

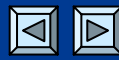
热力学与统计物理学

主参考书：汪志诚《热力学·统计物理》第三版

青岛科技大学数理学院物理系

推荐参考书：

- 1、《热力学与统计物理学》，龚昌德编著，高等教育出版社，1982年
- 2、《热力学与统计物理》，谢名春编著，电子科技大学出版社，1999年7月
- 3、《统计物理学》，苏汝铨编著，复旦大学出版社 1990年
- 4、《热力学与统计物理》，马本堃等编著，高等教育出版社，1995年2月
- 5、《热力学·统计物理（第三版）学习辅导书》，汪志诚编，高等教育出版社，2004年11月



- 6、《热力学简程》，王竹溪编著，高等教育出版社，1964年
- 7、《统计物理学》，王竹溪编著，高等教育出版社，1965年
- 8、《统计物理现代教程》（中译本），L.E.雷克编著，北京大学出版社，1983年
- 9、Heat and Thermodynamics, Iemansky, M. W. and Dittman R. H., McGraw-Hill Book Company, 1981, sixth edition
- 10、《Fundamantals of Statistical and Thermal Physics》，Reif, F., McGraw-Hill Book Company, 1965



导 言

一.热力学与统计物理学的研究任务是什么？

研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响。

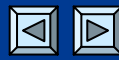
二.热力学与统计物理学的研究方法有什么特点？

热力学与统计物理学

热力学（热运动的宏观理论）

统计物理学（热运动的微观理论）

热力学不考虑物质的微观结构，而是从实验总结的定律出发经过严密的逻辑推理得到物体宏观热性质间的联系，从而揭示热现象的有关规律。



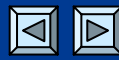
统计物理从宏观物质系统是由大量微观粒子所构成这一事实出发，认为热现象是微观粒子热运动的宏观表现，而实际观测到的宏观热力学量则是相应微观力学量的统计平均值。

两种研究方法存在着各自的优缺点，在实际研究中，需要互为补充，相辅相成。

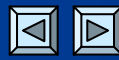
三.本课程的特点和要求

作为**宏观理论与微观理论**的结合，热力学与统计物理学是一个比较好的例子。其中统计物理的部分与当代物理学前沿的很多内容结合较紧。

学习中要把握好物理模型的构建，以及概念之间的相互关系，重点领会其中的物理思想和物理方法。



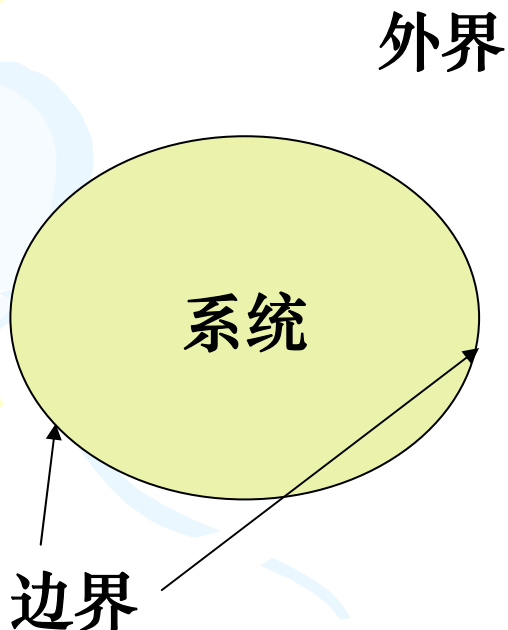
第一章 热力学的基本规律



§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

一、系统、状态、平衡状态

1. 系统与外界（环境）



我们关注系统的各种性质，给予尽可能精确的描述。而对外界只给出概括性描述。

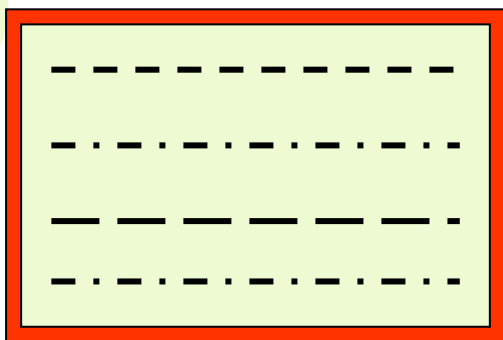
系统与外界之间可能交换能量或物质（粒子）。根据不同的交换，区分系统为

有无能量交换	有无物质交换	系统种类
无	无	孤立系
有	无	闭系
有	有	开系



例

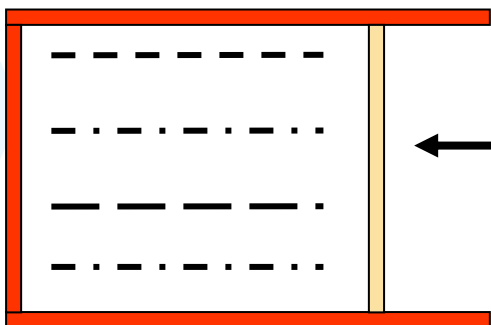
气体系统



$$\begin{aligned} Q &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned}$$

孤立系统：

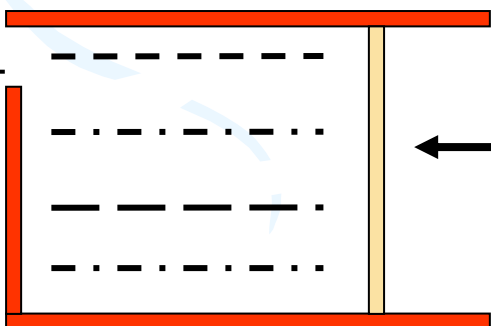
粒子数 N 不变、
能量 E 不变。



$$\begin{aligned} Q &\neq 0 \\ W &\neq 0 \end{aligned}$$

封闭系统：

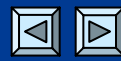
粒子数 N 不变、
能量 E 可变。



$$\begin{aligned} Q &\neq 0 \\ W &\neq 0 \end{aligned}$$

开放系统：

粒子数 N 可变、
能量 E 可变。



2. 系统的状态

力学、电磁学和热力学性质由连续的物理量描述： $\vec{r}, t$ 是坐标和时间，则系统的任意物理量可写作 $T(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$ 等。

3. 平衡状态

实验事实：孤立系统经过很长时间以后，达到一种状态，系统的性质不随时间变化，这种状态称为热力学平衡态。

二、状态参量

1. 定义

系统处于平衡状态，它的所有宏观物理量具有确定值。其中只有确定数目的几个是相互独立的。其余的宏观物理量可以表示为这几个独立量的函数，叫热力学量。这几个独立的宏观物理量就是状态参量。



独立参量的个数随具体系统而定。简单系统只有 p, V 两个状态参量。

理想气体： p, V, T 都是可以直接测量的，但其中的两个为 $\dots$ 。

肥皂泡表面： A (面积), σ (表面张力), T 中任选两个。

电介质： $\mathcal{E}$ (电场强度), $\mathcal{P}$ (电极化强度), T 等中两个。

2. 分类

几何参量： 容积、面积、长度

力学参量： 压强、表面张力、应力

化学参量： 质量、摩尔数

电磁参量： 电场强度、极化强度、磁场强度、磁化强度



3. 热力学单位（国际单位制）

压强：帕斯卡：

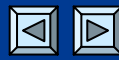
$$1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$$

标准大气压

$$1p_n = 101325\text{Pa} \approx 10^5 \text{Pa}$$

能量：焦耳

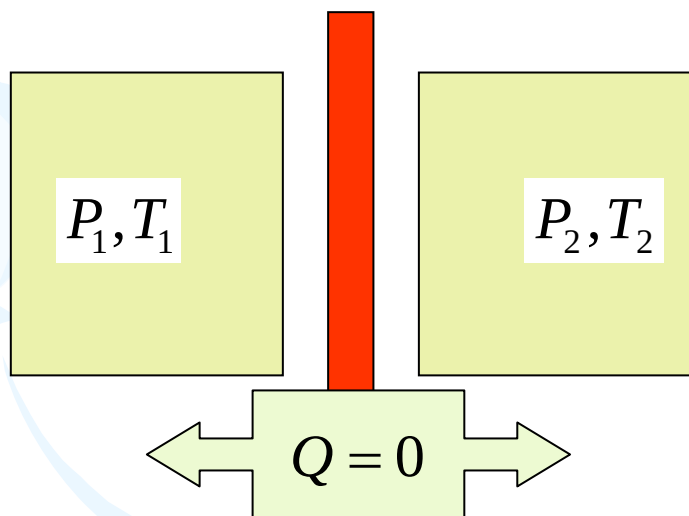
$$1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m}$$



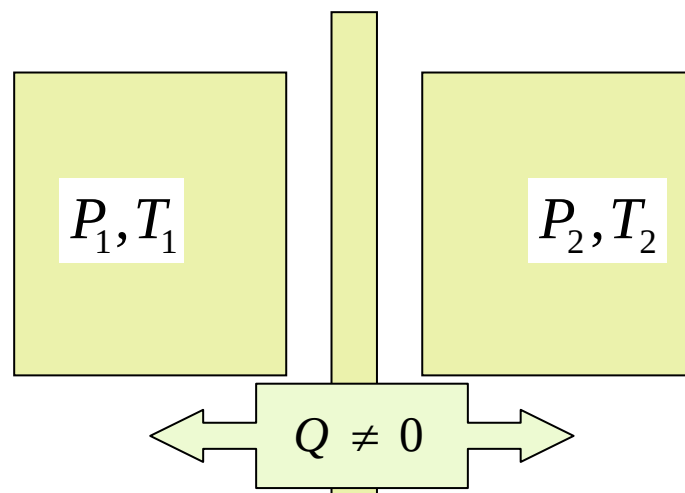
§ 1.2 热平衡定律（热力学第 0 定律）和温度

一、热平衡的可传递性及热平衡定律

1. 绝热与透热

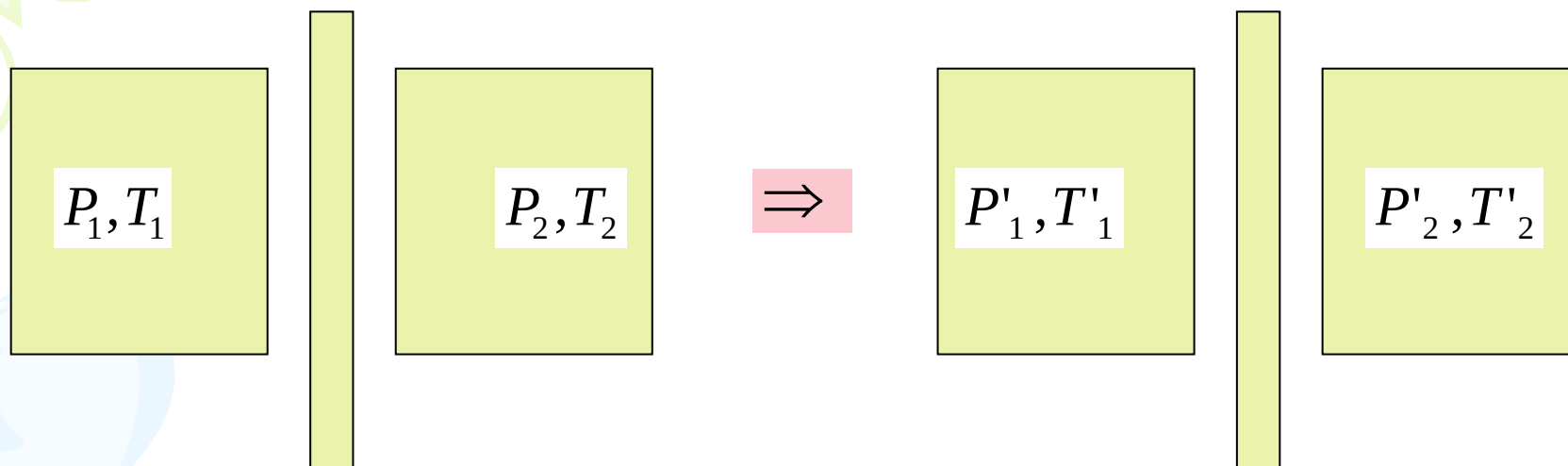


绝热： 无热交换



透热： 可热交换

2. 透热导致热平衡

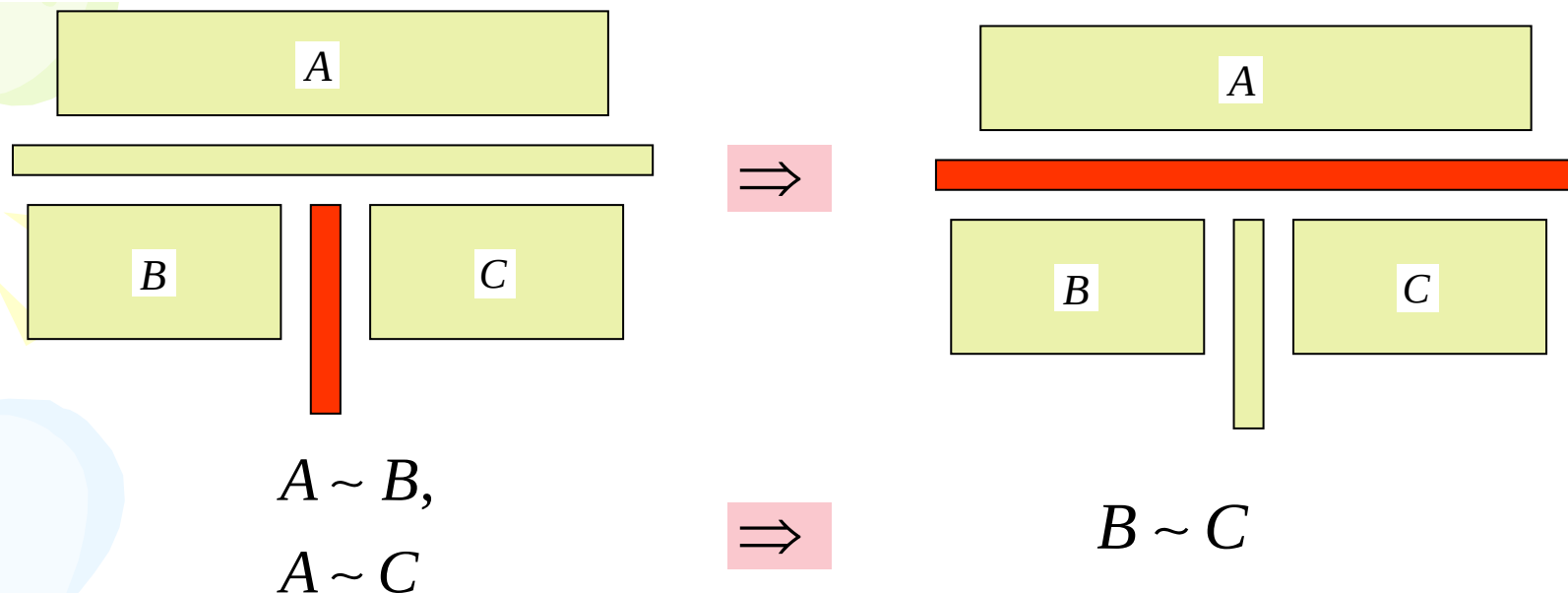


热平衡:

$$T'_1 = T'_2$$



3. 热平衡的可传递性



如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，他们彼此也必处在热平衡。称为热平衡定律或热力学第 0 定律。

