

一 熵概念的引进

如何判断孤立系统中过程进行的方向？

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

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

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。

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

再改写为

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

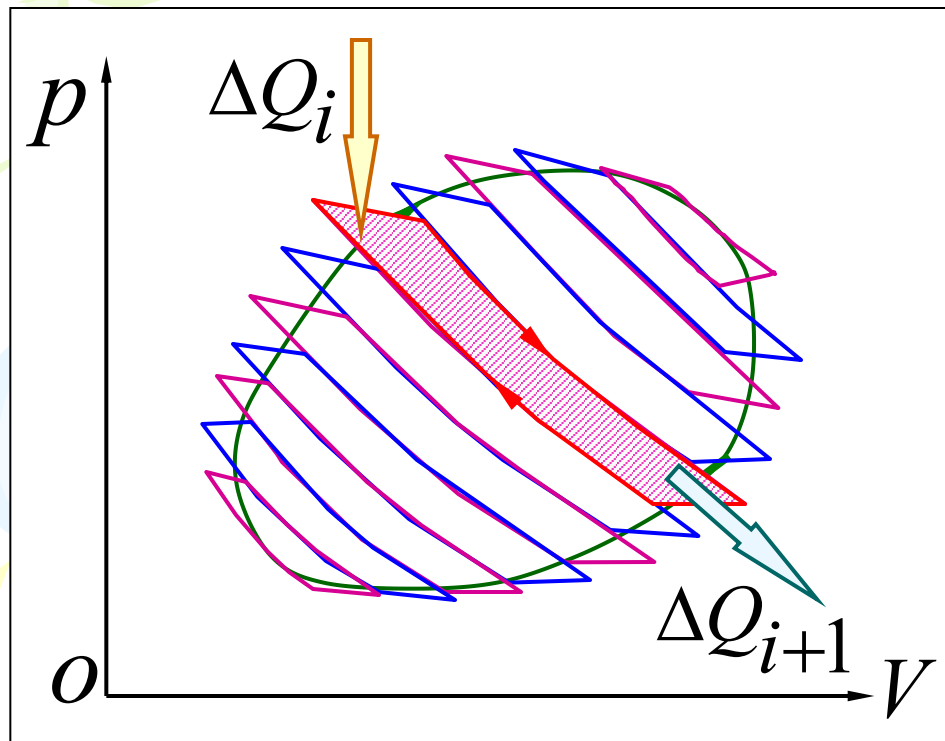
$$\oint_{\text{卡}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

其中 $\oint_{\text{卡}}$ 表示沿卡诺循环的闭合路径进行积分。

结论： 可逆卡诺循环中，热温比总和为零。

下面我们把上式推广到任何可逆循环。

◆ 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 $i \rightarrow \infty$ 时, 则 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$



