



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China



# University Physics

## 大学物理

### 第二部分 热学

#### (热力学第二定律)





## 第十章 热力学第二定律

- 热力学第一、二定律一起构成了热力学的主要理论基础
- 第一定律说明热力学过程中能量一定要守恒，是物理过程能够发生的**必要条件**，即满足第一定律的过程并不一定都能发生
- 第二定律是关于**过程方向性的规律**，是关于内能与其他形式能量相互转化的、独立于热力学第一定律的另一个基本规律

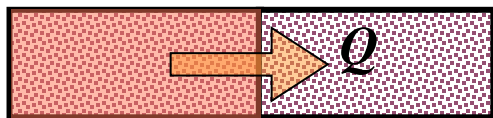
# § 10-1 热力学第二定律



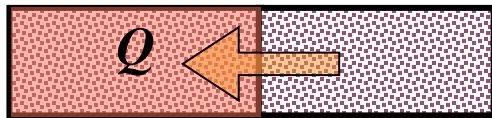
## 一、热力学过程的方向

### □ 自然界中自发过程的单向性

#### ■ 热传导

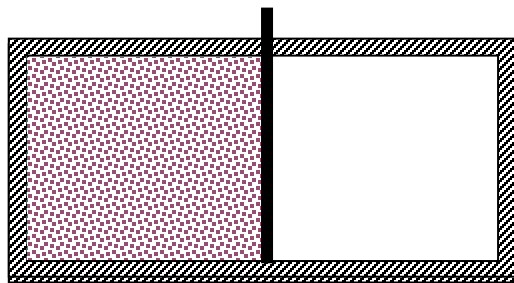


会自动发生

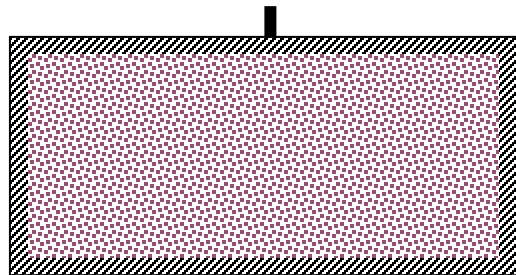


不会自动发生

#### ■ 气体自由膨胀

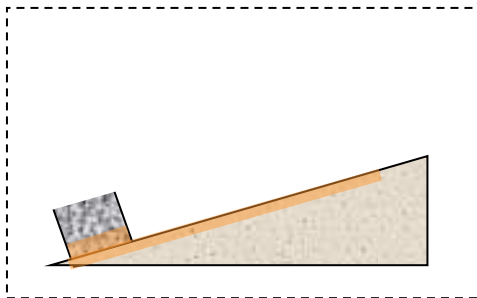


会自动发生

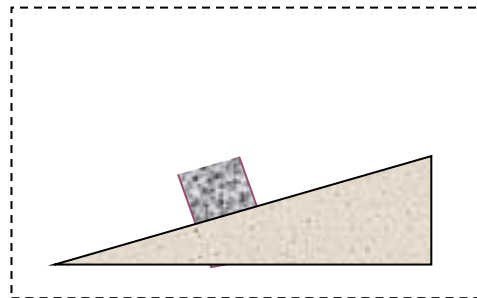


不会自动发生

#### ■ 功变热



会自动发生



不会自动发生



## □ 可逆过程

- **定义**：一个热力学系统由一个状态出发，经过一个过程达到另一个状态，如果**存在**另一过程或某种方法，可以使**系统和外界都恢复到原来的状态**，则这样的过程称为**可逆过程**。
- 可逆过程是一种**理想模型**，**无耗散的准静态过程**可视为可逆过程。
- **可逆条件**：
  - 必须是准平衡过程（力平衡、热平衡、相平衡及化学平衡）
  - 过程中不包含任何耗散效应（如摩擦、磁滞、电阻等）



□ **不可逆过程**：在**不产生其他影响**的条件下，使用**任何**方法都不能使**系统和外界都完全复原**，则这样的过程称为不可逆过程

■ **“其他影响”** 的含义

- 制冷机可以使热量由低温热源流向高温热源，但需要外界对制冷机做功，这是一种 **“其他影响”**。
- 气体的等温膨胀从单一热源吸热，并将其全部转化为功。但在此过程中气体的体积增大了，也是一种 **“其他影响”**。

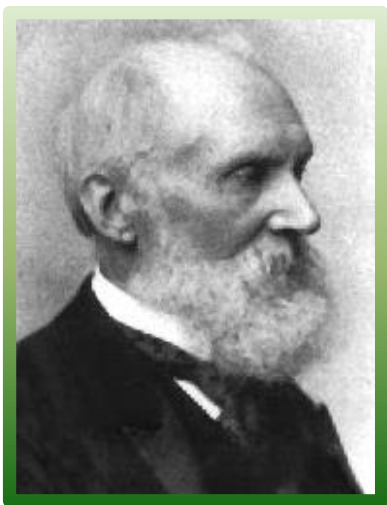
■ **典型的不可逆过程**

- 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的
- 一切与热现象有关的**自发产生的宏观过程都是不可逆的**，如热传递、功转化为热、扩散等

## 二、热力学第二定律

### □ 热力学第二定律的经典表述

- 开尔文表述（功热表述）：不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用的功而不引起其他影响
- 克劳修斯表述（传热表述）：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起外界的变化。





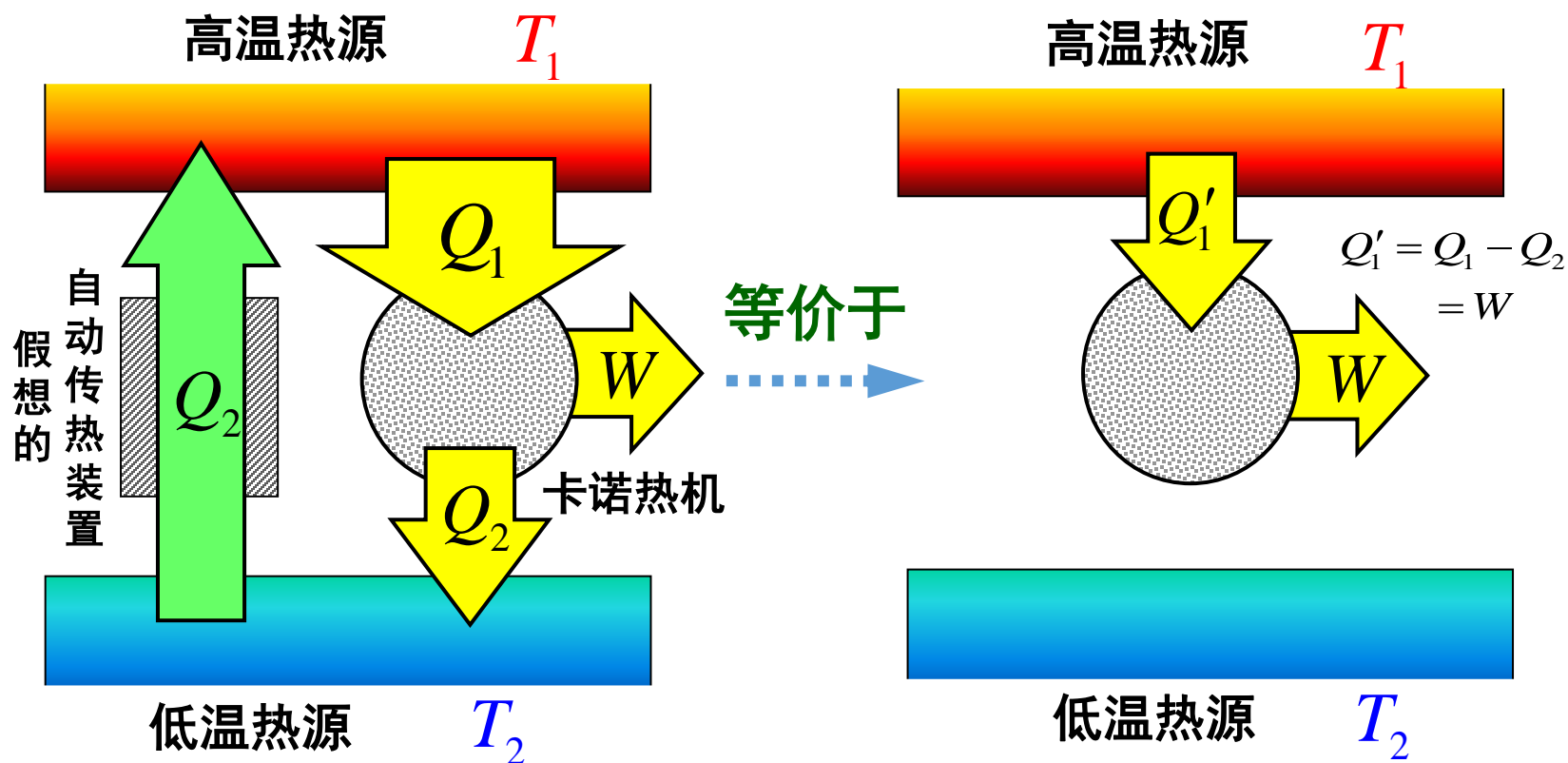
## □ 说明：

- 热力学第二定律是大量实验和经验的总结
- 热力学第二定律反映了自然界过程进行的方向性，指出自然界一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的
- 热力学第二定律开尔文说法与克劳修斯说法具有等效性，还可以有其他说法，这两种表述只是历史上获得公认的代表性表述
- 热力学第二定律表明第二类永动机不可能实现。

