20-1 熵 2021年6月3日17点48分

什么是物理?

时间有方向，我们衰老的方向。 我们习惯于许多单向过程——也就是说，过程只能以特定的顺序（正确的方式）发生，而绝不会以相反的顺序（错误的方式）发生。 鸡蛋掉在地板上，披萨烤好，汽车驶入灯柱，巨浪侵蚀沙滩——这些单向过程是不可逆的，这意味着它们不能仅通过它们的微小变化来逆转 环境。 物理学的一个目标是理解为什么时间有方向以及为什么单向过程是不可逆的。 尽管这种物理学似乎与日常生活的实际问题脱节，但它实际上是任何发动机（例如汽车发动机）的核心，因为它决定了发动机的运行状况。 理解为什么单向过程不能逆转的关键涉及一个称为熵的量。

不可逆过程和熵

不可逆过程的单向特征是如此普遍，以至于我们认为这是理所当然的。如果这些过程以错误的方式自发地（自行）发生，我们会感到惊讶。然而，这些错误方向的事件都不会违反能量守恒定律。例如，如果您将手环绕在一杯热咖啡上，如果您的手变凉而杯子变热，您会感到惊讶。这显然是能量转移的错误方式，但如果过程以正确的方式运行，封闭系统（手 + 一杯咖啡）的总能量将与总能量相同。再举一个例子，如果你弹出一个氦气球，你会惊讶地发现所有的氦分子后来都聚集在一起形成气球的原始形状。这显然是分子传播的错误方式，但封闭系统（分子+空间）的总能量与正确方式相同。因此，封闭系统内的能量变化不会设定不可逆过程的方向。相反，这个方向是由我们将在本章中讨论的另一个属性——系统的熵的变化 ΔS 设定的。系统的熵的变化在本模块后面定义，但我们可以在这里说明它的中心属性，通常称为熵假设：

如果在封闭系统中发生不可逆过程，则系统的熵 S 总是增加； 它永远不会减少。

熵与能量的不同之处在于熵不遵守守恒定律。封闭系统的能量守恒；它始终保持不变。对于不可逆过程，封闭系统的熵总是增加的。由于这个特性，熵的变化有时被称为“时间之箭”。例如，我们将爆米花核的爆炸与时间的前向和熵的增加联系起来。时间的倒退方向（录像带倒退）将对应于重新形成原始内核的爆米花。因为这个逆向过程会导致熵减少，所以它永远不会发生。有两种等效的方法来定义系统的熵变化：（1）根据系统的温度和系统作为热量获得或损失的能量，以及（2）通过计算原子或分子的方式可以安排补系统。我们在本模块中使用第一种方法，在模块 20-4 中使用第二种方法。

熵的变化

让我们通过再次查看我们在模块 18-5 和 19-9 中描述的过程来接近熵变化的这个定义：理想气体的自由膨胀。图 20-1a 显示了处于初始平衡状态 i 的气体，被封闭的旋塞限制在绝热容器的左半部分。如果我们打开旋塞阀，气体会迅速充满整个容器，最终达到图 20-1b 所示的最终平衡状态 f。这是一个不可逆的过程；气体的所有分子永远不会回到容器的左半部分。图 20-2 中的过程 p-V 图显示了气体在初始状态 i 和最终状态 f 下的压力和体积。压力和体积是状态属性，这些属性仅取决于气体的状态，而不取决于它如何达到该状态。其他状态属性是温度和能量。我们现在假设气体还有另一个状态属性——它的熵。此外，我们将系统从初始状态 i 到最终状态 f 的过程中系统的熵 Sf − Si 的变化定义为

