

欢姆社学习漫画

爱淘书
www.itaobooks.com

漫画热力学

(日) 原田知广 / 著

(日) 川本梨惠 / 漫画绘制

(日) Universal Publishing / 漫画制作

林蓉蓉 / 译



科学出版社

www.sciencep.com

A decorative border featuring stylized black and white floral motifs, including leaves and flowers, arranged in a repeating pattern around the central text.

KindleX 出版署

◆ 前 言 ◆

史上头一次？漫画热力学！

大家都喜欢物理吗？本书主要是帮助大家一起学习物理学中的热力学问题。本书的读者当中，也许有人对物理并不感冒。

不擅长物理的那些朋友肯定在中学或者高中的力学课程上受挫了吧？虽说力学是物理的基础，但是实际上，即使是力学稍逊的人也能充分领略热力学的乐趣。力学中的惯性定律、运动方程式等都不会在书中出现。特别是，我们一直想让完全没有一点力学知识的人也能读懂这本书。刚开始读的时候，仅仅能读懂漫画就足够了。另外，在本书中，热力学的基本定律不是用公式，而是全部用文字来表达的，就算出现计算公式，也请大家轻松地翻阅。

本书的读者中，肯定也有一些人擅长物理学吧。这些擅长物理学的朋友们都喜欢物理学的哪方面呢？组成万物的粒子，浩瀚无边的宇宙，还是解决所有这些问题的量子力学和相对论？这些都是物理学让人兴趣盎然的地方吧。相比之下，热力学也许会稍显简单，但是，物理学得越透彻的人可能对热力学的感受越深。其理由之一是，热力学成立的范围较为广泛。大多数物理学定律，如力学等，只有在理想状态下才能成立。不过，热力学的定律却稍有差别。世界上发生的各种现象无一例外都遵循着热力学定律。

如果被精通物理学的人问到“你喜欢物理学的哪个分支？”的时候，不妨试着回答是“热力学”。那么，那个人肯定会认为你是物理学方面的专家！本书能够顺利完成，得到了欧姆社开发局全体员工、Universal Publicity 株式会社的冲元友佳，还有负责绘画的川本梨惠的大力协助，在此表示感谢。

◆ 目 录 ◆

序 危机临近！	1
---------------	---

第 1 章 温度和状态方程	7
---------------------	---

1.0 益永研究室	8
1.1 所谓温度	11
1.2 热平衡	16
加藤的讲座①关于压强	21
1.3 玻意耳定律	22
1.4 查理定律	24
1.5 波意耳 - 查理定律	26
加藤的讲座②摄氏温度和绝对温度	31
1.6 热力学中出现的数学知识和符号	33
1.6.1 字母和符号一览	33
1.6.2 数学注解	34
1.6.3 偏微分和全微分	38
1.6.4 线积分和环绕积分	41
1.7 状态方程	45
小 结	48

第 2 章 热力学第一定律	49
---------------------	----

2.0 部长的奇计	50
2.1 功和能量	52
2.2 绝热壁	58
2.3 热力学第一定律	61
2.4 热是什么?	67
加藤的讲座③附录	71
2.5 焦耳实验	72
2.6 准静态过程	75

2.7 静水压强的情况	78
2.8 比 热	79
2.9 理想气体的自由膨胀	82
2.10 再谈理想气体的自由膨胀	86
小 结	88

第 3 章 热力学第二定律 89

3.0 寻求回到本源的定律	90
3.1 可逆? 不可逆?	95
3.2 克劳修斯原理——热力学第二定律	100
3.3 卡诺循环	105
3.4 理想气体的卡诺循环	113
3.5 第二类永动机	118
3.6 各种不可逆性	126
小 结	130

第 4 章 熵 131

4.0 循环的危机与瑛美的决心	132
4.1 什么是熵?	134
4.2 热力学温度	142
加藤的讲座④关于卡诺循环的热量比	144
4.3 循环效率	148
4.4 克劳修斯不等式	150
4.5 熵	157
4.6 熵与热力学第一定律	166
4.7 焓与自由能	168
4.8 麦克斯韦关系式	171
4.9 面向统计力学	174
加藤的讲座⑤奶油泡芙与热力学	182
小 结	186

黑洞与热力学 190

结尾 永远珍研 194



序 危机临近!

某县某大学

学生们在学习和社团活动中度过着自己生命中的每一天……

有一天……

学生会馆

哇，
这是什么啊？

讨厌！

那个，
发生什么事啦？

怎么这么……

哇，
好小啊！

好小啊

真没礼貌！
我是大学生！

小学生吧？



全体同学请注意

为了掌握本学期各小组的活动内容，现决定对所有小组进行调查。

本校正在活动的各个小组，需要提交以下材料。

全体同学请注意

为了掌握本学期各小组的活动内容，现决定对所有小组进行调查。

本校正在活动的各个小组，需要提交以下材料。

- ①本学期的活动报告书
- ②注册的学生本学期的学分情况（前期考试结束后）

经过学校审查许可的小组才能够继续获得补助金的支援。

○月○日○○大学
学生处

- ①本学期的活动报告书
- ②注册的学生本学期的学分情况（前期考试结束后）

经过学校审查许可的小组才能够继续获得补助金的支援。



珍研

“探索珍品美味，进行科学考察的团体”，

简称“珍研”活动室。

把大家召集过来也不是什么别的事儿，

就是应对社团检查的紧急会议。

真是为难啊，如果说我们小组在做什么的话，就只是品尝美味了……

如果以补助金为目标的话无论如何都会被误解的……

这件事情关系到我们“珍研”的生死存亡啊！

“珍研”部长
生物专业三年级
西田麻友

实际上就是那样吧……

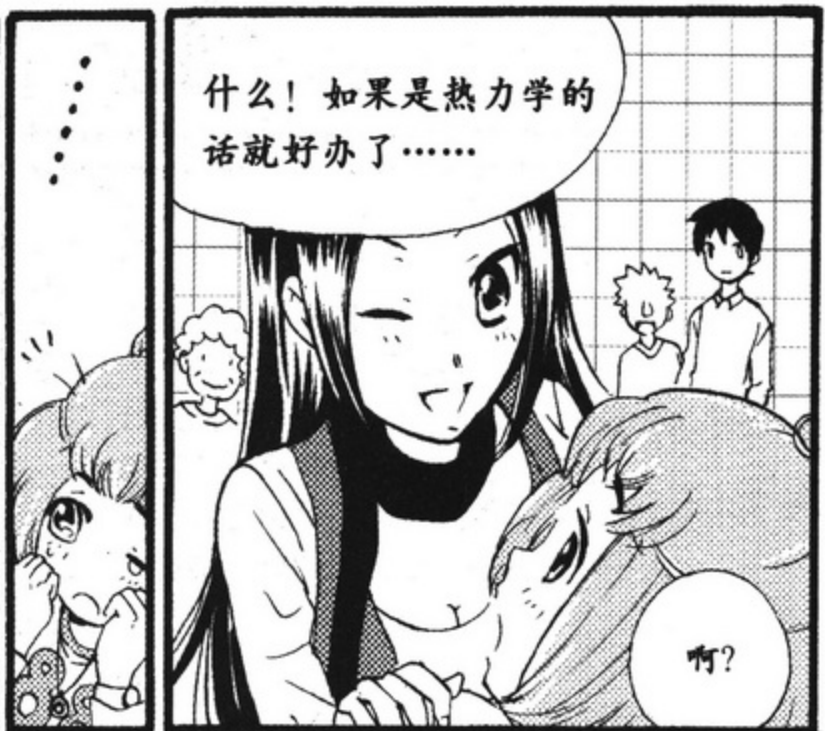
给我闭嘴！

“珍研”成员
物理专业一年级
加藤直树

DR “探索珍品美味，进行科学考察的团体”简称为“珍研”。正如其名，本社团是探索整个日本（有时也去海外）的绝品美食家以及美食，考察如何将美食做得更好吃（也称为科学性考察），是一个比较热衷于钻研的活动小组。

总之，先做个活动报告书什么的，面子上的事总得过得去吧。

有没有什么好提议？



因为咱们的顾问是物理教授，所以热力学也能教呀！



アーン アーン

啊？
在那里……

不知什么时候
可以教啊？

益永老师？



ぐ
が

老师！你怎么在睡觉啊！

“珍研”顾问
物理系教授
益永淳一

老师，请起来呀！
这可是关系到我们
组存亡的大事啊。

嗯……再让我睡一
会儿吧。昨天因为
准备学术会议，都
没睡觉……



说什么呢？如果通
过不了评审，“珍
研”就会变成非公
认的团体了。

那样的话，老师喜欢
喝的酒今后也得自己
掏钱。



什……
什么？



怎么回事！？



第 1 章

.....

温度和状态方程



益永研究室





是的！

嗯……热力学是学什么的呢？





1.1 所谓温度

那么，大家觉得热力学究竟研究的是什么呢？



パチン

啊！



好黑……

为了弄清楚这个问题，先请看看这个……



立体全息图

航天飞机和赛车！



还有蒸汽机车！

哇塞！

老师，这究竟是什么……







大体上, 在热力学中, 存在着3个定律。

- 热力学 第零定律 关于热平衡状态
- 热力学 第一定律 能量守恒定律
- 热力学 第二定律 熵增定律

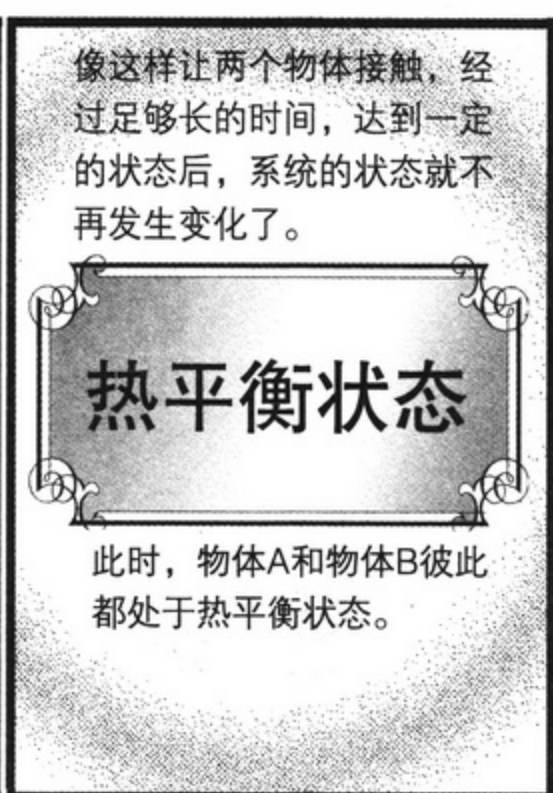
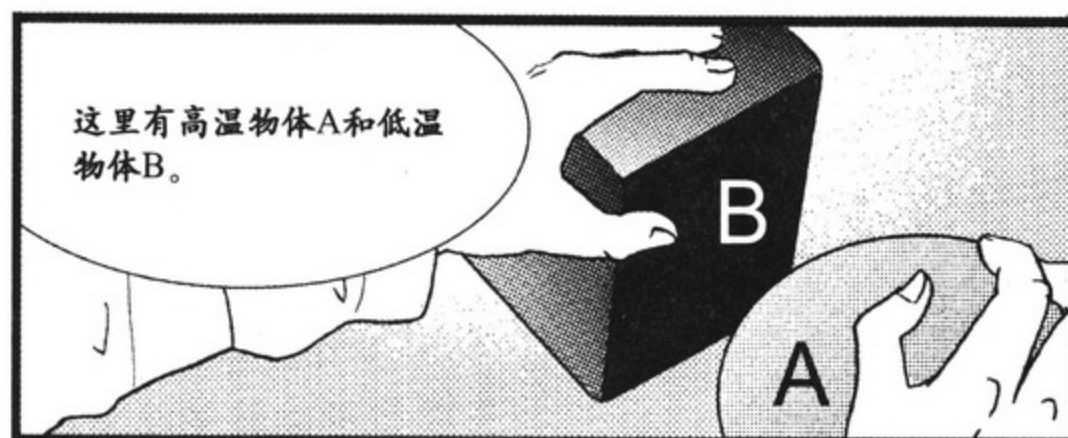
也就是说, 如果你们能灵活运用这3个定律的话, 就可以完全掌握热力学了!







1.2 热平衡

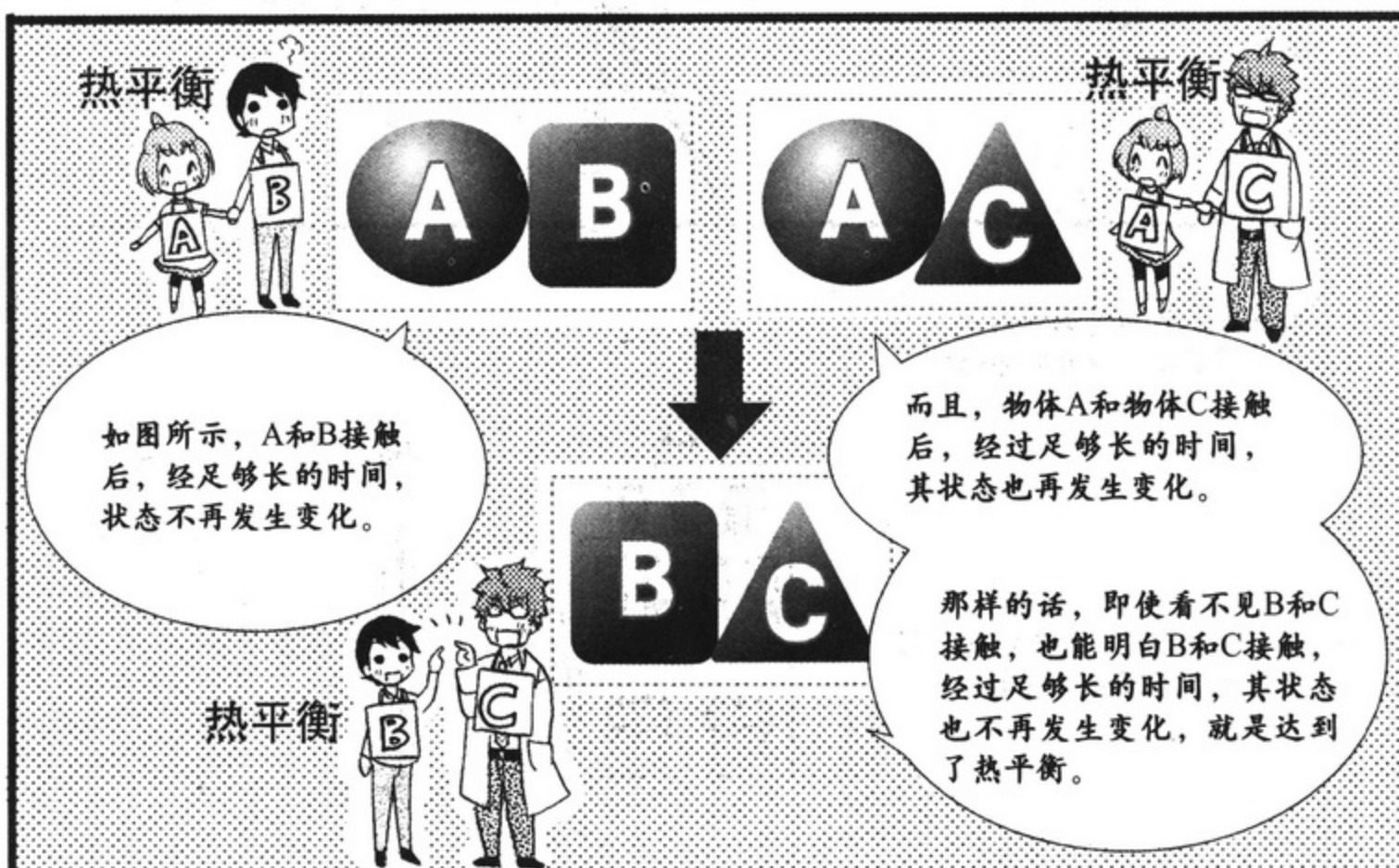




第零定律!

热力学 第零定律

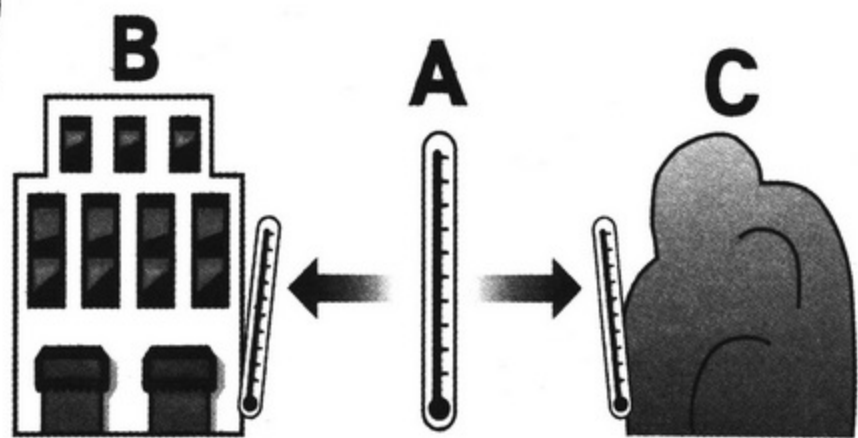
如果物体A和物体B处于热平衡状态, 物体A和物体C也处于热平衡状态的话, 那么物体B和物体C就处于热平衡状态。

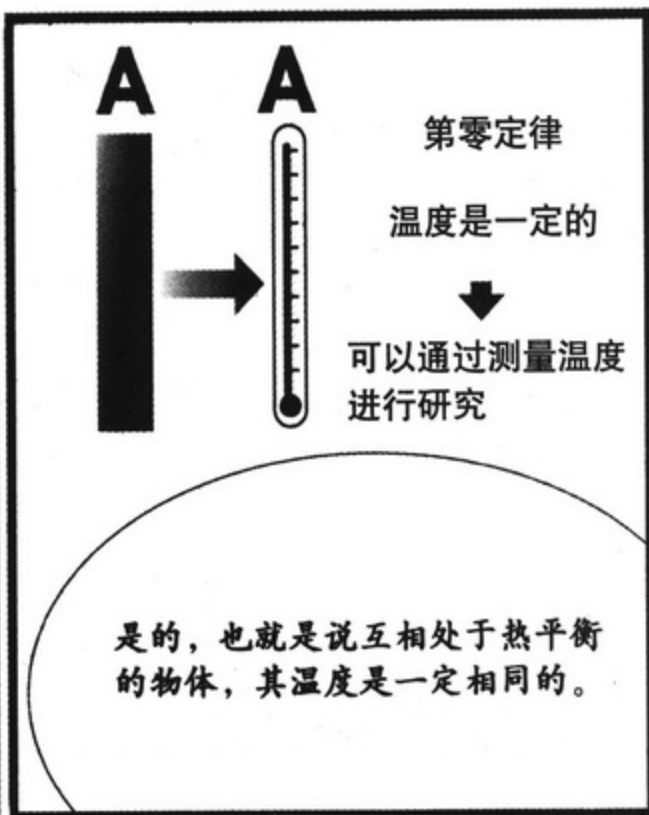




把温度计指示的刻度称为温度, 也称为相对温度, 用希腊字母 θ 表示。

在如图所示的情况下, 温度计成了判定B和C是否处于热平衡的工具。







除了温度以外还有两个?
到底是什么呢?

那就是……

压强和体积!

体积

压强

这三个变量并不是孤立的，它们之间存在一种函数关系。

状态方程

$$p = p(\theta, V)$$

例如，压强 p 可以表示成体积 V 和温度 θ 的函数。

我们把这个式子称为状态方程。

温度、压强、体积之间的状态方程式?

老师! 请务必解释一下这三个变量之间的关系!

好的，知道了!
马上进行实验!



关于压强



可是，压强究竟是什么呢？



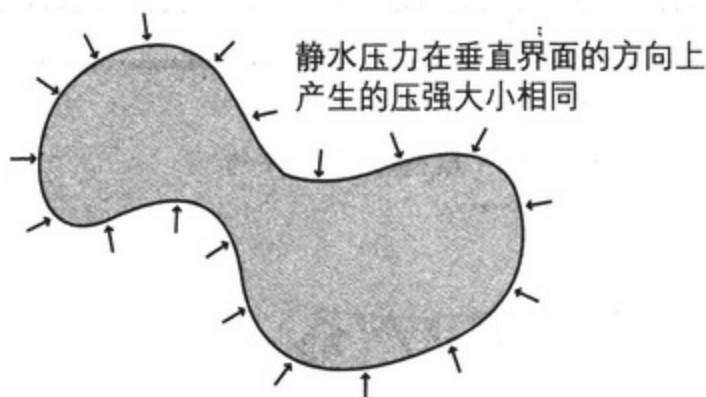
所谓的压强，是垂直作用于物体表面单位面积上的力，压力一定时，受力面积越小，压强越大。

压强用下面的式子表示。

$$\text{压强} = \frac{\text{压力}}{\text{受力面积}}$$



压强的单位是 N/m^2 （牛顿每平方米），或者称之为Pa（帕斯卡）。以平均大气压为例，压强的单位定为一个大气压，即 $101\,325\text{ Pa}$ 。如果把小的物体放进大气或者水中，物体的所有表面在垂直界面上受到的压强大小相同。我们把这个压强称为静水压强。



加藤，谢谢你了！



哪里，如果还有其他疑问，请尽管问我。



好的！那我们就继续吧！

1.3 玻意耳定律

那么，马上看一下关于温度、压强和体积的状态方程吧！



温度一定



本次实验是在温度一定的条件下，研究和体积和压强的关系。

首先在气缸中充入空气，塞上软木塞。



为了防止空气泄漏，将软木塞压下去，

结果会怎样呢？



气缸内的空气体积会变小。

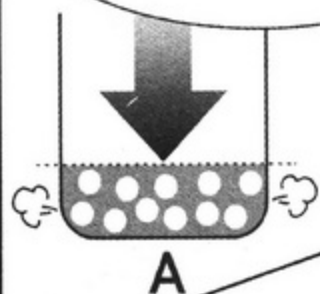


或许你可以想象成这样的情形……

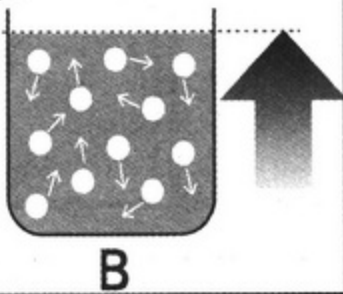


空气是由分子和分子间的空隙构成的，如果挤压的话，其空隙就会变小。

空隙如果变成二分之一的
话，分子间的碰撞次数就
会变成原来的2倍，压强
一定会变大。

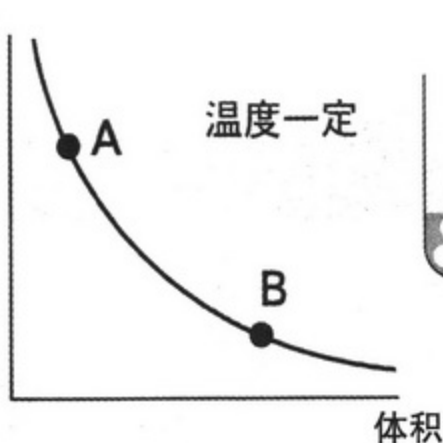


A



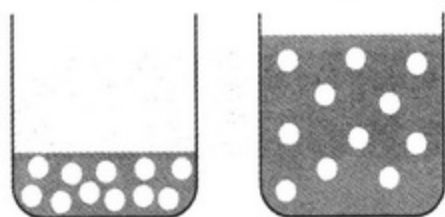
B

压强



A

B



体积

由此可见，在温度一定
的情况下，研究体积和
压强之间的关系可以得
出：

稀薄气体的压强和体积之间
是成反比例的关系。

这就是
玻意耳定律！

玻意耳定律

温度一定的情况下，
压强 × 体积 = 常数

另外，适用于这个定律
的气体，应以理想气体
来考虑。

玻意耳定律



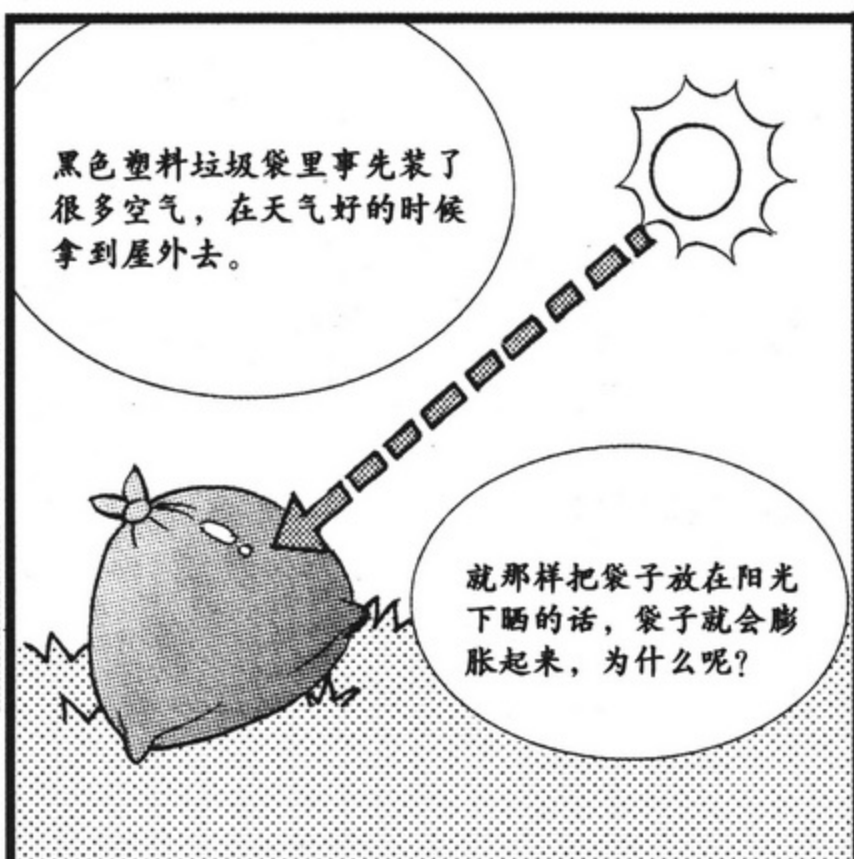
理想气体？

之后还会出现的，所以这里
先把名字记住就可以了。

理想气体

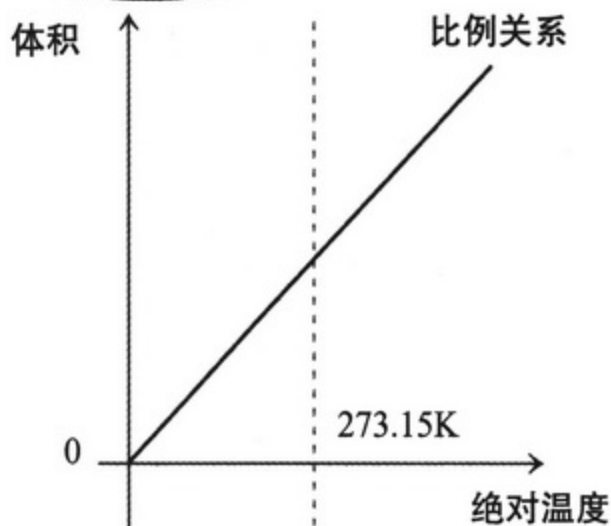


1.4 查理定律



空气随着温度的上升继续膨胀，就会出现这样的现象啊！

如图所示，随着温度的上升，气体的体积增大。



的确！

另外，为了和理想气体的体积成比例，我们定义了绝对温度。

这就是查理定律。

查理定律

在压强一定的情况下，气体的体积和绝对温度成正比。

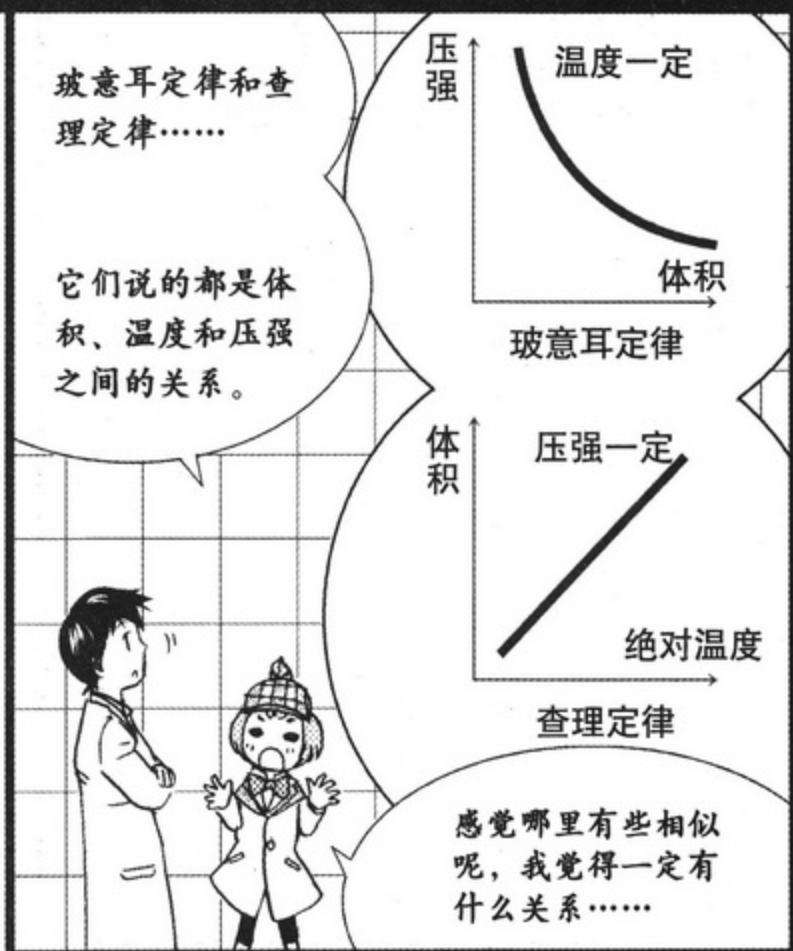
绝对温度的单位是K（开尔文）！和 $^{\circ}\text{C}$ （摄氏度）之间的关系是 $273.15\text{K}=0^{\circ}\text{C}$ ，我们这里所说的温度就是绝对温度。

绝对温度的单位是K
(开尔文)
 $273.15\text{K}=0^{\circ}\text{C}$

明白了吗？

啊？其他口袋里也都是垃圾啊！

1.5 玻意耳—查理定律



把这个称为
玻意耳-查理定律。

玻意耳
&
查理

老师?

把玻意耳和查理定律组合起来也就是
表示温度和压强同时变化的情况。

玻意耳-查理定律

$$\frac{pV}{T} = R' \quad \frac{\text{压强} \times \text{体积}}{\text{温度}} = \text{常数}$$

此定律在绝对温度 T 一定的情况下，就
变成玻意耳定律了，在压强 p 一定的情况
下，就变成查理定律了。

压强和体积的乘积正
比于绝对温度!

也就是说，可以利用这个
原理，让石油燃烧，推压
活塞，发动引擎!

体积越大越能让气体喷射出来，喷
气式飞机就是利用了这个原理!



