第二章

热力学第二定律，熵

1 可逆过程与不可逆过程

热力学第一定律(能量转化和守恒定律)

告诉我们:

体系+外界 的**总能量**在过程中是**不变**的

没有告诉我们:

实际过程是否有方向？如果有，朝哪个方向？

1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

(1) 生命过程

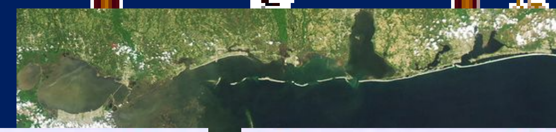
(2)

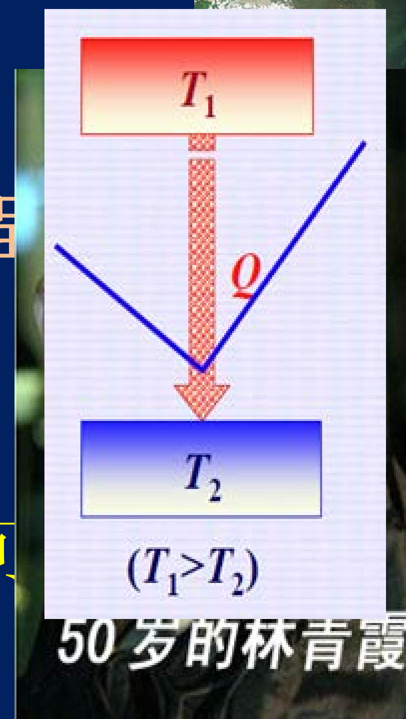
(3) 过程

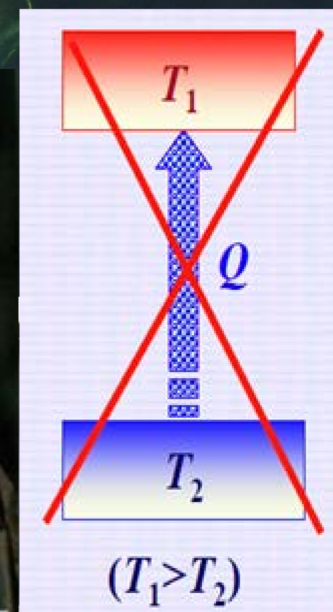
(4)

(5)

这些实 不可





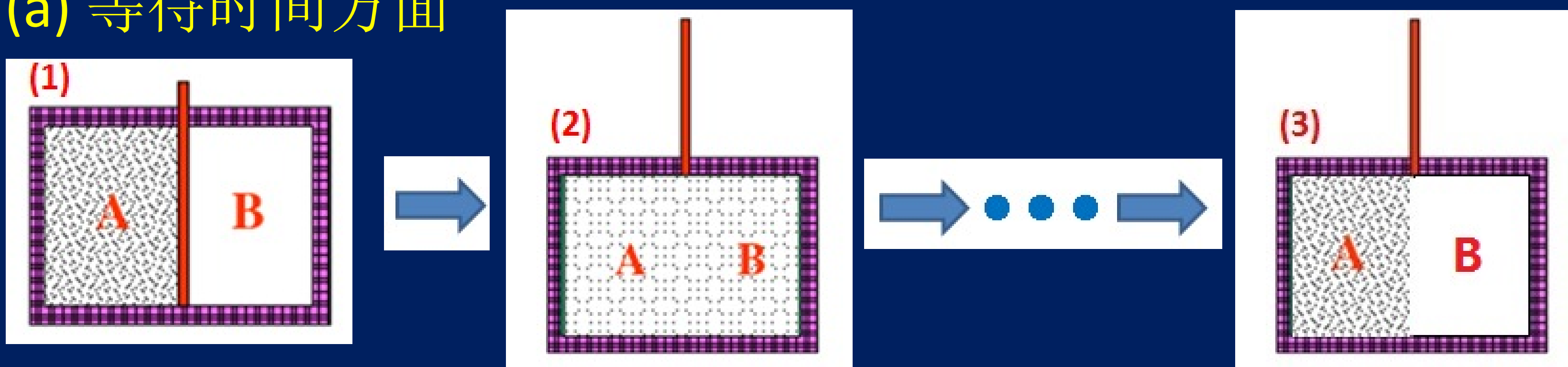


实际过程不可逆的含义

- **状态演化不可逆**

　　如果一个过程发生后，无论用任何曲折复杂的方法都不可能把它的后果完全消除

(a) 等待时间方面



(1)至(2)可能要1min

(2)至(3)若可能则需要无穷长时间

(b)概率方面

(3)的概率为(1/2)^N，N很大时概率趋于0

- **时间反演不对称**

(a)微观规律的时间反演对称性

牛顿定律：

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) = H\Psi(r,t)$$

(t, v) 换成 (-t, -v) 后方程不变

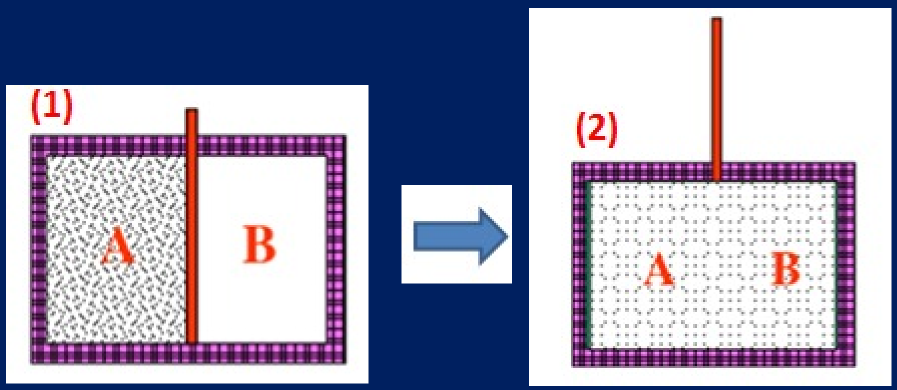
即若小球在光滑平面能从A滚动到B(速度v)

那么小球必然能从B (速度-v)花同样长时间滚动到A

- **时间反演不对称**

(b) 实际过程的时间反演不对称

同样考虑下面的过程



若将(2)中粒子的速度同时反号，能回到(1)么？

不能！速度分布不变，继续处于(2)

- 热力学过程不满足时间反演对称性不是在数学上严格地从微观力学规律推导出来的
- 热力学平衡态能否达到与热力学过程是否满足时间反演对称性有密切关系
- 如何统一地理解宏观过程的时间反演不对称和微观力学规律的时间反演对称性，还存在争论。

1.2　定义

可逆过程：

如果一个过程引起的后果，可以采取一定的措施完全消除而不引起系统及外界的任何变化，这个过程称为可逆过程。

不可逆过程：

如果一个过程发生后，无论用任何曲折复杂的方法都不可能把它的后果完全消除，称为不可逆过程。

可逆过程的例子：无摩擦的准静态过程！

一切与热运动相关的过程都是不可逆的。更进一步地说，一切实际过程都是不可逆！

为什么呢？

因为准静态过程是一个**理想过程**，在现实中是不可能实现的！

(a)，准静态过程是受迫过程，**不是自发的**。准静态过程要求每一时刻都是平衡态，如果没有外界的作用，这是不可能。

(b)，完全无摩擦实际上不可能的。

(c)，“无限缓慢”实际上不可能的。

3　热力学第二定律

普遍说法：

任何一个客观过程向相反过程进行而不引起任何外界变化是不可能的

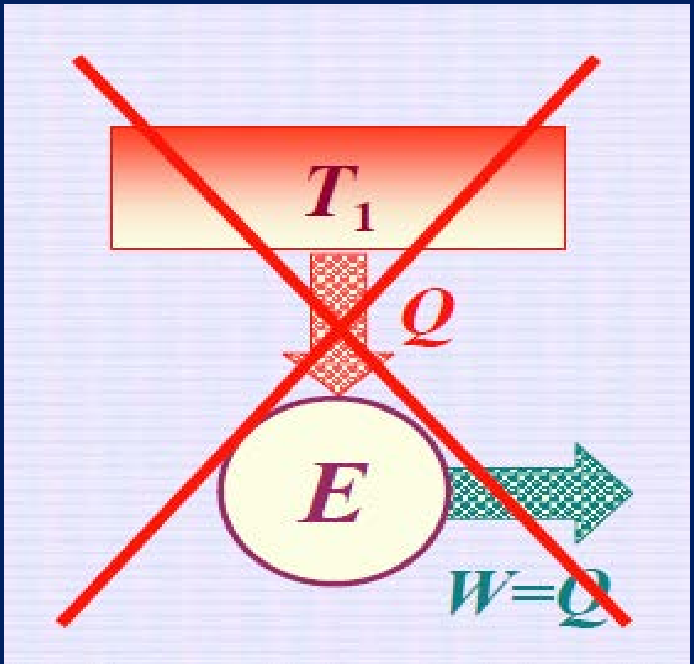
Clausius： 不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不引起其它变化。(No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a cooler to a hotter body)

