第三章 热力学第二定律

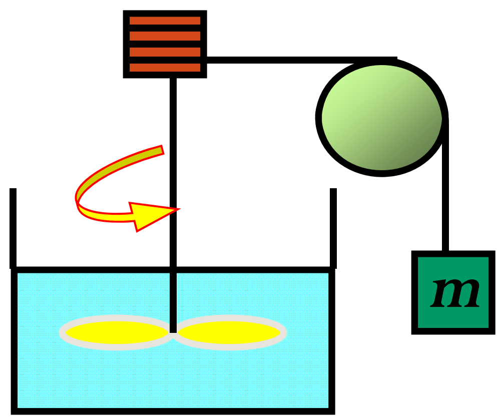
2024/6/4

§ 3.1 热力学第二定律的经典表述

§ 3.1.1 自然界实际热力学过程的不可逆性

只要满足能量守恒的过程就一定能实现吗？ 不一定

如：功热转换



功热转换过程具有方向性。

可逆过程：任何一个系统状态变化过程若能使系统沿着相反方向经过与原来完全一样的中间状态再回到原状态而不引起其他变化。

无摩擦的准静态过程是可逆过程。

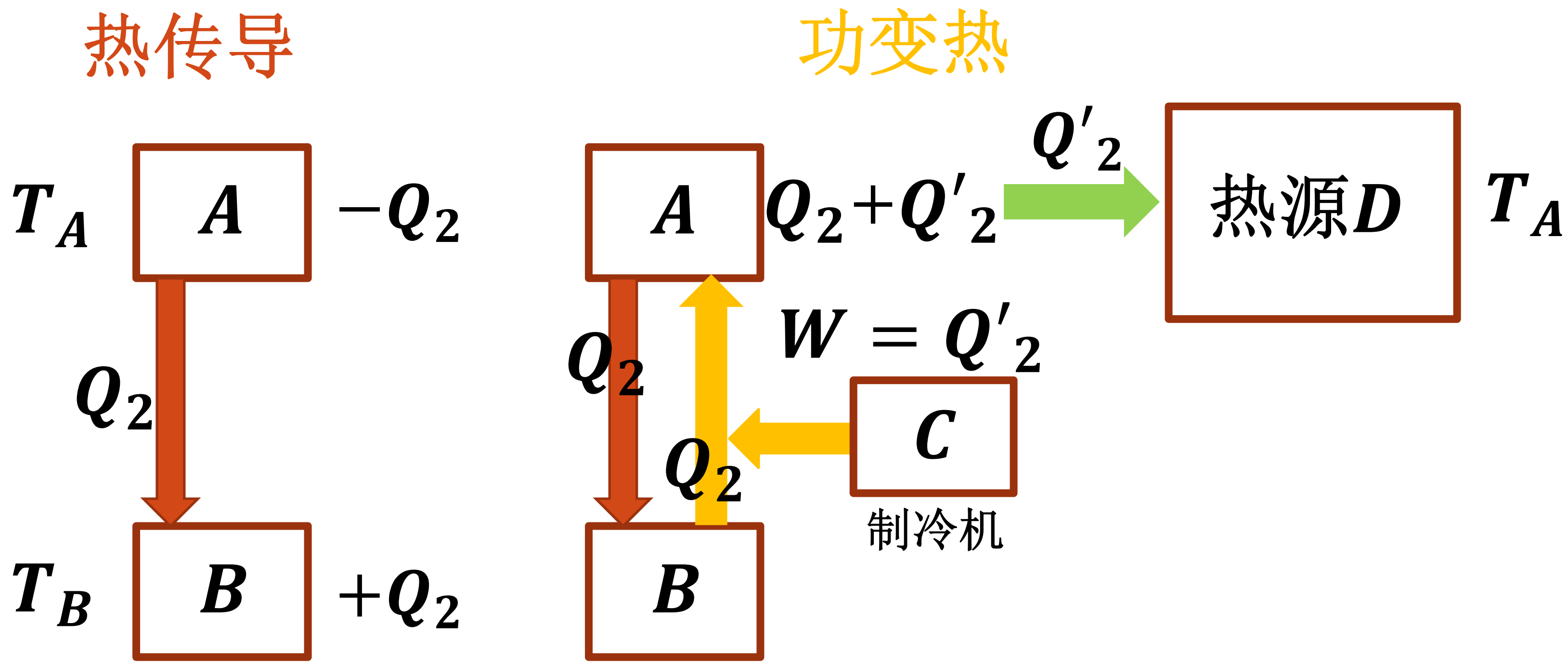
理想化

不可逆过程：若一过程产生的效果无论用任何复杂的方法，在不引起其他变化的条件下，都不能回复原态。

热传导、热变功、气体自由膨胀、扩散过程都是不可逆过程。

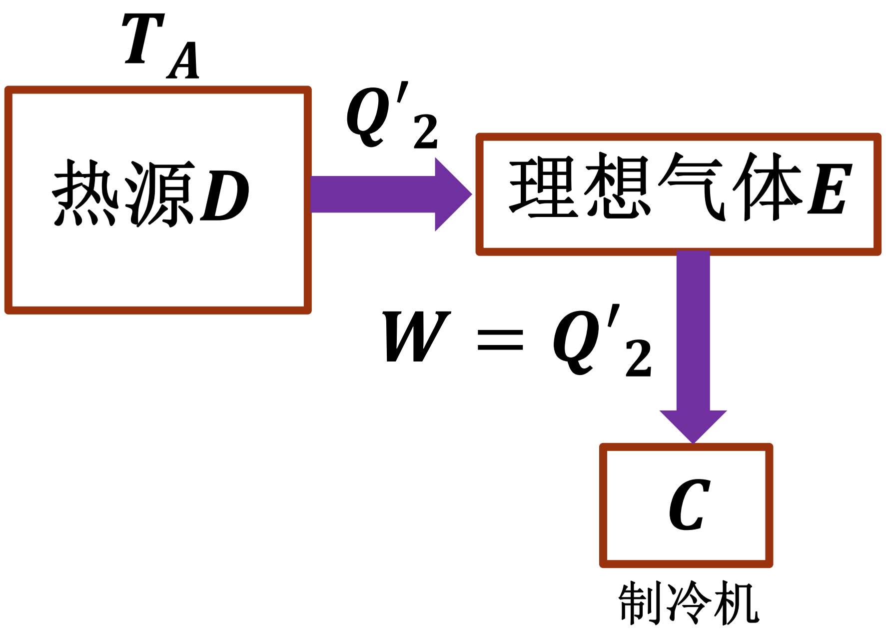
实际

不可逆过程的内在联系



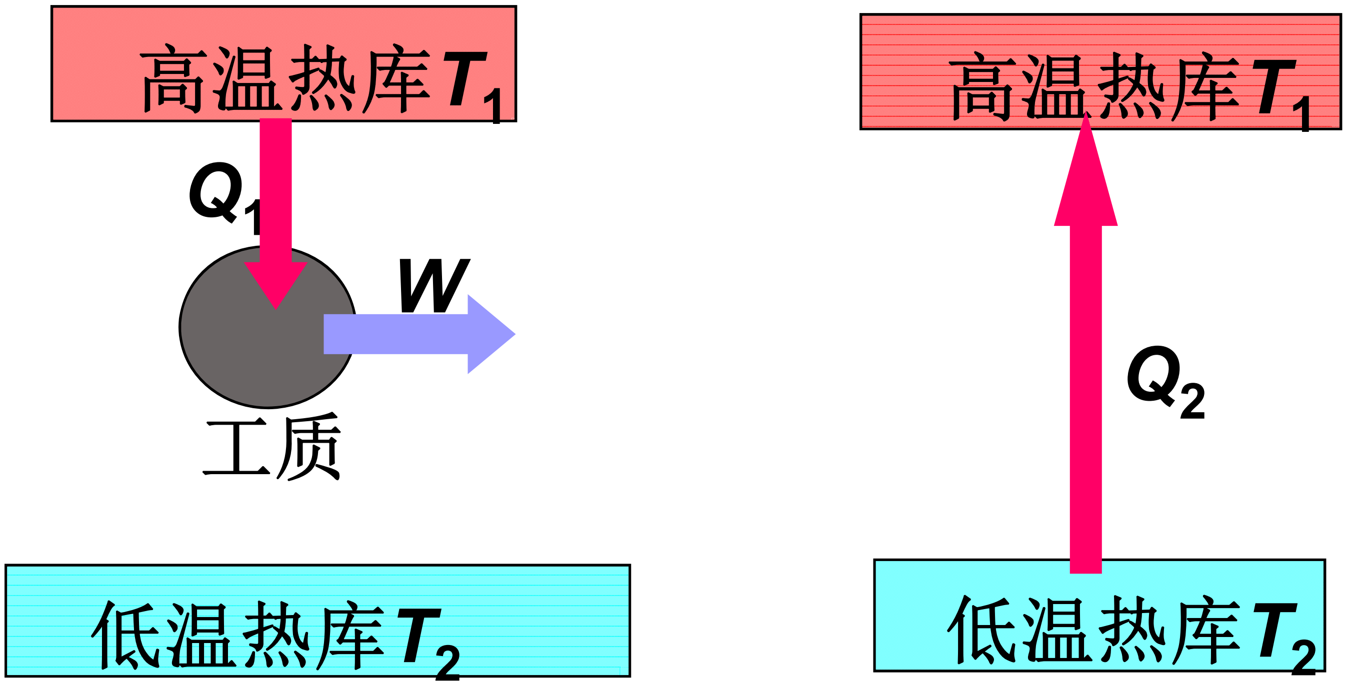
不可逆过程的内在联系

等温膨胀



§ 3.1.2 热力学第二定律的经典表述

热力学第二定律：



（1）开尔文叙述：　不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只从单一热源吸收热对外作功而不产生其它影响。

（2）克劳修斯叙述：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。

热力学第二定律是研究热机效率和制冷系数时提出的。对热机，不可能吸收的热量全部用来对外作功；对制冷机，若无外界作功，热量不可能从低温物体传到高温物体。热力学第二定律的两种表述形式，解决了物理过程进行的方向问题。

如果从单一热源吸热可以全部变功而不引起其它变化（这并不违反热力学第一定律），则将有取之不尽、用之不竭的能源。（第二种永动机 $\eta=1$），这是不可能的。

热力学第二定律表明：第二种永动机是造不出来的。

热力学第二定律不是推出来的，而是从大量客观实践中总结出来的规律，因此，不能直接验证其正确性。

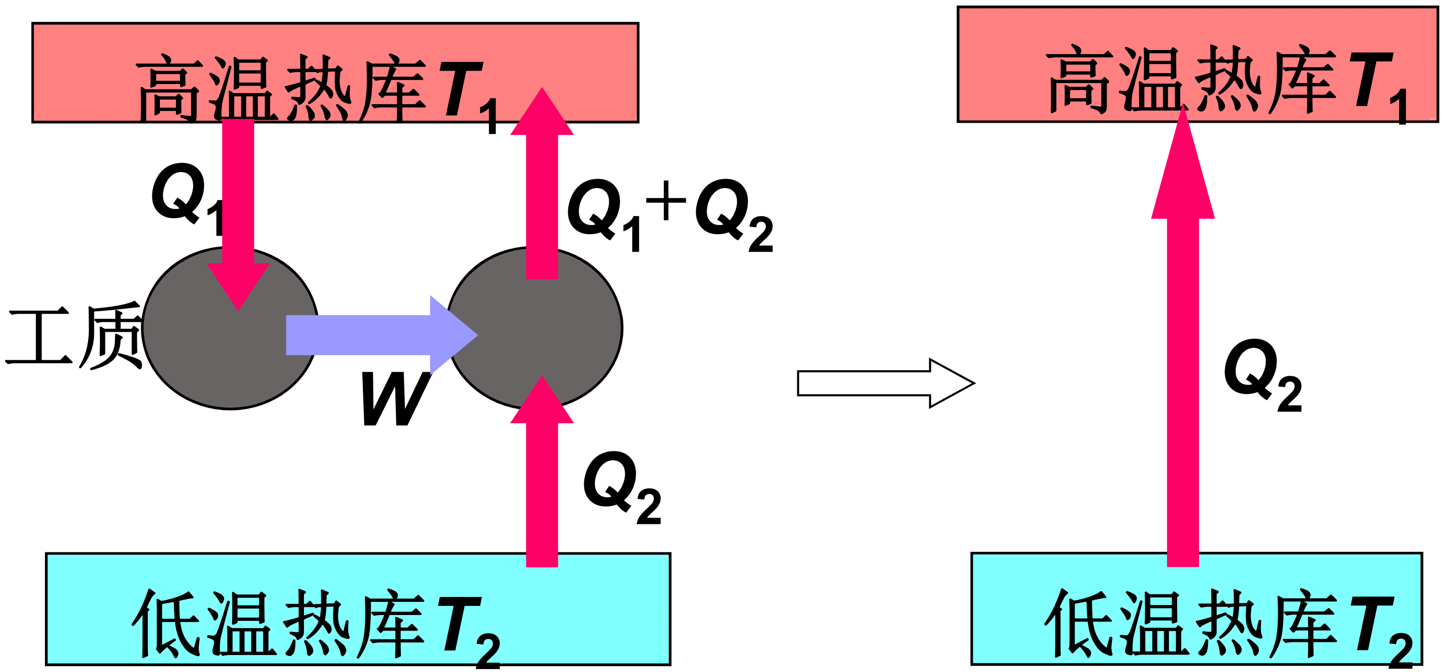
热力学第二定律的两种表述形式是等效的，若其中一种说法成立，则另一种说法也成立；反之亦然。

