

热力学基础 II

功与内能:

热力学第一定律(first law of thermodynamics)

- 给出了热量, 做功和内能转化的关系 (能量守恒)
- 内能是态函数 (总能量)
- 做功是个过程量, 与态函数有明确的微分关系 (PdV)
- 热量也是过程量, 但在第一定律的框架下没有明确的和态函数的关系。
- 对于内能已知的系统 (理想气体: $U \sim C_v dT$), 热量通常用内能和做功表达 (第一定律)
- 热量到底是什么? (第二定律)

功与内能:

热力学第一定律(first law of thermodynamics)

熵:

热力学第二定律(second law of thermodynamics)

循环过程

一个系统由某一平衡态出发，经过任意的一系列过程又回到原来的平衡态的整个变化过程，叫做**循环过程**。

由热力学第一定律，经过一个循环过程后

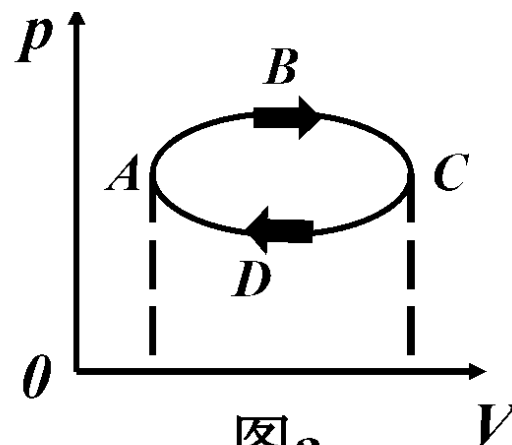
$$\Delta U = W + Q = 0$$

$$\therefore W' = -W = Q$$

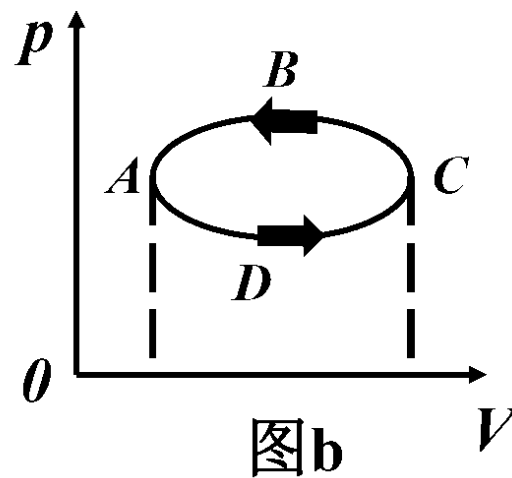
系统对外界做的功

外界对系统做的功

即系统循环一周，系统从外界吸收的**总热量**全部用来对外做功。但在循环过程中，**系统并不总在从外界吸热**。



图a



图b

循环过程与热机效率

正循环-顺时针, 如图a

外界对系统做功等于包围面积的负值。或系统对外界做功等于该包围面积, 同时系统从外界吸收热量。

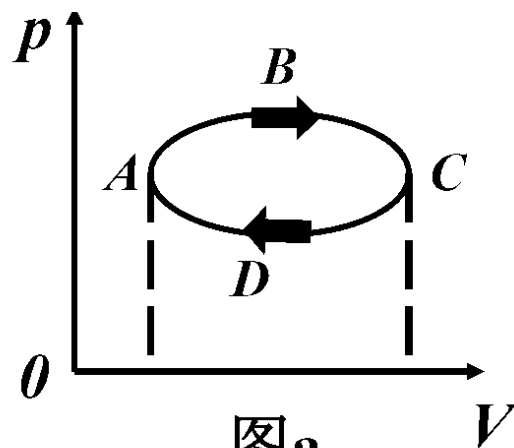
逆循环-逆时针, 如图b

外界对系统做功等于包围面积, 同时系统向外界释放热量。

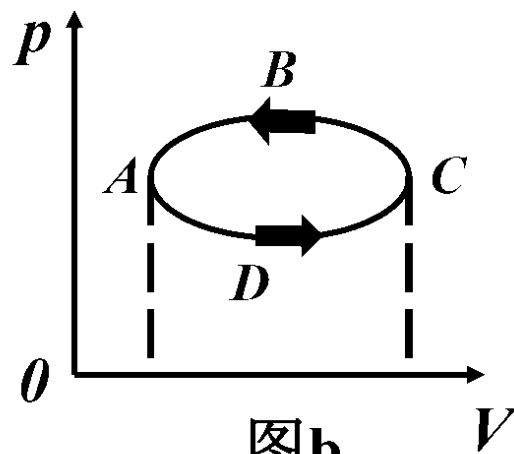
❖ 正循环热机

一个物质系统通过上述正循环过程, 不断的从**高温热源**吸收热量并将其中一部分转化为对外做功, 将其余部分传递给**低温热源**而恢复到初始状态, 这样不断循环工作机器称为**热机**。

热机工作必须需要两个热源: **高温热源**和**低温热源**。



图a



图b

热机效率

❖ 正循环热机的效率

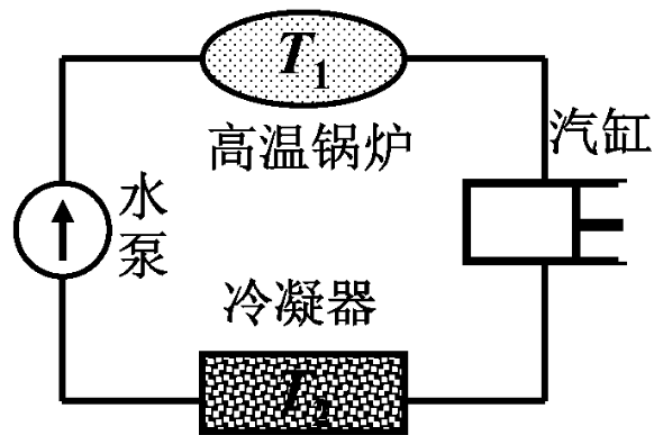
分析一简单蒸汽机(steam engine) :

吸热(T_1)-做功-放热(T_2)-进入锅炉-吸热-...

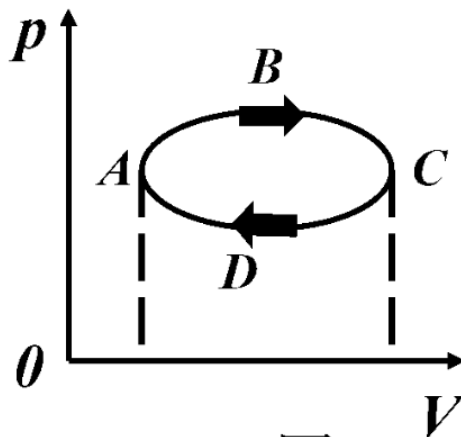
由热力学第一定律, 可得 $W' = Q_1 - Q_2$

定义: 热机的效率

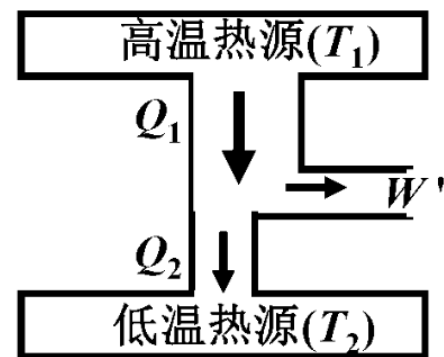
$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



简单蒸汽机示意图



p-V图



能流图

热机效率

实际应用中，热机在循环过程中，工作物质可能从好几个高温热源中吸收热量，向几个低温热源放热。因此有：

$$W' = Q_1 - Q_2 = \sum_i Q_{1i} - \sum_i Q_{2i}$$

例：1mol的理想气体， $C_{V,m} = (7/2)R$ ，经历如图所示的循环过程，试计算工作在此循环过程的热机效率。

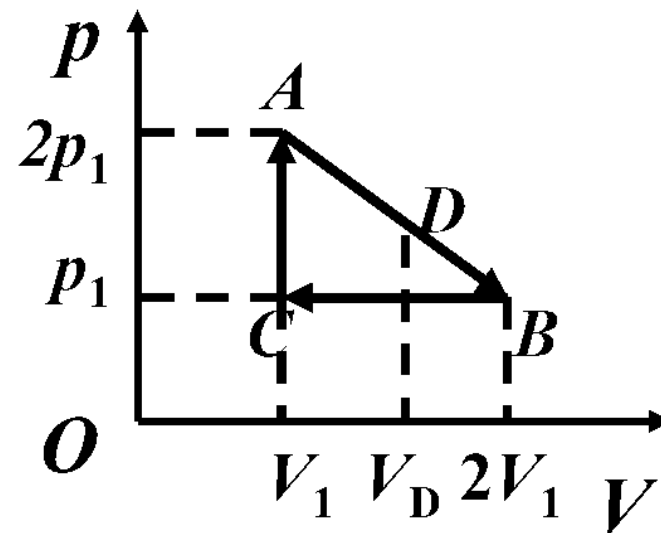
解：此为正向循环过程，系统对外界做功等于所围面积，即

$$W' = \frac{1}{2} p_1 V_1$$

$$dQ = C_{V,m} dT + p dV = \frac{7}{2} R dT + p dV$$

AB段：由热力学第一定律可得

$$\begin{aligned} & \overset{pV=RT}{=} \frac{7}{2} (pdV + Vdp) + p dV = \frac{9}{2} pdV + \frac{7}{2} Vdp \end{aligned}$$