Kelvin-Planck： 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成功而不引起其它变化(No process is possible whose sole result is the absorption of heat from a reservoir and the conversion of this heat into work)

✓ 不引起任何变化

另一种说法:

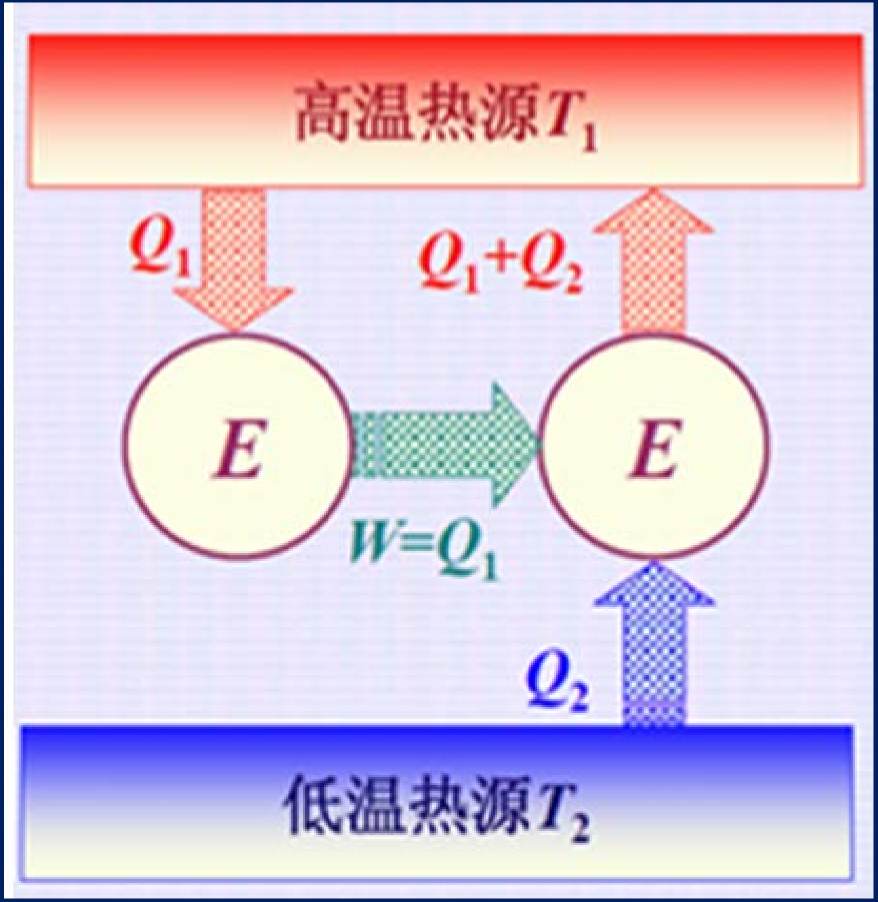
第二类永动机（单源热机）是不可能的

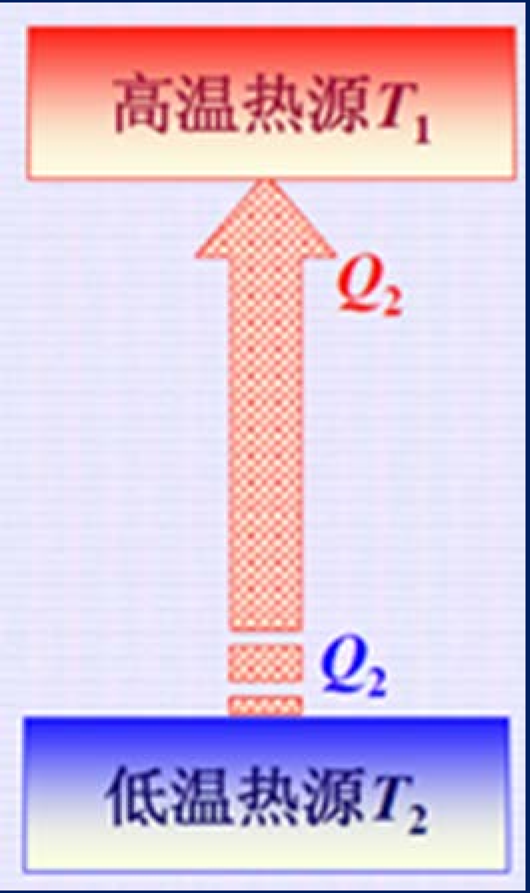


实际热机最少要有两个热源(T_1, T_2)，其效率$\eta<100\%$

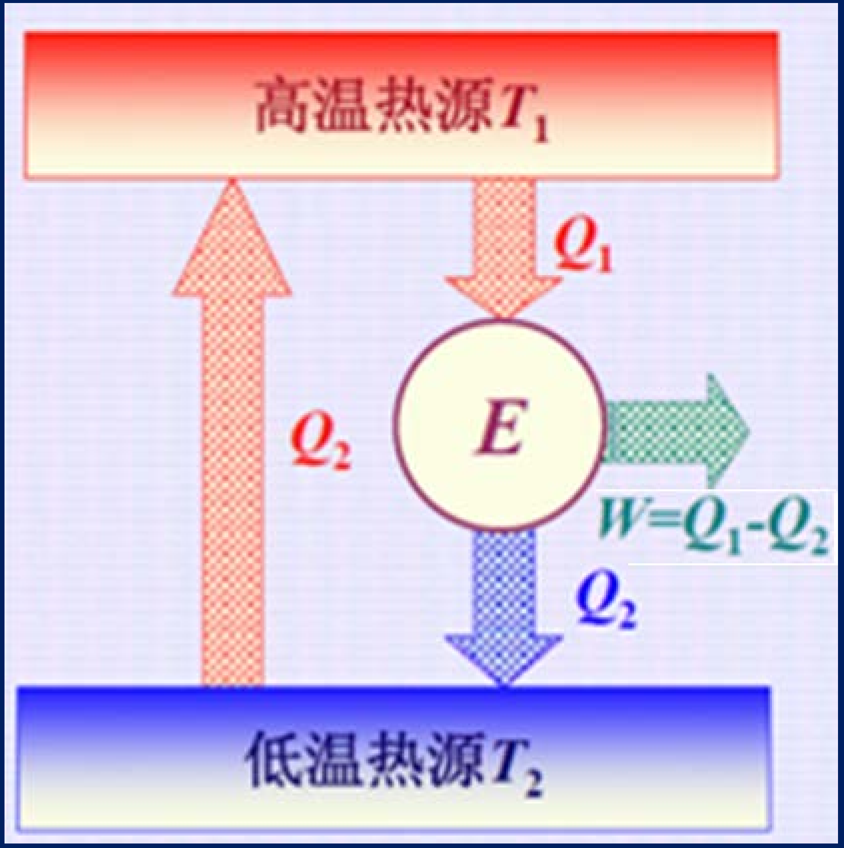
开尔文表述和克劳修斯表述的等效性：

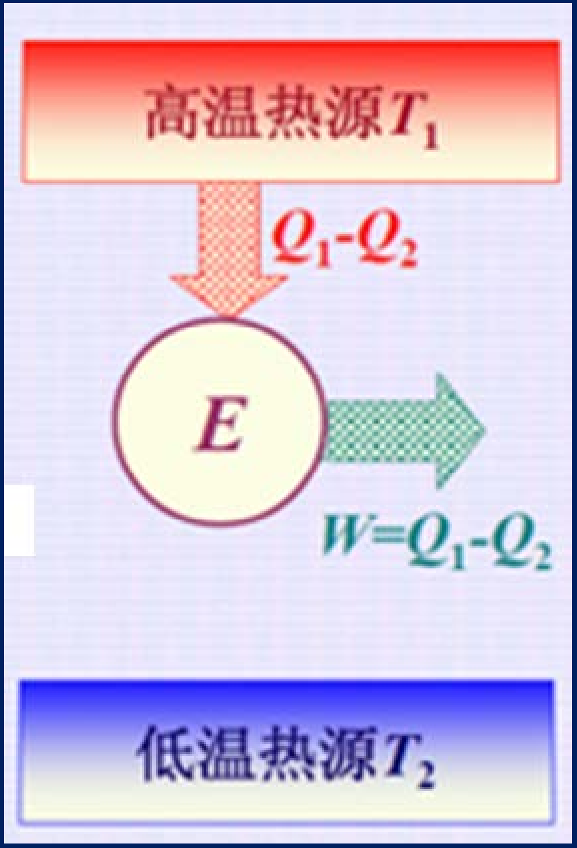
如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立





