$ 。  
✗

孤立系统  
才成立！

⑥ 平衡态熵最大。孤立系统才成立！  
✗

⑦ 由于系统经循环过程后回到初态， $\Delta S = 0$ ，所以一定是一个可逆循环。环境的熵变也要考虑进去！  
✗

不可逆循环过程，体系的熵变为零，但外界的熵变大于零，

## § 11.7 克劳修斯熵公式(宏观)

### 1. 克劳修斯不等式

对体系所经历的任意循环过程，热温比的积分满足

$$\oint_{(\text{任意循环})} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

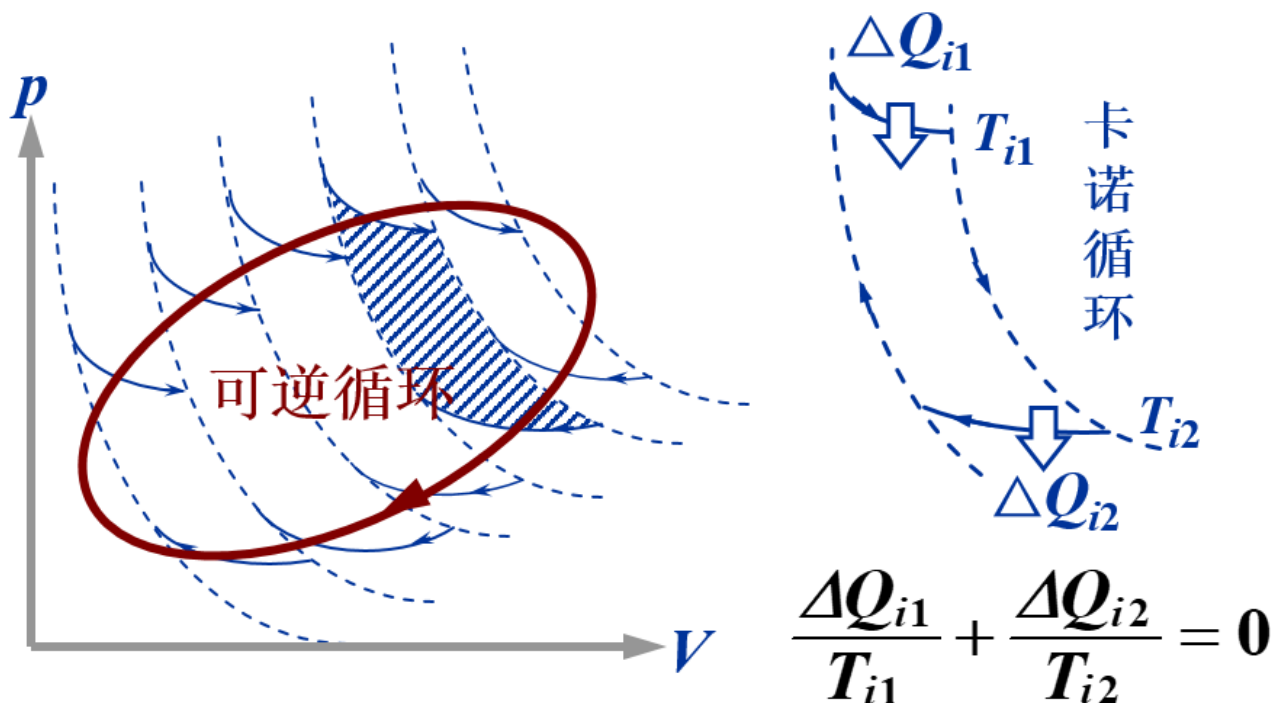
其中“=”对应于可逆循环；“<”为不可逆循环。 $\mathrm{d}Q$ 为系统从温度为 $T$ 的热库吸收的热量。

例如，两热库循环过程热温比之和： $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

“=”卡诺循环；“<”不可逆循环。



克劳修斯等式的证明：任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成。



$$\oint_{(\text{可逆循环})} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} \right) = 0$$