热机效率

由图像分析可得**AB段**的过程方程为:

$$p = 3p_1 - \frac{p_1}{V_1}V \quad \therefore dp = -\frac{p_1}{V_1}dV$$

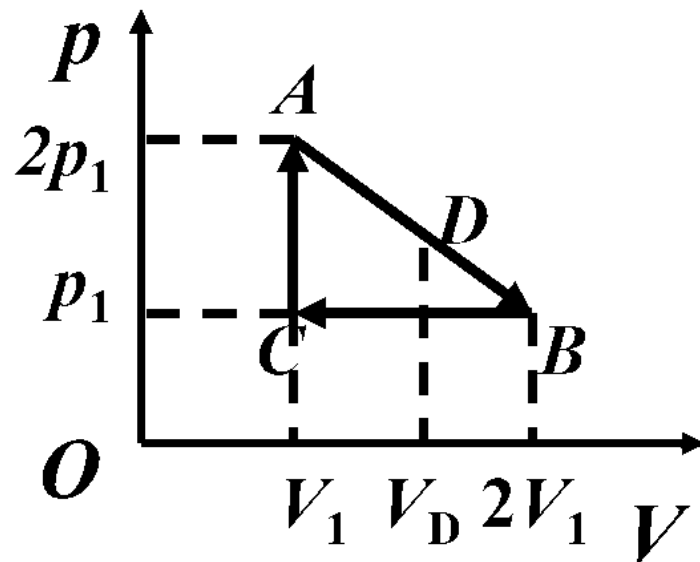
代入 $\frac{9}{2}pdV + \frac{7}{2}Vdp$ 可得

$$dQ = \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1}\right)p_1dV$$

由 $\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} = 0 \Rightarrow V = \frac{27}{16}V_1$ 即对应图中**D**点

当 $V < \frac{27}{16}V_1$, $dQ > 0$, 系统吸热, **AD**段;

当 $V > \frac{27}{16}V_1$, $dQ < 0$, 系统放热, **DB**段。



故**AD**段上吸收的热量为

$$Q_{AD} = \int_{V_1}^{\frac{27}{16}V_1} \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1}\right)p_1dV = \frac{121}{64}p_1V_1$$

热机效率

BC段：等压过程， V 减小， T 减小， $U(T)$ 下降，外界对系统做功，因此系统向外界释放热量；

CA段：

等容过程， p 增大， T 增大， $U(T)$ 增大，因此系统从外界吸收热量：

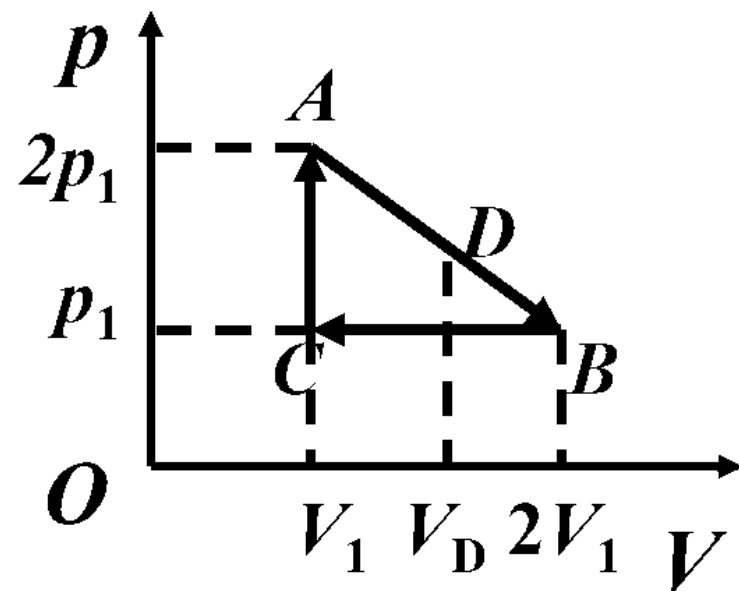
$$\begin{aligned} Q_{CA} &= C_{V,m}(T_A - T_C) \\ &= \frac{7}{2}R\left(\frac{p_A V_A}{R} - \frac{p_C V_C}{R}\right) = \frac{7}{2}p_1 V_1 \end{aligned}$$

所以整个循环过程，系统从外界吸收的热量为

$$Q_1 = Q_{AD} + Q_{CA} = \frac{121}{64}p_1 V_1 + \frac{7}{2}p_1 V_1 = \frac{345}{64}p_1 V_1$$

工作在此循环过程的热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{64}{690} = 9.3\%$$



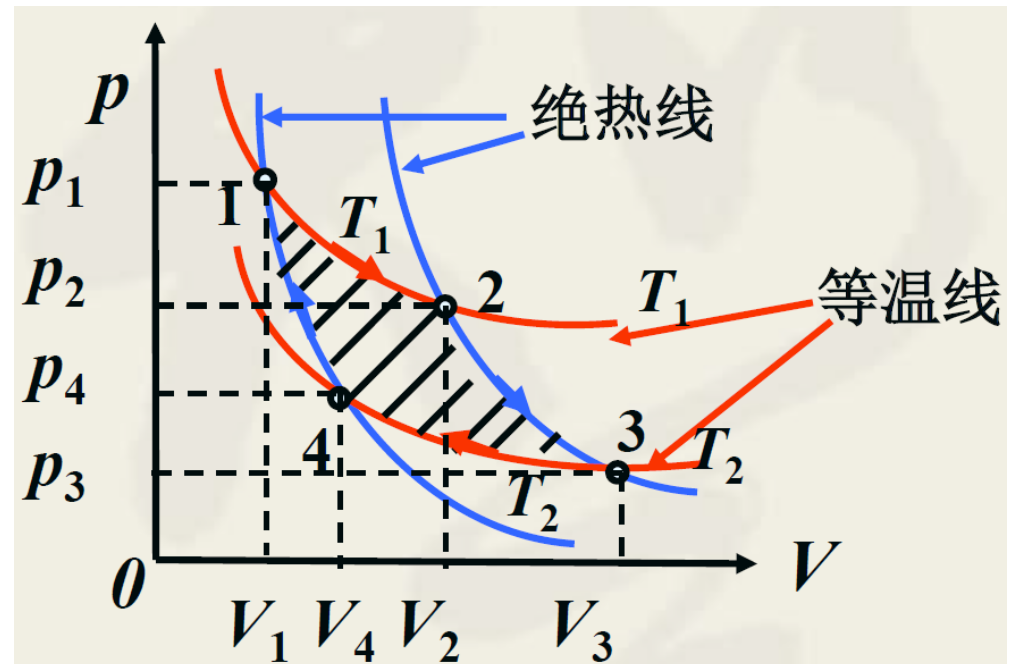
卡诺循环的热机效率

十九世纪初，蒸汽机效率很低，只有 5%，人们花了近五十年进行改进，效率只提高到 8%。为此人们在理论上研究热机效率。

1824年，法国 28 岁工程师卡诺采用科学抽象的方法建立了理想化的模型，即卡诺热机。用卡诺循环来研究问题。

循环过程由理想气体的两条等温线和两条绝热线组成，即

图中循环过程1-2-3-4-1:



卡诺循环的热机效率

1-2: 等温(T_1) 膨胀

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_{12\text{吸}} = W'_{12}$$

$$\therefore Q_{12\text{吸}} = W'_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

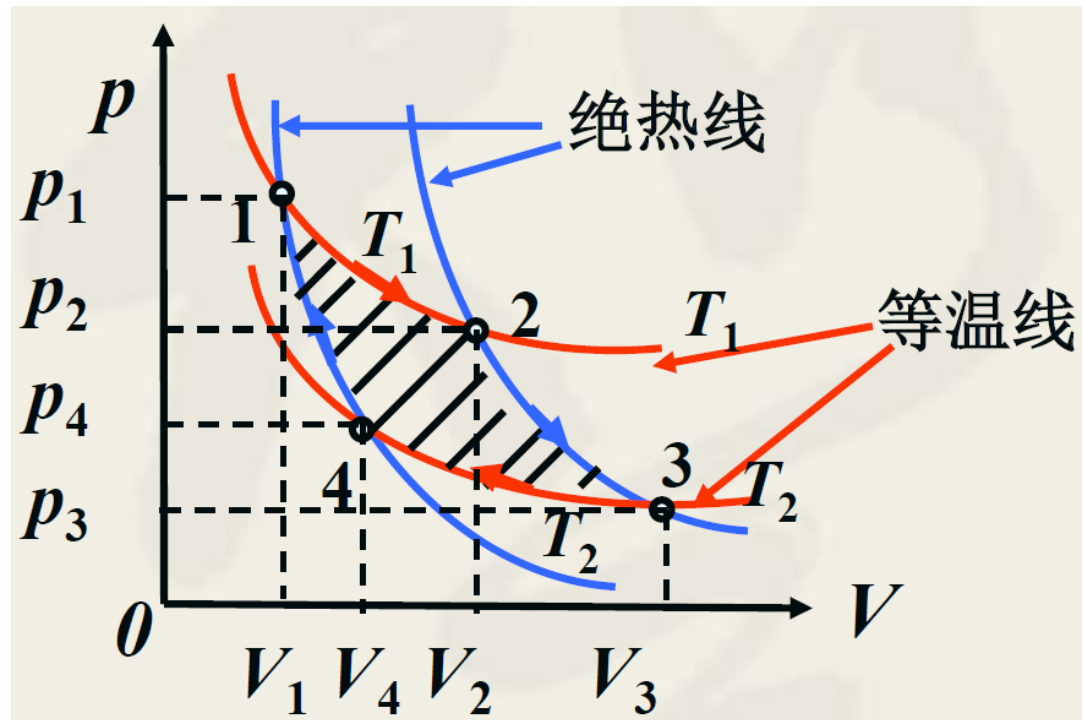
$$= \nu RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2-3: 绝热膨胀 $Q_{23}=0$