二、温度

1. 温度的引入

三个相互独立的均匀系统的6个状态参量：

$$\begin{matrix} P_A, V_A \\ P_B, V_B \end{matrix} \quad P_C, V_C$$

a. $A \sim B$, 在四个独立的 p_A, V_A p_B, V_B 之中加一个约束条件, 即它们之间产生一个函数关系

$$f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$$

解之得

$$p_A = F_{AB}(V_A, p_B, V_B)$$

b. 同理 $A \sim C$ 产生一个函数关系 $f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0$

解之得

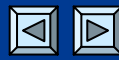
$$p_A = F_{AC}(V_A, p_C, V_C)$$

合起来得 $F_{AB}(V_A, p_B, V_B) = F_{AC}(V_A, p_C, V_C)$

c. $B \sim C$ 产生函数关系 $f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$

它与上式应同时成立, 故 V_A 是不必要的, 因此

$$g_B(p_B, V_B) = g_C(p_C, V_C)$$



关系式 $g_B(p_B, V_B) = g_C(p_C, V_C)$ 的每一边都表示一个热力学函数。

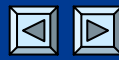
此式表明，两个系统**热平衡**时，存在一个**互相相等**的热力学量。这个热力学量称作**温度**。温度表示物体的冷热程度。

二、温度计

1. 用建立热平衡的方法测量温度。
2. 利用几何量或物理量的变化，指示温度的变化。
3. 选择适当的测温物质标定温度。理想气体温标、热力学温标。

定容气体温度计
$$T_V = \frac{p}{p_t} \times 273.16$$

其中，规定纯水的三相点温度为273.16， p_t 为气体在三相点的压强。



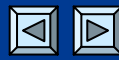
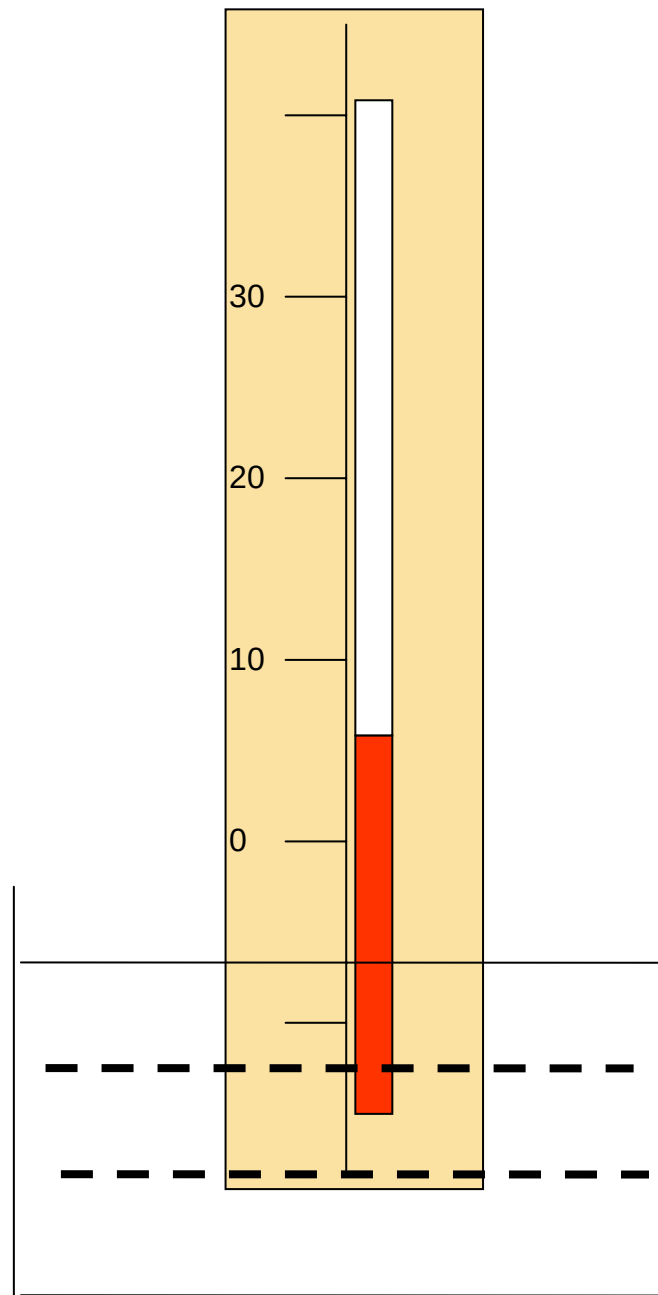
理想气体温度计

$$T = 273.16\text{K} \times \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_t} \right)$$

水银温度计

1. 建立温度计与被测系统的热平衡。
2. 选择水银柱长随温度变化指示温度。
3. 用水在1个标准大气压下的冰点作摄氏零度。沸点为100度。确定温标。

$$t = T - 273.15$$



§ 1.3 物态方程

一、物态方程

均匀系统有各种可以直接测量的热力学量，如压强、容积和温度。其中只有两个可以取作状态参量，其它热力学量是它们的函数。计函数关系为

$$f(p, V, T) = 0$$

它是可以直接测量的热力学量之间的关系，叫状态方程。

体胀系数

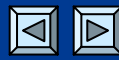
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

表示压强不变时，单位容积随温度的变化率。

压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

表示容积不变时，压强随温度的变化率。



等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 表示温度不变时，单位容积随压强的变化率。

若有关系 $f(x, y, z) = 0$

则有一般的微分关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

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

二、几种物态方程

1. 气体

(n 摩尔) 理想气体:

$$pV = nRT$$

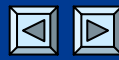
(n 摩尔) 范氏气体:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

昂尼斯气体方程

$$p = \left(\frac{nRT}{V}\right)\left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right]$$

其中 $B(T)$ 、 $C(T)$ 、... 分别称为第二、第三... 位力系数.



2. 简单固体和液体

室温范围内系数 α 和 κ_T 很小，可近似看作常数.

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T - T_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (p - p_0) + \cdots$$

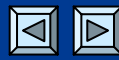
$$\approx V_0(T_0, p_0) \left[1 + \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T - T_0) + \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (p - p_0) \right]$$

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

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

$$p \approx 0$$

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$



3. 顺磁性固体

可以测量的热力学量：

磁化强度

$\mathcal{M}$

磁场强度

$\mathcal{H}$

温度

T

居里定律

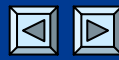
$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}$$

即：物态方程

三、广延量和强度量

广延量：与系统的摩尔数成正比的热力学量。容积、内能、总磁矩；

强度量：与系统的大小无关的热力学量。温度、压强、磁化强度、密度等。



§ 1.4 功

一、过程

系统由 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ 称经过了一个过程。

系统的中间状态：①平衡态，②非平衡态。

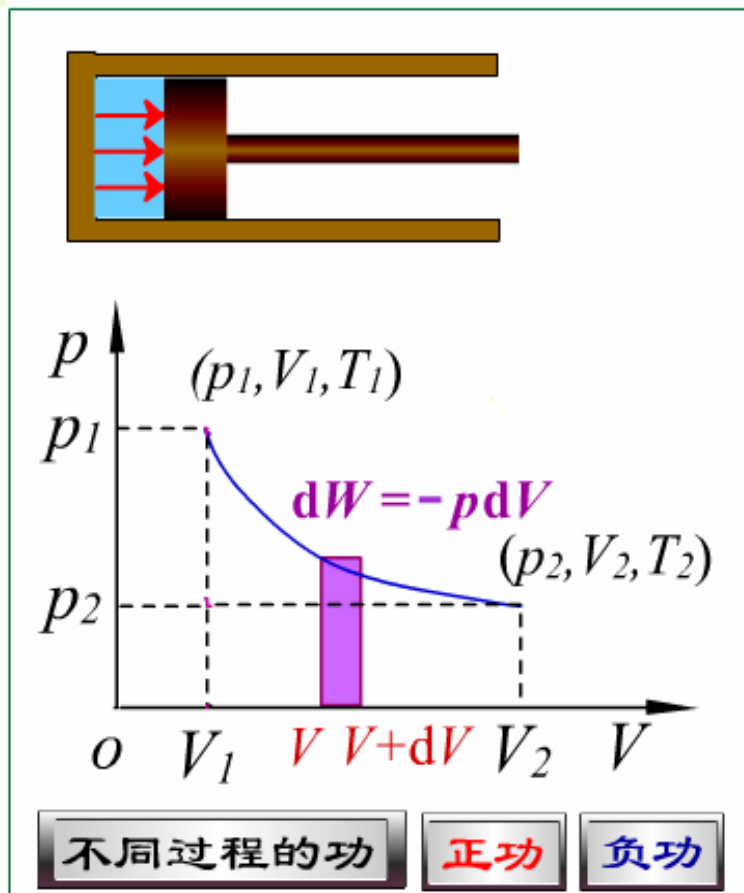
非准静态过程：系统从平衡态1到平衡态2，经过一个过程，平衡态1必首先被破坏，系统变为非平衡态，从非平衡态到新的平衡态所需的时间为**弛豫时间**。

当系统宏观变化比弛豫更快时，这个过程中每一状态都是非平衡态。

准静态过程：过程进行得非常缓慢，以致于系统经历的每一个状态，都可以看作平衡态。（无摩擦**准静态过程可用状态参量表示**），这是一种理想过程。

二、功

功（**过程量**）是能量传递和转换的量度，它引起系统热运动状态的变化。



准静态过程功的计算

$$dW = Fdx = -pAdx$$

$$dW = -pdV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

等压过程

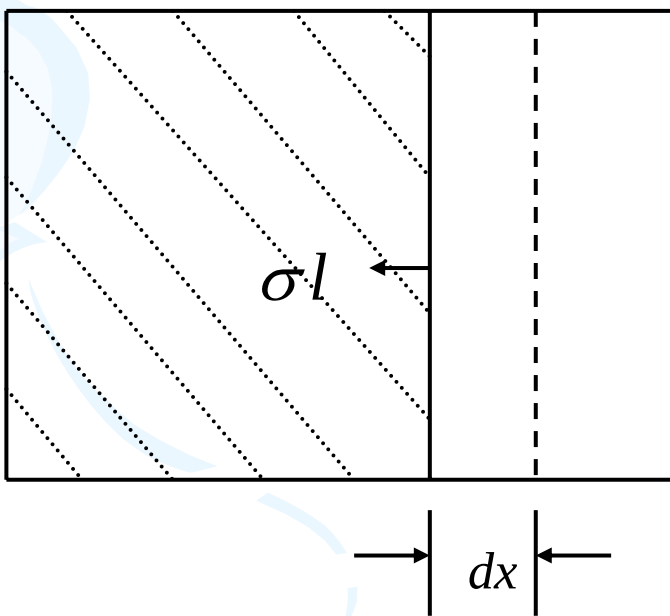
$$W = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$$

注意： 作功与过程有关.规定外界对系统作功为正，反之为负.