用反证法证明两种说法的等效性

假如（1）不成立则（2）也不成立

（2）不成立则（1）也不成立

证明：



（1）不成立，可以由单一热源吸热完全变功。

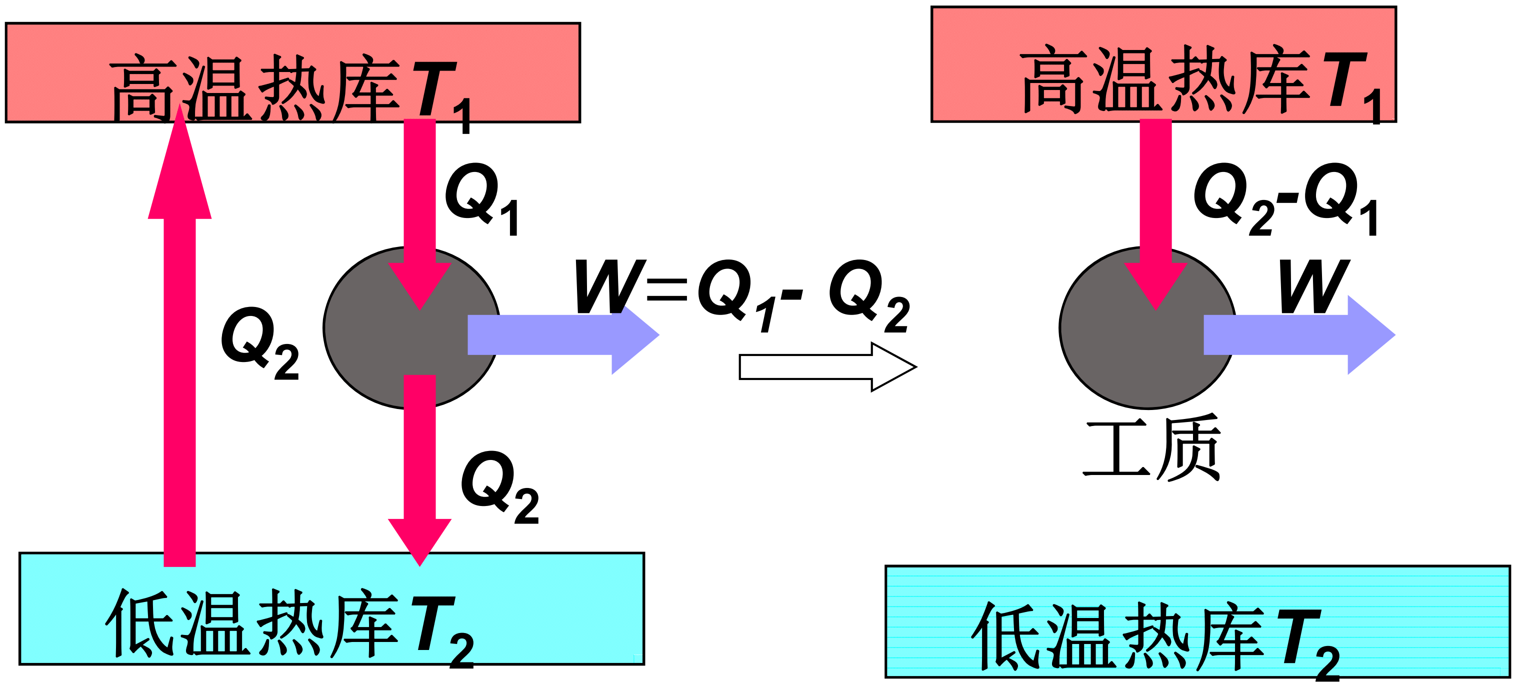
（2）也不成立，热可以自动由低温传入高温

用反证法证明两种说法的等效性

假如（1）不成立则（2）也不成立

（2）不成立则（1）也不成立

证明：



热力学过程的方向性

（2）不成立，热可以自动由低温传入高温

（1）也不成立，可以由单一热源吸热完全变功。

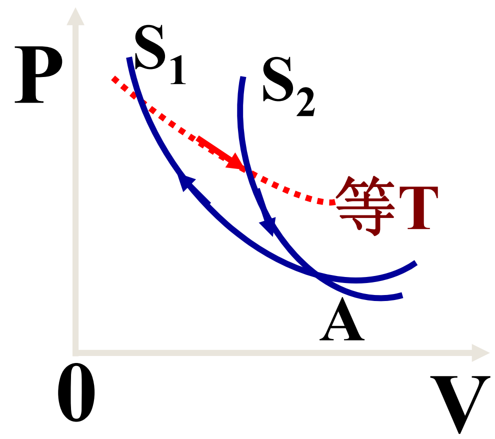
例: 由热力学第二定律证明两条绝热线不能相交。

证明：假设可以相交，

引入等温线与两条绝热线构成正循环，

则该循环单一热源做功，

违反热力学第二定律。



§ 3.2 卡诺定理与热力学温标

§ 3.2.1 卡诺定理

1、不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

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

2、在温度为 T_1 和 T_2 两个热源之间工作的任意可逆热机具有相同的效率，与热机工作物质的性质无关

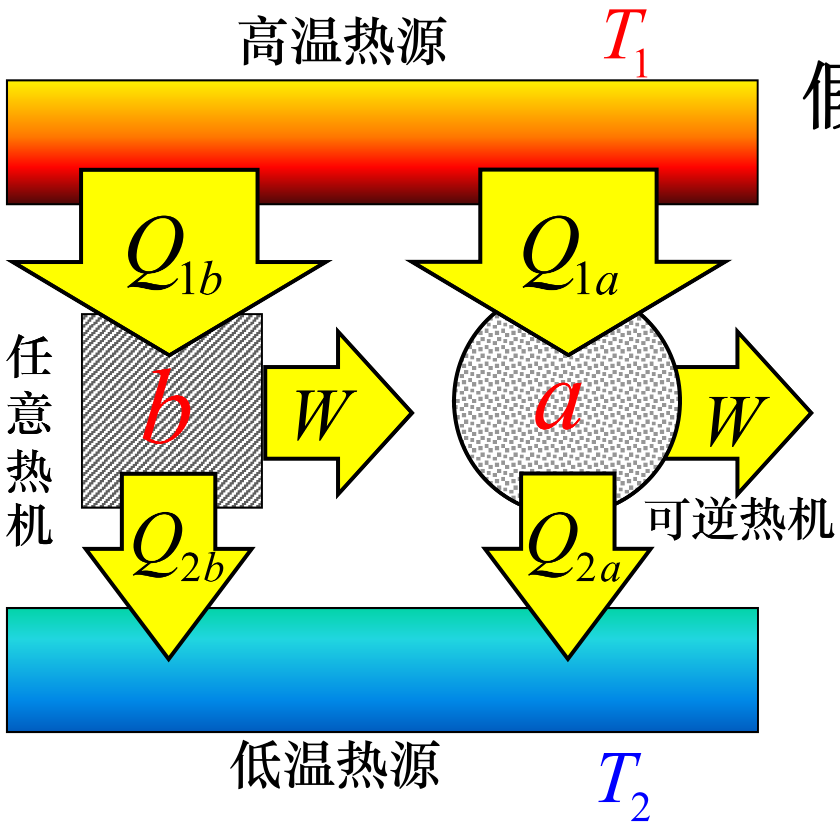
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理是热力学第二定律的必然结果

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。则：

$$Q_{1a} - Q_{1b} = Q_{2a} - Q_{2b}$$



假定a机效率小于b机(反证法):

$$\eta_{a可} < \eta_{b任}$$

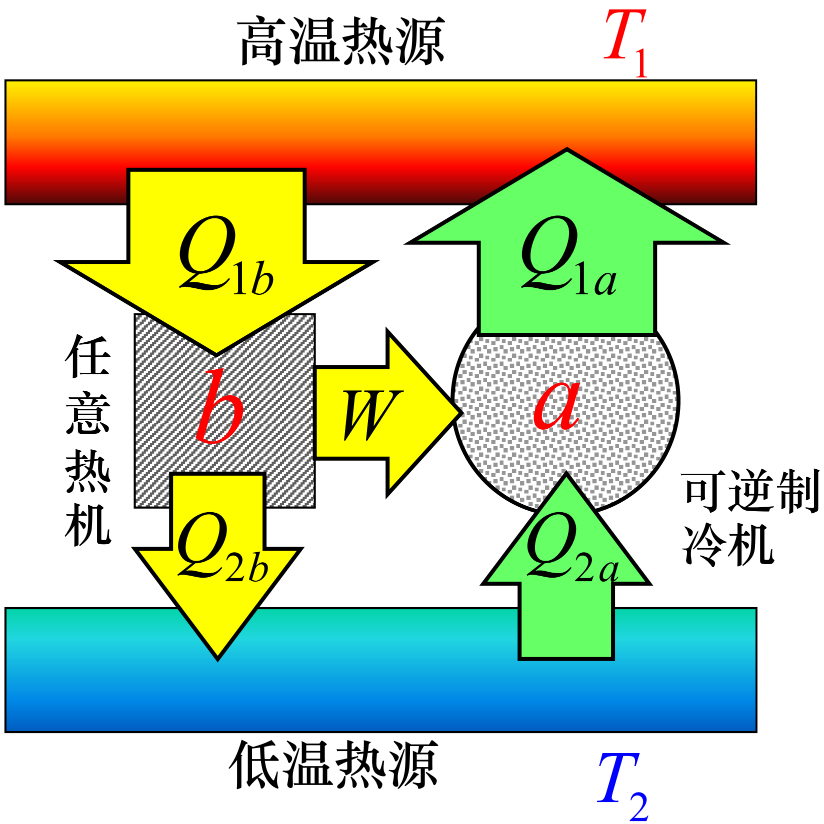
则有：$Q_{1a} > Q_{1b}$

因此，

$$Q_{2a} - Q_{2b} = Q_{1a} - Q_{1b} > 0$$

卡诺定理的证明

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 $Q_{1a}-Q_{1b}$，低温热源净失的热量为 $Q_{2a}-Q_{2b}$。因为 $Q_{2a}-Q_{2b}=Q_{1a}-Q_{1b}>0$ ，



两机联合运转的结果是，有 $Q_{1a}-Q_{1b}$ 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

$$\boxed{\eta_{a可}\geq\eta_{b任}}$$

这样我们证明了：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

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

因此必有

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

这样我们证明了：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 .

卡诺定理： $$\boxed{\eta \le 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

=： 对应可逆机； < ： 对应不可逆机

T_1 ： 循环中高温热源的温度；

T_2 ： 循环中低温热源的温度；

热机效率的极限： $$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理指出了**提高热机效率的途径**：

1. 使实际的不可逆机尽量的接近可逆机；减小不可逆过程的影响。（漏气、摩擦等）

2. 改变两热源的温度

热机的效率

热机类型	$T_{输入}/^\circ C$	$T_{排出}/^\circ C$	效率%	
			可能达到的最高效率	实际效率
运输业				
汽油发动机 汽车/卡车	400	25	55	10~15
柴油发动机 汽车/卡车/机车	500	25	60	15~20
蒸汽机车	180	100	20	10
蒸汽发电厂				
化石燃料	550	40	60	40
核动力	350	40	50	35
太阳能	225	40	38	30
海洋热能	25	5	7	?

- 制冷机的效率

对于工作在高、低温热源温度分别为T1和T2之间的制冷机，有类似定理：

➢一切不可逆循环制冷机的制冷系数总小于可逆循环制冷机的制冷系数；

➢一切可逆循环制冷机的制冷系数相等，与制冷机的工作物质性质无关。

制冷系数

$$\boxed{\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \le \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$$

例 有人申请一项热机设计的专利，声称此机工作于高温热源400K和低温热源250K之间，它从高温热源吸热$2.5\times 10^7 cal$时，对外做功$20kW\cdot h$。问数据可信吗？

解：按卡诺定理，此热机的最高效率为

$$\eta = 1-\frac{T_2}{T_1} = 1-\frac{250}{400} = 37.5\%$$

按数据计算，

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{20kW\cdot h}{2.5\times 10^7 cal} = \frac{20\times 10^3\times 3600J}{2.5\times 10^7\times 4.1855J} = 68.8\%$$

超过最高效率，不可信

例题:一电冰箱放在室温为 20°C的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在 5°C。现每天有 2.0×10^7 J的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需作多少功，其功率为多少？设在 5°C至 20°C之间运转的冰箱的致冷系数是卡诺致冷机致冷系数的 55%.

解 $e = e_{卡} \times 55\% = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2} \times \dfrac{55}{100} = 10.2$

由 $e = \dfrac{Q_2}{W}$ 得: $W = \dfrac{Q_2}{e}$

房间传入冰箱的热量 $Q' = 2.0 \times 10^7\ \text{J}$

热平衡时 $Q' = Q_2$

保持冰箱在 5℃至 20℃之间运转，每天需作功:

$$W = \frac{Q_2}{e} = \frac{2.0 \times 10^7}{10.2} = 0.2 \times 10^7\ \text{J}$$

功率 $P = \dfrac{W}{t} = \dfrac{0.2 \times 10^7}{24 \times 3600}\ \text{W} = 23\ \text{W}$

卡诺定理的应用：

一般p-V系统内能U与体积V的关系

Cv与Cp之间的关系

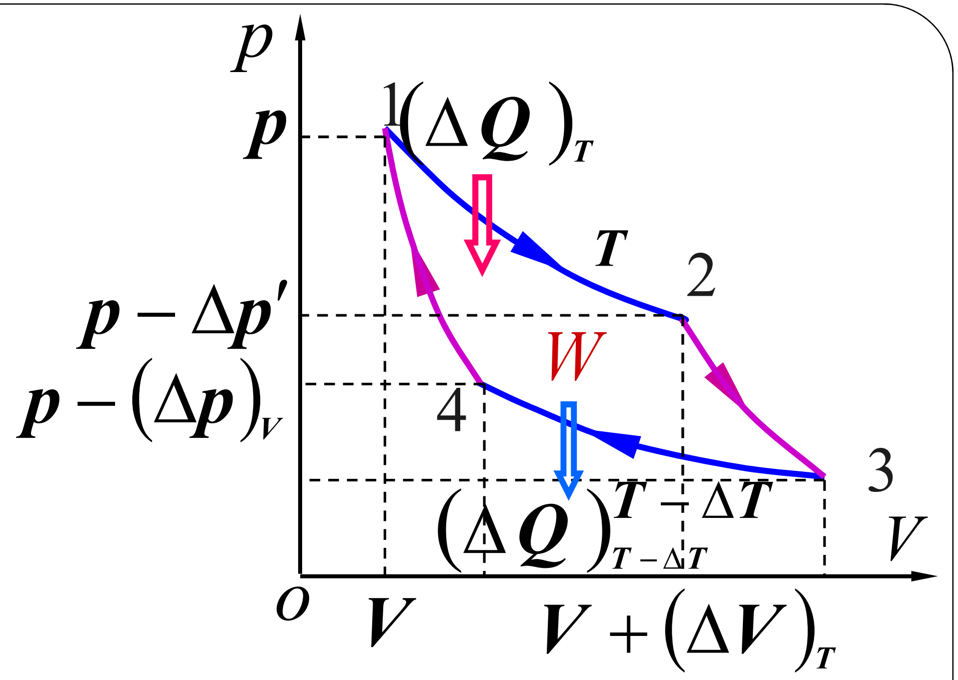
热力学温标

§3.2.2 一般p-V系统内能U与体积V的关系

P-V系统 $U = U(T,V)$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underline{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV}$$