3-4: 等温(T_2)压缩 $\Delta U = 0 \Rightarrow Q_{34\text{放}} = W_{34}$

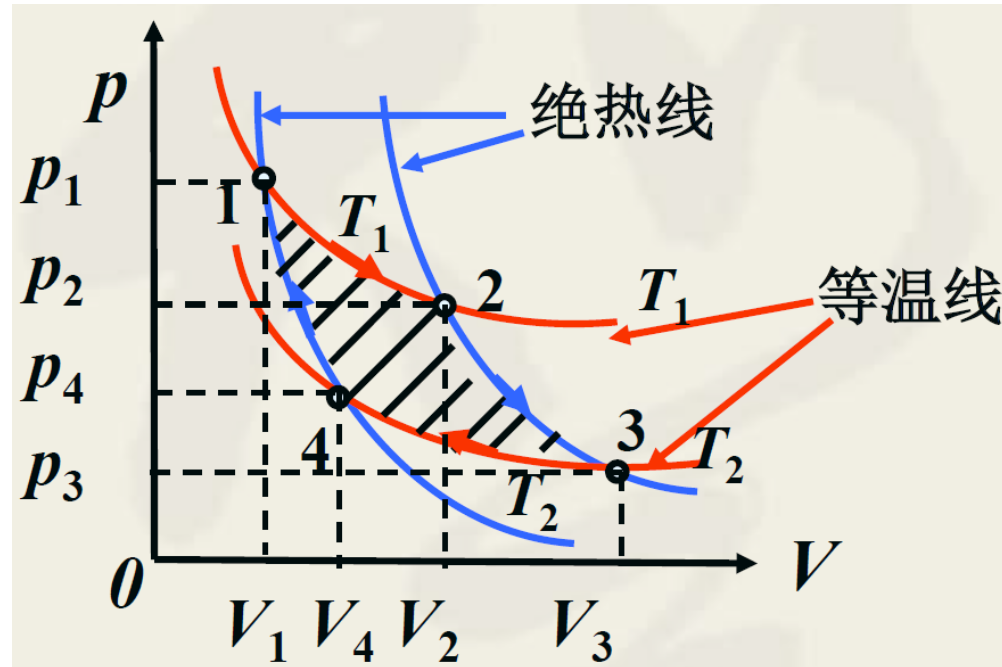
$$\therefore Q_{34\text{放}} = W_{34} = -\int_{V_3}^{V_4} p dV = -\nu RT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{1}{V} dV = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4-1: 绝热压缩 $Q_{41}=0$



卡诺循环的热机效率

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_{34\text{放}}}{Q_{12\text{吸}}} \\ &= 1 - \frac{\nu RT_2 \ln(V_3/V_4)}{\nu RT_1 \ln(V_2/V_1)} \\ &= 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}\end{aligned}$$



利用理想气体的绝热过程方程

$$\left. \begin{aligned}T_1/T_2 &= (V_3/V_2)^{\gamma-1} \\ T_1/T_2 &= (V_4/V_1)^{\gamma-1}\end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

卡诺循环为一种理想热机，但在热力学中具有重要意义。

所以卡诺循环热机的效率公式又可写为

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

热力学第二定律

新定律的引出：

➤ 热机效率 $\eta = \frac{W}{Q_1}$ 不能等于100%，

即热机吸收的热量不能全部转换为功

热力学第二定律的开尔文表述：

不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用功而不引起其它变化。

- “单一热源”指温度处处相同恒定不变的热源。
- “其它变化”指除了“由单一热源吸收热量全部转化为功”以外的任何其他变化。
- 开尔文表述指出，“热变功”过程一定会引起系统或外界变化。

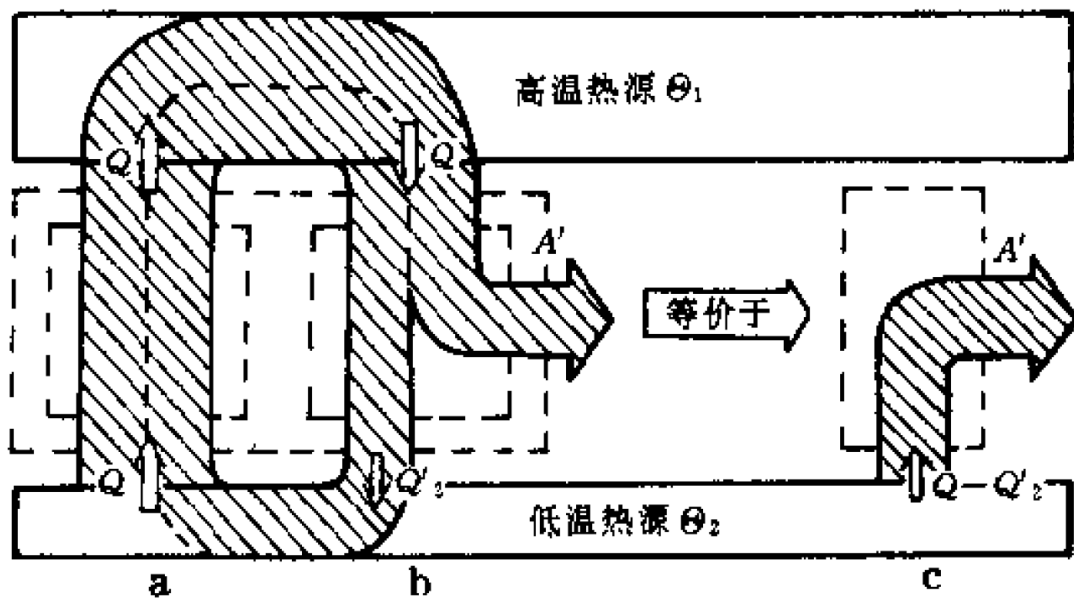
开尔文表述可简化为第二类永动机不可能造成。

热力学第二定律的两种经典表述

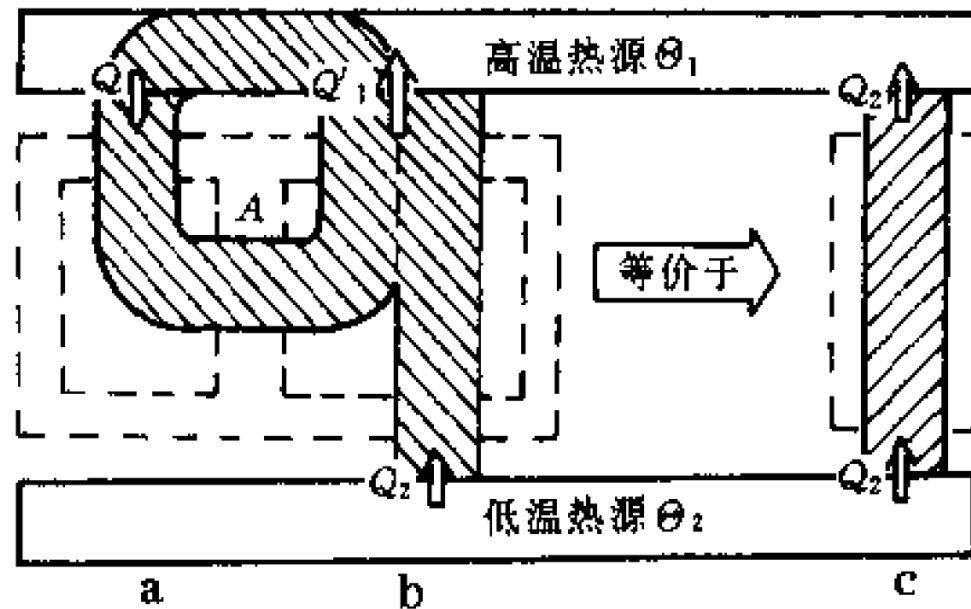
热力学第二定律的克劳修斯表述：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

克氏表述说明使热量从低温物体传到高温物体，一定会使系统或外界引起变化，即“热传导”是不可逆过程。



否定克劳修斯表述即否定了
开尔文表述



否定开尔文表述即否定了
克劳修斯表述

可逆与不可逆过程

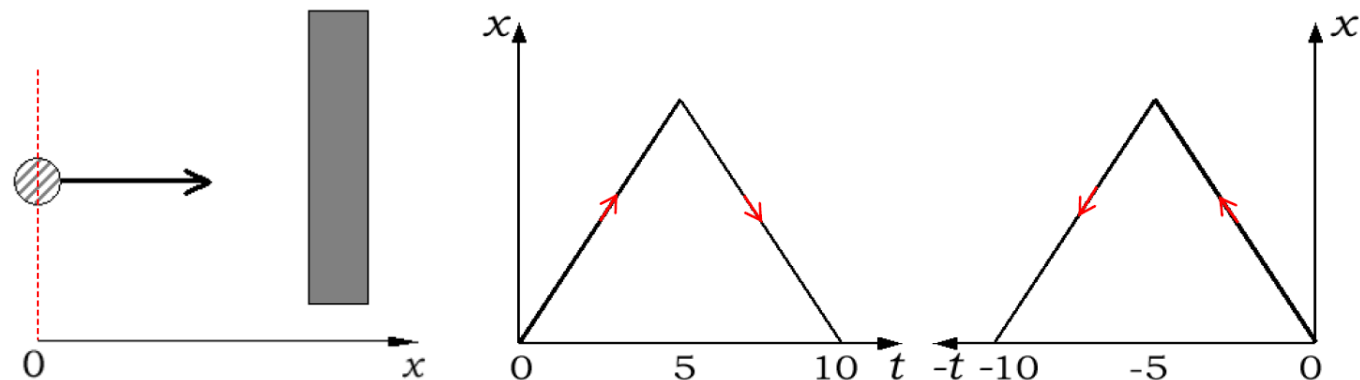
可逆过程(reversible process): 系统从初态出发经历某一过程变到末态, 若可以沿原过程反向进行, **并使系统和外界都复原**, 则原过程称为可逆过程。