1. 表面

液体表面上单位线段受液面的拉力（向液面）叫 **表面张力**，计作 σ 。

肥皂泡的表面有**两个**几何面。



$$\begin{aligned} dW &= 2\sigma dx \\ &= 2\sigma dA \end{aligned}$$

2. 电介质

移动电荷 dq 从阴极到阳极，电容增加电量 dq ，外界对系统做功

$$dW = \mathcal{V}dq$$

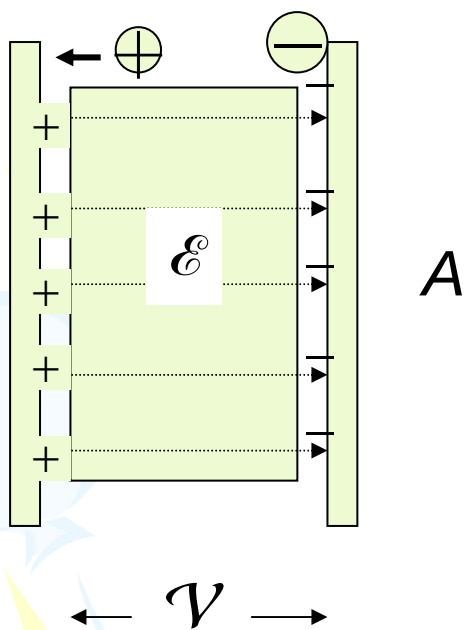
$$dq = Ad\rho \quad \mathcal{E}l = \mathcal{V}$$

$$dW = \mathcal{E}lAd\rho = V\mathcal{E}d\rho$$

高斯定理： $\rho = \mathcal{D}$

$$\mathcal{D} = \varepsilon_0\mathcal{E} + \mathcal{P}$$

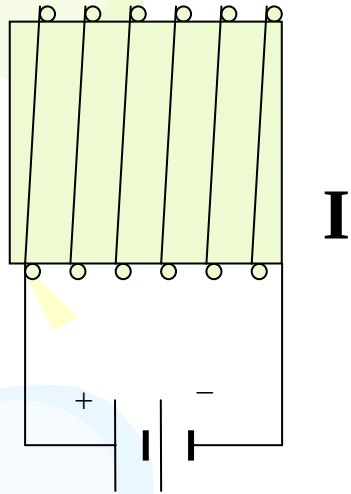
$$dW = Vd\left(\frac{\varepsilon_0\mathcal{E}^2}{2}\right) + V\mathcal{E}d\mathcal{P}$$



3. 磁介质

电动势 $\mathcal{V}$ 磁感应强度 $\mathcal{B}$ 电流 $\mathcal{I}$

磁场强度 $\mathcal{H}$ 磁化强度 $\mathcal{M}$



$$dW = \mathcal{V} \mathcal{I} dt$$

法拉第定律

$$\mathcal{V} = N \frac{d}{dt} (A \mathcal{B})$$

安培定理

$$\mathcal{H} l = N \mathcal{I}$$

$$\mathcal{B} = \mu_0 (\mathcal{H} + \mathcal{M})$$

$$dW = V d\left(\frac{\mu_0 \mathcal{H}^2}{2}\right) + \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M}$$



三、一般表示

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

外参量: y_i

类似于广义坐标

广义力: Y_i

例

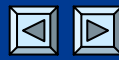
弹性细杆的状态参量可以取作其长度 L 和应力 P 。证明对一个无穷小的准静态过程有

$$dp = -\alpha AYdT + \frac{AY}{L}dL$$

式中, A 为截面积, α 为线胀系数, Y 为杨氏模量。

证

显然, 状态方程可以是 $f(p, T, L) = 0$



从状态方程解出 $p = p(T, L)$

则对一无穷小准静态过程有

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_L dT + \left(\frac{\partial p}{\partial L} \right)_T dL$$

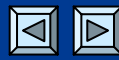
由多元函数微积分关系

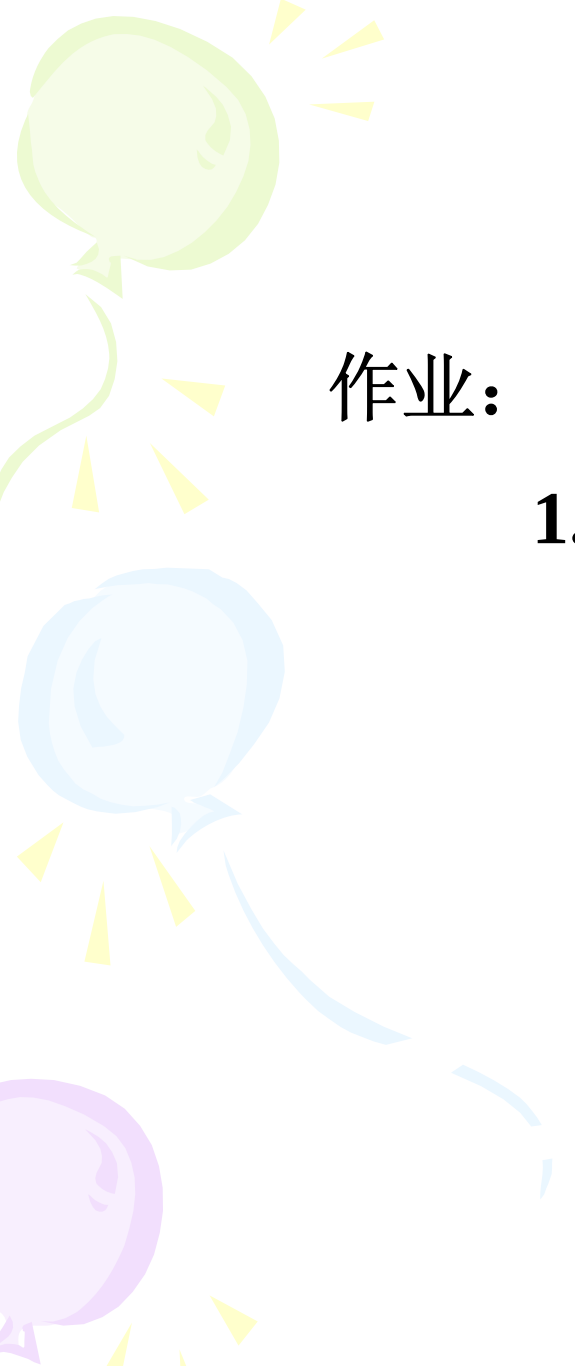
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_p \left(\frac{\partial L}{\partial p} \right)_T = -1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_L = - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial L} \right)_T = -L \left(\frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{\partial p}{\partial L} \right)_T = -L \alpha \left(\frac{\partial p}{\partial L} \right)_T$$

弹性定律: $\Delta p = YA \frac{\Delta L}{L} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial L} \right)_T \frac{L}{A} = Y = -\alpha AY$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial L} \right)_T = \frac{AY}{L}$$



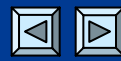


作业:

1.1

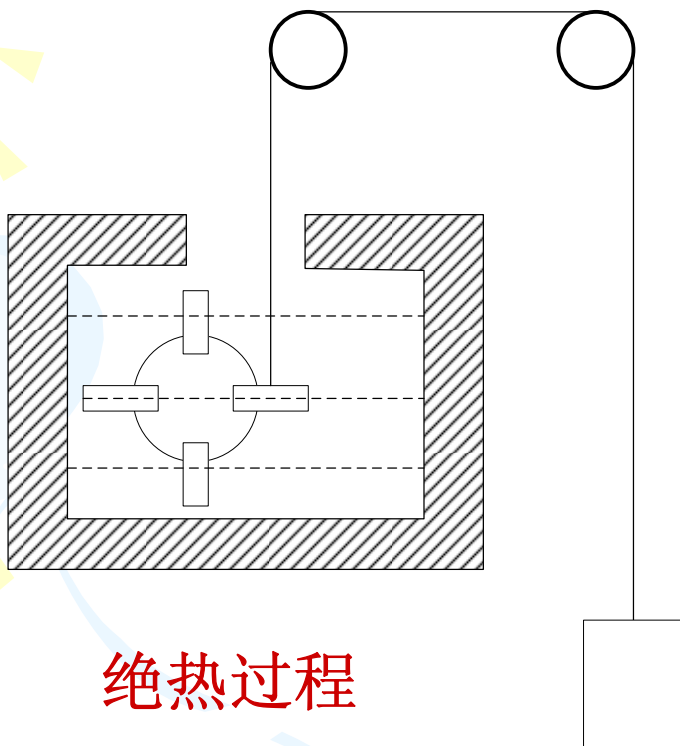
1.2

1.4

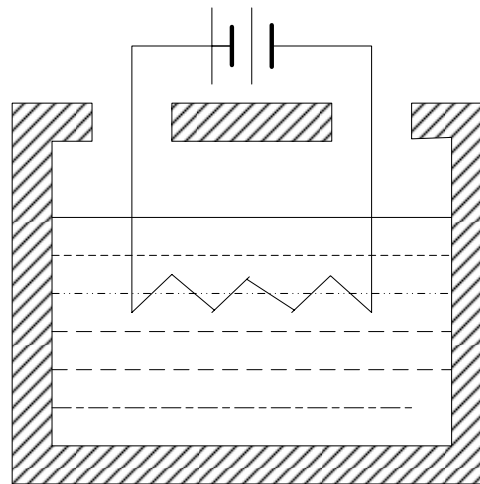


§ 1.5 热力学第一定律

一、焦耳实验



绝热过程

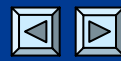


绝热过程

热功当量

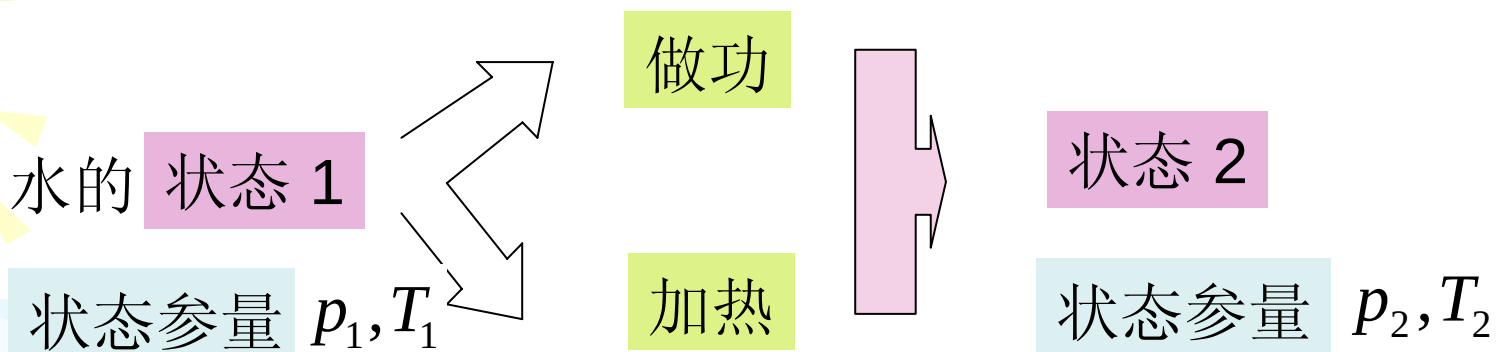
$$1\text{cal} = 4.18\text{J}$$

从1840年开始作了20余年
作功使温度升高 = 加热使温度升高

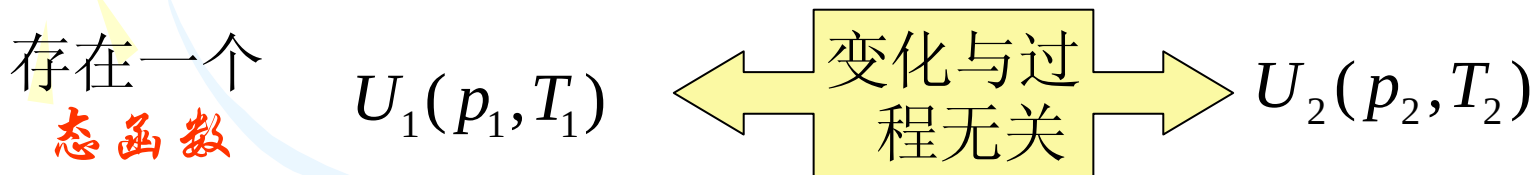


二、内能

焦耳实验中加热与做功是两个不同的过程。



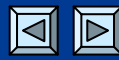
实验发现：绝热条件下外界对系统作的功仅取决于系统的初态和终态而与过程无关。



$$U_2 - U_1 = W_s$$

U 叫 内 能 (态函数)

系统中分子无规则运动能量的总和。



三、热力学第一定律

如果过程中同时有热交换和做功，则

$$U_2 - U_1 - W = Q$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

系统在过程中吸收的热量等于系统内能的增加和外界对系统外的功——热力学第一定律。

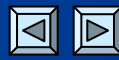
微分形式： $dU = dW + dQ$

附注

这是描述任何热力学过程必须满足的规则；

内能是广延量；

非平衡状态，将系统划分为很多小的部分，每部分可处在平衡状态，有内能 U_i ，则系统的内能为各部分的内能的和。 $U = U_1 + U_2 + \dots$



§ 1.6 热容量和焓

一、热容量

系统在某一过程的热容量

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

不同的系统在同样的过程有不同的热容量；
同一系统在不同的过程有不同的热容量。

摩尔热容量： C_m

n 摩尔的系统的热容量：

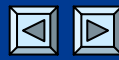
$$C = nC_m$$

等容热容量

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V - \left(\frac{\Delta W}{\Delta T} \right)_V \right]$$

$$\Delta W = 0$$

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



二、焓

等压热容量

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p - \left(\frac{\Delta W}{\Delta T} \right)_p \right]$$

$$\Delta W = -p\Delta V$$

$$= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p + p \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p \right] = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

令

$$H = U + pV \quad (\text{态函数})$$

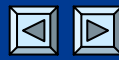
在等压过程

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

注意

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad \text{与} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{的区别!}$$