1→2等温过程



$$\eta = \frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T} = \left(\frac{\Delta T}{T}\right)$$

$$\Delta W = (\Delta p)_V (\Delta V)_T$$

热力学第一定律

$$(\Delta Q)_T = (\Delta U)_T + \Delta W_{1\to 2}$$

$$\Delta W_{1\to 2} = \frac{1}{2}[p + (p - \Delta p')](\Delta V)_T$$

$$(\Delta Q)_T = (\Delta U)_T + p(\Delta V)_T - \frac{1}{2}\Delta p'(\Delta V)_T$$

代入卡诺热机的效率公式，整理得

$$(\Delta p)_V (\Delta V)_T T = (\Delta U)_T \Delta T + p(\Delta V)_T \Delta T - \cancel{\frac{1}{2}\Delta p'(\Delta V)_T \Delta T}$$

$$\frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

一般p-V系统内能U与体积V的关系

理想气体

$$pV = \nu RT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V}$$

代入上式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{\nu RT}{V} - p = 0$

理想气体的内能与体积无关，只是温度的函数

- Cv与Cp之间的关系

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

由热力学第一定律及状态方程 $V = V(T, p)$

$$\text{đ}Q = dU + pdV$$

$$= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV + pdV$$

$$= C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right]$$

$$đQ = \left[C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(đQ\right)_p = \left[C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT$$

注意 $$C_p = \frac{\left(đQ\right)_p}{\left(dT\right)_p}$$

代入，得到 $$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

理想气体情况 $$C_p - C_V = \nu R$$

证明：$\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{P}}\right)_{\mathrm{T}} = pV\beta - (C_P - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$

证二

$$\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{P}}\right)_{\mathrm{T}} = \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]$

$$= \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$= pV\beta + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$= pV\beta - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$= pV\beta - (C_P - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$$

§3.2.3 热力学温标

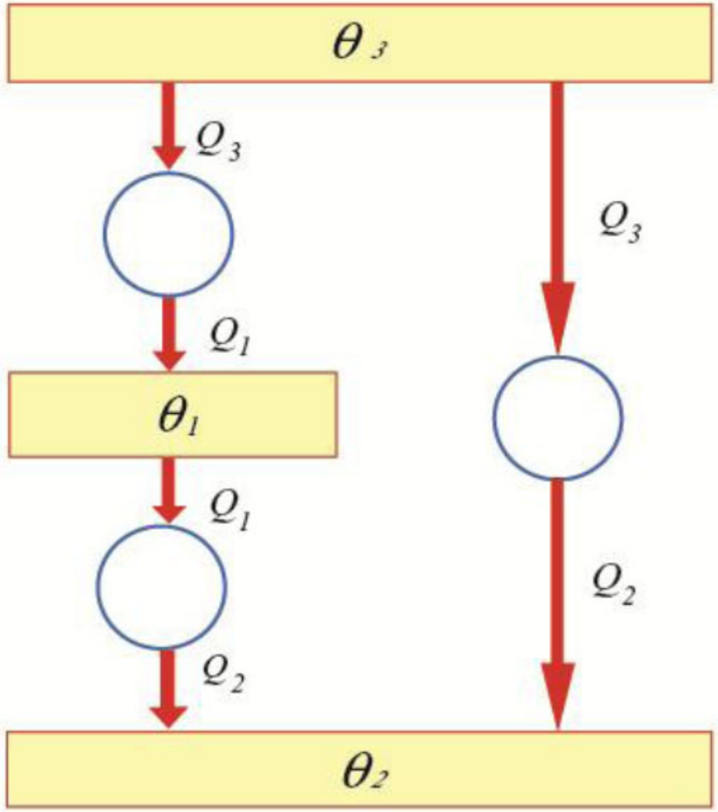
卡诺定理指出，在高、低温物体之间工作的可逆循环过程效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

与工作物质的性质无关，只与工作物质的温度有关，即满足

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

推导 $f(\theta_1, \theta_2)$ 的函数形式



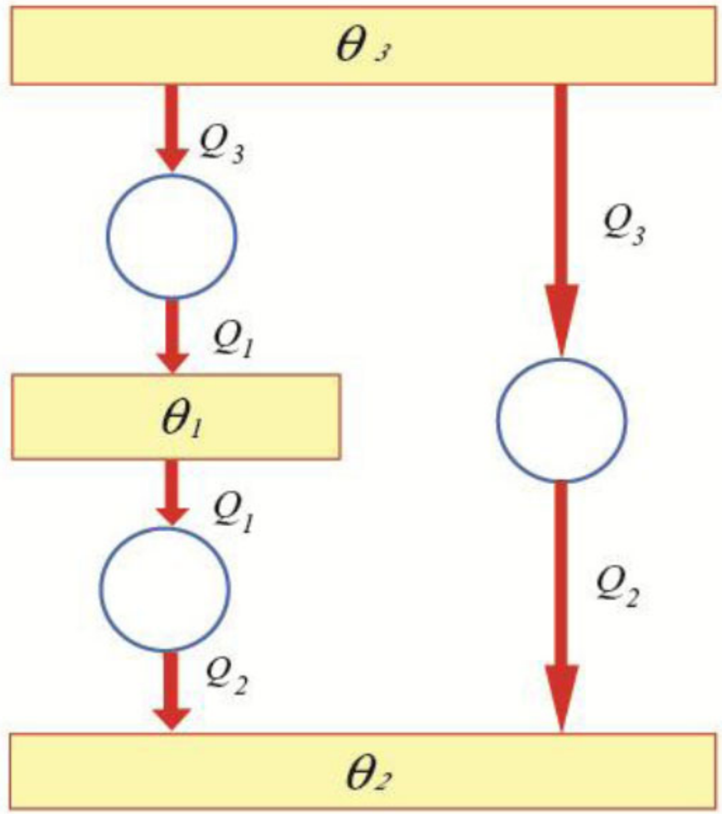
$$\frac{Q_3}{Q_1}=f(\theta_1,\theta_3) \qquad \frac{Q_3}{Q_2}=f(\theta_2,\theta_3)$$

$$\Downarrow$$

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

上式对于任意θ_3都成立，即要求

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

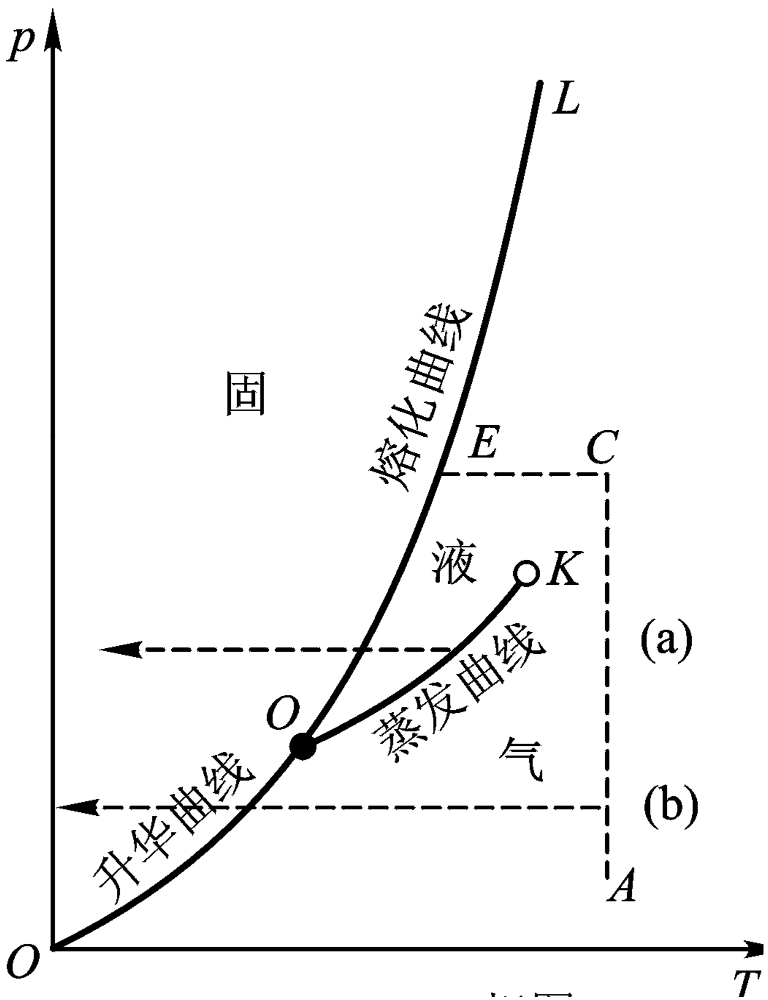


开尔文建议选取

$$F(\theta)=C\theta$$

$$\Rightarrow \theta_1=\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)\theta_2$$

热力学温标的定标方程



纯水的三相点作为热力学温标的固定点，并规定其温度值为273.16K

新的温标是利用一个在高、低温热源之间做可逆循环过程的热力学系统，与做可逆循环的工作物质无关，称为热力学温标。

§ 3.3 克劳修斯的等式与不等式

与两个热源进行热量交换的循环过程

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

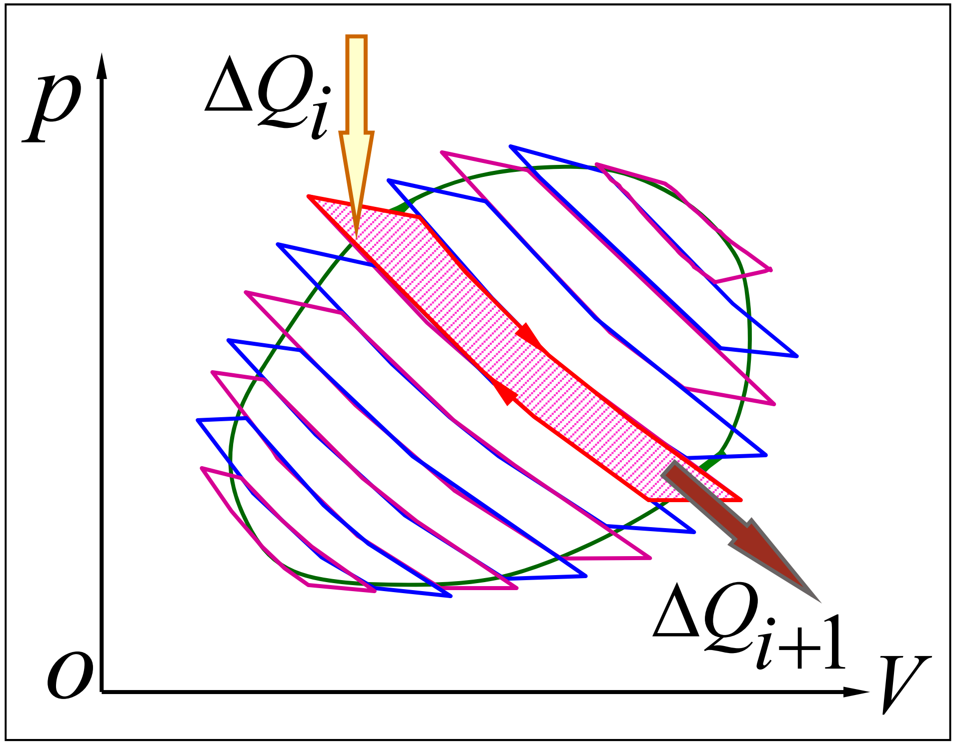
$$\frac{Q_2}{Q_1} \ge \frac{T_2}{T_1}$$ Q_2为向低温热源T_2放出的热量

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$ Q_2为向低温热源T_2吸收的热量

热温比 $\dfrac{Q}{T}$ 为等温过程中吸收的热量与热源温度之比

结论： 对于循环过程，热温比总和不可能大于零．

任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成



任一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$$

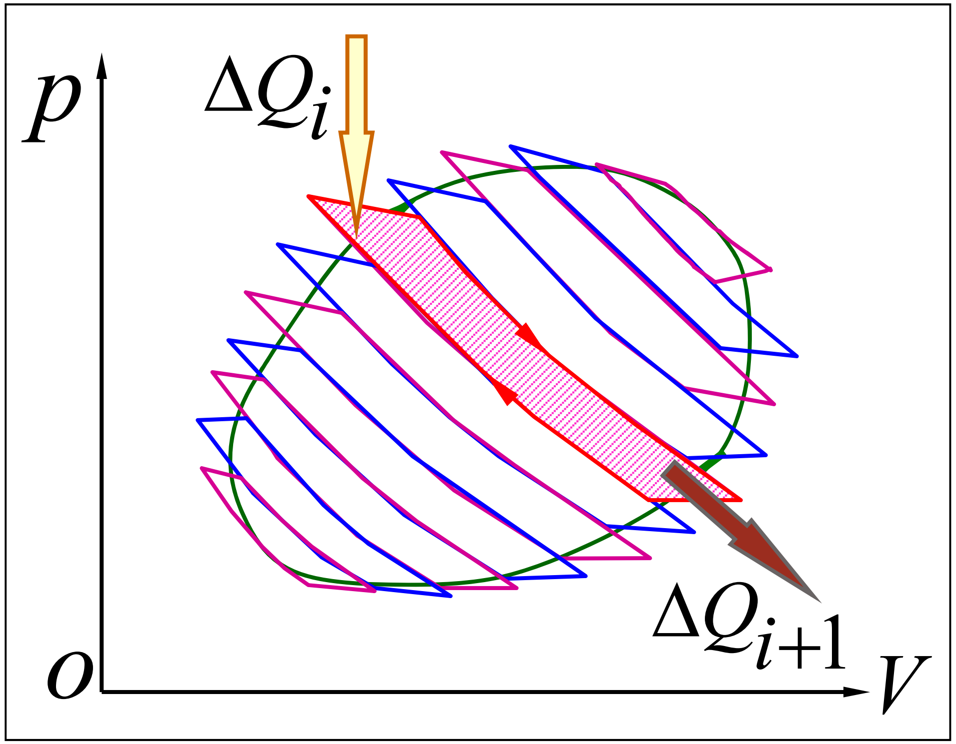
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