不可逆过程(irreversible process): 若一个过程一旦发生, 总是找不到一个能使系统与外界同时复原的过程, 则原过程是不可逆过程。

可逆过程举例

(1) 与热学无关的力学问题

如：小球和墙壁在水平面内
做**完全弹性碰撞**



(2) 与热学无关的电磁学问题

在只要没有任何损耗与吸收的情况下，
电磁波的传播过程是可逆的。

无耗散的力学和电磁学问题的时间之矢可以逆转，因而过程是可逆的

自然界中热力学过程的不可逆性

几种典型的实际热力学过程

- 1) 气体自由膨胀过程
- 2) 扩散过程
- 3) 热传导过程

特点：

- 1.自然界中实际发生一切热力学过程都是不可逆过程；
- 2.自然界中实际热力学过程的不可逆行性可以相互推导。

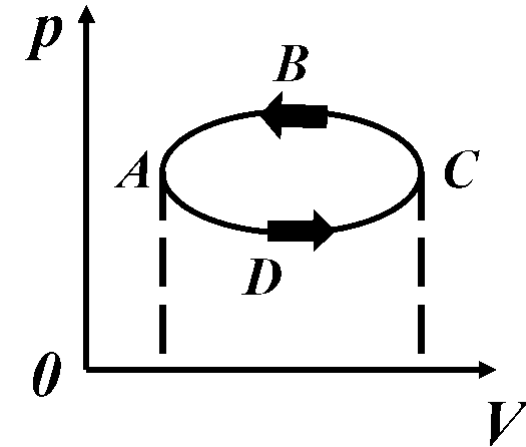
如何实现理想的可逆过程？

1. 过程无限缓慢（准静态过程）
2. 没有耗散效应（功变热的过程）

两个条件缺一不可！

例子：可逆热机的逆循环（制冷循环）

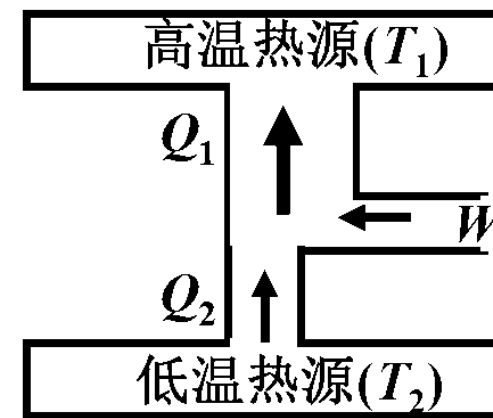
一个物质系统通过一逆循环过程，不断的从低温热源吸收热量，外界对工作物质做功，工作物质将从低温热源吸收的热量和外界对工作物质做功一起以热量的形式传递给高温热源而恢复到初始状态，这样不断循环工作机器称为制冷机。



由热力学第一定律 $\Delta U=0$ ，可得

$$W=Q_1-Q_2$$

即制冷机要从低温热源吸收热量，并送到高温热源，必须要消耗外界的做功。

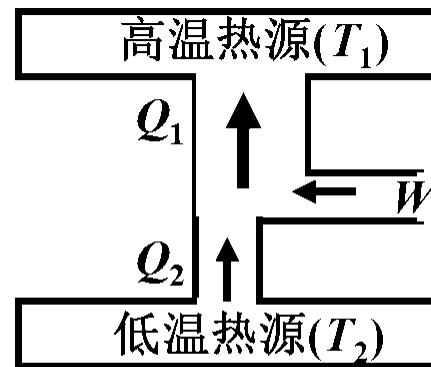


能流图

制冷系数

制冷机的工作效率用制冷系数表示：

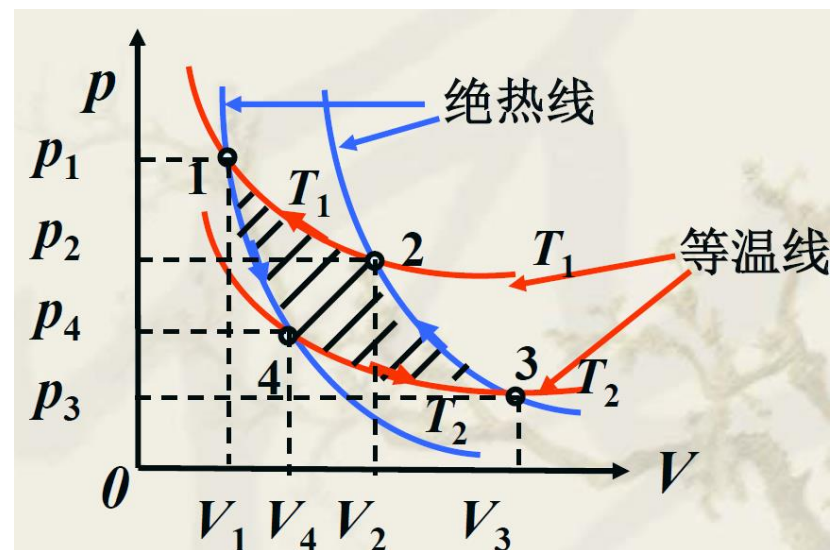
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$



能流图

可逆卡诺制冷机的制冷系数

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



热力学第二定律的数学描述

如何判断可逆与不可逆？

进一步揭示不可逆性的本质，需要一个与可逆、不可逆性相联系的物理量：**熵**

为了引入熵，要分三步走：

(1) 卡诺定理；(2) 克劳修斯等式及不等式；(3) 引入熵并建立熵增加原理。

卡诺定理

(1)在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机，其效率总小于可逆热机的效率；

(2)在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。

可逆热机：由无耗散准静态过程组成的循环热机

由于历史的局限性，卡诺信奉当时在科学界中据支配地位的“热质学”。卡诺是在“热质说”的错误思想的指导下得出卡诺定理的。

卡诺循环证明

现有两部热机，一为可逆机 R (这里反向循环制冷);另有一不可逆热机 I 。它们都工作在相同的高温热源(温度为 T_1)及低温热源(温度为 T_2)之间。

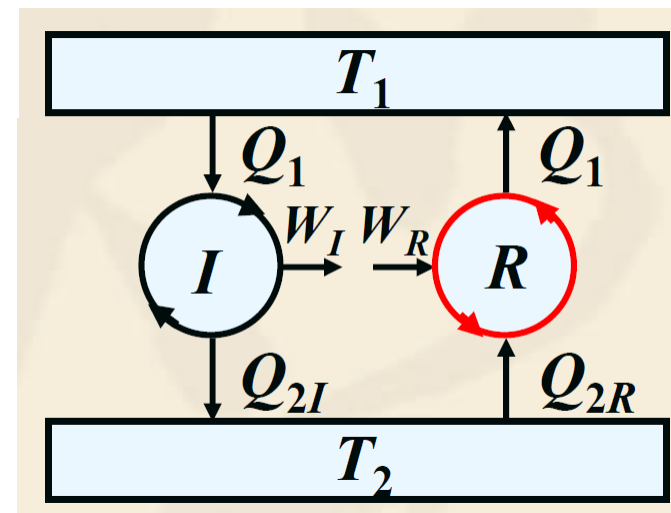
若热机 I 从高温热源吸热 Q_1 ，向外输出功 W_I 后，再向低温热源放出 Q_{2I} 的热；调整制冷机 R ，使其运行一周后向高温热源释放 Q_1 的热量，如图所示。