这里 Q 是在此过程中作为热量传入或传出系统的能量，T 是系统的开尔文温度。因此，熵变不仅取决于以热量形式传递的能量，还取决于传递发生的温度。由于 T 始终为正，因此 ΔS 的符号与 Q 的符号相同。我们从公式 20-1 中看出，熵和熵变的 SI 单位是焦耳每开尔文。但是，将公式 20-1 应用于图 20-1 的自由展开时存在问题。当气体迅速充满整个容器时，气体的压力、温度和体积会发生不可预测的波动。换句话说，在从初始状态 i 到最终状态 f 变化的中间阶段，它们没有一系列明确定义的平衡值。因此，我们无法在图 20-2 的 p-V 图中追踪自由膨胀的压力-体积路径，也无法找到 Q 和 T 之间的关系，使我们能够按照公式 20-1 的要求进行积分。但是，如果熵确实是一种状态属性，则状态 i 和 f 之间的熵差必须仅取决于这些状态，而完全不取决于系统从一种状态到另一种状态的方式。那么，假设我们用连接状态 i 和 f 的可逆过程代替图 20-1 中不可逆的自由膨胀。通过可逆过程，我们可以在 p-V 图上追踪压力-体积路径，并且我们可以找到 Q 和 T 之间的关系，这使我们能够使用公式 20-1 来获得熵变。我们在模块 19-9 中看到，理想气体的温度在自由膨胀过程中不会改变：Ti = Tf = T。因此，图 20-2 中的点 i 和 f 必须在同一等温线上。一个方便的替代过程是从状态 i 到状态 f 的可逆等温膨胀，它实际上沿着该等温线进行。此外，由于在可逆等温膨胀过程中 T 是恒定的，方程 20-1 的积分得到了极大的简化。

图 20-3 显示了如何产生这种可逆等温膨胀。我们将气体限制在一个绝缘的圆柱体中，该圆柱体位于温度为 T 的储热器上。我们首先在可移动活塞上放置足够的铅弹，使气体的压力和体积与图的初始状态 i 相同20-1a。然后我们慢慢地（一块一块地）移除弹丸，直到气体的压力和体积达到图 20-1b 的最终状态 f。气体的温度不会改变，因为在整个过程中气体与储层保持热接触。图 20-3 的可逆等温膨胀与图 20-1 的不可逆自由膨胀在物理上有很大不同。但是，这两个过程具有相同的初始状态和相同的最终状态，因此必须具有相同的熵变化。由于我们缓慢地移除铅弹，气体的中间状态是平衡状态，因此我们可以将它们绘制在 p-V 图上（图 20-4）。为了将公式 20-1 应用于等温膨胀，我们在积分外取恒定温度 T，得到

因为 ∫ dQ = Q，其中 Q 是过程中作为热量传递的总能量，我们有

为了在图 20-3 的等温膨胀期间保持气体的温度 T 恒定，热量 Q 必须是能量从储层转移到气体。 因此，Q 为正，气体的熵在等温过程和图 20-1 的自由膨胀过程中增加。 总结一下：

要找到不可逆过程的熵变，请用连接相同初始和最终状态的任何可逆过程替换该过程。 用公式 20-1 计算这个可逆过程的熵变.

当系统的温度变化 ΔT 相对于该过程前后的温度（以开尔文为单位）较小时，熵的变化可以近似为

其中 T avg 是该过程中系统的平均温度，单位为开尔文。

作为状态函数的熵

我们假设熵，如压力、能量和温度，是系统状态的属性，与如何达到该状态无关。 熵确实是一个状态函数（因为状态属性通常被称为）只能通过实验来推导出来。 但是，对于理想气体经过可逆过程的特殊且重要的情况，我们可以证明它是状态函数。 为了使该过程可逆，它以一系列小步骤缓慢进行，在每个步骤结束时气体都处于平衡状态。 对于每一小步，作为热量传递给气体或从气体传递的能量为 dQ，气体所做的功为 dW，内能的变化为 dEint。 这些与微分形式的热力学第一定律相关（公式 18-27）：

由于这些步骤是可逆的，气体处于平衡状态，我们可以使用公式 18-24 将 dW 替换为 p dV，使用公式 19-45 将 dEint 替换为 nCV dT。 求解 dQ 然后导致