当 $i \to \infty$ 时，则 $\boxed{\oint_r \frac{dQ}{T} = 0}$ —克劳修斯等式

结论：对任一可逆循环过程，热温比之和为零．

不可逆循环可视为部分或全部由不可逆卡诺循环所组成



$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0$$

令中间热源数量 $n \to \infty$, 则求和化为环路积分

$$\boxed{\oint_{Ir} \frac{dQ}{T} < 0}$$

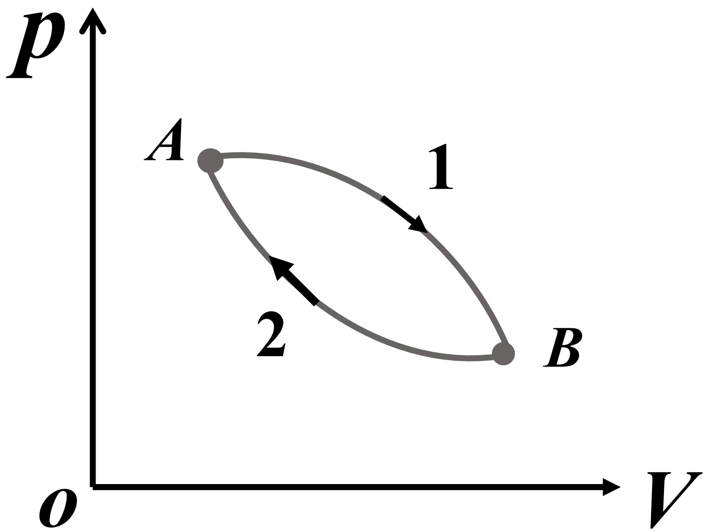
——克劳修斯不等式

结论 ：工作在一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）等于零（可逆）。

§ 3.4 熵与熵增加原理

§ 3. 4. 1 熵的定义

克劳修斯等式 $$\oint_r \frac{đQ}{T} = 0$$



$$\Rightarrow \oint \frac{đQ}{T} = {}_1\!\int_A^B \frac{đQ}{T} + {}_2\!\int_B^A \frac{đQ}{T} = 0$$

$${}_1\!\int_A^B \frac{đQ}{T} - {}_2\!\int_A^B \frac{đQ}{T} = 0$$

$${}_1\!\int_A^B \frac{đQ}{T} = {}_2\!\int_A^B \frac{đQ}{T}$$

$$\int_{A\,1}^{B} \frac{dQ}{T} = \int_{A\,2}^{B} \frac{dQ}{T}$$

对于一个可逆循环（准静态）过程，$\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 只决定于系统的始末状态，而与过程无关，于是可以引入一个只决定于系统状态的态函数—熵

定义态函数熵S，满足

$$S_B - S_A = \int_{A\,r}^{B} \frac{dQ}{T}$$

微分形式 $dS = \frac{dQ}{T}$

绝热过程，S=0

例 一实际制冷机工作于两恒温热源之间，其温度分别为$\boldsymbol{T_1 = 400\mathrm{K}}$和$\boldsymbol{T_2 = 200\mathrm{K}}$。设工作物质在每一循环中，从低温热源吸热为200cal，向高温热源发热600cal。（1）在工作物质进行的每一循环中，外界对制冷机作了多少功？（2）制冷机经过一个循环后，热源和工作物质熵的总变化$\boldsymbol{\Delta S}$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200cal，则经过一循环后，需要外界对制冷机作多少功？热源和工作物质熵的总变化$\boldsymbol{\Delta S_0}$是多少？（4）试由计算数值证明：实际制冷机比可逆制冷机额外需要外界的功值恰好等于$\boldsymbol{T_1 \Delta S}$；（5）实际制冷机要外界多做的额外功最后转化为高温热源的内能。设想利用在这同样的两恒温热源之间工作的一可逆热机，把这内能中的一部分再变为有用的功，能产生多少？

解：（1）$A=Q_1-Q_2=$（600-200）cal=400cal；

（2）$\Delta S=-\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_1}{T_1}=\left(-\frac{200}{200}+\frac{600}{400}\right)\mathrm{cal/K}=0.5\mathrm{cal/K}$

对于循环过程，如果不可逆，熵变

(3)可逆制冷机效率为

$$\varepsilon=\frac{Q_2}{A_{可逆}}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

$$A_{可逆}=\frac{T_1-T_2}{T_2}Q_2=\frac{400-200}{200}\times 200\mathrm{cal}=200\mathrm{cal}$$

$$Q_{1可逆}=A_{可逆}+Q_2=(200+200)\mathrm{cal}=400\mathrm{cal}$$

$$\Delta S_0=-\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_1}{T_1}=\left(-\frac{200}{200}+\frac{400}{400}\right)\mathrm{cal/K}=0\mathrm{cal/K}$$

对于循环过程，如果可逆，熵不变

(4) 证明：$\Delta \mathrm{A}=\mathrm{A}-A_{\text{可逆}}=(400-200)\mathrm{cal}=200\mathrm{cal}$

而$T_1\Delta S=(400\times 0.5)\mathrm{cal}=200\mathrm{cal}$

所以：$\Delta \mathrm{A}=T_1\Delta S$，数值上得证

（5）额外功$\Delta \mathrm{A}$转化为内能$\Delta \mathrm{U}$，然后以热量ΔQ_1形式传给热机：

$$\Delta Q_1=\Delta \mathrm{U}=\Delta \mathrm{A}$$

再变成有用功$\mathrm{A}_{\text{有用}}$

可逆热机效率：$\eta=\frac{A_{\text{有用}}}{\Delta Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}$

得到：$A_{\text{有用}}=\frac{T_1-T_2}{T_1}\Delta Q_1=100\mathrm{cal}=418\mathrm{J}$

§3.4.2 熵与熵差的计算

p-V系统的熵 $$S = S(T,V)$$

$$S(T,V) = S_0 + \int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)} \frac{đQ}{T}$$

热力学第一定律 $$đQ = dU + pdV$$

理想气体 $$dU = C_V dT,\quad p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$\Rightarrow đQ = C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

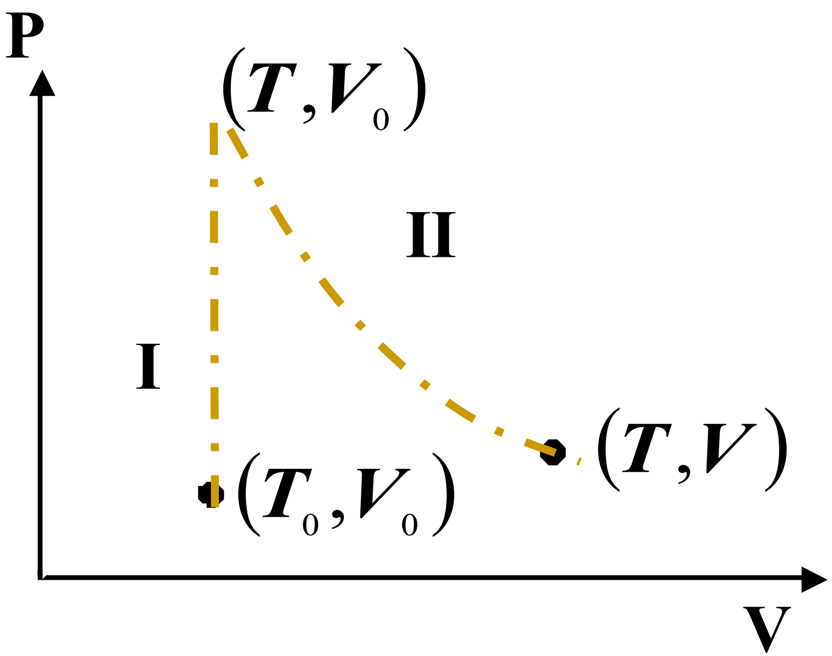
积分，可得 $$S(T,V) = S_0 + \int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)} \left(C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right)$$

$$S(T,V)=S_0+\int_{(T_0,V_0)\,I}^{(T,V_0)}\left(C_V\frac{dT}{T}+\nu R\frac{dV}{V}\right)+\int_{(T,V_0)\,II}^{(T,V)}\left(C_V\frac{dT}{T}+\nu R\frac{dV}{V}\right)$$

$$S(T,V)=S_0+\int_{T_0\,I}^{T}C_V\frac{dT}{T}+\int_{V_0\,II}^{V}\nu R\frac{dV}{V}$$

$$=S_0+C_V\ln\frac{T}{T_0}+\nu R\ln\frac{V}{V_0}$$

$$=C_V\ln T+\nu R\ln V+C_1$$

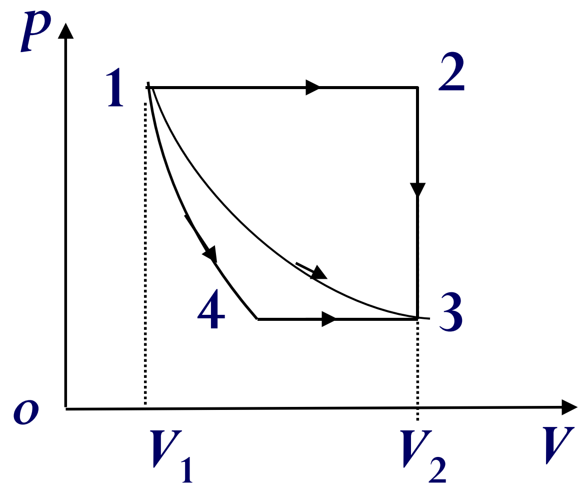


$$S(T,p)=C_p\ln T-\nu R\ln p+C_2$$

$$S(p,V)=C_V\ln p+C_p\ln V+C_3$$

理想气体的熵

例题：如图，1mol氢气，由状态1沿三条不同的路径到达状态2，其中1-2为等温线，1-4为绝热线，其他过程见图。试分别由下列三种过程计算气体的熵的变化$\Delta S = S_3 - S_1$: (1)1-2-3; (2)1-3; (3)1-4-3.



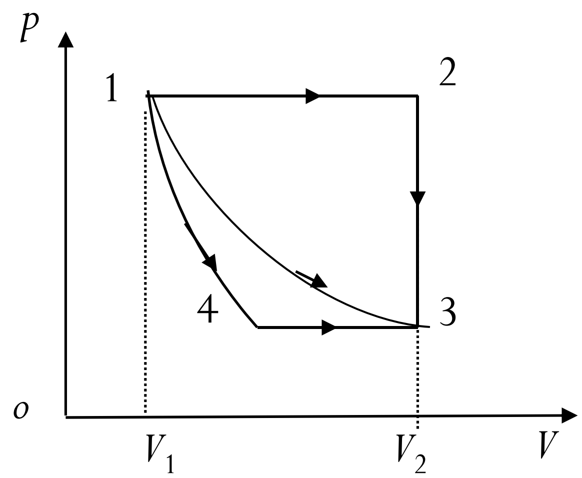
$$\text{解:}(1)\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{V,m} dT}{T}$$

$$= C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = R \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) $$dQ = dW = PdV = \frac{RTdV}{V}$$

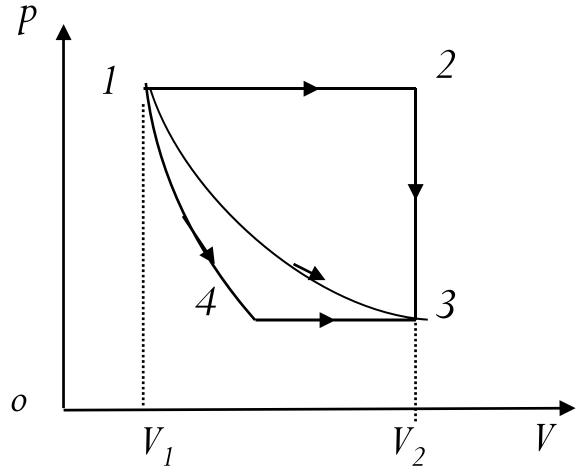
$$(\Delta S)_{1\sim3} = S_3 - S_1 = \int_1^3 \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = R\ln\frac{V_2}{V_1}$$



$$(3)\Delta S = 0 + \int_{T_4}^{T_3} \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

$$= C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_4} = C_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_4}$$



$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_4}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \qquad p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S = C_{p,m} \cdot \frac{1-\gamma}{\gamma} \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad C_{p,m} \cdot \frac{1-\gamma}{\gamma} = C_{p,m} \cdot \frac{1 - \dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}}}{\dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}}} = -R$$

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

例 理想气体的体积经过下列过程膨胀了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。

解：（1）绝热自由膨胀，T_0->T_0，V_0-->$4V_0$，

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T}{T_0} + \nu R \ln\frac{V}{V_0} = \nu R \ln 4$$

（2）可逆等温膨胀，T_0->T_0，V_0-->$4V_0$，

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T}{T_0} + \nu R \ln\frac{V}{V_0} = \nu R \ln 4$$

（3）可逆绝热膨胀，V_0-->$4V_0$，

$$T_0V_0^{\gamma-1}=\mathrm{T}(4V_0)^{\gamma-1}\rightarrow\mathrm{T}=4^{1-\gamma}T_0$$

$$\Delta\mathrm{S}=C_V\ln\frac{T}{T_0}+\nu\mathrm{R}\ln\frac{V}{V_0}=C_V(1-\gamma)\ln4+\nu\mathrm{R}\ln4$$
$$=-\nu\mathrm{R}\ln4+\nu\mathrm{R}\ln4=0$$

（4）绝热节流膨胀，V_0-->$4V_0$，

理想气体，所以焦汤系数为0，节流前后温度不变，U不变。节流过程是等焓过程，所以节流前后有

$$\mathrm{H}=U_0+p_0V_0=\mathrm{U}+\mathrm{pV}\rightarrow\mathrm{p}=p_0/4$$

$$\Delta\mathrm{S}=C_V\ln\frac{p}{p_0}+C_p\ln\frac{V}{V_0}=-C_V\ln4+C_p\ln4$$
$$=\nu\mathrm{R}\ln4$$

例题：1kg 0^0C的冰吸热变成1kg同温度的水，求熵增量为多少？（已知冰的熔解热为334.86J/g）。

解：

$$S_{水} - S_{冰} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{10^3 \times 334.86}{273} = 1226.4 J \cdot K^{-1}$$

即$S_{水} > S_{冰}$

例3.3 液态水在沸点转变为气态水：

$$S_g - S_l = 312 cal/K$$

例题：1kg 0^0C的水与温度为100^0C的恒温热源接触后，水温达到100^0C。试分别求水和热源的熵变以及整个系统的总熵变。欲使参与过程的整个系统的熵保持不变，应如何使水温从0^0C升至100^0C？（已知水的比热容为4.18J·g^{-1}·K^{-1}）。

解：水的熵变为

$$\Delta S_{水} = \int_{273}^{373} \frac{mc_p \,\mathrm{d}T}{T} = mc_p \ln\frac{373}{273} = 1304.6J \cdot K^{-1}$$

水吸热为 $\Delta Q = mc_p \Delta T = 4.18 \times 10^5 J$

热源的熵变为 $\Delta S_{热源} = \frac{\Delta Q}{T_{热源}} = -1120.6J \cdot K^{-1}$

整个系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_{水} + \Delta S_{热源} = 184J \cdot K^{-1} > 0$$

