4. 熱力學第二定律（The Second Law of Thermodynamics）

熵(Entropy)—熱力學中最重要的參數之一

除了絕熱過程(Q=0)**外，其他三種過程的約束條件均是使某** state variable**固定。**Q**非**state variable**，而和過程有關。是否能發明（或定義）一新的**state variable**（暫稱為**S**）？而**S**在絕熱過程中固定，即**dS=0。

由第一定律

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W = \bar{d}Q - pdV$$

□dS

$$\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right| ? = const.$$

選擇*S*使得□為*T*

$$df(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy$$

熱力學

$$dE = đQ - đW = TdS - pdV$$

定義（發明）一新的variable（**後面會證明是**state variable **或**state function）*S***使**

$$đQ = TdS \qquad \textbf{or} \qquad dS = \frac{đQ}{T}$$

或 $$\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_V = T, \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_S = -p$$

$E=E(S,V,N)$ **通常**N**保持固定**

發明人：Rudolf Clausius 1835 **單位：**$[S]$=[**能量**/**溫度**]=[J/K]

熱力學

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

故$S=S(E,V,N)$

$S=S(E,V,N)$**或**$E=E(S,V,N)$**稱為平衡態之基本方程式**(fundamental equation)**，知道此方程式即可推出系統所有的熱力學量。**

熱力學

理想氣體熱力學過程中熵的變化

(1) **絕熱過程**(adiabatic process)

$$\text{đ}Q = TdS = 0, T \neq 0 \rightarrow dS = 0$$

此過程中*S*固定。

Adiabatic process = Isentropic process

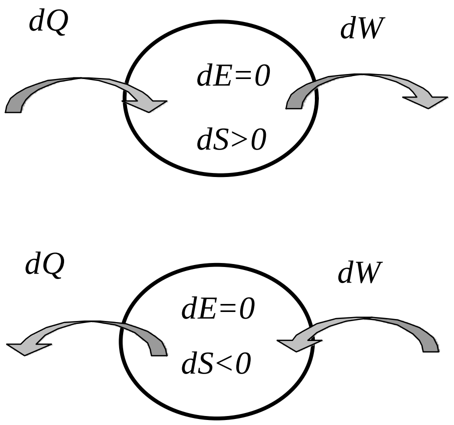
(2) **等溫過程**(isothermal process)

$T=T_0$, $dE=0$

$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T} = \frac{p}{T}dV = \frac{Nk}{V}dV$$

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p}{T}dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{Nk}{V}dV = Nk\ln\frac{V_f}{V_i} = \frac{p_iV_i}{T_0}\ln\frac{V_f}{V_i}$$

熱力學



等溫過程之熵變化

(3) **等體積過程**(isometric process)

$V=V_0$, $pdV=0$

$$dS=\frac{đQ}{T}\bigg|_{dV=0}=\frac{dE}{T}\bigg|_{dV=0}=\frac{C_V}{T}dT$$

$$\Delta S=\int_i^f dS=\int_{T_i}^{T_f}\frac{C_V}{T}dT=C_V\ln\frac{T_f}{T_i}$$

(4) **等壓過程**(isobaric process)

$p=p_0$

$$dS=\frac{đQ}{T}\bigg|_{dp=0}=\frac{C_p}{T}dT$$

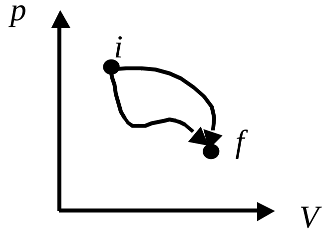
$$\Delta S=\int_i^f dS=\int_{T_i}^{T_f}\frac{C_p}{T}dT=C_p\ln\frac{T_f}{T_i}$$

證明S是一狀態函數(state function or state variable)

所謂狀態函數係指在熱力學過程中，其變化僅與初態、末態有關，與其過程無關的量，例如溫度、內能、體積等。要證明S是一狀態函數，可證明

S_f-S_i=ΔS 和p-V圖上之路徑無關，或

$$\oint_{\text{any closed path}} dS=0$$



熱力學

在證明一般情形前先看一簡單的情形。

$$\Delta S_{i\to a\to f} = \Delta S_{i\to a} + \Delta S_{a\to f} = C_p \ln\frac{V_f}{V_i} + C_V \ln\frac{P_f}{P_i}$$