使用理想气体定律，我们用 nRT/V 替换这个方程中的 p。 然后我们将结果方程中的每一项除以 T，得到

现在让我们在任意初始状态 i 和任意最终状态 f 之间对这个方程的每一项进行积分，得到

左边的量是由公式 20-1 定义的熵变 ΔS (= Sf − Si)。 替换它并在正确的产量上积分数量

请注意，我们在集成时不必指定特定的可逆过程。 因此，积分必须适用于所有将气体从状态 i 带到状态 f 的可逆过程。 因此，理想气体的初始状态和最终状态之间的熵变化ΔS仅取决于初始状态的性质（Vi和Ti）和最终状态的性质（Vf和Tf）； ΔS 不取决于气体如何在两种状态之间变化。

热力学第二定律

这是一个谜题。 在从图 20-3 (a) 到 (b) 的过程中，气体（我们的系统）的熵变是正的。 然而，由于该过程是可逆的，我们也可以从（b）到（a），例如，逐渐向活塞添加铅弹，以恢复初始气体体积。 为了保持恒定的温度，我们需要以热量的形式去除能量，但这意味着 Q 为负，因此熵变也是负的。 这种熵减少是否违反了熵假设：熵总是增加？ 不，因为该假设仅适用于封闭系统中的不可逆过程。 在这里，这个过程不是不可逆的，系统也不是封闭的（因为能量以热量的形式传入和传出储层）。

然而，如果我们将储层和气体一起作为系统的一部分，那么我们确实有一个封闭的系统。 让我们检查放大系统气体 + 储层的熵变化，以使其从图 20-3 中的 (b) 到 (a) 的过程。 在这个可逆过程中，能量以热量的形式从气体转移到储层，即从扩大系统的一部分转移到另一部分。 让|Q| 表示该热量的绝对值（或大小）。 使用公式 20-2，我们可以分别计算气体（失去 |Q|）和储层（增加 |Q|）的熵变。 我们得到

封闭系统的熵变是这两个量的总和：0。有了这个结果，我们可以修改熵假设以包括可逆和不可逆过程：

如果一个过程发生在封闭系统中，系统的熵对于不可逆过程会增加，对于可逆过程会保持不变。 它永远不会减少。

虽然封闭系统的一部分熵可能会减少，但系统的另一部分总是会有等量或更大的熵增加，因此系统整体的熵永远不会减少。 这个事实是热力学第二定律的一种形式，可以写成

其中大于号适用于不可逆过程，等号适用于可逆过程。 公式 20-5 仅适用于封闭系统。 在现实世界中，由于摩擦、湍流等因素，几乎所有过程在某种程度上都是不可逆的，因此真实封闭系统经历真实过程的熵总是增加的。 系统熵保持恒定的过程总是理想化的。

熵引起的力

要理解为什么橡胶抗拉伸，让我们写下热力学第一定律

对于一根橡皮筋，当我们在双手之间拉伸它时，它的长度 dx 会略有增加。 来自橡皮筋的力大小为 F，指向内部，并且在长度增加 dx 期间做功 dW = -F dx。 根据公式 20-2 (ΔS = Q/T)，恒温下 Q 和 S 的微小变化与 dS = dQ/T 或 dQ = T dS 相关。 所以，现在我们可以将第一定律重写为

近似地，如果橡皮筋的总拉伸不是很大，则橡胶内能的变化 dE 为 0。 将公式 20-6 中的 dE 替换为 0 可得出橡皮筋力的表达式：

这告诉我们，F 与橡皮筋长度的微小变化 dx 期间橡皮筋熵的变化率 dS/dx 成正比。因此，当您拉伸橡皮筋时，您可以感觉到熵对您的手的影响。为了理解力和熵之间的关系，让我们考虑一个简单的橡胶材料模型。橡胶由类似于三维锯齿形的交联聚合物链（具有交联的长分子）组成（图 20-7）。当橡皮筋处于静止长度时，聚合物会以意大利面条状的方式盘绕起来。由于分子的大无序，这种静止状态具有很高的熵值。当我们拉伸橡皮筋时，我们会解开许多聚合物，使它们与拉伸方向对齐。因为对齐减少了无序，拉伸的橡皮筋的熵更小。也就是说，公式 20-7 中的变化 dS/dx 是一个负数，因为熵随着拉伸而减小。因此，橡皮筋施加在我们手上的力是由于聚合物倾向于恢复到它们以前的无序状态和更高的熵值。

