

第五章 热力学第二定律

效率=1的热机不违反热一律！能否成功制出？

功是否可以全部变为热？——无条件/可以

热是否可以全部变为功？——有条件

制造效率=1的热机失败导致热二律的产生

5.1 热二律表述

1°两种说法

(1) 开尔文叙述 (1851年提出)



威廉·汤姆逊

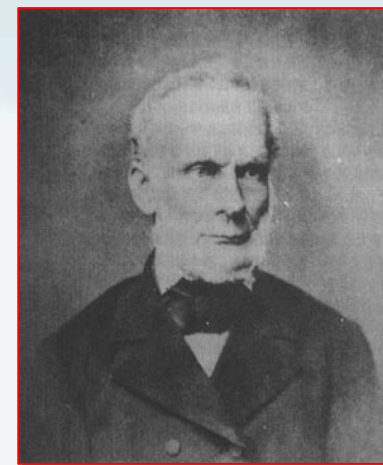
不可能制造出循环动作的机器，只从单一热源吸热，使之全部变为功而对外界不发生任何影响。

$$\eta = \frac{A_{\text{对外净}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}} \quad \text{若 } |Q_{\text{放}}| = 0 \Rightarrow \eta = 100\%$$

(2) 克劳修斯叙述 (1850年提出)

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化

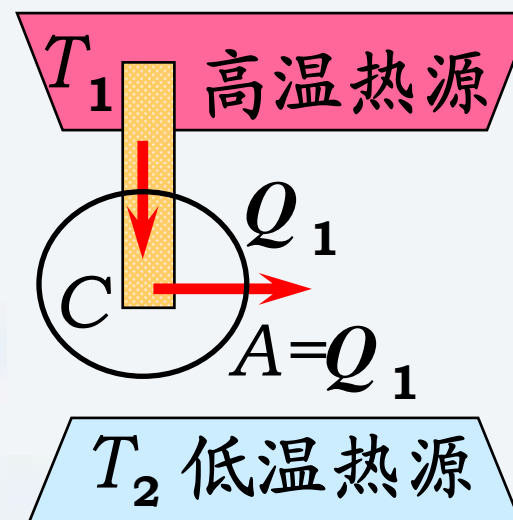
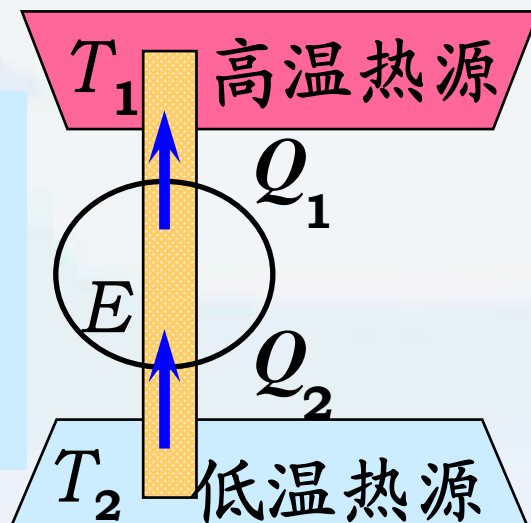
$$\omega = \left| \frac{Q_{\text{吸}}}{A_{\text{对系净}}} \right| \quad \text{若 } A_{\text{对系净}} = 0, \quad \text{则 } \omega \rightarrow \infty$$




热量不可能自动地从低温热源传给高温热源

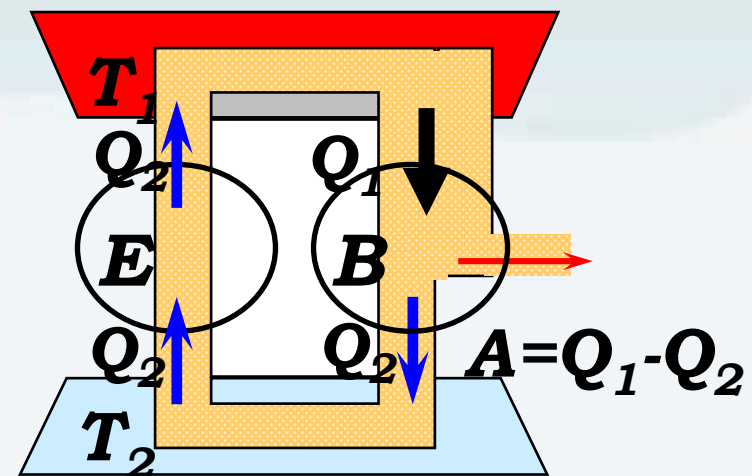
(3) 两种说法等价

违背
克氏
说法
机器

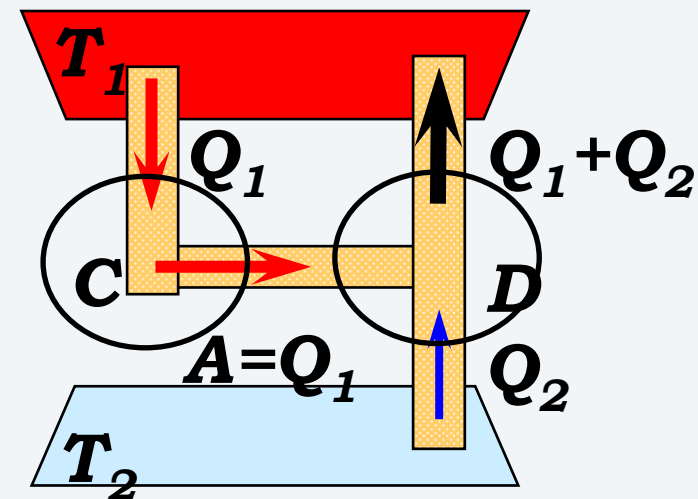


违背
开氏
说法
机器

① 克氏不成立 → 开氏不成立 



② 开氏不成立 → 克氏不成立 



[讨论1] 热二律开氏、克氏等价,表明自然界中与热现象有关的实际宏观过程是不可逆的.

开氏指出 功变热 过程不可逆;

克氏指出 热传导 过程不可逆.

[思考2] “理气和单一热源接触作等温膨胀, 吸热全用来对外做功” 对此说法哪种正确?