这一连串微小的可逆卡诺循环的总效果就是锯齿形包络线所表示的循环过程。

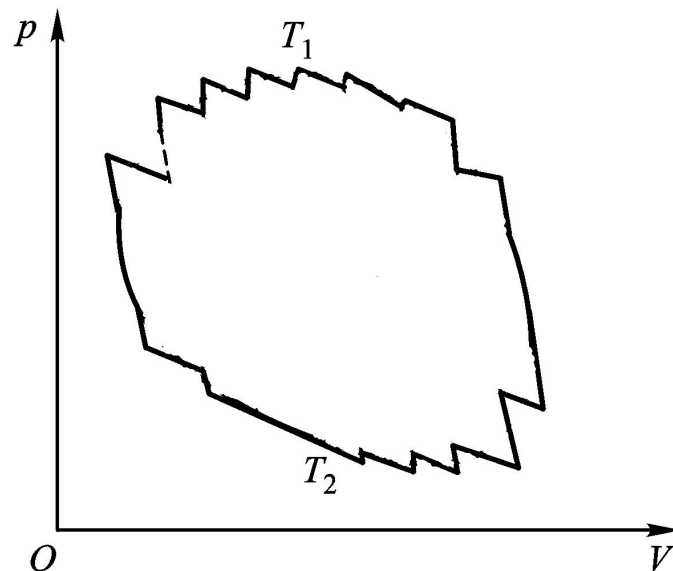
利用克劳修斯辅助定律可以证明：

只要这样的微小卡诺循环数目 n 足够多，它总能使锯齿形包络线所表示的循环非常接近于原来的可逆循环。

所以，

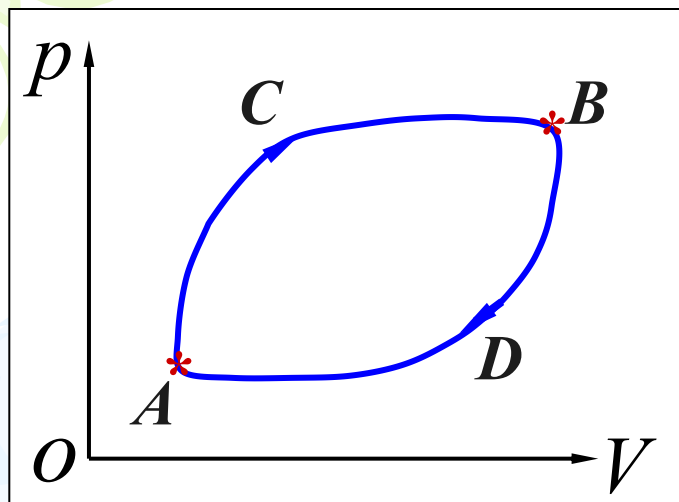
$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T} = 0$$

• 这是克劳修斯等式。



◆ **结论：** 对任一可逆循环过程，热温比之和为零。

二 熵是态函数



可逆过程

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

可逆过程 $\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$

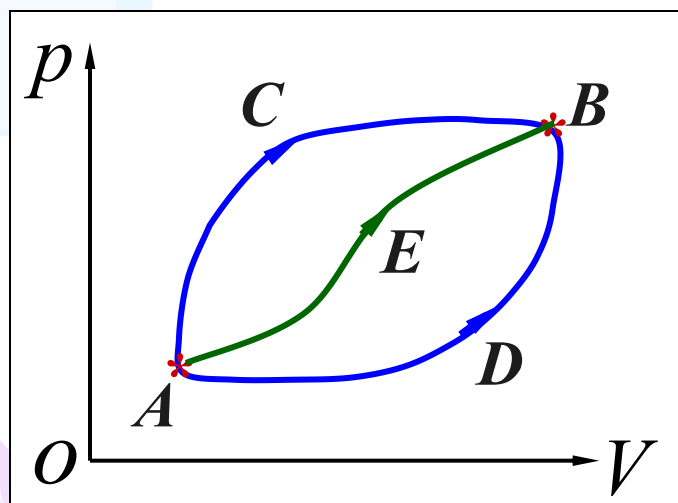
$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

在可逆过程中，系统从状态A改变到状态B，其热温比的积分只决定于始末状态，而与过程无关。据此可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称熵。

物理意义

热力学系统从初态 A 变化到末态 B ，系统熵的增量等于初态 A 和末态 B 之间任意一可逆过程热温比（ dQ/T ）的积分。



可逆过程 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

无限小可逆过程

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

熵的单位

$$\text{J/K}$$

三 熵变的计算

1) 熵是态函数，当始末两平衡态确定后，系统的熵变也是确定的，与过程无关。因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变。

2) 当系统分为几个部分时，各部分的熵变之和等于系统的熵变。

例1 计算不同温度液体混合后的熵变. 质量为 0.30 kg、温度为 90°C 的水, 与质量为 0.70 kg、温度为 20°C 的水混合后, 最后达到平衡状态. 试求水的熵变. 设整个系统与外界间无能量传递.

解 系统为孤立系统, 混合是不可逆的等压过程. 为计算熵变, 可假设一可逆等压混合过程.