## 对克劳修斯不等式的解释：

与可逆循环情况类比，不可逆循环可由一系列两热库不可逆循环“构成”。

$$\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} < 0$$

积分可得

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

(不可逆循环)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \text{可定义状态函数“熵”}$$

(可逆循环)

## 2. 克劳修斯熵公式

当体系由平衡态1经历任意过程变化到平衡态2，体系熵的增量为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad (R)$$

$\mathrm{d}Q$ ——体系从温度为 $T$ 的热库吸收的热量，积分沿连接态1和态2的任意可逆过程进行。

## 熵是态函数

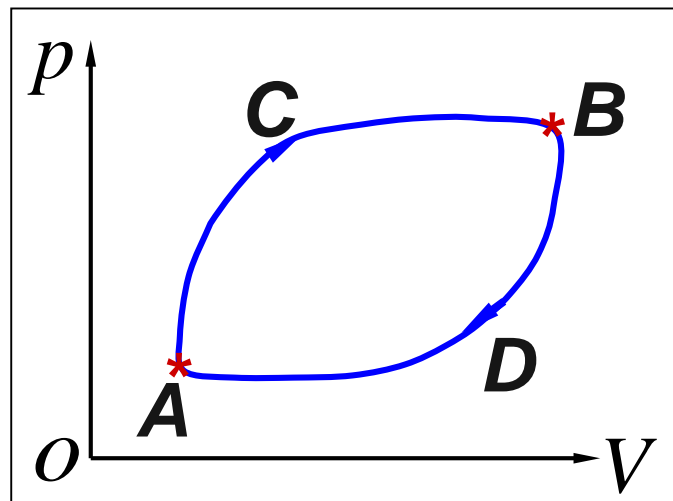
ACBDA是可逆循环

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

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

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

$$\boxed{\text{可逆过程}} \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$



在可逆过程中，系统从状态A改变到状态B，其热温比的积分只决定于始末状态，而与过程无关. 据此可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称**熵**.

