大学物理 B(1)

所有宏观过程的 不可逆性都是等价的。

历史上比较简洁的表述

◆ 热力学第二定律的克劳修斯 表述: 热量不能 <u>自动地</u> 由低温物体传向高温物体。

◆ 热力学第二定律的开尔文--普朗克表述: 其 唯一效果 是热全部变成功的过程是不可能的。

单热源热机是不可能制成的。 (热机的工质是做循环)



一个乒乓球瘪了(但不漏气),放在热水里浸泡,它会重新鼓起来。这是否是一个"从单一热源吸热的系统对外做功过程",为什么?

例:一乒乓球瘪了(并不漏气),放在热水中浸泡,它重新鼓起来,是否是一个"从单一热源吸热的系统对外做功的过程",这违反热力学第二定律吗?

球内气体的温度和体积变了, 做功不是唯一效果

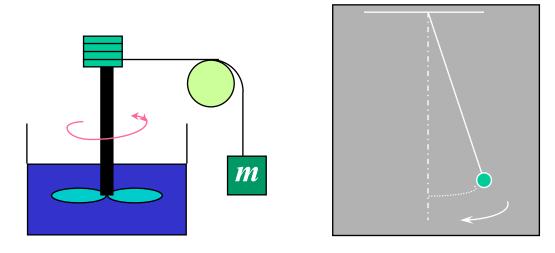
例:制冷机或冰箱是从低温热库吸热,向高温热库放热,即热从低温热库传向高温热库,这违反热力学第二定律吗?

外界对工质做功,外界损耗能量,传热不是自动的

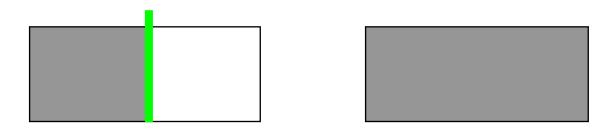
§ 11.3 热力学第二定律的统计意义

◆ 热现象相关的自然过程总是按有序变无序的方向进行。

例: 功热转换

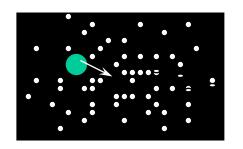


例: 气体的绝热自由膨胀



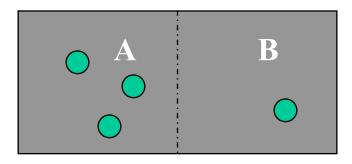
涨落大时不遵循该规律,如:

布朗运动



◆ 涉及到大量粒子运动的有序和无序,故,热力学第二定律是一条统计规律。

有时4个粒子全部在A内



实际上微观粒子的运动总是可逆的

§ 11.4 热力学几率 (Probability)

平衡态的宏观(Macroscopic)参量不随时间变化 从微观(Microscopic)上来看,

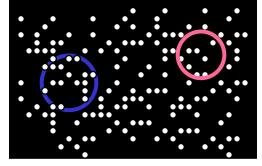
它总是从一个微观状态变化到另一个微观状态,

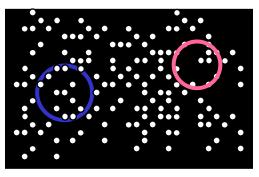
只是这些微观状态都对应同一个宏观状态而已。

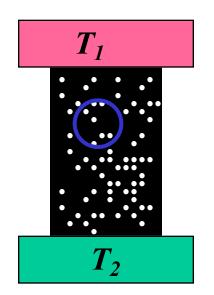
什么是 宏观状态 所对应 微观状态?

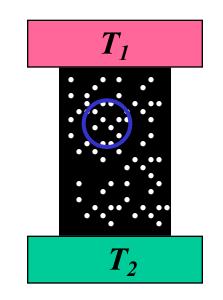
例: 理想气体处于 平衡态











两侧气体粒子数相同?