如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不成立



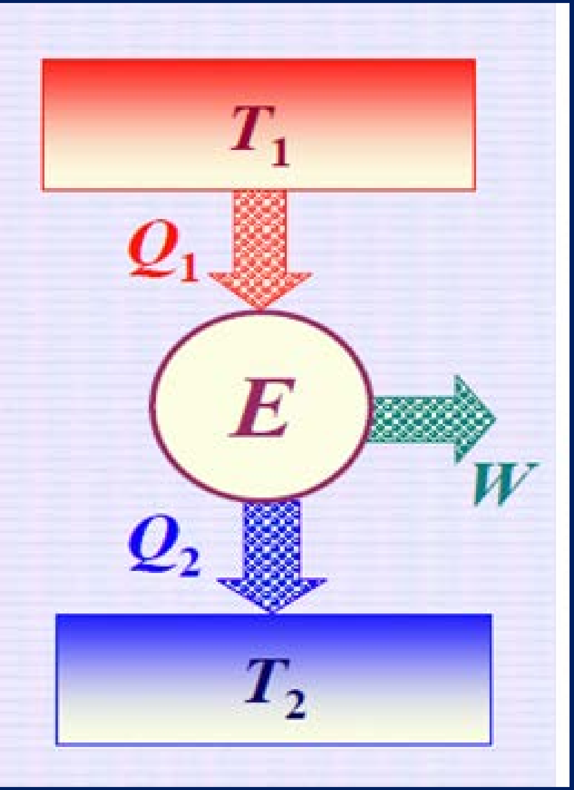


4 卡诺定理 (Carnot theorem)

4.1 卡诺定理

1）在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切可逆机，不论用什么工作物质，效率相等。

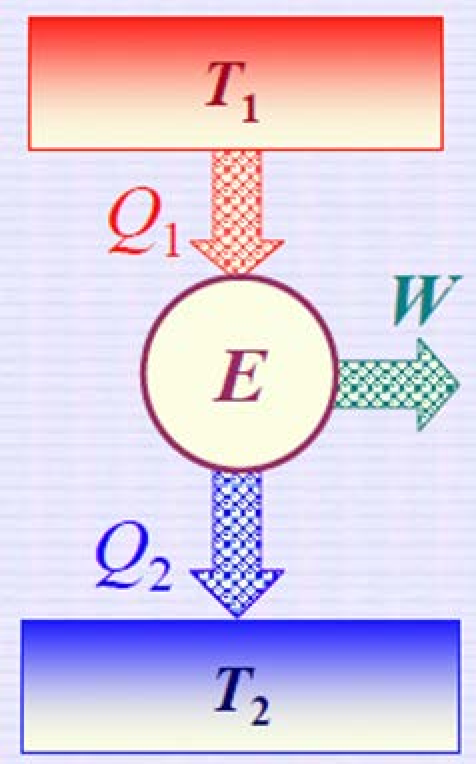
2）在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切不可逆机的效率小于可逆机的效率。

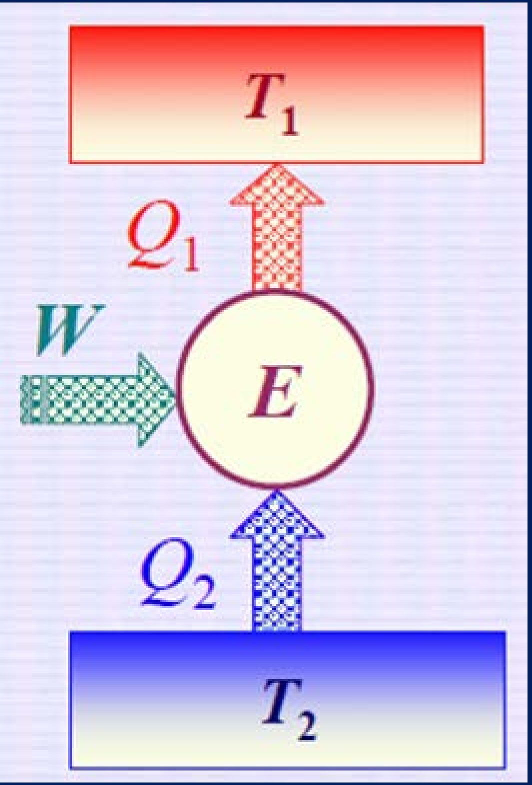


$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} \begin{cases} = : \text{对应可逆机} \\ < : \text{对应不可逆机} \end{cases}$$