是呀！引擎的基本原理也能用玻意耳-查理定律解释。



太厉害了！

这么多事情都可以用热力学解释呀。



是的！

另外，遵循这个定律的气体就是在玻意耳定律中出现的理想气体。

理想气体



所谓的理想气体是什么呢？

在玻意耳定律中也出现了。



它实际上并不存在，是为了解释热力学而假想的气体。



因为这个定律对真实气体来说在过低或过高温度下都不成立。

嗯

感觉这样容易理解一些。

嗯，这样是比较容易理解。

看一下这个式子，正如我们理解的那样，温度、压强、体积即使都发生变化，这个式子的左边表示的都是一个固定的值。

$$\frac{pV}{T} = R$$

压强 × 体积
——
温度 = 常数

对于1mol气体来说，这个常数称作气体常量，用R表示。

1mol的气体和气体的种类无关，是由 6.02×10^{23} 个分子构成的。

0°C

1个大气压

22.4l

$1\text{mol} = 6.02 \times 10^{23}$
个分子

在0°C、1个大气压的标准状态下，22.4l体积的气体所包含的分子数，称为阿伏伽德罗常数。

气体分子

如果计算常数 R 的话有,

$$R \approx 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

是这样。

摩尔气体状态方程

$$\frac{pV}{T} = R, \text{ 也就是 } pV = RT$$

我们把它称为摩尔气体状态方程。

因为气体体积和摩尔数成比例，
所以对于 n mol理想气体有下面的
理想气体状态方程成立。

理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

很多摩尔

虽然实际上并不存在理想气体，
可是通过它，我们容易
构建热力学的理论框架。

这样一来，如果能够完成热力学的
框架，即使理想气体不是现实存在的
也没有关系。

明白了吗？

是的！



摄氏温度和绝对温度



是绝对温度吗？听起来不太习惯啊。



那么，我就解释一下绝对温度吧。刚才出现的理想气体还记得吗？



没错儿，刚刚记住的。



OK！那么，就把理想气体当成温度计吧。



把理想气体当成温度计？



是的。以压强为例，在1个大气压下，根据理想气体的体积变化，我们规定了温度。进一步说，把在1个大气压下水沸腾和结冰的温度差定为100的话，刻度的范围也就规定好了吧？这样就把规定的温度称为理想气体的绝对温度。



嗯。的确，单位是K（开尔文）吧？

可是，好像和我们使用的温度单位有些不一样……



是的，绝对温度和我们的日常生活不是直接相关的。平时我们使用的温度是摄氏温度。对此，正如刚才益永老师所说，热力学中使用的是绝对温度。



因为在绝对零度（0K）时，理想气体的体积就变成零了，所以，绝对温度不会达到0K以下。绝对温度和摄氏温度的刻度差（1度的温差）相等，即有“绝对温度（K）=摄氏温度（℃）+273.15”的关系。

和平常的摄氏温度不同，需要注意一下单位啊！



1.6 热力学中出现的数学知识和符号

1.6.1 字母和符号一览

物理学中有很多字母和符号。分配给某个物理量的字母本来应该是哪个都行的，但因为把它们做某种程度的固定更容易记忆，所以本书也采纳了这种做法。以下就是字母符号的一览表。虽然大部分的字母都没出现，但是今后如果出现的话，回过头来看一下表就会马上明白。

字母	物理量
p	压强
V	体积
U	内能
S	熵
Q	热
W	功
θ	相对温度
T	绝对温度
C	热容
c	比热
H	焓
C_V	定容比热
C_p	定压比热
γ	比热比 C_p/C_V
F	亥姆霍兹自由能
G	吉布斯自由能
n	摩尔数
η	功率

其次，自然界中有很多相对稳定的数，我们将其称为物理常量。我们经常用某些特定的字母表示，归纳如下表。

字母	物理常量	近似值
R	气体常量	$8.31\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
N_A	阿伏伽德罗常量	6.02×10^{23}
J	热功当量	$4.19\text{J} \cdot \text{cal}^{-1}$

另外，关于数学符号整理如下。

字母	意义
\log	对数
e	自然对数的底数
\ln	自然对数
\int	积分
\oint	环绕积分
Δf	增分
df	全微分
$\frac{df}{dx}$	常微分
$(\frac{\partial f}{\partial x})_y$	偏微分
$d'q$	用全微分不能表示的微小量

1.6.2 数学注解

现将本书中涉及的数学要点加以归纳总结。

• 算术平均与几何平均之间的关系

对于正数 a 和 b ，有下列不等式成立。

$$\frac{a+b}{2} \geq \sqrt{ab}$$

当 $a=b$ 时，等号成立。将不等式的左边除以2得到的平均数即算术平均。右边是两数之积的算术平方根，称为几何平均。

· 指 数

对于实数 a 和自然数 n ，将 a 乘 n 次，有

$$a \times a \times a \times \cdots \times a = a^n,$$

称为 a 的 n 次幂。这时， a 称为底数， n 称为指数。

下面，考虑底数为正数的情况。此时，指数不只是自然数，还可以扩展到实数。例如，如果 a 是正数，则 a 的0次幂、 a 的-3次幂、 a 的 $\frac{1}{2}$ 次幂分别记作

$$a^0 = 1, \quad a^{-3} = \frac{1}{a^3}, \quad a^{1/2} = \sqrt{a}.$$

令 a 为正数， x 、 y 为实数，有

$$a^x \cdot a^y = a^{x+y}, \quad (a^x)^y = a^{xy}$$

成立。我们将这一规律称为指数的运算法则。

· 对 数

对于正数 a 和 b ，以及实数 x 和 y ，当

$$a^x = b$$

时， x 称为以 a 为底的 b 的对数，记作

$$x = \log_a b.$$

受指数法则的启发，在对数中有如下性质。

$$\log_a(bc) = \log_a b + \log_a c, \quad \log_a b^x = x \log_a b$$

$$\log_a a = 1, \quad \log_a 1 = 0.$$

a 、 b 、 c 都是正数，且 $a \neq 1$ 。

· 自然对数

当 n 为正数的时候，考虑以下式子。

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

当 n 分别为1、10、100时，分别有

$$\left(1 + \frac{1}{1}\right)^1 = 2^1 = 2,$$

$$\left(1 + \frac{1}{10}\right)^{10} = 1.1^{10} = 2.59374246 \cdots,$$

$$\left(1 + \frac{1}{100}\right)^{100} = 1.01^{100} = 2.70481383 \cdots,$$

虽然随着 n 的增大，数值缓慢增大，但是会逐渐接近某一定值。我们把这个定值称为极限值。记为

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

实际上，这一极限值是与2.71828183…无限接近的小数。我们把这个数用 e 表示。数学中，经常使用以这个 e 为底的对数，它称为自然对数，用 \ln 表示。即

$$\log_e = \ln,$$

e 称为自然对数的底数。

· 微分

当函数 $f(x)$ 的极限值

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(a+h) - f(a)}{h}$$

存在时，将此极限值称为 f 在 $x=a$ 时的微分系数，记为 $\frac{df}{dx}(a)$ 或者 $f'(a)$ 。当微分系数区间内所有点都存在时，与 x 对应的 $f'(x)$ 称为函数 f 的导数。这个导数也可以简称为 f 的微分。

导数举例如下。

$$(1)' = 0, \quad (x^\alpha)' = \alpha x^{\alpha-1}$$

$$(\sin x)' = \cos x, \quad (\cos x)' = -\sin x,$$

$$(\ln x)' = \frac{1}{x}$$

· 逆函数的微分

假设函数 $f(x)$ 已知。 $y=f(x)$ 中 x 确定的话， y 就定下来了。在现有考虑区间内 x 和 y 是一一对应的。将与此时的 y 相对应的 x 的函数称为 f 的逆函数，记为 f^{-1} ，即 $x=f^{-1}(y)$ 。逆函数的微分也就是原函数微分的倒数，即

$$(f^{-1})'(x) = \frac{1}{f'(x)}.$$

· 不定积分

把微分后能变成函数 f 的函数，称为 f 的不定积分，记作

$$\int f(x) dx.$$

例如，

$$\int x dx = \frac{1}{2}x^2 + C,$$

这里 C 是任意常数，称为积分常数。除此之外，

$$\int x^\alpha dx = \frac{1}{\alpha+1}x^{\alpha+1} + C \quad (\alpha \neq -1),$$

$$\int \sin x dx = -\cos x + C, \quad \int \cos x dx = \sin x + C,$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x| + C.$$

在这里， C 是各种积分常数。

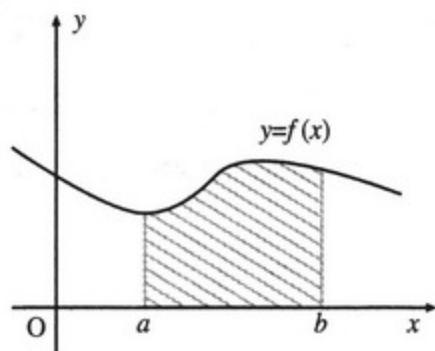
· 定积分

令 $f(x) \geq 0$ ，在 xy 平面内描绘 $y=f(x)$ 的曲线。在 $a \leq x \leq b$ 区间内，函数 $f(x)$ 和 x 轴之间所夹区域的面积称为 $f(x)$ 的定积分。记作

$$\int_a^b f(x) dx.$$

定积分可以用不定积分来表示。如果把函数 $f(x)$ 的不定积分记作 $F(x)$ 的话, 则

$$\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a).$$



定积分

1.6.3 偏微分和全微分

这里介绍一下热力学中必要的数学知识, 我们首先看一下偏微分和全微分吧。

在热力学中经常是确定了两个以上的变量, 则气体的状态也就确定了。在此, 思考一下两个变量 x 和 y 的情况, 并在 xy 平面上考虑曲面。

例如, 可以以登山为例考虑。山的地形可以用曲面 $z=z(x,y)$ 表示。在登山过程中, z 相当于标高, x 和 y 相当于经度和纬度。在这个地形上的点向正东方向倾斜。这就成了保持 y 一定的情况下, 针对 x 变化的 z 的微分系数, 将此称为 z 关于 x 的偏微分, 即

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x}.$$

偏微分符号右下方附带的 y 表示的是保持 y 不变的情况下的偏微分。同理, 向正北方向倾斜的时候, 就成了保持 x 不变, y 的偏微分, 即

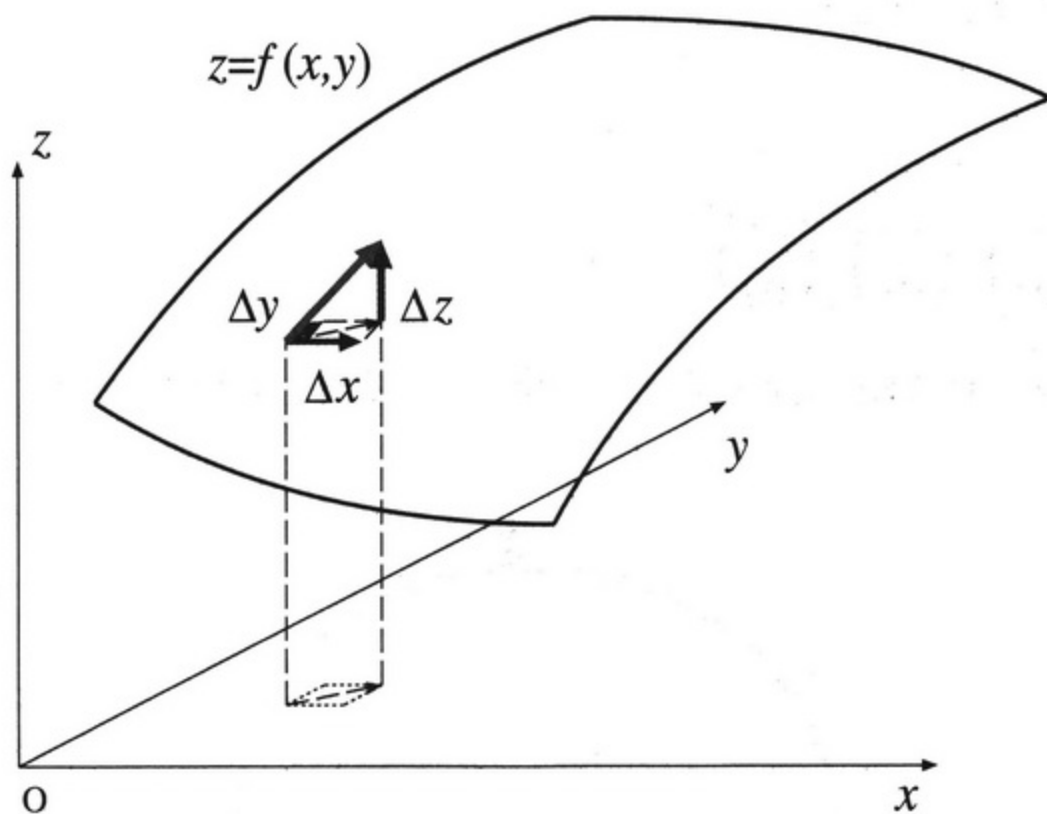
$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y}.$$

下面考虑距离非常近时两点间的高度差。如果想要计算点 (x, y) 和距离它非常近的点 $(x + \Delta x, y + \Delta y)$ 间的 z 的差的话, 有

$$\begin{aligned} \Delta z &= z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y) \\ &= z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) + z(x, y + \Delta y) - z(x, y) \\ &= \frac{z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \Delta x + \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y} \Delta y, \end{aligned}$$

如果把 Δx , Δy , Δz 视为微小量, 记成 dx , dy , dz , 则上式可写成

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$



偏微分和全微分

也就是说， z 的微小增量等于 z 对 x 的偏微分乘以 x 的增量，加上 z 对 y 的偏微分乘以 y 的增量。此时， dz 可以叫做全微分，也可以只称微分。

进一步地，用这个式子导出关于偏微分的关系式。用上式考虑 z 一定时候的变化情况，于是有 $dz=0$ ，将两边除以 dx 的话，有

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z.$$

在此，使用

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{z=\text{一定}} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z.$$

进一步地，逆函数的微分是原函数微分的倒数，也就是说

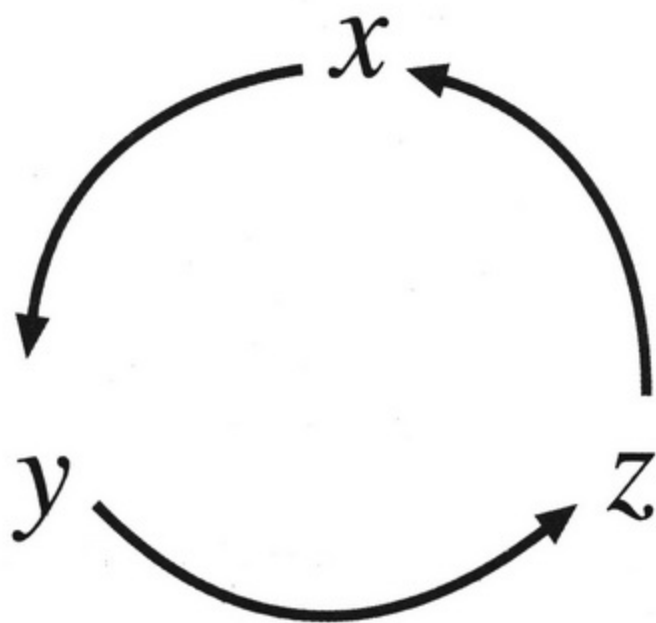
由

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

可以导出

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

这样的关系式。仔细观察这个式子，在左边的三个偏微分的乘积中， x, y 和 z 交替出现。



偏微分关系式

另外，进行两次偏微分即为二阶偏微分。二阶偏微分可以交换顺序。也就是说

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

成立。

大家明白偏微分是怎么回事了吗？

1.6.4 线积分和环绕积分

接下来，我们研究一下含有两个变量的积分吧。例如，以原点为中心，半径为1的圆有

$$x^2 + y^2 = 1.$$

如果使用中间变量 t ，可以表示为

$$x = \cos t, \quad y = \sin t.$$

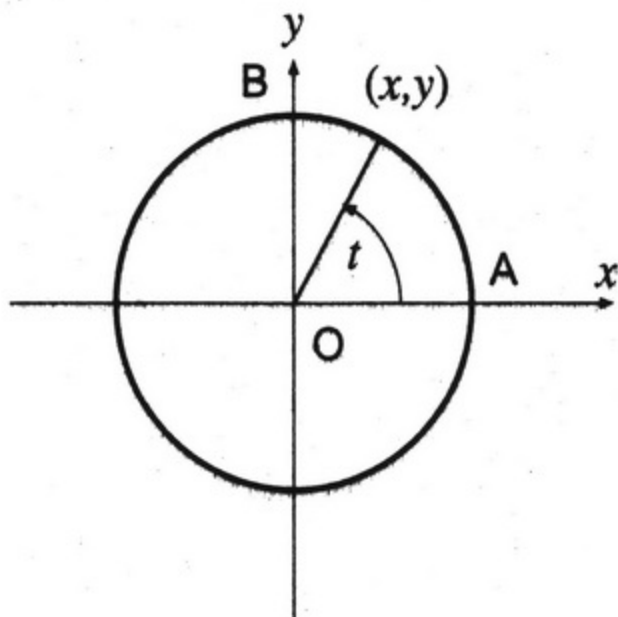
因此，考虑将微小变量

$$\sqrt{dx^2 + dy^2}$$

沿着圆的四分之一圆弧进行积分。此时， t 在 $0 \leq t \leq \frac{\pi}{2}$ 的范围内变化，随之有点 $(x(t), y(t))$ 在点 $A(1,0)$ 到点 $B(0,1)$ 的圆弧上移动。于是，所求积分就变成了

$$\begin{aligned} \int_{\bar{C}} \sqrt{dx^2 + dy^2} &= \int_0^{\pi/2} \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2} dt \\ &= \int_0^{\pi/2} \sqrt{\cos^2 t + \sin^2 t} dt = \frac{\pi}{2}. \end{aligned}$$

这就是圆弧的长度。像这样，沿着某条曲线进行积分就叫做线积分。进行线积分的曲线也称为积分路径。



单位圆($x^2 + y^2 = 1$)

曲线分为敞开曲线和闭合曲线。积分路径为沿着闭合曲线旋转一周的积分叫做环绕积分。将前一页的积分沿着单位圆 C 进行环绕积分。这次, t 在 $0 \leq t \leq 2\pi$ 之间变化。此时点 $(x(t), y(t))$ 从点 A 出发, 绕圆一周又回到点 A 。沿着这个路径计算微小长度的积分有

$$\oint_C \sqrt{dx^2 + dy^2} = \int_0^{2\pi} \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2} dt = 2\pi.$$

这就是圆周。 \oint 是表示环绕积分的符号。

这次考虑一下稍有些不同的积分。试着将

$$(y - 2x)dx + xdy$$

沿着四分之一圆弧 \bar{C} 进行线积分。可由

$$\begin{aligned} \int_{\bar{C}} [(y - 2x)dx + xdy] &= \int_0^{\pi/2} \left[(y - 2x) \frac{dx}{dt} + x \frac{dy}{dt} \right] dt \\ &= \int_0^{\pi/2} (-\sin^2 t + 2 \sin t \cos t + \cos^2 t) dt \\ &= \int_0^{\pi/2} (\sin 2t + \cos 2t) dt = 1 \end{aligned}$$

来计算。另外, 如果将

$$(y - 2x)dx + xdy$$

沿着圆 C 做环绕积分的话, 立即可以得到

$$\oint_C [(y - 2x)dx + xdy] = \int_0^{2\pi} (\sin 2t + \cos 2t) dt = 0.$$

实际上 $(y - 2x)dx + xdy$ 就是全微分, 即

$$d(xy - x^2) = (y - 2x)dx + xdy.$$

像这样, 沿着以 $P(x_P, y_P)$ 为起点, 以 $Q(x_Q, y_Q)$ 为终点的任意曲线的全微分 df 的线积分可以用起点 $P(x_P, y_P)$ 和终点 $Q(x_Q, y_Q)$ 写成

$$\int_{P \rightarrow Q} df = f(x_Q, y_Q) - f(x_P, y_P).$$

这里, 非常重要的一点是, 全微分的线积分与路径无关, 只要知道起点和终点的函数值就可以了。

沿着四分之一圆弧 \bar{C} 进行线积分的时候, 用 $f(x, y) = xy - x^2$ 计算右边得到

$$f(0, 1) - f(1, 0) = 0 - (-1) = 1.$$

就可以得到正确答案了。进一步研究环绕积分。环绕积分就是取闭合曲线一周作为积分路径, 起点和终点是同一个点。因此, 沿任意闭合曲线有

$$\oint df = 0$$

成立。沿刚才的圆周得到的环绕积分为0, 可以说是因为它是全微分的环绕积分。

相反, 对于沿着任意闭合曲线的环绕积分都有

$$\oint [a(x, y)dx + b(x, y)dy] = 0$$

成立。这时, 沿着以定点 $P_0(x_0, y_0)$ 为起点, 以 $P(x, y)$ 为终点的曲线进行线积分

$$f(x, y) = \int_{P_0 \rightarrow P} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] + f(x_0, y_0)$$

只是依赖于点 P , 而并非依赖其积分路径。原因是, 沿着从 P_0 到 P 的两个不同路径 K 和 K' 进行积分, 以及采用同一路径 K'' 从 P 回到 P_0 进行环绕积分的话, 分别有

$$\int_{P_0 K P} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] + \int_{P K'' P_0} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] = 0$$

$$\int_{P_0 K' P} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] + \int_{P K'' P_0} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] = 0$$

所以有

$$\int_{P_0 K P} [a(x, y)dx + b(x, y)dy] = \int_{P_0 K' P} [a(x, y)dx + b(x, y)dy]$$

因为线积分和路径无关, 只依赖于起点和终点。这样一来,

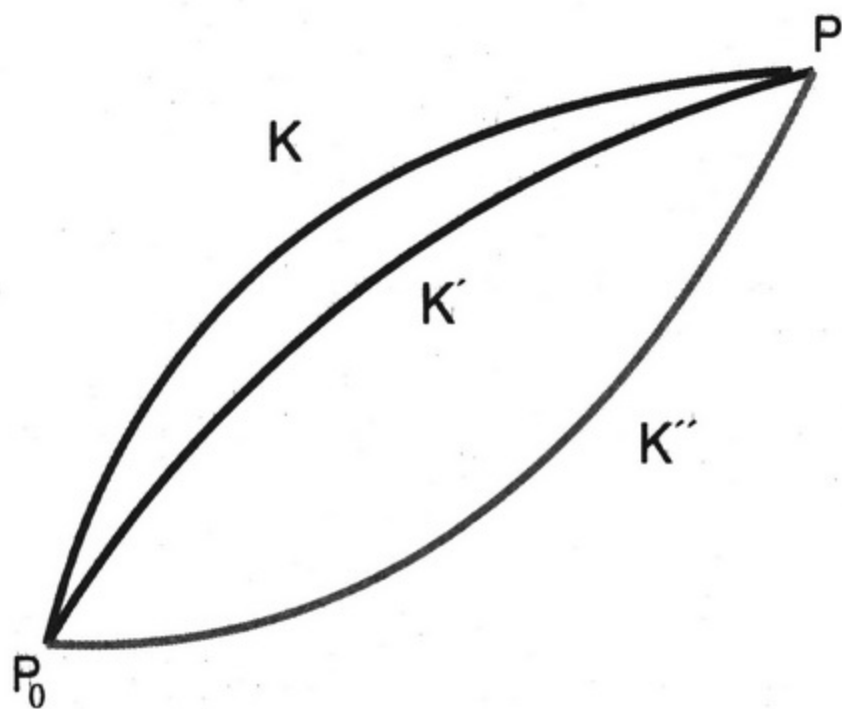
$$a(x, y)dx + b(x, y)dy$$

通过用线积分定义的函数 f 的全微分，可以表示成

$$df = a(x, y)dx + b(x, y)dy.$$

也可以写成

$$a = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad b = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x.$$



不同积分路径的线积分

1.7 状态方程

之前我们提到了理想气体的状态方程。所谓的状态方程就是考虑物体的压强、体积和温度三者之间关系的式子。

将状态方程用绝对温度 T 表示的话，有

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

这个式子是用来确定压强、体积和温度三者之间关系的，所以，如果确定了温度和体积，就可以确定压强了。也就是

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

如果变量 T 和 V 确定了， p 就确定了。此时， p 称为以 T 和 V 为自变量的二元函数。

思考一下 p 的微分吧。因为 p 是二元变量 T 和 V 的函数，所以考虑 p 的微变时，必须同时考虑 T 的微变和 V 的微变，正如之前所述，可以表示成

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

的形式。

这里，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

分别是 V 一定，让 T 变化时 p 的微分系数以及 T 一定，让 V 变化时 p 的微分系数。像这样，事先把其他变量固定，只让其中某个变量发生变化的微分系数叫偏微分。与之相对的 dp 称为全微分。

为什么要使用偏微分呢？多数情况下，热平衡状态是由温度和压强等两个以上的变量决定的。因此，在热平衡状态的各种物理量就变成多元函数了。所以，如果想看到物理量的变化，必须使用偏微分。

关于偏微分的关系式, 有

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

成立。

这个公式很有用。为什么这么说呢? 因为在热力学实验中, 温度、压强一定的情况下, 保持体积不变是很困难的, 有容易实现的条件和难以实现的条件。利用上述关系式的话, 就可以将在难以实现条件下的量用在容易的条件下的测定值来计算。

作为状态方程的例子, 咱们来思考一下真实气体吧。真实气体偏离了理想气体的状态方程。和真实气体非常相近的状态方程是范德瓦耳斯状态方程。摩尔气体的范德瓦耳斯方程可以用下式表示

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

在这里, a 和 b 都是正的常数。在这个方程式中, 如果气体是稀薄气体, 体积非常大的话, 其状态方程式接近于理想气体状态方程。保持 p 一定, V 变得非常大的话, 左边的 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)$ 接近于 p , 且 $(V - b)$ 可以近似用 V 代替, 即变成 $pV=RT$ 。

这好像没什么真实感。那么, 我们一边练习一下微分方程, 一边思考一下范德瓦耳斯状态方程

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

在 V 一定的时候, 做关于 T 的偏微分的时候, 将 V 视为常数。于是就得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}.$$

同理, 在 T 一定的时候, 做关于 V 的偏微分的话, 得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{p + \frac{a}{V^2}}{V - b} = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V - b)^2}.$$

这里, 第二个等号是将范德瓦耳斯状态方程中的 p 用 T 改写的。

因此全微分 dp 可以写成

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{R}{V-b} dT + \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right] dV. \end{aligned}$$

这里，如果将 p 固定，则 $dp=0$ ，所以可以得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{V-b}{R} \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right].$$

如果注意

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1} = \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right]^{-1}$$

的话，就能确定

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

怎么样？稍微有点体会了吧。

小结

- **热平衡状态**：让两个物体接触，经过足够长的时间，其宏观性质不再发生变化的状态。
- **热力学第零定律**：如果物体A和物体B处于热平衡状态，物体A和物体C处于热平衡状态，则物体B和物体C也处于热平衡状态，又称为热平衡的推移定律。
- **压强**：垂直作用在单位面积上的力。
- **静水压强**：静止液体作用在每单位受压面积上的压力。
- **玻意耳定律**：温度一定的条件下，稀薄气体的压强和体积的乘积是一定的。如果是理想气体的话，此定律严格成立。
- **理想气体**：将稀薄气体性质理想化的气体。玻意耳定律严格成立。
- **绝对温度**：被理想气体的体积定义的温度。单位是K（开尔文）。
- **查理定律**：一定质量的气体，在压强一定时，其体积与绝对温度成正比。
- **理想气体状态方程**：

$$pV = R'T$$

- **mol**：摩尔。物质的量的单位。将1mol原子量为12的 ^{12}C 元素的质量定为12g，以此来定义的。
- **偏微分**：当 $z=z(x,y)$ 时

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

是保持 y 不变时，相对于 x 变化的 z 的微分系数。

- **偏微分和全微分**：当 $z=z(x,y)$ 时

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

第 2 章

.....

热力学第一定律



2.0 部长的奇计



太，太好吃了！



通知要小组审查已经过了好几天了，还没找到解决的方法。

嗯，好吃！
要是不用排队也能吃得到就好了。

真是天天都想吃啊！

是呀！

要是追求虚荣，我就不当这个珍研的部长了！

究竟打算干什么呢？

瑛美，你还有其他的事情要做吧？

诶？

正好益永老师来了，让他教你热力学吧！

老师，咱们走吧！

啊！
我的奶油泡芙！

加油啊，瑛美！

2.1 功和能量

虽然很想吃奶油泡芙，
但是没有办法。

摄入的卡路里不消耗
是不行的。

益永研究室

老师？

好了！

大家一起来玩投球
游戏吧！

呵呵

那个，热力学和
投球游戏有什么
关系吗？

当然有了！
今天要学习的热力学第
一定律，

可以说是“能量守恒定律”。

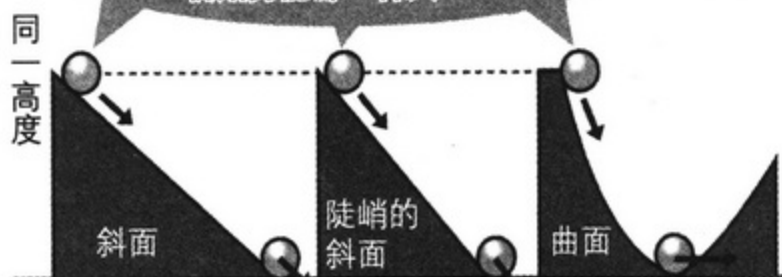
能量守恒定律？

嘿

那样的话，即使不学热力学也知道呀！

这边。

慢慢出手=初始速度为0
初始势能都一样大



小球滑到最下面的时候，初始势能全部转化为动能。

因为初始势能相同，所以动能也相同。速度也相同。

力学上的能量守恒定律

动能+势能=定值

能量并不是在某处出现，又在某处消失的东西，

其总量总是一定的，此即能量守恒定律。

那么，

哎？
能量和……

这个定律关于能量和功都能说明吧？

功？

那么，简单复习一下吧！

开始投吧!

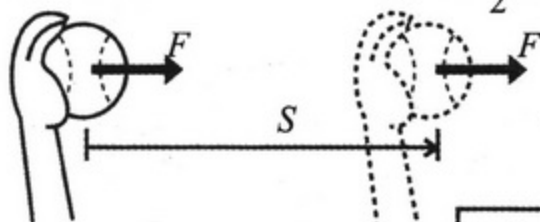
把手施加在球上的力设为 F ，球在力的方向上移动的距离设为 s ，连续推的时候。

手对球做的功就是 $F \cdot s$ 。

被投出的球通过手对它做的功保持能量不变。

- 速度为0
- 动能: 0

- 速度为0
- 动能: $\frac{1}{2}mv^2$



$$\text{功 } W = F \cdot s$$

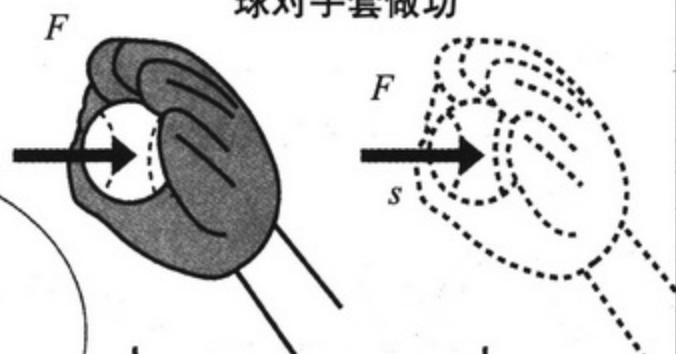
$$\frac{1}{2}mv^2 = W$$

相反，用手套拿球的时候，

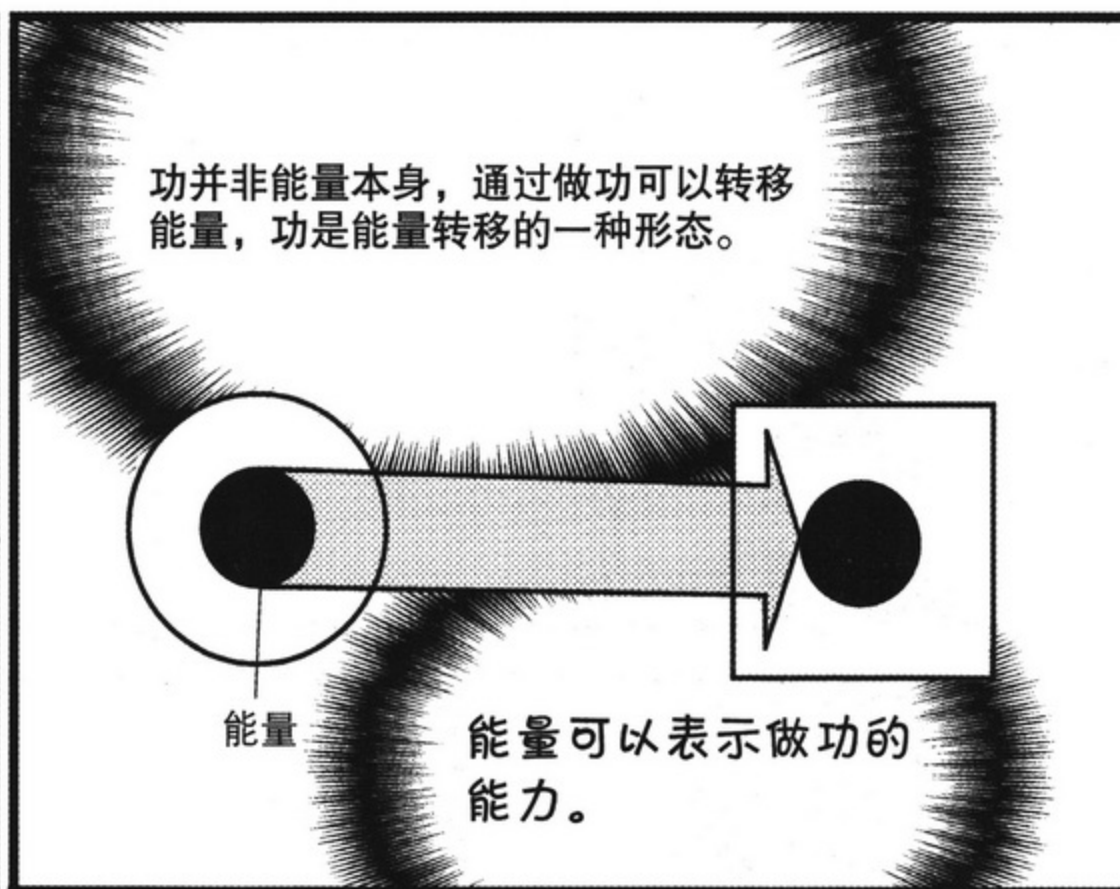
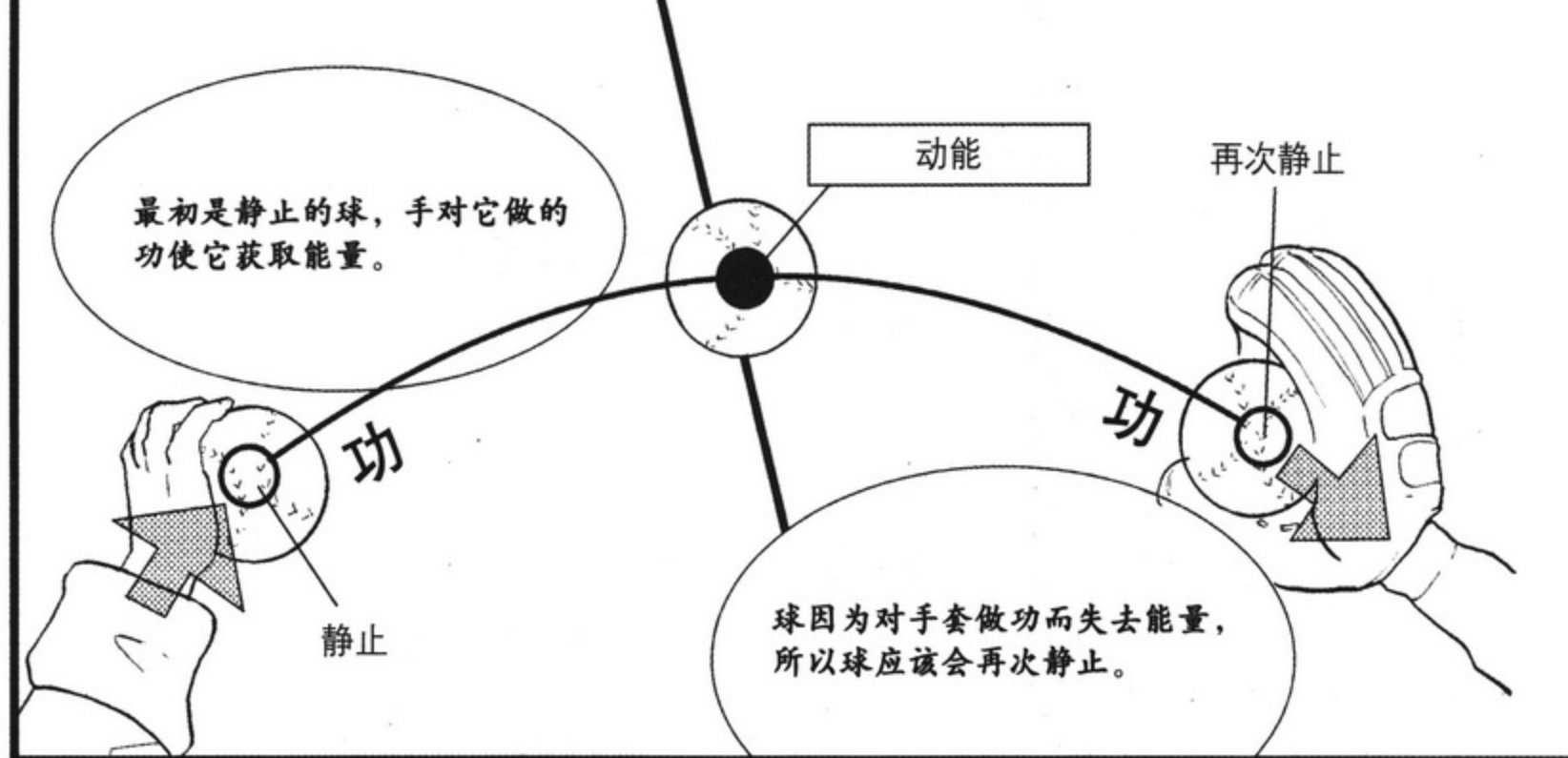
手对球做功

球对手套做功，

球对手套做功



$$\text{功 } W = F \cdot s$$



的确是不能照搬使用。

力学上的能量守恒定律是动能+势能=定值

对吧?

骨碌


啊

苹果呀!

太可恶了，不能那样粗暴地对待食物!

最初有的动能、势能到最后都没有了。


诶?



可是，能量应该守恒的呀。


那么，能量到底去哪了呢？

!!




