



热学 — 第 5 章: 热力学第二定律与熵

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2022 年 5 月 23 日



1 热力学第二定律的表述及其实质

2 卡诺定理

3 熵与熵增加原理



* 热力学第一定律 *

表述:





* 热力学第一定律 *

表述:

自然界一切物体都含有能量, 它只能从一个物体转移到另一个物体或者从一种形式转化为另一种形式, 在转移和转化过程中**总量**保持不变.

另一种表述: 第一类永动机保持不变 (**否定式描述**).

关键点: 能量在转化或者转移后的能量不能大于总量. 以热机为例:

热机效率

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

热力学第一定律要求 $W \not> Q_1$, 因此热力学第一定律 $\eta \not> 1$.

热力学第二定律从能量的**质量** (或转化/转移方向) 阐述.

Section 1

热力学第二定律的表述及其实质



热力学第二定律的开尔文表述及其实质

开尔文表述

不可能从单一热源吸收热量, 使之完全变成有用功而不产生其他影响.

说明:

- ① 单一热源: 温度均匀且恒定的热源¹.
- ② 功包含机械功, 电磁功等
- ③ 其他影响: 由单一热源吸收热量全部转化为功的其他任何变化: 如体积变化等 (等温膨胀, $|Q| = A$)

等价表述: 第二类永动机不可能制成.

功可以 (无条件) 全部转化为热², 但是热不能无条件的全部转为功 — 本质: 功转化为热的不可逆性, 即热量全部转化为功是有条件的.

¹不均匀的热源可以等效为两个甚至多个热源

²摩擦生热



热力学第二定律的克劳修斯表述及其实质

克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.

等价表述: 热量不能自发的从低温物体传到高温物体.

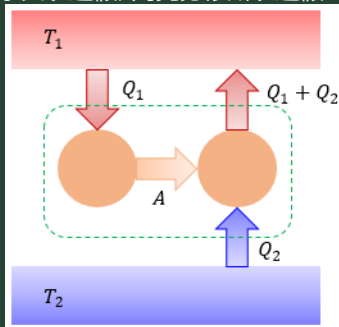
本质: 热传递的不可逆性.



两种表述的等效性

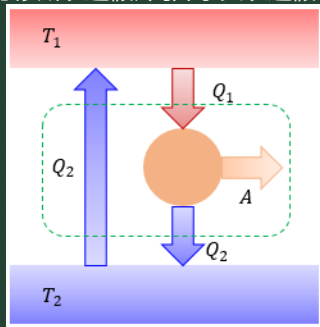
反证法: (只是证明等效, 不是证真!)

若开尔文表述假, 则克劳修斯表述假.



等价效果是 Q_2 的热量自发的从低温热源 T_2 传递到了高温热源 T_1 .

若克劳修斯表述假, 则开尔文表述假.



等价效果是热机从高温热源 T_1 吸收的热量 $Q_1 - Q_2$ 全部转化为功.



热力学第二定律与不可逆性

开尔文表述:

不可能从单一热源吸收热量, 使之完全变成有用功而不产生其他影响. \rightarrow 功转化为热的不可逆性.

克劳修斯表述:

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. \rightarrow 热传导的不可逆性.

不可逆过程之间彼此联系, 一个不可逆过程可以为另一个不可逆过程提供证明. 于是, 任何一个不可逆过程都可以作为热力学第二定律的表述, 也就是说第二定律有很多种表述形式.

例如: 自由膨胀不可逆; 扩散现象不可逆.



利用四种不可逆因素判别可逆、不可逆

可逆过程: 无耗散的准静态过程.

四种不可逆因素:

- ⊙ 耗散不可逆因素 — 摩擦...
- ⊙ 力学不可逆因素 — 压强差有限大小...
- ⊙ 热学不可逆因素 — 温度差有限大小...
- ⊙ 化学不可逆因素 — 浓度差有限大小...

实际上就是判断是否存在耗散以及是否是准静态过程!