§ 1.7 理想气体的内能

一、焦耳实验

气体做自由膨胀

结果：水的温度不变

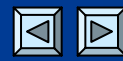
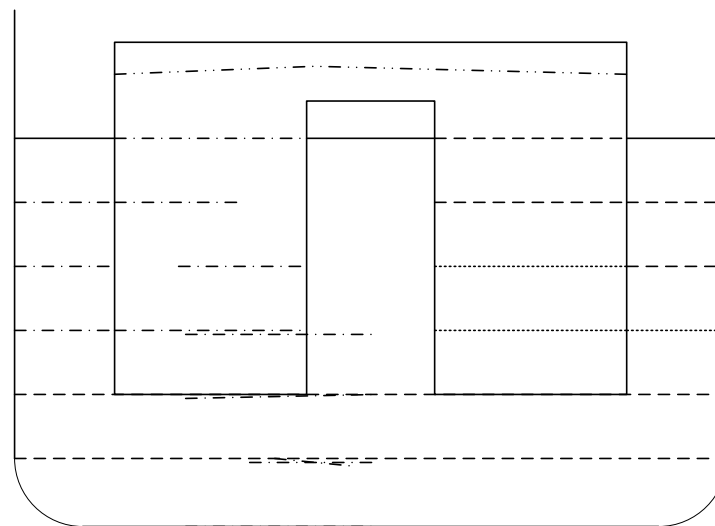
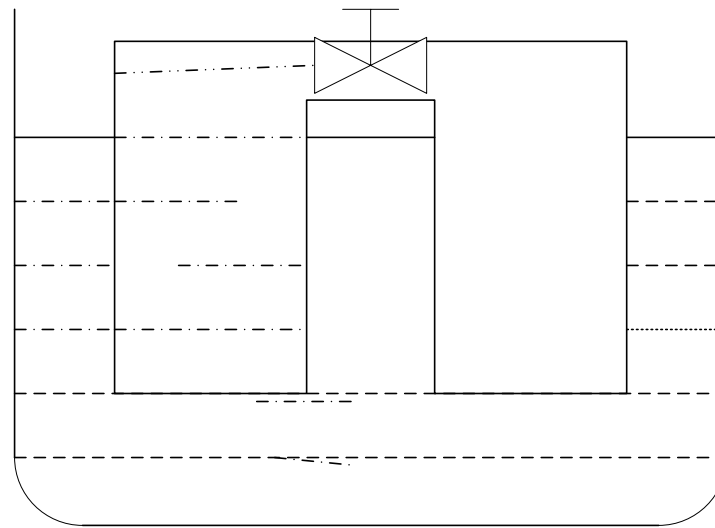
分析：

自由膨胀： $dW = 0$

温度不变： $dQ = 0$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

结论：过程中内能不变



在这个过程中，气体的体积 V 和 压强 p 发生变化。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1 \quad \text{即} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$: **焦耳系数** 表示内能不变过程温度随体积的变化。

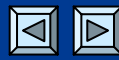
$$\text{实验结果: } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \quad \text{即} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

取 T, V 作状态参量，有 $U = U(T, V)$ 和

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

$$U = U(T)$$

气体内能只依赖于温度
与体积无关——焦耳定律



二、微观解释

这仅是一个粗糙的实验，只具有近似的意义。

理想气体是实际气体在气压为零的极限。在这种情况下，气体分子间距离无穷大，相互作用可以忽略，即分子间相互作用势能可以忽略。气体分子只有动能。气体的内能是其分子能量的无规则部分。此时，内能只包含动能部分，故与气体的容积（分子间的距离）无关。

三、理想气体的热容量

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad U = \int C_V dT + U_0$$

$$pV = nRT$$

$$H = U + pV = U + nRT$$

$$H = H(T)$$

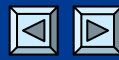
也只与温度有关

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

$$H = \int C_P dT + H_0$$

$$C_P = C_V + nR$$

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



§ 1.8 理想气体的绝热过程

一、绝热过程方程 $dQ = 0$

由热一定律: $dU = dW = -pdV \Rightarrow C_v dT + pdV = 0$

$$pV = nRT \Rightarrow pdV + Vdp = nRdT$$

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

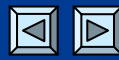
$$Vdp + \gamma pdV = 0$$

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{常量}$$

$$p = \frac{p_0V_0^\gamma}{V^\gamma}$$

等温过程 $pV = p_0V_0$

$$p = \frac{p_0V_0}{V}$$

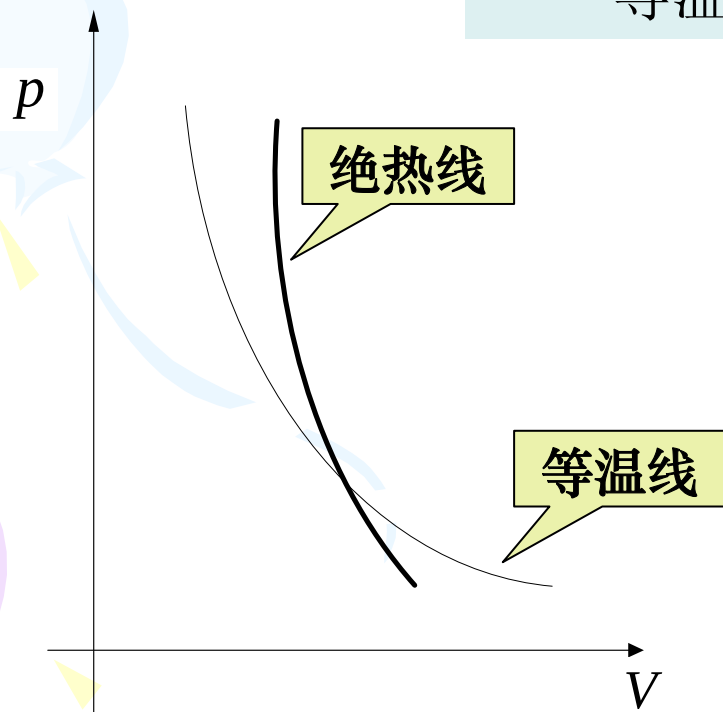


绝热过程 $p = \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p V^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p}{V}$

等温过程 $p = \frac{p_0 V_0}{V} \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p_0 V_0}{V^2} = -\frac{p}{V}$

在同一点 p, V

绝热线的斜率的绝对值大于
等温线斜率的绝对值。

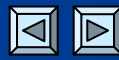


理想气体的绝热过程:

$$pV^\gamma = \text{常量}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量}$$

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



二、其它等值过程

过程方程

做功

吸热

等温过程

$$pV = \text{常量}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

等压过程

$$p = \text{常量}$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$$Q = C_p(T_2 - T_1)$$

等容过程

$$V = \text{常量}$$

$$W = 0$$

$$Q = C_v(T_2 - T_1)$$

绝热过程

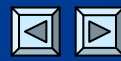
$$pV^\gamma = \text{常量}$$

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$$

$$Q = 0$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量}$$

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



§ 1.9 理想气体的卡诺循环

讨论以理想气体为工作物质的热机效率.

热机：利用循环过程持续地将热量转变为功的机器．

工作物质（工质）：热机中被利用来吸收热量并对外做功的物质．

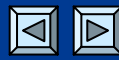
一、理想气体在等温过程和绝热过程所作的功

1摩尔理想气体作准静态的等温过程，外界对理想气体所作的功为

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

由于 $\Delta U = 0$ ，所以

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

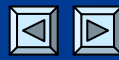


1摩尔理想气体作准静态的绝热过程，则

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (pV^\gamma = C) \\ &= -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{p_B V_B^\gamma}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{p_A V_A^\gamma}{V_A^{\gamma-1}} \right) = \frac{1}{\gamma-1} (p_B V_B - p_A V_A) \\ &= \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_V (T_B - T_A) \end{aligned}$$

由于 $\Delta Q = 0$ ，所以

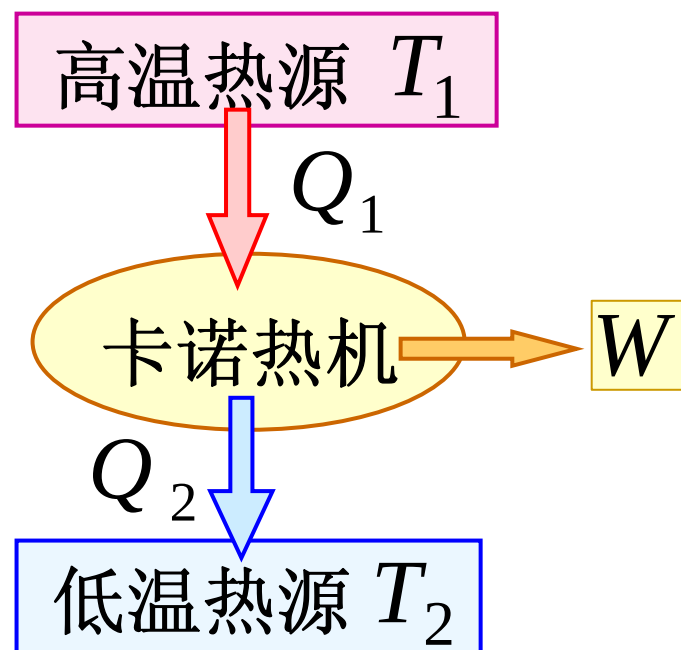
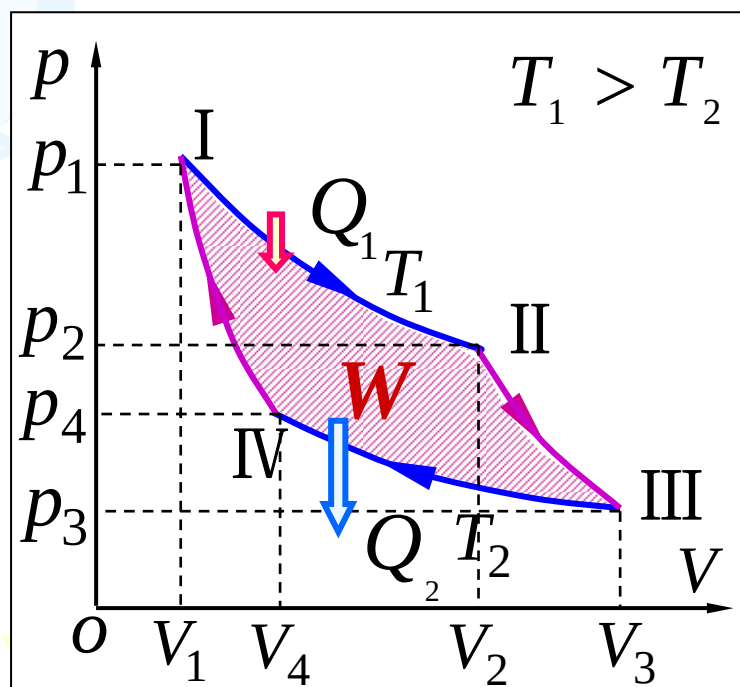
$$\Delta U = W = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_V (T_B - T_A)$$



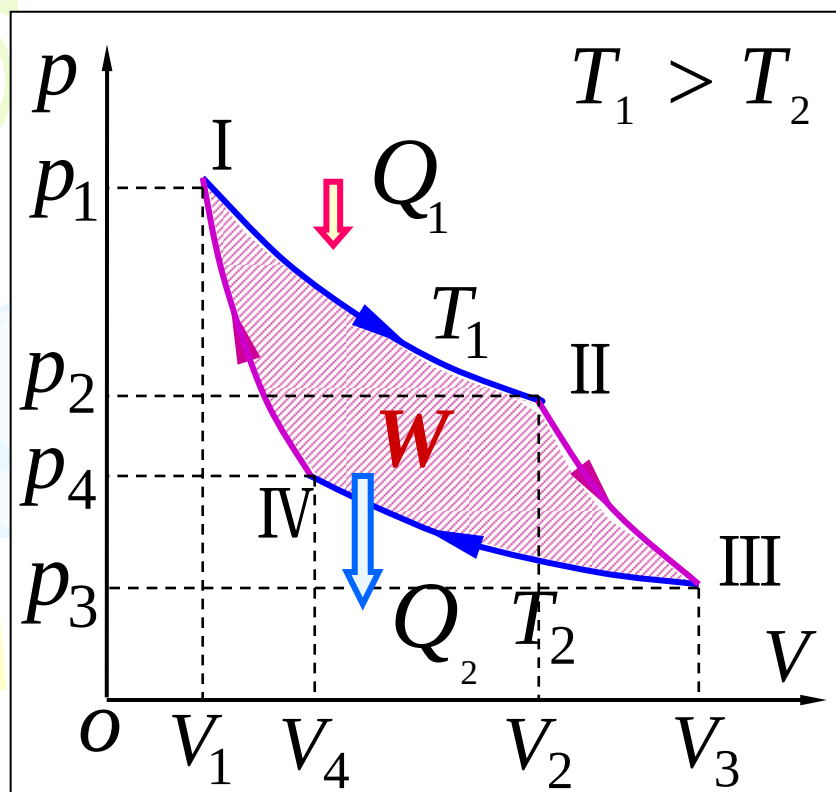
二、理想气体卡诺循环效率的计算

1824 年法国的年青工程师卡诺提出一个工作在两热源之间的理想循环——卡诺循环. 给出了热机效率的理论极限值; 他还提出了著名的卡诺定理.

卡诺循环是由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成.