结果讨论: W_I 不可能大于 W_R ，否则违背开氏说法；

又因 $W_I = \eta_I Q_1$ $W_R = \eta_R Q_1$ ，所以 $\eta_I \neq \eta_R$ ；

同时 $\eta_I \neq \eta_R$ ，否则热机 I 是一可逆热机，与假设矛盾。

$\therefore \eta_I < \eta_R$ 证明得证。



卡诺循环证明

现有两部可逆热机 R_1 和 R_2 (这里反向循环制冷); 它们同样都工作在相同的高温热源(温度为 T_1)及低温热源(温度为 T_2)之间; 能流图如图。

结果讨论: 同样 W_{R_1} 不可能大于 W_{R_2} ,

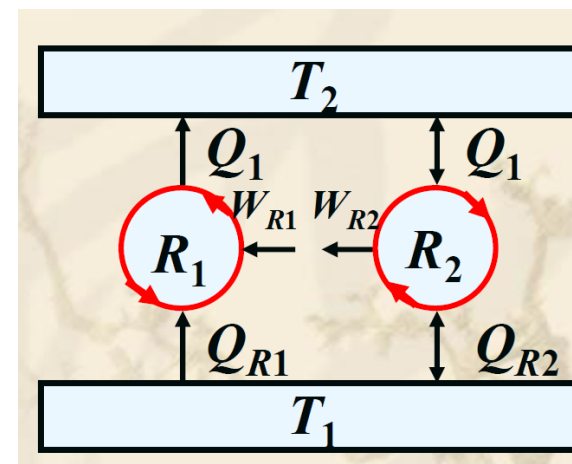
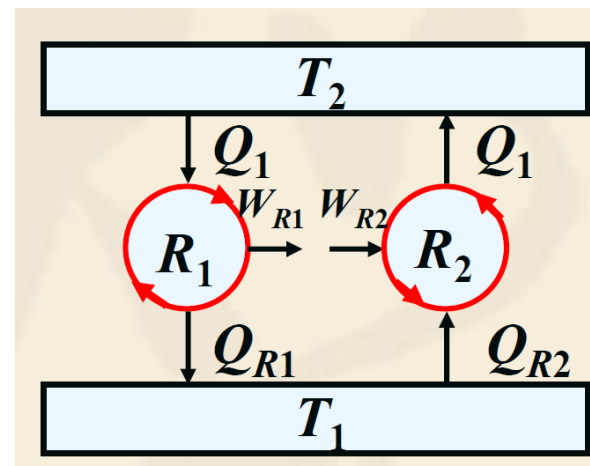
否则违背开氏说法;

又因 $W_{R_1} = \eta_{R_1} Q_1$ $W_{R_2} = \eta_{R_2} Q_1$, 所以 $\eta_{R_1} \neq \eta_{R_2}$;

同样, 热机 R_1 反向循环制冷, R_2 为正循环对外做功时, 如图 (b), 则有

$$\eta_{R_2} \neq \eta_{R_1}$$

$\therefore \eta_{R_1} = \eta_{R_2}$ 证明得证。



任何热机的效率

上述证明中并没有对工作物质作出任何规定，任何可逆热机的效率应该等于利用理想气体作为工作物质的卡诺热机（注意均为可逆过程）效率，所以有

$$\eta_{\text{任}} \leq \eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

这是一个不等式，也即表述了某种不可能性。这是第二定律所揭示的不可逾越的限度。

❖ 制冷机的效率也有类似的卡诺定理。

热力学温标

热力学温标(thermodynamical temperature scale): 是一种不依赖于任何测温物质的, 适用于任何温度范围的**绝对温标**。

实际上它是由开尔文于1848年在卡诺定理基础上建立起来的一种理想模型。

由热机效率定义 $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

按卡诺定理, 工作于两个温度不同的恒温热源间的一切可逆卡诺热机的效率与工作物质无关, 仅与两个热源的温度有关。

说明它从两个热源吸收或者释放的热量的比值仅决定于两个热源的温度, 因而它仅是两个热源温度的函数。为此开尔文建议建立一种不依赖于任何测温物质的温标。

热力学温标

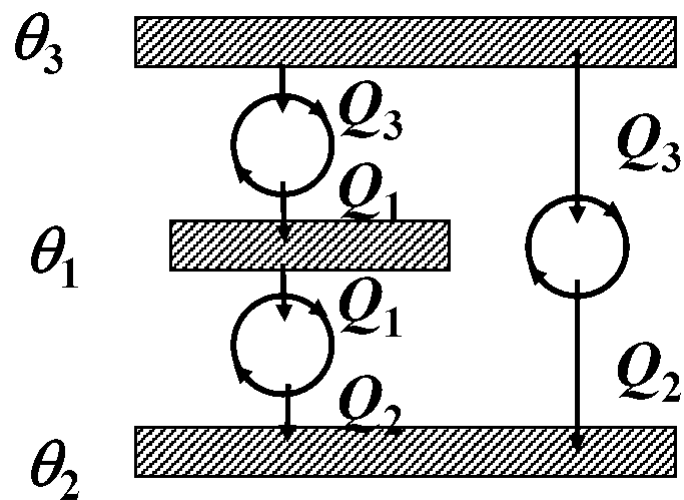
设由这一温标表示的两个状态分别为 θ_1 及 θ_2 的热源，在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸、放的热量分别为 Q_1 及 Q_2 ，则有：

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

设计如图三个可逆循环热机，于是

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_1) \quad (1) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2) \quad (3)$$



热力学温标

用第一式除第三式得
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)}$$

与第二式相比可得
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)} = f(\theta_1, \theta_2)$$

所以 $f(\theta_1, \theta_2)$ 可以写成分离变量形式：
$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$$

为了简单起见，开尔文建议取 $F(\theta) = c\theta$ ，于是有

$$\theta_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)\theta_2$$
 由 θ_1 及 θ_2 表示的温标称为热力温标，也称为开尔文温标。

热力学温标

因为可逆卡诺热机效率不依赖于任何测温物质的测温属性，而只与两个热源的温度有关，因而热力学温标可作为适用于任何温度范围测温的“绝对标准”，故又称为绝对温标。

但注意到，可逆卡诺机效率公式中的温度都是用理想气体温标表示的，即

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

将它与 $\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$ 比较则有

$$\frac{\theta_1}{T_1} = \frac{\theta_2}{T_2} = \frac{\theta_{tr}}{T_{tr}} = C$$

(其中 θ_{tr} 及 T_{tr} 分别表示由热力学温标及理想气体温标所表示的水的三相点温度)

这说明用热力学温标及用理想气体温标表示的任何温度的数值之比是一常数。

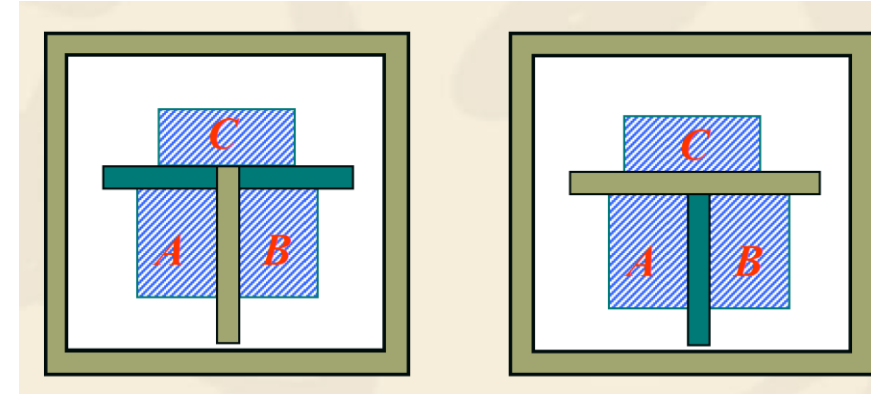
国际度量衡会议规定此常数为1。因而在理想气体温标可适用的范围内，热力学温标和理想气体温标完全一致。

与热力学第零定律的关系

热力学第零定律：

- 给出了态函数：温度的概念
- 指出了判别温度是否相同的方法，**温度计**。
- 只能判别相互接触物体是否达到热平衡，而**不能**判别达到热平衡前的物体间温度的高低。

绝热壁 
导热壁 



热力学第二定律：

- 从热量的自发流动方向判别出物体温度的高低

其他温标

(1) 经验温标 (empirical temperature scale)

例如，在固定压强下液体（或气体）的体积，在固定体积下气体的压强，以及金属丝电阻或低温下半导体的电阻等都随温度单调地、较显著地变化。

任何物质的任何属性，只要它随冷热程度发生单调的、较显著的改变，就可用来计量温度。

从这一意义上理解，可有各种各样的温度计，也可有各种各样的温标.这类温标称为经验温标。

经验温标包含三个要素：**测温物质及属性，零点和分度。**

建立温标时假设测温物质的某种性质与温度成**简单的线性关系。**

其他温标

(2) 理想气体温标

以气体为测温物质，利用理想气体状态方程中体积（或压强）不变时压强（或体积）与温度成正比关系所确定的温标称为理想气体温标。

❖ 气体温度计分为定容气体及定压气体温度计两种

- 定容气体温度计 (Constant volume gas thermometer)

$$T(p) = 273.16 \frac{p}{p_0}$$

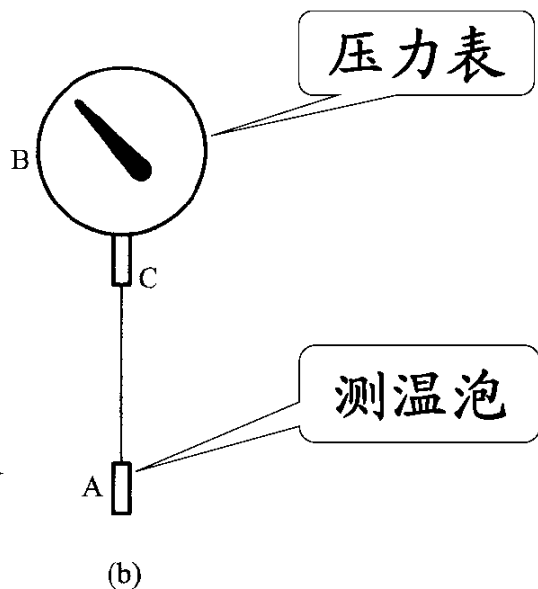
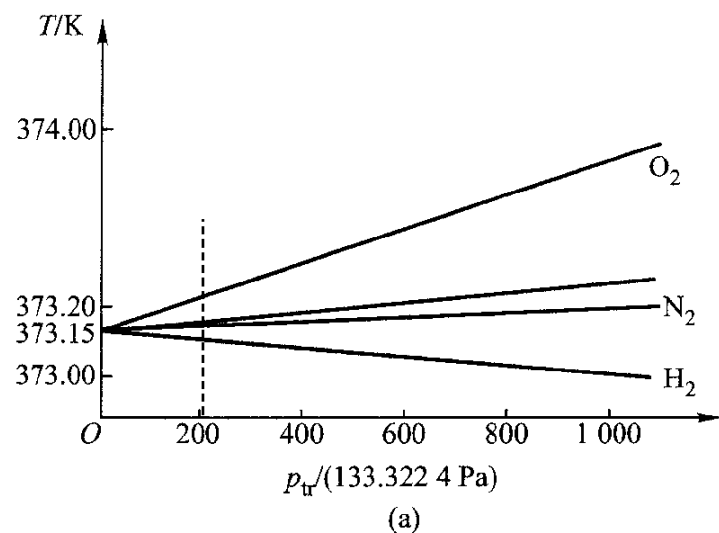
其中：273.16K为1954年国际上规定的水的三相点温度； p_0 为气体在水的三相点温度时的压强。