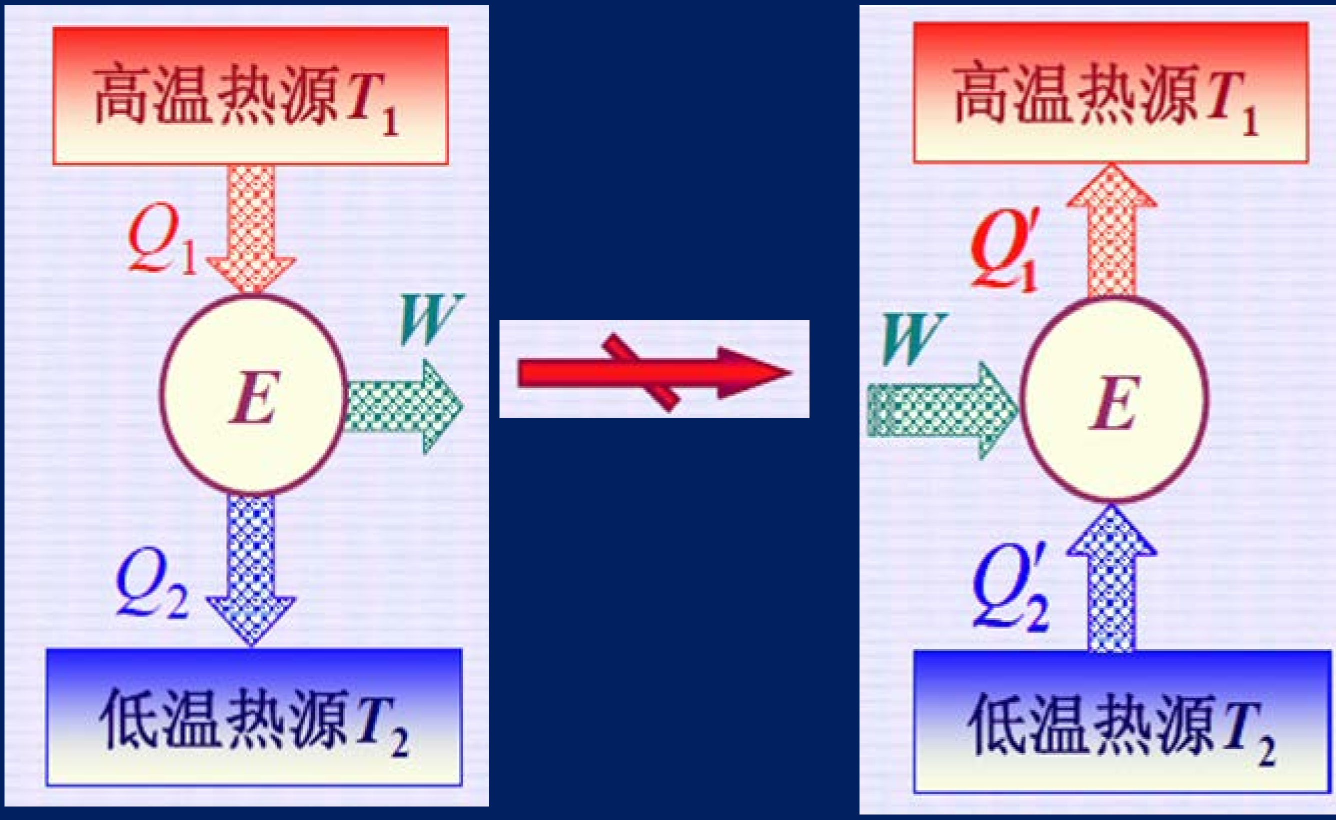
➢ 可逆热机与不可逆热机

可逆热机:





不可逆热机：



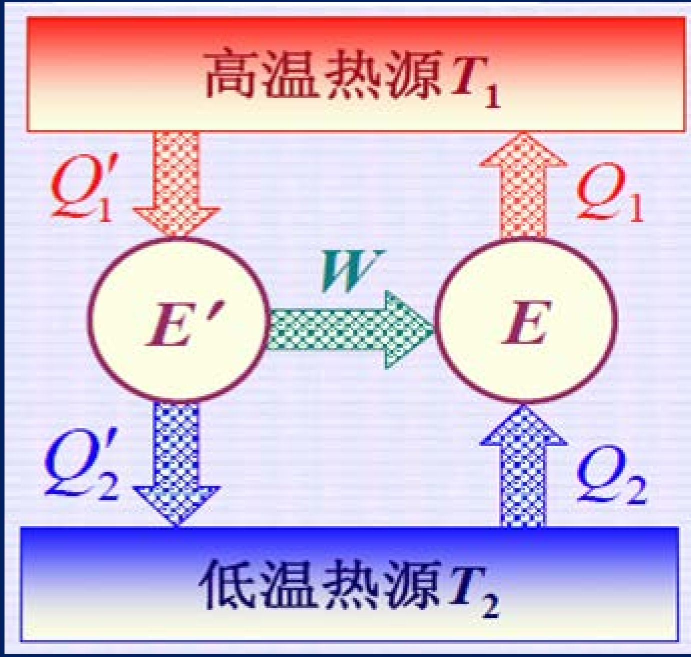
$(Q_1' \neq Q_1 \quad Q_2' \neq Q_2)$

4.2 卡诺定理的证明

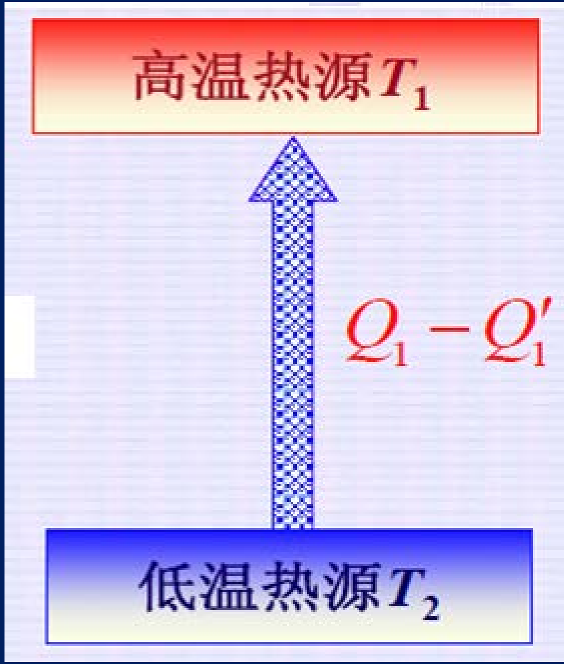
（1）证明可逆热机的效率：$\eta = 1 - T_2 / T_1$

有两个可逆热机，其效率分别为η、η’

设 $\eta' > \eta \rightarrow Q_1 > Q_1'$，则



$\longrightarrow$



与第二定律矛盾！

$\rightarrow \eta' \leq \eta$

类似可以推得 $\eta \le \eta'$

综合上述结果：$\eta = \eta'$

上述证明，没有涉及到循环的具体种类和工质的性质。

特别地，对于以理想气体为工质的可逆热机，$\eta = 1 - T_2/T_1$，由此可得任意可逆热机的效率均为

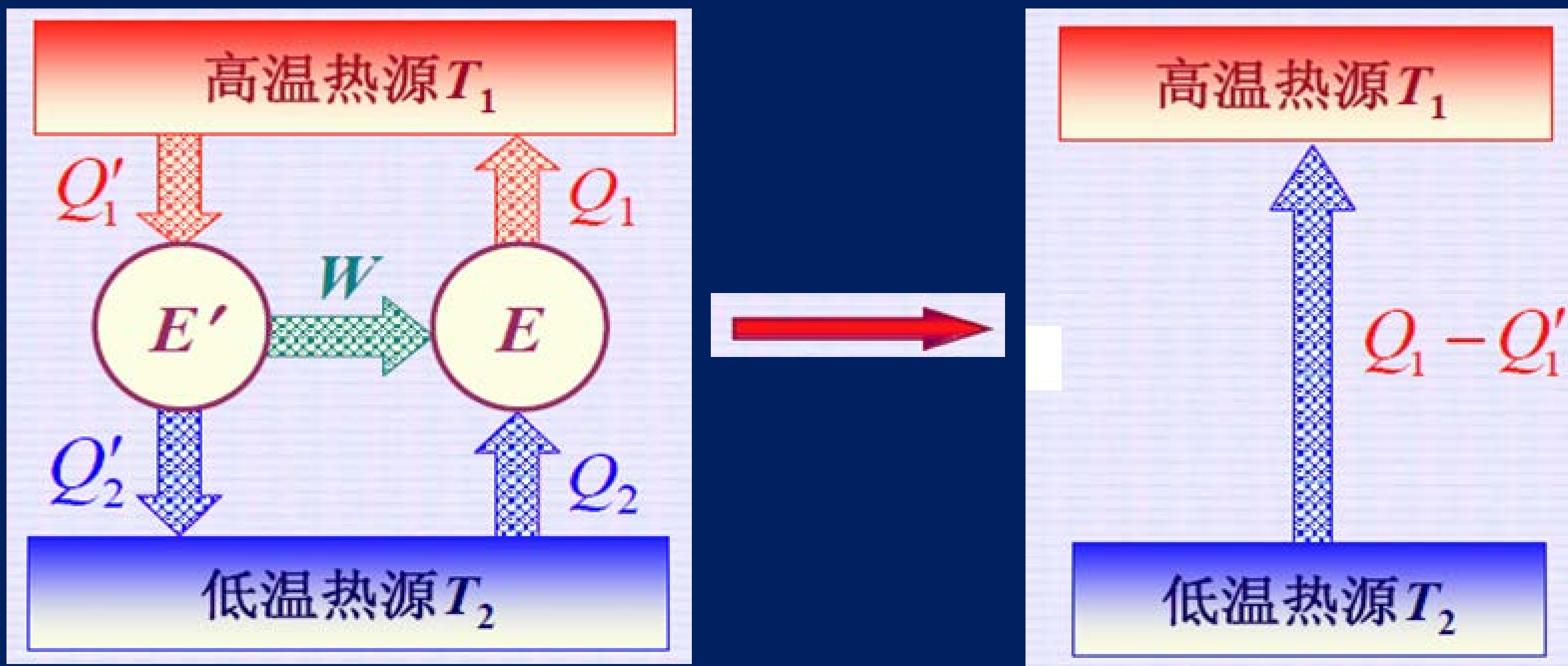
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

