

热力学 . 统计物理

(Thermodynamics and statistical Physics)

厦门大学物理系

2007年2月

参考书：

1. 熊吟涛 《热力学》
2. M.W. Zemansky
“Heat and Thermodynamics”
3. 苏汝铿 《统计物理学》
4. F.Mandle “Statistical Physics”

网上资源：

<http://lsp.xmu.edu.cn/statisticalphysics/jpkc>

绪论 (Preface)

一、热力学与统计物理的研究对象、方法与特点

研究对象：宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

方法与特点：

热力学：较普遍、可靠，但不能求特殊性质。

以大量实验总结出来的几条定律为基础，应用严密逻辑推理和严格数学运算来研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

统计物理：可求特殊性质，但可靠性依赖于微观结构的假设，计算较麻烦。

从物质的微观结构出发，考虑微观粒子的热运动，通过求统计平均来研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

两者体现了归纳与演绎不同之处，可互为补充，取长补短。

二、热力学理论的发展

(1) 经典热力学

1824年, 卡诺 (Carnot) : 卡诺定理

1840's, 迈尔 (Mayer) 焦耳(Joule): 第一定律: 能量守恒定律

1850's 克劳修斯 (Clausius) 1850年, 开尔文 (Kelvin)

1851年: 第二定律: 熵增加原理

能斯脱 (Nernst) : 第三定律: 不可能将物体的温度降到绝对零度。

经典热力学特点:

- a. 不涉及时间与空间;
- b. 以平衡态、准静态过程、可逆过程为模型。

因而: 经典热力学 → 静热力学。

二、热力学理论的发展

1930's:

(2) 非平衡态热力学，分为

- a. 线性非平衡态热力学，翁萨格 (Onsager) 1968年，诺贝尔奖
- b. 非线性非平衡态热力学，普里果金 (Prigogine) 1977年，诺贝尔奖

近年来:

有限时间热力学

工程热力学

第一章 热力学基本概念与基本定律

(The Fundamental Concepts and Law of Thermodynamics)

§ 1.1 平衡态、温度、物态方程

(Equilibrium state, Temperature and Equation of State)

一、平衡态：

1. 系统与外界：

热力学系统（或简称体系或系统）是指一个宏观的系统，它一般由大量的微观粒子组成。指明系统是宏观的（有大量的微观粒子），是有限的。

例：教室

微观粒子的尺度

资料:

$(10^{26}—10^{27})\text{m}$:宇宙—宇宙学;

$(10^8—10^9)\text{m}$:太阳、月亮等—天体物理学;

$(10^3—10^7)\text{m}$:山川、大气、海洋—地球物理学;

$(1—几)\text{m}$:人、车、炮等—宏观物理学;

$(10^{-5}—10^{-6})\text{m}$:生物大分子、DNA—生物物理学;

$(10^{-4}—10^{-7})\text{m}$: —介观物理学;

$(10^{-9}—10^{-10})\text{m}$:分子、原子—统计物理学;

$<10^{-15}\text{m}$:质子、中子、夸克—粒子物理学。

2.平衡态:

一个系统不受外界影响的条件下（孤立系）若体系的各部分宏观性质在长时间内不发生变化的状态。

此时微观的分子、原子仍然处于运动中，是一种动态平衡 → 热动平衡

存在微小偏差 → 涨落 → 很小 → 可忽略

3. 状态参量:

几何参量 (长度、面积、体积、形变等) : V

力学参量 (力、压强等) : P

化学参量 (浓度、摩尔数、化学势等) : n

电磁参量 (电场磁强强度、电极化强度、磁化强度等) : E

4. 广延量、强度量:

广延量与系统的质量成正比: V 、 U ...

强度量与系统的质量无关: P 、 T ...

5.系统分类

(1) 孤立系、闭系、开系(是否传递热量与粒子)

(2) 单相系与复相系

单相系：系统中各个部分的性质完全一样。

复相系：系统可分成若干均匀的部分。原则上要分相描述。

例如：水和水蒸气构成一个两相系，水为一个相，水蒸气为另一个相。

(3) 单元系与多元系 (根据组元的多少)

6.热力学系统处于平衡态的条件：

(1) 热平衡；

(2) 力学平衡；

(3) 相平衡；

(4) 化学平衡等

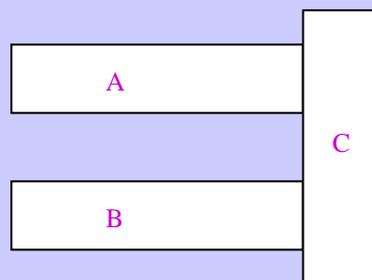
二、温度：

1. 热平衡定律与温度

温度：表征物体冷热的程度

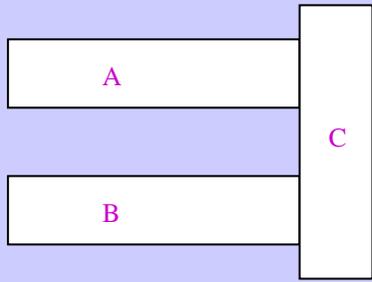
热平衡定律（热力学第零定律）：如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，它们彼此也必处在热平衡。

举例：



说明处于热平衡的物体有一共同的性质： T

即：处在平衡状态下的热力学系统，存在一个状态函数，对于互为热平衡的系统，该函数的数值相等。



设 A 和 C、B 和 C 分别热平衡，
则 A 和 B 一定热平衡。
(热力学第零定律)

$A: V_A, p_A$ $C: V_C, p_C$ 平衡 存在函数关系

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \quad \Rightarrow \quad p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C)$$

$B: V_B, p_B$ $C: V_C, p_C$ 平衡

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad \Rightarrow \quad p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

$A: V_A, p_A$ $B: V_B, p_B$ 平衡 $C: V_C, p_C$

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad \text{与C无关}$$

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B) \quad \text{系统的温度}$$

2. 温标:

三要素:

- (1) 选择测温质;
- (2) 选取固定点;
- (3) 测温质的性质与温度的关系。(如线性关系)

由此得的温标为经验温标。

比如: 定容气体温度计

定压气体温度计

规定: 水的三相点: **273.16K**

3. 理想气体温标:

4. 绝对热力学温标:

不依赖于任何具体的特性, 与理想气体温标是等价的。

三、物态方程：给出温度和状态参量之间的函数关系的方程

1.简单系统： $f(P,V,T)=0$ ，今后没有特别指明，则默认是简单系统。

一般系统： $f(x_1,x_2,\dots,x_n,T)=0$

理想气体： $PV = nRT$

实际气体：

范德瓦耳斯 (van der Waovls) 方程： $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - bn) = nRT$

昂尼斯 (Onnes) 方程：

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots \quad PV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots$$

系统A、B、C等是温度的函数，称为维里 (Virial) 系数。A=RT
热力学中的物态方程 (状态方程) 一般由实验测定。

四、四个数学关系式:

$$f(x, y, z) = 0$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \quad \text{循环关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad \text{互逆关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z \quad \text{链式关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z \quad \text{脚标变换}$$

以上式子，每个人都要能证得出来，具体证明见附录
A。

五、几个与物态方程有关的物理量：

定压膨胀系数： $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (可正可负)