**注意：**

**(1) $\Delta S$ 只是状态1和2的函数，与连接态1和态2的过程无关。**

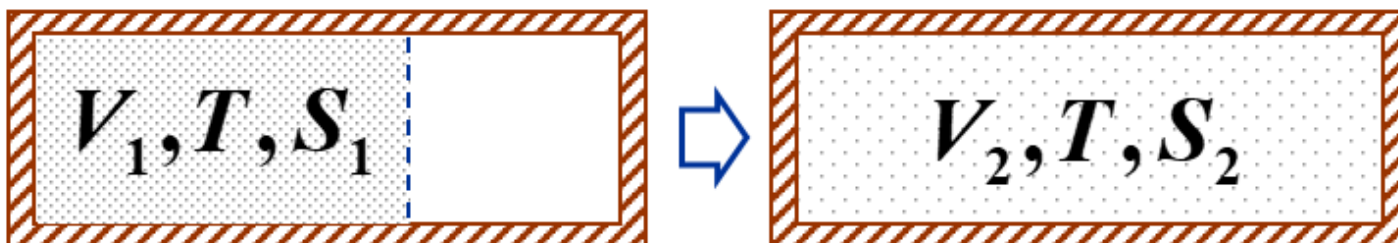
**实际过程可以是可逆过程，也可是不可逆过程。**

**(2)但计算 $\Delta S$ 时，积分一定要沿连接态1和态2的任意的可逆过程进行！如果原过程不可逆，为计算 $\Delta S$ 必须设计一个假想的可逆过程。**

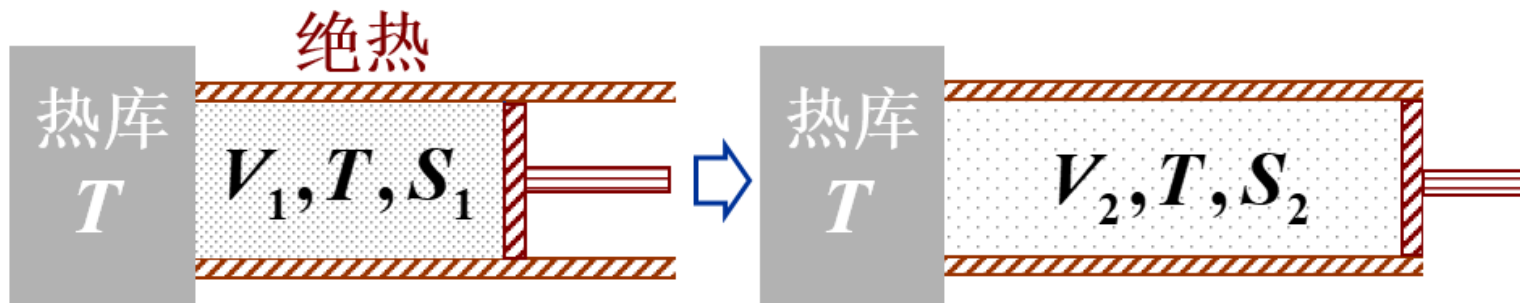
**(3)当系统分为几个部分时，各部分的熵变之和等于系统的熵变。**

### 3. 克劳修斯熵和玻尔兹曼熵等价

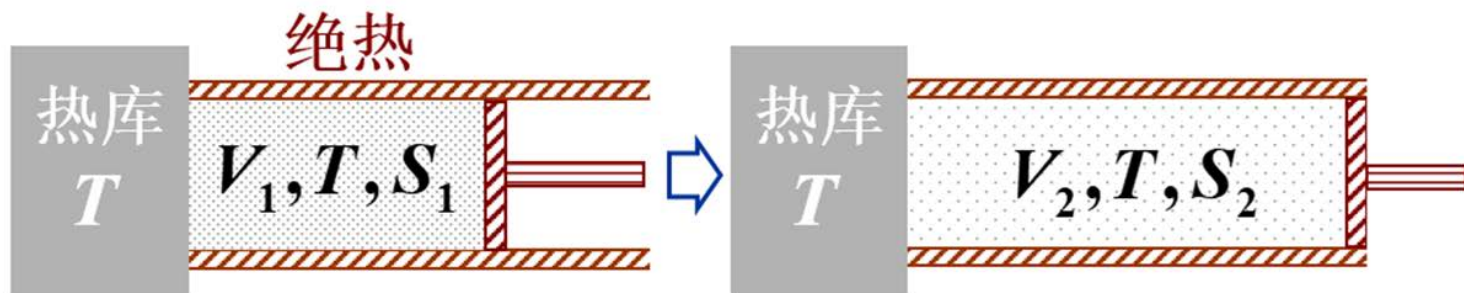
**例** 计算理想气体绝热自由膨胀的克劳修斯熵增



**解：** 设计可逆过程——无摩擦准静态等温膨胀。



计算克劳修斯熵增：
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(R)}^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$



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

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V, p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$\Delta S = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