设 平衡时水温为 T' , 水的定压比热容为

$$c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由能量守恒得

$$0.30 \times c_p (363\text{K} - T') = 0.70 \times c_p (T' - 293\text{K})$$

$$T' = 314\text{K}$$

$$m_1 = 0.3\text{kg} \quad m_2 = 0.7\text{kg}$$

$$T_1 = 363\text{K} \quad T_2 = 293\text{K} \quad T' = 314\text{K}$$

各部分热水的熵变

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_T^{T'} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

显然孤立系统中不可逆过程熵是增加的。

例2 求热传导中的熵变

设在微小时间 Δt 内，
从 A 传到 B 的热量为 ΔQ 。

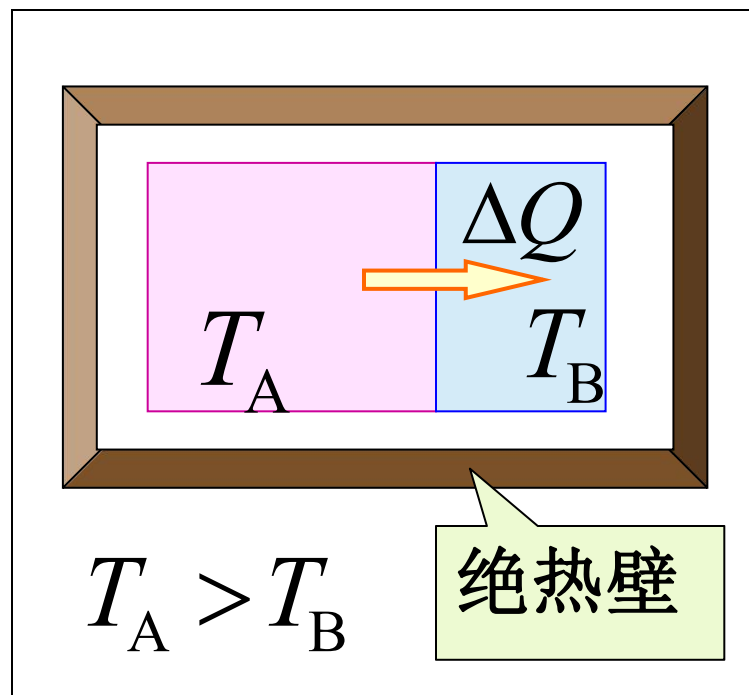
$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

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

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

同样，此孤立系统中不可逆过程熵亦是增加的。



四 熵增加原理：孤立系统中的熵永不减少。

$$\Delta S \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{孤立系统不可逆过程} \quad \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} \quad \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

平衡态 A $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$ 平衡态 B （熵不变）

非平衡态 $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$ 平衡态 （熵增加）

熵增加原理成立的条件：孤立系统或绝热过程。

注意：

熵增加是指孤立系统的所有物体的熵之和的增加
孤立系统内个别物体，熵也可能减少。

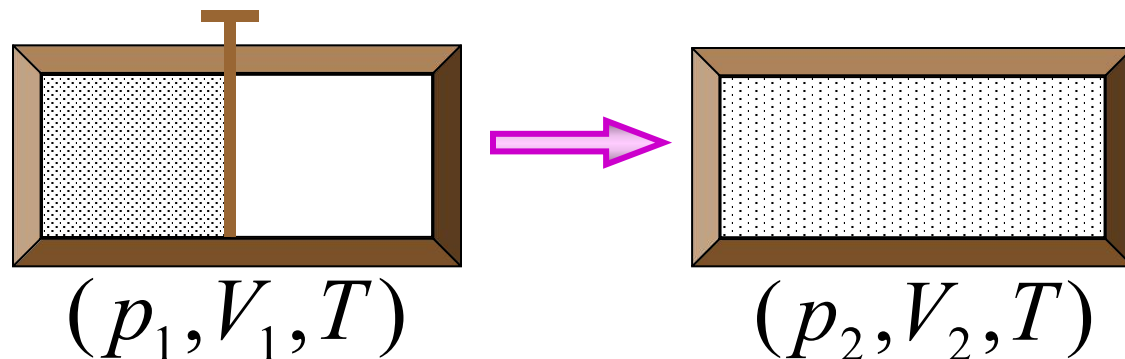
◆ 熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据。