压力保持不变时，温度升高1K所引起的物体体积变化的百分比。

定容压力系数： $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

体积保持不变时，温度升高1K所引起的压力变化的百分比。

等温压缩系数： $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ($\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 一般为负值， κ 为正值)

温度保持不变的时,增加单位压力所引起的物体体积变化的百分比。

可证： $\alpha = \kappa\beta P$ (作业)

六、举例：

例1： $\alpha = \frac{R}{PV}$ ， $\beta = \frac{1}{T}$ 求物态方程

解：

$$V = V(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

因为： $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ， $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dP = \frac{R}{P} dT - V \frac{\alpha}{\beta P} dP = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

$$dV = d\left(\frac{RT}{P}\right) \quad V = \frac{RT}{P} + C, \quad \text{令 } C \text{ 为 } 0$$

所以： $PV = RT$

另解:

$$dV = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

令P为常数, 则

$$dP=0$$

$$dV = \frac{R}{P} dT \quad V = \frac{RT}{P} + C(P)$$

$$dV = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP + C'(P)dP = \frac{R}{P} dT - \left(\frac{RT}{P^2} - C'(P)\right)dP$$

$\therefore C'=0$ C是常数, 取为0

$$PV = RT$$

例2: 已知 $\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right)$, $\kappa = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)$, 求物态方程。

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dP = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT - \frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$$

$$PdV + VdP = \frac{PV}{T} dT + \frac{3aP}{T^3} dT - \frac{a}{T^2} dP$$

$$\frac{1}{T} d(PV) = \frac{PV}{T^2} dT + \frac{3aP}{T^4} dT - \frac{a}{T^3} dP$$

$$d\left(\frac{PV}{T}\right) = -d\left(\frac{aP}{T^3}\right) \rightarrow \frac{PV}{T} = b - \frac{aP}{T^3} \rightarrow PV = bT - \frac{aP}{T^2}$$

另解（小测）：

$$dV = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT - \frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$$

设T为常数, $dV = -\frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$, $\frac{dV}{V \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)} = -\frac{dP}{P}$, $\ln\left(V + \frac{a}{T^2}\right) = -\ln P + C(T)$

$$\frac{dV - \frac{2a}{T^3} dT}{V + \frac{a}{T^2}} = -\frac{dP}{P} + C'(T) dT, \quad \text{比较后有 } C'(T) \left(V + \frac{a}{T^2}\right) + \frac{2a}{T^3} = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right)$$

$$C'(T) = \frac{1}{T}, \quad C(T) = \ln T + D, \quad \ln\left(V + \frac{a}{T^2}\right) = -\ln P + \ln T + D$$

$$\ln \frac{P \left(V + \frac{a}{T^2}\right)}{T} = D \quad \rightarrow \quad PV = bT - \frac{aP}{T^2}$$

§ 1.2 功、热和热力学第一定律

(Work, Heat and the First Law of Thermodynamics)

一、过程：

过程：指热力学系统状态的变化。

系统不处于平衡态时，过程一定发生。

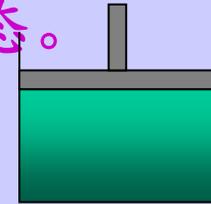
系统处于平衡态时，必须改变外界条件，过程才会发生。

闭系的作用分为热交换、功。对开系则还有物质的交换。

二、准静态过程、非准静态过程

准静态过程 (Quasi-static process) : 过程进行得足够的缓慢, 以至于在过程的每一时刻, 系统都处于平衡态。

比如: 气体膨胀做功 (气体盛在带有活塞的园筒中)



弛豫时间 τ : 气体重新恢复平衡所需的时间。如果气体体积改变 ΔV 所经历的时间大于弛豫时间 τ , 则在体积改变的过程中, 气体便有足够的恢复平衡, 这个过程就可以看作准静态过程。

无摩擦力的准静态过程: 外界的作用力可用系统的状态参量描述。

有摩擦力的准静态过程: 外界的作用力不可用系统的状态参量描述。

非准静态过程, 系统的平衡态受到破坏。

三、功的表示:

1.体变功:

外界对系统所做的功

当活塞在准静态过程中移动一个距离 dx 时,外界对流体所作的功是

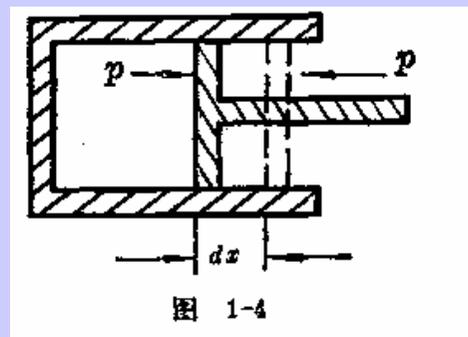
$$dW = pAdx$$

$$dV = -Adx$$

故外界对系统所作的功可以表为

$$dW = -pdV$$

系统的体积收缩时,外界对系统所作的功为正值;体积膨胀时,外界对系统所作的功为负值(实际上是系统对外界做功)。

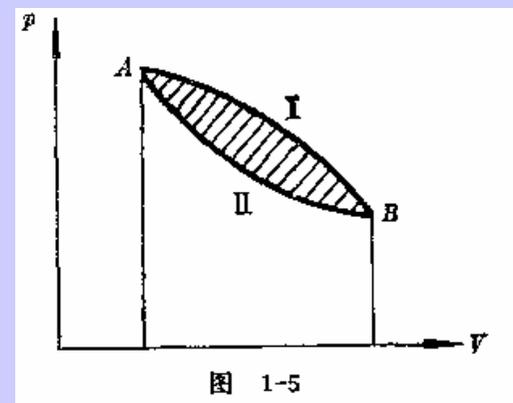


例:由变 V_A 到 V_B , 外界对系统所作的功应等于

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

图中的一点确定一组(V , p)值, 相应于简单系统的一个平衡状态。

比如: 初态 (V_A, P_A) 和终态 (V_B, P_B) 分别由A, B两点代表。



在过程中, 外界对系统所作的功与过程有关。

等体积过程: 尽管系统内部有剧烈的变化, 但是系统的体积在整个过程中保持不变, 因此外界对系统不作功。

$$W=0$$

等压过程: 外界的压力始终维持不变, 当系统在恒定的外界压力下体积由 V_A 变到 V_B 时, 外界所作的功是

$$W = -p(V_B - V_A) = -p\Delta V$$

2. 非体变功:

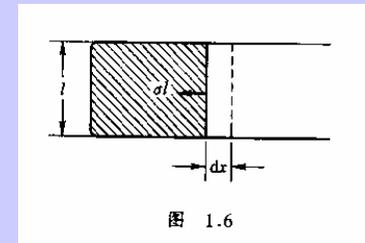
薄膜: $dW = 2l\sigma dx$ $dA = 2l dx$ $dW = \sigma dA$

电介质: $dW = V\varepsilon dP$ (体积、电强场度、电极化强度)

磁介质: $dW = VHdM$ (体积、磁场强度、磁化强度)