与玻尔兹曼熵相同。

## 4. 熵增加原理

### (1) 过程方向性的判据

不满足下式的过程一定不会发生

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad (\text{任意过程, 可逆或不可逆})$$

“=”：可逆过程(熵的定义)；“>”：不可逆过程。

如何证明？只需对不可逆过程证明。



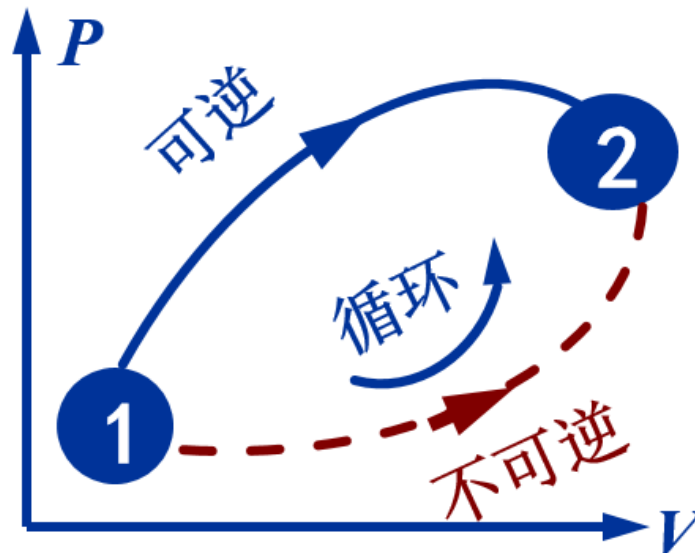
**证明：** 对不可逆过程

克劳修斯不等式：

$$\int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{(\text{不可逆})} - \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{(\text{可逆})} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{(\text{不可逆})} - \Delta S < 0$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{(\text{不可逆})} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{(\text{过程})} \quad (\text{任意准静态过程, 可逆或不可逆})$$



## (2)过程方向性的判据→熵增加原理

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

(过程)

对于孤立体系， $\delta Q=0$ ，则有熵增加原理：

$$\Delta S \geq 0 \text{ (孤立系, 自然过程)}$$

这和由玻尔兹曼熵得到的结果相同。等于零对应于可逆绝热过程——**等熵过程**。

## 5. 热力学基本方程

任意系统的熵变公式(设计无限小的可逆过程)

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

结合热力学第一和第二定律，得

$$TdS = dE + dA$$

只有体积做功时

$$TdS = dE + pdV$$

由热力学基本方程可以求熵。

## 6. 熵的计算

(1) 用热力学基本方程求熵:  $TdS=dE+pdV$

**例** 求 $\nu$ 摩尔理想气体由 $(T_1, V_1)$ 到态 $(T_2, V_2)$ 的熵增。 **(例11.4)**

$$dS = \frac{dE}{T} + p \frac{dV}{T} = \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$
$$\Delta S = \int_1^2 dS = \nu C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$\nu$ 摩尔理想气体 $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ 熵增为

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

对自由膨胀, 温度保持常数, 熵增为

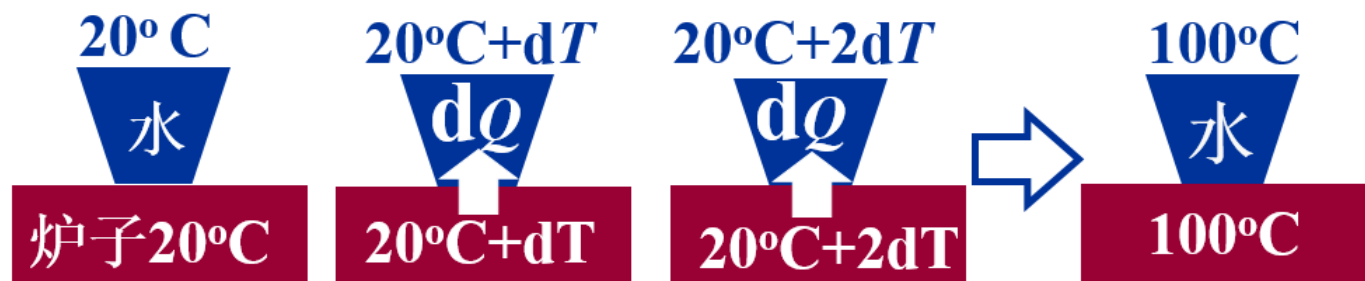
$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2)设计一个连接给定始、末态的假想可逆过程(原则是计算方便), 积分计算熵增。

不可逆过程, 设计一个连接始末状态的  
可逆过程算熵变。

**例** 1kg的20°C水用100°C的炉子加热到100°C, 求 $\Delta S_{\text{水}}$ 和 $\Delta S_{\text{炉子}}$ 。

水的比热 $c = 4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 。 (例11.3)



$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{水}} &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c \cdot m \, dT}{T} = c \cdot m \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \\ &= 1.0 \times 10^3 \text{ J/K} > 0\end{aligned}$$