应该说是究竟在哪里消失了呢？

分析这个现象的时候不能用力学中的能量守恒来看。



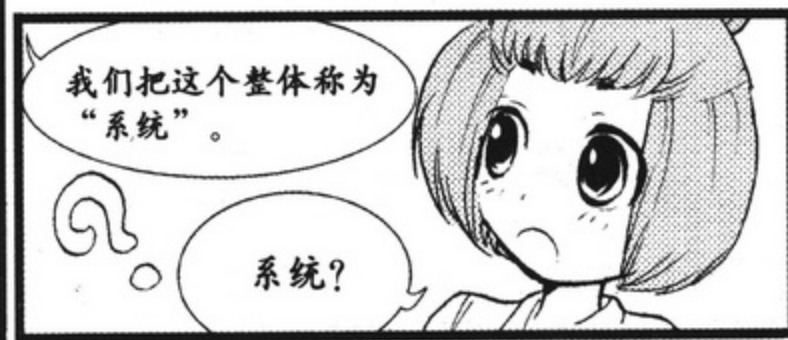
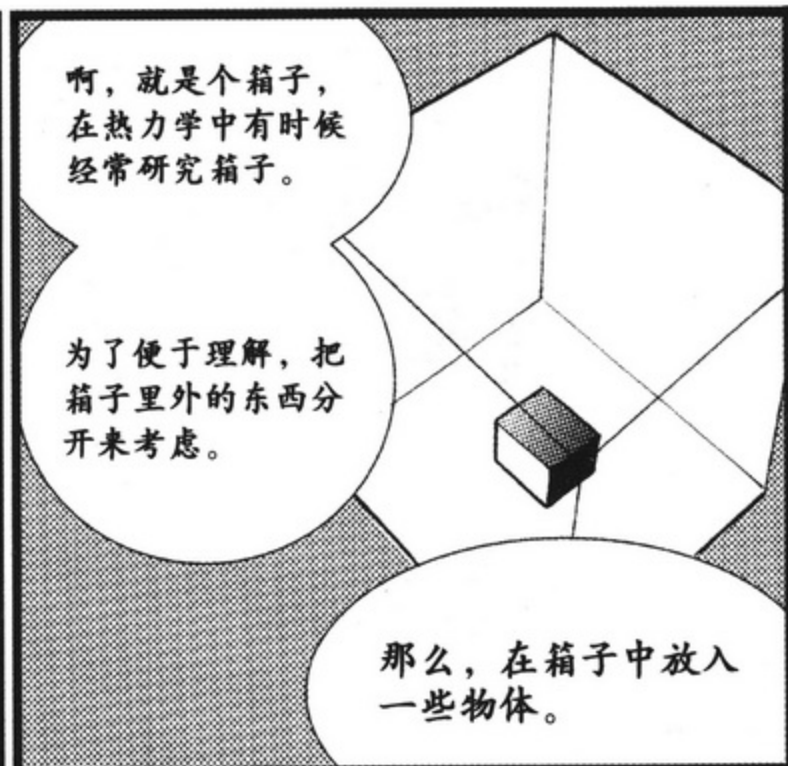
那应该怎样啊？



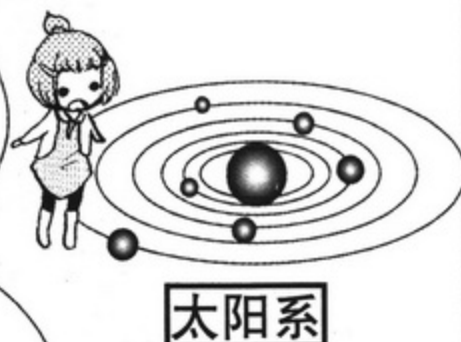
关键是热和内能的观点！

在包含这两个观点的基础上，再考虑能量守恒定律，这就是热力学第一定律。

2.2 绝热壁



这里所谓的系统只是某些东西的集合。



太阳系

例如，生态系统或者太阳系等都是系统！把除此之外的部分称为外界，以示区别。



生态系统

系统

外界



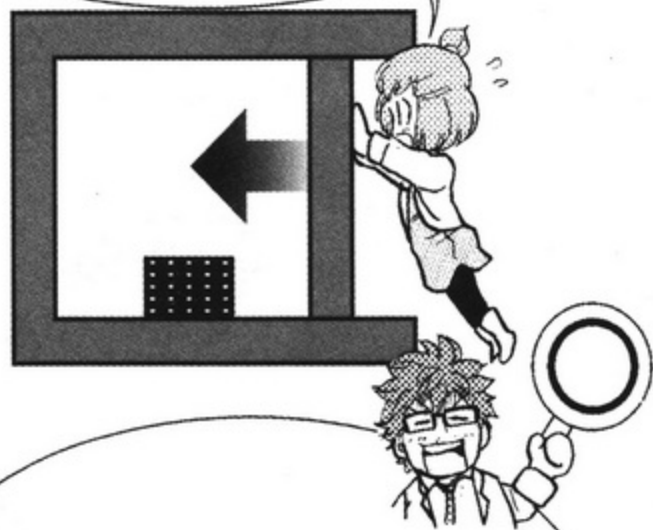
这次把箱子里边称为系统，箱子外边称为外界，

并且把系统和外界分开的东西叫做壁。

这里就出现问题了。思考一下如何从容器外部对这些东西施加影响呢？

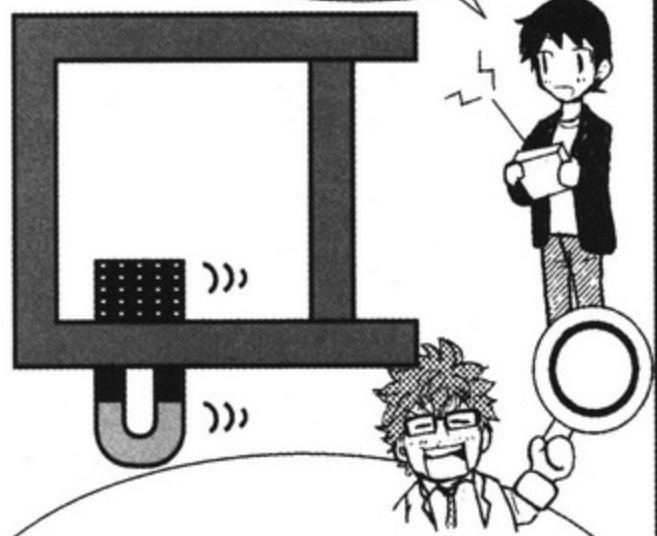


嗯……啊！
直接施加力怎样？



好的！方法之一是从外界施加力，推拉活塞或者放入搅拌器进行搅拌的方法。

用吸铁石移动也可以啊。



嗯！方法之二是使用可以起远隔作用的吸铁石等在容器外进行移动的方法。

绝热壁内

除了这两种方法以外，使用其他方法不能对容器内部产生影响的时候，这个容器壁称为绝热壁。

这就是绝热壁的定义。

把在绝热容器内发生的变化叫做绝热变化，

或者绝热过程。

顺便说一下，下面这些不是绝热过程。



把装满水的水壶放在煤气灶上加热

水温上升

把装入冰块的塑料袋放在手掌上

冰块会慢慢融化



2.3 热力学第一定律

除了从外部做功以外，不能对其施加影响的容器的器壁称为绝热壁。

绝热壁内的变化是绝热过程吧。

那么，村山，

下面就开始学习热力学第一定律了啊！

哎？

老师！

热什么的还没教呢，怎么突然就到第一定律了呢？

哦，是啊！

可是，即使那样也可以先陈述一下第一定律嘛。

诶？不使用热的第一定律！？

它的名字就叫不使用热的第一定律！

第一定律和之后发现的第二定律不仅限于发动引擎的理论，称它们为自然界的基本定律也不为过！

不学这个学什么啊！



利用一下这个家伙！

绝热壁！

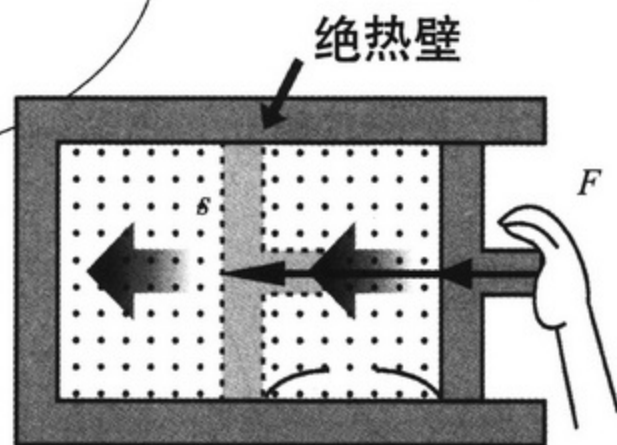
看

思考一下，在绝热容器中注入气体，推动活塞压缩气体的实验。

绝热容器内的气体称之为系统！

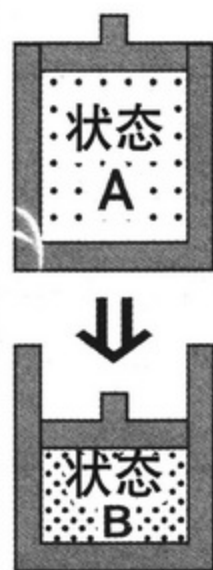
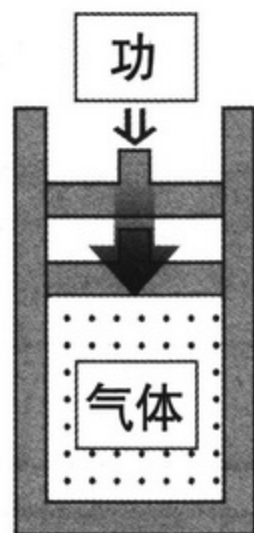


通过从外部给活塞施加力而作用于系统。



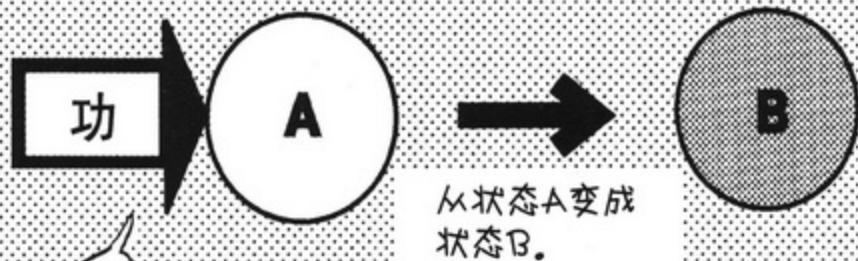
从外部做的功是 $F \cdot s$

这样一来，就从外部对系统做功了。



那么，如果压缩前和压缩后气体的状态确定的话……

啊！这与从外部对气体做的功是相等的！



嗯，正确！

这就是热力学第一定律。

热力学第一定律（不使用热的表达）

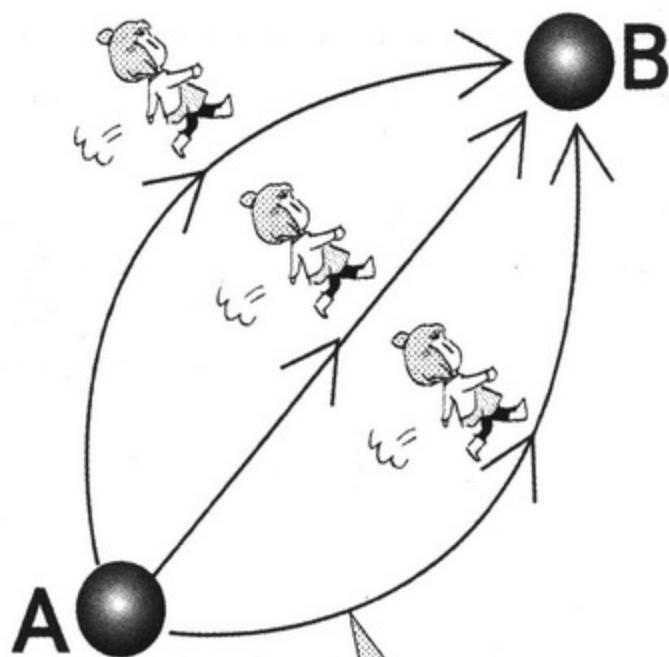
一个系统通过绝热过程从一个平衡状态变成另外一个平衡状态时，外部对系统做的功的总量与绝热过程无关，是一个定值。



在这一定律中，因为从状态A变成状态B是通过绝热过程实现的，

所以无论其过程是怎样的，外部所做的功是不变的！

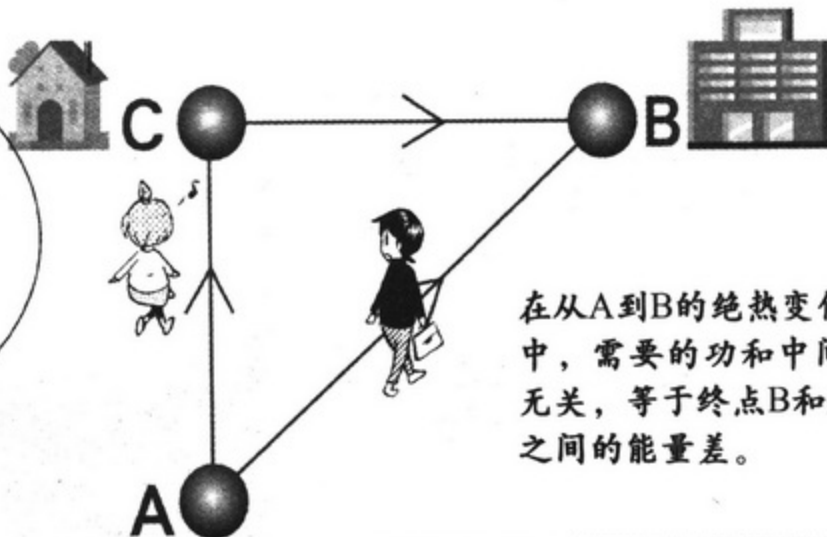
这个是从常年的实验结果推导而来的定律，也就是经验定律。



在绝热过程中，从状态A到状态B时，功的量是一个定值。

也就是说，从状态A到状态B的变化过程，无论是通过哪个途径，功的量是一定的。

例如，即使中经过不同的平衡状态，结果也是一样的。



在从A到B的绝热变化过程中，需要的功和中间路径无关，等于终点B和起点A之间的能量差。

因为从A到B的绝热变化过程中所需要的功和路径无关，所以有。

$$W_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow C} + W_{C \rightarrow B} \text{ 成立。}$$

因此，从作为基准的平衡态A到某平衡态，把用于让其发生绝热变化所需要的功定义成某平衡状态的能量，记为U。

于是可以得到

$$W_{C \rightarrow B} = U_B - U_C$$

也就是说，如果从同一起点开始爬山，到达同一山顶的话，无论采用那条路线，爬的高度都是一样的。



C

B

GOAL

$U_B - U_C$

START

如果以登山为例的话， U_B 和 U_C 分别相当于B地和C地的标高，那么 $W_{C \rightarrow B} = U_B - U_C$ 表示的就是从C地爬到B地必须爬的高度差。基准点A在这里设成海平面。

这个和之前所说的内能是怎样的关系呢？



即使是注入完全相同
状态气体的容器，

在地面或者在大楼的三层，
其势能是不一样的吧？



的确……

因此，在能量的体系中，
把去除所有力学性能量后
的能量，

势能

动能

称之为
内能。

内能

的确！
在刚才所做的实验中，从外
部做功的部分是用于改变内
能的吧！

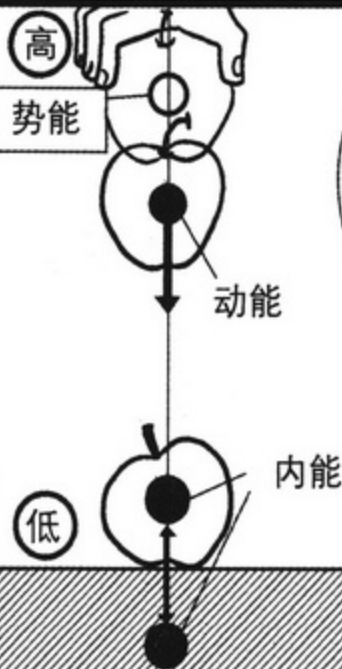
功

是的！

A 内能

B

那么，这个苹
果呢？



那时候，苹果最初具有的势能最
后变成苹果和地板的内能了。

确实如此。

2.4 热是什么？



没错儿！

那种热度不是“热量”，而是“温度”！

热量的印象

热和温度不是一个东西。

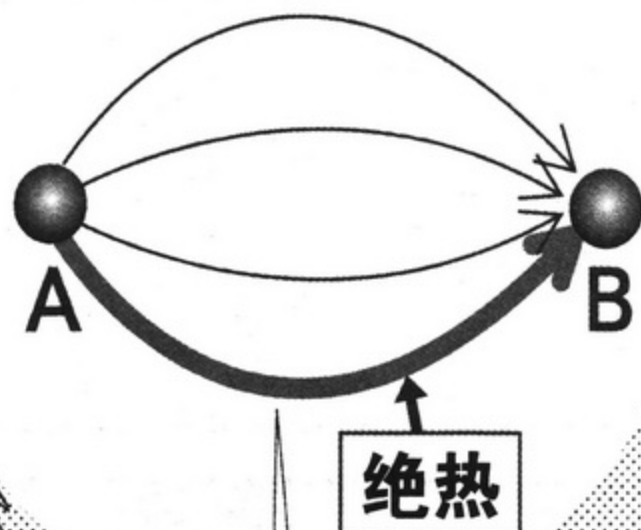
充满神秘感的热量，
它的真正的定义是什
么呢？

没关系，我们已经
准备好了。

马上就给热下定义。

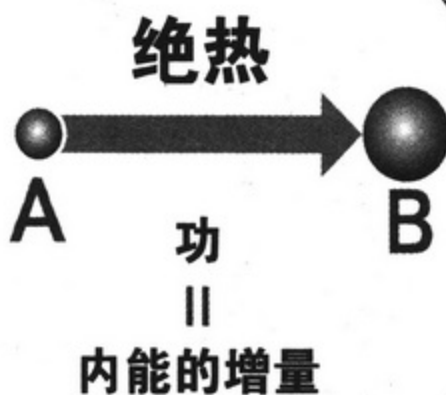
刚才从状态A到状态B的
变化有好几个过程，其中
之一是绝热过程，

其余的不仅仅是绝热过程。



正如前面的第一定律
中所述，

在绝热过程中从外部做的
功只在内能的增量中可以
看出。



可是！这个并不是绝热过程。

功
是
内能的增量

从外部做的功因路线不同而大小不一样。

在非绝热过程的情况下，从外部做功之后内能会发生变化吗？

是呀！热会从外边转移到容器内部的。



是呀！热和功都是能量转移的一种形态，因此它们都不守恒。

也就是说，在非绝热过程的情况下，从状态A变成状态B的时候，

从外部做的功以及从外部引进的热量之和等于内能的增加。

这就是热量的定义！

啊！

现在，使用热量这个概念重新阐述一下热力学第一定律吧！

热力学第一定律（使用热量的表现形式）

把某个系统由一个平衡态变成另外一个平衡态的时候，从外部对系统做的功以及进入系统的热量的总和与该过程所经过的路径无关，是一定的，等于系统内能的增加量。

把刚才说的总结一下吧。

不是绝热过程的话，就会发生热量转移吧。

绝热壁

啊

没错儿！

温度高

“热量”这个词一定是伴随着变化出现的。

功

热量

全都转移

啊！稍等一下，

热和功都是同一内能的转移形态吗？它们之间有什么关系啊？

那么，下面就看看热量和功之间的关系吧！

好的



附录



热力学第一定律用式子表示可以写成

$$U_B - U_A = Q + W$$

观察这个式子，从状态A到状态B变化时，内能只增加了 $U_B - U_A$ ，可以看成是以热和功的形式转移了。进一步，对于系统来说从外部做功和从外部移进热量和与路径无关，其值是固定的。

现在考虑状态A和状态B非常接近的情况，并把内能的差写成

$$U_B - U_A = dU$$

这样的微变形式。

另一方面，功和热也都是微变，分别记作 $d'W$ 和 $d'Q$ 。对于 W 和 Q 的微变，要注意在 d 上加上“'”表示。 U 是状态函数，所以微变 dU 可以用函数上非常接近的两点间的函数差来表示，也就是全微分。但是， W 和 Q 并非状态函数，所以它们的微变不是全微分。为了区别开来，用 $d'W$ 和 $d'Q$ 这样的符号表示。也就是说 dU 是全微分，而 $d'W$ 和 $d'Q$ 不是全微分。如果使用微变的话， $U_B - U_A = W + Q$ 就变成

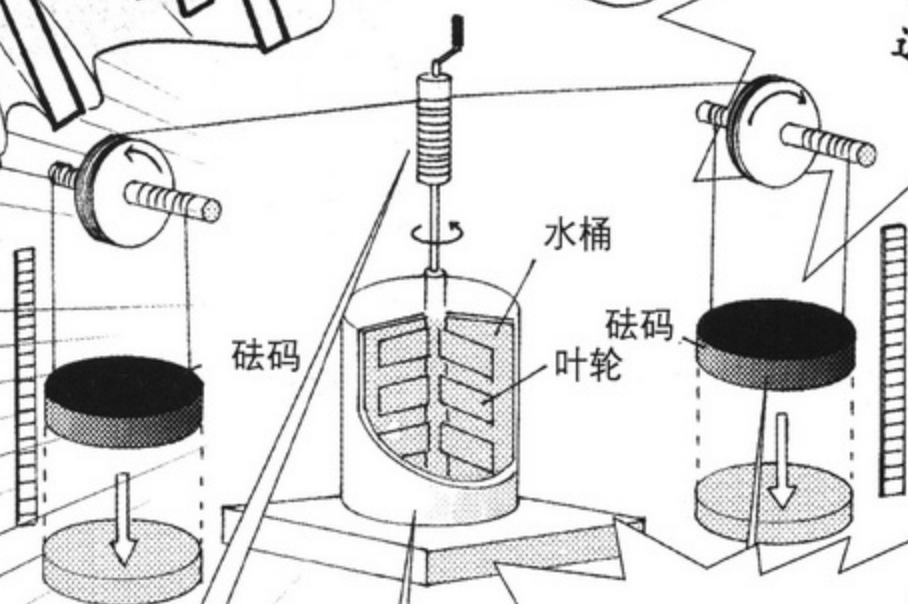
$$dU = d'W + d'Q$$

的形式了。虽然热和功都不是全微分，但是它们的和却是内能的全微分。

2.5 焦耳实验

用这个实验来说明热和功的关系会更清楚!

咦?
这个是什么?



焦耳实验的装置!

先在容器内插入搅拌器，在手柄处缠上细绳。

用盛满水的绝热壁制成的容器。

绳子通过滑轮，末端的重物就会慢慢下降。

放开装置中的重物，

只是通过旋转叶轮，水温就会上升?

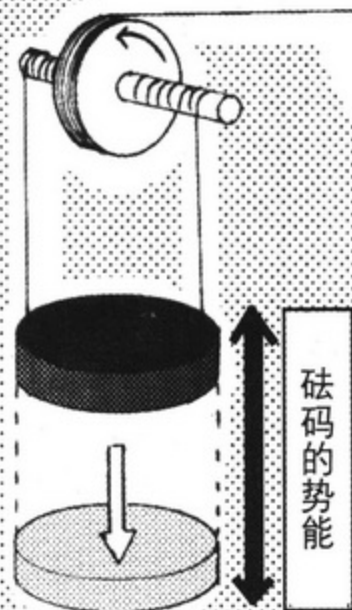
重物因为受向下的重力作用，牵引着绳子从而带动搅拌器的叶轮旋转，容器内的水由于被搅拌发生摩擦而导致水温上升。

在这个实验中，要保证热量绝对不泄露才能发生。

是通过重物产生的重力做功而导致水温上升的。

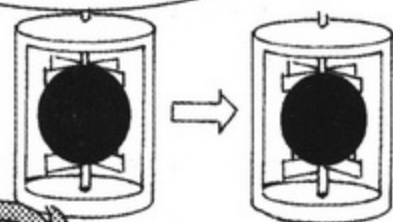
此时，把外部对容器中的水做的功设为 W 。

$$\text{功} \\ \parallel \\ W$$



那样的话，在理想状态下，可以认为 W 等于重物失去的势能。

这时水温上升 ΔT ，



$$\Delta T = T_2 - T_1$$

就变成这样……

下面，去掉绝热壁，尝试通过从外部加热来达到和刚才一样的状态变化。

$$T_1 \rightarrow T_2$$



将从外部转入容器内部的热量记为 Q 的话， Q 和温度的变化 ΔT 成正比。

$$Q = C\Delta T$$

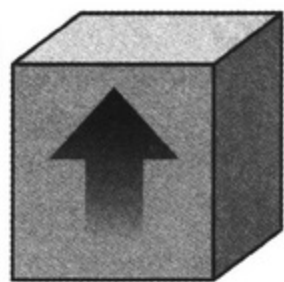
C 是什么？

C称为热容!

将物体的温度升高单位温度时所需要的热量称为热容。

如果设物体质量为 m , 因为热容 C 和质量成比例, 所以可写成 $C=cm$ 。

热容



物体温度每升高1K所吸收的热量

这次的 c 是……

$C \rightarrow c$



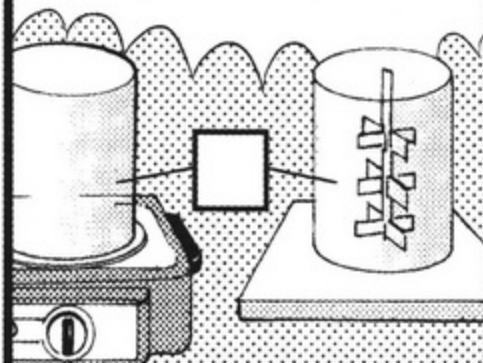
这个比例常数 c 称为比热。

比热表示的是单位质量的物体每升高单位温度所吸收的热量。

比热

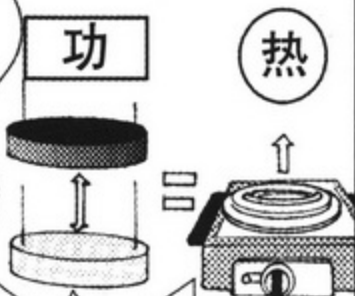
相当于让1kg物质温度升高1K温度时所需要的热量。

用搅拌器做功和用电热器加热得到的温度是一样的啊。



如果设内能的增量为 ΔU , 则有

$$W=Q=\Delta U$$



这个叫做热和功的等价性!

热和功都转化为同一内能的增量了。

益永老师的讲座 水的比热



通过实验可以得到水的比热大约为 $4.19 \times 10^3 \text{ J/kg/K}$ 。

以前是用cal(卡路里)来表示的(把1g水温度提升1K所需要的热量定为1cal), cal和J的关系是 $1\text{cal} \approx 4.19\text{J}$! 我们将此值称为热功当量。



2.6 准静态过程



村山，这是慰劳你的！



哦！谢谢啊！关东煮！这大白天的……
你还真有情调啊！（已经在吃了）



没有啦！部长突然说想吃美味的关东煮了！真没办法，从刚才就开始做了……对那种味道没太有自信……



是吗？可是我觉得非常好吃……



小心别烫着了啊。
这次我用了砂锅，花一晚上的时间让它慢慢降温的，会更好吃吧。这样煮出来的汁更能入味。



是呀是呀！
说起关东煮，就是要充分地入味才好吃啊！



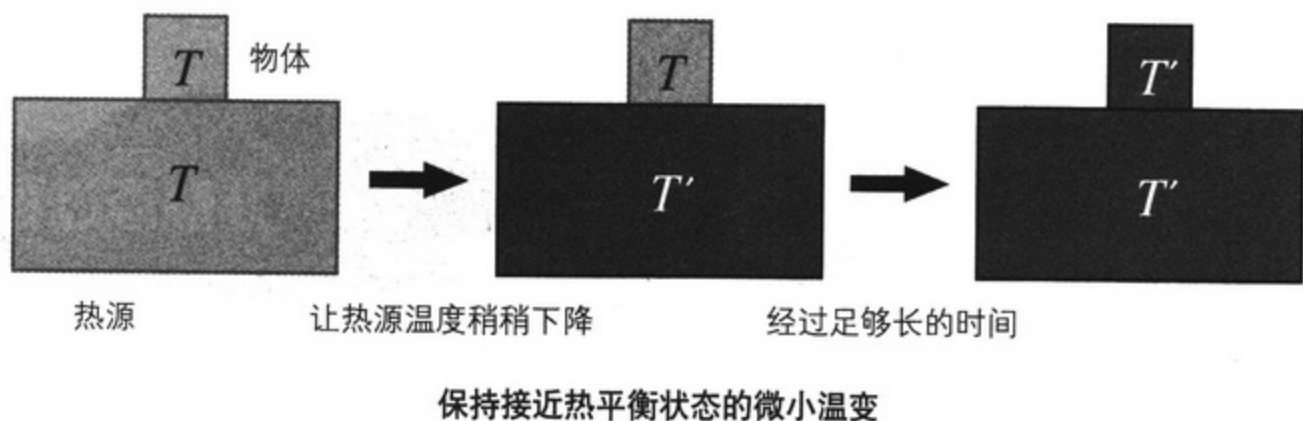
是啊。即使是热力学也要考虑同样的问题呀。



诶？说是来犒劳我的，却谈到热力学问题……



好了好了……



考虑一下让物体温度缓慢下降吧。

事先把物体放进容器中。该容器的器壁是非绝热的（不是绝热的容器壁）。



因为透热所以叫非绝热壁吧。



另外准备一个装有大量温度为 T 的水、非常大的容器，将其和装入物体的容器通过非绝热壁接触。经过足够长的时间，二者均达到热平衡。如果和物体接触的水的量很大的话，因为其热容量非常之大，所以，即使热量从物体转移给水，水的温度 T 也不会发生明显变化。达到热平衡的物体的温度也变成 T 了。此时，这部分水起的作用就是热源或者说热水浴的作用。



的确，是热源啊！



因此，这个热源的温度从 T 稍稍下降到 T' 。

经过足够长的时间的话，物体的温度也会变成 T' 。如果反复进行此操作的话，物体就会在保持无限接近热平衡状态的前提下，发生温度的变化，将此过程称为准静态过程。

准静态过程的条件

1. 系统状态的变化是无限接近于热平衡状态，且是连续进行的。
2. 其状态变化的路径上各个连续的状态是可逆的。



（啊呜啊呜）进一步说，不是准静态的过程称为非准静态过程！（啊呜啊呜）



哇！老师你也在吃啊！

可是你所说的准静态过程，岂不是要花费很长很长的时间？



是呀是呀。所以准静态过程在自然界中是不可能发生的，在热力学的世界中，有时候是为了让研究顺利进行下去，所以暂时先记住就行了。



嗯？是怎么回事儿？



例如有这样一个变化过程，让温度不同的两块金属长时直接触，通过热转移而达到热平衡态。像这样物体不移动，热量发生转移的过程叫做热传导。金属和金属接触的时候热传导发生得很快，而橡胶和空气接触时，热传导就会进行得非常缓慢。



啊，的确是这样，金属是容易传热。



嗯。因为热传导的速度是由物质的性质决定的，所以如果选择适当的物质的话，热传导就会变得非常缓慢。可是相互接触的两个物体因为温度不固定，所以会较大幅度地偏离热平衡状态，并且，此过程也是不可逆的。也可以说这个过程并不是准静态过程。只有在两个物体的温差无限小的情况下，热传导才可以被看做是准静态过程。



也就是说，准静态过程还是不能实现啰？

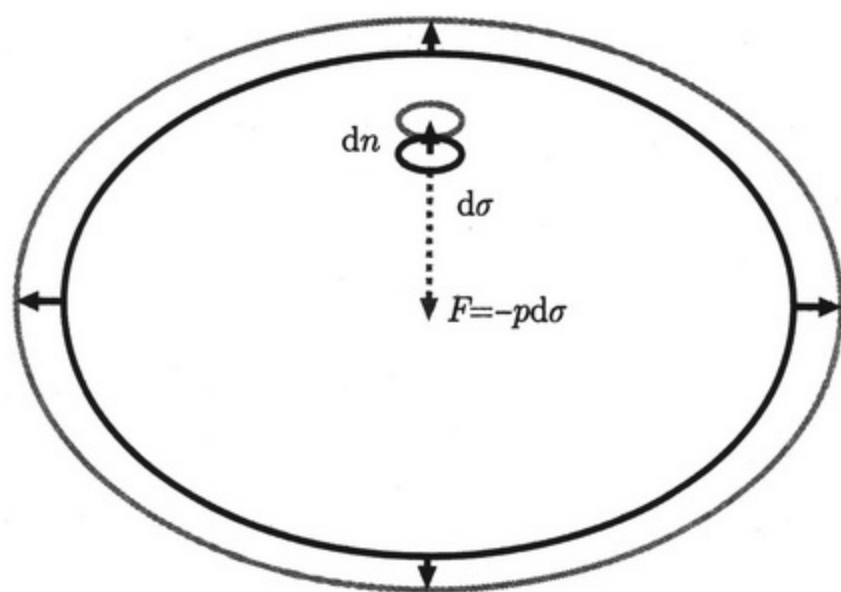


的确就是这样啊。



2.7 静水压强状态

这里，研究一下受静水压强的物体的准静态体积变化吧。



受静水压强的情况下准静态的体积变化

请参见上图。将物体表面的微小面积设为 $d\sigma$ ，沿法线方向的微小移动距离设为 dn 。 dn 是将自物体内部朝向外部的方向设为正向。这个微小面积受到自外向内的大小为 $p d\sigma$ 的力的作用，在与该力相反的方向上移动。因此，从外部施加给这个微小面积的功就是 $-p d\sigma dn$ 。将此称为对总表面积的积分，记为

$$d'W = - \int p d\sigma dn = -p \int d\sigma dn = -p dV$$

这和压强 p 直接作用在表面上是一样的，将微小面积 $d\sigma$ 和法线方向朝外的位移的 dn 乘积对表面积进行积分就是物体体积的微变。

如果在热力学第一定律 $dU = d'Q + d'W$ 中使用这个的话，可以得到静水压强状态下的第一定律，即

$$U = d'Q - p dV.$$

热力学中考虑静水压强的情况比较多，因此，今后会经常使用这个公式。

2.8 比热

如果从外部对物质传导热量的话，物质的温度就会发生变化。把升高单位温度所必需的热量称为热容。进一步地，把单位质量物质的热容量称为比热。这里，为了简单说明，我们就考虑单位质量的物质。这样，热容和比热的值相等。如果流入这个物质的热量是 $d'Q$ 的话，则比热 C 可以记作

$$C = \frac{d'Q}{dT}$$

那么，根据热力学第一定律

$$d'Q = dU + pdV.$$

温度 T 和体积 V 就可以随意调节了。

像这样可以自己随便决定的变量叫独立变量。这两个变量决定了的话，物质的热平衡状态也就定下来了。压强和内能是状态函数，所以它们也可看做 T 和 V 的函数。也就是

$$p = p(T, V), \quad U = U(T, V).$$

U 的全微分 dU 可以写成

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

将此式代入上面的 $d'Q = dU + pdV$ 中，有

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV$$

两边除以 dT ，得到比热 C 的公式为

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{过程}}$$

这里,

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{过程}}$$

是在研究过程中因为温变而产生的体积变化率。它在研究过程中是依赖于某种东西的。因此, 比热是依赖于过程的。这里讨论几个具体过程。

• 等容变化

体积保持不变的变化称为等容变化。此时的比热称为等容比热。因为 $dV=0$, 所以等容比热 C_V 可以记成

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

• 等压变化

压强保持不变的变化称为等压变化。此时的比热称为等压比热。可以用在 p 一定的条件下的偏微分来表示, 即

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{过程}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