20-2 现实世界中的熵：引擎

热机，或更简单地说，发动机是一种以热量的形式从环境中提取能量并做有用功的装置。 每台发动机的核心都是工作物质。 在蒸汽机中，工作物质是水，有蒸汽和液体两种形式。 在汽车发动机中，工作物质是汽油-空气混合物。 如果发动机要持续做功，工作物质必须循环运行； 也就是说，工作物质必须通过一系列封闭的热力学过程，称为冲程，在其循环中一次又一次地返回到每个状态。 让我们看看热力学定律可以告诉我们什么有关发动机运行的信息。

卡诺发动机

我们已经看到，通过分析理想气体，我们可以了解很多关于真实气体的信息，理想气体遵循简单的定律 pV = nRT。 尽管理想气体不存在，但如果密度足够低，任何真实气体都会接近理想行为。 同样，我们可以通过分析理想发动机的行为来研究真实发动机。

在理想的发动机中，所有过程都是可逆的，并且不会因摩擦和湍流等原因而发生浪费的能量转移。

我们将关注一种特殊的理想发动机，称为卡诺发动机，以法国科学家和工程师 NL Sadi Carnot（发音为“car-no”）命名，他于 1824 年首次提出了发动机的概念。这种理想发动机被证明是最好的（在原理）利用能量作为热量做有用的功。令人惊讶的是，在热力学第一定律和熵的概念被发现之前，卡诺就能够分析这台发动机的性能。图 20-8 显示了卡诺发动机的操作示意图。在发动机的每个循环中，工质吸收能量|QH|作为来自恒温 TH 蓄热器的热量并释放能量 |QL|作为热量在恒定的较低温度 TL 下传输到第二个储热器。图 20-9 显示了卡诺循环的 p-V 图 - 工作物质跟随循环。如箭头所示，循环以顺时针方向运行。想象一下工作物质是一种气体，被限制在一个带有加重的可移动活塞的绝缘圆柱体中。圆柱体可以随意放置在两个热库中的任何一个上，如图 20-6 所示，也可以放置在隔热板上。图 20-9a 表明，如果我们将圆柱体与温度为 TH 的高温储层接触，则热量 |QH|当气体经历从体积 V a 到体积 V b 的等温膨胀时，从该储层转移到工作物质。类似地，当工作物质与温度为 TL 的低温储层接触时，热量 |QL|随着气体经历从体积 Vc 到体积 Vd 的等温压缩，从工质转移到低温储层（图 20-9b）。

在图 20-8 的发动机中，我们假设传到或传出工质的热量只能在图 20-9 的等温过程 ab 和 cd 期间发生。因此，该图中连接温度 TH 和 TL 的两条等温线的过程 bc 和 da 必须是（可逆的）绝热过程；也就是说，它们必须是没有能量以热量形式传递的过程。为确保这一点，在工艺 bc 和 da 中，当工作物质的体积发生变化时，圆筒被放置在绝缘板上。在图 20-9a 的 ab 和 bc 过程中，工作物质正在膨胀，因此在抬升受重活塞时做正功。这项工作在图 20-9a 中由曲线 abc 下的面积表示。在 cd 和 da 过程中（图 20-9b），工作物质被压缩，这意味着它正在对其环境做负功，或者等价地，当加载的活塞下降时，它的环境正在对其做功。这项工作由曲线 cda 下的面积表示。每个周期的净功，在两个图中都用W表示。 20-8 和 20-9，是这两个面积之差，是一个正数，等于图 20-9 中循环 abcda 所包围的面积。这个工作 W 是在一些外部物体上执行的，例如要提升的负载。方程 20-1 (ΔS = ∫ dQ/T) 告诉我们，任何以热量形式传递的能量都必须涉及熵的变化。要查看卡诺发动机的这一点，我们可以在温度-熵 (T-S) 图上绘制卡诺循环，如图 20-10 所示。字母点 a、b、c 和 d 对应于图 20-9 中 p-V 图中的字母点。图 20-10 中的两条水平线对应于循环的两个等温过程。过程ab是循环的等温膨胀。由于工作物质（可逆地）吸收能量 |QH|随着膨胀过程中恒温TH的热量，其熵增加。类似地，在等温压缩 cd 期间，工质（可逆地）损失能量 |QL|随着恒温 TL 的热量，其熵减小。图 20-10 中的两条垂直线对应于卡诺循环的两个绝热过程。因为在这两个过程中没有能量以热量的形式传递，所以在这两个过程中工质的熵是恒定的。