五 熵增加原理与热力学第二定律

热力学第二定律亦可表述为：一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。

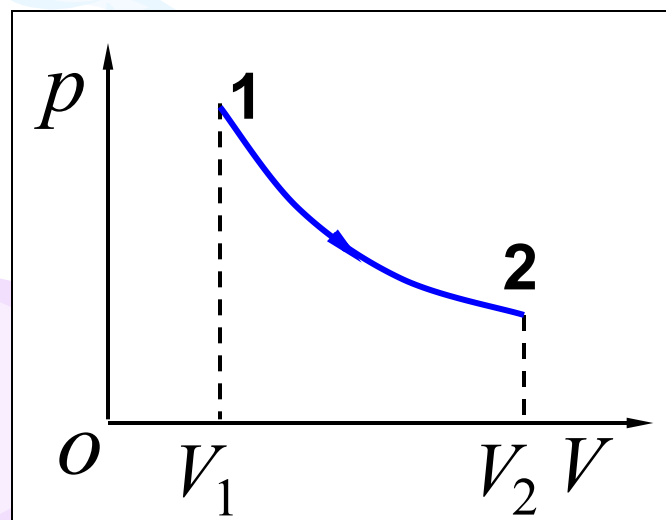
证明

理想气体真空膨胀过程是不可逆的。



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

在态1和态2之间假设一可逆
等温膨胀过程



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

不可逆

13-8 热力学第二定律的统计意义

一、热力学第二定律的微观意义

系统的热力学过程就是大量分子无序运动状态的变化