温度升高(分子混乱程度增加)→熵增加

设计一个等温放热过程来求熵变。

(2)计算 $\Delta S_{\text{炉子}}$ ，炉子是热库，温度是常数。

$$\Delta S_{\text{炉子}} = \frac{\Delta Q}{T_2} = \frac{-Cm(T_2 - T_1)}{T_2} = -900 \text{ J/K} < 0$$

(3)(水 + 炉子)作为孤立系统的熵增

$$\Delta S = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{炉}} = 1000 - 900 = 100 \text{ J/K} > 0$$

孤立体系内发生的任意过程熵不减少。

3.选定参考点可计算熵值，一般选0°C纯水的熵为零。

## § 11.8 熵增加原理举例

### 1. 功热转换

瀑布  $h = 75 \text{ m}$ ,  $V = 900 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $T_{\text{环}} = 300\text{K}$ 。求单位时间内瀑布和环境构成的孤立体系的熵增。 (习题11.6)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

$$\Delta S_{\text{水}} = 0 \quad (\text{机械运动熵不变})$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{吸}}}{T_{\text{环境}}} = \frac{\rho V g h}{T_{\text{环境}}} = 2.2 \times 10^6 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{s})$$

$$\Delta S = 2.2 \times 10^6 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{s}) > 0$$

## 2. 有限温差热传导



$$\Delta S = \Delta S_{\text{高}} + \Delta S_{\text{低}} = -\frac{\Delta Q}{T_{\text{高}}} + \frac{\Delta Q}{T_{\text{低}}} = \Delta Q \left( \frac{1}{T_{\text{低}}} - \frac{1}{T_{\text{高}}} \right) > 0$$

## 3. 绝热自由膨胀( $V_1 \rightarrow V_2, T_1 = T_2$ )

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

## 4. 可逆绝热过程是等熵过程。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0$$



**例** 计算不同温度液体混合后的熵变。质量为0.30kg、温度为90°C的水，与质量为0.70kg、温度为20°C的水混合后，最后达到平衡态。试求水的熵变。设整个系统与外界间无能量传递。混合是不可逆的等压过程，水的等压比热容  $c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J/(kg.K)}$ 。

**解** 高温水和低温水的水温为

$$T_1 = 273 + 90 = 363\text{K}, T_2 = 273 + 20 = 293\text{K}$$

设水混合后达到平衡态时的水温为  $T'$ ，由能量守恒可知，高温水放出的热量等于低温水吸收的热量

$$\frac{0.30}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (M_{\text{H}_2\text{O}} c_p) (T_1 - T') = \frac{0.70}{M_{\text{H}_2\text{O}}} (M_{\text{H}_2\text{O}} c_p) (T' - T_2) \Rightarrow T' = 314\text{K}$$

高温水由于温度降低产生的熵变

$$\Delta S_1 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182 \text{ J/K}$$

低温水由于温度升高产生的熵变

$$\Delta S_2 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_2 c_p \int_{T_2}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203 \text{ J/K}$$