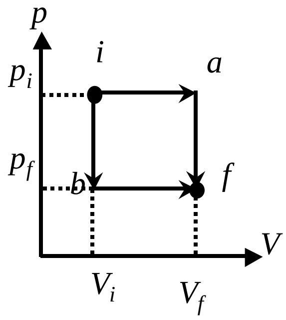
$$\Delta S_{i\to b\to f} = \Delta S_{i\to b} + \Delta S_{b\to f} = C_V \ln\frac{P_f}{P_i} + C_p \ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{i\to a\to f} = \Delta S_{i\to b\to f}$$

$$\Delta S_{i\to a\to f\to b\to i} = \oint_{i\to a\to f\to b\to i} dS$$

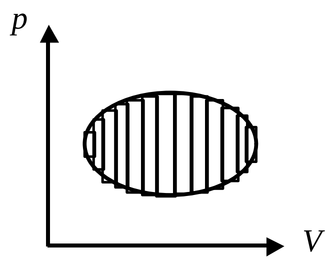
$$= \Delta S_{i\to a\to f} + \Delta S_{f\to b\to i}$$

$$= \Delta S_{i\to a\to f} - \Delta S_{i\to b\to f} = 0$$



熱力學

對任何封閉迴路也能成立嗎？
我們能夠將任一迴路
分解成無數個如上面
討論的長方形迴路。



考慮任兩相接之長方形迴路,

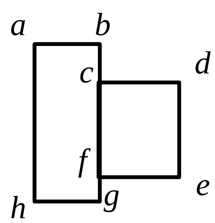
$$\Delta S_{abcdefgha}$$

$$= \Delta S_{abc} + \Delta S_{cdef} + \Delta S_{fgha}$$

$$= \Delta S_{abc} + \Delta S_{cf} + \Delta S_{fgha} + \Delta S_{cdef} - \Delta S_{cf}$$

$$= \Delta S_{abc} + \Delta S_{cf} + \Delta S_{fgha} + \Delta S_{cdef} + \Delta S_{fc}$$

$$= \Delta S_{abcfgha} + \Delta S_{cdefc} = 0$$



故知由任意多個長方形迴路相接形成外部迴路，其ΔS=0。
任一形狀之迴路，我們可以用無限多個長方形迴路相接來做近似，故知對任一迴路：

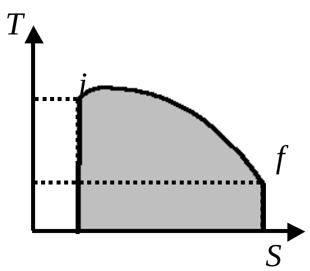
$$\oint_{\textbf{any closed path}} dS = 0$$

得證

T-*S* diagram

$\text{đ}W = pdV$ 由*p*-*V* diagram 面積可求*W*

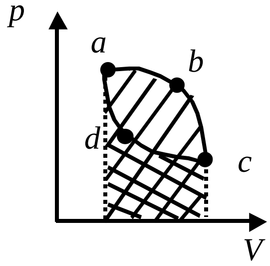
$\text{đ}Q = TdS$ 由*T*-*S* diagram 面積可求*Q*



熱循環與熱機（Thermal Cycle and Thermal Engine）

(1)基本循環過程

$a \to b \to c \to d$ Cycle



$$W_{abc} = \int_{abc} pdV = +$$

$$W_{cda} = \int_{cda} pdV = -$$

$$W_{\mathbf{cyc}} = W_{abcda} = \oint_{abcda} pdV = +$$

每一循環系統對外輸出功 ＋

$$\Delta E_{abcda} = E_{\mathbf{cyc}} = 0 = Q_{\mathbf{cyc}} - W_{\mathbf{cyc}}$$