例题：10A的电流通过一个25Ω的电阻器，历时1s。（a）若电阻器保持为27⁰C，试求电阻器的熵增加值；（b）若电阻器被一绝热壳包装起来，其初始温度为27⁰C，电阻器的质量为10g，比热容为$0.84 J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，问电阻器的熵增加值为多少？

解：（a）电阻器的状态参量T，P不变，所以熵作为态函数也保持不变。

（b）电阻器被绝热隔开，电流产生的焦耳热Q将全部被电阻器吸收而使其温度从T_i变成T_f，有

$$\Delta Q = mc_P\left(T_f - T_i\right) = I^2 Rt$$

$$\Rightarrow T_f = T_i + \frac{I^2 Rt}{mc_P} \approx 600K$$

电阻器的熵变为

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc_P \mathrm{d}T}{T} = mc_P \ln\frac{T_f}{T_i} = 5.8 J\cdot K^{-1}$$

例题：均匀杆的温度一端为T_1，另一端为T_2. 试计算达到均匀温度后的熵增加值。

解：

在l到$l+dl$处的小段，初始温度为 $T = T_2 + \dfrac{T_1 - T_2}{L} l$

平衡温度为 $\dfrac{T_1 + T_2}{2}$

设 c_p 为均匀杆单位长度的定压热容，则该小段的熵变为

$$dS = \int_{T}^{T_f = \frac{T_1+T_2}{2}} \frac{c_p dl \, \mathrm{d}T}{T} = c_p dl \ln \frac{T_f}{T_i} = c_p dl \ln \frac{\dfrac{T_1 + T_2}{2}}{T_2 + \dfrac{T_1 - T_2}{L} l}$$

熵是广延量，有可加性，则整个均匀杆的熵增加值为

$$\Delta S = \int dS$$

$$= c_P \int_0^L \left(\ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) - \ln\left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) \right) dl$$

$$= c_P L \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) - \frac{c_P}{\frac{T_1 - T_2}{L}} \left[\left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) \ln\left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) - \left(T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l \right) \right] \Bigg|_0^L$$

$$= c_P L \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) - \frac{c_P L}{T_1 - T_2} \left(T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2 - T_1 + T_2 \right) \Bigg|$$

例 用绝热壁做成一圆柱形的容器，在容器中间放置一无摩擦的、绝热的可动活塞。活塞两侧各有ν摩尔的理想气体，初始状态均为p_0、V_0和T_0，设气体定容摩尔热容量为常数，热容比γ=1.5。将一通电线圈放到活塞左侧气体中，对气体缓慢加热，活塞向右缓慢移动，使右侧气体压强变为$\frac{27}{8}p_0$。求：1）左侧气体对右侧气体做的功；2）此时右侧和左侧气体的温度；3）左侧气体吸收的热量；4）两侧气体的熵变和总熵变。

解：1）对于右侧气体而言，为一个准静态绝热过程，由$p_0V_0^{\gamma}=pV^{\gamma}$可得

$$V_R=V_0\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\gamma}}=V_0\left(\frac{p_0}{\frac{27}{8}p_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}=\left(\frac{8}{27}\right)^{\frac{1}{\gamma}}V_0$$

右侧气体做绝热功

$$W_R=\frac{p_0V_0-pV}{\gamma-1}=\frac{p_0V_0-\frac{27}{8}p_0\left(\frac{8}{27}\right)^{\frac{1}{1.5}}V_0}{1.5-1}=-p_0V_0=-\nu RT_0<0$$

即左侧气体对右侧气体做功为：

$$W_L=-W_R=p_0V_0=\nu RT_0>0$$

（或者直接利用体积功定义式，左侧气体对右侧气体做功为

$$W_L=-\int_{V_0}^{V_R}PdV=\frac{p_0V_0}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_R}{V_0}\right)^{1-\gamma}-1\right]=p_0V_0=\nu RT_0>0$$）

2）右侧气体经过绝热过程，由$p_0^{\gamma-1}T_0^{-\gamma}=p_R^{\gamma-1}T_R^{-\gamma}$可得右侧气体温度为：

$$T_R=T_0\left(\frac{p_R}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}=T_0\left(\frac{27}{8}\right)^{\frac{1}{3}}=\frac{3}{2}T_0$$

对于左侧气体，由 $V_R=\left(\frac{8}{27}\right)^{\frac{1}{\gamma}}V_0=\frac{4}{9}V_0$，可得

$$V_L=2V_0-V_R=\frac{14}{9}V_0$$

又有$\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{p_LV_L}{T_L}$可得左侧气体温度

$$T_L=\frac{p_LV_L}{p_0V_0}T_0=\frac{\frac{27}{8}p_0\frac{14}{9}V_0}{p_0V_0}T_0=\frac{21}{4}T_0$$

3）将左、右侧气体看成一个系统，该系统不对外界做功，所以这个系统内能的增加即为左侧气体吸收的热量，所以

$$Q_L = \Delta U = \Delta U_L + \Delta U_R$$

$$= C_{V,m}(T_L - T_0) + C_{V,m}(T_R - T_0) = \frac{19}{4}C_{V,m}T_0$$

又因$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.5$，$C_{p,m} = C_{V,m} + R$，所以

$$C_{V,m} = 2R$$

则

$Q_L = \frac{19}{2}\nu RT_0$

4）对左侧气体

$$\Delta S_L = C_{V,m} ln\frac{T_L}{T_0} + {}_{\nu}R ln\frac{V_L}{V_0} = {}_{\nu}R ln\frac{343}{8} > 0$$

对右侧气体

$$\Delta S_R = C_{V,m} ln\frac{T_R}{T_0} + {}_{\nu}R ln\frac{V_R}{V_0} = 0$$

（也可由右侧气体经历的是一个可逆绝热过程，直接得出 $\Delta S_R = 0$）

则两侧气体总熵的变化量为

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_R = \nu R ln\frac{343}{8} > 0$$

§3.4.3 热力学基本方程与T-S图

热力学第一定律 $\quad dQ = dU + pdV$

$$\boxed{TdS = dU + pdV}$$ 热力学基本方程

p-V系统 系统的熵s以u、v作为状态参量

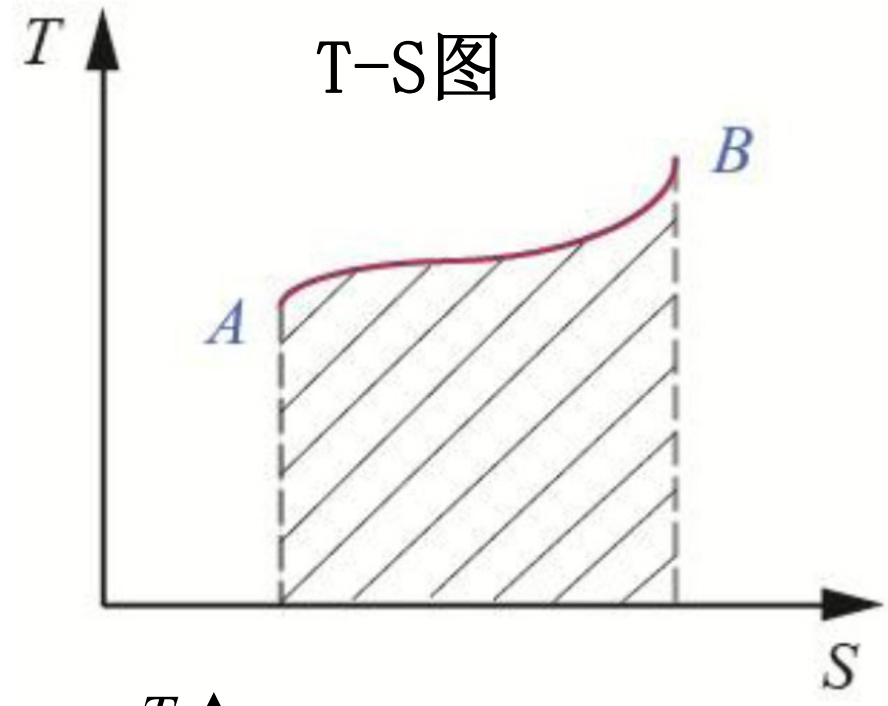
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

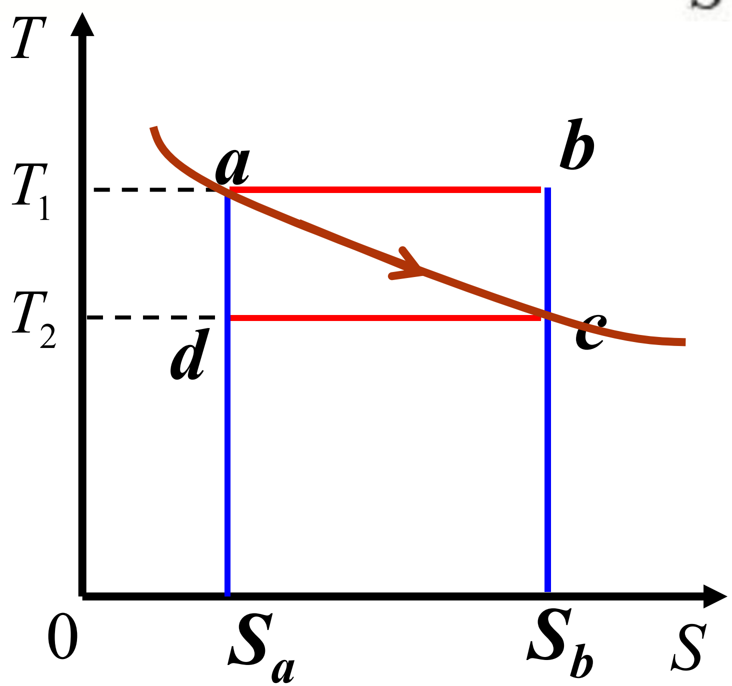
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$ 温度T是系统体积一定时，内能对熵的变化率

T-S图

$$Q = \int_A^B TdS$$



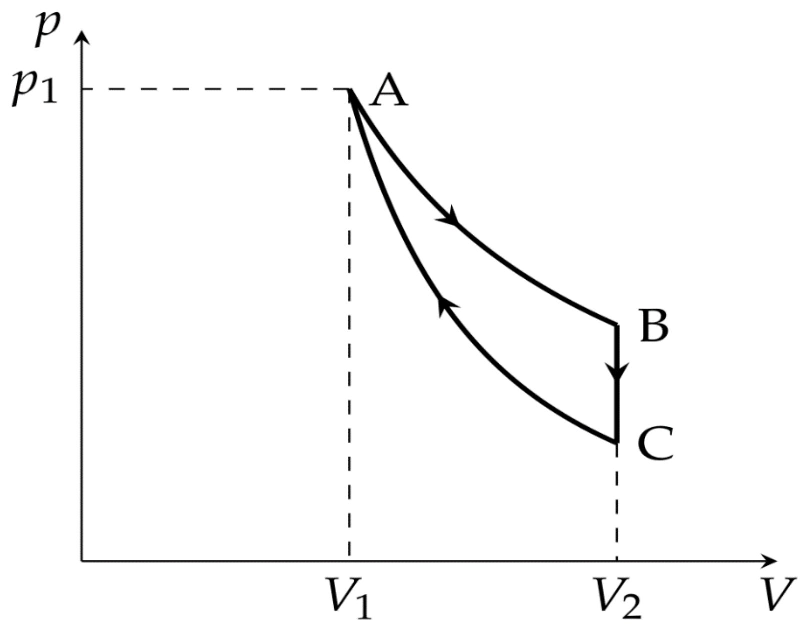


可用于等温过程

例 如图所示，1mol室温下的氮气经历准静态循环过程ABCA，其中AB为等温过程（高温热源吸热），BC为等容过程，CA为绝热过程。已知状态A的状态参量为（p_1，V_1），状态B的体积V_2=2V_1。

（1）试求该循环过程的效率；

（2）考察该循环过程中熵的变化，给出温度与熵的函数关系，由此作温熵图。



解：（1）AB等温过程，其温度用题给条件给出为

$$T_A = T_B = \frac{p_1 V_1}{R}$$

其中R为气体普适常量。

AB过程中吸热等于气体对外作功：

$$Q_1 = -W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_A\mathrm{d}V}{V} = RT_A \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln 2$$

CA绝热过程不吸热，满足过程方程

$$TV^{\gamma-1}=\text{const.}$$

其中 γ为绝热指数。氮气为双原子分子，在室温下其摩尔热容量为

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

绝热指数

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}} = \frac{7}{5}$$

代入绝热方程，得

$$T_C = T_A V_1^{\gamma-1} / V_2^{\gamma-1} = T_A 2^{1-\gamma}$$

BC等容过程，放出的热量：

$$Q_2 = C_{V,m}\left(T_B - T_C\right) = C_{V,m} T_A \left(1 - 2^{1-\gamma}\right)$$

于是该循环过程对外做功

$$W' = Q_1 - Q_2 = p_1 V_1 \ln 2 - C_{V,m} T_A \left(1 - 2^{1-\gamma}\right)$$

$$= R T_A \ln 2 - C_{V,m} T_A \left(1 - 2^{1-\gamma}\right)$$

该循环过程的效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{R T_A \ln 2 - \frac{C_{V,m}}{R} R T_A \left(1 - 2^{1-\gamma}\right)}{R T_A \ln 2}$$

$$= \frac{\ln 2 - \left(1 - 2^{1-\gamma}\right) \times 5/2}{\ln 2} = 12.7\%$$

（2）AB过程，　$T = T_A$

$$S = S_A + \frac{p_1 V_1}{T_A}\ln\frac{V}{V_1} = S_A + R\ln\frac{V}{V_1}$$

所以

$$S_B = S_A + \frac{p_1 V_1}{T_A}\ln\frac{V_2}{V_1} = S_A + R\ln 2$$

BC过程，由

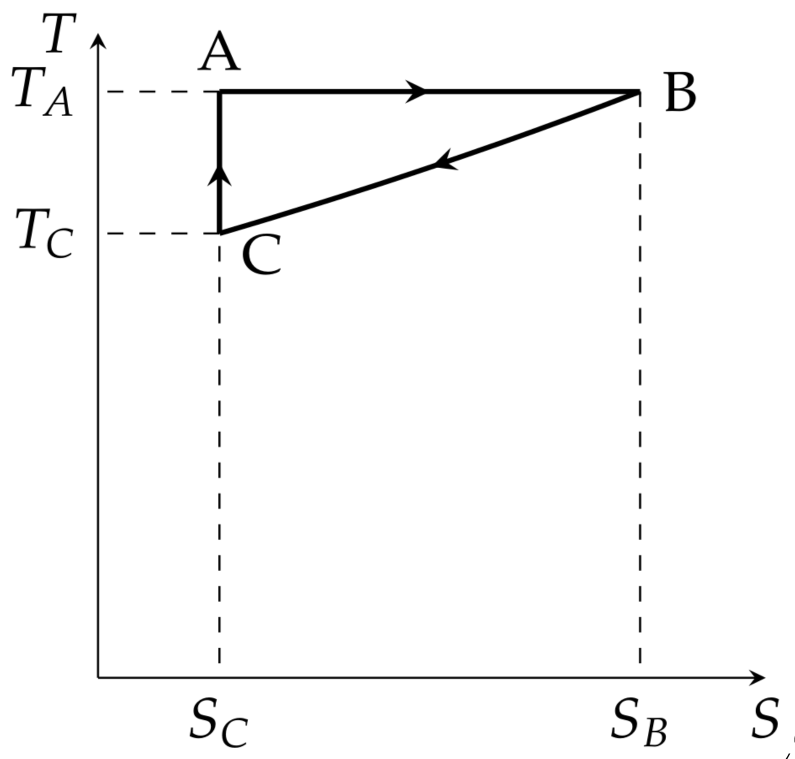
$$\mathrm{d}S = \frac{\bar{\mathrm{d}}Q}{T} = \frac{C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} = \frac{5}{2}R\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