历史上不少人试图制造从大气，海水等介质吸收热量，并将其完全转化为功的装置，称为第二类永动机。

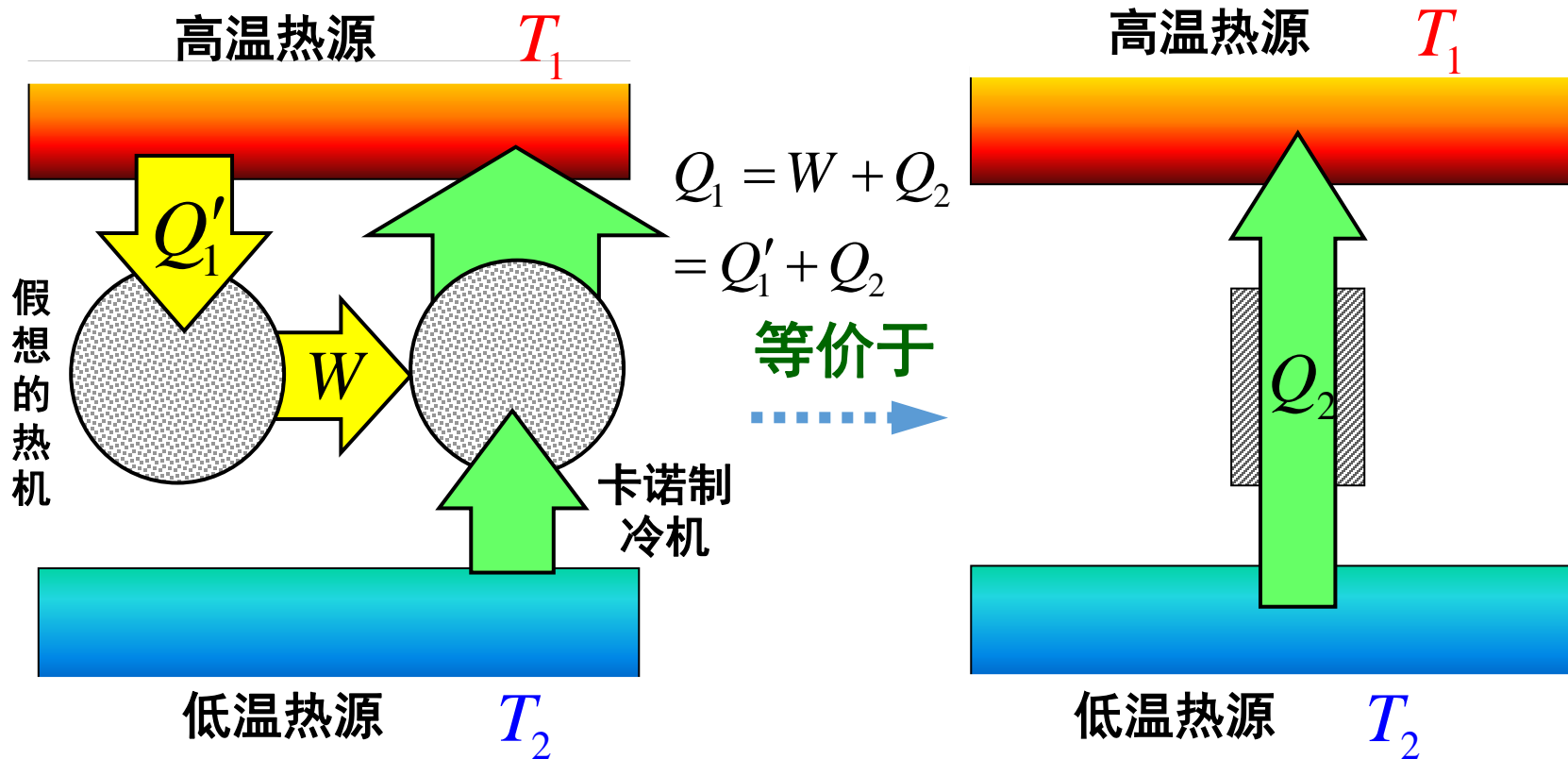
## □ 两种表述的等效性证明（反证法）

■ 如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不成立。





■ 如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立。

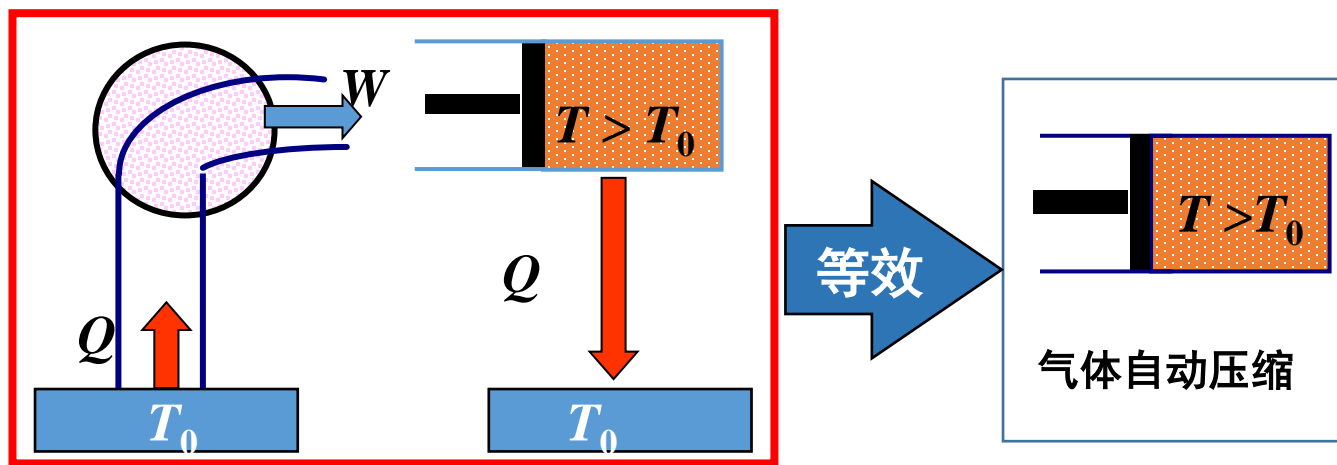


## □ 所有宏观不可逆过程相互关联，相互等价

实际热过程之间存在着深刻的内在联系，由一个热过程的不可逆性可以推断出其它热过程的不可逆性。

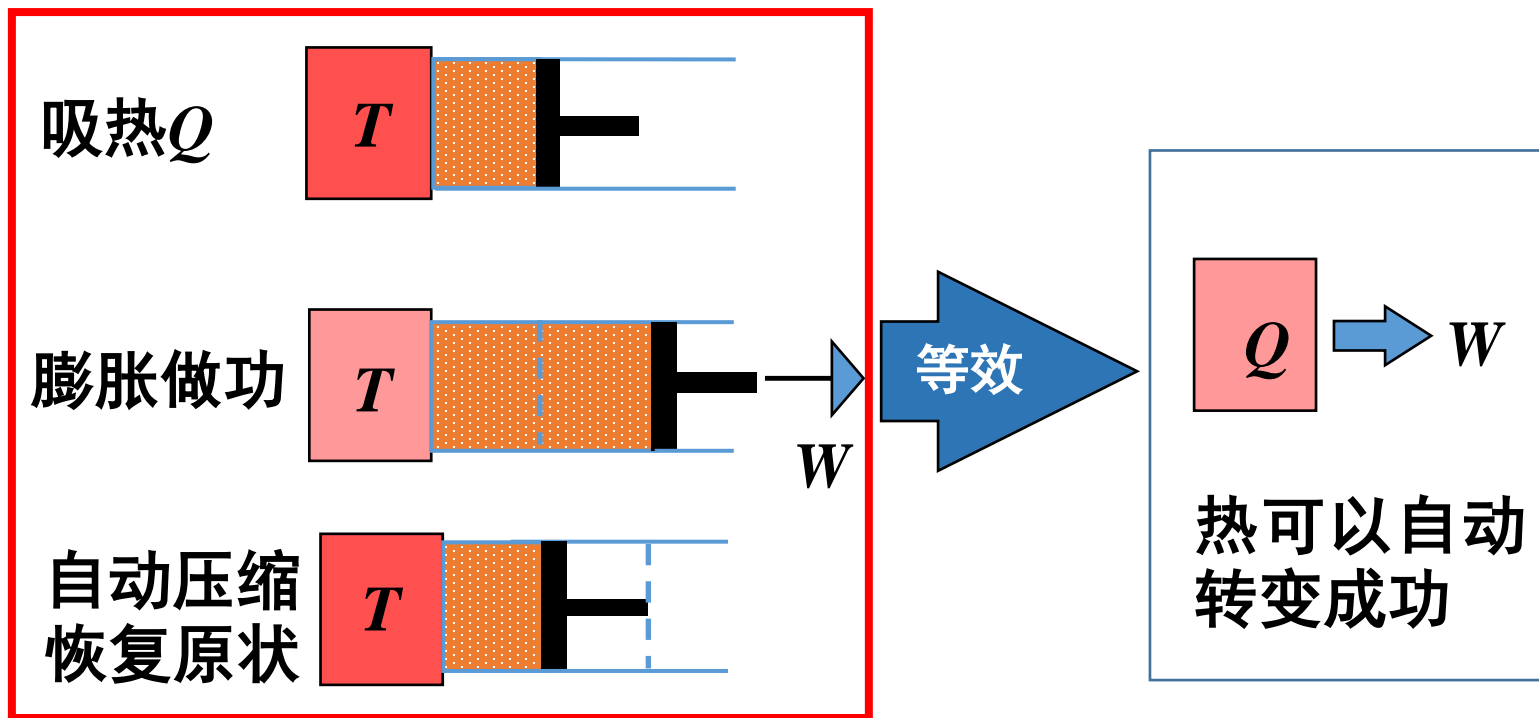
例：功变热的不可逆性  $\longleftrightarrow$  绝热自由膨胀的不可逆性