3. 功的一般表式:

$$dW = \sum_i Y_i dy_i \quad (\text{广义力、广义坐标})$$



四、热力学第一定律：（能量守恒与转换定律）

热力学第一定律：能量守恒定律。它指出能量可以通过某些形式（比如做功）从一种形式转换成另一种形式，但在转换过程中能量的数量保持不变。

热力学第一定律：第一类永动机是不可能造成的。

第一类永动机：不需要任何动力的，不断自动做功的机器。

热力学第一定律实际上确定了系统的一个态函数（内能）的存在。

绝热过程：一个过程，其中系统状态的变化完全是由于机械作用或电磁作用的结果，而没有受到其他影响。

系统经绝热过程(包括非静态的绝热过程)从初态变到终态，在过程中外界对系统所作的功仅取决于系统的初态和终态而与过程无关。

可以用绝热过程中外界对系统所作的功 W_S 定义一个态函数 U 在终态 B 和初态 A 之差

$$U_B - U_A = W_S$$

我们称态函数 U 为内能。

即，绝热过程中，外界在过程中对系统所作的功转化为系统的内能。内能显然是一个广延量。内能的单位与功的单位相同，也是J(焦耳)。

如果系统经历的过程不是绝热过程，在过程中外界对系统所作的功 W 自然不等于过程前后内能的变化，二者之差就是系统在过程中以热量的形式从外界吸取的能量：

$$U_B - U_A$$

$$Q = U_B - U_A - W$$

Q 为热量的定义。热量的单位也是 J 。热量还有一个常用的单位，名为 cal (卡)

$$1cal = 4.184J$$

$$U_B - U_A = W + Q$$

为热力学第一定律的数学表达式。它的意义是，系统在终态 B 和初态 A 的内能之差 $U_B - U_A$ 等于在过程中外界对系统所作的功与系统从外界吸收的热量之和。

内能是状态函数。当系统的初态A和终态B给定后，内能之差就有确定值，与系统由A到达B所经历的过程无关；而功和热量则是在过程中传送的能量，是与过程有关。

系统由状态A经历两个不同的过程I、II到达状态B，
在过程 I 传递的功 W_1 和热量 Q_1 ，
在过程中II 传递的功 W_2 和热量 Q_2 ，
一般来说，
$$W_1 \neq W_2, Q_2 \neq Q_1,$$

但
$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

系统经历一个无穷小的过程，内能的变化为 dU ，外界对系统所作的功为 dW ，系统从外界吸收热量为 dQ ，则有

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

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

δW 外界对系统做的功； δQ 系统所吸收的热量； dU 为体系内能的变化。

规定：系统吸热为正，放热为负；外界对系统做功为正，反之为负。

在有限的过程中 Q 和 W 不是态函数，相应地，在无穷小的过程中 δW 和 δQ 不是完整微分，而只是一个无穷小量。

所以我们在 dW 和 dQ 的 d 字中都加一横，以示区别。

第一定律是一个普遍规律，适用于一切形式的能量。

内能的概念还可推广到处在非平衡状态的系统。假设整个系统没有达到平衡状态，不过如果将系统分成若干个小部分，使每一部分仍然是含有大量粒子的宏观系统，而每一部分却都能保持在局部的平衡状态，则系统的每一部分分别有内能函数 U_1, U_2, \dots ，根据内能函数的广延性质，整个系统的内能是各部分内能之和。

$$U = U_1 + U_2 + \dots$$

§ 1.3 热容量和焓 (Heat Capacity and Enthalpy)

一、热容量、摩尔热容量、比热容

热容量：一个物体在某一过程中温度升高1K所吸收的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(广延量)

摩尔热容量：

$$c_m = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

比热容：

$$c' = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(单位质量的物质在某一过程的热容量称为物质在该过程的比热容。)

与过程有关，可正可负

定容热容量：

$$C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

定压热容量：

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p$$

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV$$

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

$$C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

表示在体积不变的条件下内能随温度的变化率。

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T}\right)_p$$

二、焓

定义： $H = U + PV$ （焓Enthalpy）

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

表示在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增加值。
这是态函数焓的重要特性。

§ 1.4 热力学第一定律对理想气体的应用 (Applications of the First Law of Thermodynamics to Idea Gas)

一、理想气体的内能：

1. 理想气体的定义：

(1) 内能只是温度的函数而与体积无关；

(2) 理想气体的状态方程为： $PV = nRT$

R为理想气体常数，**n**为摩尔数。

注：建立热力学第二定律后，理想气体的定义只需取第二条。

2. 焦耳定律:

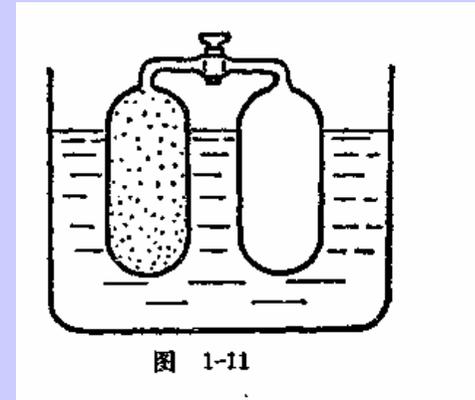
焦耳在1845年,绝热自由膨胀实验来研究气体的内能。

测量过程前后水温的变化。

焦耳得到的实验结果是水温不变。

气体是向真空膨胀的,膨胀时不受外界阻力,所以气体不对外做功, $W=0$;

水温没有变化说明气体与水(外界)没有热量交换, $Q=0$ → 在此过程中 U 不变



$U(T,V)$ 的全微分

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

$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ 叫做焦耳系数

焦耳的结果既然是温度不变

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

→ $dU = C_V dT$

气体的内能只是温度的函数，与体积无关。这个结果称为焦耳定律。

3. 证明：理想气体的热容量也只是温度的函数。

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$

对于定压热容量，利用状态方程，有：

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + nR$$

利用偏微分换元公式：

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

注意到对理想气体，第二项为零，则有：

$$C_P - C_V = nR$$

注意：理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数，只有在较小的温度范围以内者近似可以看成常数。

4. 回顾

在历史上，理想气体的状态方程是建立在三个独立的实验定律基础上的。

1661年，英国物理学家玻意耳（Robert Boyle），→玻意耳定律。

重大意义：它是人们在经典力学定律后发现的第一个物理定律。

7年后，法国物理学家马略特（E. Mariotte）也发现了同一规律。由于马略特的表述比玻意耳完整，数据也更加令人信服，所以这一定律后来又称为玻意耳-马略特定律。

另外两个气体定律比玻意耳定律在时间上要晚不少。

主要原因在于盖-吕萨克（Gay-Lussac）定律和查理（Charles）定律都涉及到温度的测量。在玻意耳时代，温度的测量是十分定性的。只有在1714年（Daniel Fahrenheit改进了水银温度计并且制定了华氏温标）后，温度的测量才可能比较准确。