这是将状态方程 $p=p(T, V)$ 在 p 一定的情况下对 T 进行偏微分。等压比热是

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

的形式, 即“等容比热+附加项”来表示的。

• 等温变化

温度保持一定时候的变化叫等温变化。因为此时 $dT=0$ ，所以无法考虑比热问题。这时流入系统中的热量就变成

$$d'Q = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV,$$

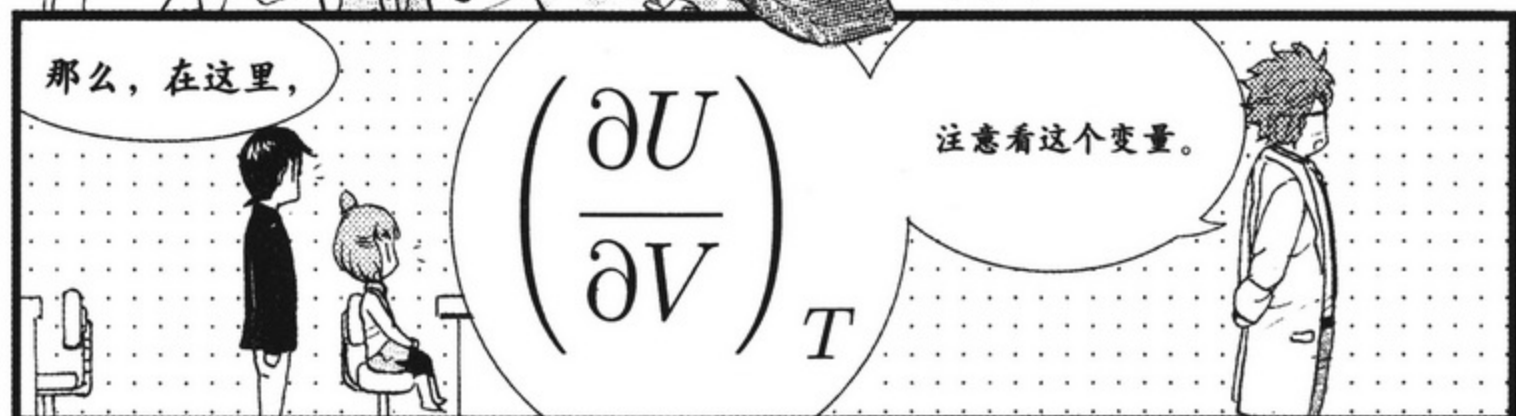
$d'Q$ 和物质微小的体积变化成比例。

• 绝热变化

在绝热变化中 $d'Q=0$ ，比热为0。这时有下面的关系式成立。

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{绝热}} \\ &= C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{绝热}}. \end{aligned}$$

2.9 理想气体的自由膨胀



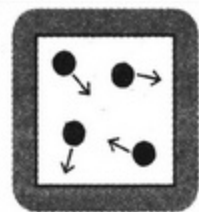
如果是0的话……

温度一定的情况下，
即使改变体积，内能
也是一定的吧？

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

嗯！还可以说，内能一定的
情况下，即使改变体积，温
度也是一定的。

总觉得温度会有巨大
变化……



分子的热运动

↓
体积增大

如果气体膨胀的话，
温度不会下降的吗？

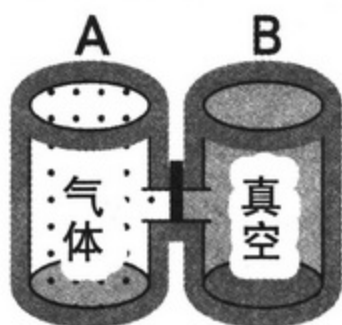
这样想也不是没有
道理。

在内能不变的情况下，
改变体积，看看温度的
变化。

看看盖-吕萨克和焦耳的实验吧。

用绝热壁封闭起来的两个
容器的A端充满气体

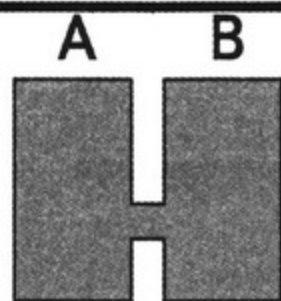
然后另一端B保持
真空



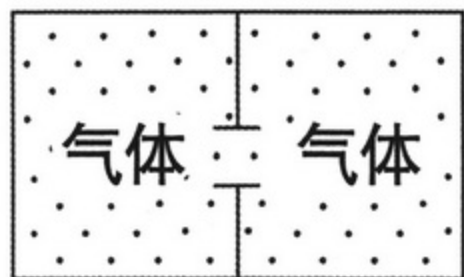
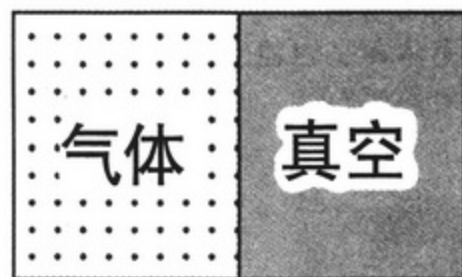
盖-吕萨克和焦耳实验

两个容器用绝热壁做
成的细管连接，塞子
处于关闭状态。

那么，打开塞子
的话，会怎样
呢？



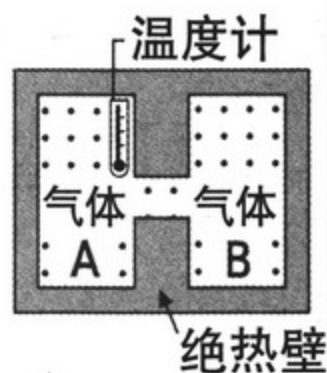
我认为可能是A容器的
气体进入到B容器中，
过一段时间之后最终处
于平衡状态。



这就叫做气体的自由膨胀!

书籍扫描: 铜板+西瓜

看一下这个变化的初始和最终温度吧。



这里应该注意的是, 容器外部与内部之间是没有热量交换的。

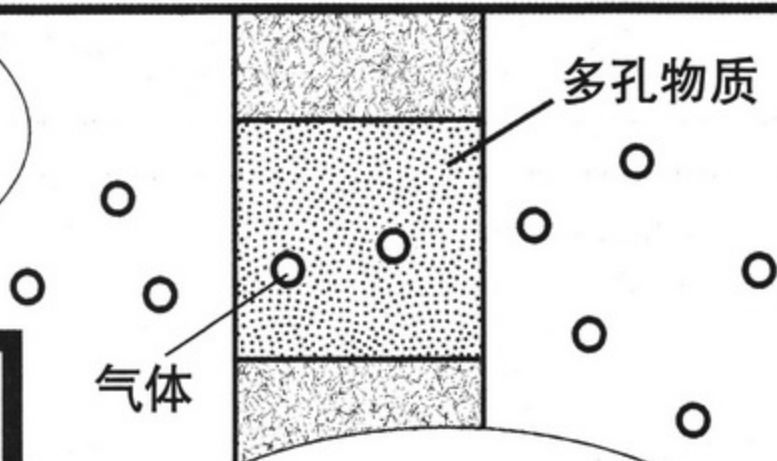
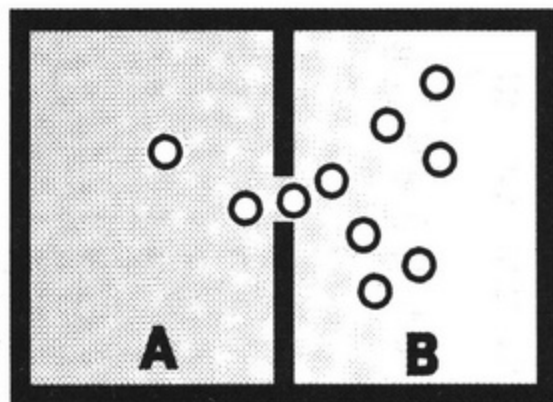


内能一定



是吗? 也就是说在这样的状态变化下, 容器的内部热量是不发生变化的呗!

如果把连接两个容器的连接管变得十分细的话, 气体在真空中的自由膨胀就会进行得非常慢。

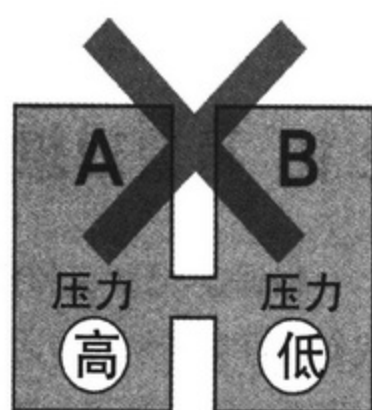


或者, 即使将此管用密不透气的多孔物质来填充, 这种变化也会变得非常缓慢。

可是问题是，这个过程是准静态过程吗？



因为压强不定，所以这种状态会大大偏离热平衡状态。



膨胀过程中没有保持力学平衡=热力学非平衡态



向一个方向流动，所以不能算是准静态过程。

由于该过程不可逆，所以不能算是准静态过程。

那么实验结果呢？



那么我们来思考一下理想气体的自由膨胀究竟是怎么回事？

嗯？理想气体？

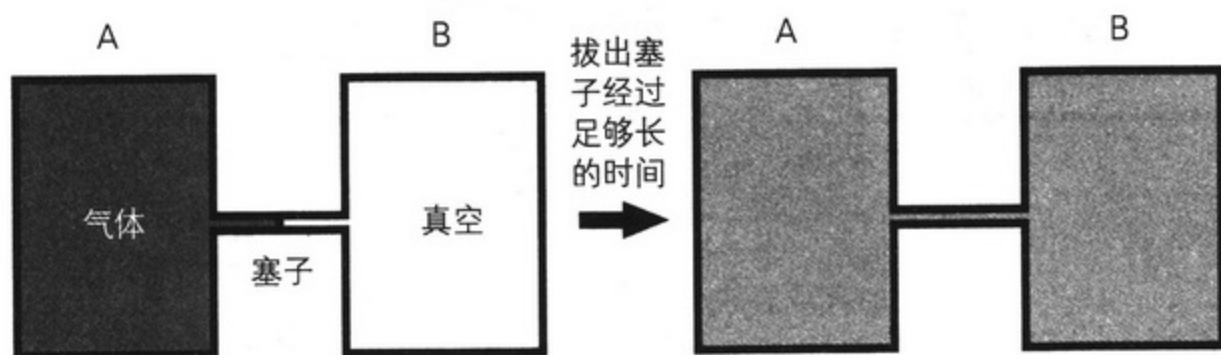
理想气体就是理想化的稀薄气体。

怎么理想化？

好！听我给你们详细说明一下。

2.10 再谈理想气体的自由膨胀

根据盖-吕萨克和焦耳实验，我们得知稀薄气体的体积受温度的影响非常小，但以我们的直觉来判断的话，也许会感觉温度会变化很大。有人可能听说过，气体膨胀时，温度会下降。然而，实验结果是，稀薄气体自由膨胀时，温度的变化是非常小的。这里我们来讨论一下理想气体的自由膨胀。理想气体是将稀薄气体的性质理想化的产物，因此假定理想气体的性质之一是自由膨胀时温度的变化为0。



盖-吕萨克与焦耳实验

由上述讨论可以得出

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

将 $d'Q$ 用 dT 和 dV 表示得到

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} dV,$$

然后再将 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 代入上式可得到

$$d'Q = C_V dT + p dV.$$

如果是摩尔理想气体，其状态方程为

$$pV = RT.$$

这里的 R 是气体常量。对上式进行微分可得到

$$Vdp + pdV = RdT.$$

用上式消去 $d'Q = C_V dT + pdV$ 中的 dV ，得到

$$d'Q = (C_V + R)dT - Vdp.$$

把1摩尔的热容量叫做摩尔比热容。由于我们考虑的是1摩尔的理想气体，所以 C_V 即为定容比热容。如果是定压变化，则 $dp=0$ ，定压比热 C_p 有

$$C_p = C_V + R,$$

此为麦尔关系式。

考虑理想气体的绝热变化时， $d'Q=0$ ，则

$$0 = C_V dT + pdV = \frac{C_p}{R} pdV + \frac{C_V}{R} V dp$$

这里用到 $VdP+pdV=RdT$ 和 $C_p=C_V+R$ 两个关系式，则

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

在此，将定压比热与定容比热之比设定为 γ 。 γ 为希腊文字中的伽马。也就是

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

如果 γ 是一定的，即 $pV^\gamma = \text{常数}$ ，则上述微分方程式可进行积分。我们将这个关系称为泊松定律。

在 $C_p=C_V+R$ 中，因为 C_V, R 都是正数，所以 $\gamma > 1$ 。请理解本定律的推导方法。

小结

- **绝热壁**：（1）器壁可以移动吗？（2）受到远隔作用的物体除了在容器外可能移动之外，容器内部不受外部的影响，我们将此容器壁称为绝热壁。我们把被绝热壁包围起来的容器内部引起的状态变化称为绝热变化或者绝热过程。
- **热力学第一定律（不使用“热”的表现形式）**：当状态变化是绝热过程的时候，外部所做的功与绝热过程无关，是一定的。
- **内能**：由基准状态变成其他状态是绝热变化时，所需要的功称为能量。能量除了整个系统的动能、势能外的部分叫内能。
- **热**：状态变化不仅限于绝热变化，一般过程的时候，由于内能的增加，而引进的必要的功的量是从系统外部以热的形式进入的。
- **热力学第一定律（使用“热”的表现形式）**：在状态变化中，外部做功和流入系统的热总和与路径无关，是一个定值，与内能的增量相等。
- **焦耳实验**：演示热和功等价性的实验。由这个实验可以得到热功当量的值是 $1\text{cal}=4.19\text{J}$ 。
- **准静态过程**：当系统的变化是（1）系统状态的变化是无限接近于热平衡状态，且连续进行的，（2）其状态变化的路径上各个连续的状态是可逆的时候，其变化称为准静态过程。
- **由静水压强产生的功**：对于准静态的微小体积有 $d'W=-pdV$ 。
- **比热·热容·摩尔比热**：使物体温度上升单位温度时所需要的热量称为热容量。单位质量的热容量称为比热。1mol热容量称作摩尔比热。
- **盖-吕萨克和焦耳实验**：演示由稀薄气体自由膨胀引起的温度变化非常小的实验。根据实验结果可知，理想气体的内能只是依赖于温度这一先决条件。

第 3 章

.....

热力学第二定律



3.0 寻求回到本源的定律

一周以后……

哇
啦

大家辛苦啦!

哎?

怎么一个人也没有?

想和大家一起吃午饭特意跑来的，可是……

咕
噜
……


好香啊!

好香啊!


嗯?

嗯?

哎呀，太好了呀，是部长!




部长你完成了那个向
大学提出的方案啊!




加藤君，让你帮忙挺
不好意思的，瑛美的
学习你看着了么?

当然了，也不想想
我是谁!

哈哈，不愧
是部长啊!




多亏了部长的彻夜
努力呀!



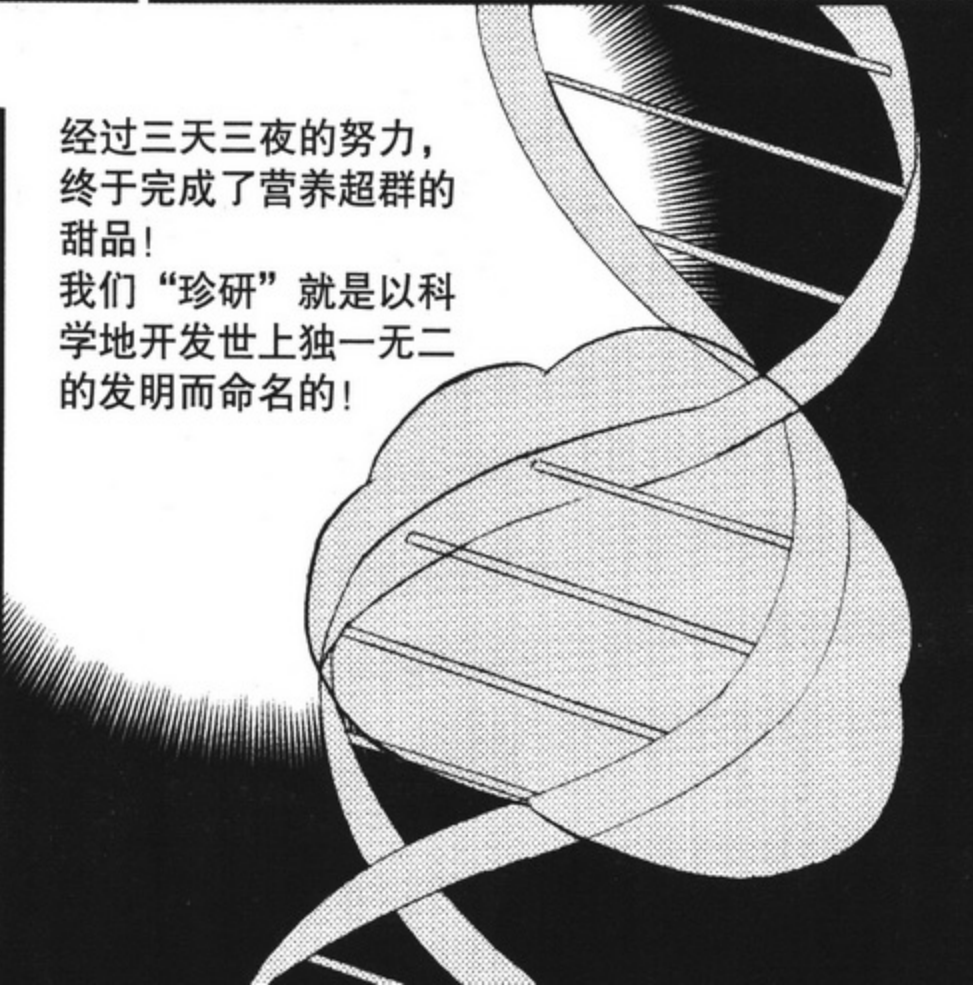
啊，是呀，可是给
我们出主意的是瑛
美呀!

诶?



慰劳品
来啦!

那时多亏了瑛美的慰劳
品，我才想起来，得
好好谢谢瑛美啊!



经过三天三夜的努力，
终于完成了营养超群的
甜品!
我们“珍研”就是以科
学地开发世上独一无
二的发明而命名的!

黄金泡芙!

哇

啊



太好吃了!
这是什么啊!
黏黏的!
水分多并且味道
清淡。

啊，部长，你回来啦!

瑛美，你这个笨蛋!

益永研究室



那个泡芙是要提交给大学的東西。

加藤你還要再幫我一下啊！

因此，就說是不可逆的？

不可逆現象也可以說是不能回到原狀態的現象。

不能回到原來的狀態！

把心愛的泡芙吃光了也是不能回到原來的狀態了！

沒辦法，考慮一下其他方法吧。

其他方法？

可是，那是我唯一的成品啊！

我該怎麼辦好啊？

嗯？不能回到原狀態的定律？

如此說來，豈不是存在可以回到原狀態的定律？

趕緊教我那個定律！

老師！

嗯，看你干劲兒十足的，就教給你吧！

3.1 可逆？不可逆？

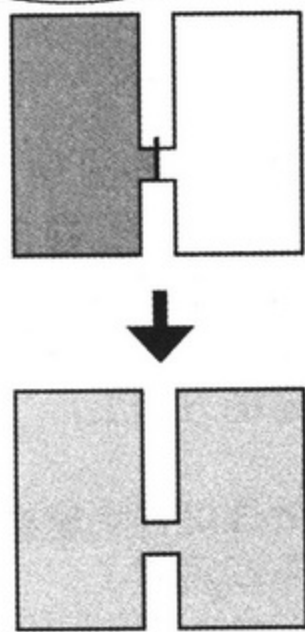
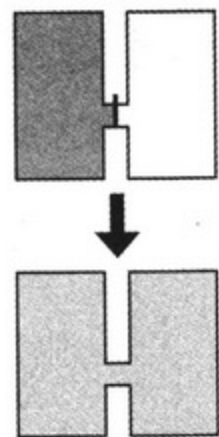
首先让你见识下什么是不可逆性。

啊，这是之前做的气体自由膨胀实验吧！

拔掉这个塞子会怎样呢？

那么，这个过程是自然地回到原状态的吗？

气体A移到气体B中，变成一样的浓度。





诸如此类，在自然界中某些过程是沿着一个方向自然发生的，不能自然地回到其可逆的方向上。

处理这种现象就需要热力学第二定律了!



是呀，一下子达到热平衡的物质能再次回到各自的原状态吗？

答案是否定的，明白吧？



果然是这样的……

泡芙也回不去了！

啊！

虽然知道是这个道理，可是怎么办好呢，给个建议吧。

怎么了？出什么事情了吗？怎么一副不知所措的样子？

你让我看看这个的可逆过程。

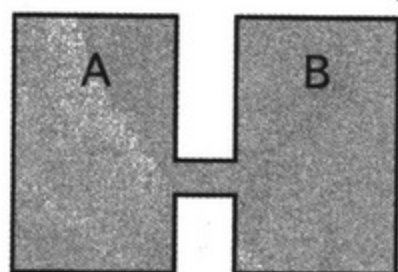
可逆？
那就是说能回到原来的状态了？

OK!

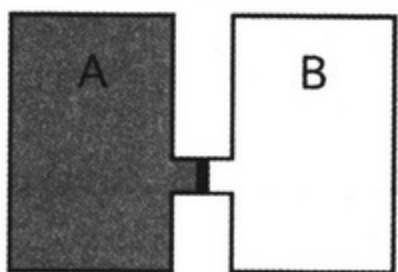
是呀，现在就解释可逆现象！



这是刚才的逆过程，所以是这样的！



拔掉塞子经过足够长的时间



最后放上塞子

我想把录像倒回去看。



啊，可逆过程不必按照这个进行。

即使不按照与原过程路径的反向进行，如果能回到原状态的话，也是没问题的。

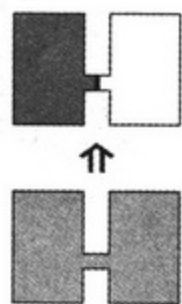
如果能回到原状态的话，无论什么路径都OK吧。

如果那样的话，岂不是可行么？

START

没那么简单。

可逆过程不仅仅是容器内部，包括外界也必须回到原状态。



外界

哎？只是这个容器内部的话不行吗？

外界也回到原状态的话，不知道行不行？

START

界

GOAL

如果是力学过程，就是可行的！

过山车！？

好想看啊！

3D影像护目镜。

例如，伴随这个运动产生的阻力和摩擦，

如果忽略不计的话，力学上是能量守恒的。

即使绕一圈也能回到初速度。

回到原状态叫可逆过程。

是呀。把非可逆的过程叫做不可逆过程。

阻力和摩擦完全没有的时候就是可逆过程了。

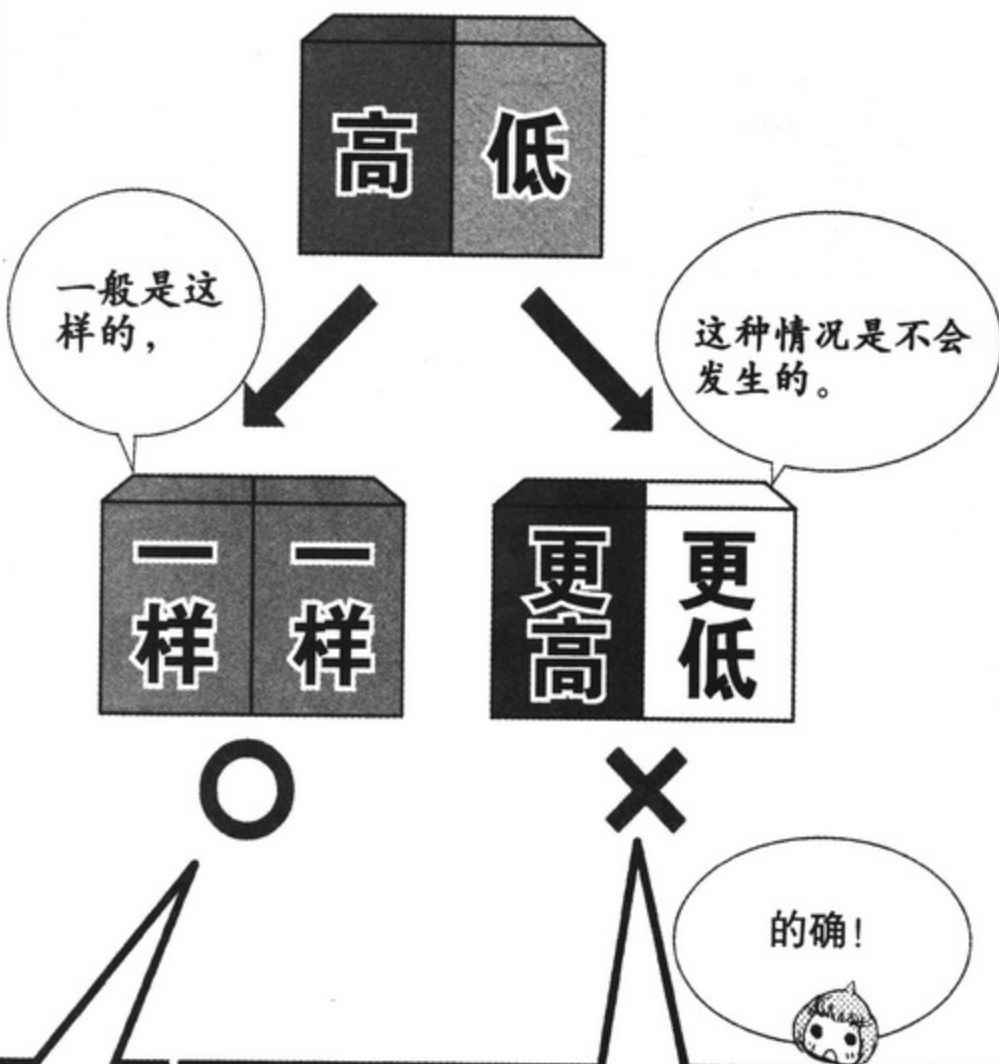
可是，阻力和摩擦完全没有的情况是不可能的。

忽略摩擦和阻力

3.2 克劳修斯原理——热力学第二定律

那么所谓的不可逆过程到底是怎样的呢？

通俗理解就是前面提到的两块金属通过热传导后达到热平衡的例子。



想象一下瀑布之类的东西，如图可见，热量从高温处流向低温处。



热量是不会自行由低温流向高温的。



那么，这怎么办呢？





从低温到高温？

那样的话，不是刚才被否定的事情又成立了吗？

没错，这个过程其实是不可能的！

乍一看，理所当然地会这样想，正确论述这一观点的是热力学中的基础原理克劳修斯原理。

克劳修斯原理

热不能自发地从较冷的物体传到较热的物体。

克劳修斯原理就是热力学第二定律。

即使有循环也是不可能吗？

高温

循环

低温

那样的话，冰箱、空调是怎么回事呢？

不是把凉的东西冰冻起来吗！

冷

冷

那是通过外部对其做功，将热量由低温物体传给高温物体的。

是吗？
使用电力呀！

将克劳修斯原理换种说法是这样的，

定理：克劳修斯原理的另一种说法

将热由高温物体传给低温物体，除此之外不伴随其他任何变化的循环是不可逆的。

如图所示，

高温

热

循环

热

低温

是的，这是为了解释正确的现象，

而先假定这个循环是可逆过程。

所谓的可逆过程是指该过程可以逆向进行吧。

这和刚才的过程相反吧！

是的，除此之外并不留下任何变化。

诶？这怎么和刚刚被我们否定了的结论是一样啊？

是呀，这是不可能的，也就是说这个循环是不存在的！

假定是可逆过程的话。

诶？这一结论和“最初的循环是可逆过程”这一假定矛盾。


如果说假定错了的话，也就是说，这个循环就是不可逆过程了？

高温

低温

念念叨叨

啊



是的，这样的话
就可以证明这个
循环是不可逆过
程了！

把这种方法称为
归谬法。

归谬法

先否定欲证明的结论，通
过导出矛盾证明原命题的
正确性。

热力学第二定律可以
有好几种说法。

第二定律

其中之一就是现在我们作为
定理已经证明的克劳修斯原
理的另一种说法。

相反，如果能同意这
个定理是正确的，就
能证明克劳修斯原理
了。



3.3 卡诺循环

如果克劳修斯原理适用的话，就变成不可逆过程了。这样，泡沫就不能回到原样，珍珠也就不复存在了！

噢！

这时候要是加藤来帮忙的话……

不行，我必须自己想！

这些循环都是不可逆过程么？哪里一定有变成可逆过程的方法！

克劳修斯原理！

啊

作为克劳修斯原理的另一种说法，其假定条件就是“除此之外不伴随任何变化的循环”。

受到外部对其做的功，并且也对外部做功的话，

刚才的循环不就变成可逆的了么？



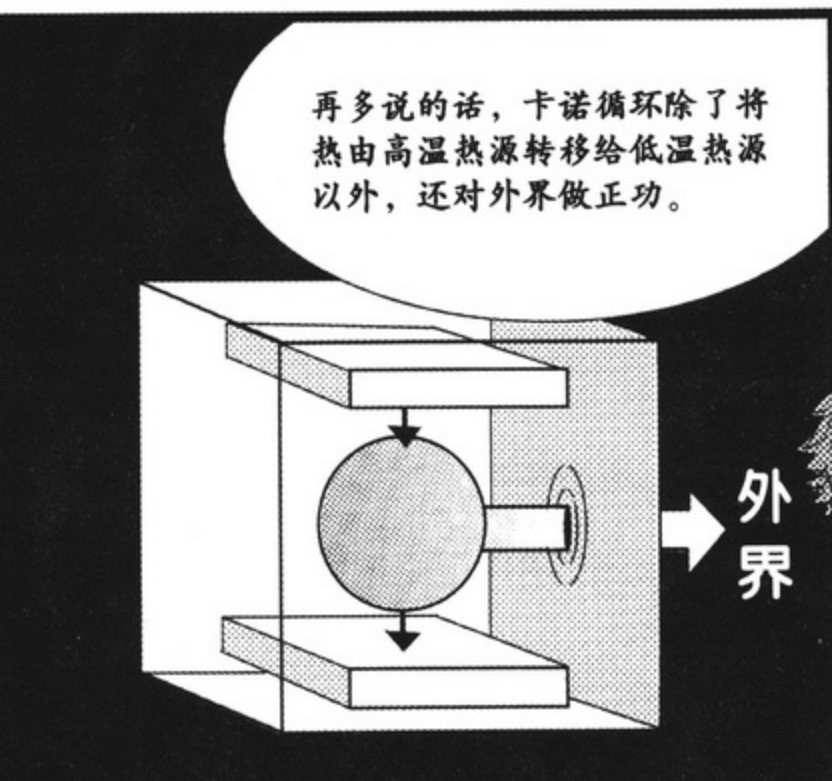
能注意到这一点，非常好！

对外界产生什么影响的时候克劳修斯原理就不适用了。



这个就是卡诺循环？

是的，卡诺循环是和外界交换做功的可逆循环过程。



再多说的话，卡诺循环除了将热由高温热源转移给低温热源以外，还对外界做正功。

外界

在这里，将从高温热源得到的正热量传递给低温热源的可逆的循环过程称为卡诺循环。

高温

热

循环

功

热

低温

正卡诺循环

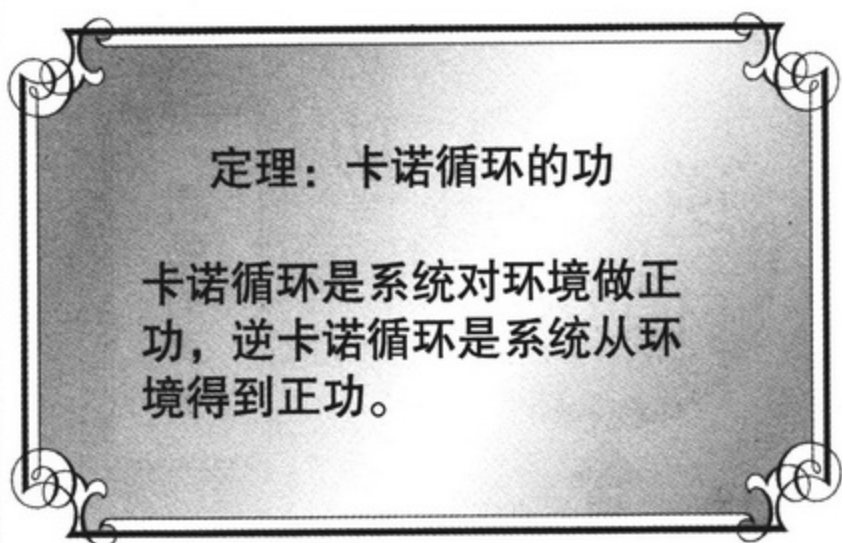
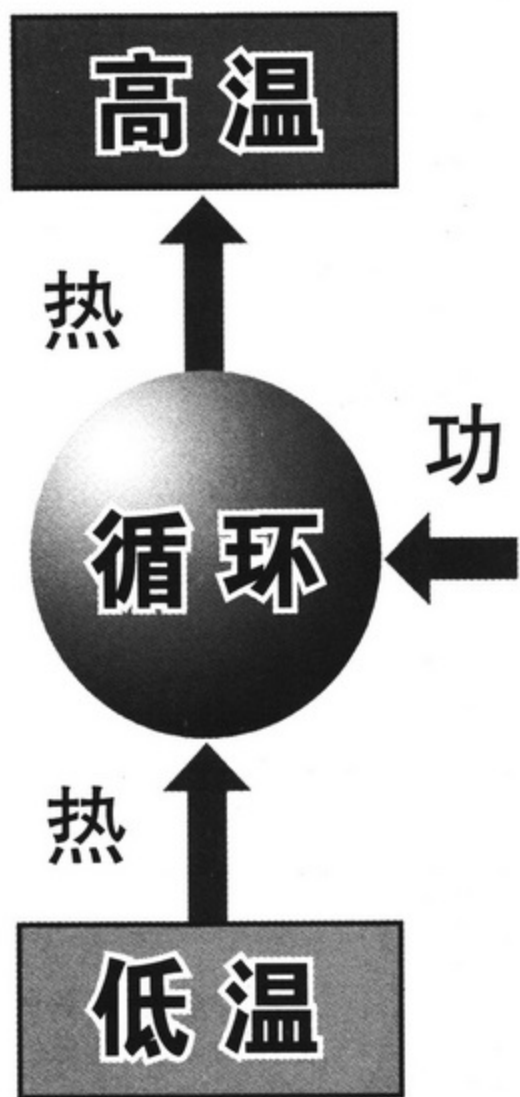
- 将从高温热源得到的正热转移给低温热源
- 和环境交换做功（系统对环境做正功）