工作。 为了计算卡诺发动机在一个循环中所做的净功，让我们将公式 18-26，即热力学第一定律 (ΔEint = Q - W) 应用于工作物质。 该物质必须一次又一次地返回到循环中任意选择的状态。 因此，如果 X 代表工作物质的任何状态属性，例如压力、温度、体积、内能或熵，我们必须在每个循环中都有 ΔX = 0。 因此，对于工作物质的完整循环，ΔEint = 0。 回想公式 18-26 中的 Q 是每个循环的净传热，W 是净功，我们可以将这个循环（或任何理想循环）的第一定律写为

熵变。 在卡诺发动机中，有两种（并且只有两种）作为热量的可逆能量传递，因此工作物质的熵有两种变化——一种在温度 TH 下，一种在 TL 下。 每个周期的净熵变化为

这里 ΔSH 为正，因为能量 |QH| 作为热量（熵增加）添加到工作物质中，并且 ΔSL 为负，因为能量 |QL| 以热量的形式从工作物质中去除（熵的减少）。 因为熵是一个状态函数，所以对于一个完整的循环，我们必须有 ΔS = 0。 将 ΔS = 0 置于公式 20-9 中要求

注意，因为 TH > TL，我们必须有 |QH| > |QL|; 也就是说，从高温蓄水池中提取的热量多于输送到低温蓄水池的能量。 我们现在将推导出卡诺机效率的表达式。

卡诺机的效率

任何发动机的目的都是将尽可能多的提取能量 QH 转化为功。 我们通过它的热效率 ε 来衡量它的成功，定义为发动机每个循环所做的功（“我们获得的能量”）除以它在每个循环中吸收的热量（“我们支付的能量”）：

对于任何理想引擎，我们将公式 20-8 中的 W 替换为公式 20-11

对于卡诺引擎，使用公式 20-10，我们可以将其写为

其中温度 TL 和 TH 以开尔文为单位。 由于 TL < TH，卡诺发动机的热效率必然小于 1，即小于 100%。 这在图 20-8 中表示，它表明从高温储层中提取的热量只有一部分可以做功，其余的都输送到低温储层。 我们将在模块 20-3 中说明，没有任何真实发动机的热效率可以高于根据公式 20-13 计算的热效率。

发明者不断尝试通过降低能量来提高发动机效率 |QL| 在每个周期中都被“扔掉”。 发明者的梦想是制造出完美的引擎，如图 20-11 所示，其中 |QL| 减少到零和 |QH| 完全转化为工作。 例如，远洋班轮上的这种发动机可以从水中提取能量作为热量，并用它来驱动螺旋桨，而无需燃料成本。 装有这种发动机的汽车可以从周围空气中以热量的形式提取能量，并用它来驱动汽车，同样无需燃料成本。 唉，完美的发动机只是一个梦想：检查公式 20-13 表明，只有当 TL = 0 或 TH → ∞ 时，我们才能实现 100% 的发动机效率（即 ε = 1），这是不可能的要求。 相反，经验给出了热力学第二定律的以下替代版本，简而言之，没有完美的发动机：