热力学第二定律的实质

热二律的实质：一切与热相联系的自发过程都是不可逆的。

但凡与热有关的宏观过程都不可逆，而一切实际过程几乎都与热有关系！换句话说：基本上一切宏观过程都是不可逆的！

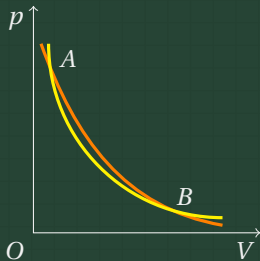
任何过程³都伴随能量的‘流动’或‘转变’，相当于说能量有‘优劣’之分！‘热（量）’是品质最低的能量！‘功’可能是品质最好的能量。

³但凡是过程，就必然涉及状态的改变，而状态的改变必然需要‘付出’能量！



反证法:

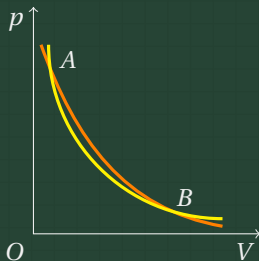
绝热线和等温线不能相交于两点.





反证法:

绝热线和等温线不能相交于两点.



证明: 假设相交于 AB 两点, 则此时可以构造一个热机循环. 整个循环过程系统从单一热源吸收热量并全部用来做功而不会产生其他影响. 违反开尔文表述, 故不可能相交于两点.

Section 2

卡诺定理



卡诺定理

Carnot's Theorem

卡诺定理的内容

1. 工作在相同高温和低温热源之间的一切可逆热机, 其效率 η_r 相同, 与工质物质无关 (只与温度有关, 即 $\eta_r = 1 - \frac{T_2}{T_1}$).
2. 工作在相同高温和低温热源之间的一切不可逆热机, 其效率 η_{any} 不可能大于可逆热机的效率 η_r —: $(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1})$

Note: 这里的热源指温度均匀且恒定的热源.

卡诺定理是卡诺根据热质说思想提出的定理, 虽然热质说是 ‘错误’ 的, 但是结论正确.

卡诺定理的数学表达式

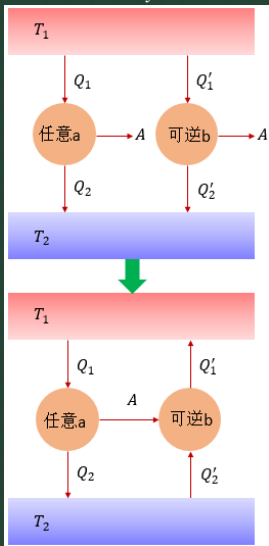
$$\eta_{any} \not> (\text{or } \leq) \eta_r$$

对于制冷机有同样的结论 — 卡诺定理的推论.



卡诺定理的证明 — 反证法

设 $\eta_r < \eta_{any}$



热机 a 为任意热机, 热机 b 为可逆热机.
调节两个热机使输出功相同, 则有

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

由 $\eta_a > \eta_b$ 知

$$Q'_1 - Q_1 = Q'_2 - Q_2 > 0$$

令 b 变成制冷机, 让 a 驱动 b, 则 ab 联合的结果是: 热量 $Q'_2 - Q_2$ 自发地从低温热源传到高温热源, 违背了第二定律, 因此必然有

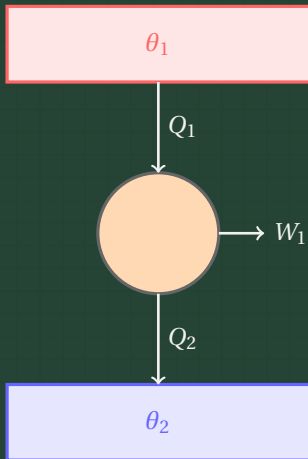
$$\eta_{any} \not> (\text{or } \leq) \eta_r$$

再令 a 可逆, b 不可逆, 可得

$$\eta_{ar} = \eta_{br}$$

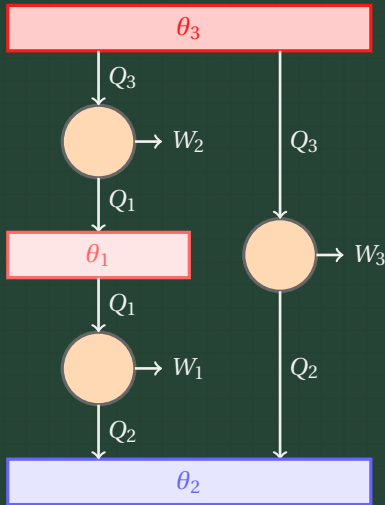
即任意可逆热机的效率相等, 与工作物质无关.