热一律 热二律

- (A) 不违反, 违 反;
- (B) 违 反, 不违反;
- (☒) 不违反, 不违反;
- (D) 违 反, 违 反。

2° 可逆过程与不可逆过程

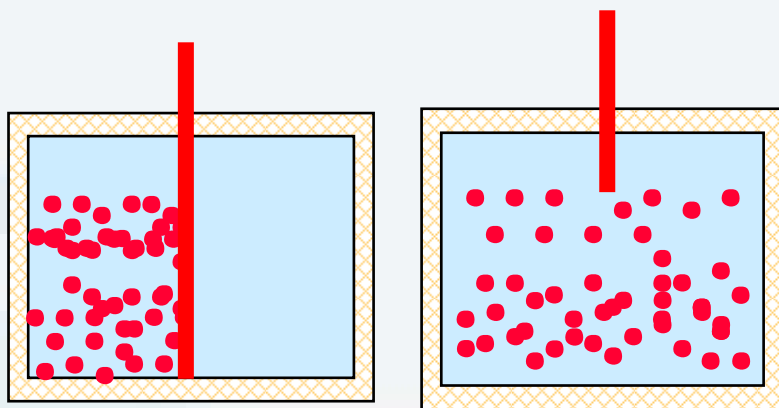
(1) 可逆过程

产生的效果可恢复原状而不引起其它变化的过程

(2) 不可逆过程

产生的效果不可恢复原状

或虽可恢复原状但会引起其它变化的过程



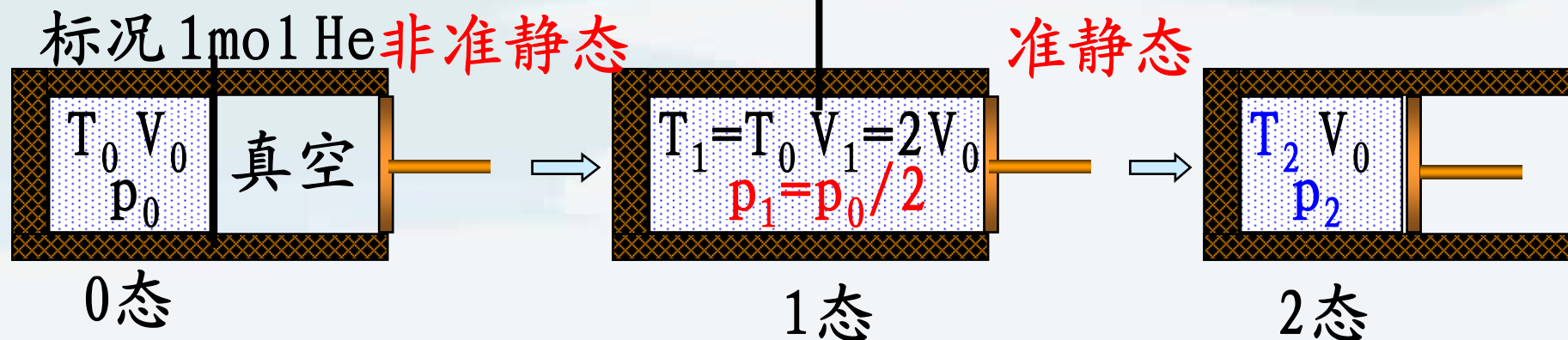
$$A = 0, Q = 0 \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow T_2 = T_1$$

用活塞可将其压缩至原态

$$\Delta E = 0 \Rightarrow A_{\text{外对气}} = Q_{\text{放}}$$

能量品质降低, Q 不能自动转化为 $A \rightarrow$ 气体自由膨胀不可逆!

[例题1] 抽去等间隔隔板, 平衡后缓左推活塞,
压回原处. 求 T_2 及 p_2 . (过程均绝热)



$$p_0 V_0 = \nu R T_0$$

$$p_1 V_1 = \nu R T_1$$

$$p_2 V_0 = \nu R T_2$$

解: $0 \rightarrow 1$ 自由膨胀

$1 \rightarrow 2$ 绝热压缩

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

$$T_1 = T_0$$

$$V_1 = 2V_0$$

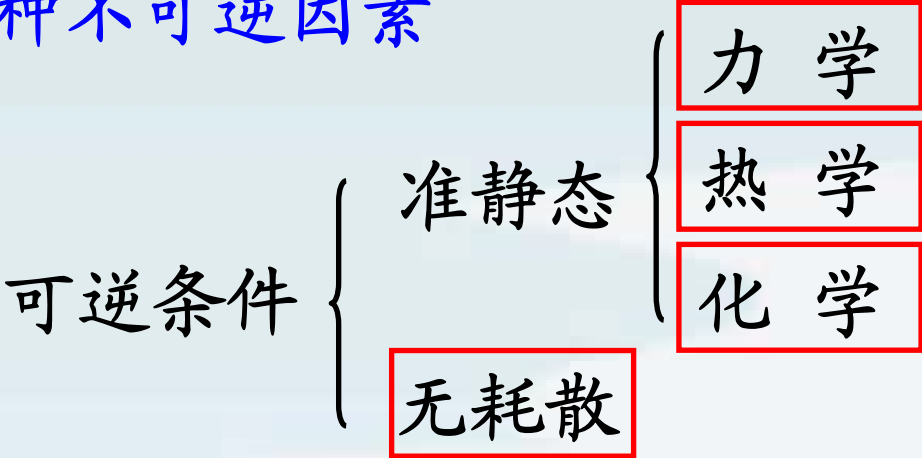
$$p_1 = p_0 / 2$$

$$(2V_0)^{\gamma-1} T_0 = V_0^{\gamma-1} T_2 \Rightarrow T_2 = 2^{2/3} T_0$$

$$\left(\frac{p_0}{2}\right)(2V_0)^\gamma = p_2 V_0^\gamma \Rightarrow p_2 = 2^{2/3} p_0$$

非准静态: 过程方程不成立, 但状态方程成立

3°四种不可逆因素

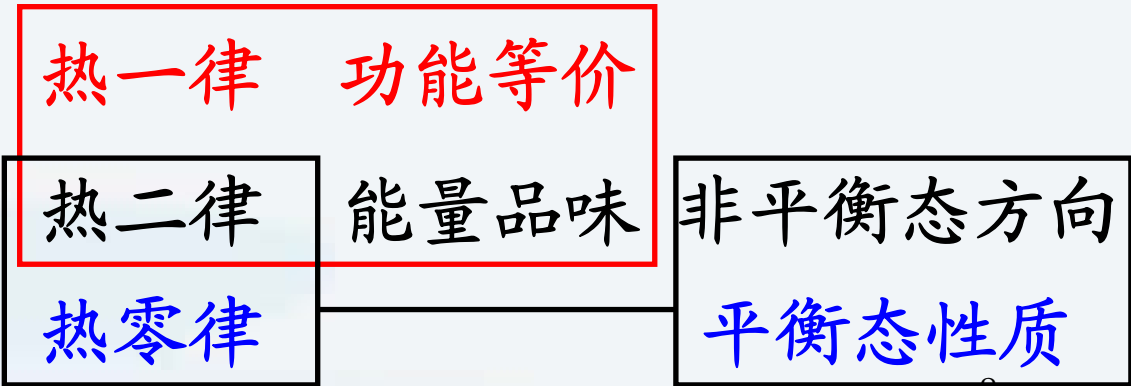


4°热二律本质

自然界中各种不可逆必违反上述四因素中一个或几个

(1) 本质: 自然界中一切与热相关的自发过程均不可逆

(2) 与热一律关系



(3) 与热零律关系

5.2 卡诺定理

1° 内容: ① 工作于高温热源 T_1 及低温热源 T_2 间一切可逆机效率均为卡诺机效率, 与工质无关.

$$\eta_{\text{可逆}} = \eta_{\text{卡诺}}$$

② 对一切不可逆机(实际热机)有

$$\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{卡诺}}$$

2° 意义: 它指出了提高热机效率的方向

- ① 使不可逆机尽量接近可逆机;
- ② 提高高温热源的温度;
- ③ 降低低温热源的温度(但不经济)

$$\eta_{\text{理想}}^{\text{发电厂}} = 1 - \frac{300}{800} = 62\% \quad \eta_{\text{实际}} < 40\%$$

[讨论3] 什么样的热机工作于1kg、100℃的水和27℃恒温热源间可得 A_{max} ? 求之.