（2）证明不可逆热机的效率：$\eta' < 1 - T_2 / T_1$

设：**E** 为可逆卡诺热机，即 $\eta = W / Q_1$

E' 为不可逆热机，$\eta' = W / Q_1' > \eta$

用 E' 推动 **E**，使 **E** 逆向运转，则



与第二定律矛盾！

$\rightarrow \eta' \le \eta$

由于 E' 为不可逆热机，如果 $\eta' = \eta$，则用 E' 推动逆向运转的 $\boldsymbol{E}$，可消除不可逆效果。这是与不可逆过程的性质相违反的。

综合上述结果：

$$\eta' < \eta$$

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

5　热力学温标

上一节我们用热力学第二定律证明了卡诺定理，即工作在两个恒温间的可逆热机的效率最高，而且所有可逆热机的效率一样，不取决于工作物质。这一节，我们将应用这个特性定义一个新的温标，也就是热力学温标。

热二定律　→ 卡诺定理

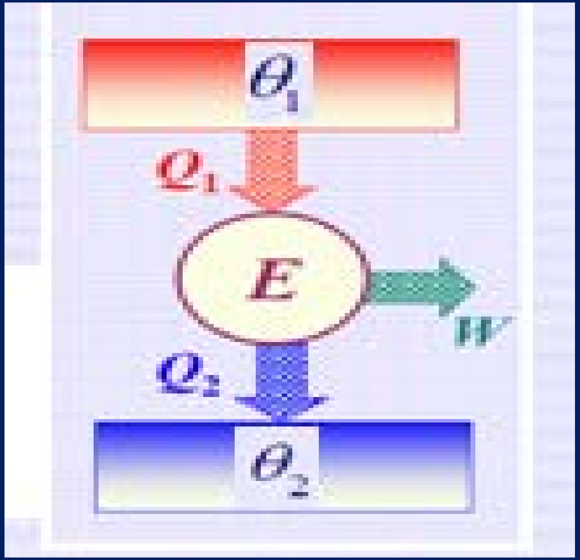
$\xrightarrow{\text{与工作物质无关}}$ 热力学温标

5.1 可逆热机效率的函数形式

● 给定某个温标，其温度值用θ表示。则任何工作于热源 θ_1,θ_2 的可逆热机效率为

$$\eta_1 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta_1(\theta_1, \theta_2)$$

$$\rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta_1 = F(\theta_1, \theta_2)$$



- 假设有另两个热机，分别工作于热源(θ_3,θ_1) 及(θ_3,θ_2) ，如右图所示。

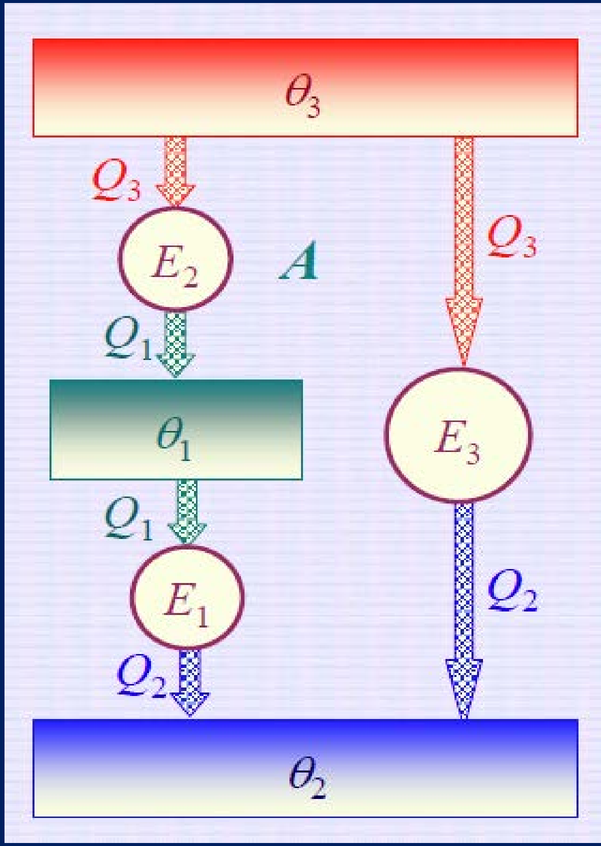
则有：

$$\frac{Q_1}{Q_3}=F(\theta_3,\theta_1)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3}=F(\theta_3,\theta_2)$$

✓ 函数 F 与上相同

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



● 因为 θ_3 是任意的 → 函数 F 的形式必须是

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

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

5.2 热力学温标定义

- 令热力学温标的温度值 $T^* \propto f(\theta)$
- 水的三相点温度为 273.16K

则：

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

5.3 热力学温标与理想气体温标

在卡诺循环一节，我们知道，在理想气体温标下，可逆热机有

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1} \quad 又 \quad \frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2^*}{T_1^*} \quad \Rightarrow \frac{T_2^*}{T_1^*}=\frac{T_2}{T_1}$$

两种温标选择相同的参考点，于是有

$$T^*=T$$

结论：**热力学温标与理想气体温标是一致的!**

✓ 我们统一使用 ***T***

5.4 绝对零度

$T \to 0$ 就是绝对零度。然而，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*} \qquad T \to 0 \Leftrightarrow Q_2 \to 0$$

热力学第二定律保证了 $Q_2 \neq 0$ 。

这就是说，**绝对零度不可到达**。

这是热力学第三定律表达的内容。

6 态函数—熵

以上表达的热力学第二定律告诉我们，自然界的热力学过程都是不可逆过程。

但是，目前为止，还没有告诉我们热力学过程朝哪个方向；特别是，如何定量地描述这个过程。

本节我们将应用热力学第二定律，定义一个态函数—熵。给定两个平衡态的熵，我们将能毫不含糊地回答自发的不可逆热力学平衡是朝哪个方向。

6.1 克劳修斯不等式

- **两个热源**

卡诺定理

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

✓ 等式是可逆过程

✓不等式是不可逆过程

$$\therefore \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \le 0 \quad 即 \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \le 0$$

✓ Q_1 是系统在高温热源**吸收**的热量

✓ Q_2 是系统在低温热源**放出**的热量

✓ $-Q_2$ 是系统在低温热源**吸收**的热量

令 Q_i 统一表示系统在第 i 个热源吸收的热量，则:

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

● 多个热源

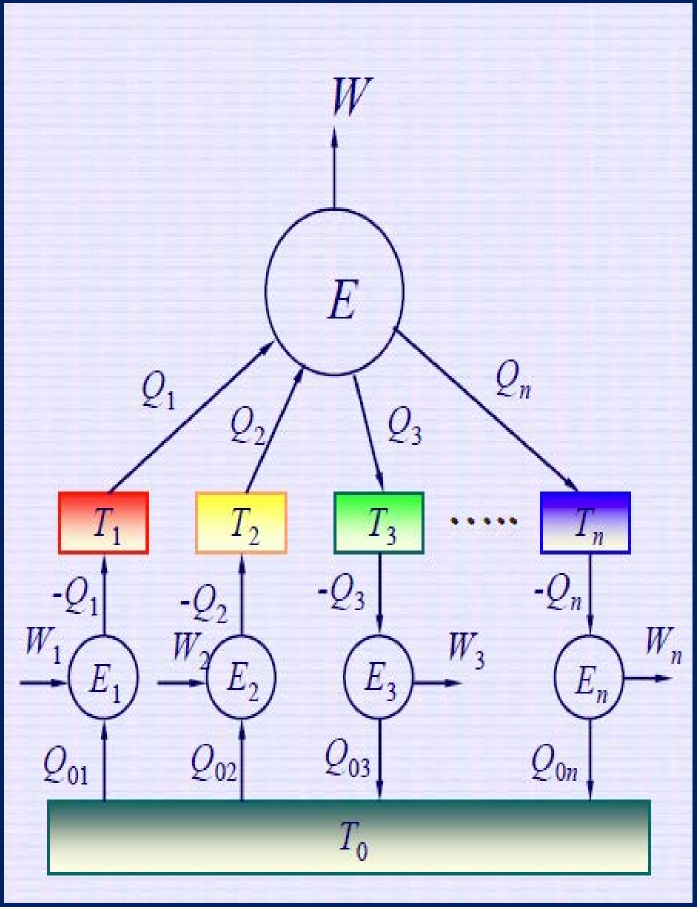
设系统在循环过程中依次与n个热源T_1、T_2…接触，分别吸收热量Q_1、Q_2、…Q_n，则有