卡诺定理的应用 — 热力学温标的引入



根据卡诺定理, 工作两个恒温热源间的热机效率只与温度有关, 故有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = g(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (1)$$



$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2), \frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_1)$$

联立可得

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)} = \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)}$$

定义温标

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

注意: 以上并没有指定工作物质, 故热力学温标⁴不依赖于测温物质, 从而也就不依赖于测温物质.

⁴绝对温标的数值是人为规定... 没有原因, 不要问... 每个人都可以定义温标

Section 3

熵与熵增加原理



* 态函数 — 熵 *

态函数: 描述系统的性质的物理量只是系统状态的函数.

为了定量描述热力学第零定律和热力学第一定律, 分别引入了温度态函数和内能态函数.

那么, 是否存在一个态函数可以定量描述热力学第二定律, 即是否存在一个态函数可以描述热现象宏观过程的进行方向 — 有, 熵.

克劳修斯等式

Equality of Clausius



⁵任意可逆循环都可以用微小可逆卡诺循环合成.



克劳修斯等式

Equality of Clausius

根据卡诺定理, 对于可逆卡诺循环

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2)$$

将 Q_i 推广到" 广义" 物理量, 即都表示系统从外界获得的热量, 当 Q_i 为 + 时表示系统吸收热量, Q_i 为 - 时表示系统放出热量. 从而有

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3)$$

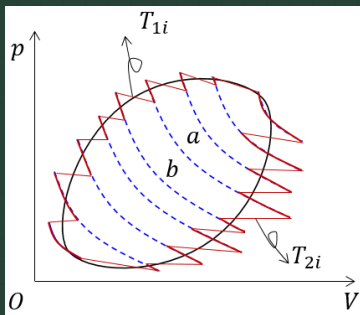
将上式推广到任意可逆循环⁵, 得到**克劳修斯等式**, 即

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \quad (4)$$

⁵任意可逆循环都可以用微小可逆卡诺循环合成.



克劳修斯等式的证明



对于任意可逆循环可以用无限多的可逆卡诺循环逼近.

$$\sum_i^N \left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0$$

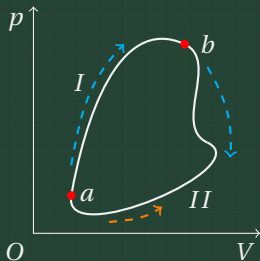
对于 $N \rightarrow \infty$,

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



态函数熵的引入

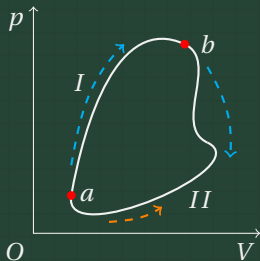
考虑任一可逆循环, 如图





态函数熵的引入

考虑任一可逆循环, 如图



根据克劳修斯等式有

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{aI}^b \frac{dQ}{T} + \int_{bII}^a \frac{dQ}{T} = 0 \longrightarrow \int_{aI}^b \frac{dQ}{T} = \int_{aII}^b \frac{dQ}{T} \quad (5)$$

表明: 可逆过程中积分 $\int_a^b \frac{dQ}{T}$ 与具体路径无关, 只与初末状态有关.



积分 $\int_a^b \frac{dQ}{T}$ 的值与具体路径无关, 类比势能的引入, 可以引入一个态函数
即

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad S - S_0 = \int_{0 \text{可逆}}^x \frac{dQ}{T} \quad (6)$$

态函数 S 称之为**熵**, 单位 J/K (与热容的单位相同).

关于熵需要注意

1. 熵 S 是一个态函数, 只与平衡态的状态参量有关, 只要平衡态确定, 熵的值就确定⁶.
2. 熵是状态参量 (p, V) 或 (p, T) 或 (V, T) 的函数, 即便对于理想气体也是如此.
3. 熵是一个广延量, 即与质量成正比, 因此对应应有摩尔熵 S_m , 比熵 s . (与质量无关的量称之为强度量)
4. 熵的定义 $dS = \frac{dQ}{T}$ 为热力学定义或者克劳修斯熵, 只适用于可逆过程, 且熵和内能, 势能一样, 有意义的是相对值. (对于不可逆如何计算?)