N/2 N/2

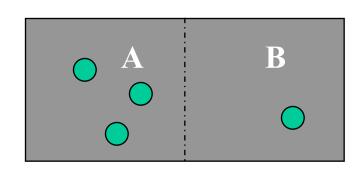
宏观上:密度不均,压强不均最终要达到平衡

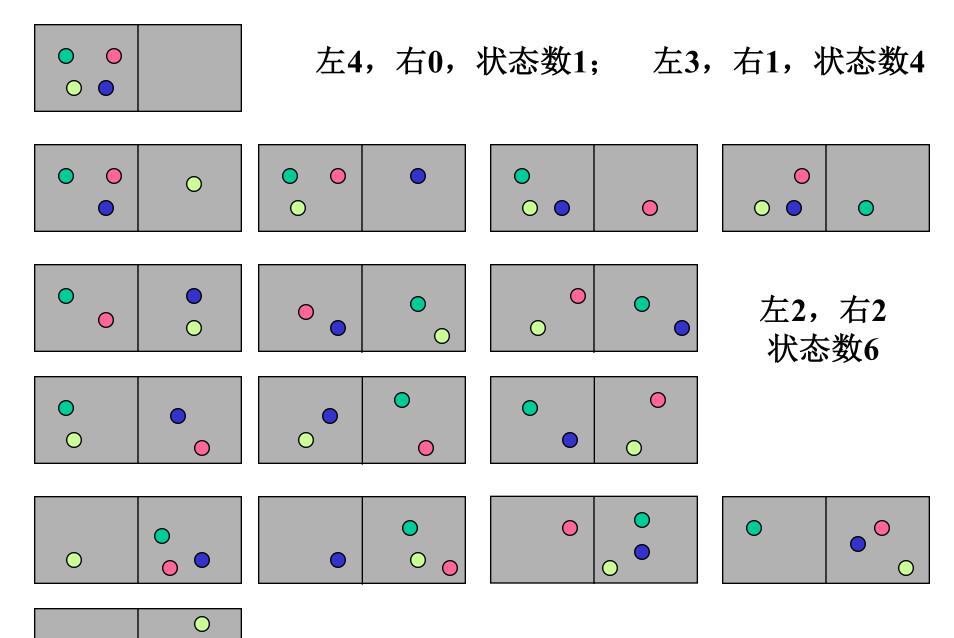
微观上:单个分子可以跑到任何位置,

为什么两侧粒子数要平衡呢?

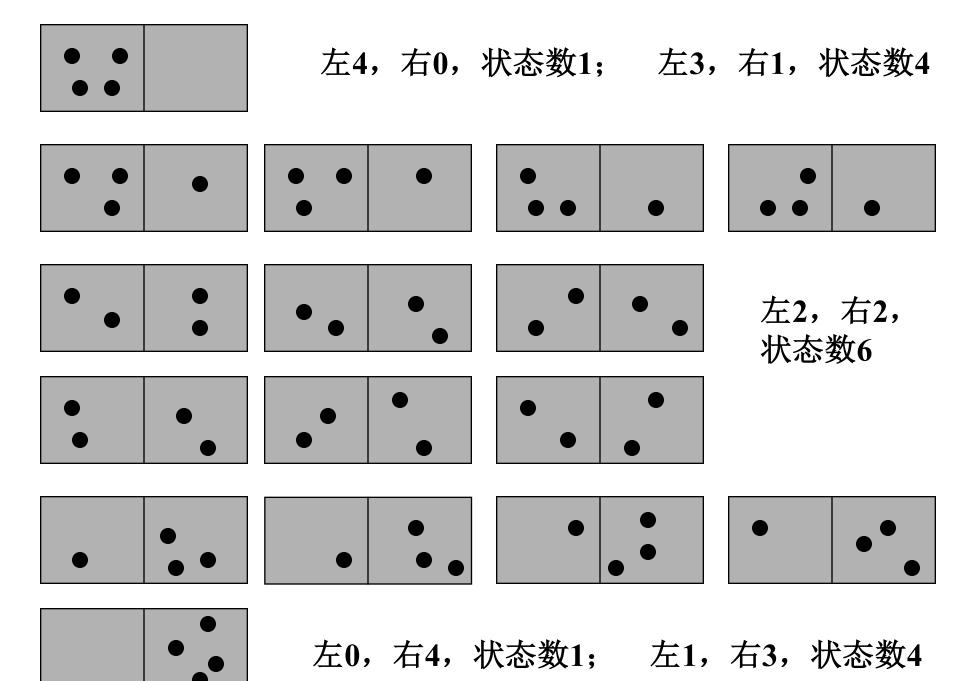
为什么微观上可逆而宏观上不可逆?

