

第七章

热力学基础



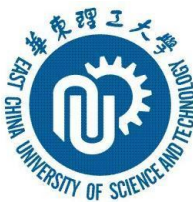
开尔文



卡诺



克劳修斯



热是人类最早发现的一种自然力，是地球上一切生命的源泉。

——恩格斯

热力学——研究热现象的宏观理论

从能量观点出发,以观察和实验事实为依据,分析研究物态变化过程中有关热、功转化的**关系**和**条件**。

阐述热、功转化的**关系**的是**热力学第一定律**

阐述热、功转化的**条件**的是**热力学第二定律**

● 关于热力学的一些基本概念

* 热力学系统（热力学研究对象，简称系统）

开放系统：与外界既有能量传递，又有质量传递的系统。

孤立系统：与外界既没能量传递，又没质量传递的系统。

封闭系统：与外界只有能量传递，没有质量传递的系统。

（a）一般系统：与外界既有功又有热量的传递

（b）透热系统：与外界没有功的交换但有热量的传递

（c）绝热系统：与外界没有热量的传递但有功的交换

*热力学过程：热力学系统状态随时间变化的过程

7-1 准静态过程

一、内能 功和热量

理想气体内能
$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

内能是状态量。

系统内能改变的两种方式

1、做功可以改变系统的状态

摩擦升温（机械功）、电加热（电功）

功是过程量

2、热量传递可以改变系统的内能

热量是过程量

二、准静态过程

当热力学系统在外界影响下，从一个状态到另一个状态的变化过程，称为热力学过程，简称过程。

热力学过程 { 准静态过程
非静态过程

准静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态，如果过程中所有中间态都可以近似地看作平衡态的过程。

非静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态，过程中所有中间态为非平衡态的过程。

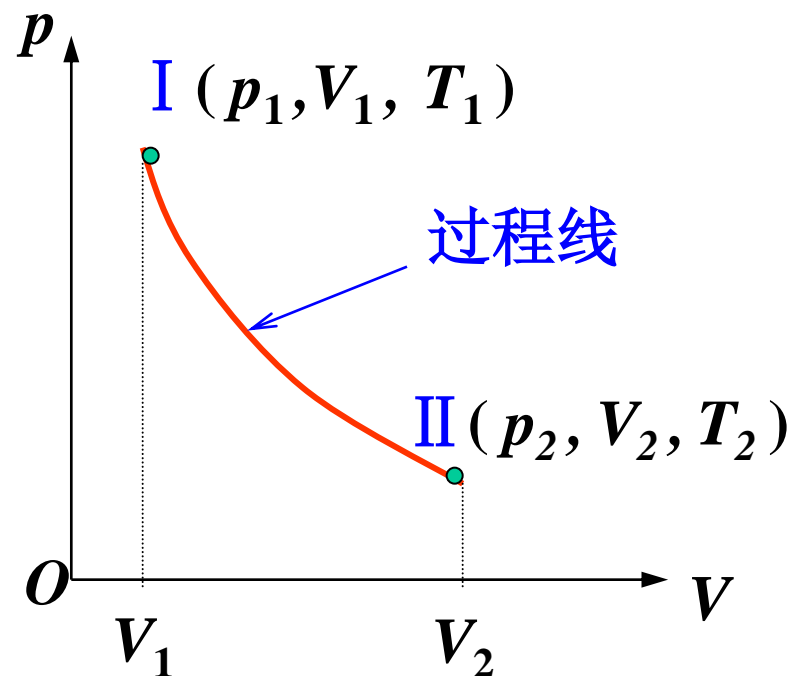
弛豫时间:

从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间。

对于实际过程，若系统状态发生变化的特征时间远远大于弛豫时间，则可近似看作准静态过程。

$p-V$ 图上，一点代表一个平衡态，一条连续曲线代表一个准静态过程。

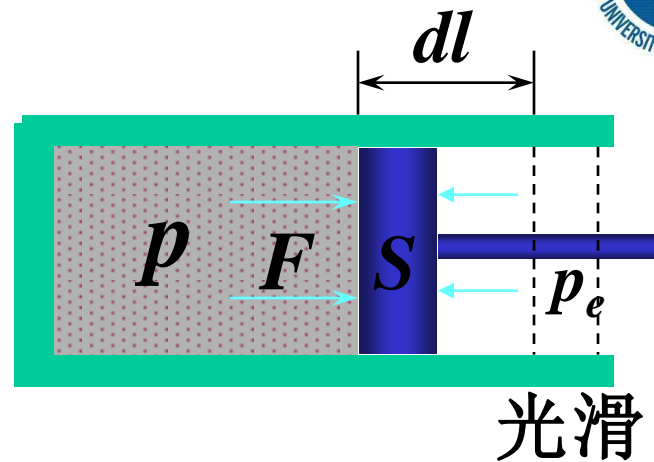
这条曲线的方程称为过程方程，准静态过程是一种理想的极限。



三、准静态过程的功

1、体积功的计算

当活塞移动微小位移 dl 时，
系统对外界所作的元功为：



$$dA = Fdl = pSdl = pdV$$

系统体积由 V_1 变为 V_2 ，系统对外界作总功为：

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

外界对系统做功

准静态过程 $p_e = p$

$$-dA = -p_e Sdl = -p_e dV$$

$$-dA = -pdV$$

$$-A = \int -dA = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

$$-A = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

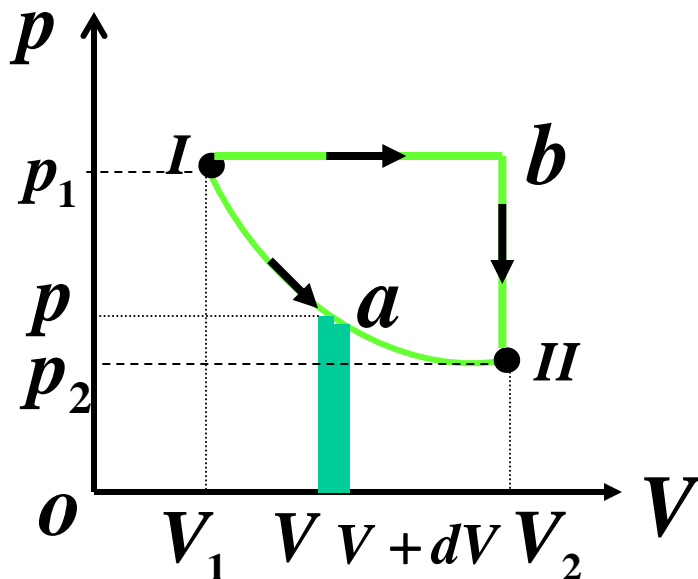
$dV > 0, dA > 0$, 系统对外作正功;

$dV < 0, dA < 0$, 系统对外作负功;

$dV = 0, dA = 0$, 系统不作功。

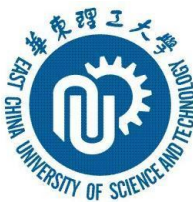
2、体积功的图示

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



由积分意义可知，功的大小等于 p — V 图上过程曲线 $p(V)$ 下的面积。

比较 a , b 过程可知，功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态，功与过程的路径有关。 — 功是过程量



7-2 热力学第一定律

一、热力学第一定律

某一过程，系统从外界吸热 Q ，对外界做功 A ，系统内能从初始态 E_1 变为 E_2 ，则由能量守恒：

$$Q + (-A) = \Delta E$$

$$Q = \Delta E + A$$

（热力学第一定律的普遍形式）

规定

$Q > 0$ ，系统吸收热量； $Q < 0$ ，系统放出热量；
 $A > 0$ ，系统对外作正功； $A < 0$ ，系统对外作负功；
 $\Delta E > 0$ ，系统内能增加， $\Delta E < 0$ ，系统内能减少。

对无限小过程

$$dQ = dE + dA$$

对于准静态过程，如果系统对外作功是通过体积的变化来实现的，则

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad dQ = dE + p dV$$

热力学第一定律另一表述：

制造第一类永动机(能对外不断自动作功而不需要消耗任何燃料、也不需要提供其他能量的机器)是不可能的。

二、热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

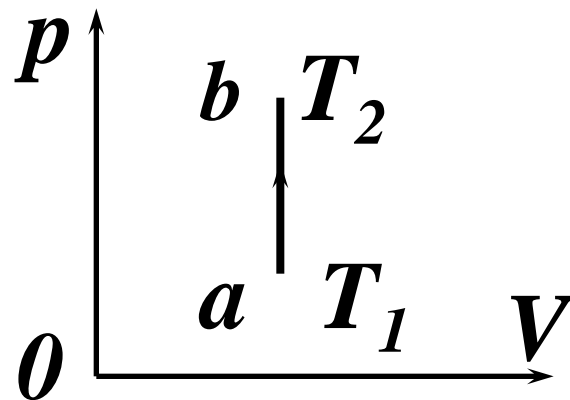
$$dQ = dE + pdV$$

1. 等体过程

$$V = \text{恒量}, dV = 0, dA = pdV = 0,$$

$$\therefore (dQ)_V = dE = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} R dT$$

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$



$$E = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} RT$$

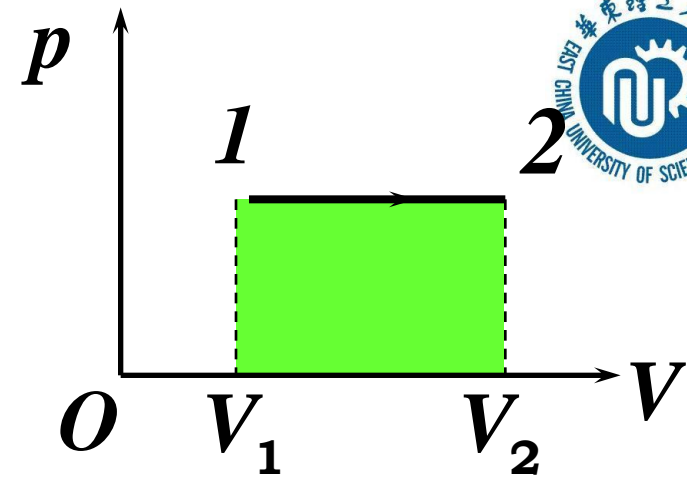
等体过程中，外界传给气体的热量全部用来增加气体的内能，系统对外不作功。

$$dQ = dE + pdV$$

2. 等压过程 $p=\text{恒量}$

$$\begin{aligned} A_p &= \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) \\ &= \frac{M}{M_{mol}} R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta E + p(V_2 - V_1) \\ &= \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \frac{M}{M_{mol}} R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$