解: 由卡诺定理, $\eta_{卡}$ 最大, $A_{卡}$ 亦最大
工作于T、 T_2 热源间

$$\left. \begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{T_2}{T} \\ \eta &= \frac{dA}{dQ} \\ dQ &= mc dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} A &= \int_{T_1=373}^{T_2=300} -mc \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) dT \\ A &= mc(T_1 - T_2) - T_2 \ln \frac{T_1}{T_2} = 3.2 \times 10^4 J \end{aligned}$$

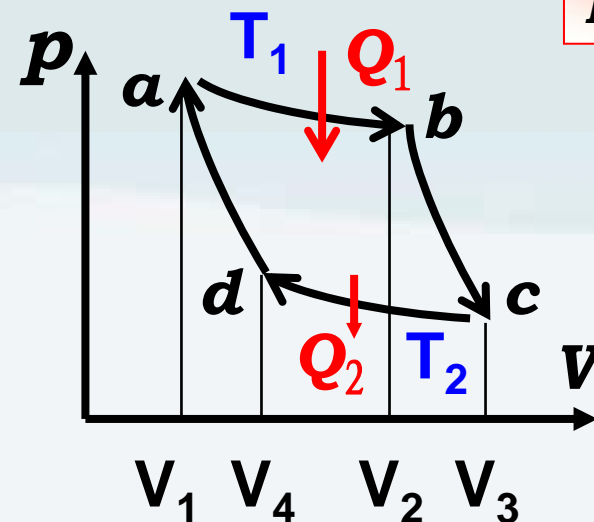
[课后思考] 什么样的热机工作于1kg、27℃的水和100℃恒温热源间可得 A_{max} ? 求之.

5.3 熵与熵增原理

1° 克劳修斯等式

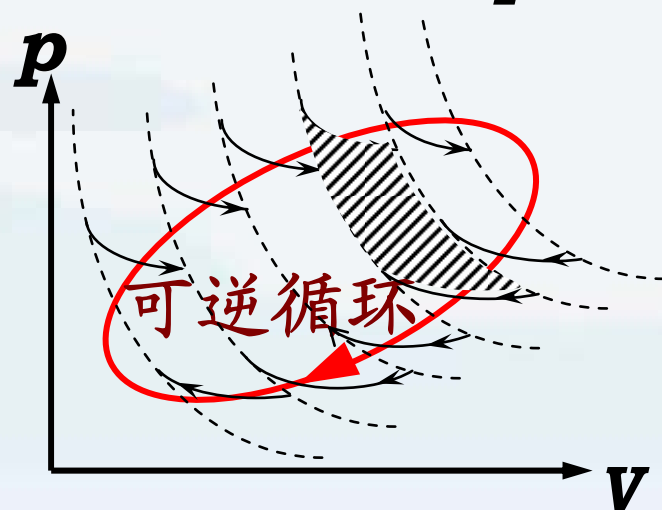
$$\text{卡诺循环} \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{\text{吸}}}{T_1} + \frac{Q_{\text{放}}}{T_2} = 0$$



$$\Rightarrow \int_a^b \frac{dQ}{T} + \int_b^c \frac{dQ}{T} + \int_c^d \frac{dQ}{T} + \int_d^a \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \oint_{\text{卡}} \frac{dQ}{T} = 0$$

可逆过程



$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T} = \oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0$$

可定义状态函数“熵”

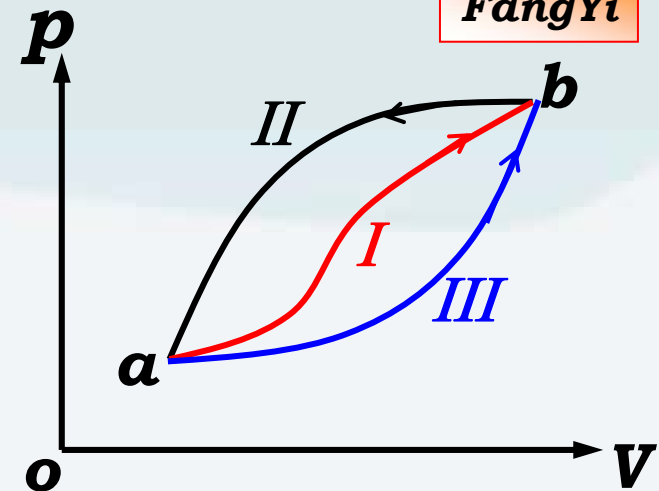
2° 熵的计算

(1) 熵

对任一可逆过程 $a \rightarrow I \rightarrow b \rightarrow II \rightarrow a$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{a(I)}^b \frac{dQ}{T} - \int_{a(II)}^b \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{a(I)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(II)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(III)}^b \frac{dQ}{T} = \dots$$



① 可逆熵变

$$S_b - S_a = \int_{a(\text{可逆})}^b \frac{dQ}{T}$$

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(dQ)_{\text{可逆}}}{T}$$

② 热一律(可逆) $TdS = dE + pdV$ 热容 $C_{\underline{V}}^{\underline{P}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\underline{V}}^{\underline{P}}$

③ 说明 { 熵是态函数, 有意义的是其相对值
一定量的物质系统: $S = S(T, V)$ 或 $S = S(T, P)$

(2) 熵的计算

① 可逆熵变

$$S_b - S_a = \int_{a(\text{可逆})}^b \frac{dQ}{T}$$

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(dQ)_{\text{可逆}}}{T}$$

② 不可逆熵变

- ① 设计一个连接相同初末态的可逆过程
- ② 求出熵的函数表达式代入初末状态参量
- ③ 查图表

(3) 理气的熵

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} S=S(T, V) \quad & \left. \begin{aligned} dS &= (dE + pdV) / T \\ dE &= \nu C_V dT \\ p &= \nu RT / V \end{aligned} \right\} \text{消去 } p
 \end{aligned}$$

$$\int_{s_0}^s dS = \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad \boxed{S - S_0 = \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}}$$

$$\begin{aligned}
 \textcircled{2} S=S(T, P) \quad & \left. \begin{aligned} dS &= (dE + pdV) / T \\ dE &= \nu (C_P - R) dT \\ p &= \nu RT / V \end{aligned} \right\} \text{消去 } V
 \end{aligned}$$

