

热力学第二定律的新表述

尧世斌 许海波 侯新杰 编译

(河南师范大学物理系 新乡 453002)

在热力学中,热力学第二定律处于核心地位,是热力学的重要理论基础.这个定律有很多系统的表述,其中最常用的形式是开尔文表述和克劳修斯表述,作为状态函数的熵就是根据这一定律确定出来的.引入熵概念以后,可以得出热力学第二定律的数学表示 $dS \geq \delta Q / T$ 和熵增加原理 $\Delta S \geq 0$. 本文给出了热力学第二定律的一种新的表述,由它可以很容易得到绝对熵和温度的定义,以及 $dS \geq \delta Q / T$ 和 $\Delta S \geq 0$.

为得到热力学第二定律的新表述,我们设计一个封闭的热力学系统 Z,使系统经历这样的过程 P,系统 Z 从外界吸热,并且外界对它做功,结果系统 Z 从状态 A 变到状态 B. 这样的热力学过程可用图 1 表示. P 曲线为虚线是表明在 P 过程中,系统 Z 不必处于平衡态,也就是说, P 过程不必是准静态过程. 系统 Z 的所有过程只有一个热源,我们利用三相点的水作为标准热源(这不会限制 P 过程). 在 P 过程中,传热装置将热量 Q_p 传给系统 Z,从标准热源传递热量 H_p ,必要时也可以从功源传递功. 传热装置必须在过程结束时回到初始状态. 对于不同的过程,可以用不同的传热装置.

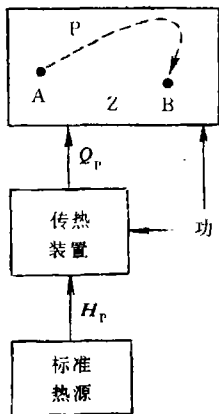


图 1

我们对热力学第二定律的表述为:在末态是固定状态的过程中,从标准热源传递无限大的热量是

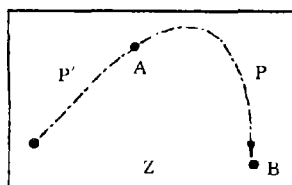


图 2

不可能的.换句话说,对系统 Z 的每一个状态 B 来说,

$$\text{Sup}\{H_p; \text{末态为 B 的过程}\} < \infty \quad (1)$$

现在,我们由这种表述给出熵的定义.对于任意的热力学过程, B 状态的熵 $S(B)$ 为

$$S(B) = \text{Sup}\{H_p / T_0; \text{末态为 B 的过程}\} \quad (2)$$

式中 $T_0 = 273.16$. 在热力学温标中,水的三相点温度被定义为 T_0 ,但此处的 T_0 只是一个数,而不是温度.

显然,熵是一个状态函数, $S(B)$ 的物理意义是:在末态为 B 的过程中,熵 $S(B)$ 就是从标准热源传递的最大热量被 T_0 除. 需要强调指出,我们定义的是绝对熵,而不仅仅是状态间的熵差.

我们对熵的定义没有用到温度的概念. 因为我们是利用标准热源作为系统 Z 在一个过程中不同温度“共同的交换媒介”. 现在,我们利用熵来定义温度. 对于一个能给系统 Z 传递 δQ 热量而不做功的无限小可逆过程,可以用下式来定义温度 T .

$$1 / T = dS / \delta Q \quad (3)$$

我们知道,系统 Z 通过吸收热量而引起的状态变化可以通过外界对 Z 做功来实现. 如果 $\delta Q > 0$, 则同样的状态变化能够在对 Z 做功的绝热过程中产生. 对于绝热过程 $dS \geq 0$, 因此由 (3) 式得 $T > 0$, 说明热力学第二定律只对正温状态的热力学系统成立.

下面,我们根据热力学第二定律的新表述得到熵增加原理和热力学第二定律的数学表示.