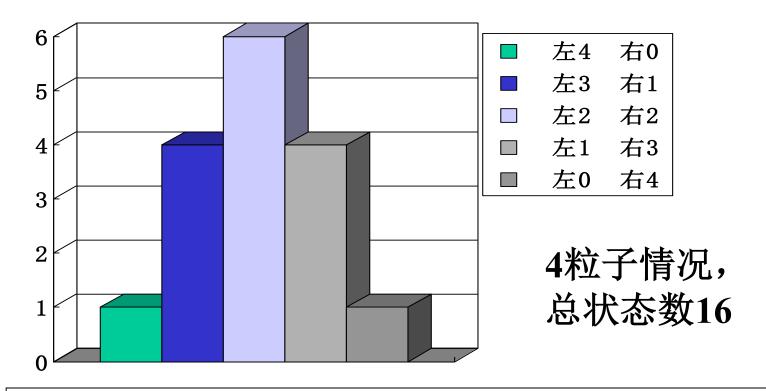
考虑4个粒子气体





左0,右4,状态数1; 左1,右3,状态数4

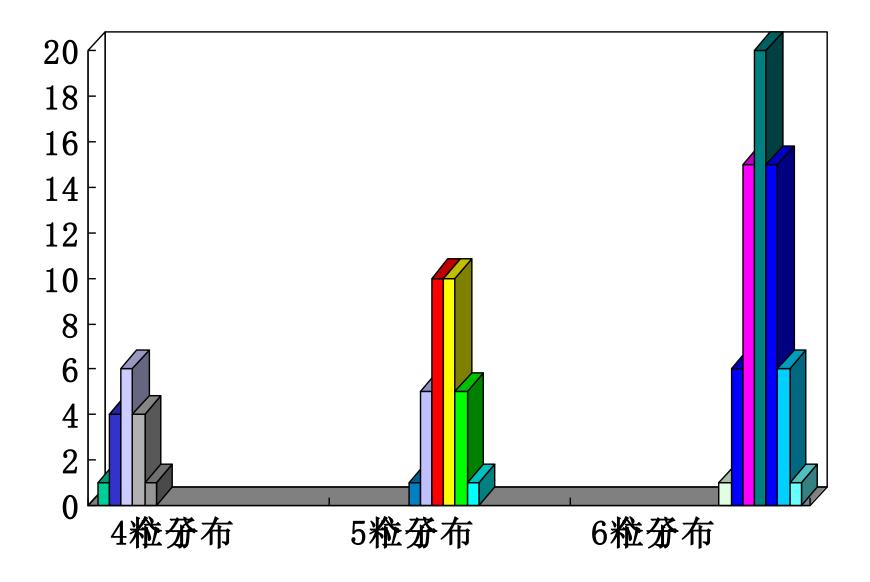




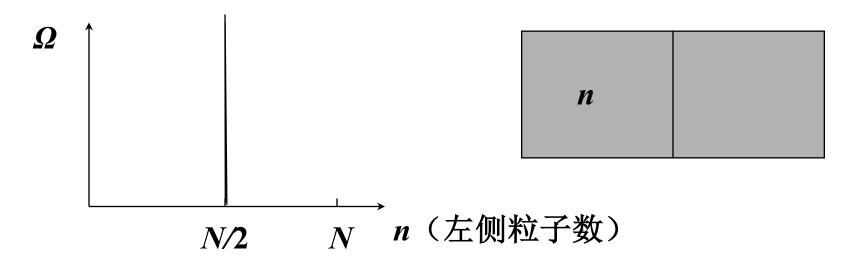
◆假设所有的微观状态其出现的可能性是相同的。平权

左4右0 和 左0右4, 几率各为1/16; 左3右1和 左1右3, 几率各为1/4; 左2右2, 几率为3/8。

◆ 对应微观状态数目多的宏观状态其出现的几率最大。



 $N=10^{23}$, 微观状态数目用 Ω 表示, 也称为热力学几率, 则



两侧粒子数相同时, Ω 最大,称为平衡态

通常粒子数目达10²³,再加上可用速度区分微观状态,或可将盒子再细分(不只是两等份),这样实际宏观状态所对应的微观状态数目非常大。

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