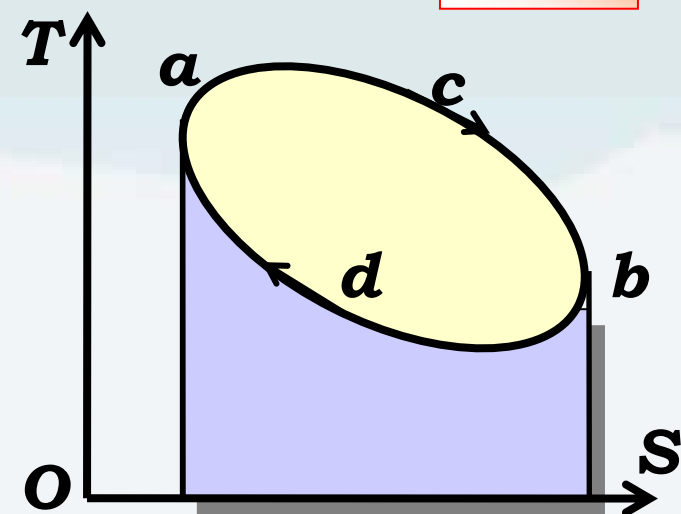
$$\int_{s_0}^s dS = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} \nu C_P \frac{dT}{T} - \nu R \frac{dp}{p} \quad \boxed{S - S_0 = \nu C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0}}$$

3° 温熵图 $T \sim S$

$$Q_{\text{可逆}} = \int (dQ)_{\text{可逆}} = \int T dS$$

$$\text{① } S \text{ 单调变化 } \begin{cases} S \uparrow & (Q > 0) \\ S \downarrow & (Q < 0) \end{cases}$$

$$\text{② 循环过程 } \begin{cases} \text{顺时针} & (Q_{\text{净}} > 0) \text{ 热机} \\ \text{逆时针} & (Q_{\text{净}} < 0) \text{ 致冷机} \end{cases}$$



[讨论4] 求图示温熵图的循环效率?

解: $\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}}$

$$Q_{\text{吸}} = Q_{341}$$

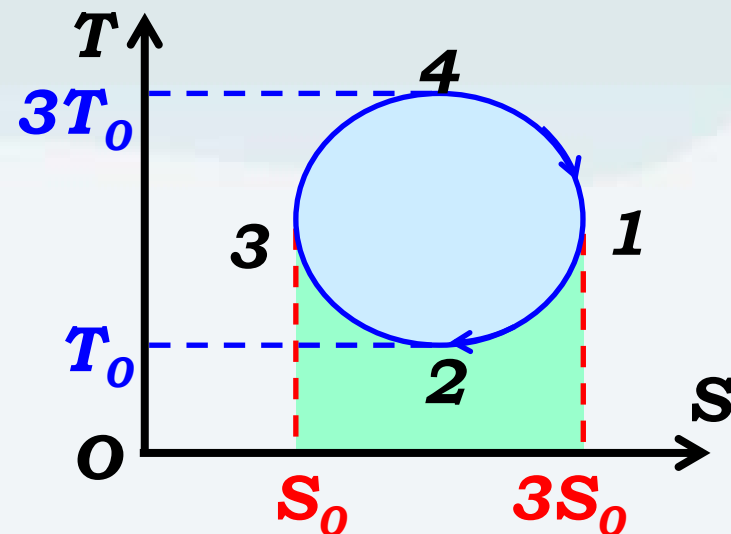
$$= \frac{\pi T_0 S_0}{2} + 2T_0 \times 2S_0$$

← 半椭圆面积 + 长方形面积

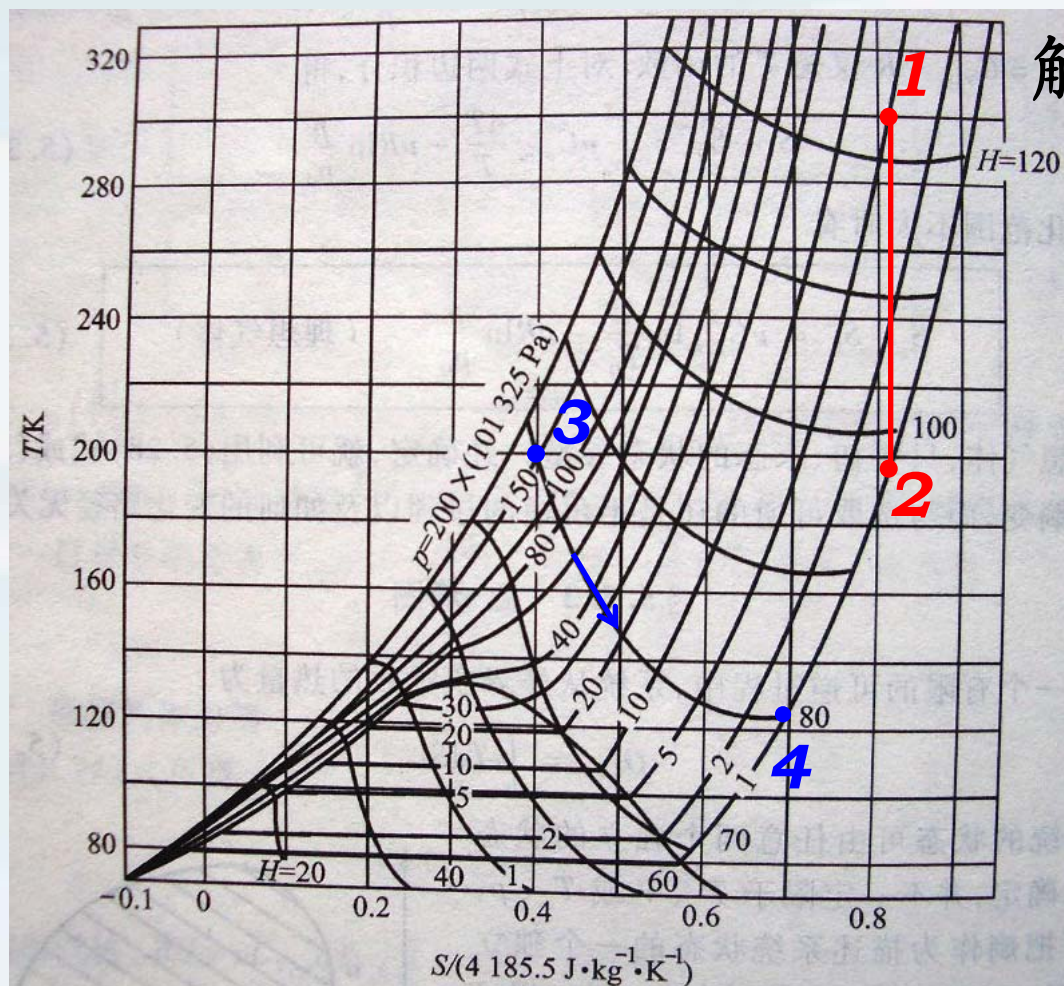
$$A = Q_{\text{净}} = Q_{34123} = \pi T_0 S_0$$

← 椭圆面积

$$\Rightarrow \eta = \frac{2\pi}{\pi + 8}$$



- [例题2] (1) 空气可逆绝热膨胀. 初态 $p_1 = 5 \text{ atm}$, $T_1 = 300 \text{ K}$,
 末态 $p_2 = 1 \text{ atm}$, 利用空气(理气) TS图估计 T_2
 (2) 若 300 K , $p = 150 \text{ atm}$ 的空气被冷却到
 200 K 后再节流至 1 atm , 求此时温度 T_4 ?