另外，卡诺循环是可逆的，所以其逆循环所当然也是存在的！

这个叫做逆卡诺循环。

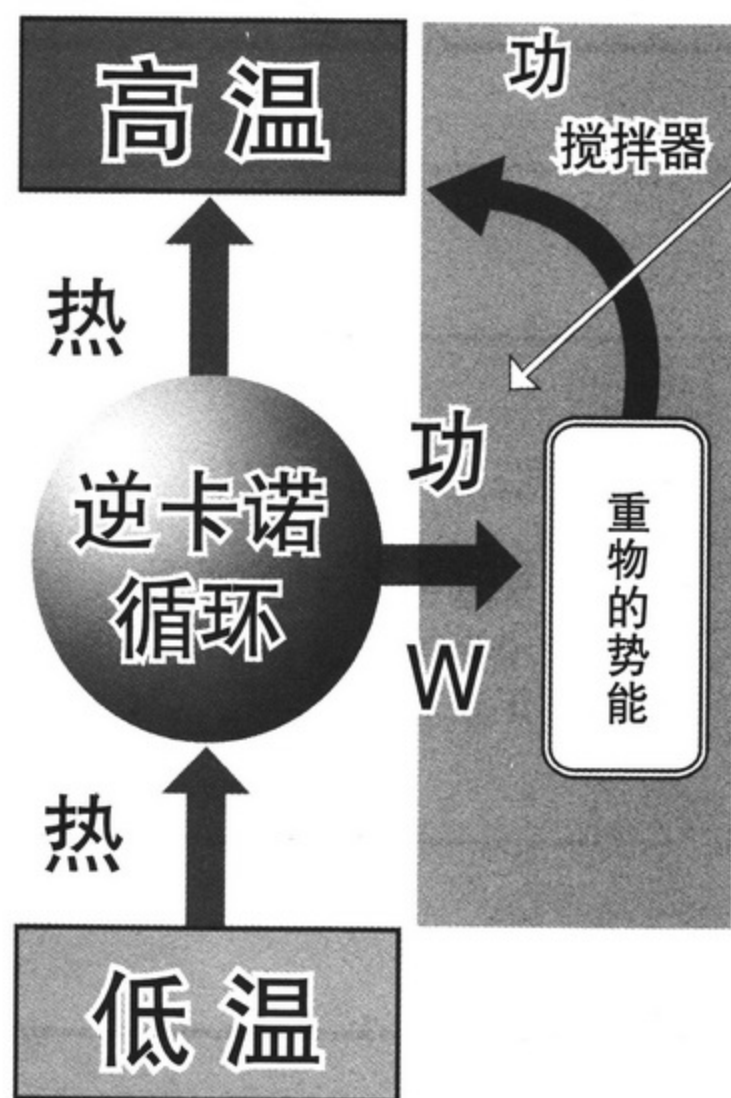
相对于逆卡诺循环来说，将原来的卡诺循环称为正卡诺循环。



- 逆卡诺循环**
- 将从低温热源得到的正热转移给高温热源
 - 和环境交换做功（系统从环境得到正功）



思考一下逆卡诺
C循环吧。



克劳修斯原理

一个系统在进行循环的时候，将从低温物体得到的热量转移给高温物体时，不留下任何变化是不可能的。

对于逆卡诺循环 \bar{C} ，
将其对环境所做的功
设为 W 的话，

从克劳修斯原理不可能
得到 $W=0$ 。

什么变化也不发生的循
环是不可能的呀。

是的，那么 $W>0$ 时
会怎样呢？

这时，通过循环把正功施
加给这个重物的话，重物
就会上升。

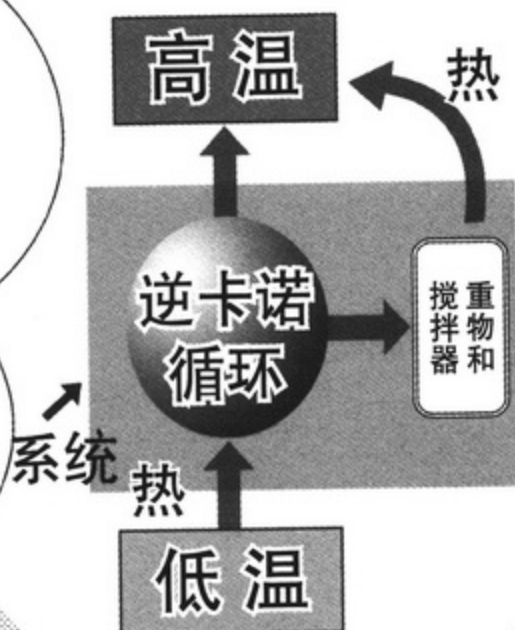
并且通过回到原
位时的功带动搅
拌器搅拌。

由于摩擦，重物的势能
会传给高温热源。

因此，可以给高温热源传递热吧！

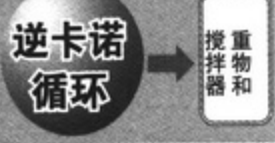
是的，如果将逆卡诺循环C、重物 and 搅拌器当做一个系统的话，

就可以什么变化也没留下，将热由低温物体转移给高温物体吧？



可是，那样就和克劳修斯原理相反了吧？

高温



系统

低温

是的！刚才所说的循环是不可能的。

这么说 $W > 0$ 是不可能的。

W 和 $W > 0$ 都不是……

剩下的就是 $W < 0$ 了！

是的！并且，正卡诺循环因为成为这个的逆过程，所以必须变成 $W > 0$ 。

证明到此结束。

那个是做正功吗？

嗯……



卡诺循环续



卡诺循环是系统对环境做正功，逆卡诺循环是系统从外界得到功！
这个很重要，所以要反复巩固！

卡诺循环的功

卡诺循环是系统对环境做正功，逆卡诺循环是外界对系统做正功。



好的，村山，用刚才我教的要领试着证明一下看看！



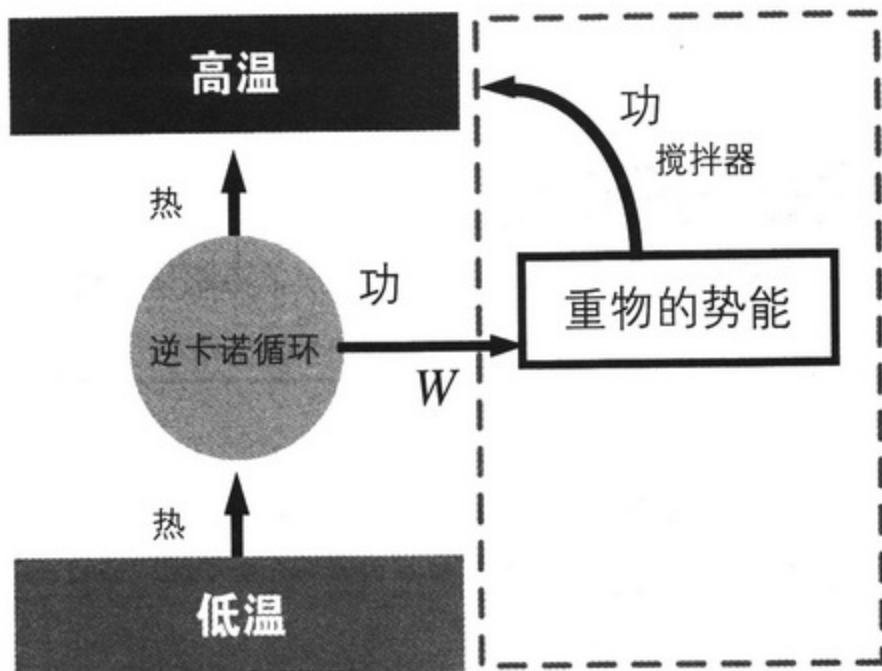
哎哎哎！知，知道了……我会努力的！
像刚才那样用归谬法思考就可以了吧？



是的！



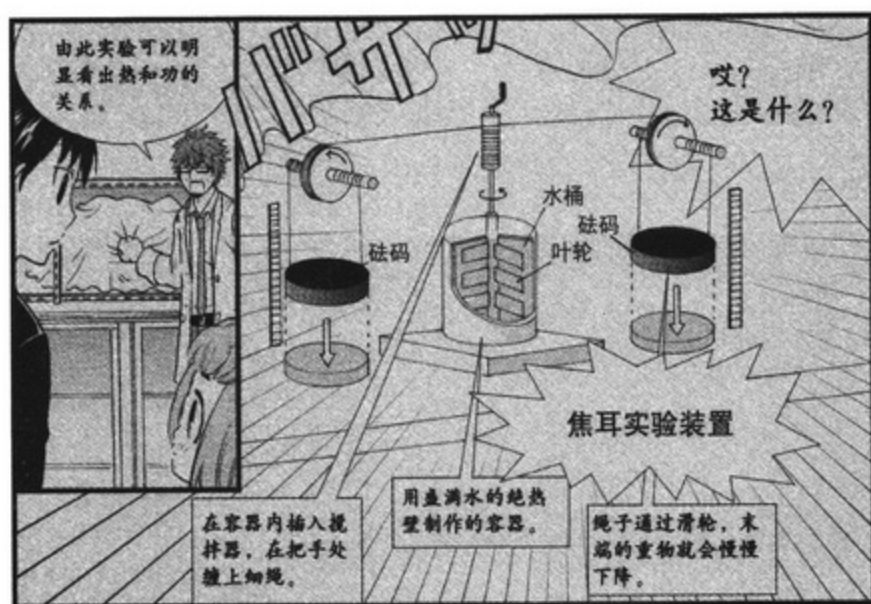
好的。那么我就试着证明下，思考一下刚才的逆卡诺循环。
(好紧张……)



逆卡诺循环的功



请看上图。将 \bar{C} 对环境所做的功设为 W 。如果 $W=0$ 的话就和克劳修斯原理相反，所以 $W \neq 0$ 。假定 $W > 0$ ，那么用这个正功将重物举到较高的位置。高温热源如果由大量的水组成的话，就和焦耳实验相同，用重物回到原位置的功可以让搅拌器在水中旋转。



摘自“2.5 焦耳实验”



通过此时的摩擦，可以将重物的势能转移给高温热源。把逆卡诺循环 \bar{C} 、重物和搅拌器视为一个系统，这就变成了把从低温热源得到正热传递给高温热源外，不发生任何变化的循环。这和克劳修斯原理相反。



啰嗦，克劳修斯原理是这个！

克劳修斯原理

一个系统进行循环时，不可能使热量由低温物体传递到高温物体，而不引起其他变化。



是的。因此，不可能有 $W > 0$ 。 W 既不为0也不为正，所以， W 必须小于0了。正向循环 C 是 \bar{C} 的逆过程，所以，系统对环境做的功一定是正的。证明到此结束！



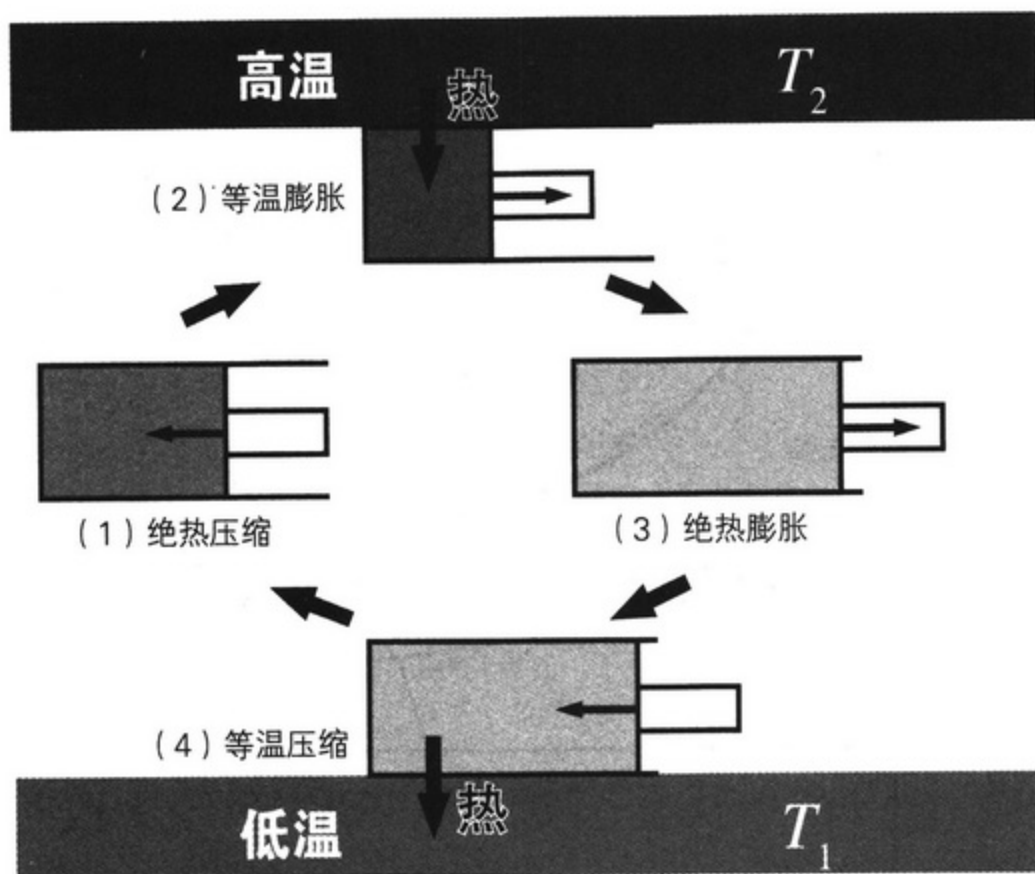
太好了！非常完美！



哈哈，太好了！

3.4 理想气体的卡诺循环

下面我们用理想气体来做卡诺循环，但实际上我们只是在脑海中做，也就是进行“思想实验”。



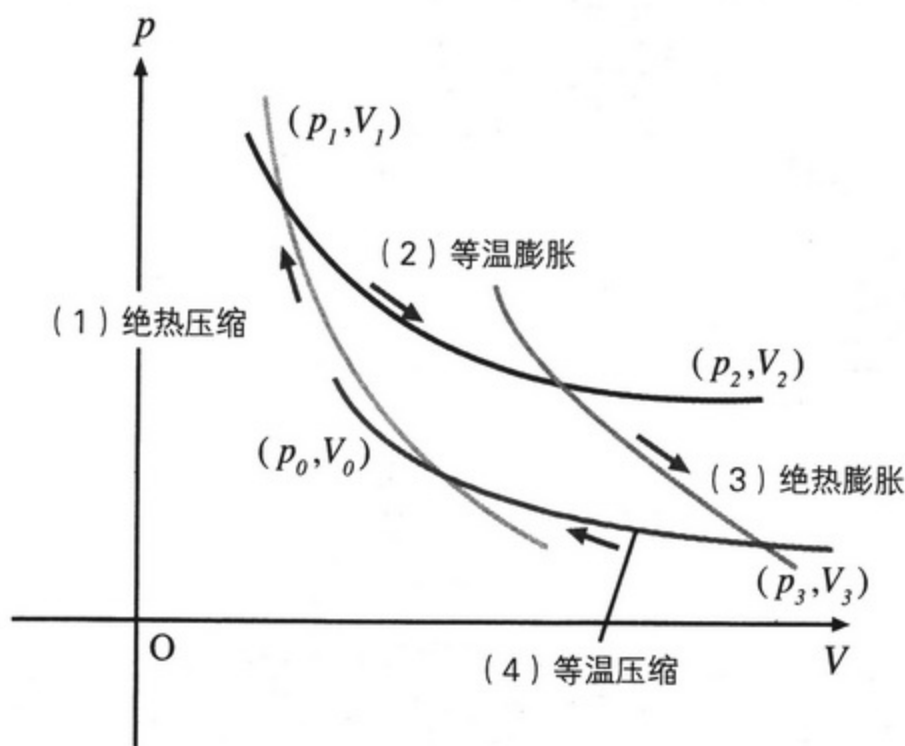
理想气体的卡诺循环

请看上图。假设有高温热源（温度 T_2 ）和低温热源（温度 T_1 ）。理想气体装入容器中，容器由绝热部分和非绝热部分共同制作而成。开始，理想气体在与低温热源相同的温度 T_1 下，压强为 p_0 ，体积为 V_0 。进行下面4步准静态过程。

- (1) 将气体绝热压缩，温度上升为 T_2 ，此时压强为 p_1 ，体积为 V_1 。
- (2) 将气体与高温热源接触，保持温度为 T_2 膨胀，此时压强为 p_2 ，体积为 V_2 。
- (3) 将气体从热源移开，绝热膨胀到温度下降为 T_1 ，此时压强为 p_3 ，体积为 V_3 。

(4) 将气体与低温热源接触，保持温度为 T_1 ，将体积压缩至 V_0 ，此时压强回到 p_0 。

我们把这个过程称为理想气体的卡诺循环。在这一连串的过程中，体积和压强的变化用下图表示。在等温过程中，由理想气体状态方程可见 $pV=\text{常数}$ 。绝热过程中，上一章出现的泊松定理 $pV^\gamma=\text{常数}$ 成立。



理想气体在卡诺循环过程中压强和体积的关系

由于经过这一连串的过程，气体又回到原来的状态，所以这个是循环过程。请注意气体和热源接触的时候，气体和热源具有相同的温度。因此，热的出入才可以进行准静态过程。准静态过程是可逆的，所以这个循环是卡诺循环。

计算一下各个过程中热和功的变化量。

因为(1)是绝热压缩，所以没有热和功的进出， $Q_{(1)}=0$ 。外部对气体做的功可用

$$W_{(1)} = - \int_{V_0}^{V_1} p dV$$

来计算，

这里，利用泊松定理

$$pV^\gamma = \text{常数},$$

注意右边的常数是 $p_0V_0^\gamma = p_1V_1^\gamma$ ，可以得到

$$W_{(1)} = - \int_{V_0}^{V_1} \frac{p_0V_0^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{1}{\gamma-1} (p_1V_1 - p_0V_0).$$

这里使用理想气体的状态方程

$$pV = R'T,$$

可得

$$W_{(1)} = \frac{R'(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}.$$

由上一章可见理想气体等温变化(2)时内能不变。因此，根据第一定律，因等温膨胀进入气体中的热量和从外部得到的功之和为0。

$$Q_{(2)} + W_{(2)} = 0.$$

$W_{(2)}$ 可用

$$W_{(2)} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{R'T_2}{V} dV = -R'T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

计算。

与(1)、(3)相同， $Q_{(3)}=0$ ，

$$W_{(3)} = \frac{R'(T_1 - T_2)}{\gamma - 1},$$

与(4)、(2)相同，

$$Q_{(4)} + W_{(4)} = 0$$

变成

$$W_{(4)} = -R'T_1 \ln \frac{V_0}{V_3}.$$

那么, 试着计算一下上述四个阶段热和功的进出量的总和。由高温热源进入气体的热量 Q_2 是

$$Q_2 = Q_{(2)} = -W_{(2)} = R'T_2 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

由气体传递给低温热源的热量 Q_1 是

$$Q_1 = -Q_{(4)} = W_{(4)} = -R'T_1 \ln \frac{V_0}{V_3},$$

气体对环境做功的总和 W 可由

$$W = -W_{(1)} - W_{(2)} - W_{(3)} - W_{(4)} = R'T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + R'T_1 \ln \frac{V_0}{V_3}$$

来计算, 这里要消掉 $W_{(1)}$ 和 $W_{(2)}$ 。计算时注意符号。

这里, 由理想气体状态方程得到的等温变化有

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad p_0 V_0 = p_3 V_3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

由泊松定理得到的绝热变化有

$$p_0 V_0^\gamma = p_1 V_1^\gamma, \quad p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \quad \dots\dots\dots (2)$$

从(1)的两个式子可以得到

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{p_0}{p_3} = \frac{V_3}{V_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

从(2)的两个式子可以得到

$$\frac{p_0}{p_3} \left(\frac{V_0}{V_3} \right)^\gamma = \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad \dots\dots\dots (4)$$

将(3)的两个式子代入(4)后整理得到

$$\frac{V_3}{V_0} = \frac{V_2}{V_1}.$$

因此，这个卡诺循环从高温热源得到热量 Q_2 ，传递给低温热源热量 Q_1 ，并且，对环境做功 W 分别为

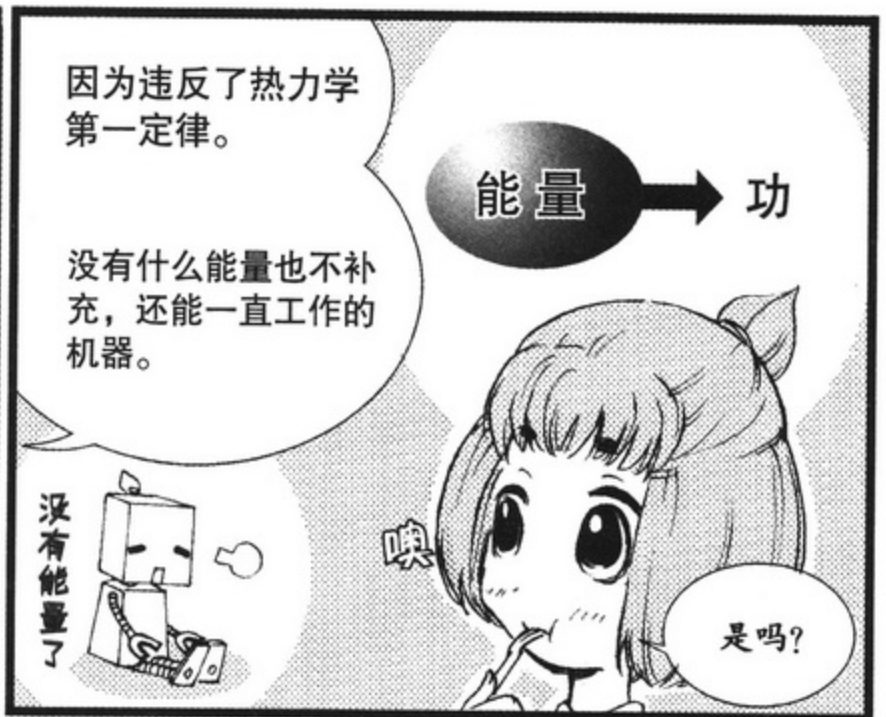
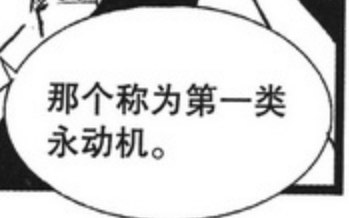
$$Q_2 = R'T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_1 = R'T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad W = R'(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

经过一次循环，气体对环境所做的功的总和与114页的 pV 平面内的四条曲线围起来的区域的面积相等。这里需要注意热量之比有如下关系

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

稍后可以从这个关系式中看出 T 和热力学温度一致。

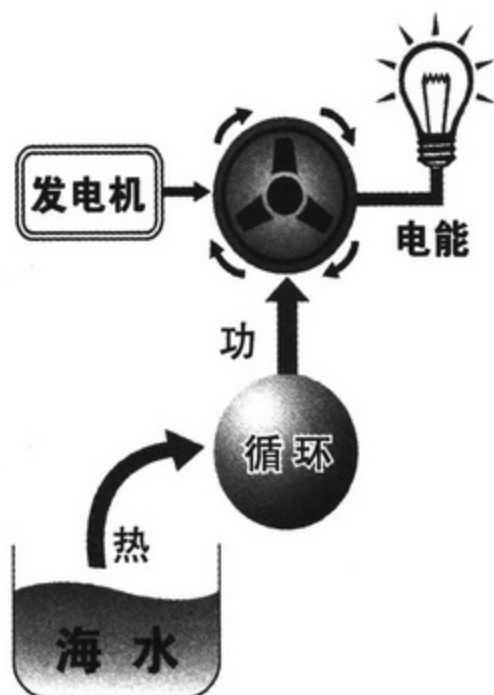
3.5 第二类永动机



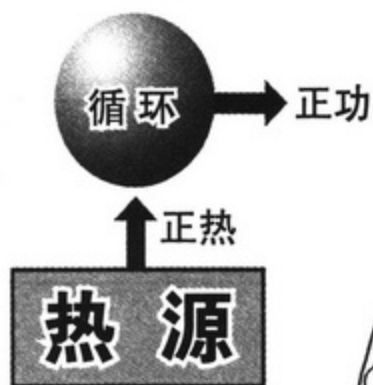
那么，这样做呢？

把地球上的海水里、空气中储存的所有内能作为热，100%都变成功！

因为空气和海水都很充足！
我觉得这个主意不错！



嗯，也就是变成这样吗？



把热量取出而不抛弃，把它全部都变成功。

把这样的循环称为第二类永动机。

是的！

只把内能变成功的话，也没打破第一定律吧！

哦，这个是……

非常遗憾，这是不可能的！

为，为什么呀？

好的！下面就解释一下！



第二类永动机



为什么第二类永动机是不可能的？



啊，那就按顺序说明吧！

首先，演示一下第二类永动机不可能的原理。

开尔文原理

系统从热源取得正热，然后对环境做功，功的大小与这部分热的大小相当，这样的循环是不存在的。



这就是开尔文原理。



这个原理也称汤姆森原理吧。

英国物理学家汤姆森成为贵族后，就用开尔文这个名字命名了，是吧？



唉，太复杂了……



是呀。另外，直接将开尔文原理换成“第二类永动机不存在”这一说法，即奥斯特瓦尔德原理。



哎呀！这个容易理解！



那么，第二类永动机不存在说明了热和功是两个本质不同的东西。从刚才的焦耳实验可见，功可以100%变成热，可是热不能100%变成功。



从卡诺循环可以看出，从高温热源取得正的热量，把热量一部分传给低温热源，一部分对环境做正功。为了从热源取得热量，对外界做正功，需要把一部分热量传递给温度更低的热源。



实际上，引擎和发电站等要向大气和海水等排出大量的热。这样看来，与热相比功是更好的能量转移形态啊！



话又说回来，为什么第二类永动机是不可能的呢？



不要着急。那么，我们演示一下第二类永动机不可能实现的原因。



如果证明这个开尔文原理是正确的话不就好了吗？

开尔文原理可以由克劳修斯原理证明吧。



好的！加藤，这个证明就拜托你了！

因为我正忙着吃点心呢！

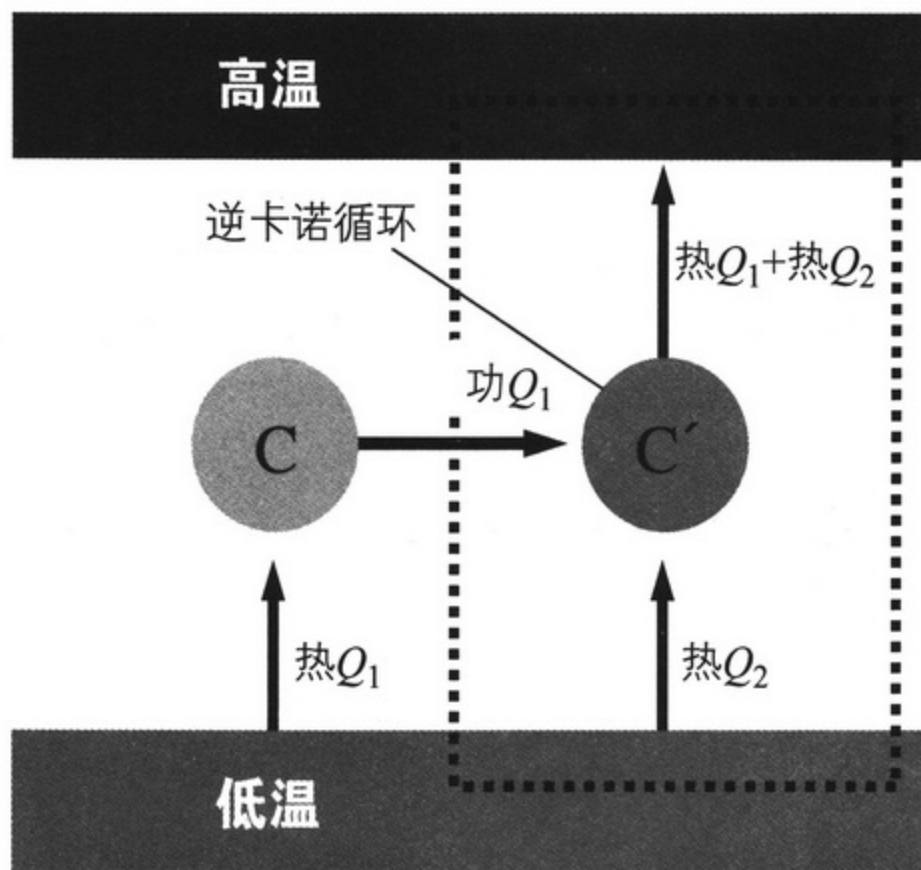


啊！老师太狡猾了！



你俩都……

那，我就振奋精神，开始证明啦！



那么，假设存在和开尔文原理相反的循环C。请看上图！如图所示，现在有低温热源和高温热源。对于低温热源，可以通过让C运动取得正的热量 Q_1 ，把该部分热全部变成正功。



也就是说，这个假定的循环就变成第二类永动机了！




是的，这个功的量是正的 Q_1 。利用这个操纵逆卡诺循环C'，逆卡诺循环是从环境得到功，将热量由低温热源取出，转移给高温热源。如果将逆卡诺循环从低温热源取得的热量记为 Q_2 的话，根据热力学第一定律，转移给高温热源的热量就是的 Q_1+Q_2 了。




是能量守恒定律呀！



那么，把两个循环C和C'当成一个循环C''吧。这就变成了由低温热源获取 Q_1+Q_2 的热量，将其转移给高温热源，除此之外没有留下任何变化的卡诺循环了。




啊？这个是……




是的，这和克劳修斯原理相反。这样的话说明刚开始的假定是错误的。因此，可以证明开尔文原理是正确的。




哦。的确！



嗯！做得很好！



原来老师不是一直在吃点心啊……




说什么呢！给我好好听着！
你们想证明这个逆命题吗？




逆命题是……




也就是说能从开尔文原理导出克劳修斯原理么？




嗯，我觉得差不多能推导出来。



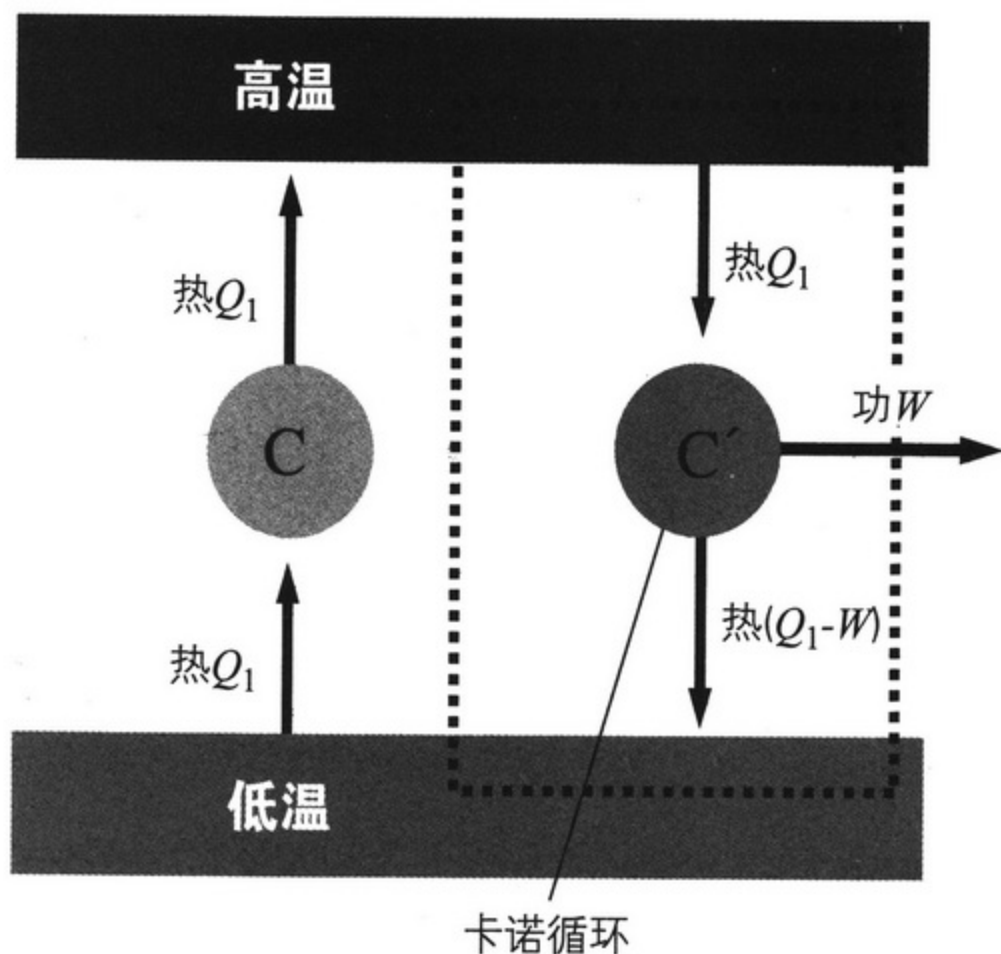
说得好！
那么村山，这次由你来证明！



啊啊啊！
嗯，虽说没什么自信，试试看吧……



（加油啊村山！）



使用和刚才同样的方法来做的话应该没问题吧？

嗯，请看图。假设存在和克劳修斯原理相反的循环C。循环C从低温热源获得正的热量 Q_1 ，将其转移到高温热源，除此之外没有留下任何变化。因此，将从高温热源获取的正的热量 Q_1 用于操纵卡诺循环C'。

……自我感觉不错呀。



是的，和刚才一样推导就可以了。



嗯。因此，如果将C对环境做的功设为 W ，则由第一定律可知，C'传递给低温热源的热量是 $Q_1 - W$ 。如果将C和C'当作一个循环C''的话，这个循环从低温热源得到热量 $Q_1 - (Q_1 - W) = W$ ，则系统除了对外界做了 W 的功以外，没有留下任何变化。卡诺循环对外界做的功 W 为正。因此，循环C''能够将热从热源得到的全部正的热转化为功的循环。这和开尔文原理相反。因此，如果开尔文原理是正确的话，克劳修斯原理也是正确的。

这样就可以证明了……



做得好!