两侧粒子数不总是相同,有些偏离,这叫涨落(Fluctuation) N 粒子系统标准偏差或涨落为 N 相对变化只有 1/N 。

例 醉鬼每步大小r,N步后大致移动

一维模型 向前或向后迈步几率相同

 $\sqrt{N}r$

爱因斯坦研究布朗运动的模型

二维模型 结果相同

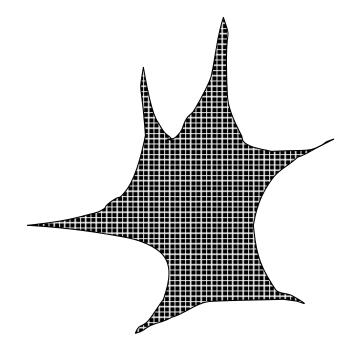


热力学系统宏观状态的热力学几率最大不超过1.

- A 正确
- B 错误

问题:微观状态是平权的,为什么属于平衡态的微观状态可出现,对应非平衡态的微观状态可况现状态几乎不能出现?

例 0123456789 0742193658



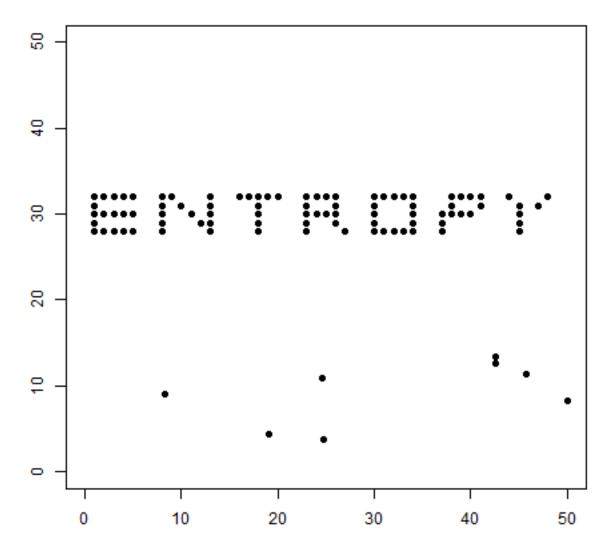
§ 11.5 玻耳兹曼熵(Entropy)公式和熵增加原理

 宏观状态的有序度或无序度按其 所包含的微观状态数目来衡量, 热力学几率大的宏观态更无序。

例 0123456789 0742193658

按顺序的归为一类,不按顺序的归为另一类,有序或无序是针对类别而言

• 非平衡态到平衡态, 有序向无序, 是自然过程进行的方向.