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \le 0$$

证明：

假设另设一个热源 T_0。在 T_0 与 $T_1, T_2 \ldots T_n$ 之间分别构造n个可逆热机。它们在 T_0 分别吸收热量 $Q_{01}, Q_{02} \ldots Q_{0n}$，在 $T_1, T_2 \ldots T_n$ 吸收热量 $-Q_1, -Q_2 \ldots -Q_n$。

因此热源 $T_1, T_2 \ldots T_n$ 的状态没有被改变，原来的热机加上新构造的n个可逆热机的总效果是：从热源 T_0 吸收热量 $Q_0 = Q_{01} + Q_{02} + \cdots + Q_{0n}$，对外做功 Q_0。第二定律告诉我们，功转化为热的过程是不可逆的。所以有 $Q_0 \leq 0$

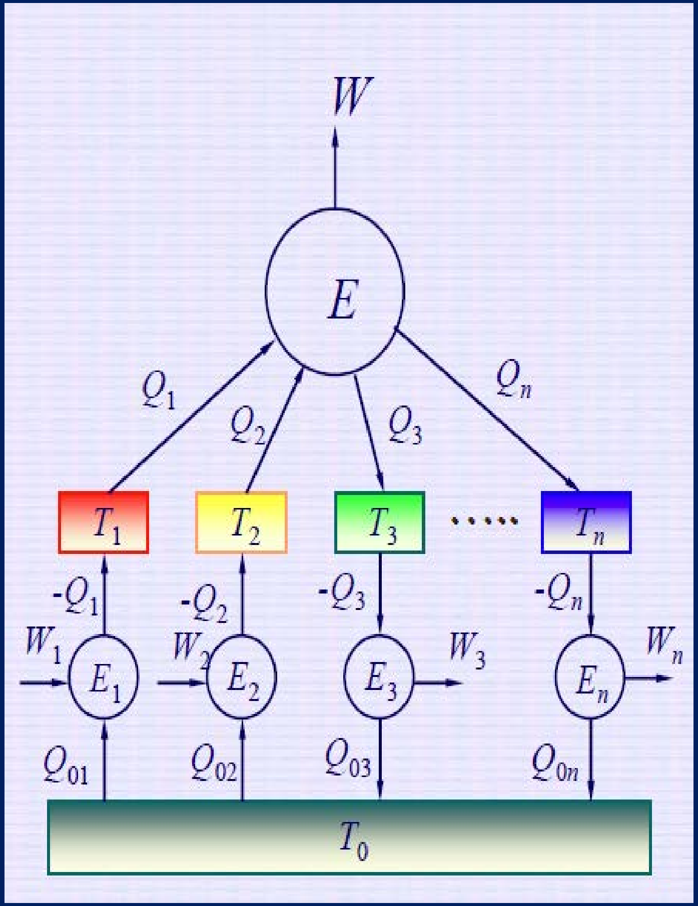


同时，两热源的克劳修斯不等式告诉我们，可逆热机有

$$\frac{Q_{0i}}{T_0}+\frac{-Q_i}{T_i}=0 \Rightarrow Q_{0i}=T_0\frac{Q_i}{T_i}$$

$$Q_0=\sum_{i=1}^{n}Q_{0i}=T_0\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}$$

$$Q_0 \le 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$$



得证！

●循环过程

对于一个循环，

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- ✓ 等式对应着可逆循环；不等式对应着不可逆循环
- ✓ 对于不可逆过程，中间过程是表示不出来的，因此这样的积分形式并不严格
- ✓ 特别强调一点：这里的温度不是系统的温度，而是**热源的温度**
- ✓ 当过程是可逆时，过程一定是准静态过程，系统与热源的温度一致！
- ✓ δQ 不是全微分，它取决于过程

6.2 熵

●定义

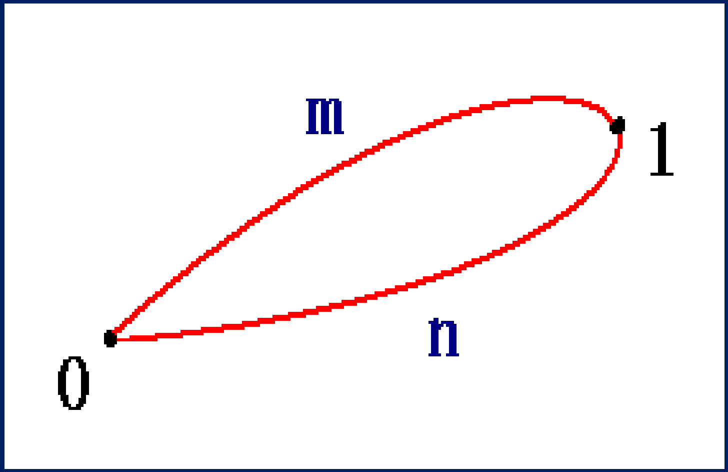
考虑一个可逆循环

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1(\mathrm{n})}^{0} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$



表明：从P_0到P_1的积分值$\int_0^1 \frac{\delta Q}{T}$与路径无关！

定义：态函数熵

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T}$$

- ✓ 积分是**沿着可逆过程**
- ✓ 跟内能U及焓一样，只有**差值**有定义
- ✓ 吸收的热量δQ 与量成正比，熵是广延量
- ✓ 熵是**态函数**，它的差值与中间过程是否可逆无关
- ✓ 熵的英文为Entropy。可以理解为热量与温度的商。（中文名称 “熵”为清华大学刘仙洲教授开始使用）

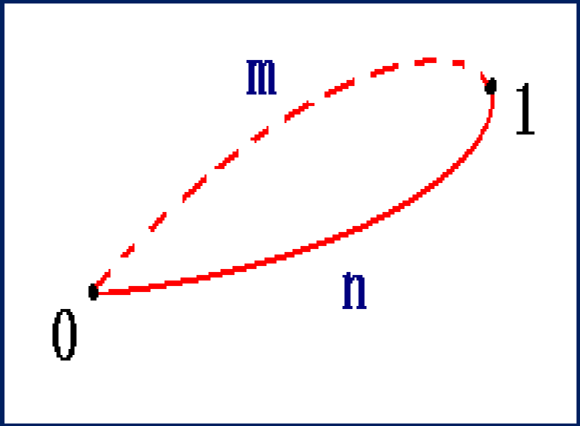
●不可逆过程的熵的变化

设路径m是不可逆过程，引入可逆过程以完成一个循环，则

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{0(\mathrm{n})}^{1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$S_1 - S_0 = \int_{0(n)}^{1} \frac{\delta Q}{T} > \int_{0(\mathrm{m})}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$



即，对于任意过程，有： $$S_1 - S_0 \geq \int_{0}^{1} \frac{\delta Q}{T}$$

✓ 等号对应于可逆过程！

● 微分形式

对于两个无限接近的平衡态，有 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

对于可逆过程，虽然热量δQ 不是全微分，但它与 T 的

商 $\frac{\delta Q}{T} = dS$ 是全微分。

数学定理:

如果一个过程函数的变分 δQ 仅有两个独立变量，则总能找到一个积分因子$1/\lambda$ 使得 $dS = \frac{\delta Q}{\lambda}$ 是全微分。