解: (1) 温熵图确定平衡态1
 作等熵线交2态等压
 线确定平衡态2

读出 $T_2 \in (190, 200) \text{ K}$

(2) 在 150 atm 等压线确定
 ($T = 200 \text{ K}$) 初态3

沿等焓线寻找与
 1 atm 等压线的交点
 以确定末态4

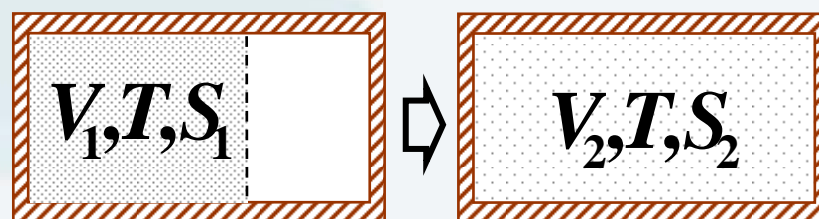
读出 $T_4 \in (120, 130) \text{ K}$

4° 熵增加原理

(1) 不可逆过程克劳修斯熵变计算

① 理想气体绝热自由膨胀的熵增

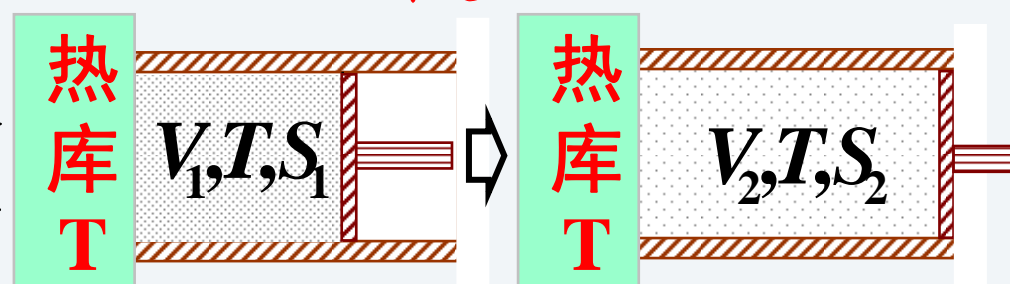
不可逆
过程



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \times 0$$

可逆

可逆
过程



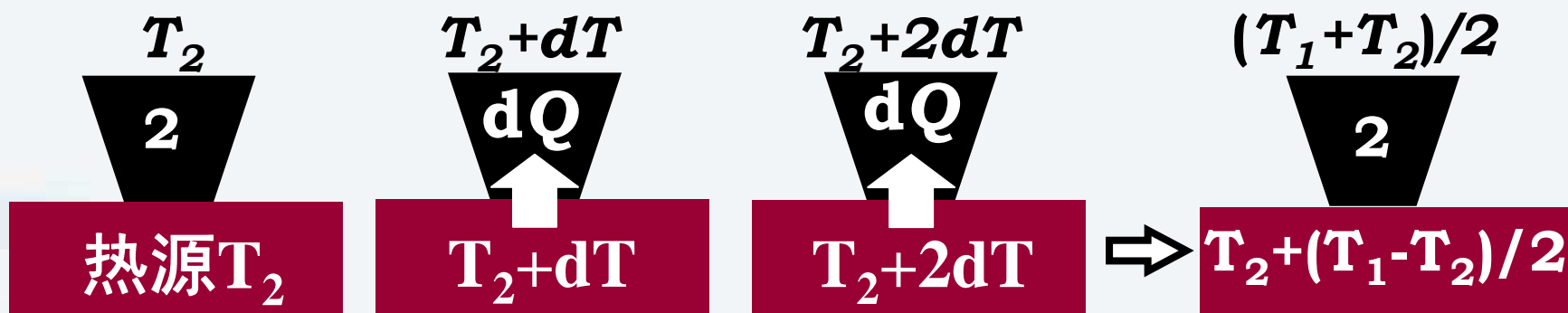
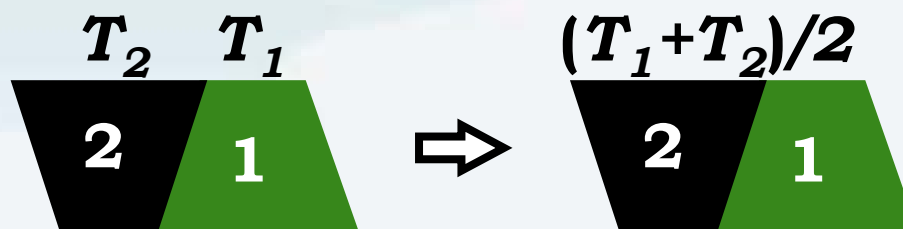
$$\left. \begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_{1(\text{可逆})}^2 \frac{dQ}{T} \\ dQ &= p dV \\ p &= \nu R T / V \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

②绝热容器中两孤立物体 $T_1 > T_2$ 热接触平衡的熵增

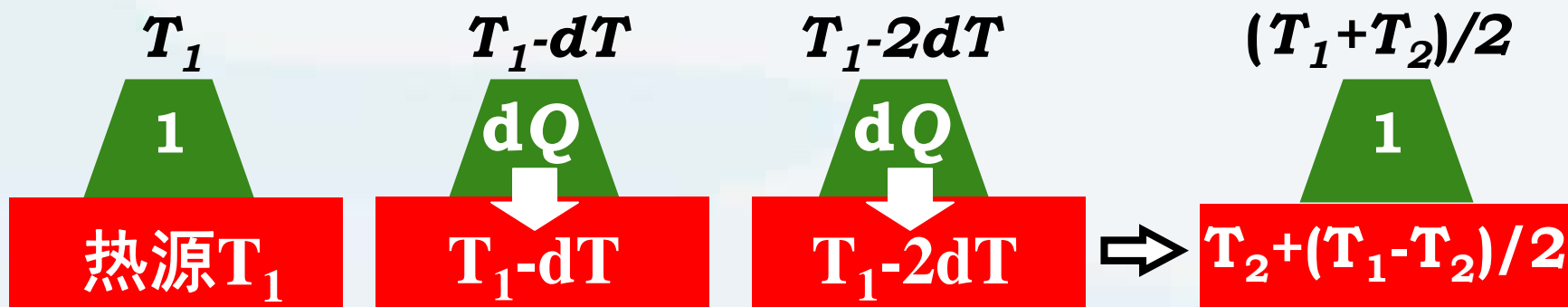
$$\text{等压传热 } \int_{T_1}^T \nu C_p dT + \int_{T_2}^T \nu C_p dT = 0$$

$$\Rightarrow \nu C_p (T - T_1) + \nu C_p (T - T_2) = 0 \Rightarrow T = (T_1 + T_2) / 2$$