查理定律发现于1787年而盖-吕萨克定律发现于1802年。

在这三个实验定律的基础上，理想气体的状态方程就建立起来了。

二、理想气体的绝热过程

热力学第一定律的数学表达式是

$$dU = dW + dQ$$

在绝热过程中,气体与外界没有热量交换,

$$dQ = 0$$

由于过程是准静态的,外界对气体所作的功为

$$dW = -pdV$$

引入表示定压热容量与定容热容量的比值 γ

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

对理想气体:

$$C_P - C_V = nR$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$dU = C_V dT$$

$$C_V dT + p dV = 0$$

理想气体物态方程 $pV = nRT$ 全式进行微分，得

$$pdV + Vdp = nRdT$$

$$pdV + Vdp = C_V (\gamma - 1) dT$$

$$Vdp + \gamma p dV = 0$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

在一般问题中,理想气体的温度在过程中变化不大,可以把 γ 看作常数。

$$pV^\gamma = C$$

理想气体在准静态绝热过程中所经历各个状态,其压力与体积 γ 次方的乘积是不变的。

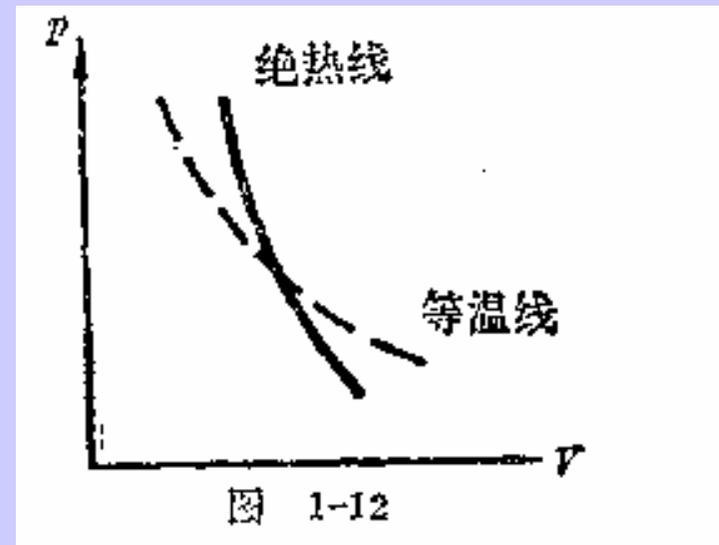
由于 $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

故与等温线相比，绝热线更陡些，

与理想气体的物态方程联立可以求得在准静绝热过程中理想气体的体积与温度及压力与温度的关系：

$$TV^{\gamma-1} = C$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = C$$



γ 的测量

在历史上，拉普拉斯（Laplace）首先提出可以用测量声速的方法来测量 γ 的值。按照声速的牛顿（Newton）公式：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s$$

拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行得很快，所以可以认为是绝热的。所以上面的偏导数应该在绝热的情形下来计算。

比体积 $v = \frac{1}{\rho}$ （单位质量的体积）， S 代表绝热过程 ρ 代表密度

$$c_s^2 = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \quad \frac{dP}{P} + \frac{r}{v} dv = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -\frac{rP}{v} \quad \Rightarrow \quad c_s^2 = rPv = r \frac{P}{\rho}$$

因此，测量声速就可以知道 γ 的数值

三、理想气体多方过程

$$PV^n = C \quad \mathbf{n} \text{ 为多方指数}$$

$$\text{理想气体: } dQ = C_v dT + PdV$$

多方过程热容量:

$$C_n = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_n = C_v + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n$$

$$\because PV = RT \quad \therefore TV^{n-1} = C'_1$$

$$V^{n-1} + (n-1)TV^{n-2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = -\frac{1}{n-1} \frac{V}{T}$$

$$\therefore C_n = C_V - \frac{R}{n-1} = C_V - \frac{C_P - C_V}{n-1} = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}$$

$$n = \begin{cases} 1 \\ \gamma \\ 0 \\ \infty \end{cases}$$

$$C_n = \begin{cases} \infty & \text{等温过程} \\ 0 & \text{绝热过程} \\ C_P & \text{等压过程} \\ C_V & \text{等容过程} \end{cases}$$

五、理想气体的卡诺循环 (The Carnot Cycle of an Idea Gas)

历史回顾：卡诺循环由著名的法国物理学家N.L. Sadi Carnot在1824年提出。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很低。如何提高蒸汽机的效率为当时时髦的行当。为热力学第二定律的建立起到了关键作用。

概念：

- 1.循环过程（简称循环）：如果一系统由某个状态出发，经过任意一系列过程，最后回到原来的状态，这样的过程称为循环过程。系统经历一个循环后，其内能不变。
- 2.正/负循环：在P-V图上，准静态循环过程是一条闭合曲线。如果循环沿顺时针方向进行，称为正循环。如果循环沿逆时针方向进行，称为逆循环。
- 3.热机：利用工作物质的正循环，不断地把热量转变为功的机器。
- 4.致冷机：利用工作物质的逆循环，不断地从低温热源吸取热量，传递给高温热源的机器。

卡诺循环：过程由两个等温过程和两个绝热过程组成。

设有 1mol 的理想气体,进行准静态的等温过程。

在等温过程中，理想气体的压力与体积的乘积是一个恒量： $pV=RT$ 体积由 V_A 变到 V_B 时,外界所作的功是

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

根据焦耳定律： $\Delta U = 0$

由第一定律知，气体在过程中从热源吸收的热量 Q 为：

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

在等温膨胀过程中，理想气体从外界吸收热量,这热量全部转化为气体对外所作的功;在等温压缩过程中，外界对气体做功，这功通过气体转化为热量而放出。

设有1mol的理想气体,进行准静态的绝热过程。

准静态绝热过程中理想气体的压力和体积满足以下关系：

$$pV^\gamma = C$$

当理想气体在这过程中体积由 V_A 变到 V_B 时,外界所作的功是

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right)$$

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma = C$$

$$W = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma-1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_V (T_B - T_A)$$

终态B和初态A的内能之差

在绝热膨胀过程中,外界对气体所作的功为负值,实际上是气体对外界做功,这功是由气体在过程中减少的内能转化而来的。气体的内能既然减少,其温度就下降。

理想气体的卡诺循环:

考虑1mol理想气体,进行下列四个准静态过程:

(一)等温膨胀过程

气体与温度为 T_1 的高温热源保持热接触, 状态 **I**(p_1, V_1, T_1) 等温膨胀到 **II**(p_2, V_2, T_1)。

在这过程中气体吸收的热量为 $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

(二)绝热膨胀过程

II(p_2, V_2, T_1) 绝热膨胀而达状态 **III**(p_3, V_3, T_2)。

在这过程中气体吸收的热量为零。

(三)等温压缩过程

气体与温度 T_2 为的低温热源保持热接触, 由状态 **III**(p_3, V_3, T_2) 等温压缩而达状态 **IV**(p_4, V_4, T_2)。在这过程中气体放出的热量为

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

(四)绝热压缩过程

气体由状态 **IV**(p_4, V_4, T_2) 绝热压缩而达状态 **I**(p_1, V_1, T_1)。在这过程中气体吸收的热量为零。

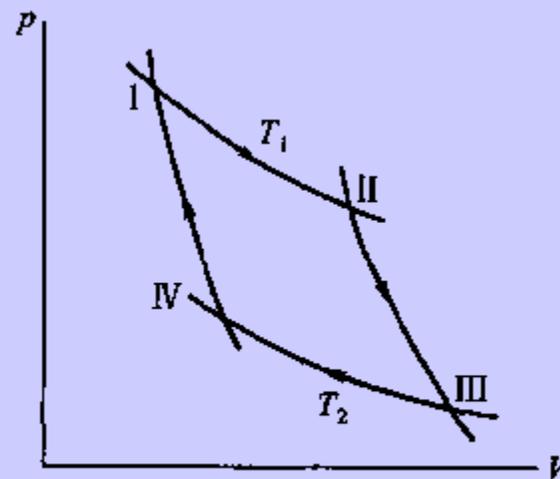


图 1.13

内能作为状态函数变化为零。由第一定律知道,在整个循环中气体对外所作的净功 W 应等于气体在循环中所吸收的净热量 $Q_1 - Q_2$ 。

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

因为过程(二)和过程(四)是准静态过程

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$
$$\longrightarrow \quad W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

