

# 第5章 热力学第二定律和第三定律

1. 可逆过程：一个热力学系统从一个状态出发，经过一个过程到达另一个状态，如果存在另一个过程或某种方法，可以使系统和外界都恢复到原来的状态，则这样的过程称为可逆过程

不可逆过程：如如果用任何方法都不可能使系统和外界都完全复原，则这样的过程称为不可逆过程。

[系统与外界恢复到原来状态的判据：过程与其反过程作用后，系统(与外界)的  $W, Q, \Delta U$  都为0] [这样做是假定了系统和外界都可以重新达到平衡态。]

注：① 可逆过程举例：无摩擦准静态过程

② 不可逆过程举例：非准静态过程、有摩擦的准静态过程、压强不均匀的过程、热学不平衡过程、化学不平衡过程、热不平衡过程。

③ 一切实际过程都不可逆  
④ 不可逆的准静态过程可以在状态参量图上表示出来。

## 2. 热力学第二定律的两种表述

克劳修斯表述：(致冷机角度) 不可能使热量从低温物体自发地传递到高温物体而不产生任何其它影响。

开文表述：(热机角度) 不可能从单一热源吸收热量使之完全转化为有用功而不产生其它影响。

2° 第二类永动机是不可能造成的。

注：开文表述说明的是自发的功热转换的不可逆性，克劳修斯表述说明的是自发的热传导过程的不可逆性。

2. 热力学第二定律的基础是大量的事实观察，没有理论证明。

## 3. 克劳修斯不等式：

证明(续)：若循环过程可逆，则开尔文的表述可反向进行，此时  $\oint \frac{dq}{T} \leq 0$ ，与原不等式比较  $\Rightarrow \oint \frac{dq}{T} = 0$ 。若不可逆过程，则系统吸收的热量与温度的比值的积分，

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0;$$

且对可逆过程  $\oint \frac{dq}{T} = 0$ ，对不可逆过程  $\oint \frac{dq}{T} < 0$

熵：可逆过程中，系统吸收的热量与温度的比值的积分，

$$\Delta S = \int_{CR} \frac{dq}{T}$$

称为克劳修斯熵，或宏观熵，记为  $S_C$

注：克劳修斯不等式说明了可逆过程中热温比的积分与路径无关，即这一积分蕴含了一个态函数，我们把它定义为熵。

证明：实际系统在热源  $T_1 \sim T_n$  间工作，分别吸取  $Q_i$  的热量 ( $Q_i \in R$ )。系统对外作功  $W$ 。现引入热源  $T_0$  和工作于  $T_0$  和  $T_1 \sim T_n$  的卡诺热机，将  $T_0$  放出的热量  $Q_0$  等量地还给  $T_i$ 。从而  $T_1 \sim T_n$  及系统都恢复原状，整体上从  $T_0$  吸热，全部对外作功。所以又可能  $Q_0 = \sum_{i=1}^n \frac{T_0}{T_i} Q_i \leq 0 \Rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dq}{T} \leq 0$

热力学第二定律的数学表述:

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

对于可逆过程, 上式取等号; 对于不可逆过程, 上式取不等号.

注: 用克劳修斯不等式即可得出上述结论. 注意, 证明过程中用到了  $-\int_f^i \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T}$ ,

这是克劳修斯不等式的变体. 千万不能对不可逆过程做这种变换上下限的行为, 因为环路积不为0!

熵变的计算:

通过计算一个初末态与原过程相同的可逆过程中的熵变, 间接计算不可逆过程的熵变

由热力学第一定律,  $dQ = dU + p dV$ , ~~据说可以证明~~

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT + \int_i^f \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (S = S(T, V))$$

由Maxwell关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_p}{T} dT - \int_i^f \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (S = S(T, p))$$

1° 理想气体的熵变

① 对理想气体,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V}$ , 所以

$$\Delta S(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

假定过程中  $C_V$  为常量, 则第一项为  $C_V \ln \frac{T}{T_0}$

② 又  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p}$ , 所以

$$\Delta S(T, p) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \nu R \ln \frac{p}{p_0}$$

假定过程中  $C_p$  为常量, 则第一项为  $C_p \ln \frac{T}{T_0}$

③ 基本状态参量为  $T, S$  的过程方程

由  $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV$ ,  $TV^{m-1} = \text{常值}$ ,  $C_V = \frac{1}{\gamma-1} \nu R$

得 
$$\frac{dT}{dS} = \frac{(m-1)(\gamma-1) T}{m-\gamma \nu R}$$

2° 相变过程中的熵变.

$$\Delta S_{pt} = \frac{Q_{pt}}{T}$$

相变 (phase transition) 中, 温度恒定, 熵变形式如上.