- 定压气体温度计 (Constant pressure gas thermometer)

$$T(V) = 273.16 \frac{V}{V_0}$$

其中： V_0 为气体在水的三相点温度时的体积。

❖ 气体温度计是目前适用范围最宽(3-1400K)，应用最广的温度计。低温气体温度计的测量物质通常是氦气。



其他温标

(3) 摄氏温标、华氏温标

摄氏温标：由瑞典天文学家摄尔修斯Celsius，于 1742年建立。对于水银温度计，以冰的正常熔点定为 0°C ，水的正常沸点定为 100°C 。

华氏温标：在摄氏温标建立之前，1714年德国物理学家华伦海脱（Fahrenheit）也是利用了水银体积随温度变化的属性，建立了华氏温标。这是世界上第一个经验温标。他把氯化氨、冰、水混合物的熔点为 0°F ，冰正常熔点为 32°F ，并作均匀分度，由此定出水的正常沸点为 212°F 。

❖ 摄氏温标与华氏温标 t_F 间的换算关系为

$$t_F = \left[\frac{9}{5} \frac{t}{^{\circ}\text{C}} + 32 \right]^{\circ}\text{F}$$

克劳修斯等式与不等式

由卡诺定理可知，可逆和不可逆的差异可通过可逆循环过程和不可逆循环过程的效率差异表现出来

对任意一可逆循环热机：

$$\eta_R = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{所以有} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

对任意一不可逆循环热机：

$$\boxed{\eta_{Ir} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{所以有} \quad \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

因此对任意一循环热机 $\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$

上式表明只与温度为T1和T2两个热源进行热量交换的循环过程应遵守一个普遍关系。

克劳修斯等式与不等式

将 Q_2 理解为系统从热源 T_2 吸收的热量，则有

$$\frac{-Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

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

Q/T 称为热温比，表明一个任意热力学系统在只和两个热源接触进行热交换的循环过程中，系统循环一周的热温比之和不可能大于零。

注意：

1. Q 为系统从热源吸收的热量； T 为热源温度，不一定是系统温度。

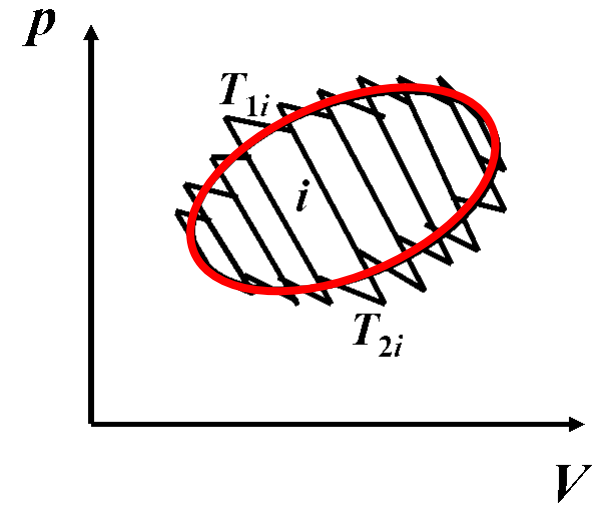
2. 当系统与多个热源接触时，则有 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

下面证明对于任意可逆循环过程，有 $\oint_R \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$

克劳修斯等式与不等式

证明：设在 $p-V$ 图上有一任意可逆循环闭合曲线，如图所示，被许多小可逆卡诺循环曲线分割，如图中标注为第 i 个小卡诺循环曲线。

可逆卡诺循环. 在任意两个相邻的微小卡诺循环中, 总有一段绝热线是重合的, 且这两个绝热过程所进行的方向相反, 从而效果完全抵消. 因此, 这一连串微小的可逆卡诺循环的总效果就是图中所示锯齿形包络线所表示的循环过程. 按照克劳修斯辅助定律(即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●), 则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



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

这就是克劳修斯等式.

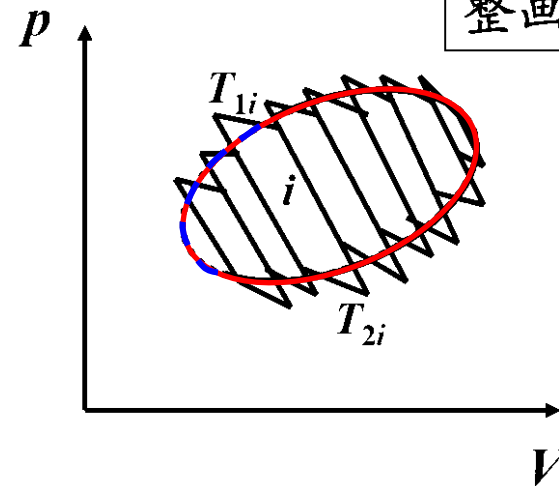
克劳修斯等式与不等式

不可逆循环必定是部分或全部由非平衡态的不可逆过程组成，因此分解时至少有一个不能分解为可逆卡诺循环，对该循环过程则有

$$\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} < 0$$

所以对任一不可逆循环

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



注：在p-V图中不能完整画出！

不可逆循环所遵守的这一关系称为克劳修斯不等式。

熵

设想在 p - V 图上有 $a \rightarrow A \rightarrow b \rightarrow B \rightarrow a$ 的任意准静态可逆循环过程，由路径 A 与 B 所组成。

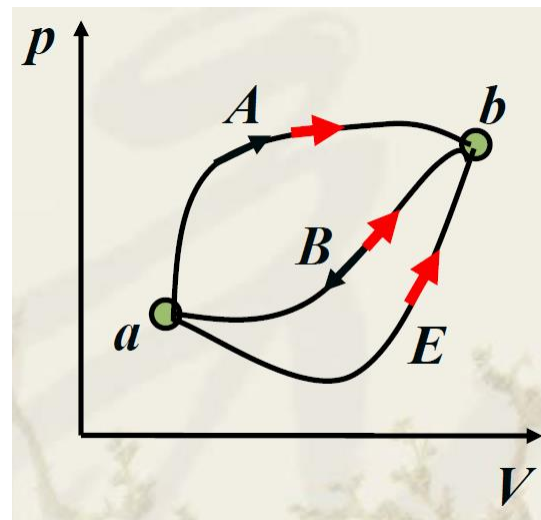
按克劳修斯等式，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{aA}^b \frac{dQ}{T} + \int_{bB}^a \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{bB}^a \frac{dQ}{T} = -\int_{aB}^b \frac{dQ}{T}$$

$$\therefore \int_{aA}^b \frac{dQ}{T} = \int_{aB}^b \frac{dQ}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{同理} \quad &= \int_{aE}^b \frac{dQ}{T} \end{aligned}$$



与路径无关

熵

积分值 $\int_a^b \frac{\delta Q}{T}$ 仅与处于初态和末态有关，而与路径无关。

引入一新的状态函数 S ，使之满足 $S_b - S_a = \int_{aR}^b \frac{\delta Q}{T}$

$\frac{\delta Q}{T}$ 是态函数 S 的微分量，即

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ 这个态函数称为熵。虽然 δQ 不是态函数，但在可逆变化过程中的 δQ 被温度 T 除以后就是态函数熵的全微分。

熵

对于无限小的准静态过程，上式可写为

$$TdS = (\delta Q)_R \quad \text{或} \quad dS = \frac{(\delta Q)_R}{T}$$

□ 用熵表示热力学基本微分方程—热力学基本方程

$$TdS = dU + pdV$$

这是同时应用热力学第一与第二定律后的基本微分方程，它仅适用于可逆变化过程。

□ 关于熵的说明

若系统的状态经历一可逆微小变化，它从恒温热源 T 吸收的热量为 δQ ，则该系统的熵增加了 $dS = \delta Q / T$

熵

克劳修斯于1854年引入了熵这一状态参量，1865年他把这一状态参量称为Entropy（德文），并说明它的希腊文原名是Entropie，它的词意是转变，指热量转变为功的本领；熵的中文词意是热量被温度除的商。