混合过程的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21 \text{ J/K}$$

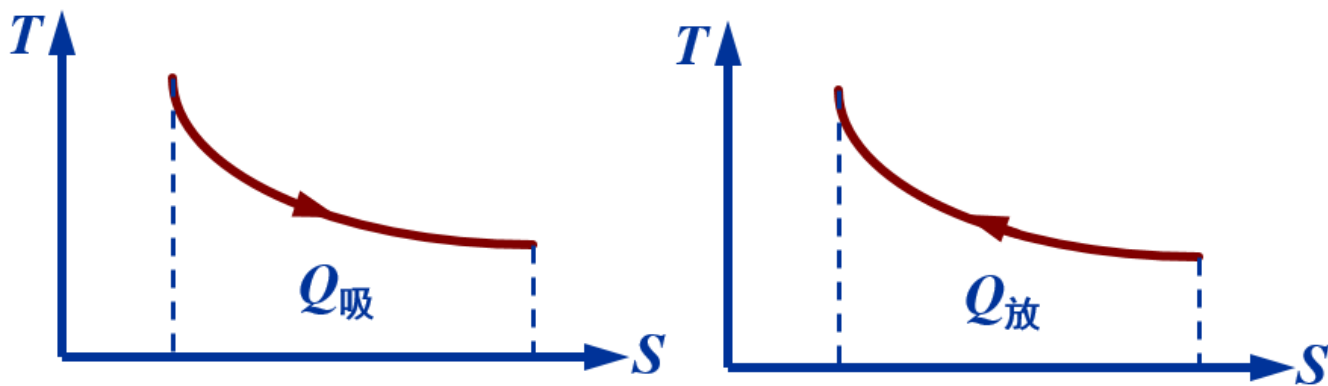
显然，高低温水的混合过程是不可逆的。孤立系统中不可逆过程熵是增加的。

## § 11.9 温熵图

对可逆过程：

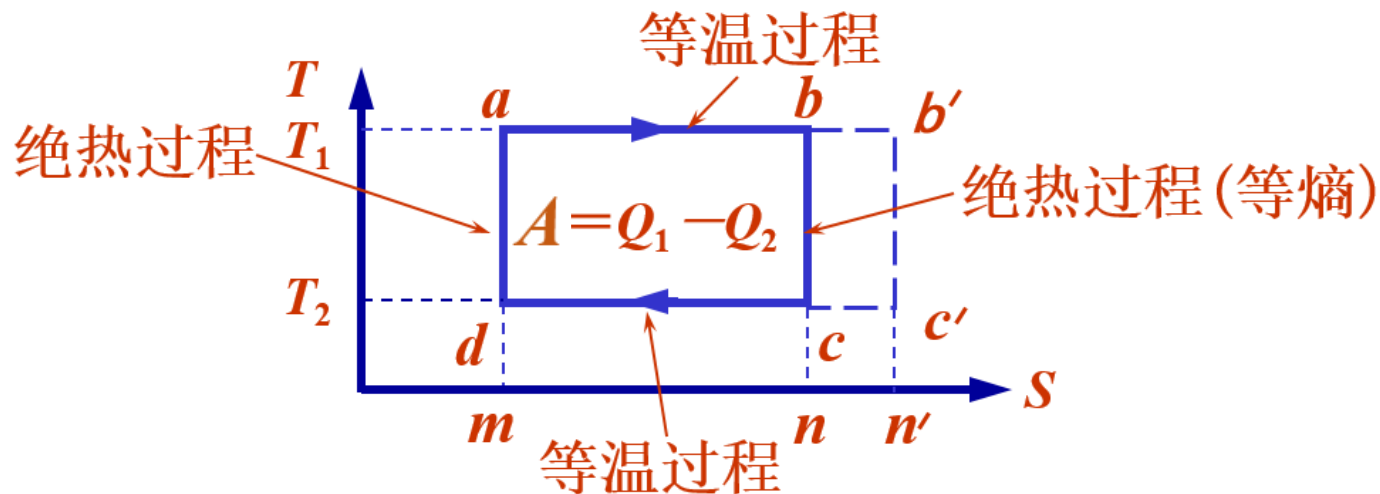
$$dS = \frac{dQ}{T}, Q_{\text{吸}} = \int T dS$$

温熵图( $T$ - $S$ 图)



$T$ - $S$ 曲线下的面积为吸(放)的热。

用温熵图证明：在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工质种类无关。



卡诺循环(任意工质)温熵图

对任意工质，只要高低温热源温度相同，则


$$\eta_c = \frac{abcd \text{ 面积}}{abnma \text{ 面积}} = \frac{ab'c'da \text{ 面积}}{ab'n'ma \text{ 面积}} = \dots = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