■ 如果热可以自动转变成功，将导致气体可以自动压缩。



热量自动转变成功，压缩气体，气体温度上升，与原热源接触，放出热量。

- 如果气体可以自动压缩，将导致热可以自动转变成功。



气体吸收热源热量，膨胀做功， $W=Q$ ，做功后自动压缩，回复原状，左边的过程等效于可以从热源拿出 $Q$ 全部对外做功，系统（热源和气体）没有其他变化

**例：**用热力学第二定律证明绝热线与等温线不能相交于两点

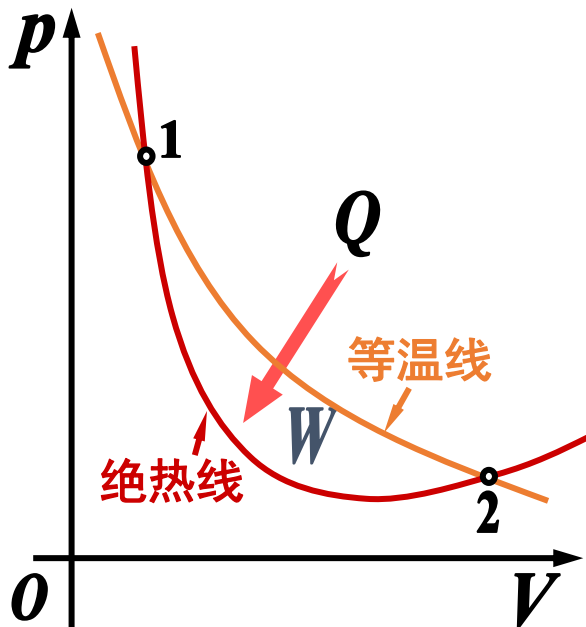
**证明：**若  $P-V$  图上绝热线与等温线相交于两点

则可作一个由等温膨胀和绝热压缩准静态过程组成的循环过程。

系统只从单一热源（等温过程中接触的恒定热源）吸热  $Q$ 。

完成一个循环系统对外作的净功为  $W=Q$ ，并一切恢复原状。

这违背热力学第二定律的开尔文表述，故绝热线与等温线不能相交于两点。





### 三、热力学第二定律的意义与实质

□ 第二定律指出了自发发生的自然过程**不可逆**、自然过程进行的**单向性**

■ 功转换为热单向不可逆（开尔文表述）

功  $\xrightarrow{\text{自发}}$  热      可以100 % 转换  
热  $\xrightarrow{\text{非自发}}$  功      不能 100% 转换

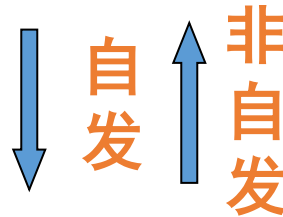
■ 热传递过程单向不可逆（克劳修斯表述）

高温  $\xrightarrow{\text{自动}}$  低温  
低温  $\xrightarrow{\text{非自动}}$  高温      （外界做功）



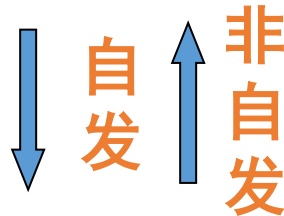
## □ 单向性的思考：为什么是此方向而非比方向？

■ 功转热：功：与宏观定向运动相联系，有序运动



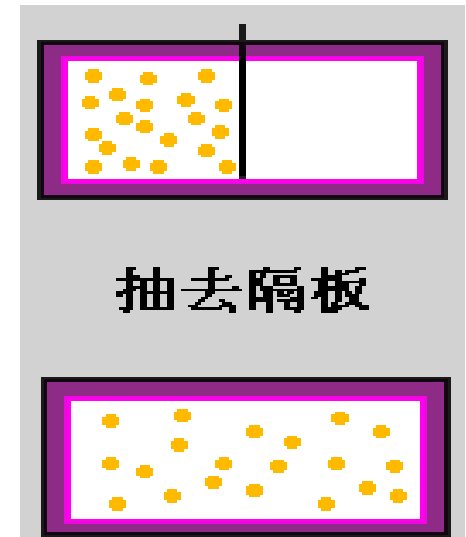
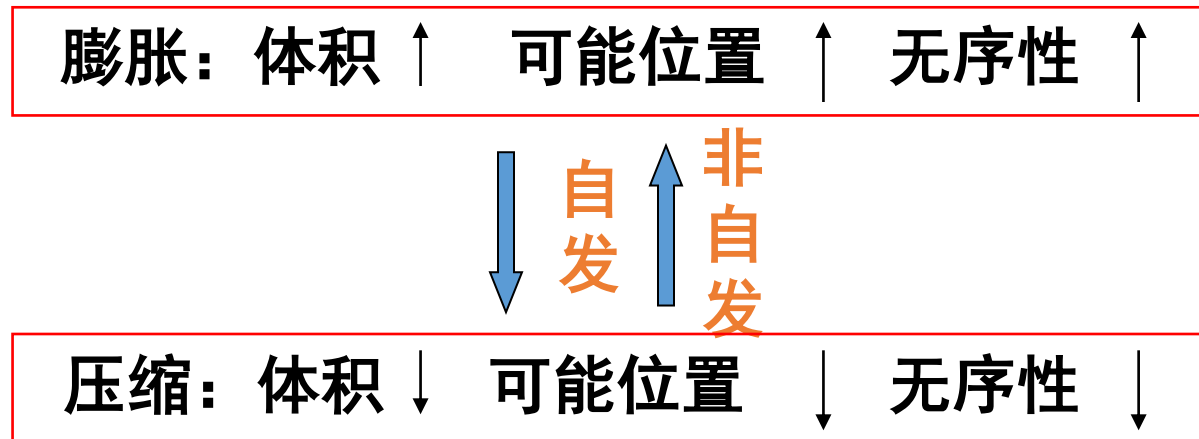
热：与分子无规则运动相联系

■ 热传导：高温  $\rightarrow$  低温  $\rightarrow \Delta T \downarrow$  差别  $\downarrow$  无序性  $\uparrow$



低温  $\rightarrow$  高温  $\rightarrow \Delta T \uparrow$  差别  $\uparrow$  无序性  $\downarrow$

## ■ 自由膨胀



□ 自发发生的热力学过程方向是**无序性增大的方向**

系统总是自发趋于平衡态，平衡态是最无序的状态？

**是！**

### 一、卡诺定理

□ 可逆热机：热机循环是由**无摩擦准静态过程**组成的可逆循环

- 可逆热机是一种理想热机，这种热机可以进行正循环构成热机，又可以进行反循环构成制冷机
- 实际的循环都是不可逆循环，实际热机都是不可逆热机

□ 卡诺定理内容（1824）：

- 在**相同的高温热源**和**相同的低温热源**之间工作的一切**可逆热机**，其效率都相等，与工作物质无关
- 在相同的高温热源之间工作的一切**不可逆热机**，其率都不可能大于可逆热机的效率。

卡诺机效率：

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \left\{ \begin{array}{l} < (\text{不可逆机}) \\ = (\text{可逆机}) \end{array} \right.$$



## 二、卡诺定理的证明

- 考虑工作在相同高温热源和低温热源之间的两部热机， $a$ 机为可逆机， $b$ 机任意，且在一个循环内输出相同的功

$$Q_{a1} - Q_{a2} = Q_{b1} - Q_{b2}$$

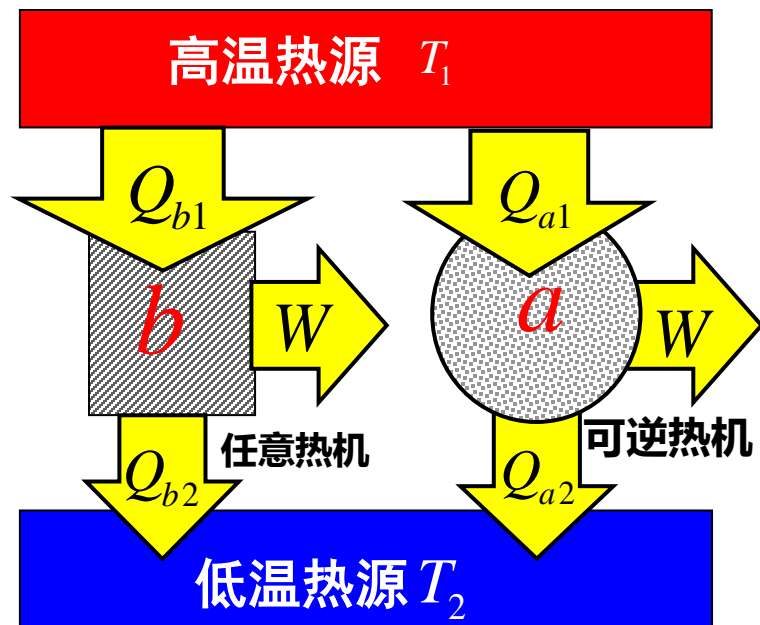
$$Q_{a1} \left(1 - \frac{Q_{a2}}{Q_{a1}}\right) = Q_{b1} \left(1 - \frac{Q_{b2}}{Q_{b1}}\right) \Rightarrow \frac{Q_{a1}}{Q_{b1}} = \frac{\eta_b}{\eta_a}$$