 $S \propto \ln \Omega$

普朗克定义

 $S = k \ln \Omega$

单位 J/K

系统某一状态的 熵值越大, 它所对应的宏观状态 越无序。

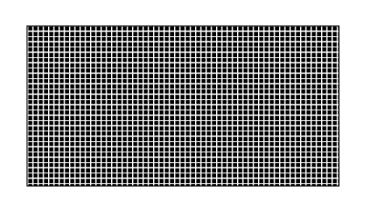
孤立系统总是倾向于熵值最大(熵增加原理)

 $\Delta S \geq 0$

热力学第二定律的本质表述



例:气体绝热自由膨胀,由 V_1 到 V_2 ,求熵的变化。



每个粒子处于其中一个 格子的几率相同,粒子 占据一个格子为一种状态,格子越多状态数越 多,体积大格子多

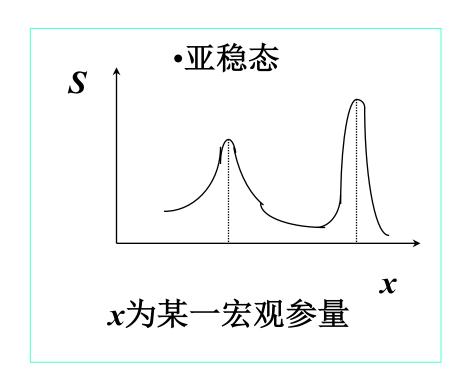
一个粒子状态数 $\propto V$,N个粒子 $\Omega \propto V^N$ (运动引起的状态数不变)

由玻耳兹曼熵公式,因 vR = kN $S = klnV^N + const.$

 孤立系统所进行的自然过程总是有序向无序过渡是沿着熵增加的方向进行,熵值达到最大就是达到平衡态。

如: 功热转换, 热传递, 理想气体绝热自由膨胀等。

问题: 孤立系统熵值只有一个极值吗?



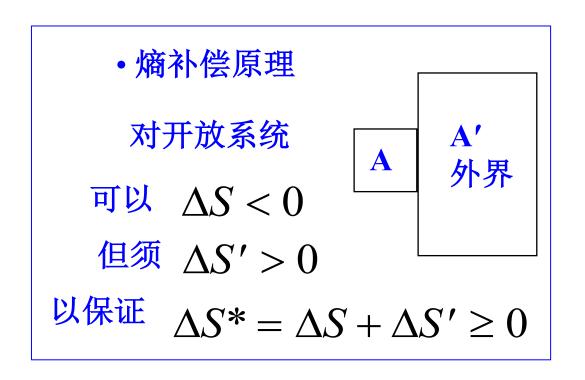


系统的熵永不减少。

- A 正确
- B 错误

问题: 生命现象应该是熵减小的过程, 与熵增加原理矛盾吗?

• 开放系统熵值可以减少



熵在社会科学领域应用广泛

根据热力学第二定律,下列说法正确的是

- 一切宏观自发过程都是不可逆的
- B 不可逆过程是不能向相反方向进行的过程
- · 功可以全部转化为热,但热不能全部转化为功
- 型 热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

§ 11.6 可逆过程和卡诺定理

(Reversible process and Carnot's theorem)

实际热过程的方向性或不可逆性,如功变热,等。

可逆过程? 理想化的概念

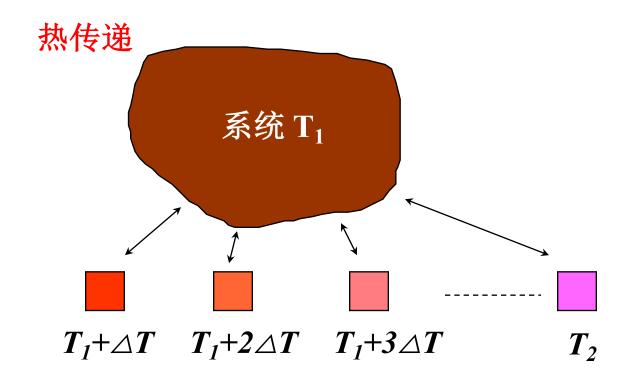
气体膨胀和压缩

无摩擦的准静态过程

外界压强总比系统大一 无限小量,缓缓压缩; 假如, 外界压强总比系统 小一无限小量,缓缓膨胀。

一个过程进行时,如果使外界条件改变一无穷小的量,这个过程就可以反向进行(其结果是系统和外界能同时回到初态),则这个过程就叫做可逆过程。

忽略摩擦等,简化了实际过程,易于理论上近似处理。



系统从 T_1 到 T_2 准静态过程;