在整个循环中,气体从高温热源吸取了的热量 Q_1 ,对外作了 W 的功,故热功转化的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} / RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1$$

气体只把它从高温热源所吸取的热量的一部分转化为机械功,其余的热量在低温热源放出去了。

如果整个循环反向进行，依次经I、IV、III、II而回到状态I，则由准静态过程逆过程的性质可知，在逆循环中外界对系统做功 $W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$

气体在低温热源 T_2 吸热 $Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ，在高温热源 T_1 放热 $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

这个逆循环是理想致冷机的工作循环，其作用是把热量从低温物体送到高温物体去。可以看出，在逆卡诺循环中，气体在把它从低温热源所吸取的热量送到高温热源的同时，把外界对它所作的功也转化为热量送到高温热源去了。如果从低温热源吸取一定的热量 Q_2 ，所需外界的功愈小，

致冷机的性能就愈好。我们可以定义致冷机的工作系统

η' 为从低温热源吸取的热量 Q_2 除以外界所作的功 W ：

$$\eta' = \frac{Q_2}{W}$$

同理有：

$$\eta' = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad ， \quad \text{工作系统也只取决于两个温度。}$$

§ 1.5 热力学第二定律和熵

一、热力学第二定律

热力学第一定律指出各种形式的能量在相互转化的过程中必须满足能量守恒关系，对于过程进行的方向并没有给出任何限制。

凡是与热现象有关的实际过程都具有方向性。

热力学第二定律所要解决的就是与热现象有关的过程进行方向问题。它是独立于热力学第一定律的另一个基本规律。

热力学第二定律的表述：

克氏说法：1850年，克劳修斯（Clausius）

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。

开氏说法：1851年，开尔文（Kelvin）

不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

第二类永动机：能够从单一热源吸热，使之完全变成有用的功而不产生其它影响的机器。

热力学第二定律的开氏说法也可表述为：第二类永动机是不可能造成的。

不可逆过程：如果一个过程发生后,不论用任何曲折复杂的方法都不可能使它产生的后果完全消除而使一切恢复原状。

可逆过程：如果一个过程发生后，它所产生的后果可以完全消除而令一切恢复原状。

热力学第二定律指出：

第一，摩擦生热和热传导的逆过程不可能发生,这就说明摩擦生热和热传导等过程是具有方向性的；

第二,这些过程一经发生,就在自然界留下它的后果，无论用怎样曲折复杂的方法，都不可能将它的后果完全消除，使一切恢复原状。

第二定律的实质：一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的，从而指出这些过程自发进行的方向。过程一经发生，所产生的后果就不能完全消除。

一个过程是否可逆实际上是由初态和终态的相互关系决定的。有可能通过数学分析找致一个态函数（熵），由这个函数在初态与终态的数值来判断过程的性质和方向。

热力学第二定律的两个说法是等效的。

先证明，如果克氏说法不成立，则开氏说法也不能成立。

一个卡诺循环，工作物质从温度为 T_1 的高温热源吸取热量 Q_1 ，在温度为 T_2 的低温热源放出热量，对外做功 $W = Q_1 - Q_2$ 。

克氏说法不成立，可以将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源送到温度为 T_1 的高温热源 Q 而不产生其它变化，则全部过程的最终效果是从温度为 T_1 的热源吸取的热量 $Q_1 - Q_2$ ，将之全部变成有用的功。这样开氏说法也就不成立。

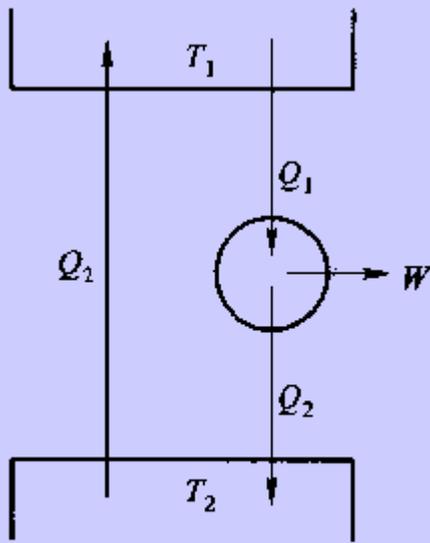


图 1.14

反之，如果开氏说法不成立，则克氏说法也不能成立。

开氏说法不成立，一个热机能够从温度为 T_1 的热源吸取热量 Q_1 使之全部转化为有用的功 $W = Q_1$ 。我们就可以利用这 W 来带动一个致冷机，则整个过程的最终效果是将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源传到温度为 T_1 的高温热源而未引起其它变化。这样克氏说法也就不成立。

热力学第二定律和热力学第一定律一样，是实践经验的总结，它的正确性是由它的一切推论都为实践所证实而得到肯定的。

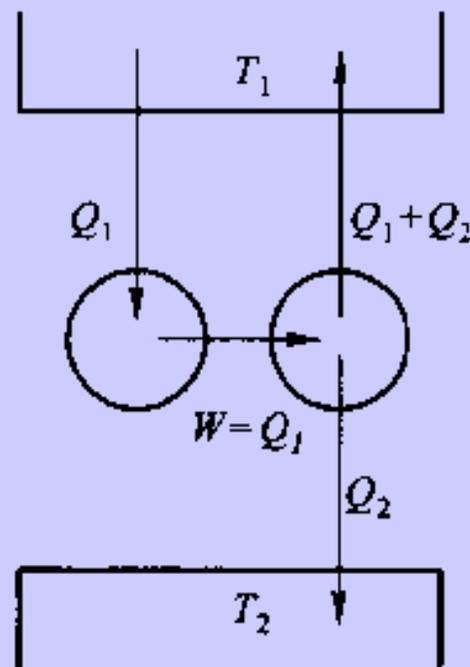


图 1.15

二、卡诺定理和绝对热力学温标

1、卡诺定理

卡诺定理：所有工作于两个一定的温度之间的热机,以可逆机的效率为最大。

设有两个热机A和B。它们的工作物质在各自的循环过程中,分别从高温热源吸取热量 Q_1 和 Q'_1 , 在低温热源放出热量 Q_2 和 Q'_2 , 对外做功 W 和 W' 。

效率分别为:

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1}, \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$$