3° 化学反应中的熵变.

化学物质的标准规定熵记为  $S^\ominus$ , 反应物和生成物的熵记为  $S_f^\ominus, S_r^\ominus$ ,

则反应中的熵变记为

$$\Delta S^\ominus = \sum_k S_f^\ominus - \sum_j S_r^\ominus$$

熵增加原理: 当热力学系从一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时, 它的熵永不减少; 如果过程可逆, 则熵不变, 如果不可逆, 则熵增加。

$$\text{数学表述为 } \Delta S_{ad} \geq 0$$

注: 1° 由于绝热过程中热温比为 0, 依据热力学第二定律, 可得熵增加原理。

2° 统计意义: 熵增加意味着能量贬值。

4. 玻尔兹曼熵 (微观熵): 热力学系统的微观状态数目为  $\Omega$ , 玻尔兹曼常数为  $k_B$ , 则

$$S = k_B \ln \Omega$$

称为玻尔兹曼熵, 或微观熵, 记为  $S_B$ 。

注: 利用微观态数目与微观态按能量分布的规律, 据说可以证明,  $S_B = S_C$ , 即玻尔兹曼熵与克劳修斯熵等价。

熵的统计意义: 因为微观状态数目  $\Omega$  是系统无序程度的标志, 微观状态数目多说明无序程度高, 即熵是热力学系统无序程度的度量。

热力学第二定律的统计意义: ~~熵~~ 由孤立系统 (绝热过程) 中的熵增加原理,

$$ds = k_B \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \geq 0, \text{ 即 } \Omega_f \geq \Omega_i. \text{ 说明孤立系统的自发过程总是从有序向无序过渡, 从出现概率小的宏观状态向出现概率大的宏观状态过渡。}$$

信息熵: 没确定一事物的因素有  $\Omega$  个, 第  $i$  个因素出现的概率为  $P_i$ , 则信息熵

$$S = -k \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i.$$

若信息熵的单位为 bit, 则  $k = \frac{1}{\ln 2}$ 。

注: 信息熵是无知程度或信息缺乏程度的量度。

5. 卡诺定理: 在相同高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机, 其效率都相等, 且由两热源的温度决定, 与工作物质无关;

在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机, 它们的效率都小于可逆热机的效率, 且与工作物质无关。 [这个无关性没有被证明]

证明: 对任意的在两个热源之间工作的~~热机~~热机, 一个循环中高温热源  $H$ 、低温热源  $L$  和工作物质  $M$  的熵变为

$$\Delta S_H = \frac{-Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_L = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \Delta S_M = 0 \quad (\text{熵是个态函数}).$$

其中  $T_1, T_2$  为高温热源与低温热源的温度。

由于热机自身组成一个封闭的孤立系统, 由熵增加原理

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L + \Delta S_M \geq 0$$

$$\text{即 } \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

对于工作物质, 由热力学第一定律  $\Delta U = Q_1 - Q_2 - W' = 0$

所以  $W' = Q_1 - Q_2$ .

$$\therefore \eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ 证毕.}$$

热力学温标: 规定水的三相点的温度为 273.16 K, 可逆卡诺热机在 273.16 K 的热源所吸收(或放出)的热量为  $Q_3$ , 在待测温热源处放出(或吸收)的热量为  $Q$ , 则定义待测温热源的 ~~绝对~~ 热力学温度(或绝对温度).

$$T = \frac{Q}{Q_3} \times 273.16 \text{ K.}$$

注: 热力学温标是以热力学第二定律为基础, 不依赖于具体测温物质的普通温标

2. 因为在理想气体温标下, 可逆卡诺热机正循环过程满足  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2}$ , 热力学温标也有  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2'}{Q_1}$ , 所以  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ ; 又这两种温标有共同的参考温度——水的三相点温度 273.16 K, 所以, 理想气体温标在其适用范围与热力学温标相同。