不可逆
过程



可逆
过程



$$\Delta S_1 = S_1 - S_{10} = \int_{T_1(\text{可逆})}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dQ}{T} = \nu C_p \int_{T_1(\text{可逆})}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = S_2 - S_{20} = \int_{T_2(\text{可逆})}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dQ}{T} = \nu C_p \int_{T_2(\text{可逆})}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \left. \vphantom{\Delta S} \right\} \Rightarrow \Delta S > 0$$

$$T_1 \neq T_2$$

若绝热容器中两孤立物体 (摩尔数分别为 ν_1 , ν_2) $T_1 > T_2$
求热接触平衡的熵增

(2) 熵增加原理

① 绝热系统从一平衡态到另一平衡态熵永不减少：

可逆过程熵不变；不可逆过程熵增加。

② 绝热不可逆过程，相反次序的过程不可能发生。

[例题3] 两物热容 C_1 、 C_2 ，开始温度 T_1 和 T_2 ($T_1 > T_2$)。

试用熵增原理确定两物达到热平衡最终温度 T_{\min}

解：设热平衡时两物体达到相同温度 T

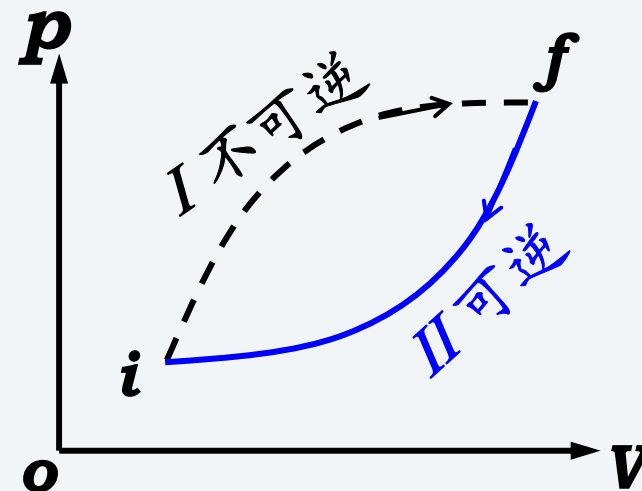
$$\Delta S = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2} = \ln \frac{T^{C_1+C_2}}{T_1^{C_1} T_2^{C_2}}$$

$$\begin{aligned} \text{由熵增原理 } \Delta S \geq 0 \quad \therefore T &\geq \left(T_1^{C_1} T_2^{C_2} \right)^{\frac{1}{C_1+C_2}} \\ &\rightarrow T_{\min} = \left(T_1^{C_1} T_2^{C_2} \right)^{\frac{1}{C_1+C_2}} \end{aligned}$$

5° 热二律数学表达式

(1) 克劳修斯不等式

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint_{\text{不可逆}} \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{新概念物理学热学 赵凯华 } P_{190 \sim 192}) \\ \oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



(2) 热二律数学表达式

$$\oint_{\text{不可逆}} \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}} + \int_f^i \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} < 0$$

$$\Rightarrow \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}} < \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = S_f - S_i \Rightarrow \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq S_f - S_i$$

任一过程 dQ/T 的积分总不大于熵增：
可逆过程等于熵增；不可逆过程小于熵增。

(3) 熵增原理数学表达式

$$\left. \begin{array}{l} \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq S_f - S_i \\ \text{绝热: } dQ = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow (S_f - S_i)_{\text{绝热}} \geq 0$$

绝热过程熵增总不小于0：可逆=0；不可逆>0

(4) 热力学基本方程

$$\left. \begin{array}{l} dQ = dE + dA \\ \text{可逆: } dQ = TdS \end{array} \right\} \xrightarrow[\text{准静态}]{\text{理气}} \begin{array}{l} dA = pdV \\ dE = C_{V(\text{热容})} dT \end{array} \Rightarrow C_{V(\text{热容})} dT = TdS - pdV$$

6° 熵的微观解释 - 玻耳兹曼关系

(1) 均匀与无序

空间分布不均匀（差异大） 有序



空间分布均匀（差异小） 无序

平衡态

液体气化，固体液化，一碗沙掺入一碗米内...

熵 \uparrow \Rightarrow 无序度 \uparrow

熵是系统微观粒子无序度大小的量度

(2) 玻耳兹曼关系

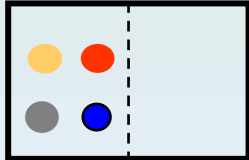
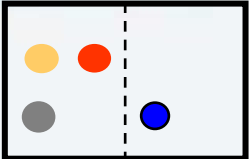
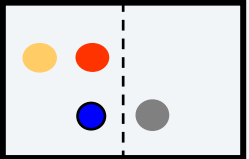
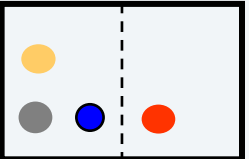
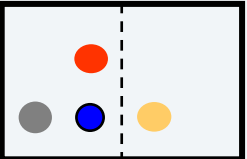

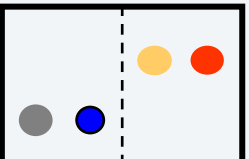

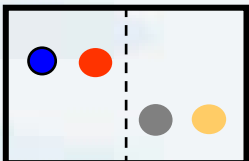
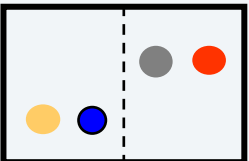
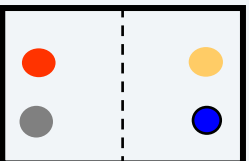
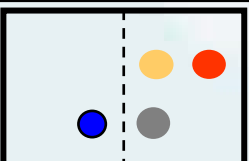
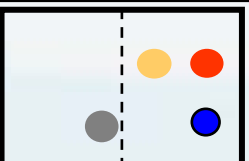