工质：1mol理想气体 $pV = RT$



I — II 等温膨胀吸热

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

卡诺循环

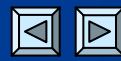
I — II 等温膨胀

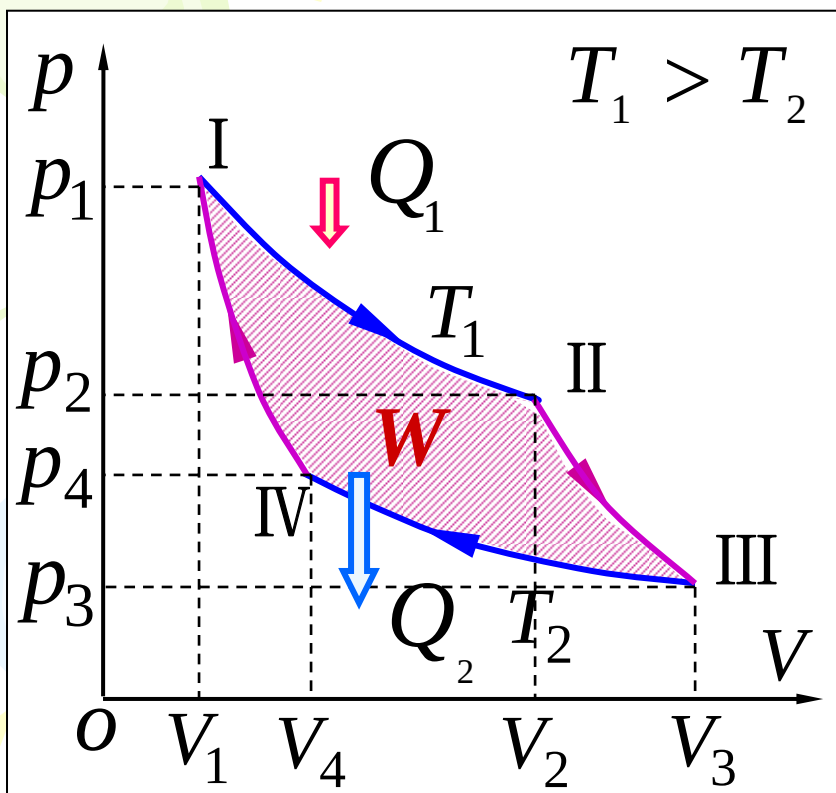
II — III 绝热膨胀

III — IV 等温压缩

IV — I 绝热压缩

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$





$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

III — IV 等温压缩放热

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

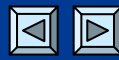
II — III 绝热膨胀过程

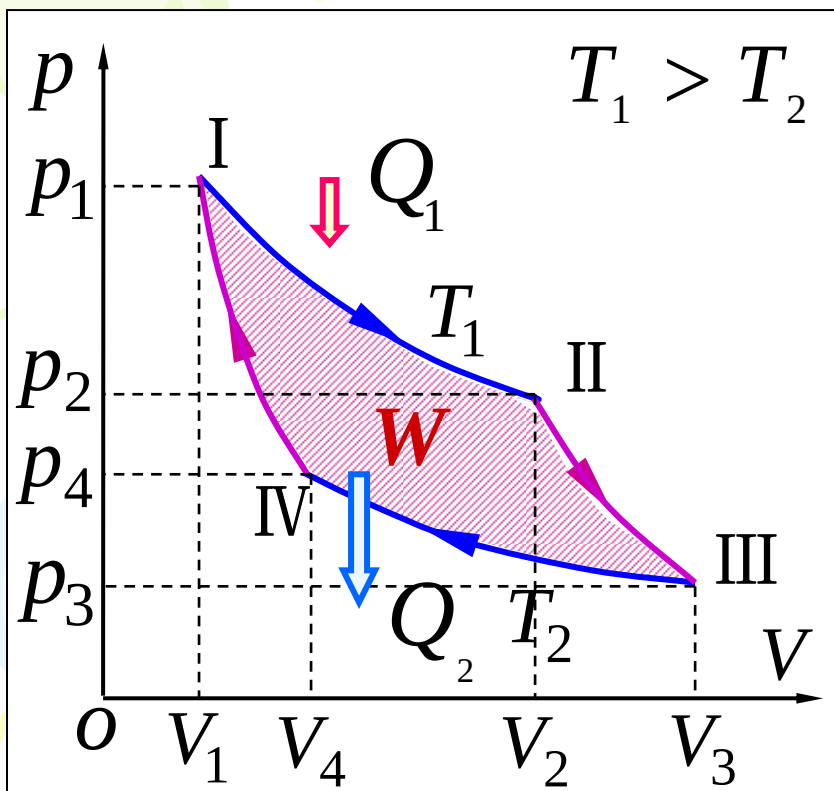
$$V_2^{\gamma-1} T_1 = V_3^{\gamma-1} T_2$$

IV — I 绝热压缩过程

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$





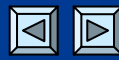
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

卡诺热机效率

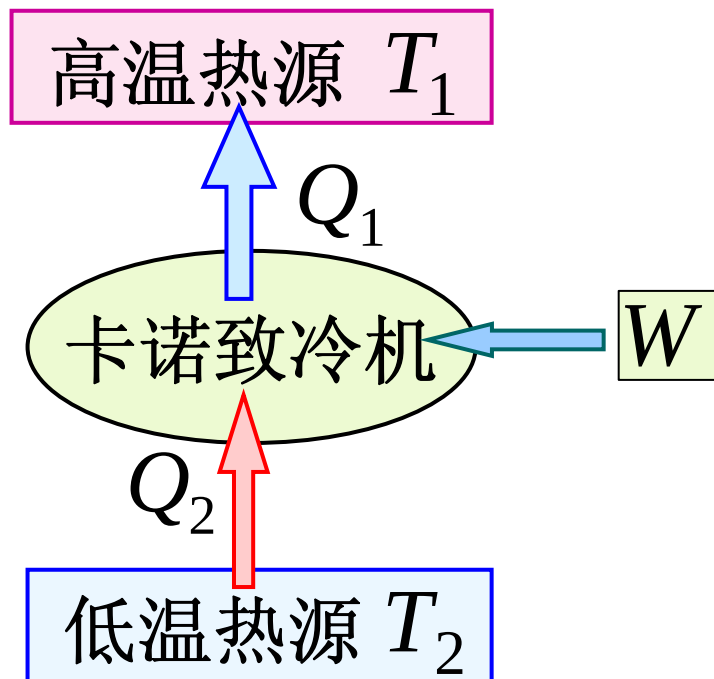
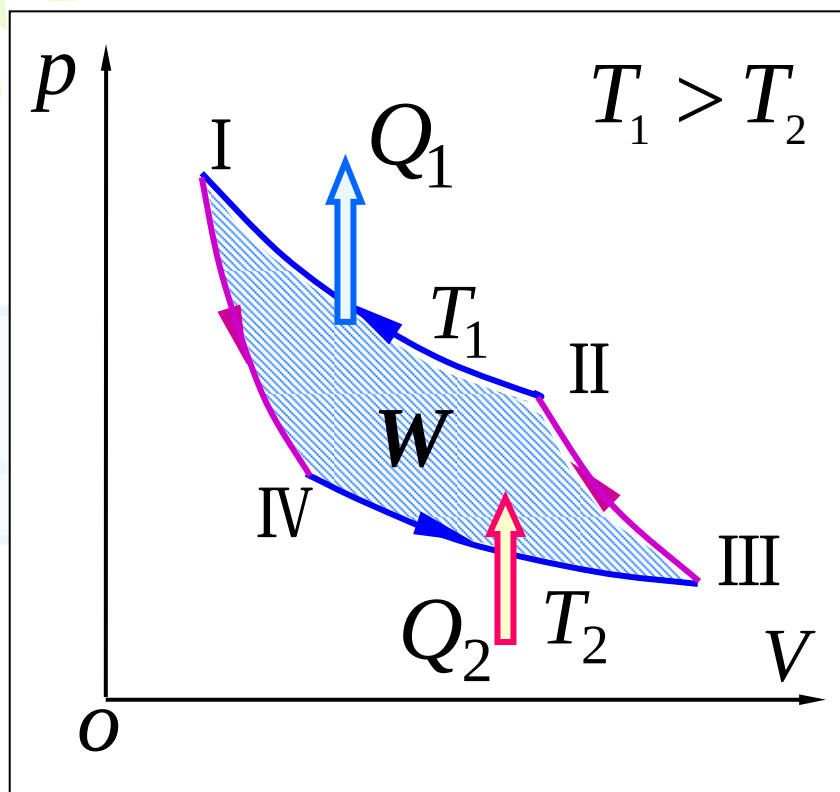
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

结论：卡诺热机的效率与工作物质无关，只与两个热源的
温度有关，两热源的温差越
大，则卡诺循环的效率越高。



卡诺致冷机（卡诺逆循环）



卡诺致冷机工作系数

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

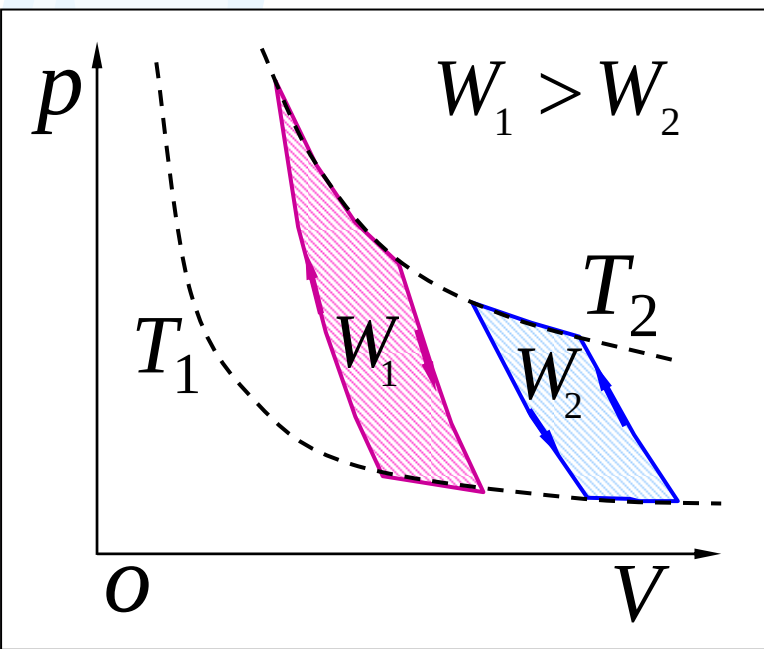
讨论

a. 卡诺循环必须有高温和低温两个热源.

b. 卡诺循环的效率只与两个热源的温度有关. T_2 愈低或 T_1 愈高, 卡诺循环的效率愈大. 工程上 一般采取提高高温热源温度的方法来提高热机的效率.

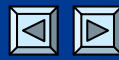
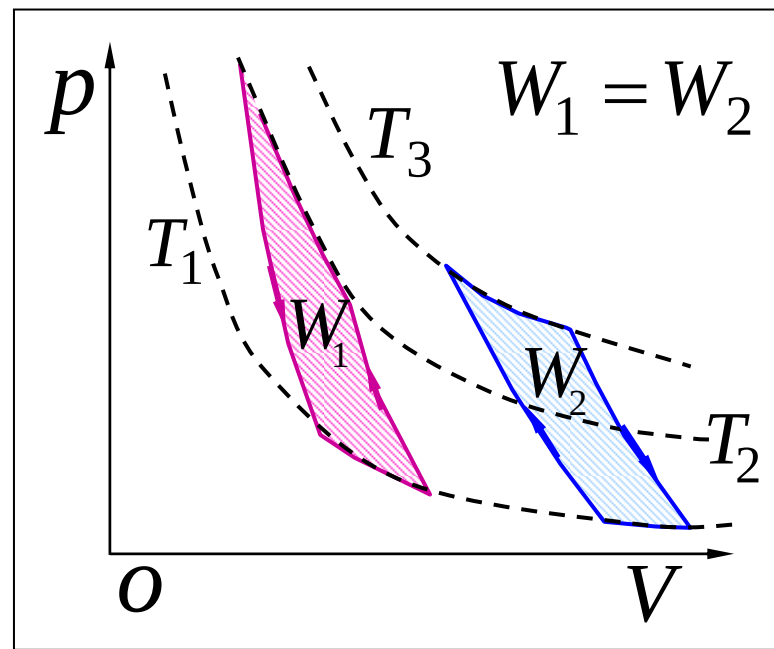
c. 卡诺循环的效率总是小于1的.

图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗?



$$\eta_1 = \eta_2$$

$$\eta_1 < \eta_2$$
$$(T_3 > T_2)$$



§ 1.10 热力学第二定律

热力学第二定律(second law of thermodynamics)提出的背景。

热力学面临的困难：

- 1 功热转换的条件第一定律无法说明.
- 2 热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题第一定律无法说明.



一、可逆过程和不可逆过程

在系统状态的变化过程中，系统由一个状态出发经过某一过程达到另一状态，如果存在另一个过程，**它能使系统和外界完全恢复原来的状态**（即系统回到原来状态，同时原过程对外界引起的一切影响）则这样的过程称为**可逆过程**；反之，如果用任何曲折复杂的方法都**不能使系统和外界完全恢复原来的状态**，则这样的过程称为**不可逆过程**。

自然界中真实存在的过程都是按一定方向进行的，都是不可逆的。例如：

- 理想气体绝热自由膨胀是不可逆的。
- 热传导过程是不可逆的。



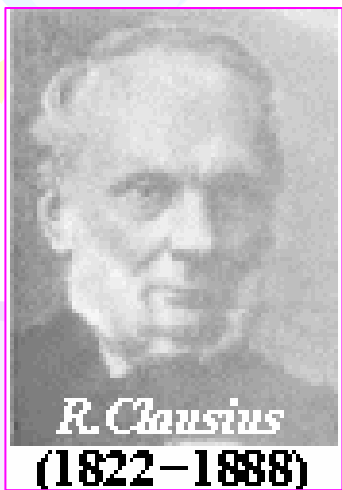
二、热力学第二定律

1、热力学第二定律的两种表述

• 热力学第二定律的克劳修斯表述（1850年）：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

克劳修斯表述指明热传导过程是不可逆的。



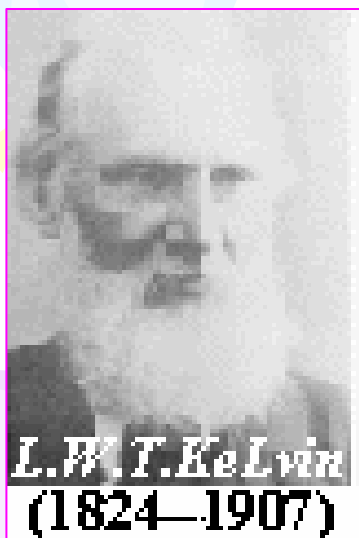
克劳修斯（Rudolf Clausius, 1822-1888），德国物理学家，对热力学理论有杰出的贡献，曾提出热力学第二定律的克劳修斯表述和熵的概念，并得出孤立系统的熵增加原理。他还是气体动理论创始人之一，提出统计概念和自由程概念，导出平均自由程公式和气体压强公式，提出比范德瓦耳斯更普遍的气体物态方程。