任何一系列过程都是不可能的，其唯一结果是将能量作为热量从热库转移，并将该能量完全转化为功。

总结：公式 20-13 给出的热效率仅适用于卡诺发动机。 真正的发动机，其中形成发动机循环的过程是不可逆的，效率较低。 如果您的汽车由卡诺发动机提供动力，根据公式 20-13，它的效率约为 55%； 它的实际效率大概在25%左右。 核电站（图 20-12），就其整体而言，就是一台发动机。 它从反应堆堆芯中以热量的形式提取能量，通过涡轮机做功，并将能量以热量的形式排放到附近的河流中。 如果发电厂以卡诺机运行，其效率约为40%； 其实际效率约为30%。 在设计任何类型的发动机时，根本无法克服公式 20-13 强加的效率限制。

斯特林发动机

公式 20-13 不适用于所有理想发动机，而仅适用于那些可以用图 20-9 表示的发动机，即卡诺发动机。例如，图 20-13 显示了理想斯特林发动机的工作循环。与图 20-9 的卡诺循环的比较表明，每个发动机在温度 TH 和 TL 下都有等温传热。然而，斯特林发动机循环的两条等温线不是通过卡诺发动机的绝热过程而是通过恒定体积过程连接的。为了将恒定体积的气体的温度可逆地从 TL 升高到 TH（图 20-13 的过程 da），需要将能量作为热量从储热器传递到工作物质，储热器的温度可以在这些限制之间平滑变化。此外，在过程 bc 中需要反向传输。因此，可逆热传递（和相应的熵变）发生在构成斯特林发动机循环的所有四个过程中，而不仅仅是像卡诺发动机那样只有两个过程。因此，导致公式 20-13 的推导不适用于理想的斯特林发动机。更重要的是，理想的斯特林发动机的效率低于在相同的两个温度之间运行的卡诺发动机的效率。真正的斯特林发动机的效率甚至更低。斯特林发动机是由罗伯特·斯特林于 1816 年开发的。这种长期被忽视的发动机现在正在开发用于汽车和航天器。已制造出功率为 5000 马力（3.7 兆瓦）的斯特林发动机。因为它们很安静，斯特林发动机被用在一些军用潜艇上。

20-3 冰箱和真实发动机 2021年6月3日19点12分

现实世界中的熵：冰箱

冰箱是一种利用功将能量从低温储存器转移到高温储存器的设备，因为该设备不断重复一系列热力学过程。 例如，在家用冰箱中，工作是由电动压缩机完成的，将能量从食物储藏室（低温储存器）传输到房间（高温储存器）。 空调和热泵也是冰箱。 对于空调来说，低温水库是要冷却的房间，高温水库是室外较暖的地方。 热泵是一种可以反向运行以加热房间的空调； 房间是高温的蓄水池，热量从室外较冷的地方传给它。 让我们考虑一个理想的冰箱：

在理想的冰箱中，所有过程都是可逆的，并且不会因摩擦和湍流等原因而发生浪费的能量转移。

图 20-14 显示了理想冰箱的基本要素。 请注意，它的操作与图 20-8 的卡诺引擎的操作相反。 换句话说，所有的能量传递，无论是热量还是功，都与卡诺发动机相反。 我们可以将这种理想的冰箱称为卡诺冰箱。 冰箱的设计者希望尽可能多地提取能量 |QL| 尽可能从低温储层（我们想要的）做最少的工作|W| （我们支付的费用）。 那么，衡量冰箱效率的一个指标是

其中 K 称为性能系数。 对于任何理想的冰箱，热力学第一定律给出 |W| = |QH| − |QL|，其中 |QH| 是作为热量传递到高温储层的能量大小。 公式 20-14 则变为

因为卡诺制冷机是逆向运行的卡诺发动机，我们可以将公式 20-10 与公式 20-15 结合起来； 经过一些代数我们发现

对于典型的室内空调，K ≈ 2.5。 对于家用冰箱，K ≈ 5。相反，两个蓄水池的温度越接近，K 的值就越大。 这就是为什么热泵在温带气候下比在非常寒冷的气候下更有效的原因。 拥有一台不需要一些工作输入的冰箱会很好——也就是说，一台不用插电就可以运行。图 20-15 代表了另一个“发明家的梦想”，一个完美的冰箱，它可以将能量作为热量 Q 从 无需工作即可将冷库转换为暖库。 由于该单元是循环运行的，在一个完整的循环中，工质的熵不会发生变化。 然而，两个水库的熵确实发生了变化：冷水库的熵变化为 -|Q|/TL，而暖水库的熵变化为 +|Q|/TH。 因此，整个系统的净熵变化为