可以从克劳修斯原理推导出开尔文原理，与之相反，是否能从开尔文原理推导出克劳修斯原理呢？也就是是否能够证明下面的情形呢？

定理

克劳修斯原理和开尔文原理是等价的。



因此，作为热力学第二定律把它们任何一个作为经验公式都是正确的。



也就是说，开尔文原理是热力学第二定律的另一种说法啦！

3.6 各种不可逆性

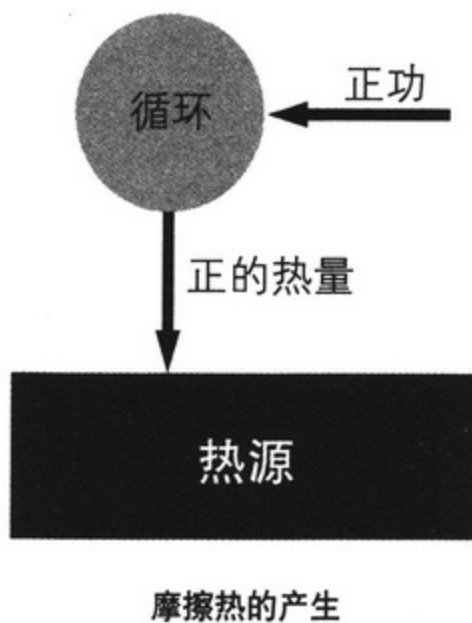
用克劳修斯原理或者开尔文原理的话，能够证明自然界中的各种不可逆现象。

定理

摩擦生热是不可逆的。

证明

摩擦热的产生如下图所示，是一个将正功转变成热的过程。假定这个过程是可逆的，则它的逆过程存在。这正是开尔文原理所不允许的，从热源吸收正热，将其全部转化为正功的过程。因此，原过程是不可逆的。



下面的定理也可以证明。

定 理

真空中理想气体的自由膨胀是不可逆的。

证 明

将一个容器，用带有小孔的隔板隔开。隔板可以移动。在理想气体自由膨胀中，将用隔板隔开的一侧充满气体，另一侧抽成真空。如果打开塞在隔板小孔上的塞子的话，气体就会流入真空一侧，经过足够长的时间就可以达到热平衡。自由膨胀前体积是 V_1 ，膨胀后体积为 V_2 ， $V_1 < V_2$ 。这期间，从外部施加的功是0，从外部流入的热量是0，则气体温度的变化 T 是一定的。

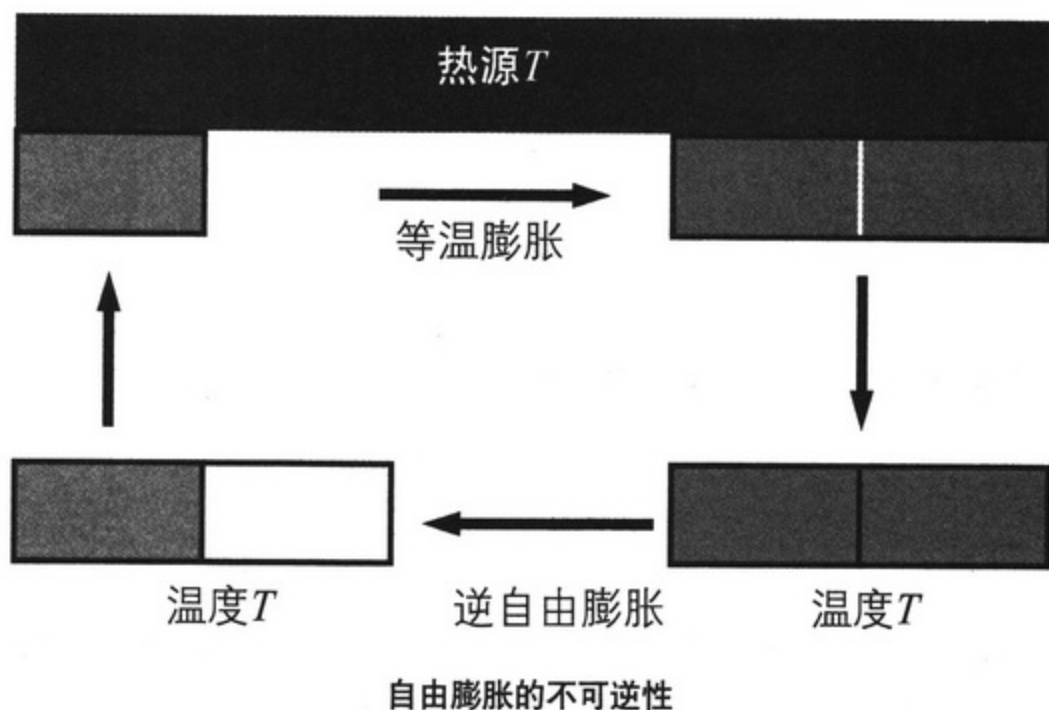
现在假定真空中理想气体的自由膨胀是可逆的。则其逆过程也是存在的。我们将此称为逆自由膨胀吧。逆自由膨胀是指即使将充满隔板两侧的气体收集到一侧，另一侧也可以回到真空状态。在这个过程中，从外部施加的功是0，没有热量的进出。

那么，将一侧充满气体，另一侧为真空状态的容器，用与气体温度相同，即温度为 T 的绝热壁连接起来。并且，使气体在准静态过程下体积由 V_1 膨胀到 V_2 。于是，气体对外界做功。气体对外界做的功

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R'T}{V} dV = R'T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

为正功。这期间，气体的内能没有变化，所以根据热力学第一定律，由热源流入气体的热量的值和这个功的大小相等。

那么，思考一下下面的循环。请见128页的图。首先在容器中装入体积为 V_2 、温度为 T 的理想气体。在容器内装入开有小孔的隔板。并且，根据逆自由膨胀，将气体收集到隔板的一侧，该部分气体的体积是 V_1 。将此部分气体与温度为 T 的热源接触，通过等温膨胀，在准静态下使气体体积回到 V_2 。之后，将容器从热源处移开，于是气体就回到原状态。



通过该循环，气体从热源得到热量，对外界做功，功的大小与该部分热量的值大小相同，这和开尔文原理相反。因此，逆自由膨胀是不存在的。即理想气体的自由膨胀是不可逆的。

(证明结束)

不仅仅是真空中的自由膨胀，其实存在有限压强差时的膨胀都是不可逆的。自然界中，发生有限压强差的膨胀和有限温差的热传导现象是很普遍的。那样的过程不可能是准静态过程，而是非准静态过程。另外，摩擦热的产生也是不可逆的，所以也是非准静态的过程。于是，有下述定理成立。

定 理

涉及热现象的过程是非准静态过程、不可逆的过程。可逆的热现象是准静态的。

准静态过程在自然界中是不可能实现的极限过程。进一步说，自然界中没有纯粹的力学过程，即使是看起来非常理想的情况下，也混入了摩擦和抵抗。因此，可以说自然界中可见的现象全都是不可逆的。

卡诺循环不是可逆的吗？或许有人会这么想。这个问题提得非常好。

实际上，卡诺循环需要可逆的热过程，这是在现实中不可能有的循环。在理想的条件下可能但是在现实生活中是不能的。

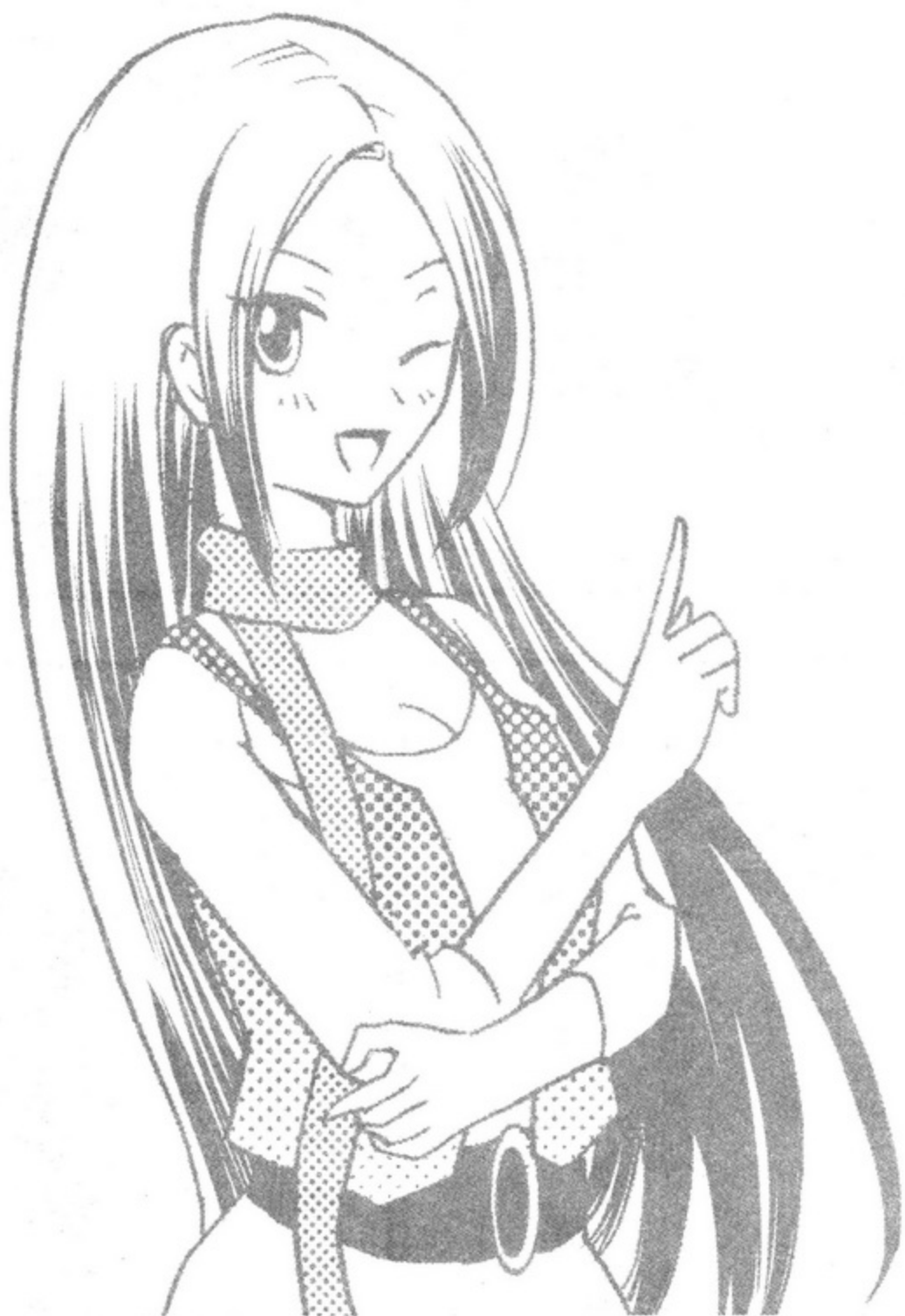
小结

- **可逆过程**：当系统状态变成其他状态，能够回到原状态，而在外界不留下任何变化时，将原变化称为可逆过程。
- **不可逆过程**：不可逆的过程。
- **克劳修斯原理**：不可能将热由低温物体转移到高温物体而不留下任何变化的原理。
- **热力学第二定律**：关于热现象不可逆的定律。克劳修斯原理、开尔文原理、奥斯特瓦尔德原理、克劳修斯不等式、熵增定律都是同等的。
- **卡诺循环**：将从高温热源得到的正热转移给低温热源的可逆循环。
- **逆卡诺循环**：卡诺循环的逆循环。将从低温热源得到的正热转移给高温热源的可逆卡诺循环。从外界得到正功。
- **开尔文原理**：没有能够将从热源取得的正热全部转化为对外界做的功的循环。和克劳修斯原理是同等的。
- **第二类永动机**：能够将从热源取出的正热全部转化为对外界的功的循环。是开尔文原理所不允许的。
- **准静态过程和可逆过程**：准静态过程是可逆的。可逆过程不只限于准静态过程。可逆的热过程是准静态过程。

第4章

.....

熵



4.0 循环的危机与瑛美的决心

距离那次失败已经过了一周了，我必须得去一下“珍研”了。

不在……

村山最喜欢曲奇了吧？

再吃点，好拿出点精神，最好全吃了。

嗯。

虽然部长不关心，但是其他人还是很担心村山的呀。

你今天去珍研吧？

不能去呀……那个失败都是因为我，珍研或许会因此而消失的……

不知道如何面对大家……

啊，加藤你最棒了，料理也擅长，学习也好……

这个手工曲奇也很好吃啊！

我这样的人只会扯后腿儿……

村山……

没有那样的事!

如果觉得失败了，就应该为了超越失败而努力才对呀!

并且，有些事情只有村山你才能做啊。

真的吗?

所以，不要一个人困惑了，可以拜托我啊!

只有我才能做的事情……

我要走了……

加藤

那个，你今天下课后有时间吗?

我有事情想拜托你。

哎?

4.1 什么是熵?





首先看一下什么是熵。



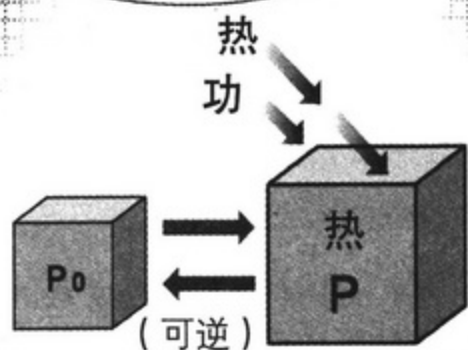
好的!



首先考虑一下，某个系统在状态P时的熵，为此，先要设定最初的基准状态 P_0 。

思考一下变成状态P的可逆过程。

在这个可逆变化中，可以通过外界流入系统的热量和外界的温度计算处于状态P的系统的熵。



这时候，一般情况是系统和外界的热源间存在热量交换。



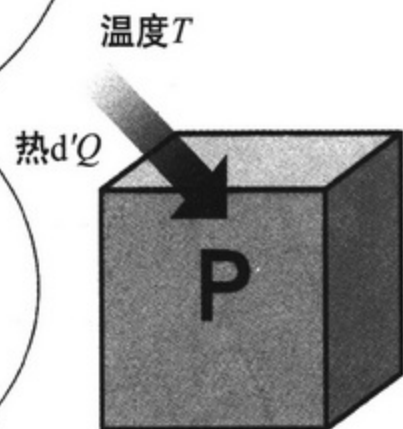
哎? 熵!

熵究竟是什么呢?

熵这个词是从意味着“变化、转变”的希腊语而来的，是克劳修斯命名的。

从状态 P_0 到状态P发生可逆变化。

此时，热源温度为 T ，将从热源流入系统的微小热设为 $d'Q$ 。



状态P的熵就是这样的!

熵用S表示。

$$S = \int_{P_0 \rightarrow P} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

这就是熵的定义!

像这样用积分表示。

那么, 请先看下图。

从 P_0 到P的曲线是什么呢?

这个积分其实是线积分。

从 P_0 到P的状态变化有很多路径, 这里, 我们选择其中的可逆路径。

$$S = \int_{P_0 \rightarrow P} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

这里写的“ $P_0 \rightarrow P$ (可逆)”表示的是沿着从 P_0 到P的可逆变化路径进行线积分的意思。

熵是状态量, 所以状态P确定了, 对应的熵也就确定了。

那么，这个积分是沿着从 P_0 到 P 的可逆变化路径进行线积分的。

是的！

把这个叫做状态 P 的熵。



啪



图像

哎？
这个就是熵？

思考一下从 P_1 到 P_2 的时候，熵的增加量是怎样的呢？

如果只考虑熵增的话就简单了，不是直接减去吗？

$$S_2 - S_1$$



嗯，嗯……

正确！
从 P_1 到 P_2 的熵增是这样表示的。

$$S_2 - S_1 = \int_{P_1 \rightarrow P_2} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

P_2

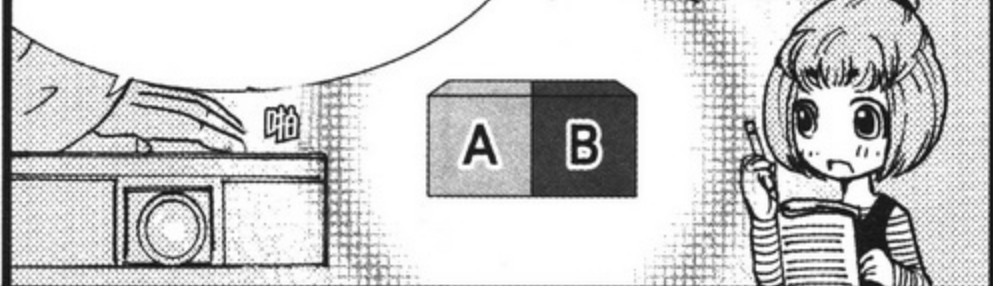
P_1

果然还是积分！

熵增的表示方法明白了吗？

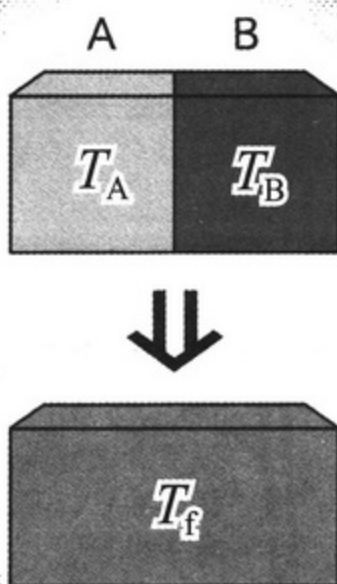
那么，这次试着求一下通过热传导达到热平衡过程的熵的增加量吧。

在热传导过程中的熵增！



让温度不同的两个物体接触，这个过程中，设温度低的物体A和温度高的物体B的温度分别为 T_A 、 T_B 。

两个物体具有相同的热容 C ，且和外界没有热量交换的话，会怎样呢？



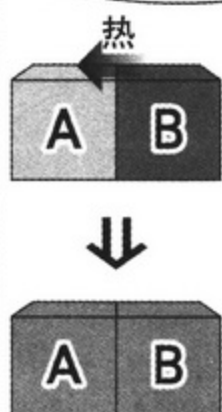
经过足够长的时间，A和B达到热平衡，达到相同温度。

因为物体A得到的热量和物体B得到的热量的总和是0，所以有

$$C(T_f - T_A) + C(T_f - T_B) = 0.$$

由此可得

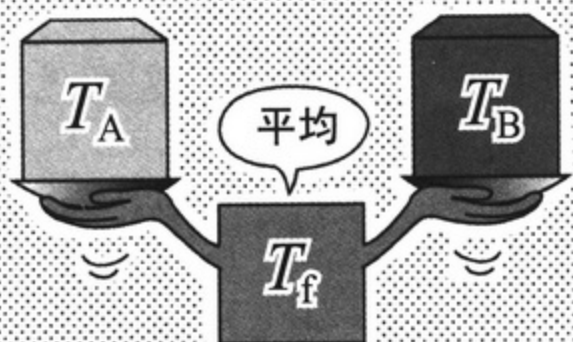
$$T_f = \frac{T_A + T_B}{2}.$$



是的，达到相同的温度 T_f 。



变成求两个物体温度的平均值呀。



那么，试着求一下下面的熵增吧。

首先求一下物体A的熵增，为此，要对物体A准静态地加热，让其从温度 T_A 缓慢上升到 T_f ，则由

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_A}$$

计算即可。

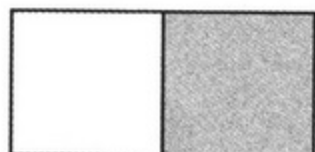
刚才用现成的公式计算熵增的。同理，B也可以用上述方法计算呀。

是呀！

只是这时，从外界进入B的热量是负的，所以B的熵增也是负的，把二者合并起来，有

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T_f}{T_A} + C \ln \frac{T_f}{T_B}$$

的确如此！



||



是的，这里 ΔS 的熵增是总和。

这里代入之前求得的 T_f 公式，

$$T_f = \frac{T_A + T_B}{2}$$

就变成

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2C \ln \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{T_A}{T_B}} + \sqrt{\frac{T_B}{T_A}} \right) \right] \\ &\geq 2C \ln \left[\sqrt{\frac{T_A}{T_B}} \sqrt{\frac{T_B}{T_A}} \right] = 0. \end{aligned}$$

了。

顺便说一句，这里用的是算术几何平均的关系！

哇
啦

哇
啦

算术几何平均？

那么，是否只在 $T_A=T_B$ 的时候， $\Delta S=0$ 才成立呢？

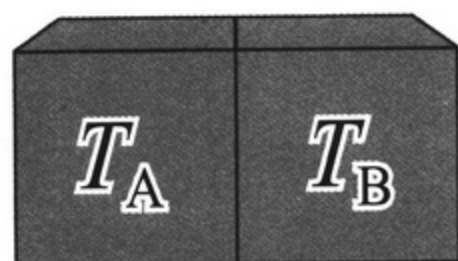


是的！
除此之外都有 $\Delta S > 0$ ！

究竟是怎么回事呢？

总之，
在绝热系统中，两个温度不同的
物体通过热传导达到热平衡
的时候，熵的总和是增加的。

像这样，熵在绝热系统中增
加的性质叫做熵增原理。



热平衡状态



熵增原理？
究竟是怎么回事？



过一会再详细解释，
这里先理解一下概念
就行了！





4.2 热力学温度



还记得卡诺循环吗?



是可逆循环吧?



是的,这次,我想试着从卡诺循环来定义热力学温度。准备温度为 T_1 和 T_2 的两个热源。并且,令 $T_2 > T_1$ 。考虑从高温热源(温度 T_2)获取热量 Q_2 ,转移给低温热源(温度 T_1)的热量为 Q_1 的卡诺循环。这个卡诺循环对外界做的功是 $W = Q_2 - Q_1$ 。



嗯,所以呢?



实际上,如果利用卡诺循环是可逆循环这一性质的话,可以用

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$

表示。公式右边的 ϕ 是希腊字母。 $\phi(T)$ 是 T 的函数。



可是,如果不明白那个和 ϕ 相关的函数,就一点办法也没有了吗?



当然。温度就是由这个决定的。所以,这个函数 $\phi(T)$ 和温度值的改变是一致的,从而决定了温度。

这样，将决定的温度称为热力学温度。将热力学温度用 $T_{\text{热}}$ 表示的话……



明白了！这就变成了

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_{\text{热}2}}{T_{\text{热}1}}$$

吧。可是，这样容易和基于理想气体温度计的绝对温度混淆。



请注意！实际上像“3.4 理想气体卡诺循环”中所说的可以用理想气体设计一个卡诺循环，那时，基于理想气体温度计的绝对温度有关的公式就成立了。所以，热力学温度和基于理想气体温度计的绝对温度是一致的。今后所说的绝对温度就是这个热力学温度。所以，从现在开始只用 T 表示。顺便说一句，上述的关系式即使是逆卡诺循环也是成立的。

热力学温度

通过从热源进出卡诺循环的热量之比来定义温度，这和基于理想气体温度计的绝对温度是一致的。



关于卡诺循环的热量比



你好，我是加藤。

在听瑛美和益永老师谈论熵的问题时，我偷偷地翻了几页，觉得还挺好的！

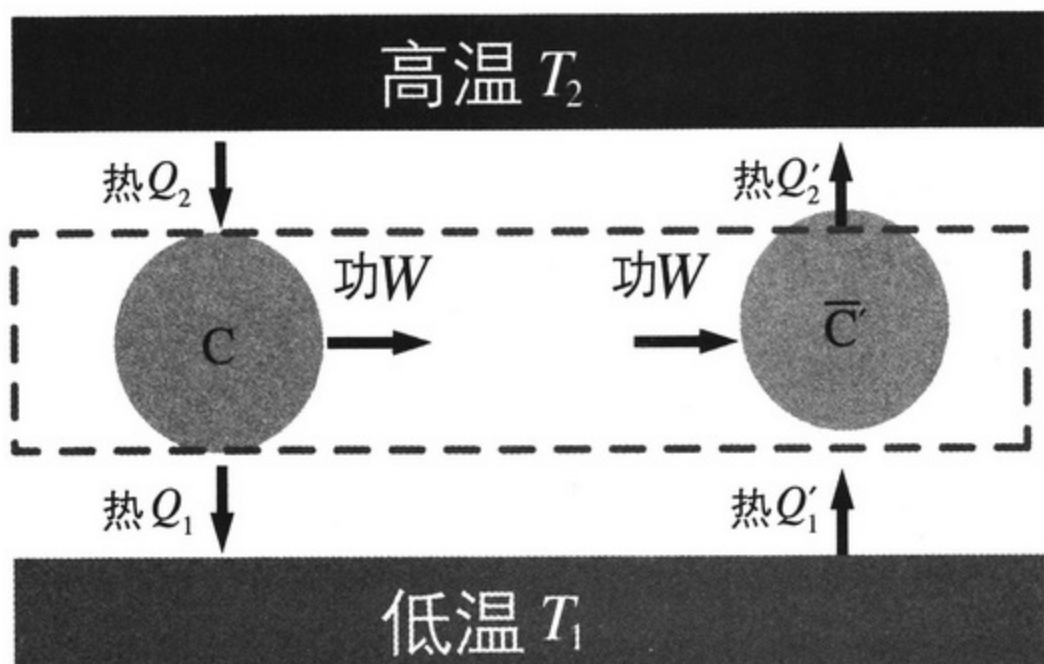
因此，我想自己一个人解说这一部分，谢谢大家！

这次对于卡诺循环的热量比，我认为可以试着证明

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$

成立。证明分三个阶段进行。

(1) 现在，有高温热源（温度 T_2 ）和低温热源（温度 T_1 ）。思考两个卡诺循环，设为C和C'。二者对外界做相同的功 W 。循环C是从高温热源得到正的热量 Q_2 ，转移给低温热源 Q_1 的热量，循环C'是从高温热源得到正的热量 Q_2 ，转移给低温热源 Q_1' 的热量。为了求得这些热量之间的关系，考虑了C'的逆循环 \bar{C}' 。 \bar{C}' 是从低温热源吸收 Q_1' 的热量，从外界得到 W 的功，向高温热源转移 Q_2' 的热量。



卡诺循环的唯一性



请看上图。将刚才的C和 \bar{C} 合并成一个循环，称为 $C+\bar{C}$ 。这个是除了从高温热源得到 $Q_2-Q'_2$ 的热量，转移给低温热源 $Q_1-Q'_1$ 的热量之外，没有留下其他任何变化的循环。于是，根据第一定律，有 $Q_1-Q'_1=Q_2-Q'_2$ 。如果这个值是负的话，就成了克劳修斯原理所不允许的循环了，所以不能是负值。

那么，思考一下下面的情况是不是正的呢？如果这个是正确的，根据克劳修斯原理的另一种说法证明的定理来看，这个就是不可逆的。但是，因为C和 \bar{C} 都可逆，所以 $C+\bar{C}$ 也是可逆的。因此，该值也不是正的。所以它只能是0了。

因此 $Q_1=Q'_1$ ，且 $Q_2=Q'_2$ 。

由此可知，在同样两个热源下进行的卡诺循环，其对外界做的功也是相同的，和热源之间转移的热量也是相同的。如果 T_1 、 T_2 和 W 定了的话， Q_1 和 Q_2 也就确定了。也就是

$$Q_1=Q_1(T_1, T_2; W), Q_2=Q_2(T_1, T_2; W)$$

(2) 下面将卡诺循环C反复进行 n 次。这时，循环从高温热源得到的热量、对外界施加的力以及转移给低温热源的热量都增加到 n 倍。因此，有

$$Q_2(T_1, T_2; nW) = nQ_2(T_1, T_2; W),$$

$$Q_1(T_1, T_2; nW) = nQ_1(T_1, T_2; W),$$

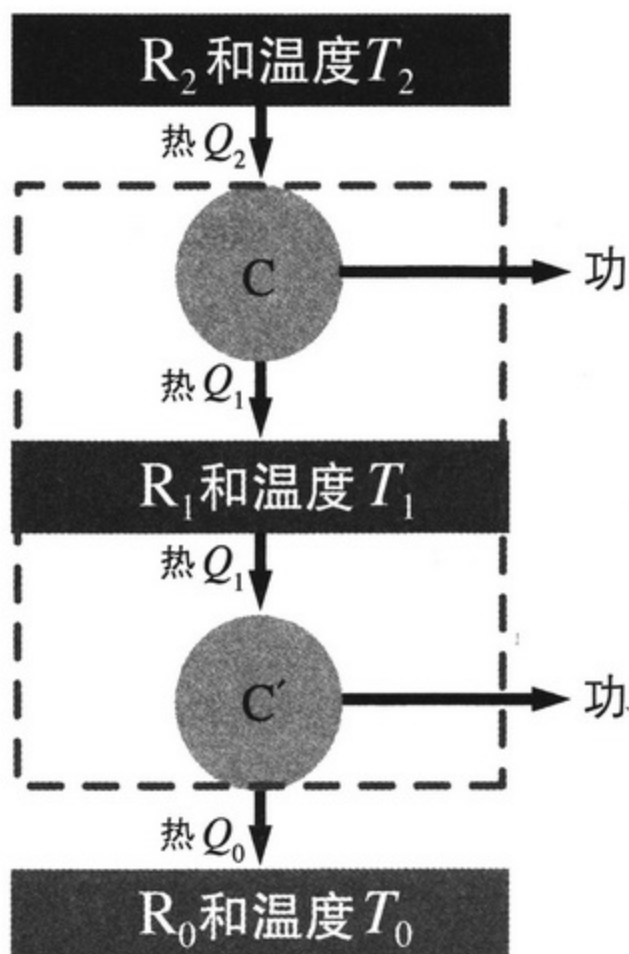
将两边相除，得到

$$\frac{Q_2(T_1, T_2; nW)}{Q_1(T_1, T_2; nW)} = \frac{Q_2(T_1, T_2; W)}{Q_1(T_1, T_2; W)}$$

因为 n 是任意的，所以 Q_1 和 Q_2 的比与 W 无关。也就是说

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2).$$

(3) 准备如下图所示的三个热源 R_0 、 R_1 、 R_2 (温度分别是 T_0 、 T_1 、 T_2)， R_1 和 R_2 之间受卡诺循环C的作用， R_1 和 R_0 之间受卡诺循环C'的作用。



C是从热源 R_2 吸收热量 Q_2 ，然后向热源 R_1 转移热量 Q_1 ，C'是从热源 R_1 吸收热量 Q_1 ，然后向热源 R_0 转移热量 Q_0 。因为C、C'和C+R₁+C'都是卡诺循环，所以

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2), \quad \frac{Q_1}{Q_0} = f(T_0, T_1), \quad \frac{Q_2}{Q_0} = f(T_0, T_2)$$

成立。由此可以得出

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}$$

成立。因为左边与 T_0 无关，所以右边也与 T_0 无关，则可以写成

$$f(T_1, T_2) = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$



这里的 ϕ 是希腊字母。



$\phi(T)$ 是温度的函数。可以改写成

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}$$

由此即可得证。



啊！这两个都是呀！

到最后才机灵点，之前一直喋喋不休的。



嘿嘿！其实是我偷听的！



想超过我你还早10年呢！



.....