• 热力学第二定律的开尔文表述（1851年）：

不可能从单一热源吸热使之完全变成有用功而不引起其它变化。

开氏表述指明功变热的过程是不可逆的。



开尔文（W. Thomson，1824-1907），原名汤姆孙，英国物理学家，热力学的奠基人之一。1851年表述了热力学第二定律。他在热力学、电磁学、波动和涡流等方面卓有贡献，1892年被授予开尔文爵士称号。他在1848年引入并在1854年修改的温标称为开尔文温标。为了纪念他，国际单位制中的温度的单位用“开尔文”命名。

第二类永动机

概念：历史上曾经有人企图制造这样一种循环工作的热机，它只从单一热源吸收热量，并将热量全部用来作功而不放出热量给低温热源，因而它的效率可以达到**100%**。即利用从单一热源吸收热量，并把它全部用来作功，这就是**第二类永动机**。

第二类永动机不违反热力学第一定律，但它违反了热力学第二定律，因而也是不可能造成的。

2、热力学第二定律两种描述的等价性

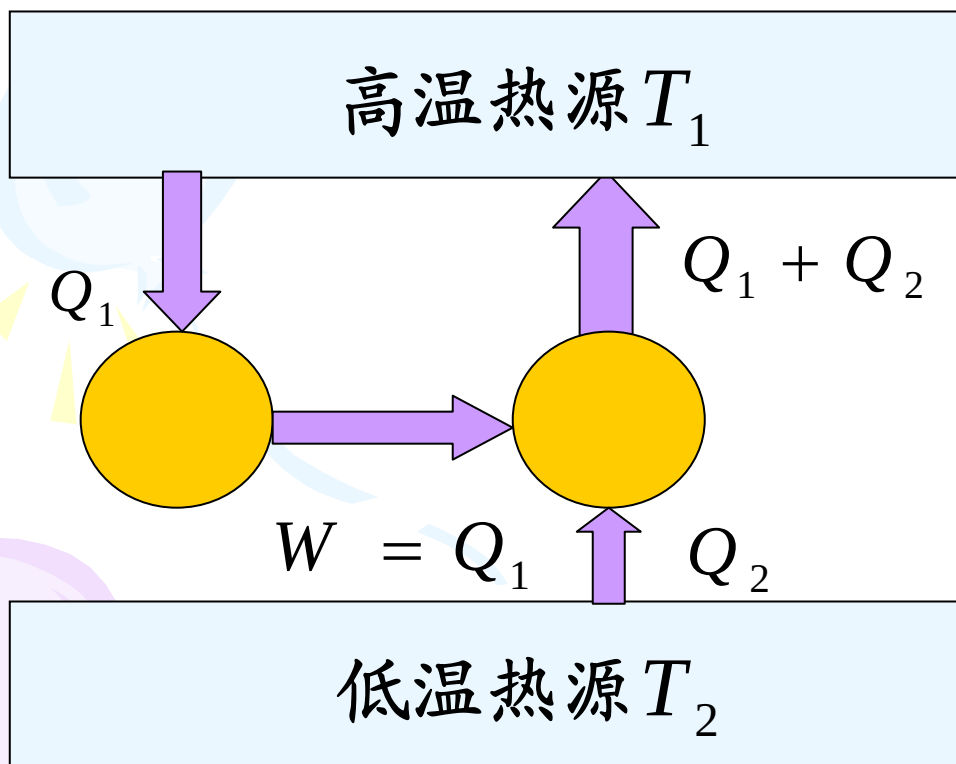
开尔文表述实质说明功变热过程的不可逆性，克劳修斯表述则说明热传导过程的不可逆性，二者在表述实际宏观过程的不可逆性这一点上是等价的。**即一种说法是正确的，另一种说法也必然正确；如果一种说法是不成立的，则另一种说法也必然不成立。可用反证法证明。**



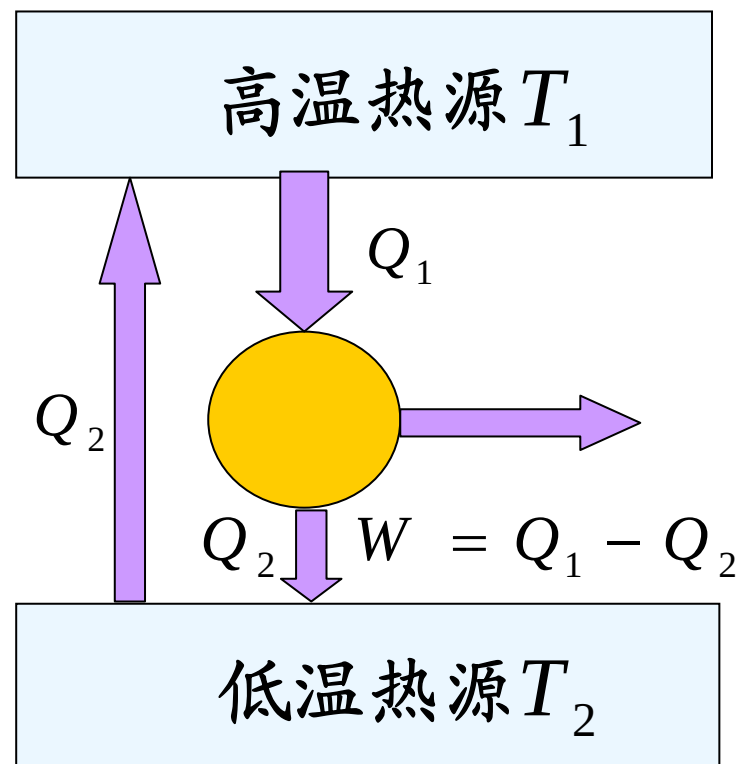
等效性的证明（反证法）：

热力学第二定律的开尔文说法和克劳修斯说法实质上是等效的。

若开氏说法不成立，则… …

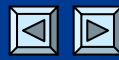


若克氏说法不成立，则… …



3、关于热力学第二定律的说明

- 热力学第一定律是守恒定律。热力学第二定律则指出，符合第一定律的过程并不一定都可以实现的，这两个定律是互相独立的，它们一起构成了热力学理论的基础。
- 热力学第二定律除了开尔文说法和克劳修斯说法外，还有其他一些说法。
- 事实上，凡是关于自发过程是不可逆的表述都可以作为第二定律的一种表述。每一种表述都反映了同一客观规律的某一方面，但是其实质是一样的。
- 热力学第二定律可以概括为：一切与热现象有关的实际自发过程都是不可逆的。



§ 1.11 卡诺定理

卡诺定理

所有工作于两个一定温度间的热机，以**可逆机效率最高**。

证：

两个热机 A 和 B 的效率

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} \quad \eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$$

若 A 可逆，应有 $\eta_A \geq \eta_B$

反证法

假设 $\eta_A < \eta_B$

不失一般性，令 $Q_1 = Q_1'$

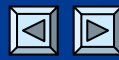
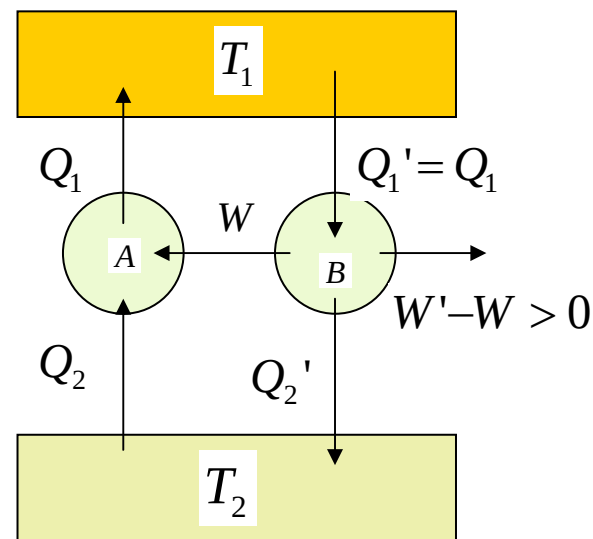
据假设有 $W' > W$

以 T_2 为单源热机 $W' - W = Q_2 - Q_2' > 0$

可逆机：

正 $Q_1 - Q_2 = W$

逆 $W + Q_2 = Q_1$



违反热力学第二定律的开氏说法，所以 $\eta_A < \eta_B$ 不成立。

若 B 是可逆机，则按相反过程镜像证明。因此

$\eta_A > \eta_B$ 不成立。

若都是可逆机， $\eta_A < \eta_B$ 和 $\eta_A > \eta_B$ 均不成立。则 $\eta_A = \eta_B$

卡诺定理
的推论

所有工作于两个一定温度间的
可逆热机，其效率相等。



§ 1.12 热力学温标

卡诺定理推论

所有工作于两个一定温度间的
可逆热机，其效率相等。

对可逆机A:

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

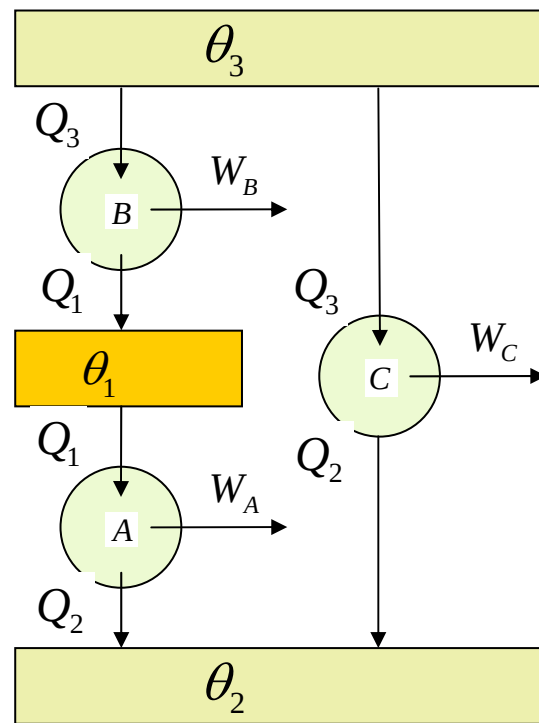
同样，对可逆机B、C:

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

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

必有

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



选择一种温标 $T^* \propto f(\theta)$, 则 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$

该温标不依赖于任何物质的特性，是一种绝对温标，称为热力学温标。

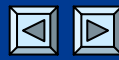
理想气体温标和热力学温标都规定水的三相点为

$$T_1 = T_1^* = 273.16 \text{ K}$$

理想气体温标与热力学温标计量的温度是一致的，以后用同一个符号 T 表示。

应用热力学温标，可逆卡诺热机的效率可表为

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



§ 1.13. 克劳修斯等式和不等式

热力学第二定律已经用文字表述，还应该给出数学表述。

定律的本质是确定过程的**可逆**和**不可逆**。实质上应该找到一种**数学标准**，区分它们。

卡诺定理用效率区分了可逆和不可逆过程。但它**局限于热机**。

本节的工作：由卡诺定理出发，得到一个适合于一般过程判别的表达式。

一、克劳修斯等式和不等式

一般卡诺机

《卡诺定理》

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

可逆 (=)

不可逆 ($\leq$)

$$Q_1, Q_2 > 0$$



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

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

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

对热机而言，
全部按吸热算

吸热：吸 $Q_1 > 0$

放热：吸 $-Q_2 < 0$

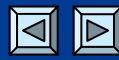
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

吸热 $Q > 0$

放热 $Q < 0$

称为克劳修斯等式和不等式。（两热源）

“=”对应可逆过程，“<”对应不可逆过程。



二、克劳修斯等式和不等式（多热源情况）

一个循环中，热力学系统 1 与 n 个热源 T_i 接触。强调“循环”

吸收热量 Q_i 。则

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

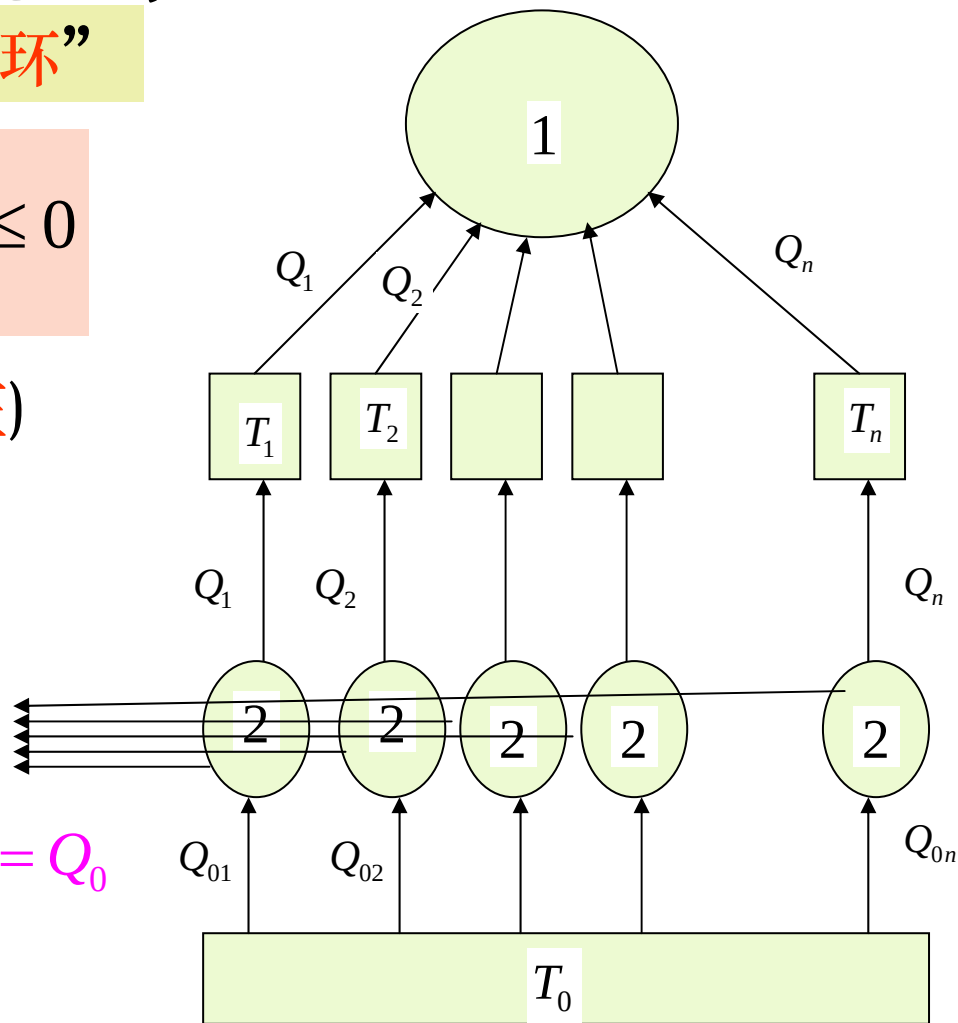
证 利用热二定律。(反证)