若循环过程由损耗→做功减少，则有

$$\eta < \eta_c$$

**例** 设1 mol理想气体，从同一初始平衡态出发，进行可逆的等压或等体过程。在温熵图中，对于相同的温度，则

(A)等压过程曲线的斜率小于等体过程曲线的斜率。

 (B)等压过程曲线的斜率小于等体过程曲线的斜率。

(C)两种过程曲线的斜率相等。

(D)两种过程曲线的斜率孰大孰小取决于温度的值。

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dT}{dS} \right)_x &= \left( \frac{dT}{dQ/T} \right)_x = \frac{T}{C_x} > 0, x = p, V \\ C_p &> C_V \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left( \frac{dT}{dS} \right)_p < \left( \frac{dT}{dS} \right)_V$$

## § 11.10 熵和能量的退降

(1) **不可逆过程**的一个后果：使一定的能量从能做功的形式变为不能做功的形式，即能量“退降”了。退降的能量为

$$E_d = T_0 \Delta S$$

其中  $T_0$ ——最冷热源的温度； $\Delta S$  — 不可逆过程引起的熵的增量。

能量虽然守恒

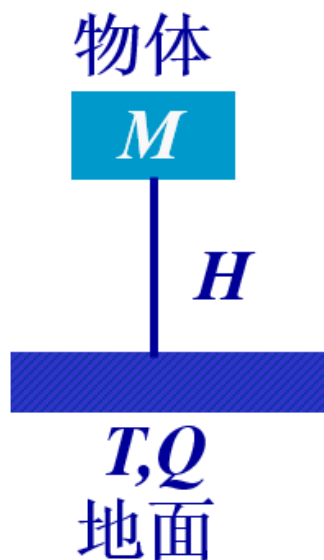
(2) 自然过程的不可逆性 → **熵增加** → 自然界中越来越多的能量不能用来做功了！ **熵的增加是能量退降的量度。**

(3) 热寂说？

(4)对“热寂说”的批评：宇宙无限大、万有引力→自然界不是孤立体系→熵增原理不成立！

(5)能量退降的例子。

①(功热转换)能量 $E=mgH$  → 恒温热源( $T$ )的热量 $Q(=E)$ , 熵变 $\Delta S = Q/T = E/T$ 。利用冷源 $T_0$ 卡诺热机,  $Q$  转变的最多功



$$A_{max} = E \left( 1 - T_0 / T \right)$$

退降的能量

$$E_d = E - A_{max} = T_0 E / T = T_0 \Delta S$$

## ②有限温差热传导

$$\Delta S = \Delta Q \left( \frac{1}{T_{\text{低}}} - \frac{1}{T_{\text{高}}} \right)$$

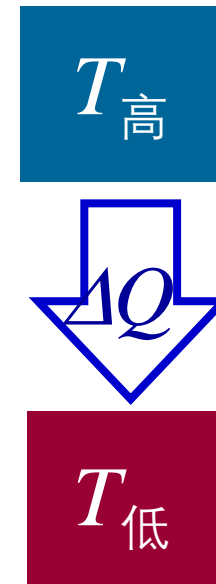
$\Delta Q$ 在 $T_{\text{高}}$ 物体内能可转变的能量

$$W_{\text{高}} = \Delta Q (1 - T_0/T_{\text{高}})$$

$\Delta Q$ 在 $T_{\text{低}}$ 物体内能可转变的能量

$$W_{\text{低}} = \Delta Q (1 - T_0/T_{\text{低}})$$

**退降的能量：**  $E_d = W_{\text{高}} - W_{\text{低}} = T_0 \Delta S$





### ③理想气体绝热自由膨胀

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

膨胀前的气体与热源 $T$ 接触做等温膨胀 $V_1 \rightarrow V_2$ ，可把热源内能 $Q$ 变为功 $W$ ：

$$W = Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

膨胀后的气体不能用来上一方式把热源内能转变成功，则只能用卡诺热机把 $Q$ 转变成

$$W' = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

由于气体 $V_1 \rightarrow V_2$ 绝热自由膨胀而退降的能量：

$$E_d = W - W' = Q \frac{T_0}{T} = \nu RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = T_0 \Delta S$$

# 第12次作业

习题作业：

11.1 11.7 11.8 11.9 11.10

(不用交上来)