- 若 $a$ 机效率小于 $b$ 机

$$\eta_{a\text{可}} < \eta_{b\text{任}}$$

$$\frac{Q_{a1}}{Q_{b1}} = \frac{\eta_b}{\eta_a} > 1 \Rightarrow Q_{a1} > Q_{b1}$$

因此  $Q_{a2} - Q_{b2} = Q_{a1} - Q_{b1} > 0$

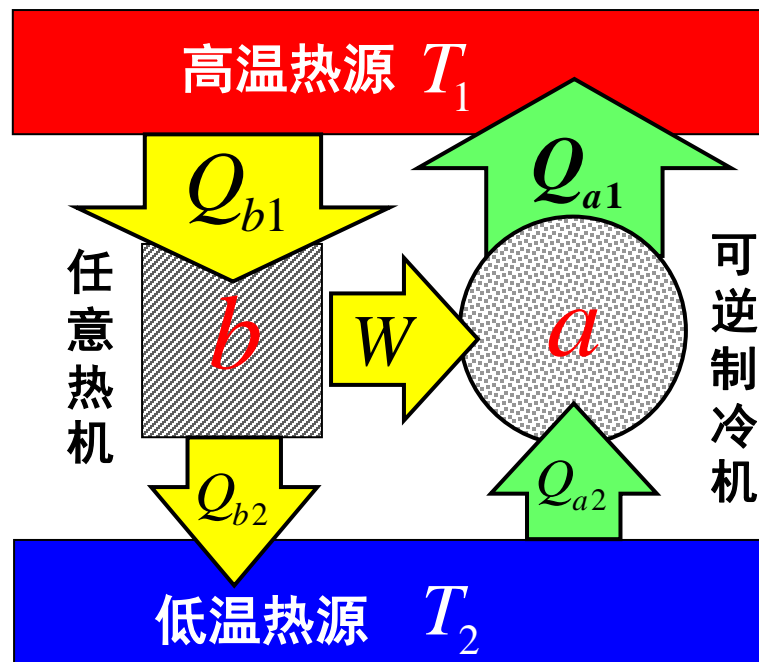


- 将 $a$ 机逆向运转作制冷机，并用 $b$ 机驱动 $a$ 机。这样，高温热源净得的热量为 $Q_{a1} - Q_{b1}$ ，低温热源净失的热量为 $Q_{a2} - Q_{b2}$ 。

$$Q_{a2} - Q_{b2} = Q_{a1} - Q_{b1} > 0$$

- 两机联合运转的结果：有 $Q_{a1} - Q_{b1}$ 的热量由低温热源传递到高温热源，且未产生任何影响，这违反热力学第二定律的克劳修斯表述。因此前面的假设不成立，必有

$$\eta_{a\text{可}} \geq \eta_{b\text{任}}$$



即，工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切**不可逆机**的效率都**不可能**大于（实际是小于）可逆机的效率。



- 如果b也是可逆机，利用相同的论证可以得到

$$\eta_{b\text{可}} \geq \eta_{a\text{任}}$$

因此必有

$$\eta_{a\text{可}} = \eta_{b\text{可}}$$

即，在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的  
**可逆机**都具有**相同**的效率。

综上，卡诺定理得证。

- 1865年克劳修斯引进了“熵”的概念来反映运动变化变化过程和方向。
- “熵”一词来源与希腊语entropie (entropy)，原意是转换。
- 中文的熵是火和商的组合，是物理学家胡刚复教授1923年根据热温商之意首次把entropie译为“熵”，表示热量 ( $Q$ )、温度 ( $T$ )的商。
- 熵是物理学中最为抽象难懂的概念之一，其物理意义很难一次看得十分清楚。随着科学的发展和认识的深入，人们认识到熵具有不亚于能量，甚至超过能量的重要意义。



## 一、克劳修斯等式

### □ 热温比

- $\frac{Q}{T}$ : 等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比, 简称为**热温比**。

### ■ 卡诺循环的热温比

可逆卡诺机  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

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

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

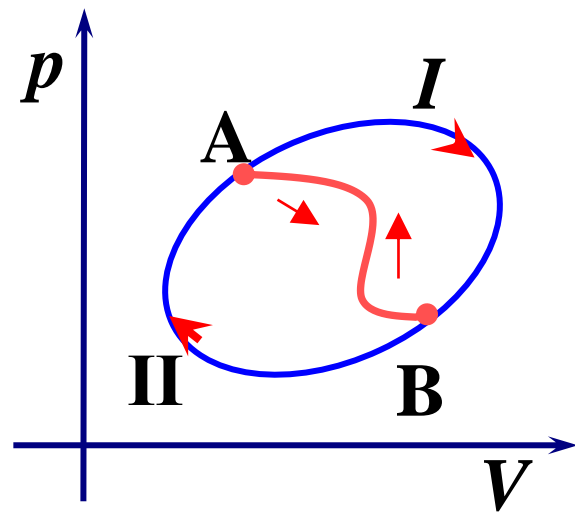
$Q_2$ : 从低温热源 $T_2$ 吸收的热量!!

可逆卡诺循环中, 热温比总和为零

## ■ 可逆循环的热温比

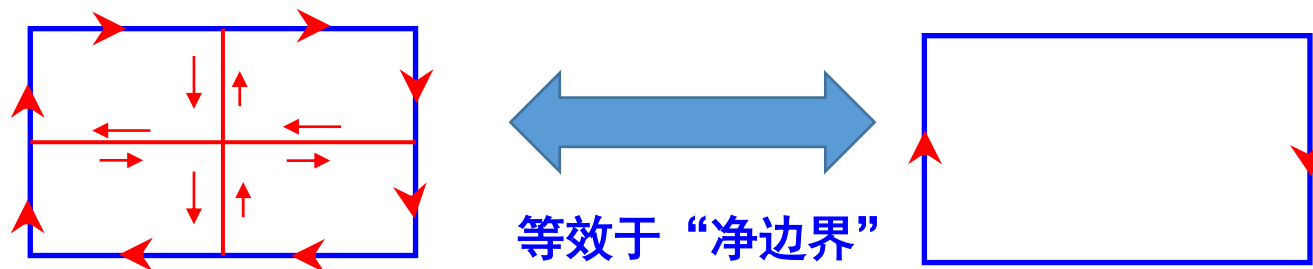
### ● 往返可逆过程的等效性

系统由状态A沿着**红线**到达状态B后再沿着**红线**返回状态A，此一往返过程（也可认为是“循环”过程）等同于系统在状态A没有发生前述往返过程



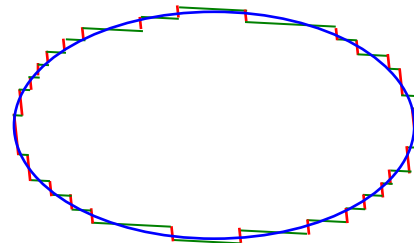
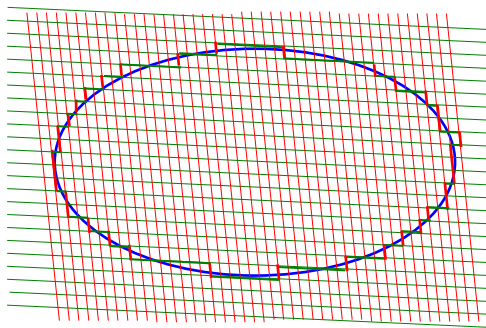
### ● 多个可逆循环过程的等效过程

由上面的结论可以得到循环AB**II**A、A**I**BA的总效果就是图中**蓝线**所代表的循环，亦即，中间**共有且反向的**线段可以直接“**消掉**”，物理上完全等效。

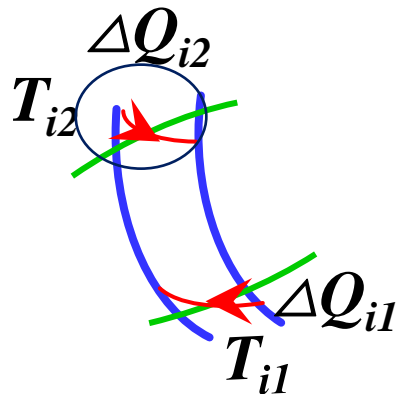


- 任意可逆循环(蓝线椭圆循环)、一组绝热线(红色斜竖线)、一组等温线(绿色斜横线)