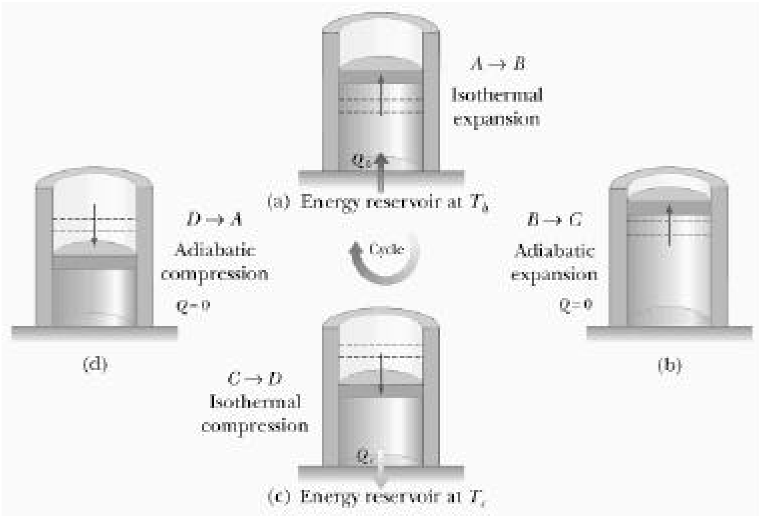
每一循環外界對系統輸入熱 ＋

討論問題

假如循環的方向由上面討論的順時針方向改為逆時針方向，即*adcba*方向，Q_{cyc}及W_{cyc}如何改變？

熱力學

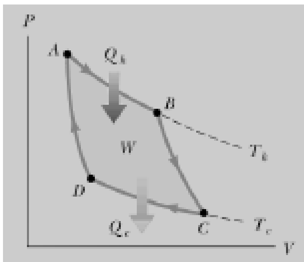
卡諾循環(Carnot's Cycle)---一個很重要的例子



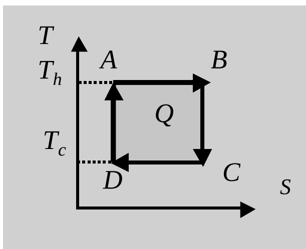
熱力學

Carnot cycle

p-*V* diagram

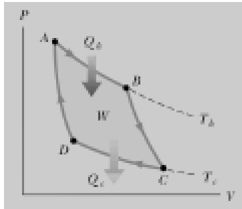


T-*S* diagram



$T_A = T_B = T_h$

$T_C = T_D = T_c$



對絕熱過程($B \to C$，$D \to A$)

TV^{g-1}=constant $\left.\begin{array}{l} T_B V_B^{g-1} = T_C V_C^{g-1} \\ T_A V_A^{g-1} = T_D V_D^{g-1} \end{array}\right\} \dfrac{V_B}{V_A} = \dfrac{V_C}{V_D}$

$A \to B$ isothermal

$$W_{AB} = NkT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta E_{AB} = 0 = Q_{AB} - W_{AB}, \qquad Q_{AB} = W_{AB} = NkT_h \ln \frac{V_B}{V_A} = T_h \Delta S_{AB}$$

$$\Delta S_{AB} = Nk \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$C \to D$ isothermal

$$W_{CD} = NkT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = -NkT_c \ln \frac{V_C}{V_D} = -NkT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta E_{CD} = 0 = Q_{CD} - W_{CD}, \qquad Q_{CD} = W_{CD} = -NkT_c \ln \frac{V_B}{V_A} = T_c \Delta S_{CD}$$

$$\Delta S_{CD} = -Nk \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$B \to C$ adiabatic expansion

$$Q_{BC} = 0, \qquad \Delta S_{BC} = 0$$

$$\Delta E_{BC} = \frac{3}{2} Nk\Delta T = \frac{3}{2} Nk(T_c - T_h), \qquad W_{BC} = -\Delta E_{BC} = \frac{3}{2} Nk(T_h - T_c)$$

熱力學

$D \to A$ adiabatic expansion

$$Q_{DA} = 0, \qquad \Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta E_{DA} = \frac{3}{2} Nk\Delta T = \frac{3}{2} Nk(T_h - T_c), \qquad W_{DA} = -\Delta E_{DA} = \frac{3}{2} Nk(T_c - T_h)$$

$$W_{\mathbf{cyc}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$= NkT_h \ln\frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2} Nk(T_h - T_c) - NkT_c \ln\frac{V_B}{V_A} + \frac{3}{2} Nk(T_c - T_h)$$