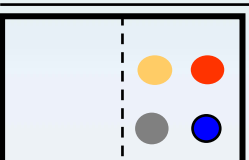
宏观状态无序度表示 - 微观状态数 W (热力学“概率”)

$$S = k \ln W$$

$$W \gg 1$$

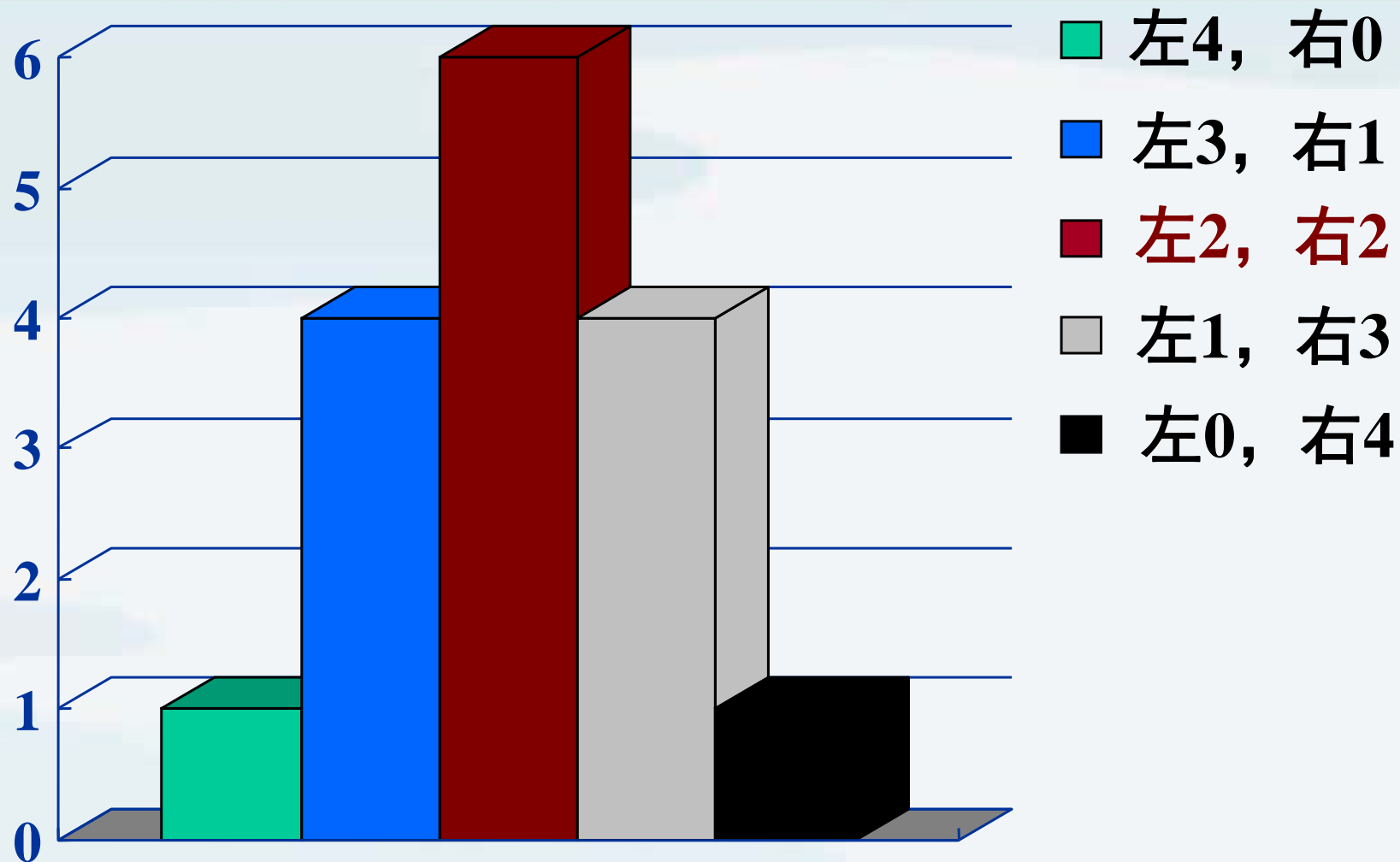
7° 热二律的微观解释

(1) 宏观态与微观态

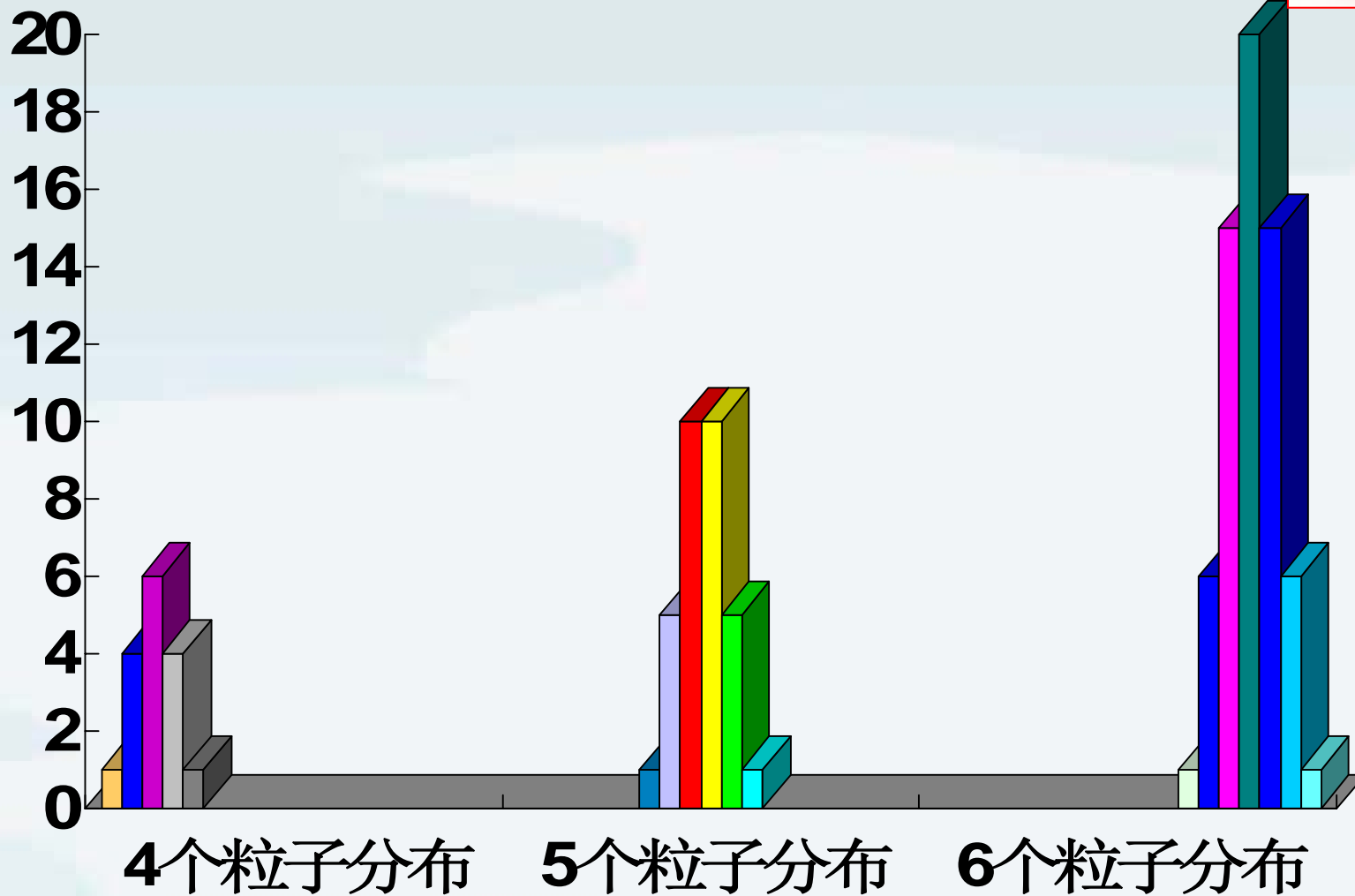
微观状态（位置）	宏观状态	微观态数 w
	左4，右0	1
   	左3，右1	4
     	左2，右2	6
   	左1，右3	4
	左0，右4	1 ²⁵