过程中温度只要是无穷小的变化, 传热就可以逆向进行

等温热传导,可逆过程

可逆循环对应可逆热机

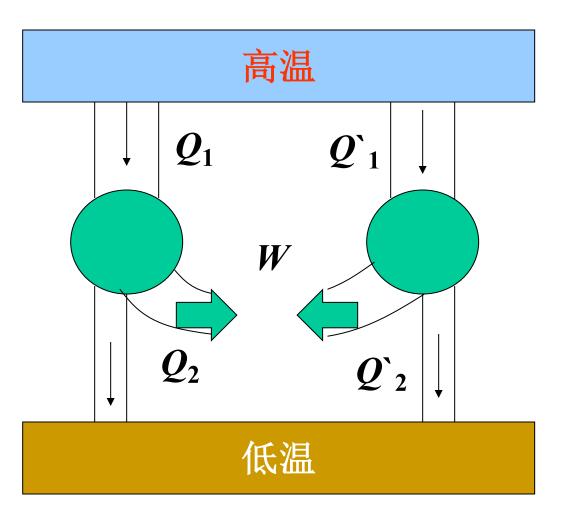
卡诺定理:

- 1) 在相同的高温热库和相同的低温热库之间工作的一切可逆热机,其效率都相等,与工作物质无关;
- 2) 在相同的高温热库和相同的低温热库之间工作的一切不可逆热机,其效率不可能大于可逆热机的效率。

1)
$$\eta_{\text{prije}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$
 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

2)
$$\eta_{\text{T}} \leq \eta_{\text{T}} \leq \eta_{\text{T}} \qquad \frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