⁶与内能 U 一样一样的.



熵的计算

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

上式只适用于可逆过程.

但是, 熵是态函数, 因此只要过程的初末状态确定, 则熵 (变, 差) 就确定了. 因此计算熵的方法

- ⊙ 寻找任一条可逆路径连接初末状态, 利用上式计算熵 (变, 差);
- ⊙ 熵函数的具体表达式, 代入状态参量;
- ⊙ 利用图表 — 多用于工程计算

另一个常用的计算熵的公式:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

(7)



只考虑 1 mol 理想气体. 状态从 (T_0, p_0, V_{m0}) 到 (T, p, V_m) , 且认为定容摩尔热容为常数 $C_{V,m}$.



只考虑 1 mol 理想气体. 状态从 (T_0, p_0, V_{m0}) 到 (T, p, V_m) , 且认为定容摩尔热容为常数 $C_{V,m}$.

$$\begin{aligned} S_m &= C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0} \\ &= C_{p,m} \ln T - R \ln p + S'_{m0} \end{aligned}$$

对于 ν mol 的理想气体, 状态参量分别为 (p, T, V) , 则



理想气体的熵

只考虑 1 mol 理想气体. 状态从 (T_0, p_0, V_{m0}) 到 (T, p, V_m) , 且认为定容摩尔热容为常数 $C_{V,m}$.

$$\begin{aligned} S_m &= C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0} \\ &= C_{p,m} \ln T - R \ln p + S'_{m0} \end{aligned}$$

对于 ν mol 的理想气体, 状态参量分别为 (p, T, V) , 则

$$\begin{aligned} S &= \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_0 \\ &= \nu C_{p,m} \ln T - \nu R \ln p + S'_0 \end{aligned}$$

理想气体的熵 S 是温度 T 和体积 V 的函数!, 理想气体的内能 U 只是温度 T 的函数.



在 24°C 时, 水蒸气的饱和蒸汽压为 1982.4 Pa . 已知在这条件下水蒸气的焓是 2545.0 kJ/kg , 水的焓为 100.59 kJ/kg , 求在这条件下水蒸气凝结为水时的熵的变化.



在 24°C 时, 水蒸气的饱和蒸汽压为 1982.4 Pa. 已知在这条件下水蒸气的焓是 2545.0 kJ/kg, 水的焓为 100.59 kJ/kg, 求在这条件下水蒸气凝结为水时的熵的变化.

$$\begin{aligned}\Delta s &= \int_{\text{蒸汽}}^{\text{水}} \frac{dq}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_{\text{蒸汽}}^{\text{水}} dh \\ &= -8.23 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})\end{aligned}$$

熵变为负值是因为系统放热!

加热前后熵变



水的定压比热为 $c_p = 4.184 \text{ J/g/K}$, 在定压条件下, 将 1 g 水从 $T_1 = 273.15 \text{ K}$ 加热到 $T_2 = 373.15 \text{ K}$, 求加热前后的熵变.



加热前后熵变

水的定压比热为 $c_p = 4.184 \text{ J/g/K}$, 在定压条件下, 将 1 g 水从 $T_1 = 273.15 \text{ K}$ 加热到 $T_2 = 373.15 \text{ K}$, 求加热前后的熵变.

此过程是一个不可逆过程..... 如何计算. (用一个可逆过程连接初末态.) 认为水与一系列无限小温差的热源接触 $(T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T_2 - dT, T_2)$

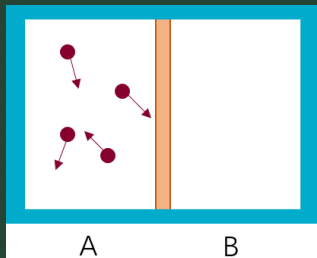


水的定压比热为 $c_p = 4.184 \text{ J/g/K}$, 在定压条件下, 将 1 g 水从 $T_1 = 273.15 \text{ K}$ 加热到 $T_2 = 373.15 \text{ K}$, 求加热前后的熵变.