4.3 循环效率



那么，所谓的循环效率（热效率）就是，在循环从高温热源吸收热量 Q_2 的过程中，把多少热量转变成对外界做的功 W 呢，将这个比例

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

定义为热效率。顺便说一句， η 表示的是热效率。当循环为卡诺循环时，

$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ ，所以，

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

不只是可逆循环，一般的循环是怎样的呢？那时就表示成

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

也就是，循环的热效率存在上限值，其上限是由卡诺循环的效率决定的。



嗯，这个如何表示呢？

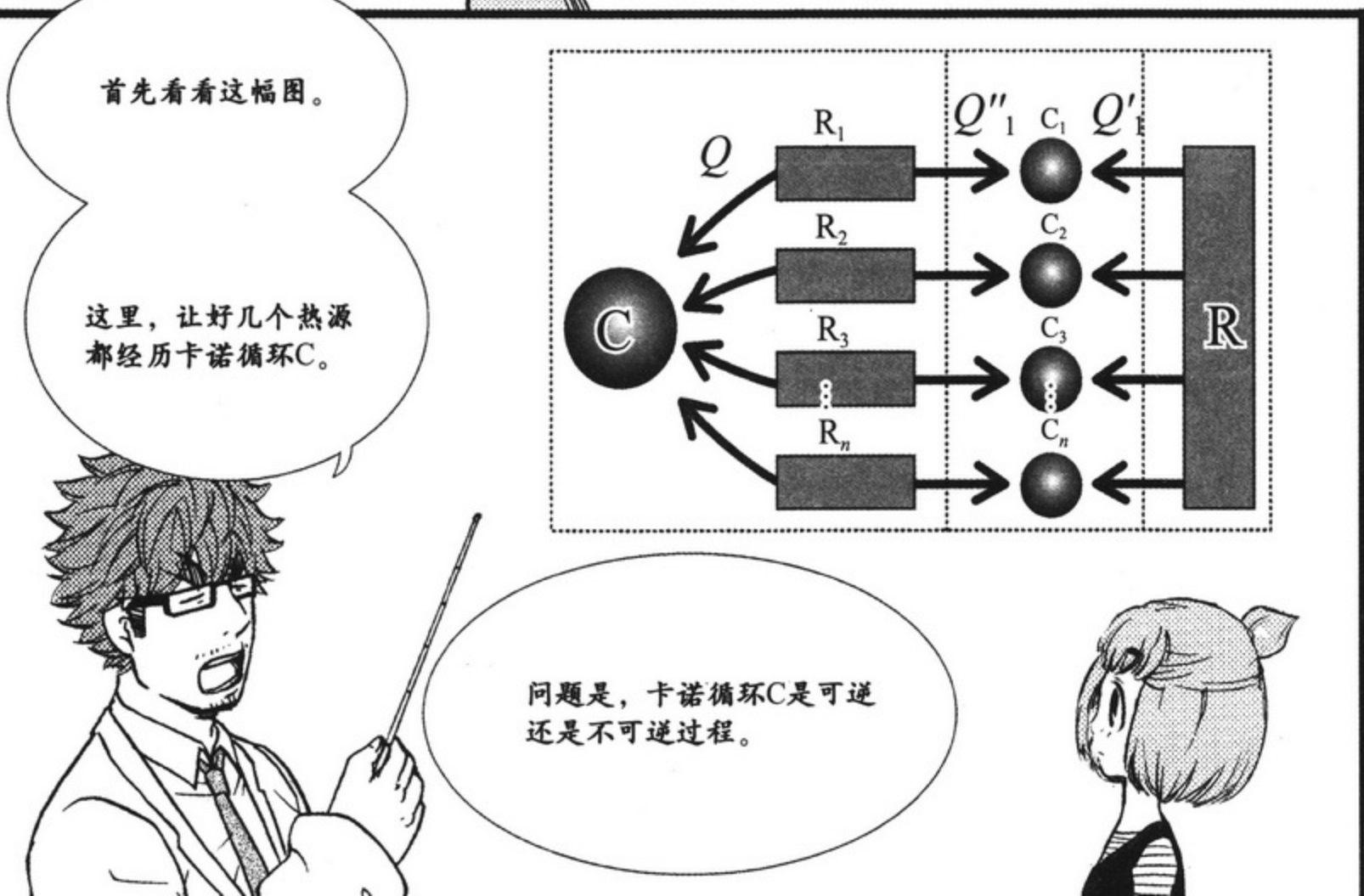


这个也是归谬法。假设循环的热效率超过卡诺循环的热效率，这点正好和克劳修斯原理相反。那么，把这个证明当做课后作业吧。



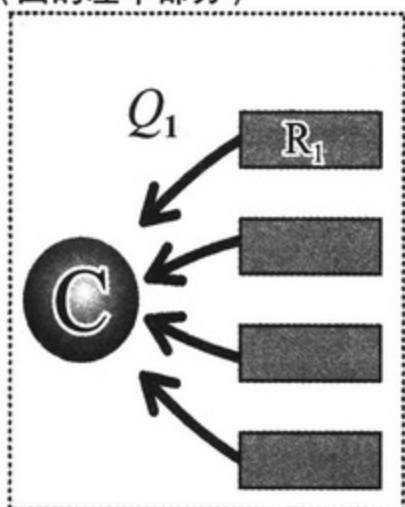
要是不问这个问题就好了……

4.4 克劳修斯不等式



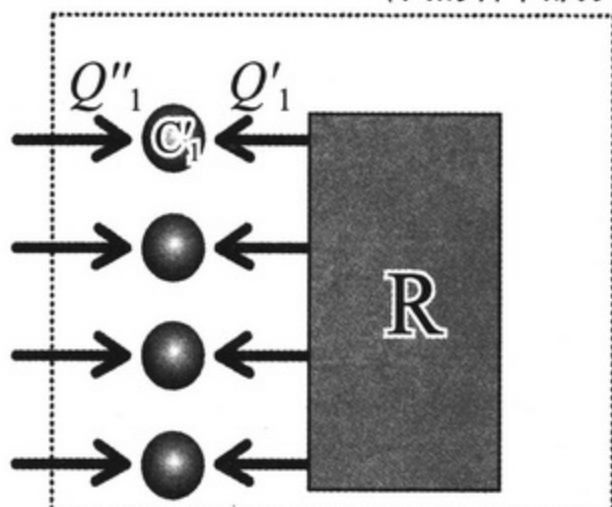
首先考虑从 R_1 (温度 T_1) 到 R_n (温度 T_n) 的 n 个热源, 这里, 不知道可逆还是不可逆, 循环 C 是热源 R_1, \dots, R_n 分别对应的热量 Q_1, \dots, Q_n 。

〈图的左半部分〉



再看一下右半部分。

〈图的右半部分〉

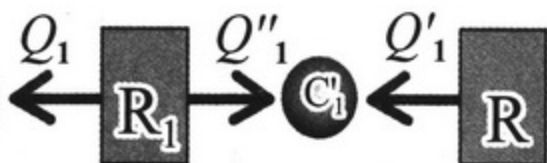


这个热量符号的选择方法是当循环吸热的时候为正, 当循环放热的时候为负。

右边有个其他的热源 R (温度 T), 在 n 个热源间存在从 C'_1 到 C'_n 的卡诺循环 (或者是逆卡诺循环)。改变它们, 使热源 R_1, \dots, R_n 变回到初始状态。

嗯。

C'_i 这个卡诺循环是从热源 R_i 吸收热量 Q''_i , 从热源 R 吸收 Q'_i 的热量。 $i=1, 2, \dots, n$ 。



对于 R_1 只有 C'_1 的卡诺循环发生作用, 所以让 R_1 回到初始状态有 $Q_1 + Q''_1 = 0$ 。

Q_1 和 Q''_1 大小相等, 符号相反。

因为 C_1 是卡诺循环，所以从之前的热力学温度定义来看，必须是

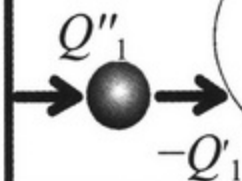
$$\frac{Q_1''}{-Q_1'} = \frac{T_1}{T}$$

为什么 Q_1' 前面有个负号呢？

$-Q_1'$

进入卡诺循环的热量和释放的热量之比就是热力学温度之比。

所以，要在 Q_1' 前加上负号。



将上式整理后得到

$$\frac{Q_1'}{T} + \frac{Q_1''}{T_1} = 0$$

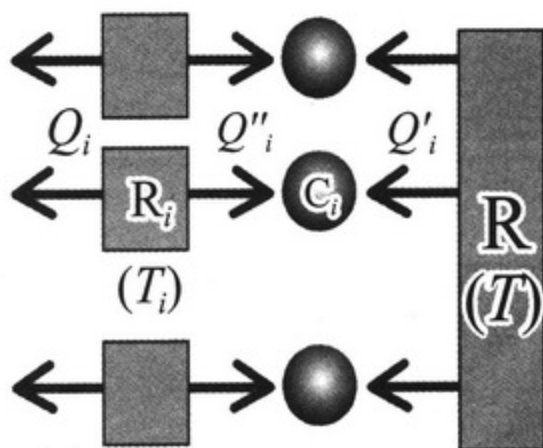
同样，让其他的热源也都回到初始状态。

同理，关于 C_i ，因为

$$Q_i + Q_i'' = 0,$$

所以有

$$\frac{Q_i'}{T} + \frac{Q_i''}{T_i} = 0.$$



要领都是一样的吧。

在这个公式中，如果取 $i=1$ 到 n 的话，就变成

$$\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n Q'_i + \sum_{i=1}^n \frac{Q''_i}{T_i} = 0$$

了。

可是，为了让 R_i 回到初始状态，必须是

$$\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n Q'_i = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

这样。

啊，

如果将从热源 R 进入循环 C'_1, \dots, C'_n 的热量总和设为

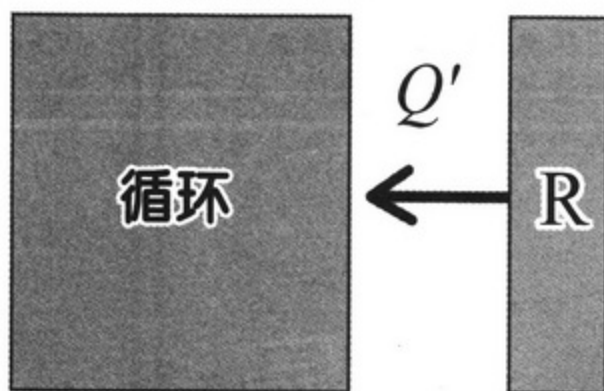
$$Q' = \sum_{i=1}^n Q'_i$$

的话，就会得到

$$\frac{Q'}{T} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

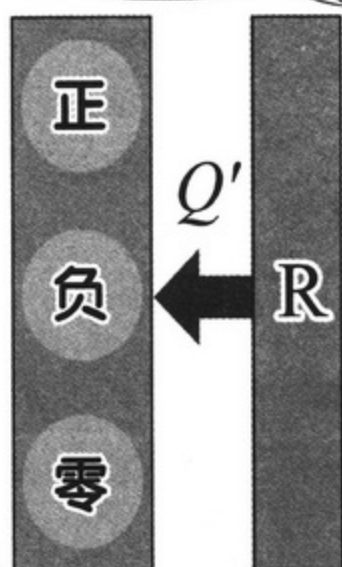
的确。

这里，包括 $C, C',$ 热源 R_1, \dots, R_n 在内，视为一个循环。



从热力学第一定律来看的话，这个循环是从热源 R 吸收 Q' 的热量，并对外界做了与该热量数值相等的功的循环吧。

是啊，下面分别讨论这个 Q' 是正、负和零的情况吧。



各自的情况？

首先， $Q' > 0$ 的时候是怎样的呢？

这样的话，所有的循环都从热源R吸收热量，把吸收的热量全部对外做功。



〈符号为正的时候〉

还记得克劳修斯原理吧？



哦，确实！

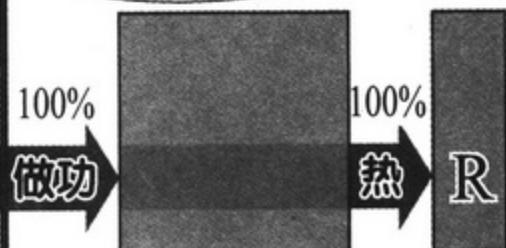
就是说，“从热源吸收正的热量，对外界做与该热量值相当的功，这样的循环是不存在的。”

是的，这是不存在的循环。

如此说来， $Q' > 0$ 是不可能的啦？

那么，如果 $Q' < 0$ 呢？

把和所有热源受到外界做的功的和大小相等的热，施加给热源R的这样一个过程。



〈符号为负的时候〉

思考一下该过程的逆过程……

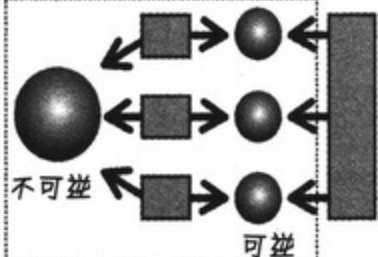
因为逆过程是将从热源吸收的热量全部转化为对外做的功，所以这和克劳修斯原理相反。

是吗？
这么说原过程是……

难道说这个过程是不可逆的？

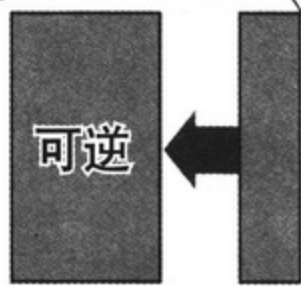
嗯，可是初始的 C'_1, \dots, C'_n 是可逆的呀？

原循环C变成不可逆的了。



那么， $Q'=0$ 的时候呢？

这时，所有的循环就变得没有留下任何变化了。



等于0的时候

也就是说，进行C循环的热转移在 C'_1, \dots, C'_n 的循环中，能够回到初始状态，这时，认为C也是可逆的。

总结一下！

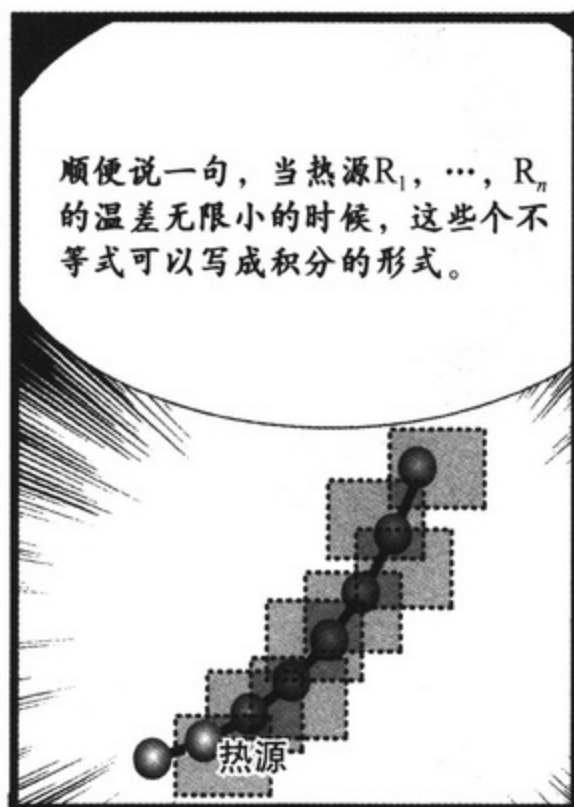
克劳修斯不等式（和的形式）

如果循环从温度为 T_i 的热源吸收热量 Q_i ，则

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} > 0 \text{ 不成立,}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0 \iff \text{循环不可逆,}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \iff \text{循环可逆.}$$



克劳修斯不等式（积分形式）

如果循环从温度 T 的热源吸收微小热量 $d'Q$ 的话，则

$$\oint \frac{d'Q}{T} > 0 \text{ 不成立,}$$

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \text{ 循环不可逆,}$$

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \text{ 循环可逆.}$$


嗯……

听起来好像很难，原来和第二定律相同。

熵入口

终于可以回到初始状态，让你见识一下什么是熵了。

4.5 熵

太好了！
在这里总算能和初始的熵联系上了。

所谓的熵是什么呢？

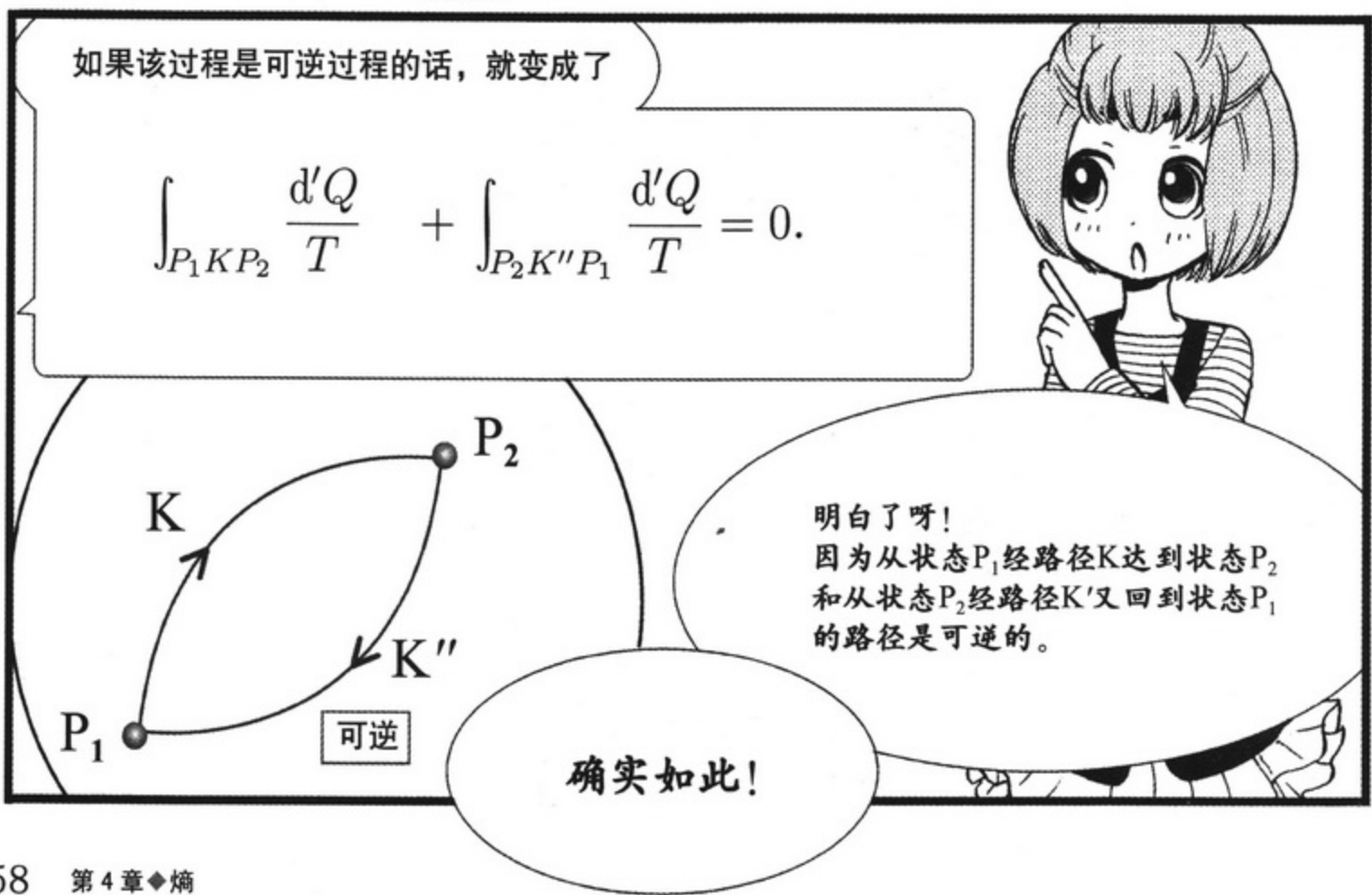
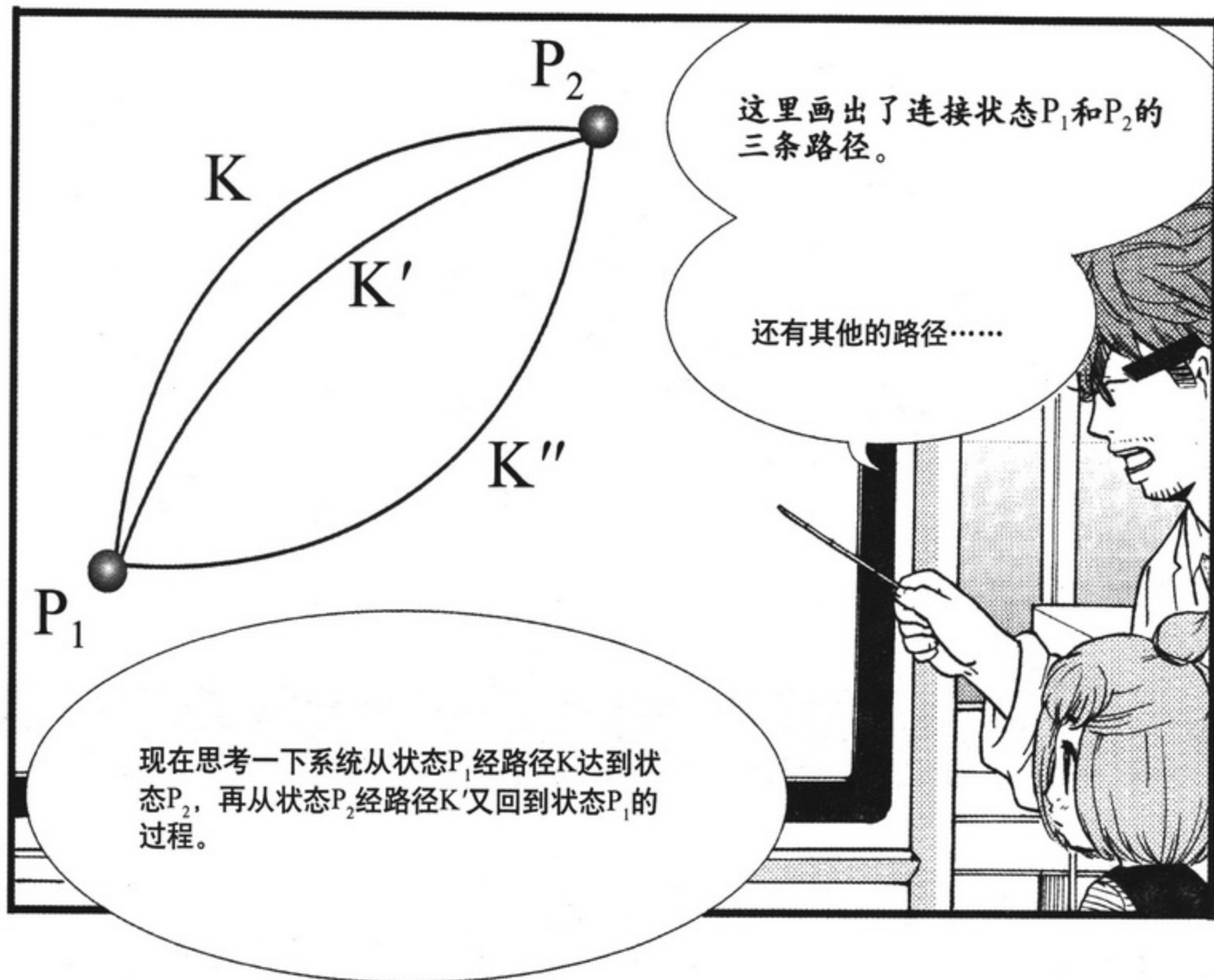
克劳修斯不等式

正如之前所见，克劳修斯不等式是可逆循环的时候，就变成

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

了。

哇





如果从状态 P_1 到 P_2 的变化通过的路径 K 不是可逆路径，通过的路径 K' 是可逆路径的话，

会变成什么样的式子啊？

因为只是路径不同，所以是

$$\int_{P_1 K' P_2} \frac{d'Q}{T} + \int_{P_2 K'' P_1} \frac{d'Q}{T} = 0$$

这样的吧。

于是，也可以变成

$$\int_{P_1 K P_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{P_1 K' P_2} \frac{d'Q}{T}$$

只是 K 变成 K' 。



是的！

无论是哪条可逆路径都可以这么说，也就是说，如果从状态 P_1 到 P_2 经过的是可逆路径的话，无论经过什么路径其积分是一样的。

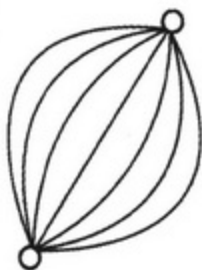
可以表示为

$$\int_{P_1 \rightarrow P_2} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

与路径无关的话，就可以使用同一个积分了吧。



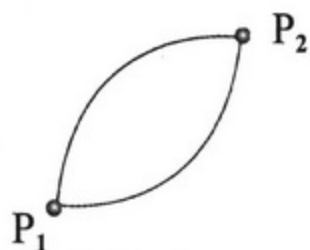
大分値〜



到此为止，已经看过了从 P_1 到 P_2 的状态变化了。

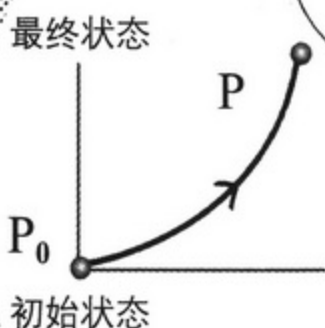


那么，试着把这个换一种写法吧。



设初始状态为 P_0 ，最终状态为 P ，

沿着相同的路径，并且以 P_0 为基准保持不变进行移动。



的确，认为路径的起点是固定的呀。

那样的话，就可以换成……



$$\int_{P_0 \rightarrow P} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

的写法了。

把这个写成 $S = \int_{P_0 \rightarrow P} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$ 的话，就称为状态 P 的熵。

因为路径的起点 P_0 是固定的，所以这个积分仅由系统的状态 P 决定。

熵是状态量吧!

和内能
相同

使用这个公式, 可以
分别求得状态 P_1 和 P_2
的熵。

因为只是换掉P的部分

$$S_1 = \int_{P_0 \rightarrow P_1} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

$$S_2 = \int_{P_0 \rightarrow P_2} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

那样的话, 二者的差
就可以用

$$S_2 - S_1 = \int_{P_1 \rightarrow P_2} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T}$$

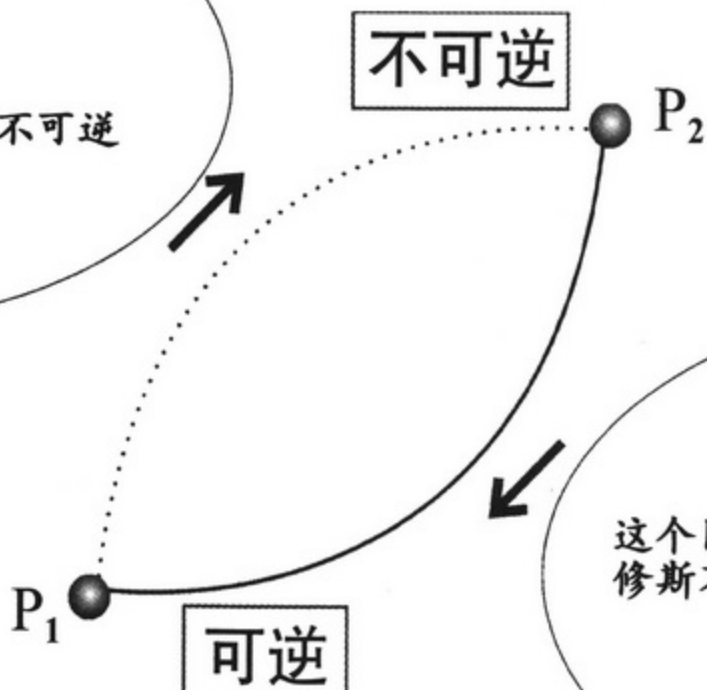
求得!

另外, 在 P_1 和 P_2 非常接近的情
况下, 可以写成

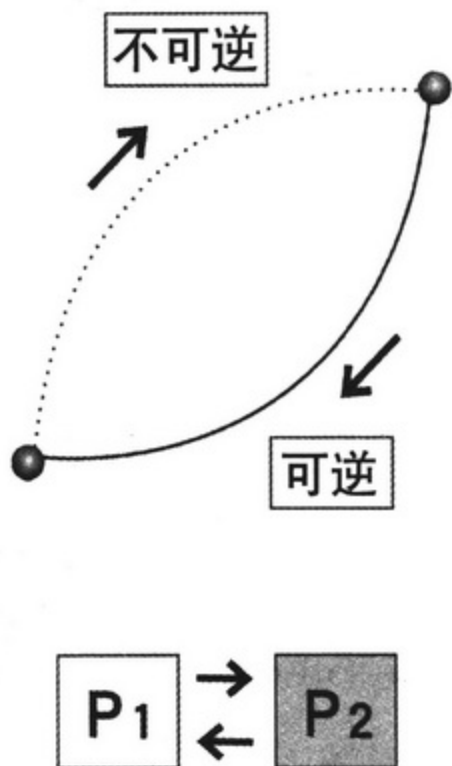
$$dS = \left(\frac{d'Q}{T} \right) (\text{可逆})。$$

这就是熵的定义,
明白了吧。

那么, 下面看一下不可逆
过程的情况吧。



这个同样也是使用克劳
修斯不等式。



如图所示，在从 P_1 到 P_2 的状态变化中，去的过程是不可逆变化，回来的过程是可逆变化，然后回到初始状态。



因为把这个当做一个循环，认为全部都不可逆，所以有

$$\int_{P_1 \rightarrow P_2} (\text{不可逆}) \frac{d'Q}{T} + \int_{P_2 \rightarrow P_1} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T} < 0,$$

那么，左边的第二项就是刚才所见的可逆过程的情况，其差用

$$\int_{P_2 \rightarrow P_1} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T} = S_1 - S_2$$

来求，也就是说，左边变成

$$\int_{P_1 \rightarrow P_2} (\text{不可逆}) \frac{d'Q}{T} < S_2 - S_1.$$

在这里，这个系统处于不可逆过程的时候，与外界是孤立的。

孤立

或者说这个不可逆过程是在绝热条件下进行的。

绝热

外界

那样的话，当然就不存在和外界的热交换了，所以 $d'Q=0$ 。

也就是说，

变成

$$\int_{P_1 \rightarrow P_2(\text{不可逆})} \frac{d'Q}{T} = 0$$

了。



把这个式子代入刚才的公式中，有

$$\int_{P_1 \rightarrow P_2(\text{不可逆})} \frac{d'Q}{T} < S_2 - S_1.$$



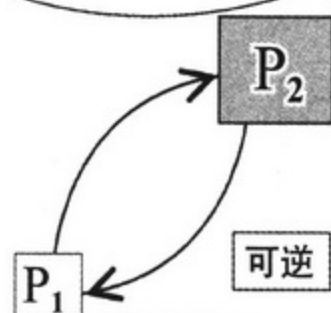
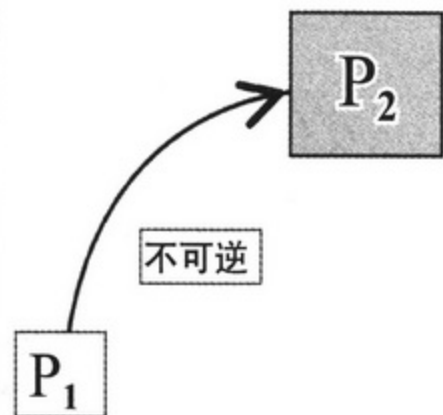
明白了！
就是

$$S_2 - S_1 > 0!$$



是呀，也就是说在绝热系统和孤立系统中，不可逆过程的熵是增大的。

顺便说一句，去的路径也是可逆过程的时候， $S_2 - S_1 = 0$ 。



总结一下，

在绝热系统和孤立系统中，熵是不会减少的。

特别是，在处于绝热系统和孤立系统的不可逆过程中，熵是增加的。

把这个称为熵增原理，和最开始看见的一样。

熵增原理

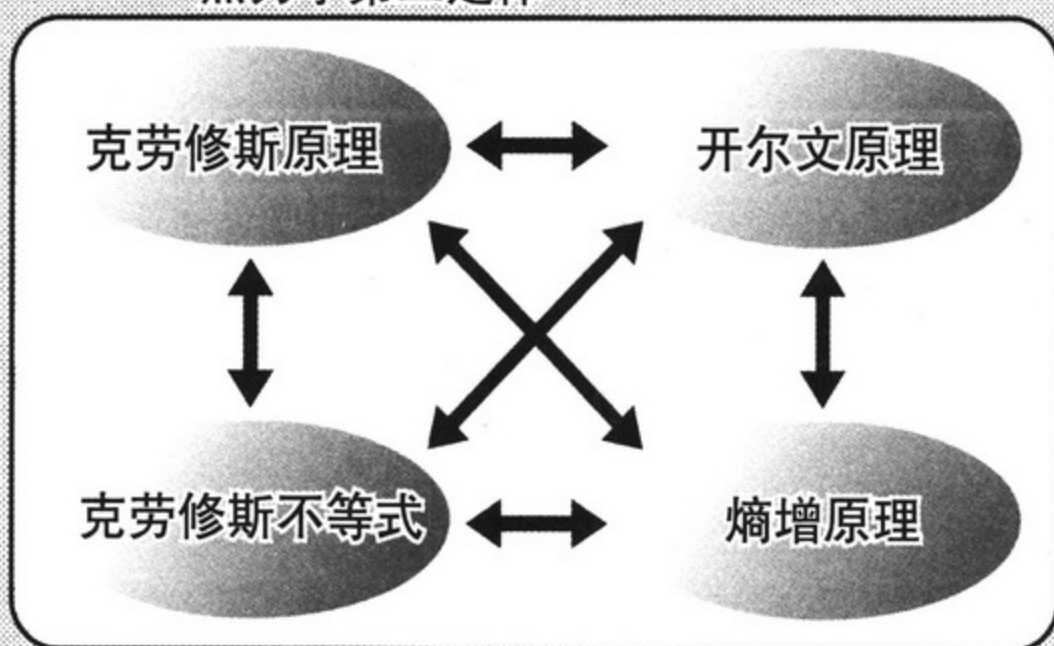
在绝热系统和孤立系统中，熵是不会减少的。特别是，在处于绝热系统和孤立系统的不可逆过程中，熵是增加的。

熵增原理又出现了。

这也是热力学第二定律的另一种说法。

可以说，熵是热力学第二定律特有的特征，是状态量。

热力学第二定律



4.6 熵与热力学第一定律

用刚才定义的熵把第一定律用全微分的形式改写一下。

现在有两个非常接近的状态1和2。状态1的内能、熵、体积分别是 U 、 S 、 V ，状态2的分别是 $U+dU$ ， $S+dS$ ， $V+dV$ 。让系统从状态1变到状态2的话，对于这个变化，根据热力学第一定律有

$$dU = d'Q + d'W$$

成立。如果将从状态1到状态2的变化看作准静态变化的话， $d'Q$ 可以写成

$$d'Q = TdS,$$

另一方面， $d'W$ 加上静水压强 p 的时候，可以写成

$$d'W = -pdV,$$

因此有，

$$dU = TdS - pdV$$

成立。上式是关于状态函数 U ， S ， V 在两个非常接近状态下的差值关系式，所以已经变成了与过程无关的式子了。这个式子是基本的式子，所以一定要记住呀。

这个式子中 V 是一定的时候，考虑对 S 的全微分吧。 V 是一定的时候，因为 $dV=0$ ，所以可以得到式子

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V,$$

也就是说，温度是在定容变化下与内能的熵变相对应的变化率。另一方面， S 一定的时候，取微分有

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S,$$

因为 S 一定时的微变，是准静态的绝热变化，所以，压强可以说是在准静态绝热变化过程中，将与内能的体积变化相对应的变化率加上逆符号表示。这样考虑的时候， S 和 V 就能够自由调节了，所以 S 和 V 是独立变量。

另一方面，也可以看出来内能 U 和体积 V 都是独立变量。这时，如果写成

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

的话，就更加容易理解了吧。和刚才一样，这次计算熵 S 的偏微分，可以得到关系式

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U.$$

4.7 焓与自由能

取熵和体积作为独立变量的时候，可以看出内能是个挺简单的函数。可是，有时也可以取温度和压强等作为独立变量，与之对应，定义各种函数。

这里导入焓的概念。焓和熵的名字（日文说法）很相似，可是它们是两个完全不同的概念。将焓 H 作如下定义

$$H = U + pV$$

不是特别难吧。把这个式子微分的话，有

$$dH = dU + pdV + Vdp,$$

利用该式将第一定律

$$d'Q = dU + pdV$$

改写成

$$d'Q = dH - Vdp,$$

这里将温度 T 和压强 p 作为独立变量的话，可以写成

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp,$$

所以变成

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp,$$

如果考虑定压变化的话，因为 $dp=0$ ，所以定压比热 C_p 变成

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

也就是说，在压强一定的情况下，定压比热等于焓对温度的偏微分。

所谓的焓是为了抓住某些量的物理性质而关注第一定律。

在公式

$$d'Q = dU + pdV$$

中，体积一定的话，只有热量流入部分的内能才会增加。那么，压强一定的时候有

$$d'Q = dH - Vdp,$$

可见，只有热量流入部分的内能才会增加。这样看来，体积一定的时候内能发挥作用和压强一定的时候焓发挥作用是非常相似的。在准静态过程中，因为 $d'Q=TdS$ ，所以

$$dH = TdS + Vdp,$$

这个式子中，将熵和压强作为独立变量的话，可以得到

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S,$$

将温度和体积设为独立变量的话，导入亥姆霍兹自由能就很方便了。亥姆霍兹自由能 F 是由式子

$$F = U - TS$$

定义的。将此式微分的话就变成，

$$dF = -SdT - pdV,$$

所以可以得到

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

亥姆霍兹自由能简称为自由能。

将温度和压强作为独立变量的话，导入吉布斯自由能就很方便了。吉布斯自由能 G 通过公式

$$G = U - TS + pV$$

定义的。

将此式微分的话就变成

$$dG = -SdT + Vdp,$$

所以可以得到

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

之前导入的各种热力学量可以分为两类。在某平衡态下，把某个系统分成几个部分，把包括该部分在内的系统集中起来就能看出来了。

· **广度变量**：可以说整个系统的量与各部分量的总和相等。也就是说，有两个、三个……相同的系统，如果把它们看成一个系统的话，量就变成了两倍、三倍……例如有体积、内能、熵、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能等。

· **强度变量**：可以说整个系统的量与各部分的量相等。这时，无论有多少相同系统，量也不变。例如，有温度和压强等。

如果有两个、三个相同系统的话，虽然广度变量是两倍、三倍……但是两个广度变量的比值是不变的。因此，用广度变量除以广度变量的话，得到强度变量。同理，将广度变量除以强度变量就得到广度变量。写成

$$\frac{(\text{广度变量})}{(\text{广度变量})} = (\text{强度变量}), \quad \frac{(\text{广度变量})}{(\text{强度变量})} = (\text{广度变量}).$$

这个关系式，对于微分也完全适用。将广度变量用广度变量微分得到是强度变量，将广度变量用强度变量微分的话，得到的是广度变量。请实际确定这种关系。

4.8 麦克斯韦关系式

前面已经提到了理想气体在自由膨胀过程中温度不变。那么，真实气体是怎样的呢？对于这个问题，我们用麦克斯韦关系式来考虑。这里先推导麦克斯韦关系式，用该关系式来计算真实气体自由膨胀的温度变化。

这里，对于二元函数 $f(x, y)$ 的偏微分有

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x},$$

也就是说偏微分的顺序可以交换。

于是，对于 $U=U(S, V)$ ，从

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

可以推出

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

同理，对于 $H=H(S, p)$ ， $F=F(T, V)$ ， $G=G(T, p)$ ，可以导出

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

把这四个关系式称为麦克斯韦关系式。

使用这些麦克斯韦关系式可以导出有用的关系式。

首先, 在

$$dU = TdS - pdV$$

中, 温度一定, 从体积变化的变化率可以得出

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

这个偏微分方程式, 这里使用麦克斯韦关系式之一

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

的话, 就变成

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

此式子称为**能量公式**。如果右边的状态方程式确定的话, 就可以求出能量。

如果使用能量公式和理想气体的状态方程式

$$pV = R'T$$

的话, 可以表示成

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

这表示理想气体的内能只是依存于体积存在的。

那么, 真实气体是怎样的呢? 将范德华状态方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

重新考虑。 a 和 b 都是正常数。将式子两边保持 V 一定的情况下, 对 T 进行微分。此时的 V 作为定常数进行微分。于是, 可以得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b},$$

将这个式子代入能量公式的右边，再次使用范德华方程式的话，可以得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

因此可知，真实气体的内能不仅依赖于温度，也依赖于体积。因为右边是正的，所以在相同温度下，体积越大，内能越大。

这里使用关于偏微分的关系式

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

和

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{-1}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U^{-1}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

的话，可以推导出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T,$$

右边是在内能一定的情况下，相对于体积变化的温度的微分系数，因此，表示的是气体自由膨胀下的温度的变化。当为理想气体时，变成

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

了。因此，不存在由自由膨胀导致的温度变化。稀薄真实气体的情况下，就变成

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \frac{a}{V^2}$$

了，所以自由膨胀会导致温度下降。也就是说，理想气体不会因自由膨胀而导致温度变化，但是，真实气体的温度会下降。

4.9 面向统计力学

热力学的课程
就讲到这儿！

哎？
已经讲完了么？

……就是这样。

益永研究室

当然还有很多内容，不过
教给你这些就足够了！

是吗，是为了取得学分才
教我的呀！

可是，总感觉没学够。

是吗？
如果是这样的话，一定要
学习一下统计力学！

统计力学？

“熵表示的是系统的混
乱度”这句话听过吗？

知道呀！
我想我听过那样的话，但是
在热力学中还没出来吧？



为了理解“系统的混乱度”这
句话，有必要从构成物质的原
子和分子水平来解释熵。

能从构成物质的原子和分
子层面上导出整体特征的
学问，就是统计力学！



无论是热力学还是统计力学，都是处理
基本的、肉眼可见的大的东西，也就是
大的（宏观的）系统的性质。

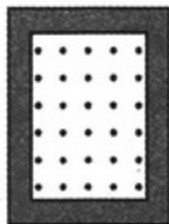
大系统（宏观系统）



由几个基本的经验定
律推导出宏观系统的
性质。

在热力学中，确认了几个宏观系统可以满
足的基本经验定律，可以导出宏观性质。
另一方面，在统计力学中，可以从像原子
和分子这样小的（微观的）系统的物理性
质导出宏观系统的性质。

小系统（微观系统）



从微观系统
的物理性质
导出宏观系
统的性质。



的确如此，在统计力学中，例如想
考虑气体的时候，首先要着眼于构
成气体的无数个分子的物理性质。

要想知道粒子所有的状
态当然是不可能的，这
时候，要采取有效的粗
粒化手法。

粗粒化？

可是，那么多原子、分子的位置和
速度都能把握吗？



举例说明，现在想调查日本人口哪里比较集中。

居民卡

这时，如果把住在日本的每个人的正确的住址、门牌号都集中起来的话，虽然是巨大的信息量，但是对于发现整体趋势是没什么用的。

如果用10km的方格把日本划分开来，要想得到每个方格中住着多少人这样一个信息，

只要发现哪个地域人口比较集中，就非常清楚了。

的确如此呀！
把非本质的信息舍去，就容易理解了。

这就是统计力学中使用的粗粒化手法！

嗯，是吗，统计力学和热力学是不同的学科，总觉得好像挺难的。

非本质

本质

粗粒化

喂！

说什么哪！
难道村山君还没做好学习统计力学的准备了么！？

哎，我！？

至今为止，你应该学了不少热力学知识了吧！

?