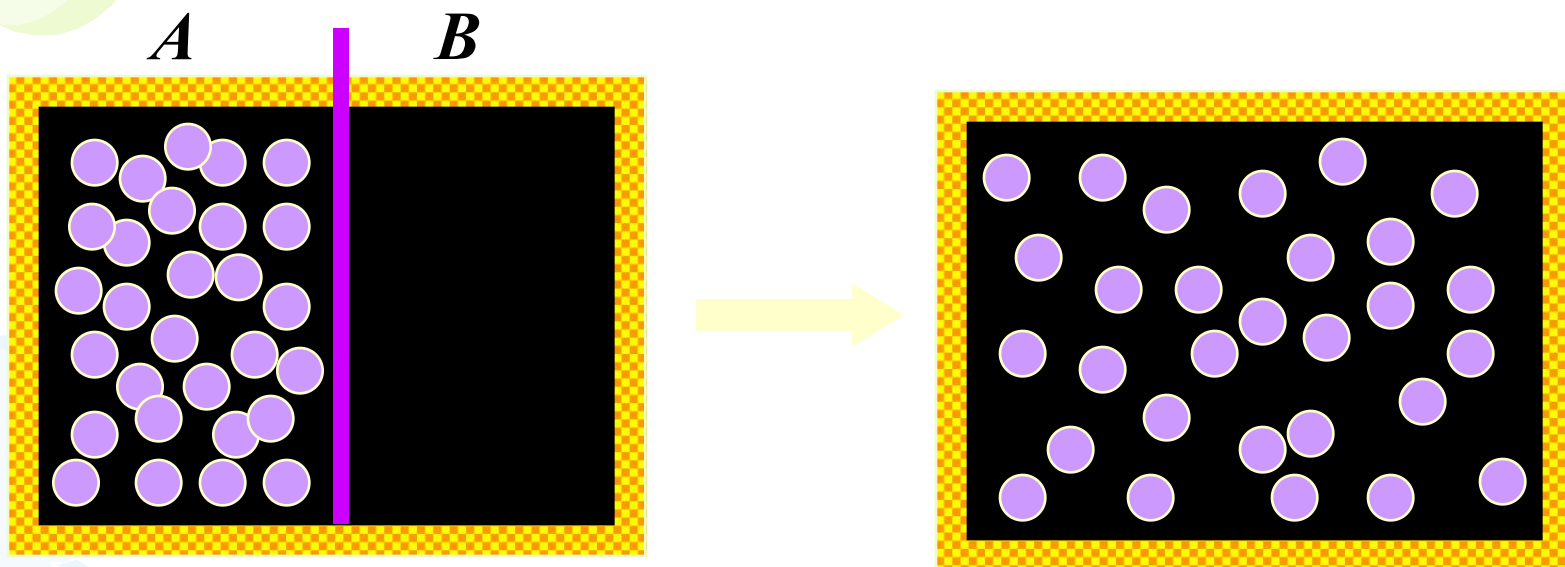
功变热过程、热传递过程、气体自由膨胀过程

大量分子从无序程度较小（或有序）的运动状态向无序程度大（或无序）的运动状态转化

热力学第二定律的微观意义

一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

1、热力学概率与玻尔兹曼熵

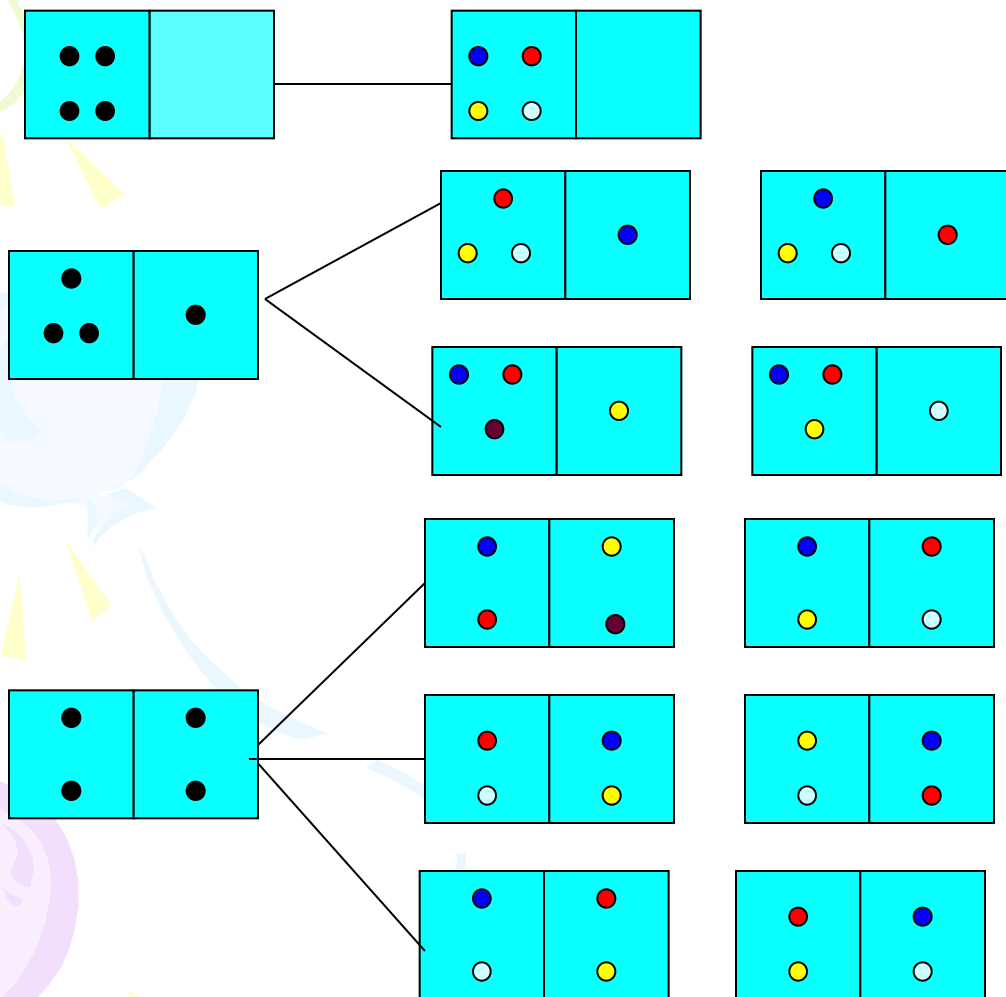


不可逆过程的初态和终态存在怎样的差别？

假设A中装有 a 、 b 、 c 、 d 4个分子（用四种颜色标记）。开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

分布
(宏观态)