根据热力学第一定律 $dU = \delta Q + \delta W$ ，

有 $TdS \geq dU - \delta W$

或者 $dU \leq TdS + \delta W$

对于简单系统：

$$dU \leq TdS - pdV$$

6.3 熵增加原理

一个系统经过绝热过程，系统的熵变化满足

$$dS \geq 0$$

熵增加原理：

系统经绝热过程从一个状态过渡到另一个状态，它的熵永不减少；如果过程是可逆的，则熵值保持不变，如过程是不可逆的，则熵值数值增加。这个结论这叫做熵增加原理。

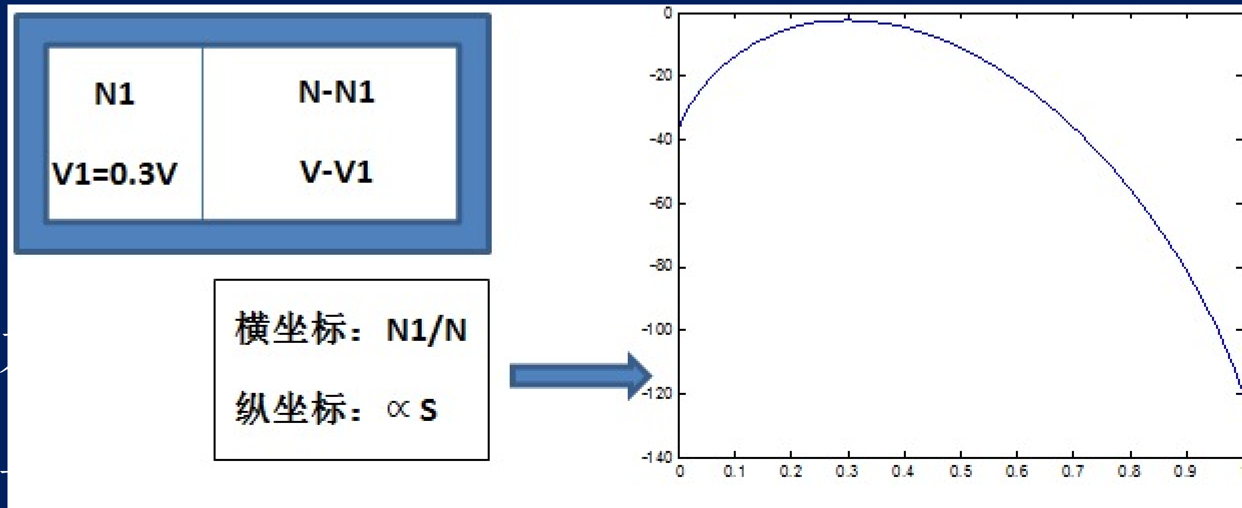
推论：

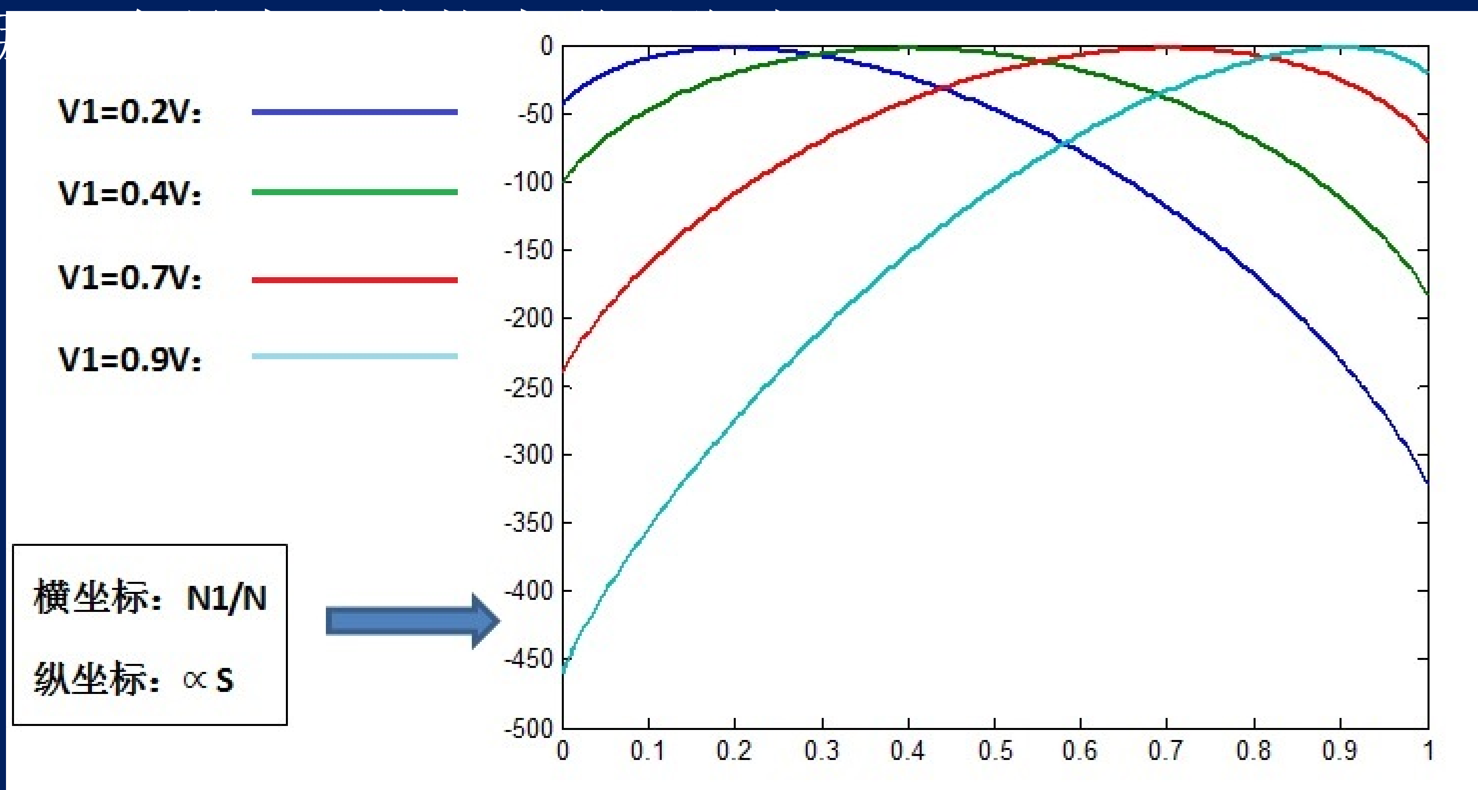
孤立系统内部任何自发过程总是朝熵增加的方向进行。当熵达到最大值时，系统达到平衡态。

• 熵作

对于 状态当

中

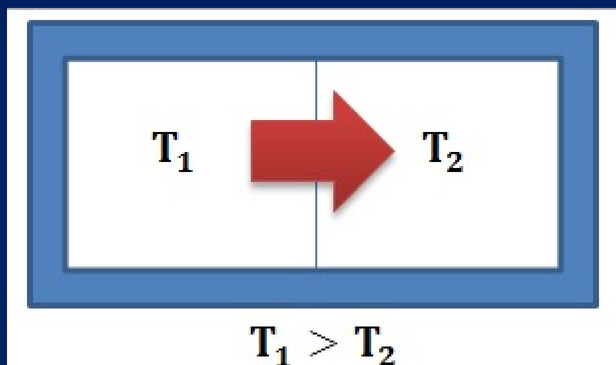

N1
N-N1
V1=0.3V
V-V1
横坐标：N1/N
纵坐标：∝ S
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1


V1=0.2V:
V1=0.4V:
V1=0.7V:
V1=0.9V:
横坐标：N1/N
纵坐标：∝ S
0
-50
-100
-150
-200
-250
-300
-350
-400
-450
-500
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1