假定一个从态 A 到态 B 的过程 P, 而 P' 是末态为 A 的过程,如图 2 所示. 既然, $P' + P$ 是末态

为 B 的过程, 我们可以得出

$$\frac{H_p}{T_0} + \frac{H_p}{T_0} \leq S(B) \quad (4)$$

如果(4)式中的上界可用于末态为 A 的所有过程 P', 由(2)式得

$$S(A) + \frac{H_p}{T_0} \leq S(B) \quad (5)$$

如果过程 P 是绝热过程, 即 $H_p = 0$, 则

$$S(A) \leq S(B) \quad (6)$$

如果过程 P 是可逆绝热过程, 则由(6)式得 $S(B) \leq S(A)$. 所以, $S(A) = S(B)$.

(6)式表明, 在任何绝热过程中, 熵都不会减少. 这就是熵增加原理.

如图 3 所示, P' 是一个从状态 C 到状态 B, 熵变为 dS 的无限小准静态过程; P'' 是一个从状态 C 到 A 的可逆过程, 在此过程中, 与 P' 有同样多的热量 δQ 传递, 但外界不对系统 Z 做功. 假定过程 $P = -P'' + P'$, 在 P'' 过程中, $-\delta Q$ 的热量传递给系统 Z. 可以取 $H_p = 0$, 由(5)式得

$$S(B) - S(C) \geq S(A) - S(C) \quad (7)$$

并且对 P'' 过程, 应用(3)式得

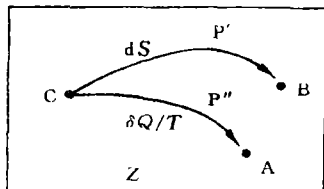


图 3

$$dS \geq \delta Q / T \quad (8)$$

(8)式就是热力学第二定律的数学表示.

如果 P' 是可逆的, 则 $dS = \delta Q / T$. 对一个有限的可逆过程, $\Delta S = \int \delta Q / T$.

最后, 我们来说明基于新表述的熵和温度与传统的熵和温度在处理热力学问题时是等效的.

假定 R 是一个从态 A 到态 B 的可逆过程, 将(5)式分别应用于 R 和 -R 过程可得

$$\Delta S_r = S(B) - S(A) = H_r / T_0 \quad (9)$$

如果将 R 过程看作图 1 中的系统 Z、传热装置、热源组成系统的一个可逆过程, 则此过程是绝热的. 因此基于传统表述的熵也给出(9)式. 注意, 传热装置在 R 过程结束时回到初始状态. 这表明两种熵的定义具有相同的熵差. 我们处理热力学问题时, 关心的是熵差, 而不是熵. 根据新表述, (9)式中的 T_0 只是一个数字, 而根据传统表述, (9)式中的 T_0 是标准热源的开尔文温度. 这两个 T_0 在数值上相等, 保证了两种定义下的熵相等.

由于(3)式中的 dS 和 δQ 与传统的定义是等价的, 特别是规定标准热源的温度等于 T_0 , (3)式对 T 的定义与热力学温标所确定的温度完全一致.

需要强调一点, 热力学第二定律的传统表述都没有隐含 $S \geq 0$. 例如, 单原子理想气体 $T \rightarrow 0$ 时, 其熵 $S \rightarrow -\infty$. 而根据新表述, 可以推出 $S \geq 0$. 可见, 热力学第二定律的新表述意义更加广泛, 形式更加简单.

科苑快讯

卡西米尔效应得到了实验证实

据英国《新科学家》1997年2月25日报道, 卡西米尔效应得到了实验证实.

1948年荷兰物理学家德里克·卡西米尔曾预言, 当两块平行板以很小的间距放置于真空中时, 两板间会产生某种很微弱的力, 以便使它们互相靠拢. 50年来, 企图去测量这一效应的种种尝试均以失败告终. 最近, 美国物理学家, 新墨西哥洛斯阿拉莫斯国家实验室斯蒂

文·拉蒙雷奥斯给出了肯定的结果. 他将一扭摆连接到两个表面去测量这一十分微弱的力, 所得出的数值与卡西米尔的理论预言符合得非常好, 误差在5%以内. 实验测量表明, 卡西米尔力会随着两个表面的间距而变化. 当间距为 $0.75\mu\text{m}$ 时, 相互作用力约为十亿分之一牛顿.

(苏中启 王存茂 供稿)