所以

$$T = T_B \exp\left\{\frac{S - S_B}{C_{V,\mathrm{m}}}\right\}$$

CA准静态绝热过程，熵不变。

综上，做温熵图如图



在温熵图上，循环过程封闭曲线包围的面积即系统对外所做功

$$W' = \int_{S_C}^{S_B} \left(T_A - T\right) \mathrm{d}S = \int_{S_C}^{S_B} T_A \left(1 - \exp\left\{\frac{S - S_B}{C_{V,m}}\right\}\right) \mathrm{d}S$$

$$= T_A\left(S_B - S_C\right) - T_A C_{V,m} \exp\left\{\frac{S - S_B}{C_{V,m}}\right\}\Bigg|_{S_C}^{S_B}$$

$$= T_A\left(S_B - S_C\right) - T_A C_{V,m} \left(1 - \exp\left\{\frac{S_C - S_B}{C_{V,m}}\right\}\right)$$

$$= T_A C_{V,m} \ln\frac{T_A}{T_C} - \left(T_A - T_C\right) C_{V,m}$$

$$= T_A C_{V,m}\left(1 - \gamma\right) \ln 2 - T_A C_{V,m}\left(1 - 2^{1-\gamma}\right)$$

$$= T_A R \ln 2 - T_A C_{V,m}\left(1 - 2^{1-\gamma}\right)$$

与p-V图上求循环对外做功结果一致

例 试证明在任一纯气体的T-S图上，同一温度时的等压线的斜率小于等容线的斜率。

证：T-S图上的斜率为$\left(\frac{dT}{dS}\right)_n$

$$\frac{1}{C_p} = \left(\frac{dT}{dQ}\right)_p = \left(\frac{dT}{TdS}\right)_p$$

$$\frac{1}{C_V} = \left(\frac{dT}{dQ}\right)_V = \left(\frac{dT}{TdS}\right)_V$$

因为$C_p > C_V$

有

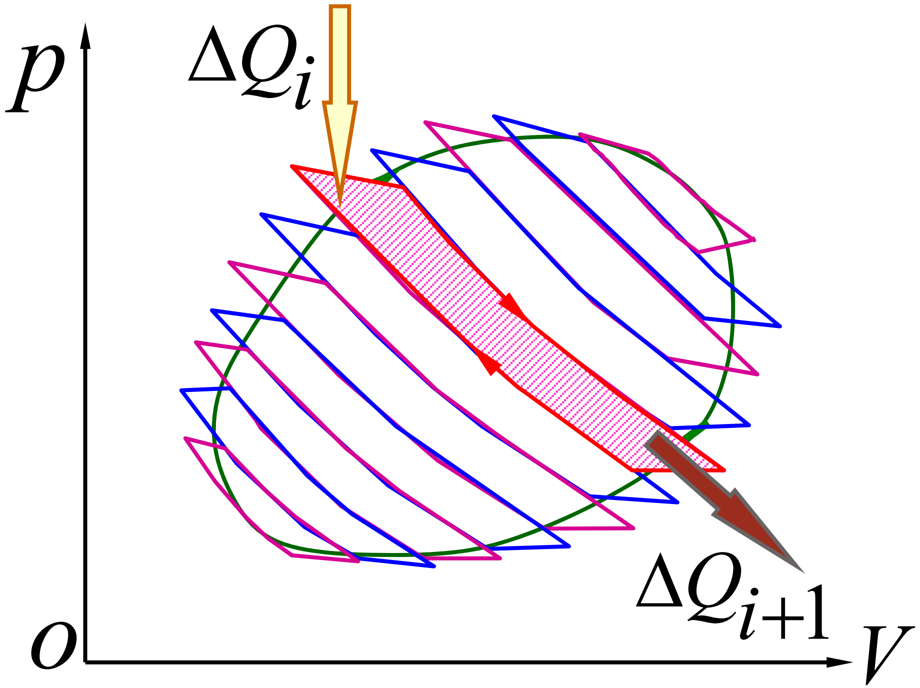
$$\left(\frac{dT}{TdS}\right)_p < \left(\frac{dT}{TdS}\right)_V$$

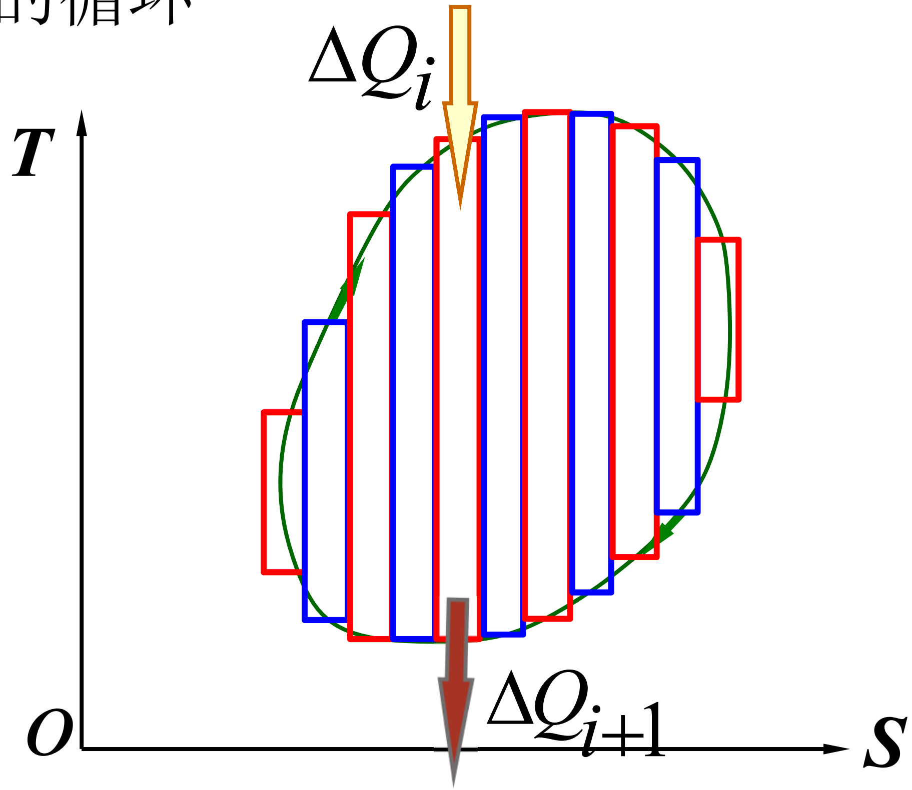
同一温度下

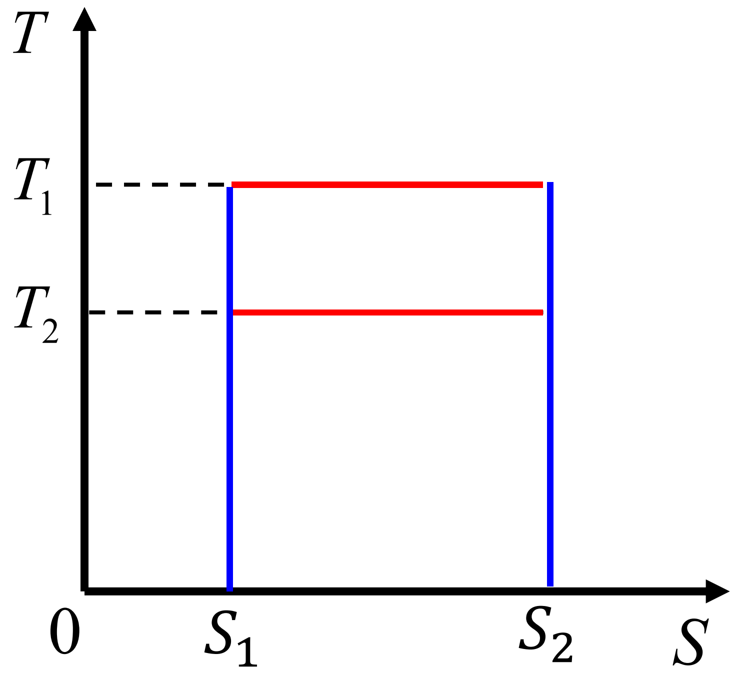
$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_p < \left(\frac{dT}{dS}\right)_V$$

循环过程—卡诺循环

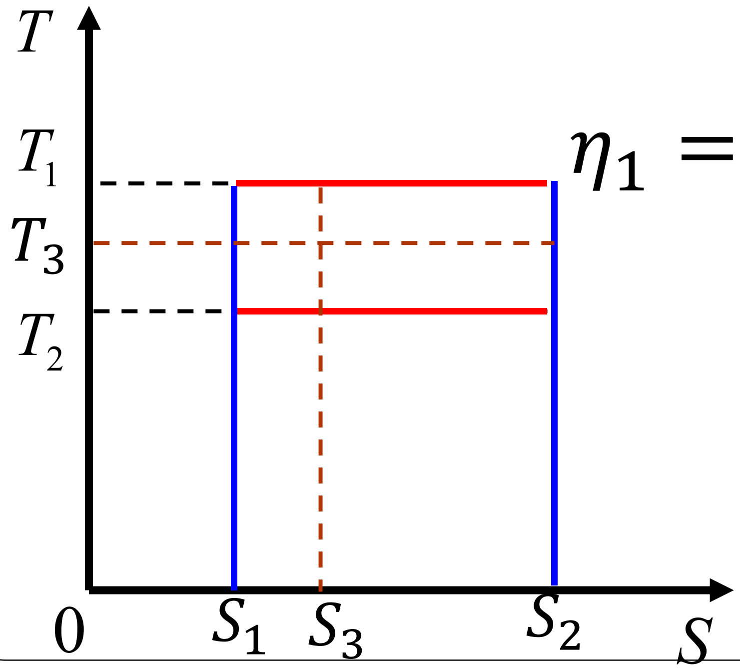
- 如何构成循环过程？高温+低温
- 卡诺循环是满足循环过程的最基础的循环，也是高温热源与低温热源最少的循环





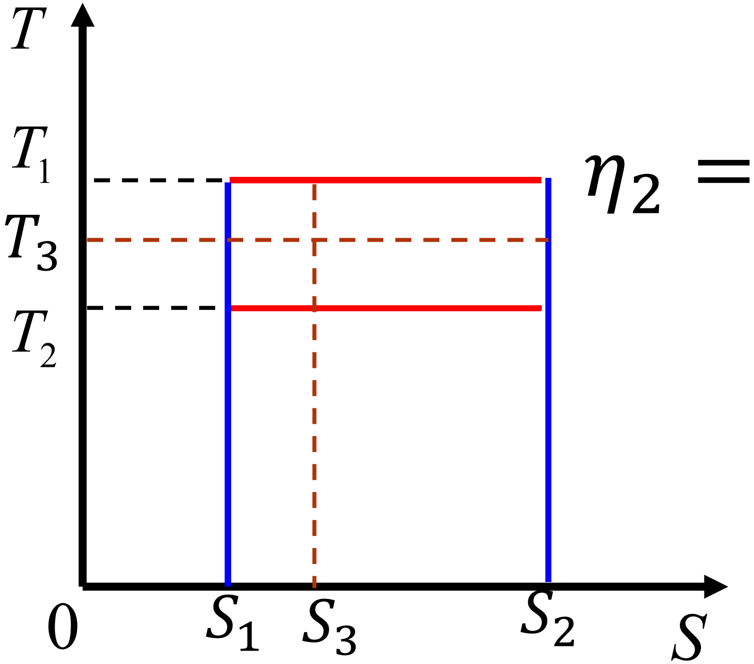


$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



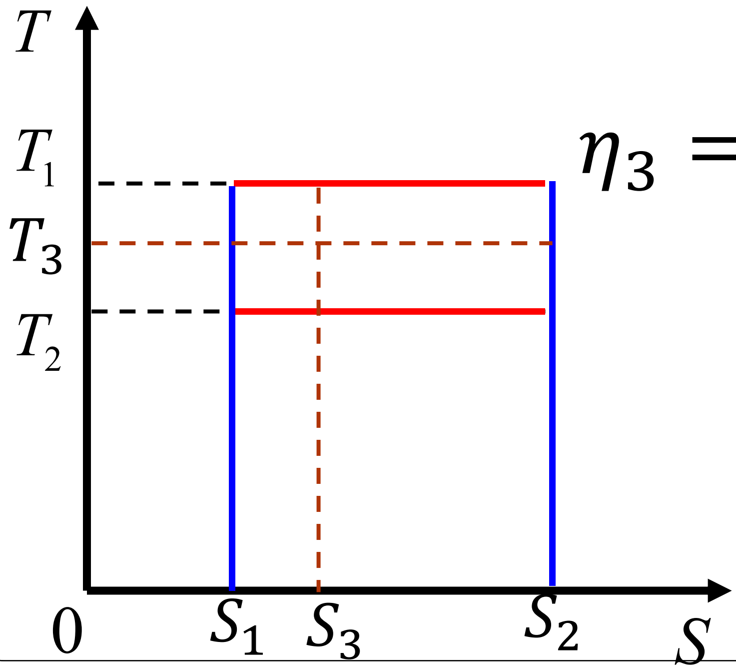
$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_3 - S_1) + T_3(S_2 - S_3)}$$

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



$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2(S_2 - S_3) + T_3(S_3 - S_1)}{T_1(S_3 - S_1) + T_3(S_2 - S_3)}$$