证明:设两部可逆热机,在同一高温和低温热源之间工作,调节两热机,使做功相同。



$$\eta' = \frac{W}{Q'_1}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

反证法,设

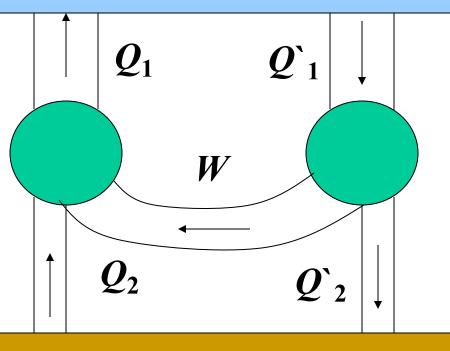
$$\eta' > \eta$$

$$\eta' = \frac{W}{Q'_1}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

$$\eta' > \eta$$





低温

让 η 逆转成制冷机

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$$

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2$$

$$Q_1 > Q'_1$$

净效果

高温热源吸热 $Q_1 - Q'_1$

低温热源放热 $Q_2 - Q'_2$

唯一效果是低温热源向高温热源传热,违背热二

$$\eta' \le \eta$$
 同理可证明 $\eta \le \eta'$

$$\therefore \eta' = \eta$$

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

如果η的工质是理想气体

如果其中之一不是可逆热机,设 η' 不是

只有 $\eta' \leq \eta$ 证毕

热力学温标*

可逆卡诺热机
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

定义新的温标
$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

选择水的三相点为 $\theta_{tr} = 273.16$ K

与具体测温物质没有关系

绝对温标或热力学温标

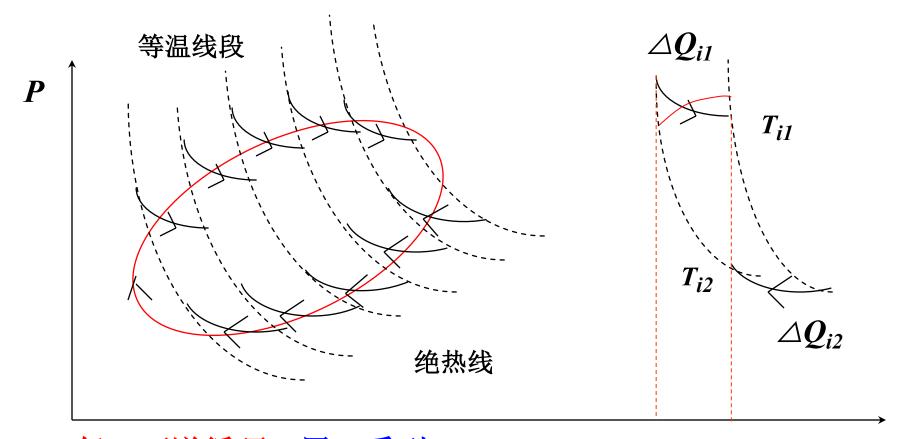
绝对温标或热力学温标与理想气体温标等价 (理想气体适用范围内)

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

理想气体温标
$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

水的三相点
$$T_{tr} = 273.16$$
K

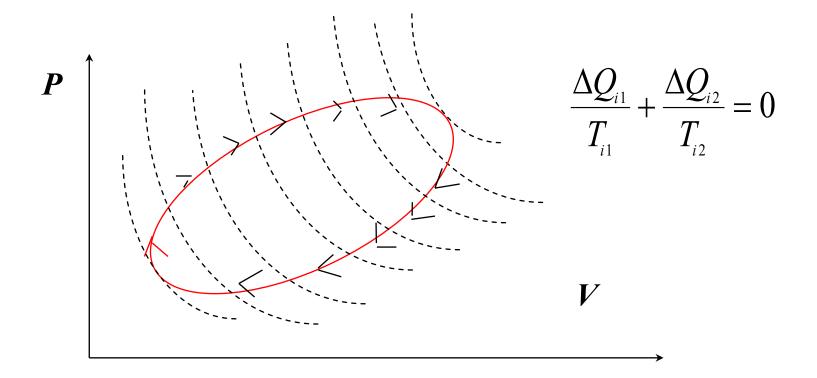
§ 11.7 克劳修斯熵公式



任一可逆循环,用一系列 微小可逆卡诺循环代替?

每一可逆卡诺循环都有:

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



所有微小段加一起:

$$\sum_{i} \frac{\Delta Q_{i}}{T_{i}} = 0$$

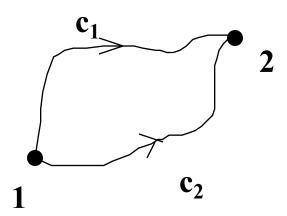
分割无限小:

$$\oint_{c} \frac{dQ}{T} = 0$$

任意可逆循环
$$\oint_{C} \frac{dQ}{T} = 0$$

任意两点1和2, 连两条路径 c_1 和 c_2

$$\int_{(c_1)}^{2} \frac{dQ}{T} + \int_{(c_2)}^{1} \frac{dQ}{T} = 0$$



$$\int_{(c_1)}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{(c_2)}^2 \frac{dQ}{T}$$

定义状态函数 S, Entropy $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ 任意可逆过程

熵(胡刚复)

对于微小可逆过程

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

注意 dQ 是过程有关的小量 但 dS 是真正的微分

与势函数的引入类似,对保守力

对于静电场 $\oint \vec{E}_{\text{静电}} \cdot d\vec{l} = 0$

 $\oint \vec{F}_{\mathcal{R}} \cdot d\vec{l} = 0 \quad 引入势能$

引入电势

克劳修斯熵公式可以对任意可逆过程计算系统熵的变化,

(只可计算平衡态之间的相对值);对非平衡态克劳修斯熵公式无能为力。

如果两个平衡态之间,不是由可逆过程过渡的, 要利用克劳修斯熵公式计算系统熵的变化,就要设计一个 可逆过程再计算。

绝热可逆过程是等熵过程

•由玻耳兹曼熵公式可以导出克劳修斯熵公式!!

