热学
第15讲 热学知识回顾第三篇：熵和热力学第二定律

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社
课件下载 https://github.com/zqhuang/SYSU_TD

感觉今天翘课应该是这个样子

但实际情形一定是这样

本讲内容

- 熵的套路
- 加深对热力学第二定律的理解

熵的计算

准静态过程:

$$\boxed{\Delta S = \int \frac{đQ}{T}}$$

对非准静态过程，一般需要构造末态相同的准静态过程来计算熵变。

第一种套路：直接告诉Q和T

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

最喜欢这种侮辱智商的代公式题

Problem 3.1($\star$)

计算1 mol冰在标准状态下熔解后的熵的变化，已知标准状态下冰的摩尔熔化热是333 kJ。

Problem 3.1解答

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{333\,\mathrm{kJ}}{273.15\,\mathrm{K}} = 1.22\,\mathrm{kJ}/\,\mathrm{K}$$

第二种套路：不等温热库间传热

温度为T_1的热库1向温度为T_2的热库2传热Q（$T_1 > T_2, Q > 0$）。这可以看成热库1吸收$-Q$的热量，热库2吸收Q的热量，总熵变为：

$$\boxed{\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}}$$


我觉得代两次公式已经是你的智商上限

Problem 3.2($\star$)

教材226页习题4-21：
一温度为400 K的热库在与另一温度为300 K的热库短时间的接触中传递给它1 cal的热量，两热库构成的系统的熵改变了多少？

Problem 3.2解答

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = 3.49 \times 10^{-3}\,\mathrm{J/K}$$

Problem 3.3($\star$)

教材226页习题4-22:
冬季房间热量的流失率为2.5 $\times$ 10^4 kcal/h，室温21°C，外界气温−5°C，此过程的熵增加率为何?

Problem 3.3解答

转化为国际单位制

$$T_1 = 294.15\,\mathrm{K},\ T_2 = 268.15\,\mathrm{K},\ \frac{dQ}{dt} = 2.91 \times 10^4\ \mathrm{J/\,s}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{-\frac{dQ}{dt}}{T_1} + \frac{\frac{dQ}{dt}}{T_2} = 9.58\,\mathrm{J/(\,K \cdot\ s)}$$

Problem 3.4(⋆⋆)

教材227页习题4-31：
一实际制冷机工作于两恒温热源之间，其温度分别为 $T_1 = 400\,\mathrm{K}$和 $T_2 = 200\,\mathrm{K}$，设工作物质在每一循环中，从低温热源吸收热量为200 cal，向高温热源释放热量为600 cal。

(1) 在工作物质进行的每一循环中，外界对制冷机做了多少功?

(2) 制冷机经过一循环后，热源和工作物质熵的总变化ΔS是多少?

(3) 如设上述制冷机为可逆机，仍从低温热源吸收热量200 cal，则经过一循环后，需要外界对制冷机做多少功? 热源和工作物质熵的总变化ΔS_0是多少?

Problem 3.4解答

1. $A = Q_1' - Q_2 = 400\,\mathrm{cal} = 1674\,\mathrm{J}$
2. $\Delta S = \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = \left(\frac{600}{400} - \frac{200}{200}\right)\,\mathrm{cal/\,K} = 0.5\,\mathrm{cal/\,K} = 2.09\,\mathrm{J/\,K}$
3. 卡诺可逆热机的吸放量绝对值与温度成正比。故在高温热源放热为400 cal。需要外界对制冷机做功200 cal = 837 J。可逆热机造成的熵变为零。

第三种套路：不直接给Q的理想气体过程

理想气体$dU = C_V dT$，可以直接由

$$dU = TdS - pdV$$

得到

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

即

$$\boxed{dS = C_V d\ln T + \nu R d\ln V}$$

题外话：熵的零点

先考虑比较简单的单原子理想气体的熵。
单原子气体$C_V = \frac{3\nu R}{2}$为常量，对固定体积容器内气体的熵进行积分之后，得到

$$S = \frac{3\nu R}{2} \ln \frac{T}{T_0},$$

积分常数T_0是一个和体积有关的量。
当温度低于某个量子温度T_q（见第五讲）时，上述经典积分的公式并不适用，而且气体的量子态数目跟经典情况下相比显得微不足道。在经典图像下我们可以认为$T \sim T_q$时熵近似为零，即：

$$S \approx \frac{3\nu R}{2} \ln \frac{T}{T_q}, \quad (T \gtrsim T_q)$$

当然，目前为止我们都是在固定体积情况下讨论。积分常数T_q肯定会和体积有关。

题外话：熵的零点（续）

$$S \approx \frac{3\nu R}{2} \ln \frac{T}{T_q}, \quad (T \gtrsim T_q)$$

固定温度和摩尔数时$dS = \nu R d \ln V$，所以猜想$T_q \propto V^{-2/3}$
事实上，我们在第五讲曾求出

$$T_q = \left(\frac{6\pi^2 n}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2mk}$$