取温度 T_0 的一个热源。
让 n 个可逆卡诺机工作在 T_0 与 n 个热源之间。

从 T_0 吸热 Q_{0i} ，放热 Q_i 。 $W = Q_0$

对每个
可逆机

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



一个循环从 T_0 吸收总热量

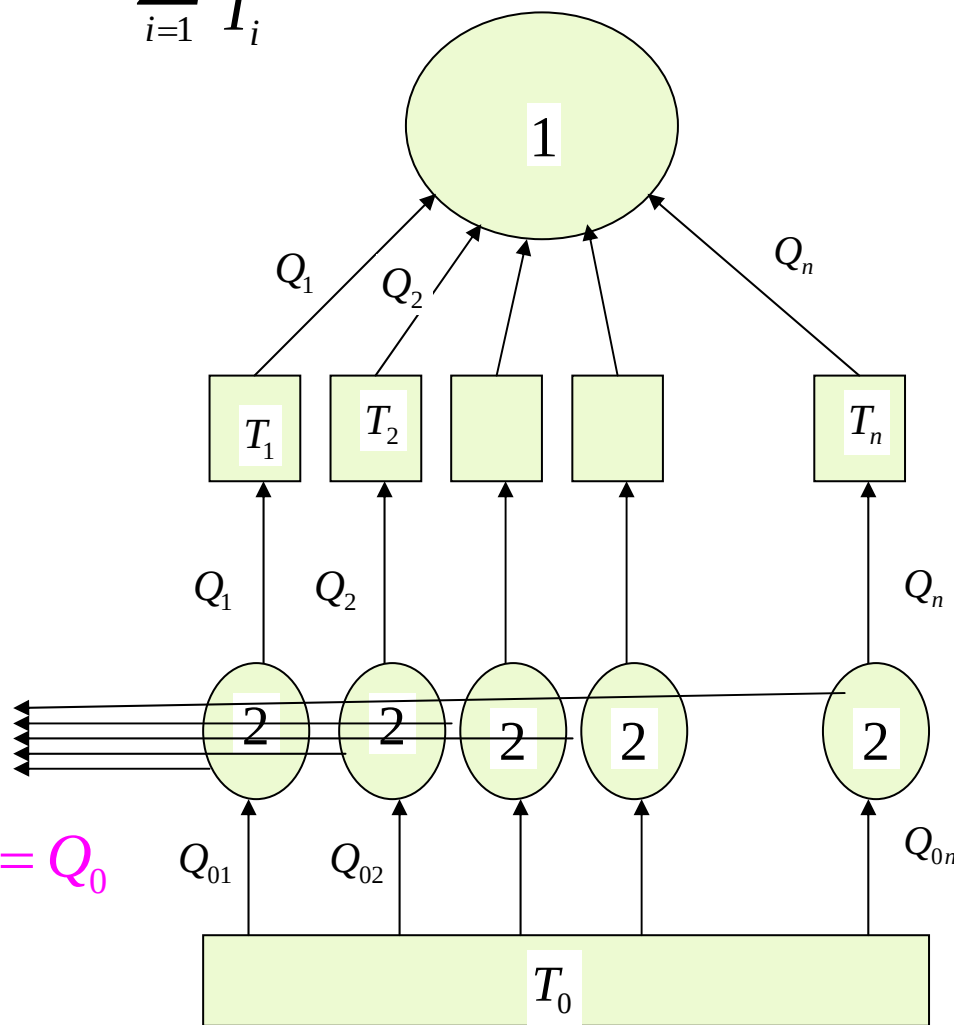
$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

对 整个系统：

a. 所有 T_i 热源无热量变化。

b. 通过所有 2 对外做功。

c. 一个循环过后 1、所有 2 和所有 T_i 回到原来状态。
整个系统从 1 吸热 Q_0 做功。

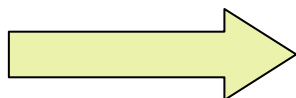


根据热二定律, $W = Q_0 < 0 \longrightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$

若原循环可逆, 则可将
过程反向进行, $Q_i \rightarrow -Q_i$

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

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



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

称为克劳修斯等式和不等式。(多热源)

“=”对应可逆过程, “<”对应不可逆过程.



三、克劳修斯等式和不等式（连续情况）

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

在循环过程中

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

$$= 0$$



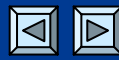
可逆循环

$$< 0$$



不可逆循环

现在已经根据热二定律，将判据从热机扩大到一般循环。



§ 1.14 熵和热力学基本方程

一、熵

循环 $A \xrightarrow{R} B \xrightarrow{R'} A$ 可逆

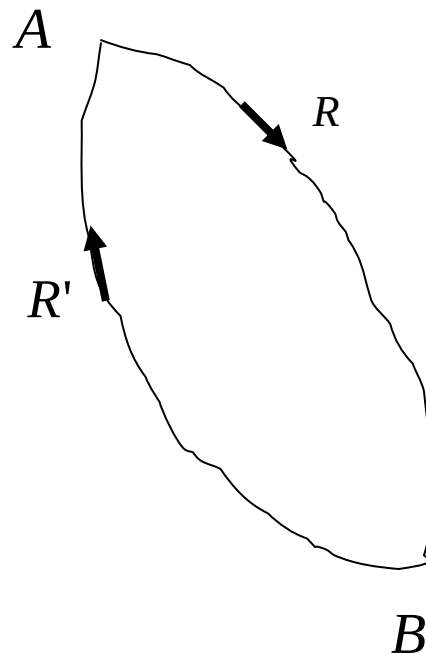
$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

即过程 R 、 R' 分别可逆。

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

或
$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{R'}}{T}$$

连接 A 、 B 的可逆过程积分相同。



此积分与可逆路径无关，只与起始、终了两个状态有关。
可用一个**态函数（熵 S ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)**）在两个状态的值的差表示。

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_R}{T} \quad (\text{熵差}) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

如同势能，熵的值可相差一个常数，且是广延量。

二、微分表示、热力学基本微分方程

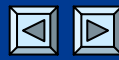
利用**热力学第一定律** $dQ = dU - dW$

如果只有体积功 $dW = -pdV$

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

热力学基本微分方程

$$dU = TdS - pdV$$



一般形式

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

三、局域平衡状态

局域平衡状态

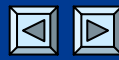
非平衡状态的一种。系统分割为若干部分，每一部分处在平衡状态。

每一部分可以定义熵 S_i 。

系统的熵

$$S = S_1 + S_2 + \cdots$$

将平衡状态中定义的熵推广到非平衡状态。



§ 1.15. 理想气体的熵

熵是态函数，状态参量的函数。两个状态的熵的差，只与这两个状态的状态参量有关。与其它状态的状态参量无关。

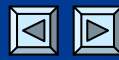
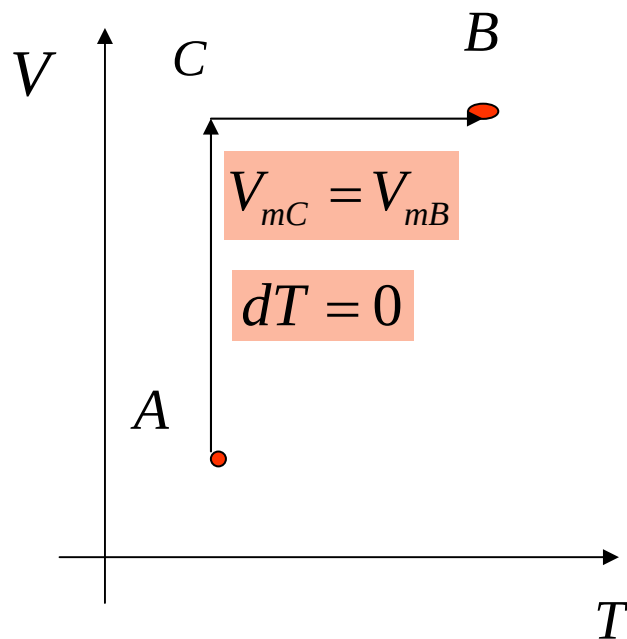
熵差与路程的选择无关！

1摩尔理想气体 $pV_m = RT$ $dU = C_{V,m}dT$ $dU = TdS - pdV$

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{p}{T} dV_m = C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}$$

$$S_{mB} - S_{mA} = \int_A^B C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}$$

$$\begin{aligned} S_{mC} - S_{mA} &= \int_A^C C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m} \\ &= R \ln \frac{V_{mC}}{V_{mA}} = R \ln \frac{V_{mB}}{V_{mA}} \end{aligned}$$



$$S_{mB} - S_{mC} = \int_C^B C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m} = \int_C^B C_{V,m} \frac{dT}{T} \quad C_{V,m} \text{ 近似常数}$$

$$= C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_C} = C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$S_{mB} - S_{mA} = R \ln \frac{V_{mB}}{V_{mA}} + C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

另一条路径

$$S_{mC} - S_{mA} = C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A} \quad S_{mB} - S_{mC} = R \ln \frac{V_{mB}}{V_{mA}}$$

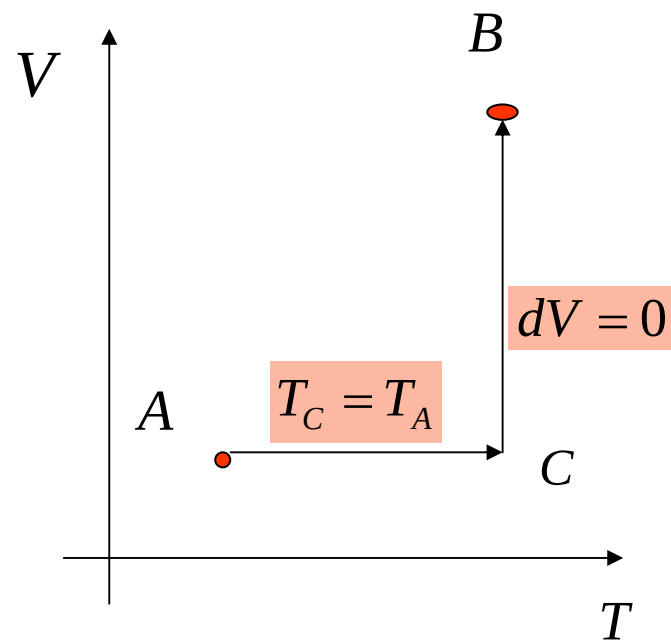
$$S_{mB} - S_{mA} = R \ln \frac{V_{mB}}{V_{mA}} + C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

选择方便积分的路径！

一般 $S_m = C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$

考虑到 $V = nV_m$

则 $S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (S_0 = n(S_{m0} - R \ln n))$



状态参量为 p, T

$$pV_m = RT \quad \ln p + \ln V_m = \ln R + \ln T$$

两边微分 $\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T}$

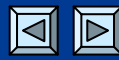
$$S_m - S'_{m0} = \int_{T_0}^T [C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}] = \int_{T_0}^T C_{V,m} \frac{dT}{T} + R(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p})$$

$$= \int_{T_0}^T [(C_{V,m} + R) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}] = \int_{T_0}^T [C_{p,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}]$$

$$= C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (C_{p,m} \text{看作常量})$$

$$S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0} \quad (S_{m0} = S'_{m0} - C_{p,m} \ln T_0 + R \ln p_0)$$

$n \text{ mol}$ $S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0 \quad (S_0 = nS_{m0})$



§ 1.16. 热力学第二定律的数学表述

定律指出不可逆过程的**存在**。不可逆性表明过程的方向性。

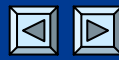
1. **不可逆过程与可逆过程的区别**。
2. 某种**非常普遍的过程的方向**。

一、初终态是平衡态

由克劳修斯等式和不等式 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

假设在循环过程中，系统经一过程由初态**A**变到终态**B**，再经一个设想的可逆过程由状态**B**回到终态**A**，则有

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_r}{T} \leq 0$$



由熵的定义知

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

因此有

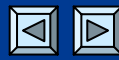
$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

其中 T 为热源的温度，积分沿系统原来经历的过程进行。
微分形式有

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

结合热力学第一定律有：

$$dU \leq TdS + dW$$



可逆过程

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

不可逆过程

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

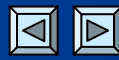
$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{绝热})$$