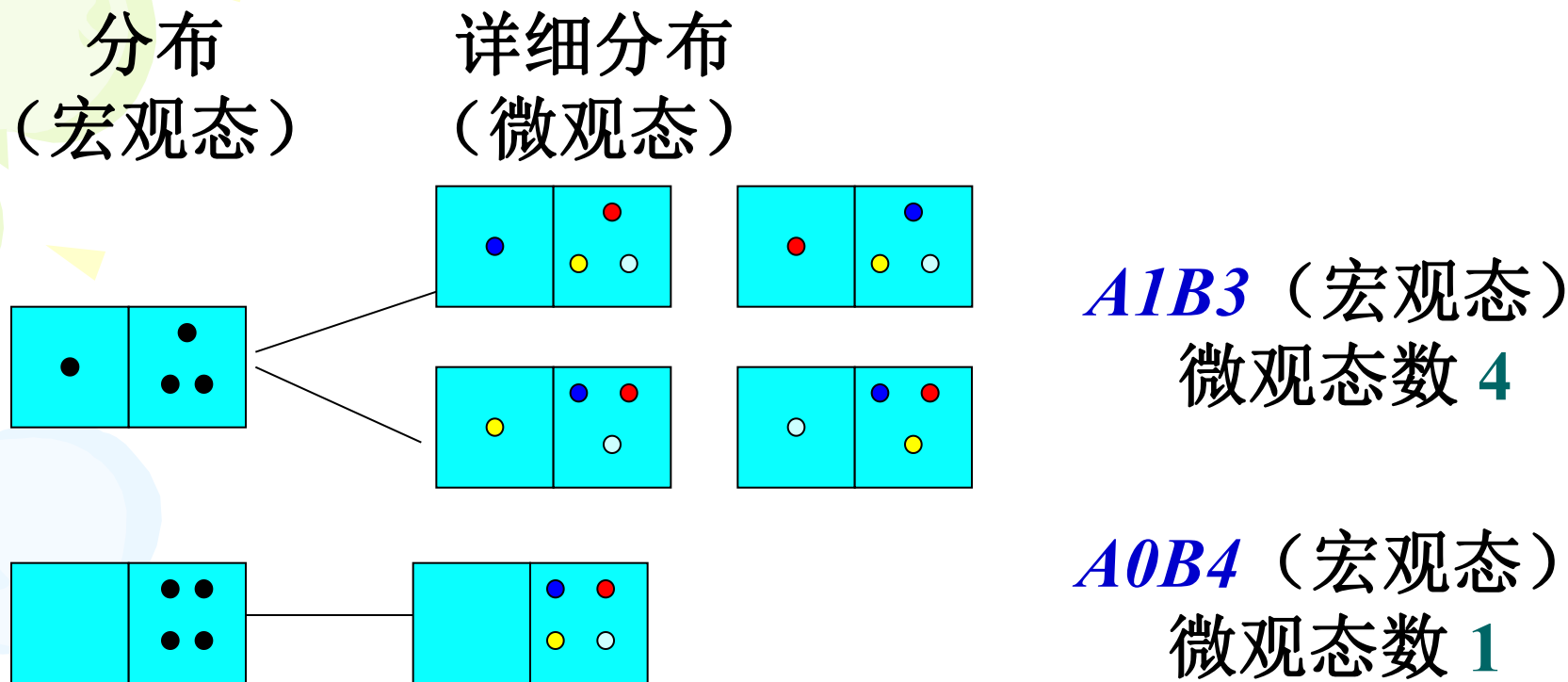
详细分布
(微观态)



$A4B0$ (宏观态)
微观态数 **1**

$A3B1$ (宏观态)
微观态数 **4**

$A2B2$ (宏观态)
微观态数 **6**



从图知,4个粒子的分布情况,总共有 $16=2^4$ 个微观态。

$A4B0$ 和 $A0B4$, 微观态各为1, 几率各为 $1/16$;

$A3B1$ 和 $A1B3$, 微观态各为4, 几率各为 $4/16$,

$A2B2$, 微观态为6, 几率最大为 $6/16$ 。

若系统分子数为 N ，则总微观态数为 2^N ， N 个分子自动退回 A 室的几率为 $1/2^N$ 。

1mol 气体的分子自由膨胀后，所有分子退回到 A 室的几率为

$$1 / 2^{6.023 \times 10^{23}}$$

意味着此事件观察不到。

实际过程是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。

热力学概率

宏观态所对应的微观态数，用 Ω 表示。

自然过程是向热力学概率 Ω 增大的方向进行。

引入态函数熵

$$S = k \ln \Omega \quad \text{玻尔兹曼熵}$$

熵的微观意义是系统内分子热运动无序性的量度
系统熵值越大、系统越加无序，越加混乱，
平衡态对应的是最无序、最混乱的状态。

熵具有可加性 $S = S_1 + S_2$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 \Omega_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2$$