此过程是一个不可逆过程..... 如何计算. (用一个可逆过程连接初末态.) 认为水与一系列无限小温差的热源接触 $(T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T_2 - dT, T_2)$

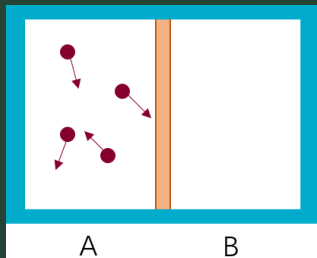
$$\begin{aligned}\Delta s &= \int_0^{100} \frac{dq}{T} \\ &= \int_0^{100} \frac{c_p dT}{T} \\ &= c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \simeq 1.31 \text{ J/K/g}\end{aligned}$$

自由膨胀的熵变





自由膨胀的熵变



理想气体的自由膨胀不是一个可逆过程, 且自由膨胀是一个等温绝热过程. 用一个可逆等温过程连接初末状态.

设理想气体是 1 mol, 初态 1 为 (p_0, V_0, T) , 末态 2 为 $(p, 2V_0, T)$, 则

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q_m}{T} = \int_1^2 \frac{p dV_m}{T} \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2\end{aligned}$$

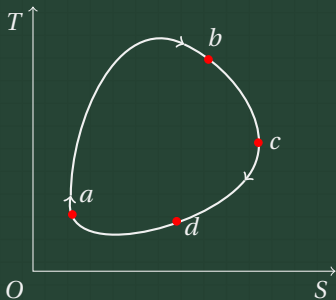


温熵图

功和热量都属于过程量, 因此具体计算时不同的路径/条件得到的量不同.

对于准静态过程, 功可以用 PV 图中的面积表示.

同理, 热量也可以用某图中的面积表示, 即**温熵图**, 也称之为 **TS 图** — 以温度 T 为纵轴, 熵 S 为横轴的坐标图示. 顺时针闭合圆圈的面积表示对外做功的功或吸收的**净热量**.



卡诺循环在 TS 图中是一个矩形.



熵的定义

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

或者

$$S - S_0 = \int_{0 \text{ 可逆}}^x \frac{dQ}{T}$$

对于绝热过程, $dQ = 0$, 则知

1. 若过程可逆, 则 $\Delta S = 0$



熵增加原理

熵的定义

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

或者

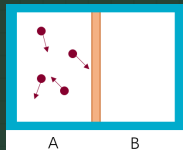
$$S - S_0 = \int_{0 \text{ 可逆}}^x \frac{dQ}{T}$$

对于绝热过程, $dQ = 0$, 则知

1. 若过程可逆, 则 $\Delta S = 0$
2. 若过程不可逆, 则 $\Delta S = ??? > ??? < 0 ???$



例 1. 绝热自由膨胀 (不可逆过程) 的熵变



理想气体的自由膨胀是一个不可逆绝热过程.

设理想气体是 1 mol, 初态 1 为 (p_0, V_0, T) , 末态 2 为 $(p, 2V_0, T)$, 则

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q_m}{T} = \int_1^2 \frac{pdV_m}{T} \\ &= R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0\end{aligned}$$



例 2. 自发热传导 (不可逆过程) 的熵变

由绝热壁构成的容器, 被一**导热板**分成完全相同的两部分. 每部分各盛有 1 mol 理想气体. 初始时刻, 一部分的温度为 T_1 , 另一部分的温度为 T_2 .

试求两部分气体达到热平衡时的熵变. (设整个过程中, 气体的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 不变.)



例 2. 自发热传导 (不可逆过程) 的熵变

由绝热壁构成的容器, 被一**导热板**分成完全相同的两部分. 每部分各盛有 1 mol 理想气体. 初始时刻, 一部分的温度为 T_1 , 另一部分的温度为 T_2 .

试求两部分气体达到热平衡时的熵变. (设整个过程中, 气体的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 不变.)

$$\Delta S_m = C_{V,m} \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$$



熵增加原理

(大量的实验事实) 归纳: 经历可逆绝热时, 熵不变; 经历不可逆绝热时, 熵增加.