在统计力学中，通过粗粒化的手法，能够讨论宏观系统的热力学性质。



可，可以讨论吗？

表示“微观系统的混乱度”
这一意思的熵

在可逆过程中，由热转移
来定义的、作为状态函数的
熵

统计力学

热力学

为了理解这一点，最好先
学习一下统计力学！

热力学和统计力学并不是
完全不同的两种学问，明
白了吧？

在热力学中学习的定
律，在统计力学中也是
通用的。



制作泡芙吧

厨房

咣当

村山，你怎么样啊？

好疼……

可是，你之前不是认为这是一件了不起的事情么？

不

疼

难道要用热力学才能再现那个黄金泡芙？

没事……

虽然只有我才记得那个泡芙的味道，

可是，我觉得还是不能有效利用之前学到的热力学知识。

可是，我做菜
实在……

我知道，但是如
果我做村山后援
的话，怎样呢？

我只教你基本的东西，
不动手，这样行吗？

好的！
那就拜托加藤老师了！

那么，快点做做看吧！

制作奶油

首先要制作奶油，把原料
放在火上加热。

原料

- 砂糖
- 牛奶
- 香荚兰豆

到马上就要沸腾的时候
关火，暂时先放着。

哎？
就这样放着的话，
不就凉了么？

※好孩子要和家人
一起做顿饭。

那样就好了，锅里奶油的
热量就能流入空气中了。

空气和奶油达到热平衡
状态了！

利用这些热量，就能做出
好吃的奶油了。

还没好呢！♡

制作糯米团和第二定律

下面制作糯米团

把原料放入锅里加热

原料

- 牛奶 · 水
- 黄油 · 盐
- 砂糖

待黄油溶化了，就关火。

咔嚓

什么呀，和做奶油的时候一样呀……

并且，把面粉加进去。

好的！
快速搅拌！

咔咔咔

哎？好的！

要是在这里失败了，就无法挽回了，所以要好好搅拌！

那，热力学第二定律呢？

一旦搅和在一起了，就再也回不去了。

糯米团膨胀

能膨胀好吗？

没关系，面团揉得很好。

为什么面团会膨胀呢？

面团水分蒸发，因为水蒸气而膨胀起来的。

面粉中的面筋和黄油中的油脂阻止了面粉继续膨胀。

并且，鸡蛋因为加热而凝固，所以看起来不瘪，能够保持膨胀的状态。



②油脂阻止膨胀



③鸡蛋凝固，保持膨胀。

的确是！



做好了！



太好了村山！
做得好！

啊
加藤……

是啊，不知道味道怎样？

嗯！



奶油泡芙与热力学



好的！因为挺难得的，所以，关于奶油泡芙也提出几个问题吧！



哎？可、可以吗？



没关系！就当是总复习了！

按照刚才做的，在奶油泡芙的制作中，将水、牛奶、黄油、盐、砂糖混合，加热到刚要沸腾的时候，马上停止加热。这可是一个相当有名的问题呀！提一个相当有名的问题呀！

问题1

将 0°C 、一个大气压下的 50g 冰加热，使之变成 100°C 、一个大气压下的水蒸气。求此过程中水得到的热量以及熵的增量。冰的熔化热是 80cal/g ， 100°C 下的蒸发热是 540cal/g ，水的比热是 1cal/g/K ， $1\text{cal}=4.19\text{J}$ 。



呜呜……



没，没关系吧？好好做就能求出来了！ 1atm 就是一个大气压！首先计算热量吧。

$50 \times 80 \times 4.19 + 50 \times 1 \times 4.19 \times 100 + 50 \times 540 \times 4.19 = 1.51 \times 10^5$ ，所以答案是 $1.51 \times 10^5\text{J}$ 。而熵是从冰到水的融解、水温的上升、从水到水蒸气的蒸发三个过程的各自的熵增的总和。水温上升时候的熵增是假设比热恒定的时候

$$\Delta S = \int_{T_i} \frac{cmdT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{cmdT}{T} = cm \ln \frac{T_f}{T_i} ,$$

m 是水的质量， c 是水的比热， T_i 和 T_f 分别是加热前和加热后水的绝对温度。另一方面，在冰融化，水沸腾的过程中，因为温度是一定的，所以可以计算

$$\Delta S = \frac{Q}{T} ,$$

因此，

$$\frac{50 \times 80 \times 4.19}{273.15} + 50 \times 1 \times 4.19 \times \ln \frac{273.15 + 100}{273.15} + \frac{50 \times 540 \times 4.19}{273.15 + 100} = 430$$

答案是430J/K。这里有必要注意一下单位。上述计算在普通计算器中不能计算，需要函数计算器。（Google计算器功能也可以。）

怎么样，明白了吗？



总，总觉得……



觉得什么啊！那么，下面就稍作应用，设一个在制作奶油泡芙过程中的关于牛奶的问题。从牛奶冷冻或牛奶沸腾这两个方面考虑会比较困难，所以可以从温牛奶的方面考虑。

问题2

把50g的牛奶从5℃开始加热，在即将达到沸腾时停止加热。牛奶得到的热量是多少呢？牛奶的熵增加了多少呢？牛奶的沸点约为100.55℃，为了简化，将牛奶的比热大致定为0.93 cal/g/K。



哎，用和刚才一样的方法做就可以了吧。

首先是热量……是这样的。

$$50 \times 0.93 \times (100.55 - 5) \times 4.19 = 1.86 \times 10^4$$

可知牛奶得到的热量是 $1.86 \times 10^4 \text{J}$ 。

因此，在比热一定的时候，熵的增加量和水的情况相同，使用同一个式子，所以

$$\Delta S = 4.19 \times 0.93 \times 50 \times \ln \frac{273.15 + 100.55}{273.15 + 5} = 57.5,$$



答案是 57.5J/K !

哦！非常正确！

那么，再做一次吧。按照实际做法试一下。正常情况应该是用水、牛奶、黄油、盐、砂糖的混合物来做，可是像这样的混合物的热性质相当复杂。这是因为比热相当依赖于温度，所以会不一样，如此一来就不能使用上述的简单公式了……比如说如果要回答抽象式的问题……

问题3

为了做奶油泡芙，将 50g 牛奶、 50g 水、 50g 无盐黄油、 1g 盐加热到搅拌温度。将混合物设为 A 。 A 的比热依赖于温度 T 而变化。因此，设 A 的比热为 $c(T)$ ， A 的质量为 m 。求将 A 从温度 T_i 加热到温度 T_f 所必须的热量。并求此时 A 的熵增。



嗯，好抽象……

热量 Q 是

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} c(T) m dT,$$

熵增是

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{c(T)m}{T} dT$$

吧?



嗯，漂亮!



嗯，又能制作奶油泡芙，又能解决问题，真开心啊!



辛苦了! 那么，吃点奶油泡芙、喝点茶，休息一下吧!

小结

- **热力学温度**：根据从热源进出卡诺循环的热量比值来定义的温度。和由理想气体温度计得到的绝对温度一致。
- **循环效率**：对于从高温热源吸收热量 Q_2 ，转移到低温热源的热量为 Q_1 ，对环境做功为 W 的循环，有

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

- **卡诺循环的效率**：设高温热源的温度为 T_2 ，低温热源的温度为 T_1 ，

$$1 - \frac{T_1}{T_2},$$

在所有的循环里这个是最有效的。一般不可逆循环的效率都比这个小。

- **克劳修斯不等式**：对于一般的循环有

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

成立。等号只在可逆循环的时候成立。

- **熵**：将状态 P 设为基准，则状态 P_0 的熵是

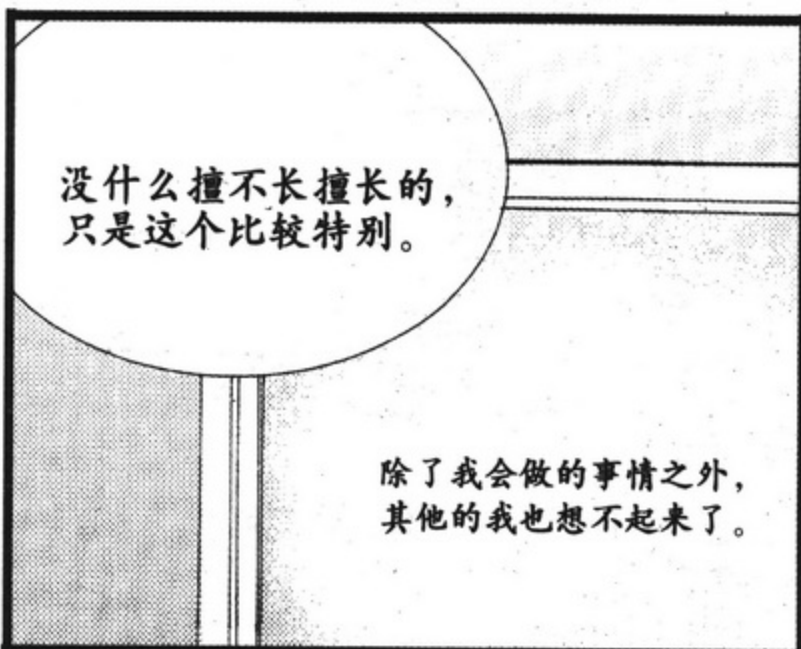
$$S = \int_{P_0 \rightarrow P} (\text{可逆}) \frac{d'Q}{T},$$

积分是沿着从 P_0 到 P 的可逆积分。

- **熵增定律**：在绝热系统或孤立系统中熵不减少。在不可逆过程中熵增加。
- **熵与第一定律**：对于两个无限接近的热平衡状态

$$dU = TdS - pdV.$$

- **广度变量与强度变量**：准备两个、三个……完全相同的系统，将它们视为一个系统时，量变成两倍、三倍……的是广度变量，不变的是强度变量。
- **统计力学**：将宏观系统的情形，用微观系统的统计性质来进行理解的一门学问。





怎么了呀，村山？

用泡芙做实验不是也成功了吗？



拜托，加藤！不要告诉大家这个泡芙是我送给大家的。

为什么……，村山。

我想承担给大家添麻烦的责任。

这些泡芙就当做是赔罪好了。



这么看来益永老师的胃好像黑洞一样。



哇嗒

什么？黑洞？

哎，对不起！

实际上，黑洞里边也有热力学呀。

因为机会难得，你就全都告诉我吧！

咕嗒

哎？

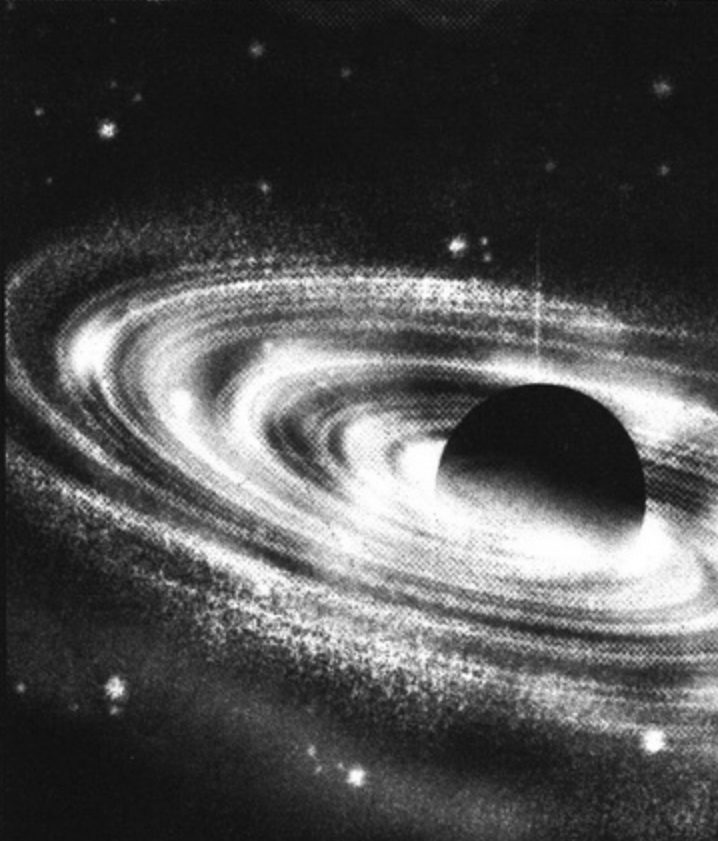
滴滴嗒嗒

太好了，我已经打算久坐于此了。

好吧，那就再教你一点儿。

哎呀，如果是一点儿的话……

黑洞与热力学




你觉得黑洞是一个什么样的东西呢？

哎，是一个可以吞下宇宙中所有物体的东西吧。


或许可以把吸入的边界称为现象的地平面吧。

嗯，非常一般的回答哟！



黑洞之类的东西捉摸不透！

黑洞也有很多种类，在真空状态下，没有时间变化的黑洞又称为克尔黑洞。把时间不变的性质称为稳定性。



如果指定了质量 M 和角动量 J ，这个克尔黑洞也就确定了。

哎？
那是……

是的，这和之前所说的在静水压的情况下，指定了内能 U 和体积 V ，热平衡状态就确定了，是一样的。

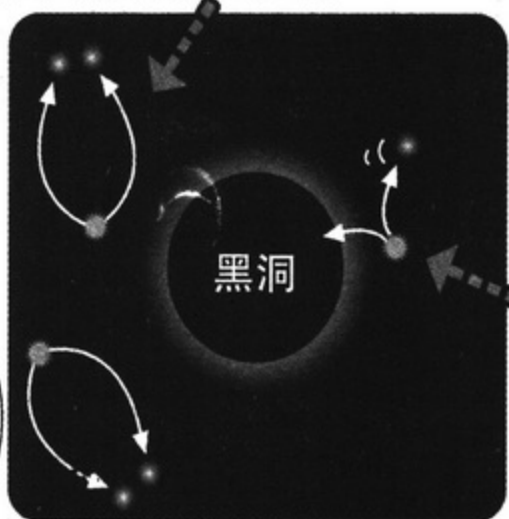
进一步来说，这个克尔黑洞不光是吸收，也放射光和粒子。

哎？
是这样啊

从量子论的性质考虑的话，把这个称为霍金辐射。

另外，被黑洞放射的粒子具有热的光谱。与此对应的温度称为霍金温度 (T_H)。

① 在接近黑洞现象的地平面上，存在很多假想粒子对。



② 一般情况下这些粒子对儿会马上消失。

③ 可是，因为黑洞的原因，会发生粒子掉进黑洞，或者逃出黑洞的现象。

这里如果考虑质量和角动量变化非常缓慢的话，那么，在其变化的各个瞬间，黑洞可以说是近似稳定的。

是否和准静态变化一样？

相对于这个准稳态的变化，黑洞的能量、表面积、角动量的变化有下面的关系式成立。

$$dE = T_H dS_{BH} + \Omega dJ$$

$E = Mc^2$ (黑洞的能量)
 $d'W = \Omega dJ$ (被外界做的功)
 Ω 是黑洞的旋转角速度
 S_{BH} 是黑洞熵
 (地平面表面积的常数倍)

那样想的话也行。

熵……

进一步证明黑洞地平面的表面积不随时间而减少。

经过一段时间，合并为一个黑洞

两个黑洞

这样说起来简直就是熵增定律。

是呀，这个就是黑洞定律吧。

也就是说应该有 $dS_{BH} \geq 0$ 。


这个简直就是热力学啊！

所以，我从刚才开始就那样说啊。

- 稳定的黑洞=热平衡状态
- 黑洞的能量=内能
- 霍金温度=温度
- 准平稳变化=准静态变化
- 黑洞熵=熵


这样就能够使之与热力学相对应了，根据这个对应关系的话，

热力学第零定律、第一定律、第二定律能够分别与之对应，称这个为黑洞热力学。




虽然觉得黑洞的结构是非常陌生的东西，但是用热力学应该能够解释吧！

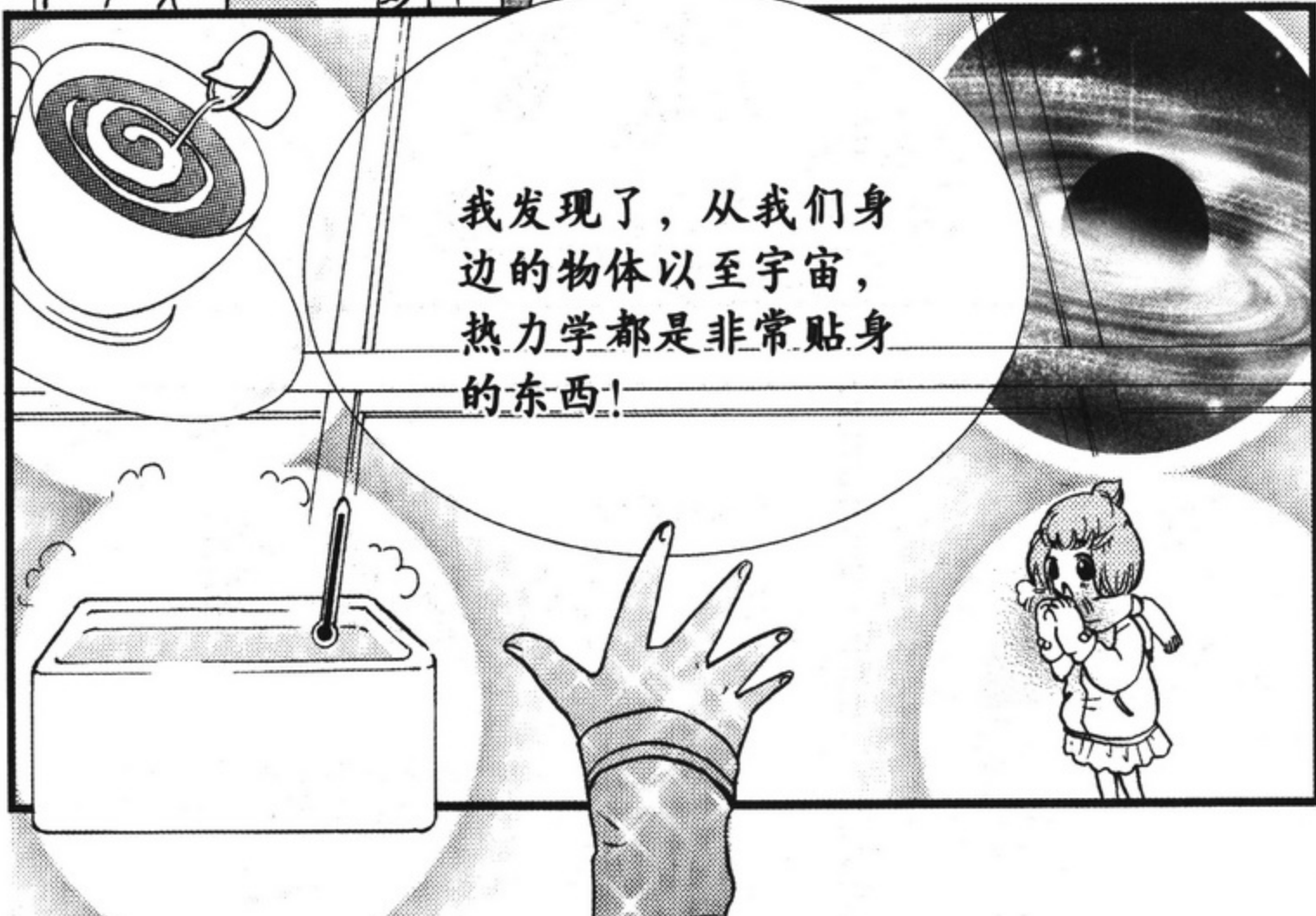
是啊。



热力学对你来说，或许只是为了取得学分吧……

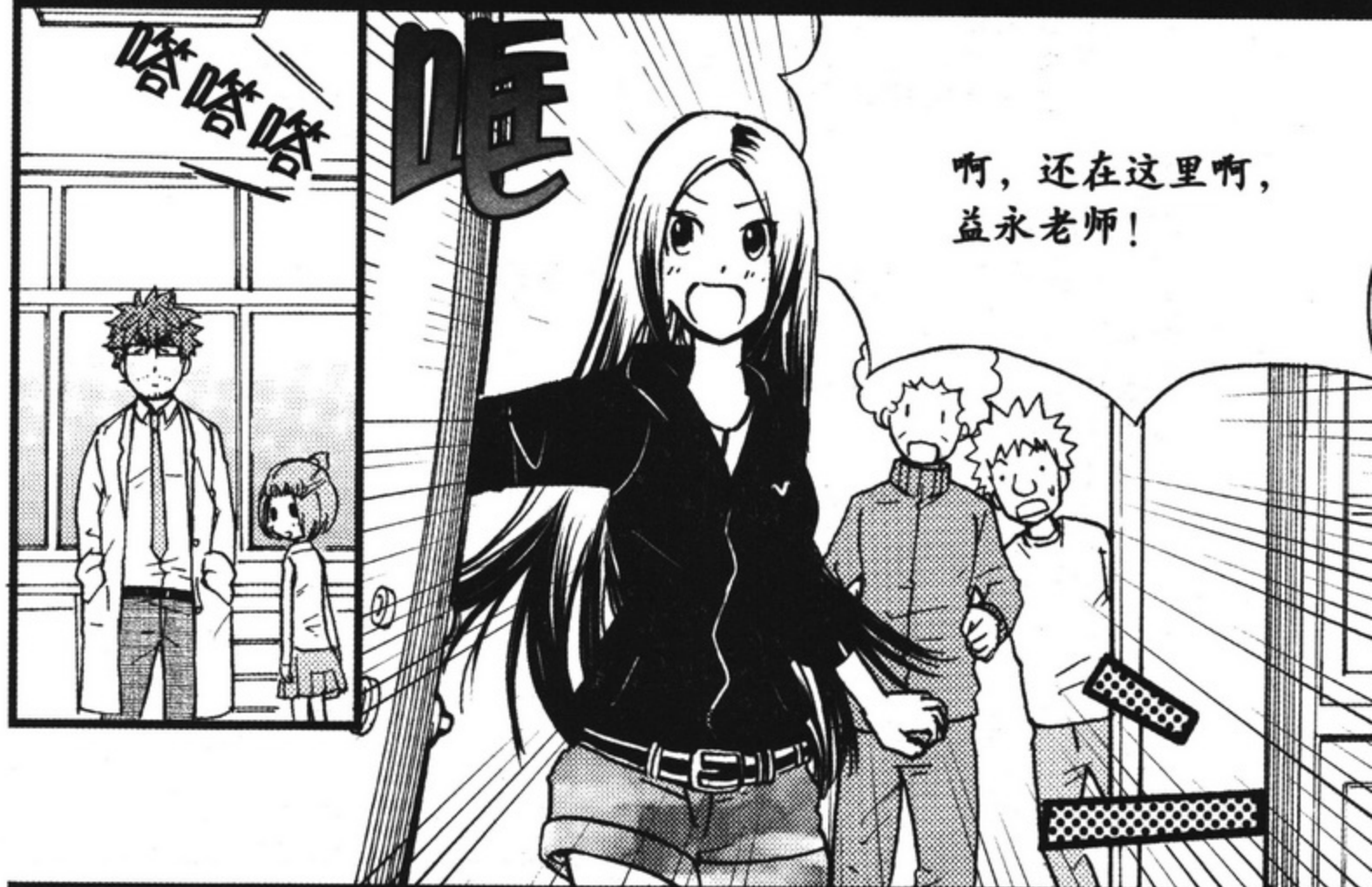


明白了！

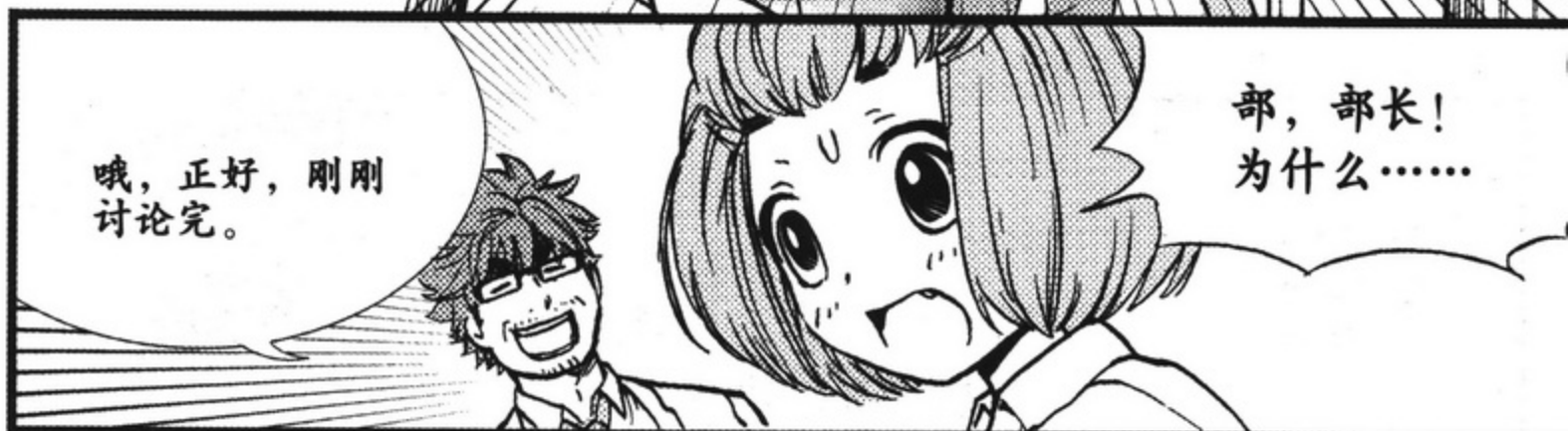


我发现了，从我们身边的物体以至宇宙，热力学都是非常贴身的东西！

结尾 永远珍研



啊，还在这里啊，
益永老师！





请看这个



会员名单

以下人员被确定为珍研社团成员

村山	瑛美	西田	麻
加藤	直树	太田	太

部长……
这个……



啊……
从加藤那儿收到
你送的泡芙。

大学里“既有文化性也
有生产性的活动”。



多亏了村山啊！

谢谢了，瑛美！

你们……



加藤君……



既然大家都这么说，你就回来吧！

如果没有村山的话，会很无聊的。



加藤君……



我太喜欢你了！



大家今天的活动就是吃奶油泡芙哟！

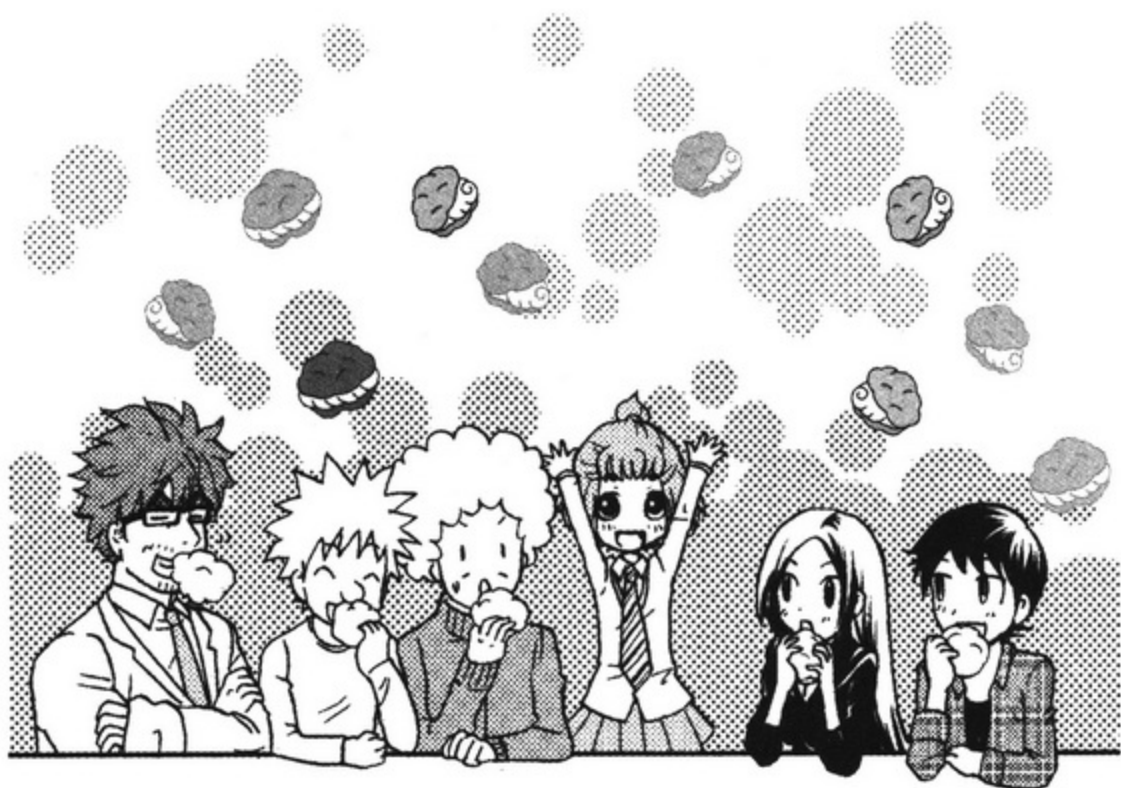
啊，我的泡芙！

珍研活动中
With益永

我开始吃了！

啊，那么我要谈谈热力学了呀！

说起热力学，和食物也有很大的关系哟！
嗯，首先是……



(O-4096.0101)

责任编辑：唐璐 赵丽艳

责任制作：董立颖 魏谨

封面制作：许思麒

用漫画这种形式讲数学、物理和统计学，十分有利于在广大青少年中普及科学知识。

周恩来、邓颖超秘书，周恩来邓颖超纪念馆顾问
中日友好协会理事，《数理天地》顾问，全国政协原副秘书长

用漫画和说故事的形式讲数学，使面貌冷峻的数学变得亲切、生动、有趣，使学习数学变得容易，这对于提高全民的数学水平无疑是功德无量的事。

《数理天地》杂志社 社长 总编
“希望杯”全国数学邀请赛组委会 命题委员会主任

用漫画的形式，讲解日常生活中的数学、物理知识，更能让大家感受到数学殿堂的奥妙与乐趣。

《光明日报》原副总编辑
中华炎黄文化研究会 常务副会长

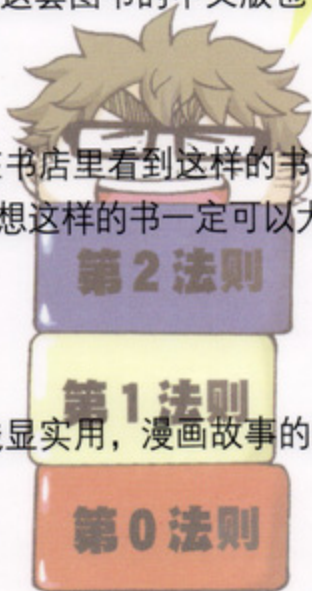
科学漫画是帮助学习文科的人们用形象思维的方式掌握自然科学的金钥匙。

中国人民大学外语学院日语专业 主任
大学日语教学研究会 会长

在日本留学的时候，我在电车上几乎每次都能看到很多年轻的白领看这套图书，经济实惠、图文并茂、浅显易懂，相信这套图书的中文版也一定会成为白领们的手中爱物。

大连理工大学 能源与动力学院 博士 副教授

我非常希望能够在书店里看到这样的书：有人物形象、有卡通图、有故事情节，当然最重要的还有深厚的理工科底蕴。我想这样的书一定可以大大提升孩子们的学习兴趣，降低他们对于高深的理工科知识的恐惧感。



北京启明星培训学校 校长

书中的数学知识浅显实用，漫画故事的形式使知识贴近生活，概念更容易理解。

北京大学 数学科学学院 博士

上架建议：科普/漫画

ISBN 978-7-03-029189-9



9 787030 291899 >

科学出版社 东方科龙

http://www.okbook.com.cn
zhaoliyan@mail.sciencep.com

定价：32.00元