熵变（熵增） ΔS 只取决于初、终态的熵值，而与所经历的过程无关。

一孤立系统经历不可逆过程 $I \rightarrow \Pi$, $\Omega_2 > \Omega_1$

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} > 0$$

经历可逆过程，则 $\Omega_2 = \Omega_1$, $\Delta S = 0$

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，平衡态对应于熵最大的状态，即

熵增加原理。

$$\Delta S > 0$$

2、热力学第二定律的微观意义

系统的热力学过程就是大量分子无序运动状态的变化

功变热过程、热传递过程、气体自由膨胀过程

大量分子从无序程度较小（或有序）的运动状态
向无序程度大（或无序）的运动状态转化

热力学第二定律的微观意义

一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

3、熵的热力学表示

设有 $\frac{M}{M_{mol}}$ mol 理想气体, N 个分子,

从 (V_1, T) $\xrightarrow[\text{不可逆过程}]{\text{自由膨胀}}$ (V_2, T)

把容器分割成大小相等的许多小体积 τ 。

假定 V_1 $\xrightarrow{\text{包含}}$ V_1/τ 个, 则 V_2 $\xrightarrow{\text{包含}}$ V_2/τ 个

膨胀前

膨胀后

一个分子: V_1/τ 个微观态 V_2/τ 个微观态

N 个分子: 膨胀前后微观态数之比为 $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$



N 个分子：膨胀前后微观态数之比为 $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$

熵变： $\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{mol}} R \ln \frac{V_2}{V_1}$

由于熵是态函数，可用等温可逆过程计算上述过程熵变。

等温过程中： $Q_T = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = \frac{\frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = \frac{Q_T}{T}$$

两式比较

$$\Delta S = \frac{\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = \frac{Q_T}{T}$$

理论上可以严格证明：

对于无限小的可逆过程： $dS = \frac{dQ}{T}$

对于差异较大的两个平衡态，其可逆过程：

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{克劳修斯熵公式}$$

对于孤立系统的可逆过程： $\Delta S = 0$

可以严格证明：

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}$$

对于任一微小的不可逆过程 $dS > \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}$

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{不可逆}}}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

对于一个绝热系统或孤立系统 $dQ = 0$ ，则有：

$$\Delta S \geq 0$$

这说明在孤立系统中发生不可逆过程引起了整个系统熵的增加。

熵增加原理：在孤立系统中发生的任何不可逆过程，都将导致整个系统熵的增加。

或者说，在孤立系统发生的自然过程，总是沿着熵增加的方向进行。

熵增加原理指出了实际过程进行的方向，所以它是热力学第二定律的另一种表达方式。

在理解熵的概念及熵增原理时要注意以下几点：

1. 熵是态函数。熵变和过程无关，它只决定于系统的始末状态。
2. 对于非绝热或非孤立系统，熵有可能增加，也有可能减少。



熵的计算

为了正确计算熵变，必须注意以下几点：

1. 对于可逆过程熵变可用下式进行计算

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

2. 如果过程是不可逆的不能直接应用上式。

由于熵是一个态函数，熵变和过程无关，可以设计一个始末状态相同的可逆过程来代替，然后再应用上式进行熵变的计算。

例 试求1 kg的水在标准状况下由0 °C的水变到100 °C的水蒸汽的熵变. 水的质量热容(比热容) $c = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 汽化热 $\lambda = 2253 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

解 根据熵值具有可加性, 故总熵变 ΔS 等于由0 °C的水(状态a)等压地变到100 °C水的熵变 ΔS_1 , 加上100 °C的水等温地变到100 °C水蒸汽(末态b)的熵变 ΔS_2 , 即

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_b - S_a = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_a^2 \frac{dQ_1}{T} + \int_2^b \frac{dQ_2}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T} + \frac{m\lambda}{T_2} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m\lambda}{T_2}\end{aligned}$$

将 $m=1\text{ kg}$, $T_1=273\text{ K}$, $T_2=373\text{ K}$ 代入上式, 可得

$$\begin{aligned} S_b - S_a &= 1 \times 4.18 \ln \frac{373}{273} + \frac{1 \times 2253}{373} \\ &= 7.34 \text{ (kJ} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