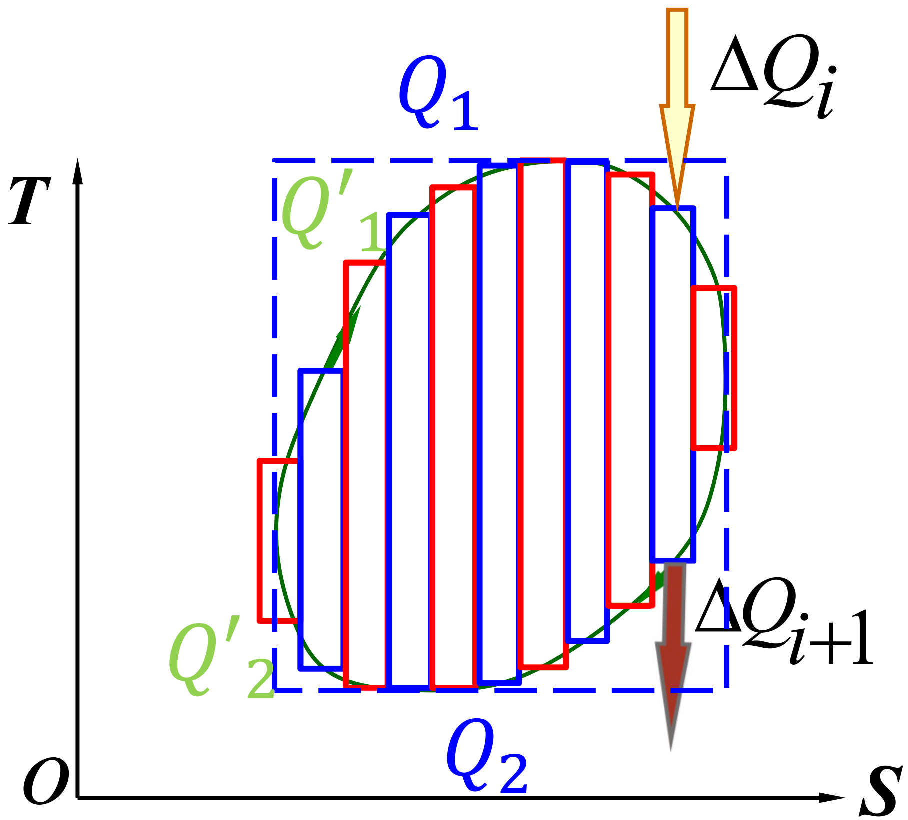
$$< \eta_1 < \eta$$



$$\eta_3 = 1 - \frac{T_3(S_2 - S_3) + T_2(S_3 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)}$$

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

$$\eta_{卡} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



$$\eta_{任} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} < 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < \eta_{卡}$$

证明：（1）$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{T}$；（2）$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\frac{c_p}{TV\alpha}$

证：（1）由热力学基本方程$TdS=dU+pdV$，有

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

其中，由于热一定律，有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=c_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

代入上式，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{T}$$ 得证。

（2）$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{c_p}{T}/V\alpha=\frac{c_p}{TV\alpha}$$ 得证。

例：以α_s表示绝热膨胀系数$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s$，$\alpha$表示等压膨胀系数$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。证明：$\frac{\alpha}{\alpha_s}=1-\frac{c_p}{c_V}$。

证：令$\mathrm{V}=\mathrm{V}(T,p)=\mathrm{V}\big(T,S(T,p)\big)$，有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\alpha}{\alpha_s}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s}=1+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=1-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=$$
$$1-\frac{c_p}{c_V}$$

得证

例 （1）证明：$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$；（2）在气体绝热膨胀过程中，温度随压强变化为$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$，证明$\alpha_S$与焦汤系数$\alpha$之差为$\alpha_S - \alpha = \frac{V}{c_p}$，并比较绝热膨胀与节流膨胀两种方式降温，确定哪种方式降温效果更好。

证明：（1）由$H=U+pV$，有

$$dH=dU+d(pV)=dQ-pdV+pdV+Vdp=TdS+Vdp$$

由$S=S(T,p)$，有

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp+\frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

$$=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp+\frac{c_p}{T}dT$$

代入dH式，有$dH=c_p dT+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V\right]dp$

在等温dT=0时，有$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V$　　　　得证

（2） $\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{c_p}$$

两式相减，有

$\alpha_S - \alpha = \frac{V}{c_p}$ 得证

因为体积V、等压热容c_p都大于0，所以

$$\alpha_S - \alpha = \frac{V}{c_p} > 0$$

即绝热膨胀降压所产生的降温比绝热节流膨胀降压的降温效果好。

例 一块隔板将体积为V的绝热容器分成体积不相等的两部分，容器的左边体积为$\frac{1}{3}V$，装有温度为T的1 mol范德瓦耳斯气体，它的定容比热容C_V为常数，右边为真空。当抽去隔板后，体积膨胀，并充满整个容器，达到新的平衡态。试求：（1）气体内能的改变量ΔU；（2）气体温度的改变量ΔT；（3）气体熵的改变量ΔS。

解：（1） 范氏气体的自由膨胀，Q=0，W=0，$\Delta U=0.$

（2） 选T、V作为状态参量，U=U(T, V)

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=C_V dT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV=0$$

$$\Rightarrow dT=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]dV$$

代入范氏方程：$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\Rightarrow\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$

$$\Rightarrow dT=\frac{1}{C_V}\left[p-\frac{TR}{V-b}\right]dV=-\frac{1}{C_V}\frac{a}{V^2}dV$$

$$\Delta T=\int_{\frac{V}{3}}^{V}-\frac{a}{C_V V'^2}dV'=-\frac{2a}{C_V V}$$

（2）由热力学基本方程

$$TdS = dU + pdV = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV + pdV$$

$$= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]dV = C_V dT + \left[\frac{RT}{V-b}\right]dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V-b}dV$$

系统的初态为(*V*/3, *T*)，末态为(*V*, *T*+*ΔT*)，为其构造准静态过程连接初、末态

$$S = \int_{\left(\frac{V}{3},T\right)}^{\left(\frac{V}{3},T+\Delta T\right)} \frac{C_V}{T}dT + \int_{\left(\frac{V}{3},T+\Delta T\right)}^{(V,T+\Delta T)} \frac{R}{V-b}dV = C_V \ln\frac{T+\Delta T}{T} + R\ln\frac{V-b}{\frac{V}{3}-b}$$

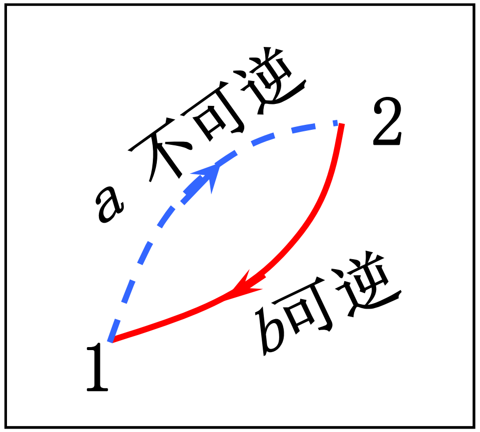
$$= C_V \ln\left(1 - \frac{a}{C_V VT}\right) + R\left(\ln 3 + \ln\frac{V-b}{V-3b}\right)$$

§3.4.4 熵增加原理与熵的统计解释

- **1. 熵增加原理**

对任意不可逆循环

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} < 0 \quad \Rightarrow \int_{1a}^{2} \frac{\text{đ}Q}{T} + \int_{2b}^{1} \frac{\text{đ}Q}{T} < 0$$



$$\underset{\text{不可逆}}{\int_{1a}^{2} \frac{\text{đ}Q}{T}} < \underset{\text{可逆}}{\int_{1b}^{2} \frac{\text{đ}Q}{T}} = S_2 - S_1$$

注意：
温度T指外界热源温度

综合可逆、不可逆过程

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1}^{2} \frac{\text{đ}Q}{T}$$

<u>克劳修斯熵公式</u>

任何不可逆过程的热温比之和都一定小于过程终态与初态的熵差

绝热系统 $dQ = 0, \quad S_2 - S_1 \geq 0$

绝热系统内部进行的任何过程都是熵永不减少的过程

$\Delta S > 0$ 或 $\Delta S \geqslant 0$ 是热力学第二定律的数学表示。

孤立系统也是绝热系统。

孤立系统内部进行的任何过程都是熵永不减少的过程 －－－ 熵增加原理。

熵增加原理指出实际热过程自发进行的方向。

热传导、自由膨胀、扩散、功变热都是熵增加过程。

例 关于一个系统的熵的变化，以下说法是否正确？如果错误，给出解释。

（1）任一绝热过程dS=0；（2）任一可逆过程dS=0；

（3）孤立体系，任意过程dS≥0。

解：

（1）错，绝热自由膨胀过程熵增加。只有可逆绝热过程dS=0；

（2）错，理想气体可逆等温膨胀时，dS>0。若与周围环境一起作为孤立系统，则系统熵变为0；

（3）正确。

例 3.6 理想气体的自由膨胀过程

$$\Delta S = \nu R ln\frac{V}{V_0} > 0$$

例 3.7 功变热过程

熵是态函数；功变热，熵增

例 3.8 不同性质的气体扩散过程

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = \nu_a R ln\frac{V_a + V_b}{V_a} + \nu_b R ln\frac{V_a + V_b}{V_b} > 0$$

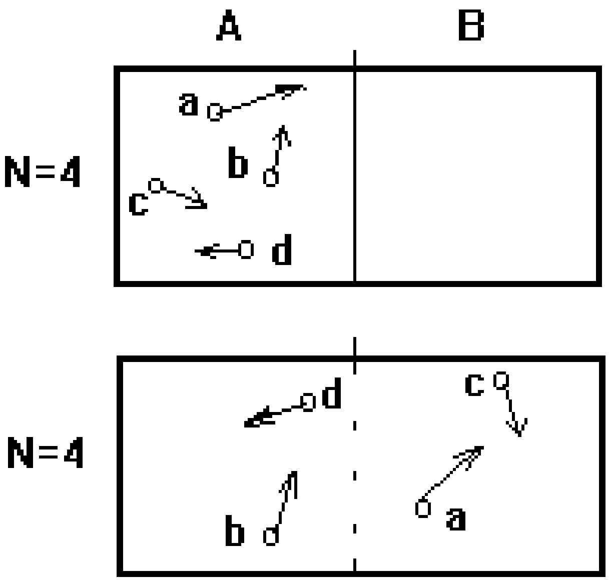
熵增加原理可以用来表示热学过程进行方向的一般准则：系统总是倾向于从比较有规则、有序的状态（熵值低）向比较无规则、无序的状态（熵值高）演变。