假设A为可逆机, 要证明

$$\eta_A \geq \eta_B$$

如果 $Q_1 = Q'_1$

假设: $\eta_A < \eta_B$ 则由

$$Q_1 = Q'_1 \text{ 知 } W' > W$$

A既然是可逆机, W' 又比 W 大, 我们就可以利用B所作的功的一部分(这部分等于 W)推动A反向进行。

A将接受外界的功, 从低温热源吸取热量 Q_2 , 在高温热源放出热量 Q_1 。

在两个热机的联合循环终了时, 两机的工作物质都恢复原状, 高温热源也没有变化, 但对外界作了的功

$$W' - W$$

这功显然是由低温热源放出的热量转化而来的。

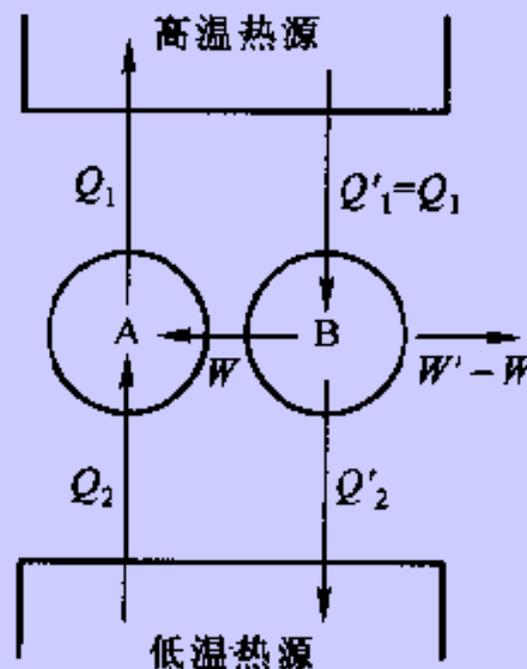


图 1.16

两个热机的联合循环终结时，所产生的唯一后果就是从单一热源(低温热源)吸取热量而完全变成有用的功了。这是与热力学第二定律的开氏说法相违背的。

因此 $\eta_A \geq \eta_B$

从卡诺定理可以得到以下推论:所有工作于两个一定的温度之间的可逆热机，其效率相等。

因为都为可逆热机，则同时满足：

$$\eta_A \geq \eta_B \quad \eta_A \leq \eta_B$$

$$\therefore \eta_A = \eta_B$$

2、热力学温标

根据卡诺定理的推论，工作于两个一定的温度之间的可逆热机，其效率相等。

因此，可逆卡诺热机的效率只可能与两个热源的温度有关与工作物质的性质无关。以 Q_1 表示可逆热机从高温热源吸取的热量，表示在低温热源放出的热量，则热机的效率为：

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

$\frac{Q_2}{Q_1}$ 只取决于两个温度。令 $\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2)$

是用某种温标计量的高温热源和低温热源的温度。

设另有一可逆卡诺热机，工作于温度为 θ_3 和 θ_1

从热源 θ_3 吸取热量 Q_3 ，在热源 θ_1 放出热量 Q_1 。

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \quad \text{两者结合} \rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2)$$

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

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

这就是说函数 $F(\theta_1, \theta_2)$ 必可表为下述形式

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

f 函数形式与温标的选择有关。

现在选择一种温标(以 T^* 表示用这温标计量的温度), 使 $f(T^*) \propto T^*$

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

两个温度的比值通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义，由于比值 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 与工作物质的特性无关，所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性，是一种绝对温标,称为热力学温标。规定水的三相点的温度为**273.16K**

根据热力学温标可以建立绝对零度的概念。由上式可知，当可逆热机工作于两个一定的温度之间时,低温热源的温度愈低,传给它的热量就愈少。绝对零度是一个极限温度,当低温热源的温度趋于这个极限温度时，传给低温热源的热量趋于零。

对于以理想气体为工作物质的可逆卡诺热机，有

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{与} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*} \quad \text{相同}$$

都规定水的三相点的温度为**273.16K**，因而两个温标是一致的。可逆卡诺热机的效率为：

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

三、克劳修斯不等式和熵

1、克劳修斯不等式

根据卡诺定理，工作于两个温度之间的任何一个热机的效率不能大于工作于同样两个温度之间的可逆热机。

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

式中 Q_1 、 Q_2 都是正的，所以有

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

Q_1 是从热源 T_1 吸取的热量， Q_2 是在热源 T_2 放出的热量。如果把 Q_2 也定义为在热源 T_2 吸取的热量，有

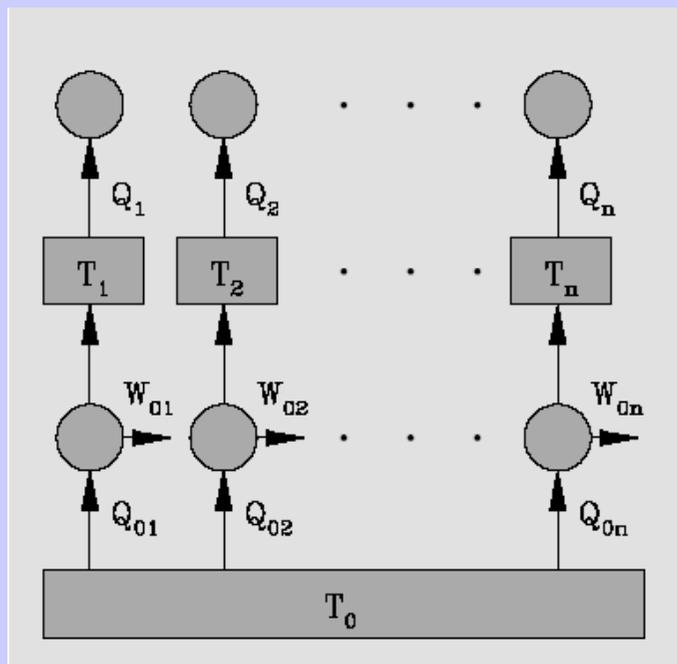
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{为克劳修斯不等式}$$

可以将克劳修斯不等式推广到有n个热源的情形。

设一个系统在循环过程中与温度为 T_1, T_2, \dots, T_n 的n个热源接触, 从这n个热源分别吸取 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 的热量, 有

$$Q_1, Q_2, \dots, Q_n$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



证明: 引入热源 T_0

$$Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

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

若 Q_0 为正, 则违背第二定律, 因而有

$$Q_0 \leq 0 \longrightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

若循环过程可逆，则反向运行时，吸热为 $-Q_0$

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

$$\longrightarrow \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

对于一个更普遍的循环过程，有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

积分号上的圆圈表示对整个循环过程求积分， dQ 是系统从温度为 T 的热源所吸取的热量。等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

2、态函数：熵

由上面讨论，对于可逆过程，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

式中 dQ 为系统从温度为 T 的热源所吸取的热量。

在可逆过程中，系统的温度和与之交换热量的热源的温度必须相等，式中的 T 也就是系统的温度。

设系统从初态 A 经可逆过程 R 到达终态 B 以后，又经可逆过程 R' 回到初态上，构成一个循环过程，如图 I. 17 所示。

有

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{R'}}{T} = 0 \quad \int_A^B \frac{dQ_R}{T} = -\int_B^A \frac{dQ_{R'}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{R'}}{T}$$

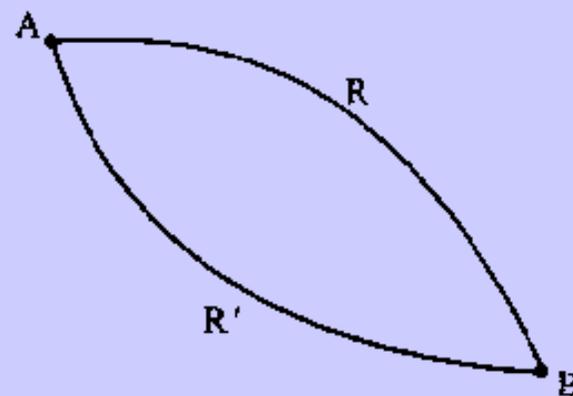


图 1.17

积分 $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 与可逆过程的路径无关!