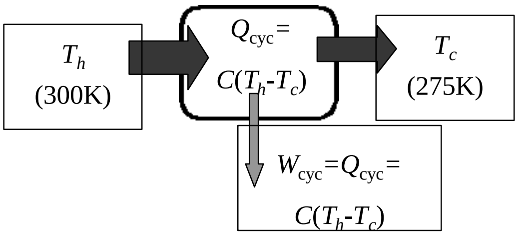
$$= Nk(T_h - T_c)\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta E_{\mathbf{cyc}} = 0$$

$$Q_{\mathbf{cyc}} = Nk(T_h - T_c)\ln\frac{V_B}{V_A}$$

熱力學

由熱力學第一定律可得到Q_{cyc}=W_{cyc}，即淨輸入熱=淨輸出功，那麼我們是不是能製造如下之熱機：



這樣子的engine抽取空氣之內能對外做功，如此
.不用燃料；b.不會產生溫室效應；c.合於第一定律；d.可惜這樣的熱機不存在！！（由第二定律）

熱力學

定義效率(*Efficiency*) $e \equiv \frac{W_{\mathbf{cyc}}}{Q_{\mathbf{in}}} = \frac{\textbf{how much you get}}{\textbf{how much you pay}}$

若$Q_{\rm in}=W_{\rm cyc}$，則e=100%，這樣的熱機不存在。

一般而言，$Q_{\rm cyc}=|Q_{\rm in}|-|Q_{\rm out}|$，$Q_{\rm out}$無法回收($Q_{\rm out}<0$)，

$$e = \frac{W_{\mathbf{cyc}}}{Q_{\mathbf{in}}} = \frac{Q_{\mathbf{cyc}}}{Q_{\mathbf{in}}} = \frac{|Q_{\mathbf{in}}| - |Q_{\mathbf{out}}|}{Q_{\mathbf{in}}} = 1 - \frac{|Q_{\mathbf{out}}|}{|Q_{\mathbf{in}}|} < 1$$

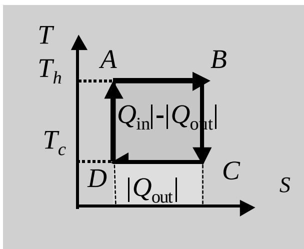
熱力學

例題 Efficiency of the Carnot Cycle

$$Q_{\mathbf{in}} = Q_{AB} = NkT_h \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{\mathbf{out}} = Q_{CD} = -NkT_c \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$e_{\mathbf{Carnot}} = \frac{W_{\mathbf{cyc}}}{Q_{\mathbf{in}}} = 1 - \frac{|Q_{\mathbf{out}}|}{|Q_{\mathbf{in}}|} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

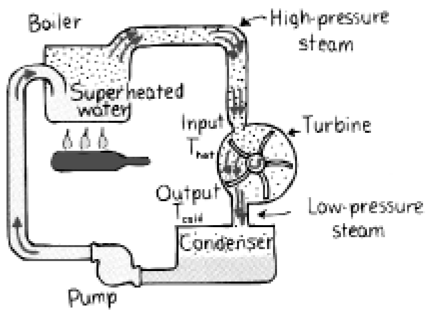


$T_c>0$ (熱力學第三定律！！)→$e_{\rm Carnot}<1$

熱力學

例題 A simplified steam turbine

在此渦輪引擎中，散逸的熱無法回到輸入部分使用。



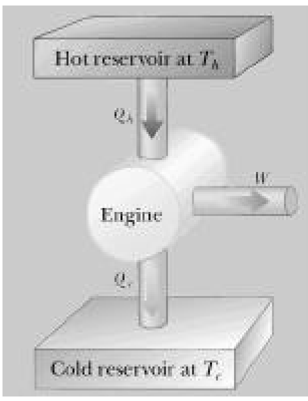
熱力學

熱機用Pipeline Diagram **表示**

An Engine

$|Q_h|=|Q_c|+|W|$

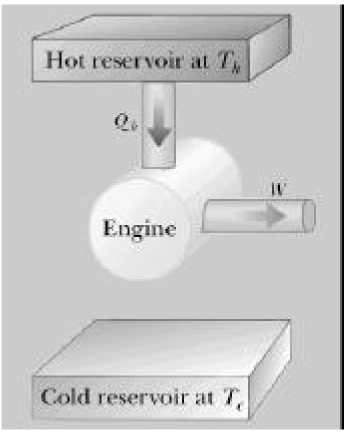
$$e=\frac{|W|}{|Q_h|}=\frac{|Q_h|-|Q_c|}{|Q_h|}=1-\frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$