其中粒子数密度$n \propto 1/V$，恰好验证了上述猜想。
对典型的常温常压下的理想气体，容易估算出$T_q \sim 0.01\,\mathrm{K}$。所以平均每摩尔的气体的熵

$$S^{\mathrm{mol}} \approx \frac{3}{2} R \ln \frac{T}{T_q}, \quad (T \gtrsim T_q)$$

在室温附近的变化是很缓慢的。例如
取$T_q = 0.01\,\mathrm{K}$，T从$250\,\mathrm{K}$到$350\,\mathrm{K}$时，摩尔熵仅变化了3%。

题外话：熵的零点（续）

对于双原子和多原子理想气体，可以取某个足够低的温度$T^* > T_q$，使得除了平动自由度之外，其他自由度在这个温度均被冻结。固定体积时，熵可以写成

$$S \approx \frac{3\nu R}{2} \ln \frac{T^*}{T_q} + \int_{T^*}^{T} \frac{C_V dT}{T}$$

显然，上式的结果跟T^*的选择无关。

$$S \sim C_V \ln \frac{T}{T_q}$$

仍然定性成立。并且同样地：在室温附近，摩尔熵的变化非常缓慢。

Problem 3.5($\star\star$)

1 mol的单原子理想气体经过准静态$n = 2$多方过程温度从$T_1 = 300\,\mathrm{K}$变为$T_2 = 400\,\mathrm{K}$。求气体的熵变。

Problem 3.5解法1

单原子理想气体$C_V = \frac{3\nu R}{2}$,

$$dS = C_V d\ln T + \nu R d\ln V$$

故

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln\frac{V_2}{V_1}$$

又因为是$n = 2$多方过程$pV^2 = C$，再根据理想气体状态方程即TV为常量。 故

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = -\ln\frac{T_2}{T_1}$$

从而

$$\Delta S = (C_V - \nu R)\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\nu R}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} = 1.20\,\mathrm{J/K}$$

Problem 3.5解法2

单原子理想气体$C_V = \frac{3\nu R}{2}$，多方热容

$$C_n = C_V - \frac{\nu R}{n-1} = \frac{\nu R}{2}$$

故

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_n dT}{T} = \frac{\nu R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.20\,\mathrm{J/K}$$

Problem 3.6($\star\star$)

教材223页思考题4-20:
理想气体的体积经下列过程膨胀了4倍，试比较熵增加了多少?

(1) 绝热自由膨胀
(2) 可逆等温膨胀
(3) 可逆绝热膨胀
(4) 绝热节流膨胀

Problem 3.6解答

1. 理想气体绝热自由膨胀温度不变，所以和(2)的初末态均相同，熵变可以用(2)的准静态过程来计算
$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln 4;$$
2. 上面已经计算$\Delta S = \nu R \ln 4$；
3. 可逆绝热过程熵变为零；
4. 理想气体没有节流效应：节流是等焓过程，理想气体温度和焓是一一对应的关系，所以节流过程后温度不变。初末态都和(2)相同，所以结果也和(2)相同：$\Delta S = \nu R \ln 4$。

Problem 3.7($\star\star\star\star$)

教材习题4-33:

容积为V的房间四壁都是绝热的，但有小的漏洞可以使得房间内压强始终保持和室外一致为$p_0 = 1\,\mathrm{atm}$。现在生火使室内温度从T_0升高到T，试讨论室内空气的内能，焓和熵的变化。

Problem 3.7解答

空气可以近似看成双原子理想气体，按能均分定理其内能为

$$U = \frac{5}{2}NkT = \frac{5}{2}\nu RT = \frac{5}{2}pV;$$

焓为

$$H = U + pV = \frac{7}{2}pV.$$

因室内空气压强和体积不变，故内能和焓都不变。

要保持p和V不变，室内空气的摩尔数随着温度升高而减少（$\nu \propto 1/T$）。室温附近摩尔熵的变化非常缓慢，所以近似地有

$$S \propto \nu \propto \frac{1}{T}.$$

即室内空气的熵会减少。

Problem 3.8($\star\star\star$)

把温度和压强都相同的，总摩尔数为ν的n种不同的气体保持温度和压强不变地混合在一起。每种气体的摩尔分数（单种气体摩尔数/总摩尔数）分别为c_1，c_2，…，c_n （$\sum_i c_i = 1$）。试计算气体混合后相对于混合前的熵变。