熵增加原理：系统从一平衡态A经绝热过程到达另一平衡态B，系统的熵永不减少。若过程可逆，则熵不变；若过程不可逆，则熵增加。

$$S_B - S_A \geq 0$$

等号：可逆过程。
不等号：不可逆过程。

由熵增原理可判断绝热过程（或孤立系统内进行过程）可逆还是不可逆。



二、初末态都不是平衡态，只是局域平衡态

局域平衡态由 n 个小的平衡部分组成，有确定的熵

$$S_{Ai} = S_{Ai}(p_{Ai}, V_{Ai}) \quad S_A = \sum_{i=1}^n S_{Ai}$$

$$S_{Bi} = S_{Bi}(p_{Bi}, V_{Bi}) \quad S_B = \sum_{i=1}^n S_{Bi}$$

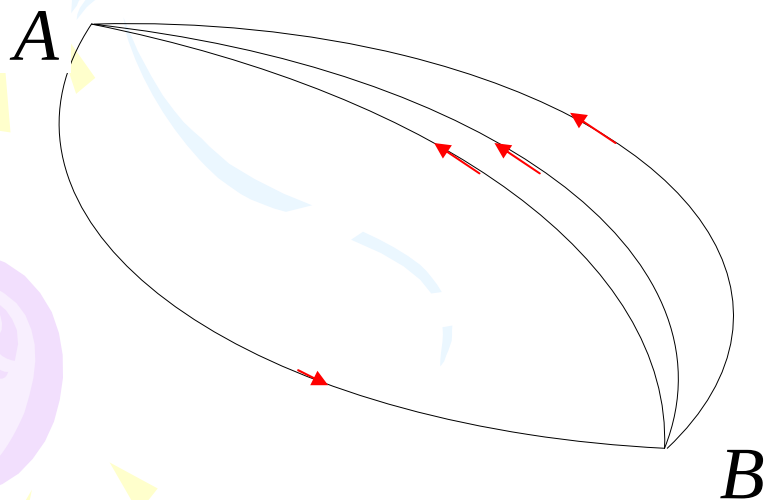
循环过程 $A \rightarrow B$ 然后 $B_1 \rightarrow A_1$

$\vdots$

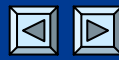
$B_n \rightarrow A_n$

可逆

过程中不同的部分间可以有热交换和做功。



$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \sum_{i=1}^n \int_{Bi}^{Ai} \frac{dQ_{R'}}{T} < 0$$



$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \sum_{i=1}^n \int_{B_i}^{A_i} \frac{dQ_{R'}}{T} < 0$$

$$\int_{A_i}^{B_i} \frac{dQ_{R'}}{T} = S_{Bi} - S_{Ai}$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < \sum_{i=1}^n S_{Bi} - \sum_{i=1}^n S_{Ai}$$

$$S_A = \sum_{i=1}^n S_{Ai} \quad S_B = \sum_{i=1}^n S_{Bi} \quad \Rightarrow \quad S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$$

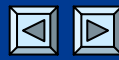
绝热过程： $dQ = 0$ $S_B - S_A > 0$

三、普遍表述

孤立系统中发生的过程一定是绝热过程！

无论初终态是平衡态或非平衡态都有 $S_B - S_A \geq 0$

孤立系统的熵永不减少。



熵的统计意义：熵是系统中微观粒子无规则运动的混乱程度的量度。

熵增原理的统计意义：孤立系统中发生的不可逆过程，总是朝着混乱程度增加的方向进行。

克劳修斯的热寂说。

§ 1.17. 熵增加原理的简单应用

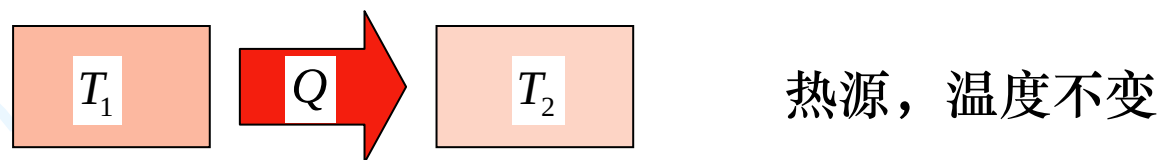
孤立系统熵不减少

$$S_B - S_A \geq 0$$

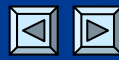
不可逆过程发生前后熵变的计算

- (1) 在已知状态参量时用理想气体熵的函数表达式计算。
- (2) 通过所设想的可逆过程（可逆但不会自然发生）求在原来不可逆过程中发生的熵变。

例一 热量从高温热源传到低温热源，求熵变。

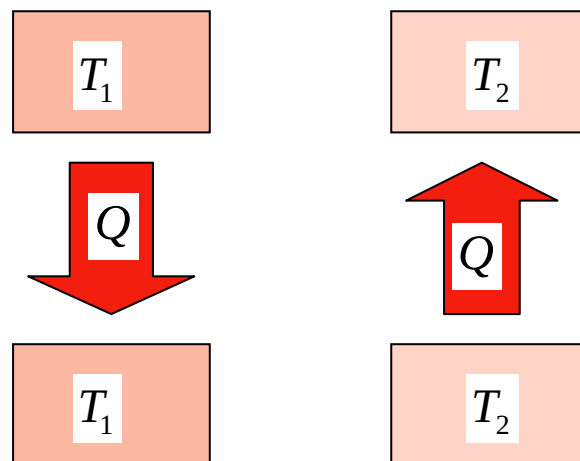


解：设想热源与一个温度相同的热源相接触做热交换。



求熵变

与过程
无关，故



可逆等温过程

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

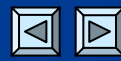
$$\Delta S \geq 0$$

$$\begin{aligned} T_1 &> T_2 & Q &> 0, \\ T_1 &< T_2 & Q &< 0. \end{aligned}$$

热量只能从高温热源传到低温热源。
而不产生其它变化（孤立系）！

A. 通过假想的可逆过程求熵变。

B. 建立孤立系统。



例二 一千克0°的水和100°的热源接触，使水温达到100°，求熵变。

可逆过程

解 水

$$\Delta S_1 = \int_{273.15}^{373.15} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{373.15}{273.15} = 1.306 \times 10^3 \text{ JK}^{-1}$$

等压热交换

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

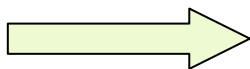
热源

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T} = -\frac{100C_p}{373.15} = -1.122 \times 10^3 \text{ JK}^{-1}$$

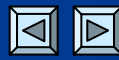
系统 (水+热源)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.184 \times 10^3 \text{ JK}^{-1} > 0$$

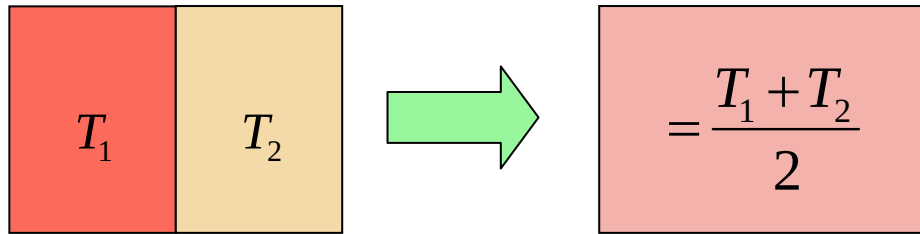
系统绝热



不可逆过程



例三 将质量相同而温度为 T_1, T_2 的两杯水在等压下，绝热地混合，求熵变。

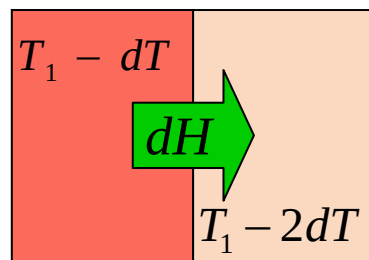
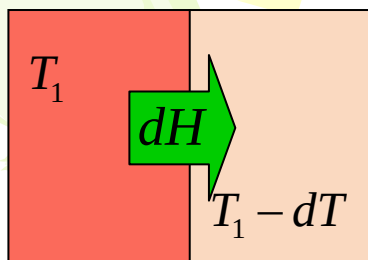


初态: $(T_1, p), (T_2, p)$ $\longrightarrow$ 终态: $(\frac{T_1 + T_2}{2}, p), (\frac{T_1 + T_2}{2}, p)$

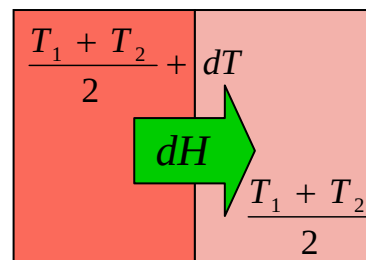
解：两杯水构成一个孤立系统。初态是局域平衡态，末态是平衡态。(设 $T_1 > T_2$)

设想第一杯水依次与温度为 $T_1, T_1 - dT, T_1 - 2dT, \dots, (T_1 + T_2)/2$ 的热源接触。

设想第二杯水依次与温度为 $T_2, T_2 + dT, T_2 + 2dT, \dots, (T_1 + T_2)/2$ 的热源接触。



...



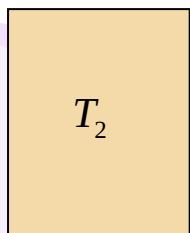
分别计算熵变

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

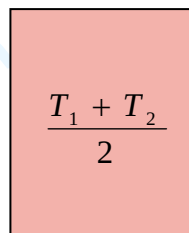
$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} > 0$$

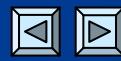
$$(T_1 - T_2)^2 > 0 \Rightarrow (T_1 + T_2)^2 - 4T_1T_2 > 0$$



...



不可逆过程



例三 理想气体初态温度为 T , 体积为 V_A , 讨论下列两个过程中气体的熵变。

(1) 经准静态等温过程体积膨胀为 V_B

(2) 经绝热自由膨胀过程体积膨胀为 V_B

解:

(1) 过程初终态 $(T, V_A), (T, V_B)$ 熵为

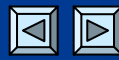
$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

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

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

(2) 过程的熵变与(1)相同

(1) 过程与(2)过程的区别在于: (1) 过程对外界产生了影响, 而且是可逆过程。(2) 过程是不可逆过程。 $\Delta S > 0$

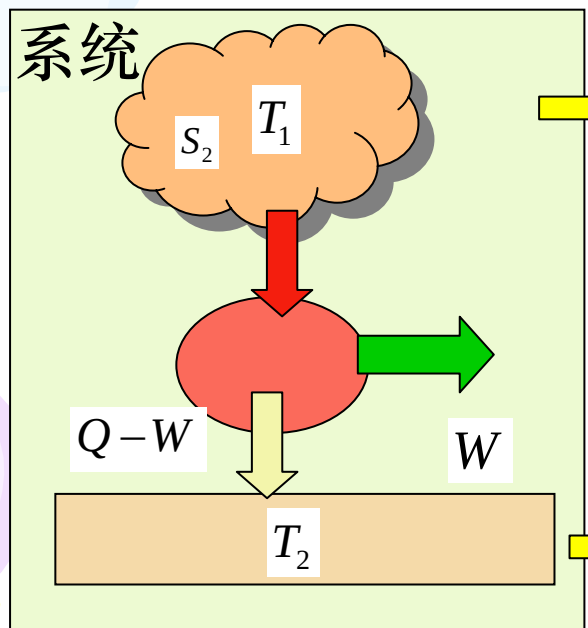


例 (习题1.25)

物体的初温 T_1 高于热源的温度 T_2 ，有一热机在此物体与热源之间工作，直到将物体的温度降低到 T_2 为止，若热机从物体吸取的热量为 Q ，试根据熵增加原理证明，此热机所能输出的最大功为

$$W_{\max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

解：



$$\Delta S_1 = S_2 - S_1$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Rightarrow = S_2 - S_1 + \frac{Q - W}{T_2} \geq 0$$

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

$$T_2(S_2 - S_1) + Q \geq W$$

§ 1.18. 自由能和吉布斯函数

热力学第二定律的普遍表述确定孤立系统中过程方向。

对于其它过程的判别呢？为了方便可以引入新的态函数。

一、自由能

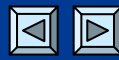
1、自由能定义式

$$F = U - TS$$

2、最大功定理

初态 A $\xrightarrow{\text{等温过程}}$ 终态 B 则由熵增加原理、热力学第一定律可得：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad S_B - S_A \geq \frac{Q}{T} \quad S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$



$$F_A - F_B \geq -W$$

在等温过程中，系统对外所做的功不大于其自由能的减少。或者说，在等温过程中，外界从系统所能获得的功最多只能等于系统自由能的减少。——
— 最大功定理

若系统只有体积变化功且体积不变，则 $W = 0$ ，有：

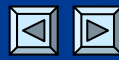
$$\Delta F = F_B - F_A \leq 0$$

在等温等容过程中，系统的自由能永不增加。或者说，在等温等容条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行的。

二、吉布斯函数

1、吉布斯函数定义式

$$G = U - TS + pV$$



2、最大功定理

完全类似上面的讨论可得：

$$G_A - G_B \geq -W_1$$

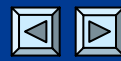
$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T}$$

在等温等压过程中，除体积变化的功以外，系统对外界所做的功不大于系统吉布斯函数的减少。或者说，系统吉布斯函数的减少是在等温等压过程中，除体积变化的功外，外界从系统所能获得的最大功。—— **最大功定理**

若系统除体积变化功外无其他形式的功，即 $W_1 = 0$ ，则有：

$$\Delta G = G_B - G_A \leq 0$$

在等温等压过程中，系统的吉布斯函数永不增加。也就是说，在等温等压条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的。



三个常用系统过程的判别

系统	态函数	判别	平衡态
孤立（或绝热）	S	$\Delta S \geq 0$	S 取最大值
等温等容	F	$\Delta F \leq 0$	F 取最小值
等温等压	G	$\Delta G \leq 0$	G 取最小值