熱力學

A Perfect Engine

e=100%

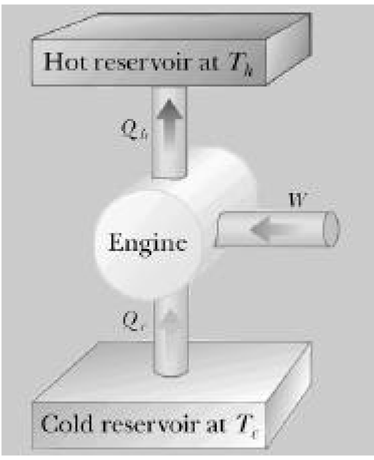


熱力學

A Refrigerator

定義效能係數*(Coefficient of Performance)*

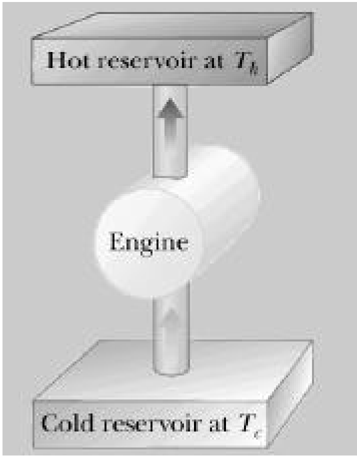
$$K=\frac{\textbf{what we want}}{\textbf{what we pay for}}$$
$$=\frac{|Q_{\mathbf{C}}|}{|W|}$$
$$=\frac{|Q_{\mathbf{C}}|}{|Q_{\mathbf{H}}|-|Q_{\mathbf{C}}|}$$



熱力學

A Perfect Refrigerator

$K \to \infty$



熱力學

熱力學第二定律

此定律有不同但等價的描述方法

(1) Clausius statement of the 2nd law of thermodynamics:

No process is possible in which the only event is the transfer of heat from a cooler body to a warmer one.

→*A perfect refrigerator does not exist!!*

(2) The 2nd law of thermodynamics in terms of entropy change:

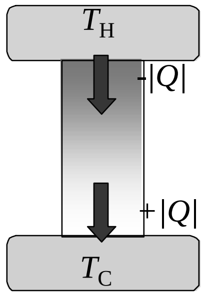
When an isolated system undergoes a thermodynamic process, the entropy of the system must either increase or remain the same.

熱力學

任何獨立系統(包括我們的宇宙)的熵只會增加或維持不變！！

時間有了方向性！！

先考慮一自發反應(spontaneous process)



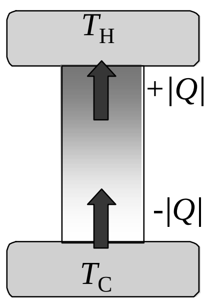
高溫子系統之熵變化 $\Delta S_{\mathbf{H}} = \dfrac{-|Q|}{T_{\mathbf{H}}} < 0$

低溫子系統之熵變化 $\Delta S_{\mathbf{C}} = \dfrac{|Q|}{T_{\mathbf{C}}} > 0$

整個系統之熵變化 $\Delta S_{\mathrm{sys}} = |Q|\left(\dfrac{1}{T_{\mathbf{C}}} - \dfrac{1}{T_{\mathbf{H}}}\right) \geq 0 \quad \textbf{for } T_{\mathbf{H}} \geq T_{\mathbf{C}}$