Problem 3.8解答

每种气体温度不变，体积由混合前的Vc_i变为V，熵增为$(\nu c_i)R\ln\frac{V}{c_iV}=-\nu Rc_i\ln c_i$，对$n$种气体求和即得

$$\Delta S=-\nu R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$$

另解:
在混合前，任取一个分子，我们知道它是属于那一类气体。混合后，我们只知道它是第i种气体的概率为c_i，故单个分子熵变为 $-\sum_{i=1}^{n}kc_i\ln c_i$。 总共有$\nu N_A$个分子，故总熵变为

$$\Delta S=-\nu N_Ak\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i=-\nu R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$$

第四种套路：均匀加热过程

一个不能看作热库的物体吸热后温度会升高，当加热过程比较缓慢时，可以认为温度随着吸热量均匀升高。设比热c为常数，

$$\Delta S = \int \frac{c dT}{T}$$

Problem 3.9(⋆⋆⋆)

教材227页习题4-30：
2100 kg的汽车以80 km/h的速率在水平道路上行驶时突然刹车，停止时闸瓦升温到60°C，环境温度为20°C。

(1) 在闸瓦处机械能耗散为热时产生了多少熵?
(2) 在闸瓦处热量散布到空气中时产生了多少附加熵?

Problem 3.9解法1

闸瓦一共吸收（自机械能转化而来的）热量

$$Q = \frac{1}{2}mv^2 = 5.1852 \times 10^5 \,\mathrm{J}$$

设闸瓦有固定的比热容并忽略刹车过程中的散热，则比热为

$$c = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{5.1852 \times 10^5}{60 - 20} \,\mathrm{J/K} = 1.30 \times 10^4 \,\mathrm{J/K}$$

增加的熵为

$$\Delta S_{\mathrm{br}} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{cdT}{T} = c \ln \frac{T_1}{T_0} = \left(1.30 \times 10^4 \times \ln \frac{333.15}{293.15}\right) \mathrm{J/K} = 1658 \,\mathrm{J/K}$$

闸瓦散热时增加的熵为

$$\int_{T_1}^{T_0} \left(\frac{cdT}{T} - \frac{cdT}{T_0}\right) = -\Delta S_{\mathrm{br}} + \frac{Q}{T_0} = \left(-1658 + \frac{5.185 \times 10^5}{293.15}\right) = 111 \,\mathrm{J/K}$$

Problem 3.9解法2(不会积分的小白解法)

$$Q = \frac{1}{2}mv^2 = 5.1852 \times 10^5\,\mathrm{J}$$

闸瓦的吸热过程和散热过程都不是等温过程。不会积分的高数小白决定采用近似的办法，取中间温度$\overline{T} = 313.15\,\mathrm{K}$来计算熵增。
刹车时产生的熵

$$\Delta S_{\mathrm{br}} = \frac{Q}{\overline{T}} = 1656\,\mathrm{J/\,K}$$

散热时产生的熵

$$\frac{-Q}{\overline{T}} + \frac{Q}{T_0} = \left(-1656 + \frac{5.1852 \times 10^5}{293.15}\right) = 113\,\mathrm{J/\,K}$$

跟第一种解法结果比较，小白对近似解法的精度还是比较满意的。

第五种套路：利用一般pVT系统恒等式

$$\text{đ}Q = C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial \ln T}\right)_V dV$$

$$\text{đ}Q = C_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \ln T}\right)_p dp$$

Problem 3.10($\star\star\star$)

某气体状态方程为$pV + f(V) = \nu RT$，其中f为某函数。气体经过准静态的等温加热膨胀体积从V_1变为V_2，这个过程的熵变。

Problem 3.10解答

准静态过程吸热量为按定体热容计算的吸热量加上热压强做功消耗的能量，在等温过程中仅需计算后者。

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{đQ}{T} \\
&= \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV}{T} \\
&= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \\
&= \frac{\nu R}{V} dV
\end{aligned}
$$

所以等温膨胀后熵变为$\nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$。

Problem 3.11($\star\star\star$)

某物质在$T_0 = 300\,\mathrm{K}$附近的物态方程可以写成

$$pV = \nu RT\left(1 + \ln\frac{T}{T_0}\right)$$

现有$1\,\mathrm{mol}$的该物质在温度为T_0时等温膨胀体积变大一倍，求它的熵变。

Problem 3.11解答

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \ln T}\right)_V dV}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \nu R\left(2 + \ln\frac{T}{T_0}\right)\frac{dV}{V}$$

在$T = T_0$时对上式积分即得

$$\Delta S = 2\nu R \Delta \ln V = 11.5\,\mathrm{J/K}$$

Problem 3.12($\star\star\star$)

光子气体的内能密度为aT^4，其中$a=\frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3}$为常数，$T$为温度。已知$T=0$时光子气体的熵为零。试求温度为$T$的光子气体的熵密度。