平衡态—熵值最大的状态

2.熵的统计解释

以气体自由膨胀为例来说明

微观状态与宏观状态



将隔板拉开后，
只表示A,B中各有多少个分子

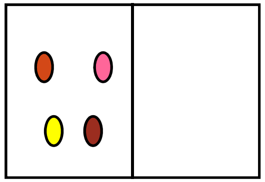
-----称为宏观状态；

表示出A,B中各是哪些分子

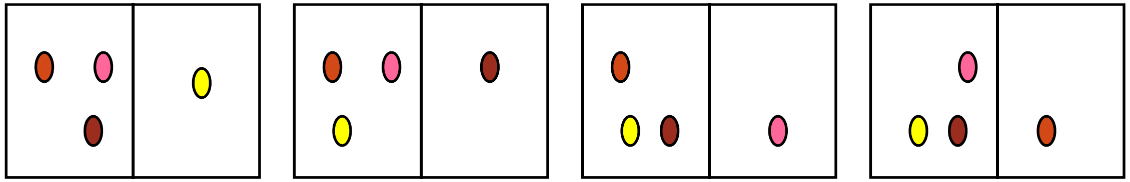
（分子的微观分布）

-----称为微观状态

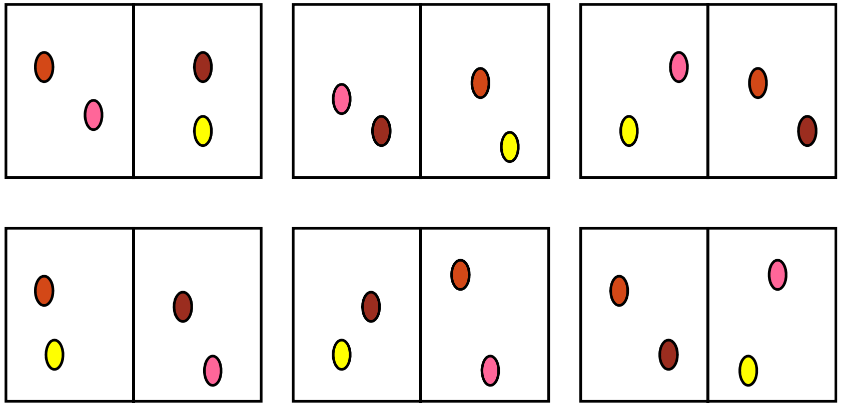
W



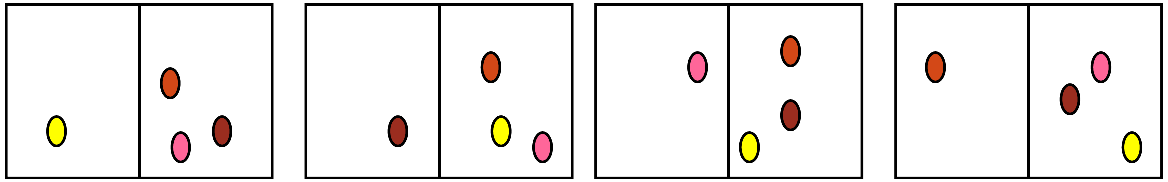
左4，右0，微观状态数1



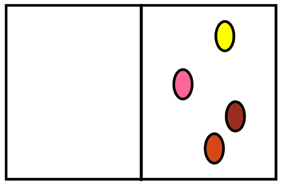
左3，右1，
微观状态数4



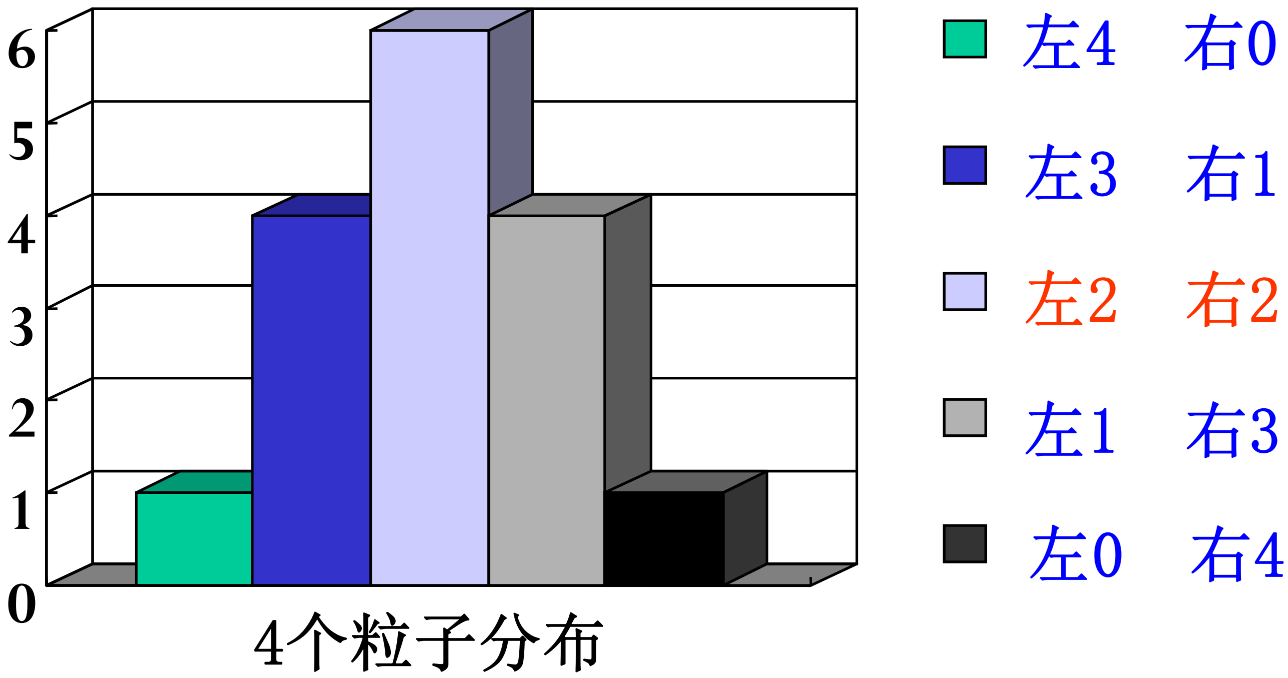
左2，右2，微观状态数6



左1，右3，
微观状态数4



左0，右4，微观状态数1 总微观状态数16



总微观状态数16:

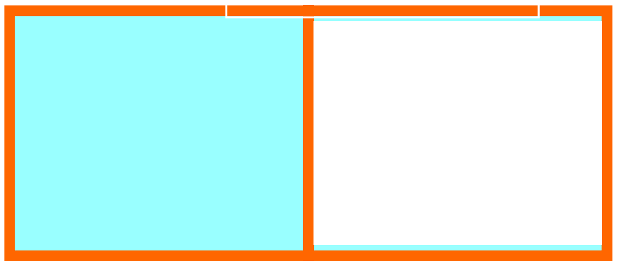
左4右0 和 左0右4概率 各为1/16;

左3右1 和 左1右3概率 各为4/16;

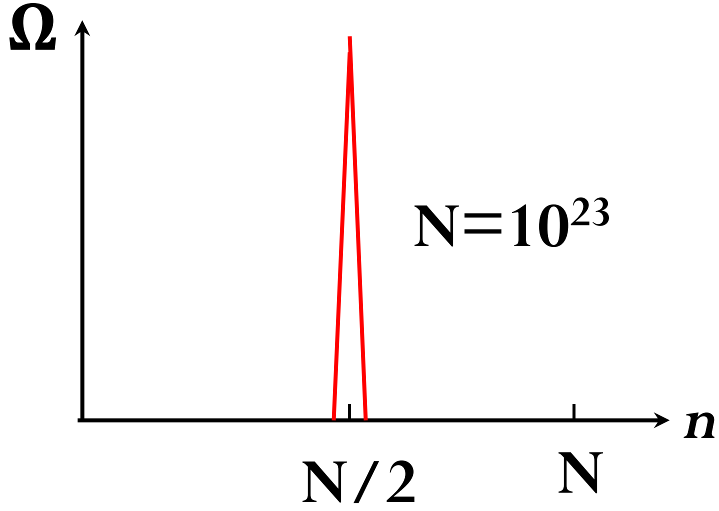
左2右2概率 为6/16.

对应微观状态数目多的宏观状态，
其出现的概率Ω大。

$N=10^{23}$



N：左侧粒子数



两侧粒子数相同时热力学概率 Ω 最大，对应平衡态.

孤立系统总是从非平衡态（概率小）
向平衡态过渡（概率大）。

与平衡态的微小偏离，就是涨落（始终存在）。

热力学概率Ω

某一宏观状态对应的微观状态数叫该宏观状态的热力学概率Ω. .

全部分子自动收缩到左边的宏观状态出现的热力学概率：

当分子数 N=4 时， Ω=（1/16）$=1/2^4$.

当分子数 $N=N_A$(1摩尔)时,

$$\Omega = \frac{1}{2^{N_A}} = \frac{1}{2^{6\times10^{23}}} \cong 0$$

这种宏观状态虽理论上可出现，但实际上不可能出现.

玻耳兹曼熵公式

自然过程的方向性是：

有序→无序（微观定性表示）

Ω小 → Ω大（微观定量表示）

玻耳兹曼引入了熵 S

$$S = k\ln\Omega$$

此式称玻耳兹曼熵公式，式中k是玻耳兹曼常数.

热力学中

以熵的大小S 描述状态的无序性，

以熵的变化 ΔS 描述过程的方向性。

气体自由膨胀的熵变化量

$$\Delta S = k\ln 2^N W_0 - k\ln W_0 = k\ln 2^N$$

$$= Nk\ln 2 = \nu N_A k\ln 2 = \nu R\ln 2$$

玻尔兹曼熵公式证明

$$S=f(\Omega)$$

熵是广延量，有 $S=S_1+S_2$

概率乘法，有 $\Omega=\Omega_1\cdot\Omega_2$

则

$$S=f(\Omega)=f(\Omega_1\cdot\Omega_2)=S_1+S_2=f(\Omega_1)+f(\Omega_2)$$

$$\to\frac{df(\Omega)}{d\Omega_1}=\frac{df(\Omega)}{d\Omega}\cdot\frac{d\Omega}{d\Omega_1}=\frac{df(\Omega)}{d\Omega}\cdot\Omega_2=\frac{df(\Omega_1)}{d\Omega_1}$$

$$\to\frac{d}{d\Omega_2}\left(\frac{df(\Omega)}{d\Omega}\cdot\Omega_2\right)=\frac{df(\Omega)}{d\Omega}+\frac{d^2f(\Omega)}{d\Omega^2}\cdot\Omega_1\cdot\Omega_2=0$$

$$\to\frac{df(\Omega)}{d\Omega}+\frac{d^2f(\Omega)}{d\Omega^2}\cdot\Omega=0$$

求解，得

$$S=f(\Omega)=C_0\ln\Omega+C_1$$

$$S = f(\Omega) = C_0 \ln \Omega + C_1$$

$$S = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) = C_0 \ln \Omega_1 + C_1 + C_0 \ln \Omega_2 + C_1$$
$$= C_0 \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) + 2C_1$$

对比上两式，有　$C_1 = 0$

考虑νmol理想气体自由膨胀过程，体积增倍，有熵变

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{2V}{V} = Nk\ln 2$$

$$\Delta S = C_0 \ln \Omega_2 - C_0 \ln \Omega_1 = C_0 \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = C_0 \ln \frac{2^N \Omega_1}{\Omega_1}$$
$$= NC_0 \ln 2$$

对比上两式，有　$C_0 = k$

所以，有　$S = k \ln \Omega$

温度

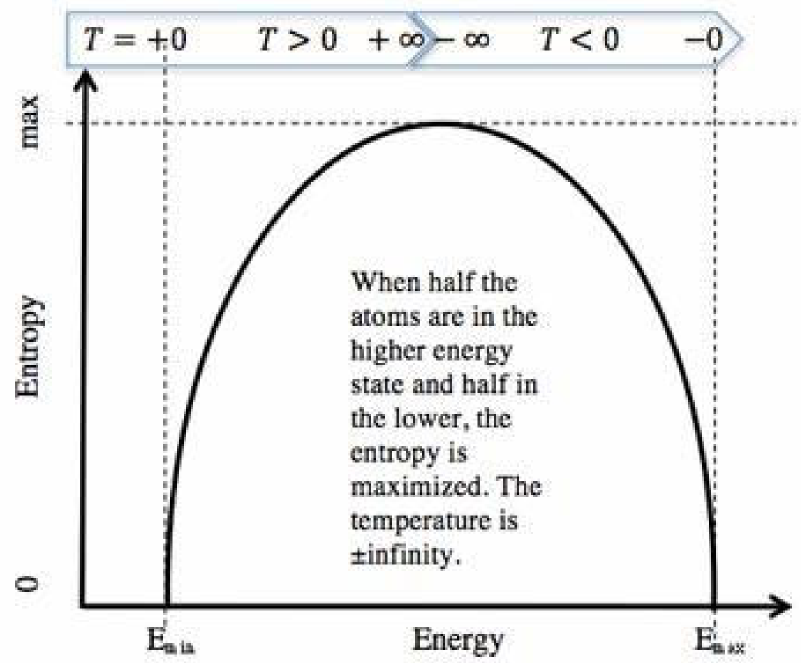
$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{k\partial \ln\Omega}\right)_V$$

假设一个简单的系统，系统中N个原子只能占据E_0、E_1两个能级，$E_0<E_1$，

1、当所有原子处在低能级E_0时，处于完全有序的状态，熵为零；

2、当所有原子处于高能级E_1时，也处于完全有序的状态，熵也为零。

3、当E_0、E_1各有一部分原子数时，系统粒子分布的微观态数增加，熵增。



$$\Omega=\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

当n从0增加到N/2时，能量增加， Ω增加，为正温度；
当n从N/2增加到N时，能量增加， Ω减少，为负温度

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{k\partial\ln\Omega}\right)_V$$

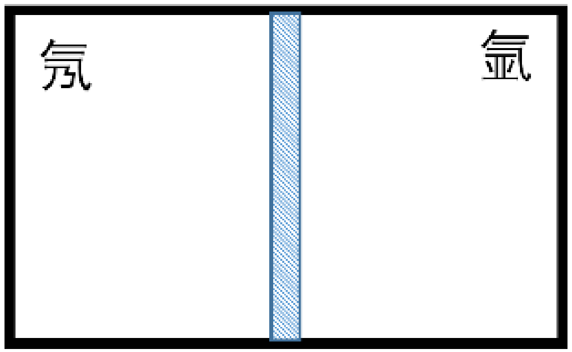
温度表示的是系统所含的粒子处于某个能量状态的概率

正温度范围，能量越高越混乱；负温度范围能量升高反而变有序

负温度的实现：

1. 核自旋绝热去磁
2. 激光体系中粒子数反转

例 如图，一与外界绝热的圆柱容器被一固定导热活塞分成等体积的两部分，左边充有1mol氖气，压力为4atm，温度为300K；右边充有氩气，压力为1atm，温度为300K。气体当理想气体处理。现在让活塞无摩擦地滑动，最终活塞静止在一平衡位置。计算：（1）新的平衡温度；（2）新的氖氩体积比；（3）系统的熵增；（4）若此时把活塞去掉，附加的熵增；（5）若开始左边是1mol氩气，（1）、（2）、（3）、（4）的答案会有变化吗？如果有变化，变为多少？



解：（1）理想气体的内能只能是温度的函数，整个系统内能不变，所以温度不变，新平衡温度为300K。

（2）新的体积比，即分子数比，也是开始时的压力比，有$\frac{V_{Ne}}{V_{Ar}}=\frac{4}{1}$

（3）右边的氩气压强为1atm，是氖气的4atm的四分之一，所以氩气为0.25mol；
系统的熵增来自与气体的体积变化，氖气的体积由原体积的一半变为五分之四；氩气的体积由原体积的一半变为五分之一，有：

$$\Delta S = \nu_{Ne} R ln \frac{0.8V}{0.5V} + \nu_{Ar} R ln \frac{0.2V}{0.5V}$$
$$= 8.31 \times (ln 1.6 + 0.25 ln 0.4) = 2.0 J/K$$

（4）把活塞去掉，附加的熵增来自于气体的相互扩散：

$$\Delta S = \nu_{Ne} R ln \frac{V}{0.8V} + \nu_{Ar} R ln \frac{V}{0.2V}$$
$$= 8.31 \times (ln 1.25 + 0.25 ln 5) = 5.2 J/K$$

（5）若开始左边是1mol氩气，（1）、（2）、（3）的答案不会有变化。
但是（4）是同种气体，附加熵增为0。

例 电阻丝把M=1kg的水从$t_1 = 20$℃加热到$t_2 = 99$℃（标准大气压下），求：（1）水的内能变化；（2）水的熵增；（3）水的微观态数增加的倍数；（4）一可逆热机工作于这1kg的被加热后的水和$t_1 = 20$℃的热源之间，直至水降温到$t_1 = 20$℃，问热机输出多大功？水的比热$\mathrm{c} = 1\mathrm{cal} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$，玻尔兹曼常数$\mathrm{k} = 1.38 \times 10^{23}\mathrm{J} \cdot K^{-1}$。

解：（1）内能变化：

$$\Delta \mathrm{U} = \mathrm{Mc}\Delta \mathrm{T} = 1000 \times 1 \times 79 = 7.9 \times 10^{4}\mathrm{cal}$$

（2）熵的变化：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc}{T} dT = \mathrm{Mc}\ln\frac{T_2}{T_1} = 239\mathrm{cal} \cdot K^{-1}$$

（3）由玻尔兹曼关系：$\mathbf{S = k\ln\Omega}$，

$$得：\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{7.24\times 10^{25}}$$

（4）若一可逆热机工作于这1kg的被加热后的水和$t_1 =$ 20℃的热源之间，直至水降温到$t_1 = 20$℃。当水的温度下降dT时，热机对外所做的功为：

$$\mathrm{dW} = \eta \mathrm{dQ} = -\left(1 - \frac{T_1}{T}\right)\mathrm{McdT}$$

所以，热机输出的功为：

$$\mathrm{W} = \int_{T_1}^{T_2}\left(1 - \frac{T_1}{T}\right)McdT = \mathrm{Mc}(T_2 - T_1) - T_1\mathrm{Mc}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= 9 \times 10^3\mathrm{cal}$$

式中$T_1 = 293\mathrm{K}$，$T_2 = 372\mathrm{K}$。