虽然“熵”的概念比较抽象，但随着科学发展和人们认识的不断深入，人们已越来越深刻地认识到它的重要性不亚于“能量”，甚至超过“能量”。

因 δQ 是广延量， T 是强度量，故熵也是广延量，显然1摩尔物质的熵 S_m 是强度量。熵的单位是 $J \cdot K^{-1}$ 。

由于 $T > 0$ ，当系统可逆吸热 ($\delta Q > 0$) 时，熵增加；系统可逆放热时，熵减少。

熵与熵差的计算

当系统的平衡态确定后，熵就完全确定下来，与通过什么路径（过程）到达这一平衡态无关。熵是描述平衡态状态参量（如p, T或p, V）的函数。

(1) 熵可由定义式计算：

$$S_b - S_a = \int_{aR}^b \frac{\delta Q}{T}$$

或

$$S_b = S_a + \int_{aR}^b \frac{\delta Q}{T}$$

若选定状态 a 为一参考态，并令其熵值等于零，从而就可以定出其它态的熵值。

例如：在热力工程中制定水蒸汽性质表时，通常选取0°C时的水的熵值为零。

熵与熵差的计算

(2) 熵的变化（熵差）可由定义式计算或由下式计算：

$$S_b - S_a = \int_{aR}^b \frac{dU + pdV}{T}$$

注意积分路径必须为连接初、末两态的任一可逆过程，即热力学系统在任意给定的两平衡态之间熵的差值，等于沿连接这两平衡态的任一可逆过程中 $dS = \delta Q / T$ 的积分。

- (3) 计算系统从一平衡态经不可逆过程到达另一平衡态时的熵差，可采用以下方法：
- 设计一个连接同样初、末两态的任一可逆过程，然后利用(2)中方法计算；
 - 把熵作为状态参量的函数形式计算出来，再以初、末两态的状态参量代入，最后求两态的熵差；
 - 若工程上已对某些物质的一系列平衡态的熵值制出了图表，则可查图表计算初末两态熵之差。

熵与熵差的计算

以熵来表示热容

既然可逆过程中 $TdS = (\delta Q)_R$ ，我们就可以用熵来表示 C_V 及 C_p 。

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

这是 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 之外的另一种表达式

熵与熵差的计算

理想气体的熵

由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$

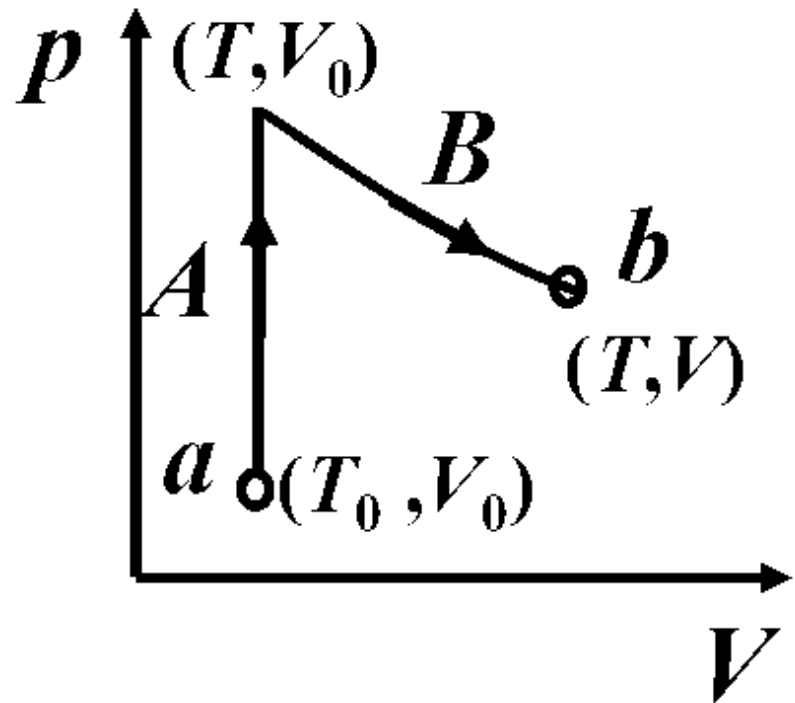
以及 $dU = C_V dT = \nu C_{V,m} dT$

可得

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

对上式两边积分，即得理想气体的熵

$$S = \nu \int_{T_0}^T C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$



其中 $C_{V,m}$ 仅为温度 T 的函数， S_0 为理想气体在参考态 (T_0, V_0) 时的熵。

熵与熵差的计算

如果温度范围不大， $C_{V,m}$ 可视为常量，则

$$S = \nu \int_{T_0}^T C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + (S_0 - \nu C_{V,m} \ln T_0 - \nu R \ln V_0)$$

$$\text{令 } S_1 = S_0 - \nu C_{V,m} \ln T_0 - \nu R \ln V_0$$

可得 ν 摩尔的理想气体的熵为（用 T ， V 表示）：

$$S = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_1$$

计算系统在热力学过程前后状态的熵变量（熵差），是一个很重要的问题，根据熵的变化量可以判断实际热过程的进行方向的问题。

实际热力学过程熵变化的计算

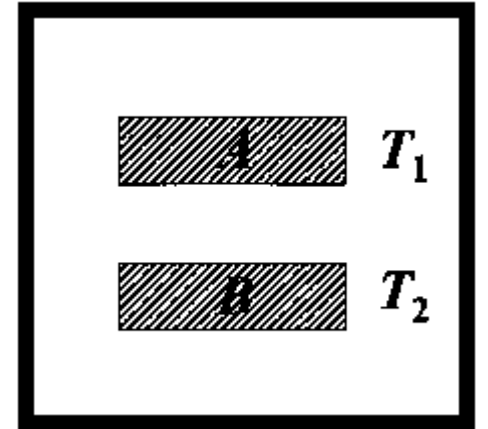
例1：热传导问题

在一绝热真空容器中有两完全相同的孤立物体A和B，其初始温度分别为 T_1 和 T_2 ($T_1 > T_2$)，其定压热容均为 C_p ，且为常数。现使两物体接触而达热平衡，试求在此过程中物体A和B各自熵改变量是多少以及二者组成的系统的总熵变。

解：这是在等压下进行的传热过程。设热平衡温度为 T_f ，则

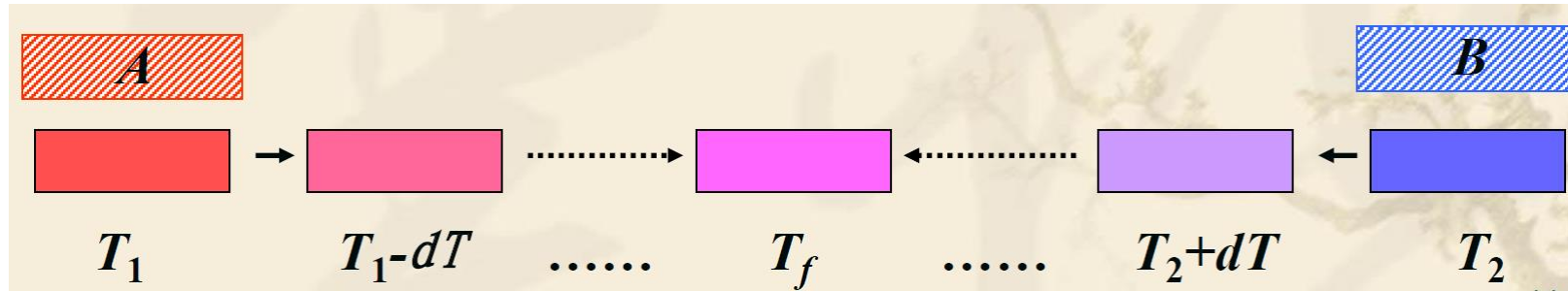
$$C_p(T_1 - T_f) = C_p(T_f - T_2) \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

因为这是一不可逆过程，在计算熵变时应设想一连接相同初末态的可逆过程。例如：



实际热力学过程熵变化的计算

例如，可设想A物体依次与温度分别从 T_1 逐渐递减到 T_f 的很多个热源接触而达热平衡，如图：



$$\begin{aligned}\Delta S_A &= S_A - S_{A0} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} \\ &= C_p \ln \frac{T_f}{T_1} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}\end{aligned}$$

显然 $\Delta S_A < 0$ ，即物体A的熵减小了。

实际热力学过程熵变化的计算

同理可得：

$$\begin{aligned}\Delta S_B &= S_B - S_{B0} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} \\ &= C_p \ln \frac{T_f}{T_2} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}\end{aligned}$$

显然 $\Delta S_B > 0$ ，即物体B的熵增加了。

在此过程中物体A和B组成的系统的总熵变：

$$\begin{aligned}\Delta S_{AB} &= \Delta S_A + \Delta S_B = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \\ &= C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\end{aligned}$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时，存在不等式

$$T_1^2 + T_2^2 > 2T_1 T_2 \quad \text{即} \quad (T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$$

所以

$$\Delta S_{AB} > 0$$

孤立系统内部由于传热所引起的总熵变是增加的。

实际热力学过程熵变化的计算

例2：理想气体的自由膨胀过程

ν mol的理想气体被封闭在一绝热容器的左端，右端为真空，两部分体积相等都为 V ；气体温度为 T 。去掉隔板，气体自由膨胀，占据 $2V$ 空间，求此过程中系统熵的变化。