熱力學

若考慮其逆反應，及熱由低溫流向高溫



高溫子系統之熵變化 $\Delta S_{\mathbf{H}} = \dfrac{+|Q|}{T_{\mathbf{H}}} > 0$

低溫子系統之熵變化 $\Delta S_{\mathbf{C}} = \dfrac{-|Q|}{T_{\mathbf{C}}} < 0$

整個系統之熵變化

$$\Delta S_{\mathrm{sys}} = |Q|\left(\frac{1}{T_{\mathbf{H}}} - \frac{1}{T_{\mathbf{C}}}\right) < 0 \quad \textbf{for } T_{\mathbf{H}} > T_{\mathbf{C}}$$

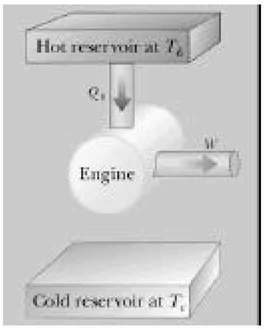
由上知(1)**和**(2)**是等價的。**

熱力學

(3) Kelvin-Plank statement of the 2nd law of thermodynamics:

No thermodynamic process is possible in which the only event is the conversion of heat into work.

→*A perfect engine does not exist!!!*



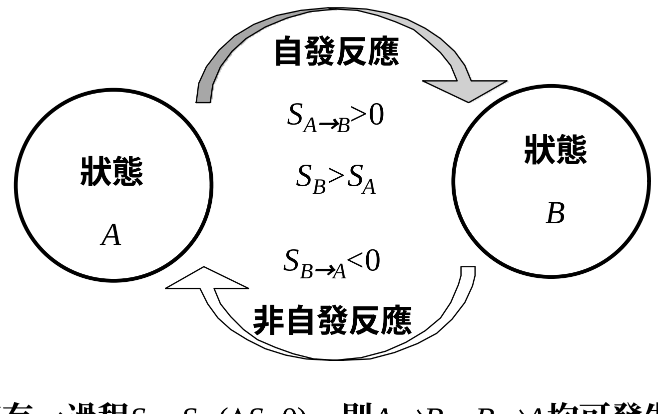
整個系統熵變化

$$\Delta S_{\mathrm{sys}} = -\frac{|Q|}{T_{\mathrm{H}}} < 0$$

不能發生

熱力學

可逆過程(Reversible Process)

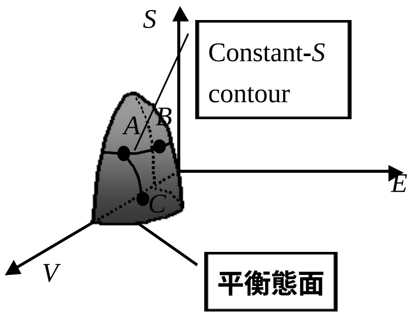


假如有一過程S_B=S_A (ΔS=0)，**則**$A\to B$，$B\to A$**均可發生，此種過程稱為*可逆過程***(*reversible process*)。

熱力學

•所有真實的過程均為非可逆的(irreversible)。

•所有的reversible process均為quasistatic process，但非每一quasistatic process均為reversible。



$A \longleftrightarrow B$ reversible process

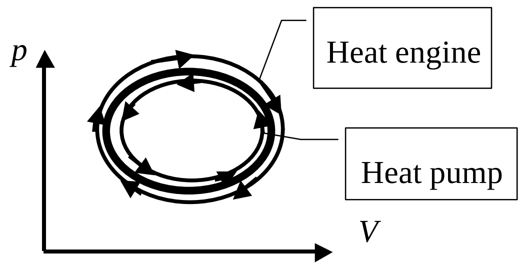
$A \rightarrow C$ irreversible process (quasistatic)

熱力學

•可逆過程之熱交換必須發生在兩溫度差無限小（等溫）之子系統間。

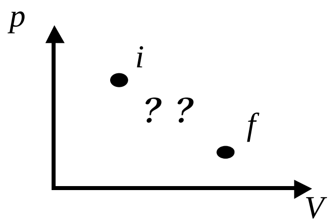
•任何熱傳輸於兩溫度不同之子系統間必為非可逆過程。

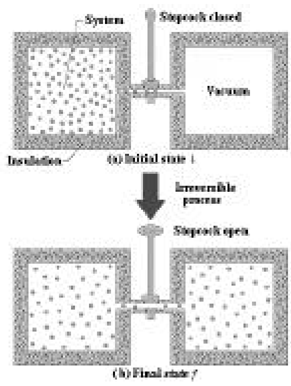
•熱機循環中若任一小段過程(infinitesimal process)為reversible，則整個過程為reversible。其逆亦真。過程均為可逆之engine或refrigerator 即稱為reversible engine或reversible refrigerator。