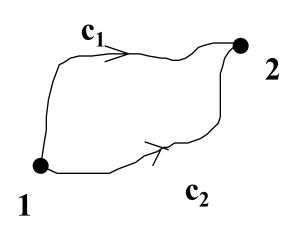
非可逆过程 等温线段 绝热线

等式适用于可逆循环

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

克劳修斯公式

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



•
$$_{2}$$
 $\int_{(c_{1})}^{2} \frac{\overline{dQ}}{T} + \int_{(c_{2})}^{1} \frac{\overline{dQ}}{T} \leq 0$

 c_1 不可逆, c_2 可逆

$$\int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} \le \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

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

可逆过程

$$\therefore TdS = dE + PdV$$

例: $1 \log 0$ °C的冰与恒温热库(t = 20 °C)接触,冰和水微观状态数目比? (熔解热 $\lambda = 334 J/g$)最终熵的变化多少?

解: 冰融化成水

设计一个可逆过程, 冰与零度热库接触

$$\Delta S = \int \frac{\overline{dQ}}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{273.15 + t} = \frac{10^3 \times 334}{273.15} = 1.22 \times 10^3 \, J / K$$

由玻耳兹曼熵公式 $\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{\Delta S/k} = e^{\Delta S \times 0.72 \times 10^{23}}$$

水升温过程,设计成可逆过程,即,与一系列热库接触

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} = cm \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_{2}}{T_{1}} = 1 \times 4.18 \times 10^{3} \times \ln \frac{293.15}{273.15} = 0.30 \times 10^{3} J/K$$

热库,设计等温放热可逆过程

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} = -\frac{m\lambda + cm(t_2 - t_1)}{T_2}$$

$$\Delta S = -\frac{m\lambda + cm(t_2 - t_1)}{T_2} = -10^3 \times \frac{334 + 4.18 \times (20 - 0)}{293.15} = -1.42 \times 10^3 J / K$$

总熵变化
$$\Delta S_{\stackrel{.}{\boxtimes}} = \sum \Delta S = 1.0 \times 10^2 J/K$$

例:1摩尔理想气体绝热自由膨胀,由 V_1 到 V_2 ,分别用玻耳兹曼熵公式和克劳修斯熵公式求熵的变化。

1) 这个过程温度不变, 由玻耳兹曼熵公式,

因
$$\Omega \propto V^N$$
 $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ V_1

2) 由克劳修斯熵公式 Q=0 是否 $\Delta S=0$?

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} = \int_{T}^{2} \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \Delta S > \int_{1}^{2} \text{#FTW} \frac{dQ}{T}$$

设计一个可逆过程

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 P dV$$
$$= R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\mathbf{c}) \ \Delta S = \int_{4}^{2} \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_1^3 \frac{C_P dT}{T} + \int_3^2 \frac{C_V dT}{T}$$

$$= \int_4^2 \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_4}$$

$$=C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^3 \frac{dT}{T}$$

$$C_P = C_V + R = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \ln \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

$$= R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b)

$$= R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例: N个分子理想气体,装在体积 V内,温度为 T. 经过某个过程体积变成V',温度 T'.问微观状 杰数目的变化是多少?

解: 利用
$$TdS = dE + PdV$$

$$dE = \nu C_{\nu} dT$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE + PdV \right) = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

积分得
$$\Delta S = \nu C_{\nu} \ln \frac{T'}{T} + \nu R \ln \frac{V'}{V} = k \ln \frac{\Omega'}{\Omega}$$

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = \left(\frac{T'}{T}\right)^{N\frac{C_{\nu}}{R}} \left(\frac{V'}{V}\right)^{N} \qquad Nk = \nu R$$

$$\Omega \propto T^{Nrac{C_{
u}}{R}}V^{N}$$

相同粒子
$$\Omega \propto T^{N\frac{C_{\nu}}{R}}V^{N}/N!$$