解 对理想气体自由膨胀过程

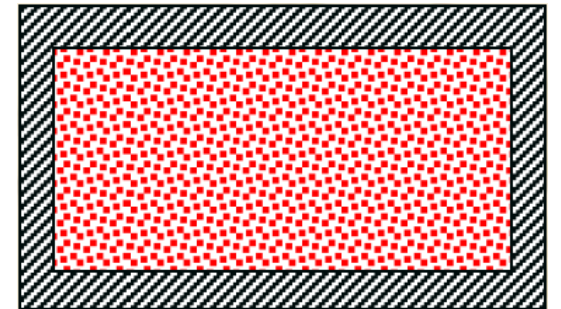
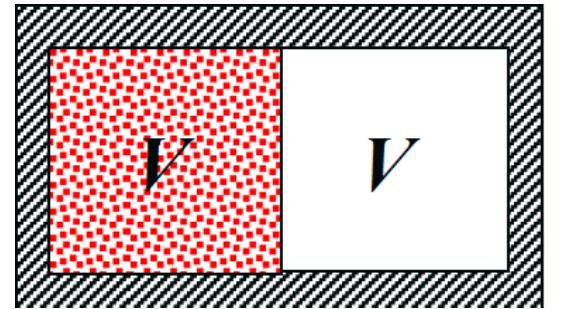
$$\because dQ = 0 \quad dW = 0$$

$$\therefore dU = 0$$

而 U 是 T 的函数，所以 T 不变；但体积由 V 变为 $2V$ ，由

$$\Delta S = \int_a^b \frac{dQ}{T} \stackrel{\because dQ=0}{=} 0$$

这个答案为什么不对？



实际热力学过程熵变化的计算

可利用理想气体的求熵公式：

$$\Delta S = S - S_0$$

$$= (\nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln 2V + S_1) - (\nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_1)$$

$$= \nu R \ln \frac{2V}{V} = \nu R \ln 2 > 0$$

也可以用等温过程得到

所以此过程中系统的熵增加。

实际热力学过程熵变化的计算

例3 一绝热容器，中间有一隔板，左边为 ν_a mol的 a 理想气体，体积为 V_a ；右边为 ν_b mol的 b 理想气体，体积为 V_b 。初期二者温度和压强相等，都是 T 和 p 。去掉隔板，两种气体相互扩散。求扩散后达到新的平衡态后，系统熵的变化。

解：分别求出 ΔS_a 和 ΔS_b 即可

$$a: (T, V_a) \rightarrow (T, V_a + V_b)$$

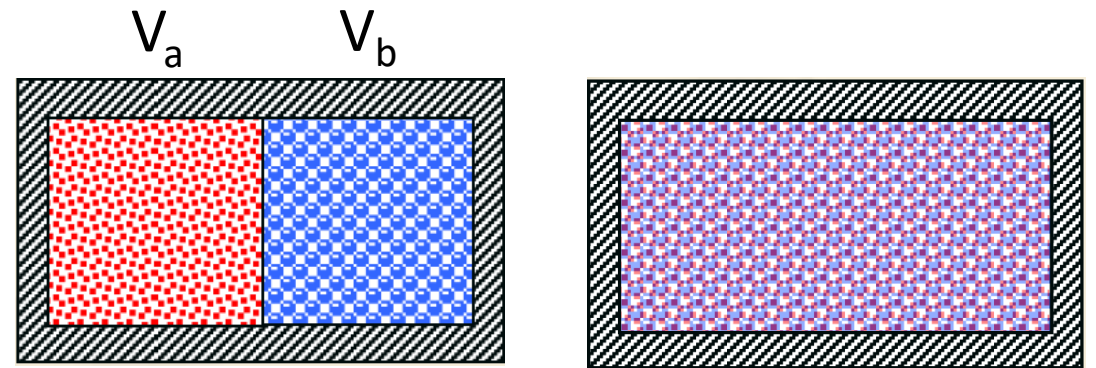
$$b: (T, V_b) \rightarrow (T, V_a + V_b)$$

由 $S = S(T, V) = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_1$, 得

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

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

$$\therefore \Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b > 0$$



说明在气体扩散过程中，熵是增加的。

实际热力学过程熵变化的计算

例4 功变热过程

电流强度为 I 的电流通过电阻为 R 的电阻器，历时 t 秒。若电阻器放置于温度为 T 的恒温水槽中，(1)试问电阻器及水的熵分别变化多少？(2)若电阻器的质量为 m ，定压比热容 C_p 为常数，电阻器被一绝热壳包起来，电阻器的熵又如何变化？

解 (1)水的熵变：可认为电阻加热器的温度比恒温水槽温度高一无穷小量，这样的传热是可逆的。利用

$$S_b - S_a = \int_{aR}^b \frac{dQ}{T}$$

可知水的熵变为 $\Delta S_w = \frac{Q}{T} = I^2 R t / T$

实际热力学过程熵变化的计算

电阻器的熵变：初看起来好象应等于

$$-\frac{Q}{T} = -I^2 R t / T$$

但由于在电阻器中发生的是将电功转变为热的耗散过程，这是一种不可逆过程，不能用 $TdS = \delta Q$ 计算熵变。

注意到电阻器的温度、压强、体积均未变，即电阻器的状态未变，故态函数熵也应不变

$$\Delta S_R = 0$$

这时电阻器与水合在一起的总熵变

$$\Delta S = \Delta S_W + \Delta S_R = I^2 R t / T > 0$$

即功变热的过程中，由电阻器与水组成的系统的熵增加了。

实际热力学过程熵变化的计算

(2) 电阻器被一绝热壳包起来后，电阻器的温度从 T 升到 T' 的过程也是不可逆过程。也要设想一个连接相同初、末态的可逆过程。故

$$\Delta S'_R = \int_T^{T'} \frac{dQ}{T} = \int_T^{T'} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T'}{T}$$

$$\because mc_p (T' - T) = I^2 Rt \quad \therefore \frac{T'}{T} = 1 + \frac{I^2 Rt}{mc_p T}$$

$$\text{所以有} \quad \Delta S'_R = mc_p \ln \left(1 + \frac{I^2 Rt}{mc_p T} \right) > 0$$

总结：涉及热传导、自由膨胀、气体扩散和功变热过程等不可逆过程的绝热系统，其熵总是向着增加的方向进行；当系统的熵达到最大时，系统的一切宏观性质也达到稳定，即达到了一个新的平衡状态。同样的结论适用于孤立系统。

熵增加原理

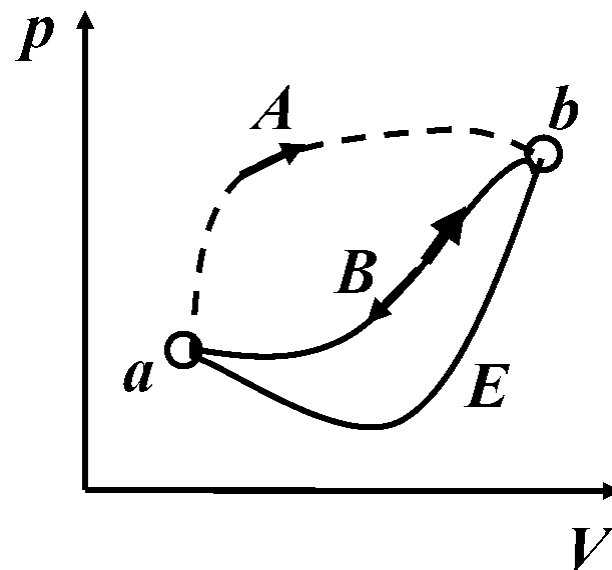
设想系统从初态 a 经过一不可逆过程 A 到达状态 b ，如图中虚线部分（实际不能在 p - V 图中画出），构建一可逆过程 B ，使系统从 b 态回到初态 a ，显然 $a \rightarrow A \rightarrow b \rightarrow B \rightarrow a$ 是一不可逆循环过程。

由克劳修斯不等式，可得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{aA}^b \frac{\delta Q}{T} + \int_{bB}^a \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\therefore \int_{bB}^a \frac{\delta Q}{T} = - \int_{aB}^b \frac{\delta Q}{T}$$

$$\therefore \int_{aA}^b \frac{\delta Q}{T} < \int_{aB}^b \frac{\delta Q}{T} = S_b - S_a = \Delta S$$



熵增加原理

而 A 为任一不可逆过程，故有

$$\therefore \int_{aIr}^b \frac{\delta Q}{T} < S_b - S_a$$

式中 T 为热源温度，而非系统本身的温度。

即若按不可逆过程积分，其积分值一定小于两状态的熵差。

而可逆过程可以取等号，所以

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T} \quad \text{或} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

热力学第二定律的数学表达式。

其中等号对应着任一可逆过程。

熵增加原理

利用上面的公式研究热力学过程进行的方向问题

对一绝热过程，则 $dQ = 0$

可得

$$\Delta S \geq 0$$

由此可见，在绝热过程中，系统的熵永不减小；对于可逆绝热过程，系统的熵不变；对于不可逆绝热过程，系统的熵总是增加的。

熵增加原理：孤立系统内发生的一切实际过程都是使系统熵增加的过程。或者说，孤立系统内发生的所有实际热过程都是使系统熵增加。这个极为重要的结论称为熵增加原理。

把过程涉及的物体看成一个系统时，熵总是增加的！

热力学基本方程与T-S图

准静态过程的热力学第一定律数学表达式为

$$dU = \delta Q - pdV$$

由于在可逆过程中 $\delta Q = TdS$ ，故第一定律可写为

$$dU = TdS - pdV$$

这个方程不仅包含了热力学第一定律，而且也反映了热力学第二定律的内容，是平衡态热力学中的基本方程，称为**热力学基本方程**。

为处理问题方便，可选 T 、 S 作状态参量，此时系统平衡态由温度 T 和熵 S 来描述。而以 T 纵轴， S 为横轴，作出热力学可逆过程曲线图，则称为**温-熵图**，即 $T-S$ 图。