克劳修斯 引进态函数熵。定义:

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

其中A、B是系统的两个平衡态，积分沿由A态到B态的任意可逆过程进行。由于系统在一个过程中吸收的热量与系统的质量成正比，熵函数是一个广延量。熵的单位是(焦•开⁻¹)。

注意，仅对于可逆过程，积分 $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 的值与路径无关!

取微分形式

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

无穷小的可逆过程中，熵变 dS 与 T ,所吸收的热量的关系。注意 S 是状态函数,相应地 dS 是完整微分。

根据热力学第一定律, $dU = dQ + dW$
在可逆过程中如果只有体积变化功 $dW = -pdV$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$dU = TdS - pdV$$

热力学的基本
微分方程。

在可逆过程中, 外界对系统所作的功是

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

因此热力学基本微分方程的一般形式为

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

最后对于处在非平衡状态的系统, 我们可以根据熵的广延性质将整个系统的熵定义为处在局部平衡的各小部分的熵之和:

$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

3、理想气体的熵

对于理想气体 $dU = C_V dT, pV = nRT$ $dU = TdS - pdV$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V}$$

积分得 $S = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + S_0$

这是以 T, V 为状态参量时理想气体的熵的表式。

将 $pV = nRT$ 取对数微分, 得 $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$

$$C_P - C_V = nR$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - nR \frac{dp}{p}$$

积分得 $S = \int \frac{C_P}{T} dT - nR \ln p + S_0$

T, P 为状态参量时理想气体的熵的表式。

如果在所讨论的问题中温度的变化范围不大，我们可以将理想气体的热容量看作常数。

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + S_0$$

例：设有一理想气体，在初始状态下温度为 T ，体积为 V_A 。经准静态等温过程体积膨胀为 V_B 。求过程前后的熵变。

解：气体在初态 (T, V_A) 的熵为：

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

在终态 (T, V_B) 的熵为：

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

过程前后的熵变为

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{由于} \frac{V_B}{V_A} > 1, S_B - S_A > 0$$

四、熵增加原理

熵增加原理:系统经绝热过程由初态变到终态,它的熵永不减少,熵在可逆绝热过程中不变,在不可逆绝热过程后增加。

熵增加原理是热力学第二定律的数学表述。

这里说的初态和终态可以是平衡状态,也可以是非平衡状态。

设系统经某一过程由初态A变到终态B.现在令系统经过一个设想的可逆过程由状态B回到状态A.可逆过程从理论上说是一定存在的。

这个设想的可逆过程与系统原来经历的过程合起来构成一个循环过程。根据克劳修斯不等式,有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_i}{T} \leq 0$$

由熵的定义知

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

在初态和终态不是平衡态的情形下。

将系统分为 n 个小部分($k=1, 2, \dots, n$)。当系统由初态A经一个过程变到终态B后,我们令每一部分分别经可逆过程由终态 B_k 回到初态 A_k 。由克劳修斯不等式, 得

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \sum_{k=1}^n \int_{B_k}^{A_k} \frac{dQ_r}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ_r}{T} = S_{B_k} - S_{A_k} \quad (k=1, 2, \dots, n)$$

所以有

$$\sum_{k=1}^n S_{B_k} - \sum_{k=1}^n S_{A_k} > \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

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

所以有

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

对于无穷小的过程，则有

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

给出热力学第二定律对过程的限制，违反—上述不等式的过程是不可能实现的这是热力学第二定律的数学表述。

如果系统原来经历的过程是绝热，则：

$$S_B - S_A \geq 0$$

经绝热过程后系统的熵永不减少。等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

因此经可逆绝热过程后熵不变,经不可逆绝热过程后熵增加。而且如果系统经绝热过程后熵不变，这个绝热过程是可逆的,如果经绝热过程后熵增加，这个绝热过程是不可逆的。

孤立系与其它物体完全隔绝，孤立系中所发生的过程必然是绝热过程。由此可知，孤立系的熵永不减少。孤立系中所发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行的。

从统计的观点看,熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度。这就是说，孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行的。关于熵函数的统计意义将在统计物理部分详细讲述。

有人曾把熵增加原理不正确地外推应用于整个宇宙而得到宇宙“热寂”的荒谬结论。他们认为，整个宇宙是一个孤立系。根据熵增加原理，宇宙的熵永不减少。宇宙中发生的任何不可逆过程都使宇宙的熵增加，将来总有一天，宇宙的熵达到极大值，于是整个宇宙就达到平衡状态，即所谓宇宙“热寂”状态。要使宇宙从平衡状态重新活动起来，只有靠外力的推动才行。这就为上帝创造世界提供了所谓“科学根据”。

热寂论的荒谬,在于把整个宇宙当作热力学中所讨论的孤立系统。热力学的定律是建立在有限的空间和时间所观察到的现象的基础上的。热力学中所讨论的孤立系并不是完全没有外界的东西,而是一种理想的、把外界影响消去了的物质系统。这和无所不包,完全没有外界存在的整个宇宙在本质上是不同的。它们不仅在数量上有巨大的差异,而且在性质上有根本的不同。因此把热力学定律外推应用于整个宇宙是没有根据的。

五、熵函数的性质：

1. 熵是状态的单值函数。

2. 熵是广延量。

3. 对绝热过程： $dS_{\text{可}} = 0$ ， $dS_{\text{不可}} > 0$

4. 不绝热的可逆过程 $dS = \frac{dQ}{T}$

可逆等温过程： $T\Delta S = Q$ （常用于计算热量）

不绝热的不可逆过程 $dS > \frac{dQ}{T}$

5. 熵增加标志着可用能的损失。

6. 熵是混乱度的量度。

六、熵变的计算

不可逆因素：摩擦、温差传热。

可逆过程进行的条件：内部可逆 + 外部可逆

(1) 单纯的、无机械能耗散的机械过程是可逆的

(2) 无摩擦、无耗散(漏气、散热或电磁损耗等)的准静态过程是可逆的。

例如：

1. 一个理想的单摆，在没有空气阻力和其他摩擦力作用时，它的摆动过程是可逆的。
2. 理想气体的等温膨胀

可逆过程熵变的计算：

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

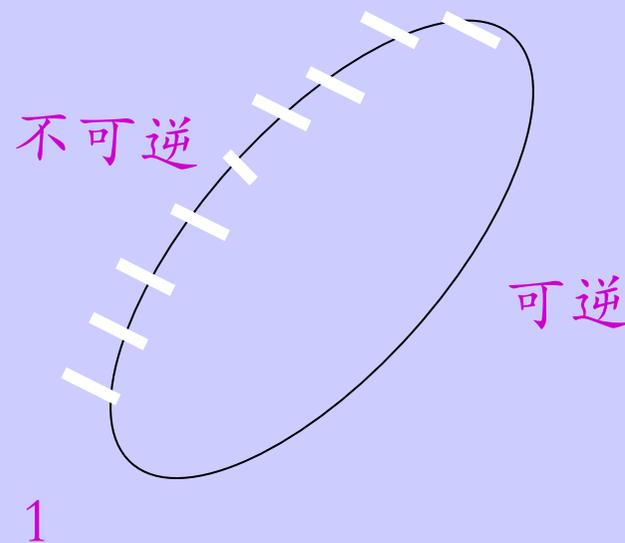
不可逆过程熵变的计算:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{此处的} T \text{为热源的温度})$$