每一个小的平行四边形代表一个微小可逆卡诺循环，这些小卡诺循环的总效果就是锯齿形包络线所表示的循环过程，当绝热线、等温线的间隔无限小，则锯齿形包络线就趋于蓝色椭圆，亦即这些微小卡诺循环的总效果是蓝线椭圆所代表的可逆循环。



- 微小可逆卡诺循环:  $\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} = 0$
- 每个小卡诺循环从热源吸取或放出的热量与该处原过程从热源吸取或放出的热量相同
- 所有可逆卡诺循环相加有:



$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0, n \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_1^n \frac{Q_{i, \text{可逆}}}{T_i} = \oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0$$

克劳修斯等式

**\*\***温度  $T$  为外界热源的温度，但在准静态可逆循环过程中，系统与外界要时时满足热平衡条件，故温度  $T$  既是外界热源的温度，又可看成是工作物质系统的温度。





## 二、克劳修斯不等式

### □ 不可逆过程的热温比之和

根据卡诺定理，不可逆热机的效率  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\therefore \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad \text{放热为负, 吸热为正}$$

### □ 仿前，推广到任意不可逆循环过程

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_{i, \text{不可逆}}}{T_i} < 0$$

$$\oint_{\text{不可逆}} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

克劳修斯不等式

**\*\*一般循环，不可逆过程不能用P-V图上的连续路径表示**



综合前面的两种情况，任意循环的热温比之和：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{——克劳修斯不等式}$$

等号对应于可逆循环；小于号对应于不可逆循环

**结论：**工作在—对恒温热源之间的热机，各等温过程中的热温比之和小于零（不可逆）、或等于零（可逆）。

### 三、熵

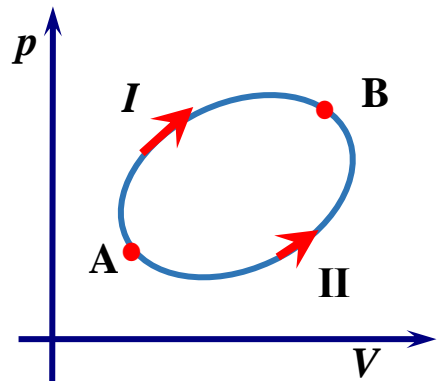
#### □ 态函数熵

#### ■ 可逆过程的热温比积分和路径无关

准静态循环过程有

$$\oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = \int_{A, \text{I}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B, \text{II}}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

故有 
$$\int_{A, \text{I}}^B \frac{dQ}{T} = - \int_{B, \text{II}}^A \frac{dQ}{T} = \int_{A, \text{II}}^B \frac{dQ}{T}$$

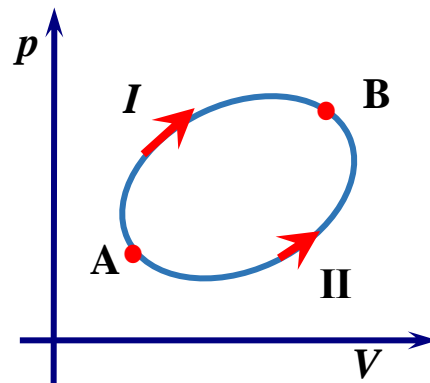


系统从初态经**可逆过程**变化到末态时，**热温比的积分与所经历的路径没关系**

■ 引入状态函数熵S:

$$S_b - S_a = \int_{a \text{ 可逆}}^b \frac{dQ}{T}$$

系统从初态变化到末态时，其熵的增量等于初态和末态之间任意一可逆过程热温比的积分.



■ 微过程

$$dS = \frac{(dQ)_{\text{可逆}}}{T}$$



## ■ 说明:

- 熵与内能、温度等一样，都是系统状态的函数，只有系统处于平衡态时才有意义
- 熵的增量和过程无关，只决定于初末态
- 熵通过熵差定义的，求状态的熵值时有一个待定常数
- 熵是广延量，系统熵值等于各部分熵值之和

热力学中通常把均匀系的参量和函数分为两类：

- 一类是与总质量成正比的广延量，如熵、热容量、内能、体积、焓等
- 另一类是与总质量无关的强度量，如压强、温度、密度、比热等



## □ 熵变

$$S(T, V) - S_0 = + \int_{\substack{(T_0, V_0) \\ \text{可逆}}}^{(T, V)} \frac{dQ}{T}$$

- 可以沿着一可逆过程算熵值的变化
- 若系统经过一不可逆过程由初态变到末态：
  - 由熵态函数差值计算熵变，
  - 在始末两态之间设计一可逆过程，计算沿该过程的熵变
- 系统熵变等于各部分熵变之和



## 四、熵(变)计算

### □ 热力学基本方程

热力学第一定律  $dQ = dU + dW$

可逆过程, 有  $dS = (dQ)_{\text{可逆}} / T$

所以  $TdS = dU + pdV$  热力学基本方程

### □ 理想气体态函数熵的计算公式

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

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

理想气体

$$dU = \nu C_{V,m} dT$$

$$pV = \nu RT$$



$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

## □ 几种理想气体过程的熵变

■ 等温过程  $T_1 = T_2$   $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = -\nu R \ln \frac{P_2}{P_1}$

■ 等体过程  $V_1 = V_2$   $\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

■ 等压过程  $p_1 = p_2$   $\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

■ 自由膨胀（不可逆、初末态温度相等）

设计等温过程连接初末态  $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$



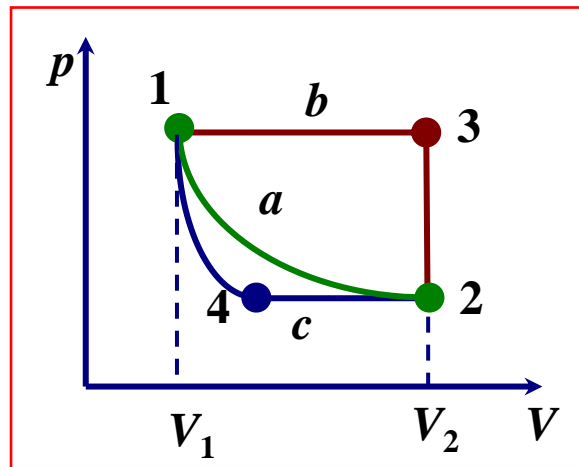
**例**  $1\text{mol}$  理想气体由  $V_1$  **绝热自由膨胀** 到  $V_2$ ，求熵的变化。

**解：**理想气体**绝热自由膨胀**为**不可逆过程**，初末状态**温度不变**。

设计三路**可逆过程**求熵变：

- a) 等温1 — 2.
- b) 等压1 — 3，等容3 — 2.
- c) 绝热1 — 4，等压4 — 2.

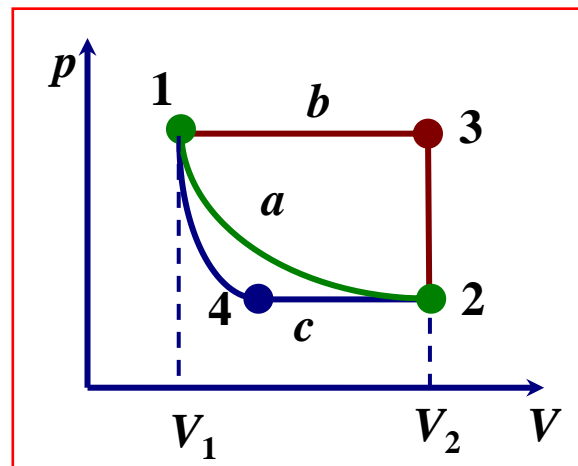
● 等温过程



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

● 等压1 → 3, 等容3 → 2

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{\text{可逆}} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^3 \frac{C_P dT}{T} + \int_3^2 \frac{C_V dT}{T} \\ &= C_P \int_1^3 \frac{dT}{T} + C_V \int_3^2 \frac{dT}{T} = R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$



● 绝热1 → 4, 等压4 → 2

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_4^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_4^2 \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_4} \\ &= \frac{\gamma}{\gamma-1} R \ln \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{P_1}{P_4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0\end{aligned}$$

绝热方程

$$\begin{aligned}pV^\gamma &= C(T) \\ V^{\gamma-1}T &= C(P) \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} &= C(V)\end{aligned}$$

无论设计什么样的准静态过程，其熵变都相同 ?