- Carnot engine**之每一過程均為可逆（因其熱交換均發生在等溫之子系統間），故可視為一**reversible engine。

例題 **自由膨脹**(free expansion)---**不可逆、非準靜態過程**





與外界無熱交換 $Q=0$
氣體不對外做功 $W=0$
故過程前後$\Delta E=0$，**即**$T_f=T_i$
如何求熵之變化呢？

因熵之變化和過程無關，只和初態末態有關，因此對於非準靜態過程之熵變化，可計算同初態末態之準靜態過程之熵變化即可。

對於自由膨脹過程，我們可計算由i**至**f**之等溫過程之熵變化**:

$$\Delta S = Nk\ln\frac{V_f}{V_i}$$

卡諾定理(Carnot's Theorem)

•No heat engine operating between two arbitrary heat reservoirs can have an efficiency greater than that of a Carnot engine operating between the same two reservoirs.

•No reversible engine can be less efficient than a Carnot engine.

•All reversible engines have the same efficiency as a Carnot engine when operating between the same reservoirs.

簡而言之，所有在T_h和T_c間操作之可逆熱機效率均為

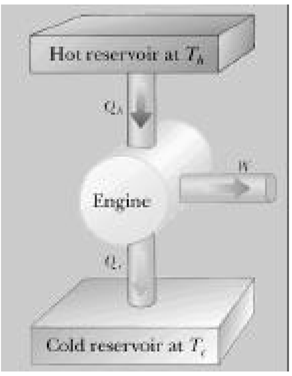
$$e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

且沒有任一熱機之效率可超過可逆熱機之效率。

$$e = \frac{|W|}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

可逆熱機和高溫熱庫熱交換產生之熵變化為

$$\Delta S_h = \frac{|Q_h|}{T_h}$$



熱力學

可逆熱機和低溫熱庫熱交換產生之熵變化為 $\Delta S_c = -\frac{|Q_c|}{T_c}$

熱循環之其餘部分則無熵變化。
又整個循環之熵變化為0，故

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c} = 0$$
$$\Leftrightarrow \frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c} \Leftrightarrow \frac{T_c}{T_h} = \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

$$e = \frac{|W|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

熱力學

若熱循環過程中有不可逆的部分，即熱交換產生在不同溫度的子系統間，例如高溫熱庫傳熱給熱機時熱機之溫度較低，即造成效率減低。

A perfect engine: e=1

An ideal engine: $e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

A real engine: $e < e_{\text{ideal}}$

熱力學第三定律

Nerst (1864-1941)在1910提出

A refrigerator process can in principle reduce the temperature of a system as close to absolute zero as desired but ***can never*** attain absolute zero.

簡言之，絕對零度永遠得不到！！！

結論：所謂熱力學三大定律

第一定律：熱可以轉化為功

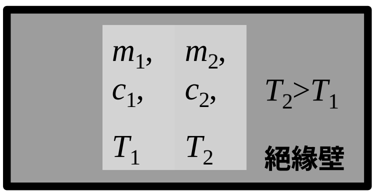
第二定律：只有在絕對零度轉化才是完全的

第三定律：絕對零度是不可達到的

例題 Entropy Change in Calorimetric Processes

物體2放熱 $Q_2 = m_2 c_2 \Delta T_2$

物體1吸熱 $Q_1 = m_1 c_1 \Delta T_1$



$$Q_1 + Q_2 = 0 = m_1 c_1 \Delta T_1 + m_2 c_2 \Delta T_2$$
$$= m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2)$$
$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_1 \frac{dQ_1}{T} + \int_1 \frac{dQ_2}{T}$$
$$= m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T}$$
$$= m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$

例如1.00kg 0.00℃水+ 1.00kg 100℃水=2.00kg 50.0℃水

熱容4186J/kg·K， ΔS=102 J/K

練習 證明上式中之ΔS必定為正。