因为 TH > TL，这个等式的右边是负的，因此封闭系统冰箱 + 水库的每个循环的熵净变化也是负的。 因为这样的熵减少违反了热力学第二定律（方程 20-5），所以不存在完美的冰箱。 （如果你想让你的冰箱运行，你必须把它插上。）那么，这里是热力学第二定律的另一种表述方式：

没有一系列过程的唯一结果是将能量作为热量从给定温度的储存器转移到更高温度的储存器。

简而言之，没有完美的冰箱。

真实引擎的效率

令 εC 是卡诺发动机在两个给定温度之间运行的效率。 在这里，我们证明在这些温度之间运行的真实发动机的效率不会超过 εC。 如果可以，发动机将违反热力学第二定律。 让我们假设一位发明家在她的车库里工作，制造了一台发动机 X，她声称它的效率 εX 大于 εC：

让我们将发动机 X 连接到卡诺制冷机，如图 20-16a 所示。 我们调整卡诺制冷机的冲程，使其每个循环所需的功恰好等于发动机 X 提供的功。因此，图 20-16a 的发动机 + 制冷机的组合不执行（外部）功，即 我们把它当作我们的系统。 如果公式 20-17 为真，根据效率的定义（公式 20-11），我们必须有

其中素数指的是发动机 X，不等式的右边是卡诺制冷机作为发动机运行时的效率。 这种不等式要求

因为发动机 X 所做的功等于在卡诺制冷机上所做的功，所以根据方程 20-8 给出的热力学第一定律，我们有，

我们可以写成

由于公式 20-18，公式 20-19 中的量 Q 必须为正。 等式 20-19 与图 20-16 的比较表明，发动机 X 和卡诺制冷机组合工作的净效应是将能量 Q 作为热量从低温储存器转移到高温储存器，而无需做功 . 因此，这个组合就像图 20-15 的完美冰箱，它的存在违反了热力学第二定律。 我们的一个或多个假设一定有问题，它只能是公式 20-17。 我们得出的结论是，当两个引擎在相同的两个温度下工作时，没有任何真实引擎的效率可以高于卡诺引擎。 至多，真正的发动机可以具有与卡诺发动机相同的效率。 在这种情况下，真正的引擎是卡诺引擎。

20-4 熵的统计视图 2021年6月3日19点22分

在第 19 章中，我们看到气体的宏观特性可以用它们的微观或分子行为来解释。 这种解释是统计力学研究的一部分。 在这里，我们将把注意力集中在一个问题上，一个涉及绝缘箱两半之间气体分子的分布。 这个问题分析起来相当简单，它允许我们使用统计力学来计算理想气体自由膨胀的熵变。 您将看到统计力学导致的熵变化与我们使用热力学发现的相同。

图 20-17 显示了一个包含六个相同（因此无法区分）的气体分子的盒子。在任何时刻，给定的分子都将位于盒子的左半边或右半边；因为两半的体积相等，所以分子在任一半中的可能性或概率相同。表 20-1 显示了六种分子的七种可能构型，每种构型都标有罗马数字。例如，在配置 I 中，所有六个分子都在盒子的左半边 (n1 = 6)，而没有一个在盒子的右半边 (n2 = 0)。我们看到，一般来说，可以通过多种不同的方式实现给定的配置。我们将这些不同的分子排列称为微观状态。让我们看看如何计算对应于给定配置的微观状态数。假设我们有 N 个分子，n1 个分子分布在盒子的一半，n2 个分布在另一个盒子中。 （因此 n1 + n2 = N。）让我们想象一下我们“手动”分配分子，一次一个。如果N = 6，我们可以用六种独立的方式选择第一个分子；也就是说，我们可以选择六个分子中的任何一个。我们可以通过五种方式选择第二个分子，通过选择剩余的五个分子中的任何一个；等等。我们可以选择所有六个分子的方式总数是这些独立方式的乘积，或 6 × 5 × 4 × 3 × 2 × 1 = 720。在数学简写中，我们将此乘积写为 6！ = 720，其中 6！发音为“六阶乘”。您的手动计算器可能可以计算阶乘。为了以后使用，您需要知道 0! = 1.（在计算器上检查。）