Problem 3.12解答

内能$U = aVT^4$，定体热容$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aVT^3$。
利用$dU = TdS - pdV$得到$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$，故

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = \frac{4aVT^3}{T} = 4aVT^2$$

固定体积，对温度从0到T积分，得到

$$S(T, V) = \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{4}{3}aVT^3$$

即熵密度为

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{3}aT^3$$

热力学第二定律

- 开尔文表述：不可能从单一热源吸热转化为功而无其他影响（即：第二类永动机不可能）
- 克劳修斯表述：不可能低温物体传热给高温物体而无其他影响
- 孤立系统的熵增大原理：孤立系统在非平衡态熵会持续增大，直到到达平衡态后熵取到极大值不再改变。
- 卡诺定理：所有工作于温度为T_1的高温热源和温度为T_2的低温热源之间的可逆热机效率均为$1-T_2/T_1$，不可逆热机的效率则低于这个值。

Problem 3.13(⋆⋆)

教材223页思考题4-14：
北方的酷暑季节有时比较干燥，在这种情况下即使气温高过体温，人们还是可以通过汗的蒸发将身体的热量向外散发。这违反热力学第二定律吗?

Problem 3.13解答

不违反。因为这个过程造成了汗水的相变。不满足热力学第二定律的“不引起其他变化”这个要求。

Problem 3.14(⋆⋆)

教材223页思考题4-15:
用透镜将太阳光聚焦到物体上，可以使那里局部升温。温度的升高有上限吗?

Problem 3.14解答

有上限。物体温度不会超过太阳表面温度（约6000 K）。

Problem 3.15($\star\star\star$)

教材224页思考题4-24:
地球每天吸收一定太阳光的热量Q_1，同时又向太空排放一定的热量Q_2'，平均来说$Q_1 = Q_2'$。这两个过程可逆吗？这两个过程合起来使地球的熵增加还是减少？是否违反熵增加原理？

Problem 3.15解答

地球不是一个热平衡系统，昼夜交替就有温差，因此是不可逆过程。地球熵减少了（因为白天吸收Q_1时温度高于在夜间释放Q_2'时温度）。地球熵虽然减少，但是环境熵增加得更多。不违反熵增加原理。

Problem 3.16(⋆⋆)

教材224页思考题4-22：
用量热法测水的汽化热时，要把一定量的水蒸气通入盛水的量热器中，此过程可逆吗？在此过程中水蒸气的熵是否增加？这是否违反熵增加原理？

Problem 3.16解答

实验中制造的水蒸气温度一般高于水温，过程不可逆。此过程中水蒸气的熵减少了，但水的熵增加得更多，不违反熵增加原理。

Problem 3.17(⋆⋆)

教材223页思考题4-10:
下列过程是否可逆？为什么？

(1) 室内一盆水在恒定温度下慢慢蒸发
(2) 通过活塞缓慢地压缩容器中的空气，设活塞与器壁间无摩擦。
(3) 将封闭在导热性能不好的容器里的空气浸到恒温的热浴中，使其温度缓慢地由原来的T_1升到热浴的温度T_2。
(4) 在一绝热容器内不同温度的两种液体混合。

Problem 3.17解答

1. 不可逆，因为水的气液两相处于不平衡
2. 可逆，因为是准静态过程
3. 导热性能不好但容器可以看成由很多层传热层构成。这和第12讲的两个热库间用长导热棒传热的过程一样，不满足可逆过程判据（参考第12讲），所以是不可逆过程。另一种看法是，容器内气体和热浴一开始并不处于热平衡，而最后热浴，容器和容器内气体都达到了热平衡，所以这是从非平衡态到平衡态的不可逆过程。
4. 不可逆，非热平衡到热平衡是不可逆过程，另外即使温度相同也是不可逆过程，因为是两种不同的液体，混合时会产生混合熵。

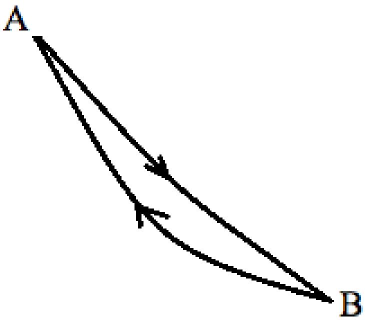
后续讨论：请思考教材思考题4-13。

Problem 3.18($\star$)

教材223页思考题4-11:
论证绝热线和等温线不能有两个交点。

Problem 3.18解答

若等温线和绝热线有两个交点，如图



则取如箭头所示的一个循环，该循环从单一热源吸热做功并未产生其他影响，和热力学第二定律矛盾。

第15周作业（序号接第14周）

40 教材习题4-28

41 教材习题4-20

42 教材思考题4-8 (注意是思考题不是习题)