孤立系统的自由膨胀过程的熵增加

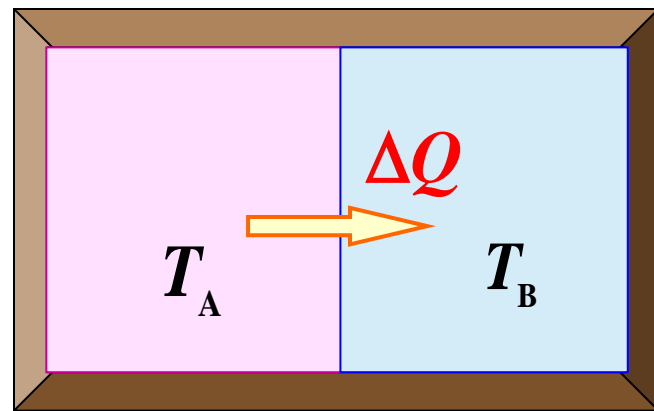
**例** 两容积为 $V$ 的容器内各装有 $1\text{mol}$ 同种理想气体，系统和外界没有热交换，经过足够长时间后，两部分气体达到平衡温度  $\frac{T_A + T_B}{2}$ ，求此过程中的熵变。

● 初态：左、右两部分气体

$$S_A - S_0 = c_{Vm} \ln \frac{T_A}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S_B - S_0 = c_{Vm} \ln \frac{T_B}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S = S_A + S_B = c_{Vm} \ln \frac{T_A T_B}{T_0^2} + 2R \ln \frac{V}{V_0} + 2S_0$$

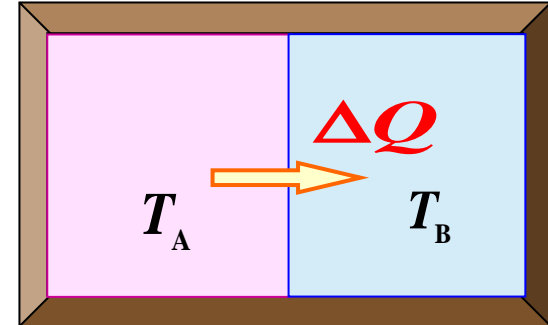


● 末态：左、右两部分气体

$$S'_A - S_0 = c_{Vm} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S'_B - S_0 = c_{Vm} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S' = S'_A + S'_B = c_{Vm} \ln \frac{T^2}{T_0^2} + 2R \ln \frac{V}{V_0} + 2S_0$$

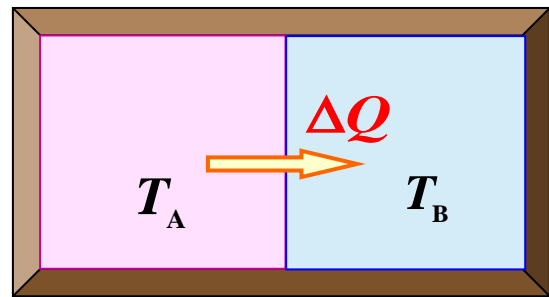


● 系统熵变：  $\Delta S = S' - S = c_{Vm} \ln \frac{T^2}{T_A T_B} = c_{Vm} \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B}$

$$\because \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 1 \quad \therefore \Delta S > 0$$

孤立系统的传热过程熵增加

另解：系统熵变是两部分熵变之和，分系统A、B都是等体变化



$$\Delta S = \nu C_{Pm} \ln \frac{T_f}{T_i} - \nu R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\nu = 1, \quad C_{Pm} = C_{Vm} + R$$

$$\Delta S = (C_{Vm} + R) \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{P_f}{P_i} = C_{Vm} \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{T_f / P_f}{T_i / P_i}$$

分系统A等体变化有：  $\frac{T_f}{P_f} = \frac{T_i}{P_i} \quad \therefore \Delta S_A = C_{Vm} \ln \frac{T_f}{T_{iA}}$

同理，分系统B：  $\therefore \Delta S_B = C_{Vm} \ln \frac{T_f}{T_{iB}}$

系统总熵变：  $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_{Vm} \ln \frac{T_f^2}{T_{iA} T_{iB}}$

### 一、自然界自发过程的熵变规律

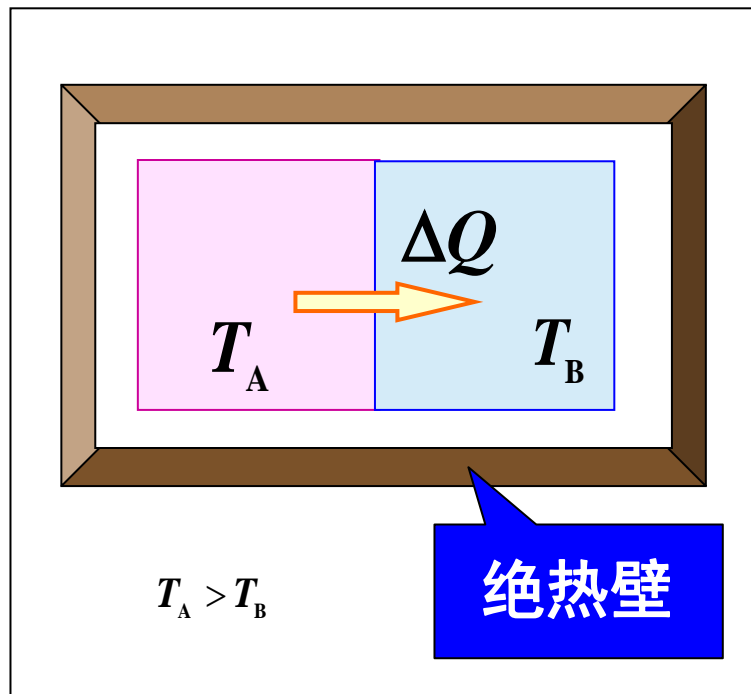
#### □ 热传导过程的熵变

设在微小时间  $\Delta t$  内, 从 A 传到 B 的热量为  $\Delta Q$

$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A} \quad \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

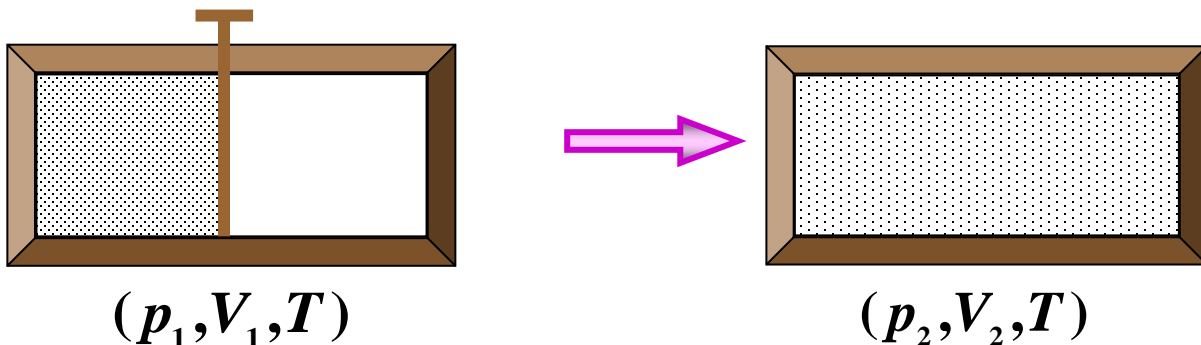
$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \quad \therefore \Delta S > 0$$



孤立系统的热传导过程熵是增加的

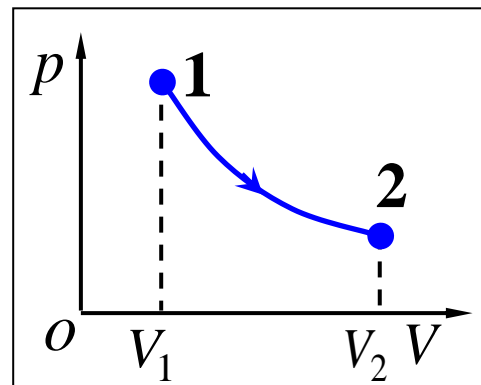
## ■ 理想气体自由膨胀过程的熵变



$$\because Q = 0, W = 0, \therefore \Delta U = 0, \Delta T = 0$$

设态1、态2之间一可逆等温膨胀过程

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} \\ &= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$



孤立系统的自由膨胀过程熵是增加的



## 二、熵增原理

□ 对循环过程，由克劳修斯不等式

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

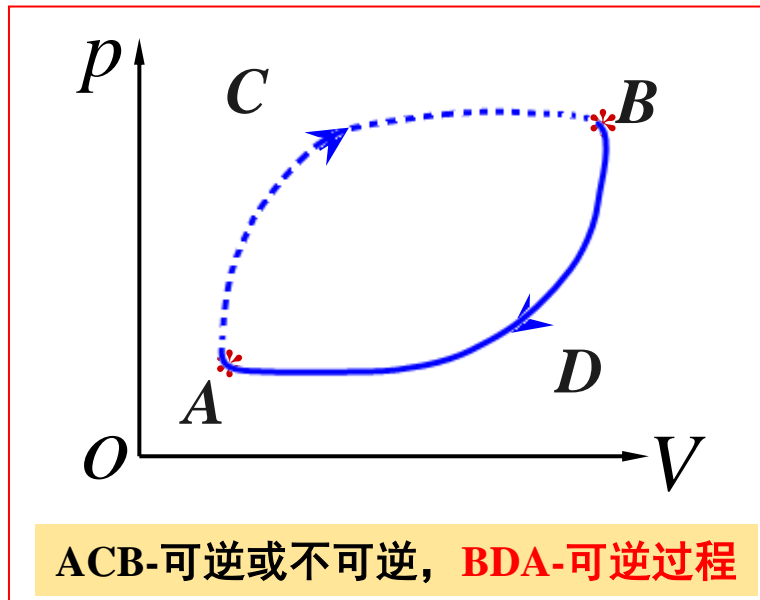
因为ADB是可逆过程

$$\int_{ADB} \frac{dQ}{T} = -\int_{BDA} \frac{dQ}{T} \geq \int_{ACB} \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{ADB} \frac{dQ}{T} \geq \int_{ACB} \frac{dQ}{T}$$