证明过程需要用到克劳修斯不等式:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (8)$$

对于不可逆卡诺循环

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \mapsto \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

对于任意不可逆循环

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

上式证明思路如下: 假设一个不可逆循环中只有非常小的一部分是不可逆的, 其他部分都是可逆的, 则可逆部分可以用可逆卡诺循环合成, 则有

$$\sum_{i \text{ 可}}^N \left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) + \left(\frac{Q_{1 \text{ 不可}}}{T_{1 \text{ 不可}}} + \frac{Q_{2 \text{ 不可}}}{T_{2 \text{ 不可}}} \right) = 0 + (< 0) < 0$$



将克劳修斯等式和不等式合在一起

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (9)$$

熵增加原理的证明:

设有一个循环过程, 被两个平衡态 a 和 b 分成两部分, 其中一部分是可逆过程, 一部分是不可逆过程.

$$\begin{aligned} \int_{a \text{不可逆}}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b \text{可逆}}^a \frac{dQ}{T} &< 0 \\ \int_{a \text{不可逆}}^b \frac{dQ}{T} &< \int_{a \text{可逆}}^b \frac{dQ}{T} = S_b - S_a \end{aligned} \quad (10)$$

考虑克劳修斯等式, 对于任意过程 $a \rightarrow b$, 必然有

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} \leq \int_{a \text{可逆}}^b \frac{dQ}{T} = S_b - S_a \quad (11)$$

于是乎...



$$\int_a^b \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq S_b - S_a \quad (12)$$

可逆过程取等号, 不可逆过程取不等号. 可以看作是**热力学第二定律的数学表达式**.

如果过程 $a \rightarrow b$ 是绝热的, 则有 $\int_a^b \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \leq S_b - S_a$

从而有: 在不可逆绝热过程中, 熵总是增加的.

熵增加原理: 当热力学系统从一个平衡态经绝热过程到达另一平衡态时, 其熵永不减少. 如果过程为可逆绝热, 则熵不变; 反之, 则熵增加, 即

$$(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (13)$$

上式为**熵增加原理的数学表达**.

另一种表述: **孤立系统的熵永不减少**.



熵的微观意义 · 玻尔兹曼关系

热力学第二定律的本质: 与热有关的宏观现象具有方向性 (或者一切与热相联系的自发过程都是不可逆的).

热力学第二定律的微观意义: 从概率小的状态向概率大的状态进行.

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A	abcd	abc	acd	abd	bcd	ab	ac	ad	bc	bd	cd	d	b	c	d	
B		d	b	c	d	cd	bd	bc	ad	ac	ab	abc	acd	abd	bcd	abcd
宏观态	A4B0	A3B1				A2B2						A1B3				A0B4
状态概率	1/16	4/16				6/16						4/16				1/16

热力学熵的定义: $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$

熵的物理意义: 表征热现象进行的方向.

那么熵的微观含义是..... 微观表达式是.....



熵的微观意义与微观表达式

熵是系统无序度大小的量度.

无序与有序是相对的, 无序与传统意义的" 无序" 不同但一定程度上可以认为相同 (有序并不代表整齐).

空间无序: 粒子空间分布越是处处均匀, 分散的越开, 系统越无序; 反之粒子分布越是不均匀, 越是集中在很小的区域, 越是有序.

时间无序: 分子热运动越剧烈 (即温度越高), 其无序度越大, 反之, 无序度越小.

热力学概率: 与任一给定的宏观状态对应的微观状态数, 用 W 或者 Ω 表示.

熵与热力学概率之间的关系---熵的微观定义---玻尔兹曼公式:

$$S = k \ln W \quad (14)$$

1. 热力学概率与通常意义的概率不同, 它是大于 1 的数.
2. 用微观状态数表示概率的前提假设: 孤立系统内, 所有微观状态是等概率的.
3. 熵增加原理的微观实质: 孤立系统内部发生的过程总是从热力学概率小的状态向热力学状态大的状态过渡.



题号 — 作业考察点

T5.3.1 — 熵的计算

T5.3.4 — 过程性质判断及相关计算

T5.3.6 — 温熵图及热机效率

T5.3.7 — 过程性质判断及相关计算

T5.3.8 — 熵的计算

本章结束

物理楼 421