4个粒子的分布

FangYi



对应的微观状态数 $W = 2^4$



微观状态数 $W = 2^4$

2^5

2^6

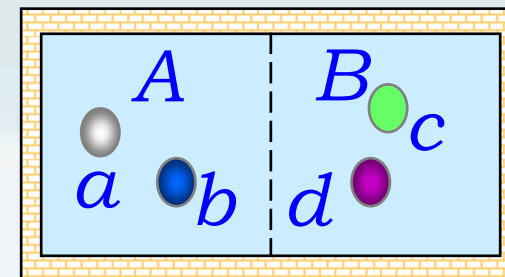
① 微观态与粒子数关系

$$W = 2^N$$

② 微观过程的可逆与宏观过程的不可逆

气体自由膨胀不可逆性的几率解释

4分子在2室分配方式



A	<i>abcd</i>	<i>bcd</i>	<i>cda</i>	<i>dab</i>	<i>abc</i>	<i>cd</i>	<i>da</i>	<i>ab</i>	<i>bc</i>	<i>bd</i>	<i>ac</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>0</i>
B	<i>0</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>ab</i>	<i>bc</i>	<i>cd</i>	<i>da</i>	<i>ac</i>	<i>bd</i>	<i>abc</i>	<i>dab</i>	<i>cda</i>	<i>bcd</i>	<i>abcd</i>

a、**b**、**c**、**d** 四分子全部回到**A**的几率 $1/2^4$

N_0 个分子全部自动收缩到**A**的几率 $1/2^N \xrightarrow{\sim \text{mol}} 0$

单个微观过程总是可逆的!

组成系统的所有微观过程整体（宏观过程）只
要与热相联系，过程总是不可逆的!

(2) 热二律的微观解释

① 自由膨胀不可逆的微观解释

不受外界影响的系统，因力学条件破坏而自发的过程总是由小概率的宏观态向大概率宏观态转变

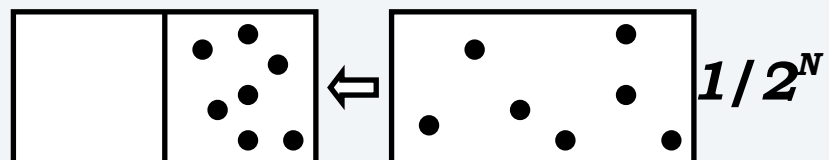
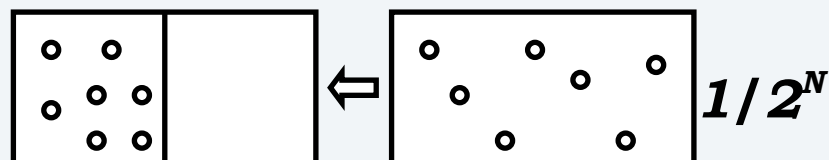
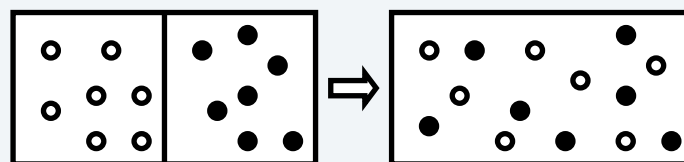
② 扩散不可逆的微观解释

扩散 = 两个自由膨胀的叠加

• 退回左

• 退回右

$$\left. \begin{array}{l} \text{退回左} \\ \text{退回右} \end{array} \right\} \frac{1}{2^N} \cdot \frac{1}{2^N}$$

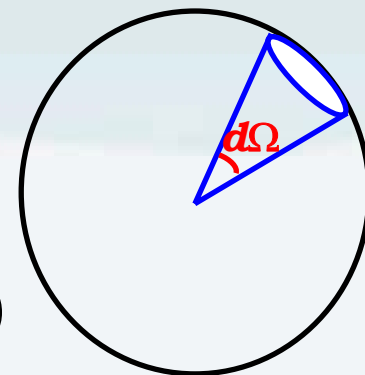


③ 功热转换不可逆的微观解释

摩擦生热的本质：

机械能（定向运动动能）

→ 热能（无规则运动动能及分子间势能）



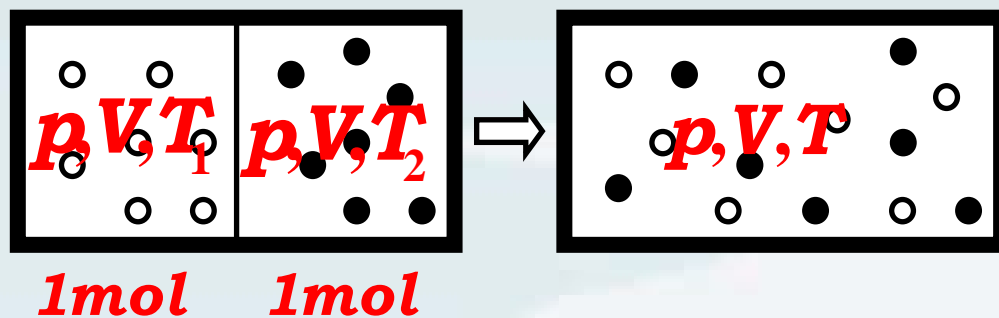
分子在 $d\Omega$ 内运动的概率 $\frac{d\Omega}{4\pi} \ll 1$

N 个分子在 $d\Omega$ 内运动的概率 $\left(\frac{d\Omega}{4\pi}\right)^N$

$\left. \begin{array}{l} \frac{d\Omega}{4\pi} \ll 1 \\ \left(\frac{d\Omega}{4\pi}\right)^N \end{array} \right\} \xrightarrow{1 \text{ mol}} 0$

N 个分子的定向热运动（即机械运动）的可能性 $\rightarrow 0$

④ 热传导不可逆的微观解释



$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + C_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$C_V = iR/2 \Rightarrow \frac{W_2}{W_1} = \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]^{iN/2} \sim \infty$$

结论：无论是力学化学耗散还是热学的过程，宏观状态的不可逆性与该宏观状态出现的热力学概率大小有关

孤立系的自发过程总是从热力学概率小的宏观状态向热力学概率大的宏观状态转变。

作业：5.3.1 5.3.3 5.3.5 5.3.6 5.3.13

自发过程实质：小几率态→大几率态的过程

[示例] 能量从高温热源向低温传递的几率要比反向传递的几率大得多；

粒子从高密度向低密度扩散的几率要比反向传递的几率大得多；

宏观物体有规则机械运动(做功)转变为分子无规则热运动的几率要比反向转变的几率大得多！