□ 对任意微过程

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



可逆过程取 “=”  
不可逆过程取 “>”





## □ 熵增原理

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

对于绝热过程,  $dQ = 0$  故有:

$$\Delta S \geq 0$$

- **熵增加原理**: 热力学系统从一个平衡态**绝热**地变化到另一个平衡态的过程中, 它的熵永不减少。
  - 若过程可逆, 熵不变
  - 若过程不可逆, 熵增加
- 熵增加原理的简单表述: **孤立系的熵永不减少。**



## ■ 说明：

- 熵增加原理是对**绝热过程**说的，对于其它过程系统的熵可以减少
- 熵增加原理通常适用于**孤立系统**，封闭系统或开放系统熵可以减少
- 熵增加原理是针对孤立系统的**整体**而言，孤立系统的一部分熵可以减少
- 由熵增加原理可以看出，**对于孤立系或者一个绝热过程**，如果熵增加了，则相反的过程**不可能**发生，或者说，**熵增加的过程是不可逆的**



## 二 熵增加原理应用

□ 熵增加原理的表达式就是热力学第二定律的表达式

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

□ 用熵增加原理判断过程的性质和进行方向

■ 性质：若系统经绝热过程后熵不变，则此过程可逆

若系统经绝热过程后熵增加，则此过程不可逆

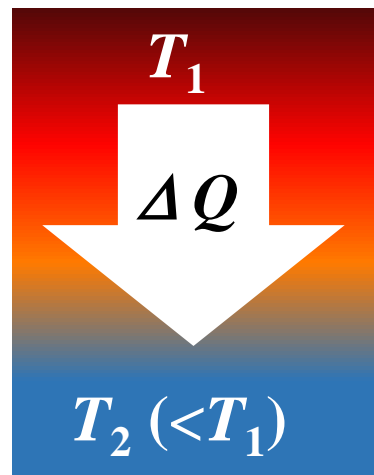
■ 方向：孤立系统内自发过程的方向必然是熵增加的方向

## □ 热传导过程

不可逆，具有方向性

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q}{T_1} \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} > 0$$



## □ 理想气体的绝热自由膨胀

不可逆，具有方向性

过程中由于初、终两态温度不变，可设想系统与一温度恒为  $T$  的热源相接触，气体吸热是可逆的，体积膨胀从初态  $(T, V_1)$  变到终态  $(T, V_2)$ 。

$$\because dU = 0 \quad \therefore dQ = dU + pdV = pdV$$

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \text{ 可逆}}^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$



## 功转化为热

不可逆，具有方向性

焦耳热功当量实验：

物体下落做功，使水温升高，设想使系统与一系列温差无限小的恒温热源依次相接触，从而使水在定压下从初态( $P, T_1$ )可逆的达到终态( $P, T_2$ )。

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} \frac{dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \end{aligned}$$

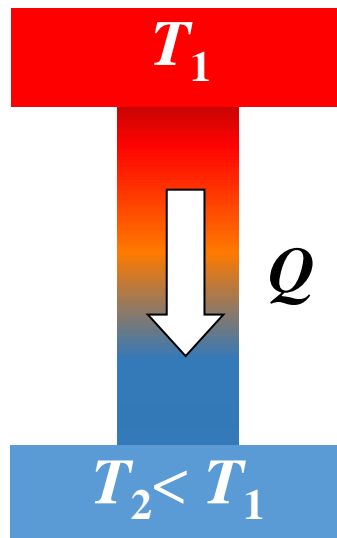
例 长为 $L$ 的均匀导热棒，横截面积为 $A$ ，密度为 $\rho$ ，定压比热容 $C_p$ ，将棒的两端分别与温度为 $T_1$ 的热源、温度为 $T_2$ 的冷源相接触，棒中产生稳定的温度分布.求 ①当热量 $Q$ 通过热棒后，系统的熵变化多少？棒内熵变是多少？②将冷、热源撤离后，保证棒绝热和定压，求棒达到热平衡后的温度？棒的熵变是多少？

解①熵是广延量，熵变化是热源熵变 $\left(-\frac{Q}{T_1}\right)$ 、冷源熵变 $\left(\frac{Q}{T_2}\right)$ 、棒的熵变 $\Delta S_1$ .三者之和为

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} + \Delta S_1 - \frac{Q}{T_1}$$

导热过程中棒处于稳定状态，熵变为零

故熵增量为 
$$\Delta S = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} Q$$

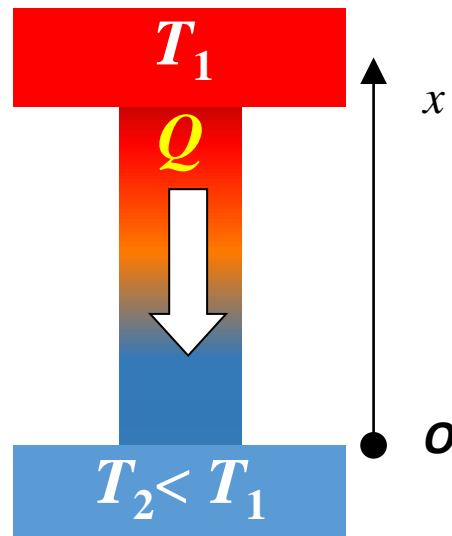


② 初始棒内温度单位长度上的变化为：

$$k = (T_1 - T_2) / L$$

以冷端为始点，距始点 $x$ 处的棒中温度为：

$$T_x = T_2 + kx$$



设终态温度为 $T$ ，整个棒内各部分放热之和为零

$$0 = \int_0^L c_p \rho dx A (T_x - T) = \rho A L c_p \left[ (T_2 - T) + \frac{1}{2} (T_1 - T_2) \right]$$

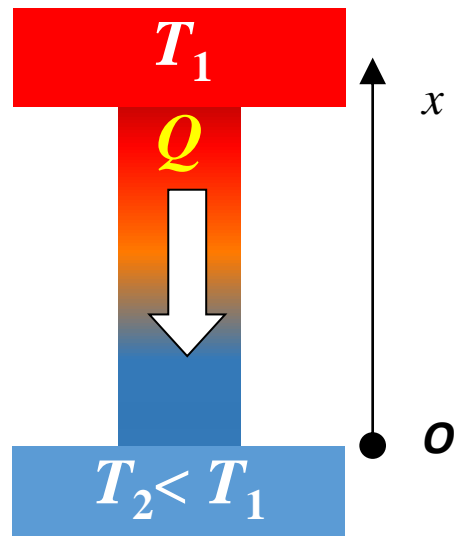
$$T = (T_1 + T_2) / 2$$

在 $x$ 处的棒元 $dx$ 的熵增，按定义公式

$$dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{P, \text{可逆}} = \rho A c_p \int_{T_x}^T \frac{dT}{T} dx = \rho A c_p \ln \frac{T}{T_x} dx$$

全棒在初终态的熵变是各部分熵增之和

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_0^L dS = \rho A c_p \int_0^L \ln \frac{T}{T_2 + kx} dx \\ &= \rho A L c_p \left[ 1 + \ln \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1 \right] \end{aligned}$$

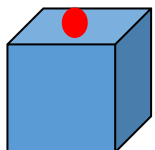




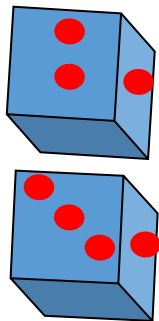
## § 10-5 熵的微观理论简介



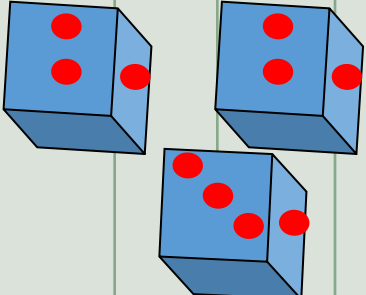
- 先验性等概率假说：每个微观态出现的概论相等。
- 一个宏观态有多个微观态，即宏观态出现的几率不同



总点数 (宏观态)	1	2	3	4	5	6
点组合 (微观态)	1	2	2	4	5	6
几率	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6



总 点 数	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
点 组 合	(1,1)	(1,2) (2,1)	(1,3) (2,2) (3,1)	(1,4) (2,3) (3,2) (4,1)	(1,5) (2,4) (3,3) (4,2) (5,1)	(1,6) (2,5) (3,4) (4,3) (5,2) (6,1)	(2,6) (3,5) (4,4) (5,3) (6,2)	(3,6) (4,5) (5,4) (6,3)	(4,6) (5,5) (6,4)	(5,6) (6,5)	(6,6)
几 率	1/36	2/36	3/36	4/36	5/36	6/36	5/36	4/36	3/36	2/36	1/36