2

由于熵是状态的函数，所以可以引入一个可逆过程来计算相应的不可逆过程的熵变。

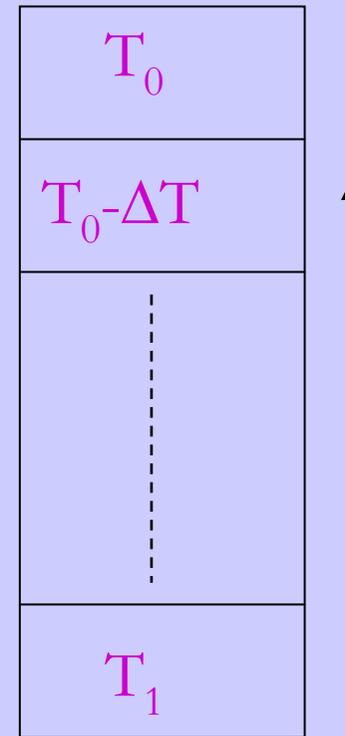
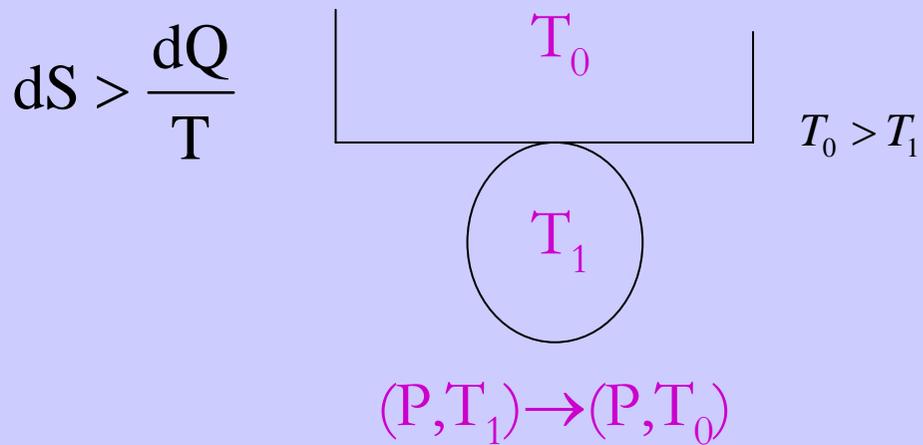
一个不可逆的绝热过程，不可能通过一个可逆的绝热过程来恢复其原来状态，但可通过一个或几个不同的可逆过程回到其原来状态。



比如：理想气体自由膨胀:可通过一个等温压缩的可逆过程来达回到其原来的状态。

理想气体绝热自由膨胀:用一个可逆等温膨胀过程来替代，以便计算其熵变。

例：一个系统从热源吸热为不可逆过程



$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_0}{T_1}$$

举例：

例1：热量 Q 从高温热源 T_1 传到低温热源 T_2 ，求熵变。

设想高温热源 T_1 将热量 Q 传给另一个温度为 T_1 的热源。在温度相同的物体之间传递热量，过程是可逆的。由熵函数的定义知高温热源的熵变为

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

设想低温热源 T_2 从另一温度为 T_2 的热源吸取了热量 Q 。这个过程也是可逆的。由熵函数的定义得到低温热源的熵变为

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

在所设想的可逆过程前后，两个热源的熵变为：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

例2：将质量相同而温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压下绝热地混合，求熵变。

解：总的熵变等于两杯水的熵变之和。水在等压下绝热地混合是一个不可逆过程。为求出两杯水的熵变，可以设想这样的可逆过程。令两杯水在可逆等压过程中温度分别由 T_1 和 T_2 变为 $\frac{T_1+T_2}{2}$ 。
根据热力学基本方程

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

在等压过程中，故

$$dH = dU + pdV, \quad dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

这样，两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

总的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_P \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时, $(T_1 - T_2)^2 > 0$ 。由此可以证明 $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$

$$\Delta S > 0$$

说明两杯水等压绝热混合是一个不可逆过程。

例3: 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)

设终态时两个物体具有相同的温度 T_f , 其数值与两个物体所经过的过程有关。

将两个物体与循环看成一个系统, 则 $dQ = 0$

两个物体对外输出的功为:

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

两个物体所构成的体系的总熵变:

单独看每个物体, 因体积不变, 有 $dQ = dU = C_V dT$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_V dT}{T} = C_V \log \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

根据熵增加原理 $\Delta S \geq 0$, 有 $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$

并且等号只有当过程为可逆过程时才成立, 所以体系所能输出的最大功为可逆过程中的功, 最终温度为 $\sqrt{T_1 T_2}$

$$W_{\max} = C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

§ 1.6 自由能与吉布斯函数

一、自由能与最大功原理

- 热力学第二定律的数学表述，指出对于绝热过程可以利用熵判断系统中可能发生的变化。
- 对等温约束下的系统是否存在类似的态函数？

在等温下由状态A到状态B熵变满足

$$S_B - S_A \geq \frac{Q}{T}$$

等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程

$$U_B - U_A = Q + W \quad \longrightarrow \quad S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

定义：态函数自由能

F :

$$F = U - TS$$

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T} \quad F = U - TS$$

$$U_A - TS_A - (U_B - TS_B) \geq -W$$



$$F_A - F_B \geq -W$$

最大功原理

在等温过程中，系统对外界所作的功 $-W$ 不大于其自由能的减少。
或系统自由能的减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功。

- 假如只有体积变化功，则当体积不变时，

$$W=0 \quad \longrightarrow \quad \Delta F \leq 0$$

等温等容过程中，系统的自由能永不增加。

在等温等容过程中，系统中发生的不可逆过程总是朝自由能减少的方向进行的。

说明：

对简单系统，TV确定后，系统处在平衡态，不再发生变化。

对多元系TV确定后，其状态仍可能发生变化。

利用自由能，还可以考虑非平衡的问题。

二、吉布斯函数

- 对约束条件为等温等压的情况：
- 等压过程中外界对系统所作的体积变化功为：

$$W = -p(V_B - V_A)$$

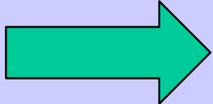
- 若除体积功外，还有其它形式的功 W_1 ，则在过程中外界对系统作的总功为：

$$W = -p(V_B - V_A) + W_1$$

$$S_B - S_A = \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T}$$

- 定义态函数：吉布斯函数 G

- $G=U-TS+pV$


$$G_A - G_B \geq -W_1$$

在等温等压过程中，除体积变化功外，系统对外所作的功不大于吉布斯函数的减少。

或吉布斯函数的减少是在等温等压过程中，除体积变化功外从系统所能获得的最大功。

若没有其它的功 $W_1=0$


$$G_B - G_A \leq 0$$

经等温等压过程后吉布斯函数永不增加。

在等温等压条件下，系统发生的不可逆过程，总是朝吉布斯函数减少的方向进行的。

作业:

习题: 1.2 1.4 1.13 1.14 1.16
 1.21 1.23 1.25 1.27