孤立系统熵最大的几个讨论

- 熵增加原理为孤立系统热力学过程的方向提供了定量判据

1) 温度不均匀的孤立系统，热量从高温传向低温。



$$dS_1 = \frac{-\delta Q}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

2) 粒子数不均匀的孤立系统，粒子从高密度（高化学势）流向低密度（低化学势）。

3) 存在有序的其他形式能量的孤立系统，有序能量自发转化为热能（功转化成热）。

理想气体的熵

- 热力学基本方程（简单系统）

  $dU = TdS + pd(-V)$
- 给出了简单系统的相邻两个平衡态之间的关系
- 对于理想气体，我们知道内能的形式以及物态方程

$$U = \frac{3}{2}NkT \qquad pV = NkT$$

- 代入简单系统的热力学基本方程，有：

$$dS = \frac{3}{2}Nk\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}$$

理想气体的熵

- 两边同时积分得：

$$S(T,V)-S_0(T_0,V_0)=\frac{3}{2}Nk\ln\frac{T}{T_0}+Nk\ln\frac{V}{V_0}=Nk\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right\}$$

- 用温度和压强表示：

$$S(T,p)-S_0(T_0,p_0)=Nk\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$$

- 熵是广延量，正比于物质的量，故最后我们写成：

$$S(N,T,p)=Nk\left(s_0(T_0,p_0)+\ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}\right)$$

- 其中s_0是无量纲量，我们将在统计物理中求得

6.4 熵的统计解释

$$S = k\ln W$$

W是给定宏观状态参量的系统包含的所有可能的微观状态的数目（具体将在统计物理部分讲）。

举例：理想气体的绝热扩散过程

微观态的数目W反映了系统的混乱程度，或者说无序程度。因此，熵本质上反映宏观系统的微观运动混乱无序的程度。

6.5 热寂说

1865年 克劳修斯 热寂说

整个宇宙是一个孤立系统 → 满足熵增原理 → 将来总有一天，宇宙熵达极大值

→ 宇宙热寂状态

批判

1， 波耳兹曼

热力学定律是统计性质的规律

熵极大的状态是一种最概然的状态

在几率统计的基础上，实际的状态存在涨落。

2， 宇宙负热容学说 20世纪60年代

理由:宇宙范围内，引力是主导——引力系统的热力学不同于无引力系统的热力学

结论:宇宙不适用经典热力学的。

6.6 熵增加原理的几个简单应用

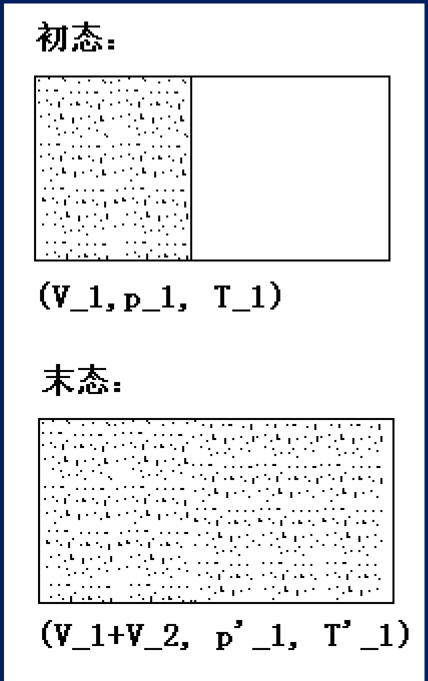
热力学第一定律：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

热力学第二定律：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

例1 **气体自由扩散过程的熵变：**设有一绝热容器被隔板分为体积分别为V_1和V_2的左右两边，开始时左边贮有n mol温度为T的理想气体，右边为真空。现将隔板抽开，则左边的气体向右边扩散，最后气体均匀分布在整个容器中，求该过程系统的熵变。



解：

（1） 初末态的关系

自由扩散过程 $\delta Q = 0, \delta W = 0$

据热一定律可得 $\Delta U = 0$

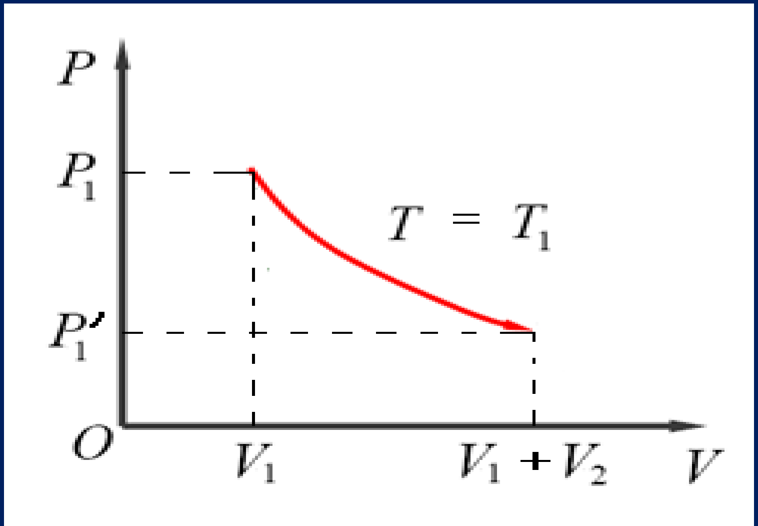
理想气体 $U = U(T)$

可得 $T_1 = T'_1$

据理想气体物态方程有

$$p_1 V_1 = p'_1 (V_1 + V_2) = nRT_1$$

（2）态函数的变化只与初末态有关，假设初末态由一个等温过程相连接



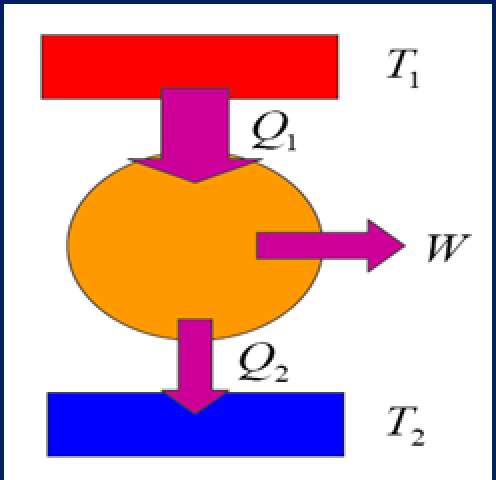
$$đQ = -\mathrm{d}W = p\mathrm{d}V = \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ}{T} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = nR\ln(1+\frac{V_2}{V_1})$$

例2 考虑两个相同的物体，它们具有相同的热容量 C_V 假设热容量为常数，开始时，两个物体分别具有温度 T_1和$T_2 < T_1$，同时假设两个物体的体积是不变的，求这两个物体所能够向外输出的最大功是多少？(最大功问题)

解：

（1） 初末态



	初态	末态
物体1	T_1	T_f
物体2	T_2	T_f

物体1放出热量： $C_V(T_1 - T_f)$

物体2吸收热量： $C_V(T_f - T_2)$

根据热一定律，对外做的功为

$$\delta W = C_V(T_1 - T_f) - C_V(T_f - T_2) = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

（2）将整个系统看成一个整体

物体1：

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_1}$$

物体2：

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

$$\Delta S \geq 0 \quad \Rightarrow T_f^2 \geq T_1 T_2, T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

对外输出的功满足（等号仅对可逆过程成立）

$$\delta W \leq C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

例 3　热传递过程的熵变： 热量Q从高温热源T_1传到低温热源T_2，求熵变。

解： 设想高温热源T_1将热量Q传给温度也为T_1的另一个热源。在温度相同的物体之间传递热量，过程是可逆的。由此可得高温热源T_1放出热量Q时，其熵变为

$$\Delta S_1 = \int_{P_0}^{P} \frac{dQ}{T_1} = -\frac{Q}{T_1}$$

同理可得，低温热源T_2吸收热量Q时，其熵变为

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

由此可得过程总熵变：

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

例4 两热容均为C，温度分别为T_1和T_2的物体A、B通过热接触而达到热平衡，求该过程的熵变。

解：

$$C(T_2 - T') + C(T_1 - T') = 0$$

$$T' = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

$$\Delta S_{\mathrm{A}} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{C\mathrm{d}T}{T} = C\ln\frac{T_1+T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_{\mathrm{B}} = C\ln\frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{A}} + \Delta S_{\mathrm{B}} = C\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

计算熵增的步骤:

1），选定系统

2），确定初末状态

3），任意构造一个可逆过程

4），按 $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ 计算熵增