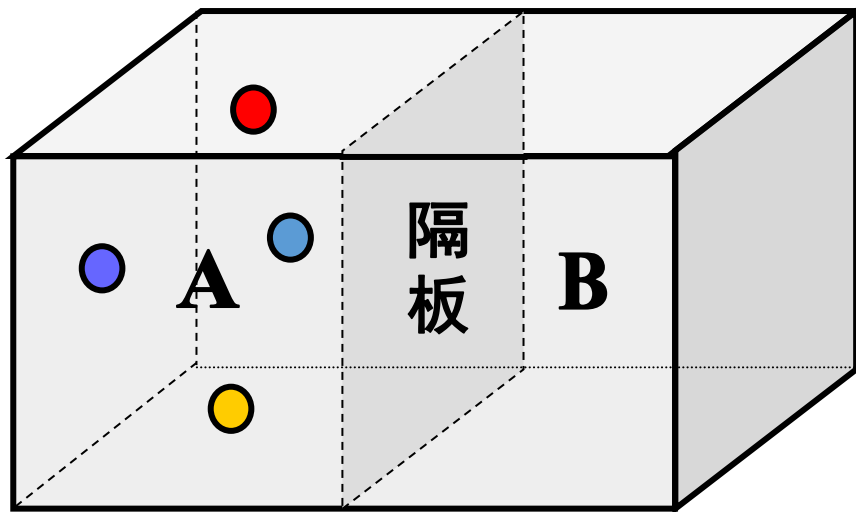
总点	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
微观态	 111	112 121 211	113 122 131 213 212 221 311	114 123 132 141 214 223 232 241 313 322 331 412 421 511	115 124 133 142 151 214 223 232 241 313 322 331 412 421 511	116 125 134 143 152 161 215 224 233 242 314 323 332 341 413 422 431 512 521 611	126 135 144 153 162 216 225 234 243 252 261 315 324 333 342 351 414 423 432 441 513 522 531 612 621	136 145 154 163 226 235 244 253 262 316 325 334 343 352 361 415 424 433 442 451 514 523 532 541 613 622 631	146 155 164 236 245 254 263 326 335 344 353 362 416 425 434 443 452 461 515 524 533 542 551 614 623 632 641	156 165 246 255 264 336 345 354 363 426 435 444 453 462 516 525 534 543 552 561 615 624 633 642 651	166 256 265 346 355 364 436 445 454 463 526 535 544 553 562 616 625 634 643 652 661	266 356 365 446 455 464 536 545 554 563 626 635 644 653 662	366 456 465 546 555 564 636 645 654 663	466 556 565 646 655 664	566 656 665	666
几率	$\frac{1}{216}$	$\frac{3}{216}$	$\frac{6}{216}$	$\frac{10}{216}$	$\frac{15}{216}$	$\frac{21}{216}$	$\frac{25}{216}$	$\frac{27}{216}$	$\frac{27}{216}$	$\frac{25}{216}$	$\frac{21}{216}$	$\frac{15}{216}$	$\frac{10}{216}$	$\frac{6}{216}$	$\frac{3}{216}$	$\frac{1}{216}$

事件粒子越多，宏观态的几率差别越大。

## 一、微观状态与宏观状态

### 以气体的自由膨胀为例

孤立容器用隔板等分成A、B两部分



A中：四个气体分子  
B中：真空

拿掉隔板，气体自由膨胀

每个分子有**两种**可能的等概率微观分布状态（在A或B）

$$n = 2$$

□ 四个**可区分**的分子出现在A、B两半的可能分布方式，即**系统的**微观分布状态总数目为：

$$2^4 = 16$$

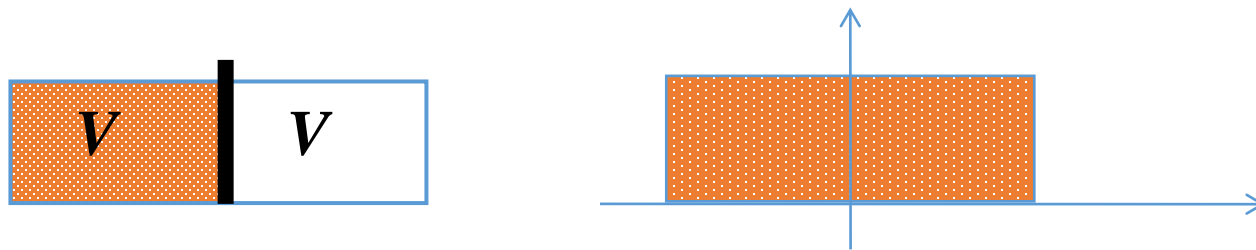
具体分析如下：



分子位置分布（微观态）		分子数分布（宏观态）		一个宏观态对应的 微观态数目	宏观态 出现概率
A	B	A	B		
				1	1/16
				4	4/16
				6	6/16
				4	4/16
				1	1/16
共 16 种微观态		5 种宏观态			

四个分子都集中到A(或B)的那种宏观态出现的概率最小。

## □ N个分子组成的系统绝热自由膨胀一倍



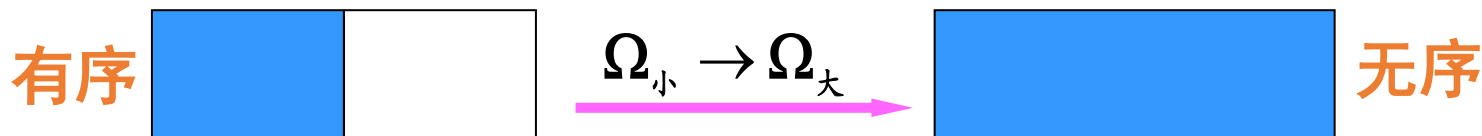
设原来的微观状态数是 $W_0$ ，绝热膨胀过程，气体温度不变，可以认为初态、末态速度分布不变。体积增加一倍，如右图所示，则分子在y轴左边空间的任何位置都可以在右边找到对应的位置，即每个分子都因空间位置改变导致系统微观态数增加一倍，从而系统自由膨胀后的微观态数为 $2^N W_0$ 。



## 二、热力学概率

- 一个宏观态的微观数目称为该宏观态的**热力学概率 $\Omega$**
- 气体自由膨胀的不可逆性，从统计观点解释就是一个不受外界影响的理想气体系统，其内部所发生的过程**总是向着P大（或 $\Omega$ 大）的方向进行的。**

例：自由膨胀是自发表过程



### □ 讨论

- 自然过程从热力学几率小向热力学几率大的方向进行
- 宏观上认为不可能出现的状态，在微观上认为是可能的，只不过几率太小而已
- 热II律是统计规律 (与热I律不同)



### 三、玻尔兹曼关系

玻尔兹曼，普朗克等证明：

$$S = k \ln \Omega$$

玻尔兹曼关系  
(熵的统计定义式)

$\Omega$ : 宏观态所含微观态的数目

$S$ : 系统处于该宏观态时的熵 (玻尔兹曼熵)

$k$ : 玻尔兹曼常数

- 波尔兹曼公式把宏观量**熵 $S$** 和**微观态的数目 $\Omega$** 联系起来，给出了熵的微观意义，具有重要理论价值。
- **墓碑公式**：维也纳中央公园玻尔兹曼墓碑上没有任何墓志铭，只刻着熵的定义式。
- 改变地球面貌的十大公式之一



1971年5月15日，尼加拉瓜发行了十张一套题为“改变世界面貌的十个数学公式”邮票，由一些著名数学家选出十个以世界发展极有影响的公式，这十个公式不但造福人类，而且具有典型的数学美，即：简明性、和谐性、奇异性。







**例 1kg 0 °C的冰与恒温热库(t=20°C)接触, 求总熵的变化多少 ? 冰和水微观状态数目比? (熔解热 $\lambda=334\text{J/g}$ )**

**解: 冰融化成水, 温度不变, 可按可逆等温过程计算熵变**

$$\Delta S_1 = \int_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{273.15 + t} = \frac{10^3 \times 334}{273.15} = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K}$$

**水升温过程设计成准静态过程, 即与一系列热库接触, 其熵变为**

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = cm \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{293.15}{273.15} = 0.30 \times 10^3 \text{ J/K} \end{aligned}$$



对热库，设计为等温放热过程，则

$$\begin{aligned}\Delta S_3 &= \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_2} = -\frac{m\lambda + cm(t_2 - t_1)}{T_2} \\ &= -10^3 \times \frac{334 + 4.18 \times (20 - 0)}{293.15} = -1.42 \times 10^3 \text{ J/K}\end{aligned}$$

总熵变化  $\Delta S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^3 \Delta S_i = 1.0 \times 10^2 \text{ J/K}$

由玻耳兹曼熵公式  $\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$

故冰和水微观状态数目比为

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{(\Delta S_1 + \Delta S_2) \times 0.72 \times 10^{23}} = e^{1.1 \times 10^{26}}$$



## 本章基本要求

- 理解实际的自然过程方向性的本质—不可逆性，特别是“自动地”或“不引起其他变化”的含意.
- 理解热力学第二定律的表述及其共同特征，理解卡诺定理
- 理解克劳修斯熵公式的意义并能利用来计算熵变，理解设想可逆过程的必要性.
- 理解熵增加原理, 能根据过程的熵变判断实际热过程的方向.
- 了解熵的微观意义（统计意义）



## 热力学总结：

- 热力学第零定律
- 准静态过程，内能，热量，做功
- 热力学第一定律
- 热力学第一定律对理想气体的应用：等容过程，等压过程，等温过程，绝热过程
- 循环过程
- 热力学第二定律及其统计意义
- 熵，熵增加原理和熵的计算