6. 亥姆霍兹自由能(自由能):  $F = U - TS$

最大功原理  $Tds \geq dQ = dU + dW'$ , 得

$$dW' \leq Tds - dU = [d(TS - U)]_T = [dF]_T$$

即等温过程中, 系统对外界所作的功  $W'$  不超过系统自由能的减小。

内能的新含义:  $U = F + TS$ ,

其中  $F$  为自由能, 可以对外作功;  $TS$  为束缚能, 不能对外作功。

所以内能是自由能与束缚能之和。

等温等体过程的自由能判据: 在等体过程中  $dW' = 0$ , 由最大功原理,  $dF \leq 0$ , 所以, 等温等体过程中, 系统发生的不可逆过程总是朝着自由能减小的方向进行。

热力学第二定律的自由能表述: 由  $F = U - TS$ ,  $Tds \geq dQ$ , 可得

$$dF \leq -sdT - pdV.$$

吉布斯自由能(吉布斯函数):  $G = F + pV$  或  $G = H - TS$

注: 非体积功为  $dW''$ , 则  $dW' = pdV + dW''$ , 由最大功原理,  $dW' \leq [dF]_T$ ,

得  $dW'' \leq [dG]_{T,p}$ , ~~即等温等压过程中~~

若  $dW'' = 0$ , 则  $[dG]_{T,p} \leq 0$ ,

即在等温等压条件下, 系统中的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减小的方向进行。

(等温等压过程的吉布斯函数判据)

2° 焓的新含义:  $H = G + TS$ , 即吉布斯函数是等温等压过程中可以对外作功的那一部分焓, 故又称自由焓。

热力学第二定律的吉布斯函数表述, 由  $G = F + pV$ ,  $dF \leq -SdT - pdV$  得

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

在可逆过程中,

热力学方程: 由热力学第一定律和热力学第二定律, 推导出了  $Tds$  方程组(见附), 之前

我们推出过  $SdT$  方程组, 整理如下:

$$\begin{cases} dU = Tds - pdV & \text{(热力学基本方程)} \\ dH = Tds + Vdp & \text{(焓表示的热力学方程)} \\ dF = -SdT - pdV & \text{(自由能表示的热力学方程)} \\ dG = -SdT + Vdp & \text{(自由焓表示的热力学方程)} \end{cases}$$

化学势: 自由焓是系统的广延量, 与系统的粒子数量  $N$  相关, 定义系统的化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

, 则开放系统的热力学方程为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

据说可以证明, 由  $N$  个微观粒子组成的近独立的粒子系统的化学势  $\mu = \frac{G}{N}$ , 即化学势就是热力学系统中每个粒子所具有的自由焓。

7. 能斯特定理: 理查德研究发现, 在绝对零度时, 焓的变化  $\Delta H$  与自由焓的变化  $\Delta G$  相同,

化学反中

且在  $T=0$  时,  $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = 0$ , 由  $G = H - TS$ , 得

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \Rightarrow \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta(TS))}{\partial T} \Rightarrow \Delta\left(S + T\frac{\partial S}{\partial T}\right) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

即有  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ , 说明任何凝聚物质系统在绝对零度附近进行的任何热力学

过程中, 系统的熵不变。

普朗克熵: 假设绝对零度附近的任何凝聚物质系统的熵为零, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

据此确定的热力学系统的熵称为普朗克熵, 或普朗克绝对熵。

热力学第三定律: 据说可以证明, 不可能施行有限的过程, 把一个物体冷却到绝对零度。

注: 以上三条均被称为热力学第三定律, 是“热三”的三种表述方式。

熵的标准的意义:  
1° 化学反中,  $\Delta S = S_{生成物} - S_{反应物}$  而它们混合在一起不能直接测得  
2° 化学反一般不可逆, 无法用热流比测量  $\Delta S$ .  
结论: 2° 化学反中的熵无法直接测出, 需定出确定的  $S$ , 用状态参量直接算。

## 热力学平衡判据

熵判据: 在内能、体积、粒子数不变的情况下, 平衡态的熵极大。

内能判据: 在熵、体积、粒子数不变的情况下, 平衡态的内能极小。  
孤立系统

自由能判据: 在体系温度、体积、粒子数不变的情况下, 平衡态的自由能极小。

吉布斯函数判据: 在温度、压强、粒子数不变的情况下, 平衡态的吉布斯函数极小。

开放系统的热力学基本微分方程:

$$dU = Tds - pdV + \mu dN$$

$$dH = Tds + Vdp + \mu dN$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$d\Psi = -SdT - pdV - Ndu.$$

其中,  $\Psi$  为巨势:  $\Psi = U - TS - \mu N$

Gibbs - Duhem 关系

$$Ndu + SdT + Vdp = 0$$

化学势定义:

$$\mu = u - Ts + Pv$$