但是，因为分子是不可区分的，所以这720个排列并不全是不同的。 例如，在 n1 = 4 且 n2 = 2（表 20-1 中的配置 III）的情况下，将四个分子放入一半的盒子中的顺序无关紧要，因为在将所有分子放入后 四，你无法知道你这样做的顺序。 四种分子的排序方式有 4 种！ = 24。同样，你可以为盒子的另一半订购两个分子的方式数量只是 2！ = 2. 为了得到导致配置 III 的 (4, 2) 分裂的不同排列的数量，我们必须将 720 除以 24，也除以 2。我们称之为结果量，它是对应于的微观状态的数量 给定的配置，该配置的多重性 W。 因此，对于配置 III，

因此，表 20-1 告诉我们有 15 个独立的微观状态对应于配置 III。 请注意，正如该表还告诉我们的，分布在七种构型上的六个分子的微观状态总数是 64。从六个分子外推到 N 分子的一般情况，我们有

您应该验证表 20-1 中所有配置的多重性。 统计力学的基本假设是

所有微观状态的可能性都相同.

换句话说，如果我们对在图 20-17 的方框中挤来挤去的六个分子进行大量快照，然后计算每个微观状态发生的次数，我们会发现所有 64 个微观状态都将同样发生经常。因此，系统将在 64 个微观状态中的每一个中平均花费相同的时间。因为所有微观状态的概率都相等，但不同的配置具有不同数量的微观状态，所以这些配置并非都是等概率的。在表 20-1 配置 IV 中，有 20 个微状态，是最可能的配置，概率为 20/64 = 0.313。该结果意味着系统在 31.3% 的时间内处于配置 IV。配置 I 和 VII，其中所有分子都在盒子的一半中，是最不可能的，每个都有 1/64 = 0.016 或 1.6% 的概率。最可能的配置是分子均匀分布在盒子的两半之间的配置，这并不奇怪，因为这是我们在热平衡时所期望的。然而，令人惊讶的是，发现所有六个分子聚集在盒子的一半中，而另一半是空的，有任何可能性，无论多么小。对于较大的 N 值，存在大量的微观状态，但几乎所有的微观状态都属于这样一种配置，即分子在盒子的两半之间平均分配，如图 20-18 所示。即使测得的气体温度和压力保持不变，气体也在无休止地搅动，因为它的分子以相同的概率“访问”所有可能的微观状态。然而，因为很少有微观状态位于图 20-18 中非常狭窄的中心构型峰之外，我们不妨假设气体分子总是在盒子的两半之间平均分配。正如我们将看到的，这是具有最大熵的配置。

概率和熵

1877 年，奥地利物理学家路德维希·玻尔兹曼（玻尔兹曼常数 k 的玻尔兹曼）推导出气体构型的熵 S 与该构型的多重性 W 之间的关系。 这种关系是

这个著名的公式被刻在玻尔兹曼的墓碑上。 S 和 W 应该通过对数函数相关是很自然的。 两个系统的总熵是它们各自熵的总和。 两个独立系统出现的概率是它们各自概率的乘积。 因为 ln ab = ln a + ln b，对数似乎是连接这些量的合乎逻辑的方法。 表 20-1 显示了图 20-17 中六分子系统构型的熵，使用公式 20-21 计算。 具有最大多重性的配置 IV 也具有最大的熵。 当您使用公式 20-20 计算 W 时，如果您试图找到一个大于几百的数的阶乘，您的计算器可能会发出“溢出”信号。 相反，您可以对 ln N! 使用斯特林近似：

这种近似的斯特林是一位英国数学家,而不是发动机成名的罗伯特斯特林.