$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

等压过程中系统吸收的热量一部分用来增加系统的内能，一部分用来对外做功。

$$dQ = dE + pdV$$

3. 等温过程

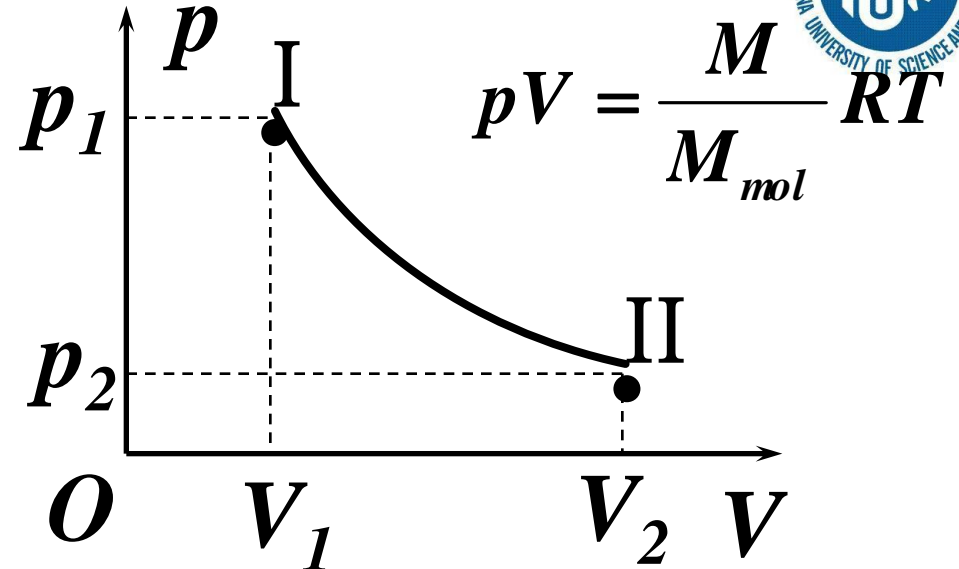
$$T = \text{恒量}, dT = 0, dE = 0$$

$$(dQ)_T = (dA)_T$$

$$A_T = \int pdV$$

$$= \frac{M}{M_{mol}} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_T = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



等温过程中系统吸收的热量全部转化为对外做功，系统内能保持不变。

7-3 气体的摩尔热容

一、热容与摩尔热容

热容： 系统在某一无限小过程中吸收热量 dQ 与温度变化 dT 的比值称为系统在该过程的热容 (C)

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{表示升高} 1K \text{ 所吸收的热量 } J \cdot K^{-1}$$

单位质量的热容叫比热容。 $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

$$C = MC_{\text{比}}$$

摩尔热容： $1mol$ 物质的热容 (C_{mol}) $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$C = \frac{M}{M_{mol}} C_{mol}$$

二、理想气体的摩尔热容

1、理想气体的定体摩尔热容

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \quad \text{理想气体} \quad dE = \frac{i}{2} R dT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R \quad \text{单原子理想气体} \quad C_V = \frac{3}{2} R$$

$$\text{双原子理想气体} \quad C_V = \frac{5}{2} R$$

$$\text{多原子理想气体} \quad C_V = 3R$$

$$\text{理想气体的内能另一表述} \quad E = \frac{M}{M_{mol}} C_V T$$

2、理想气体的定压摩尔热容

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad \begin{aligned} dE &= C_V dT \\ p dV &= R dT \end{aligned}$$

$$C_p = C_V + R \quad \text{迈耶公式}$$

在等压过程，温度升高1度时， 1mol 理想气体多吸收 8.31J 的热量，用来转换为膨胀时对外做功。

3、比热容比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad \text{绝热系数}$$

$$\text{理想气体} \quad C_p = C_V + R \quad C_V = \frac{i}{2} R \quad \gamma = \frac{i+2}{i}$$

7-4 绝热过程 多方过程

一、绝热过程 系统不与外界交换热量的过程。

$$dQ = dE + pdV \quad dQ = 0, \quad pdV = -dE$$

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\frac{M}{M_{mol}} C_V (T_2 - T_1)$$

绝热过程中系统对外做功全部是以系统内能减少为代价的。

绝热方程

$$pV^\gamma = \text{恒量}$$

$$V^{\gamma-1}T = \text{恒量}$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

气体绝热自由膨胀

$$Q=0, \quad A=0, \quad \Delta E=0$$



绝热线与等温线比较

等温 $pV = C$

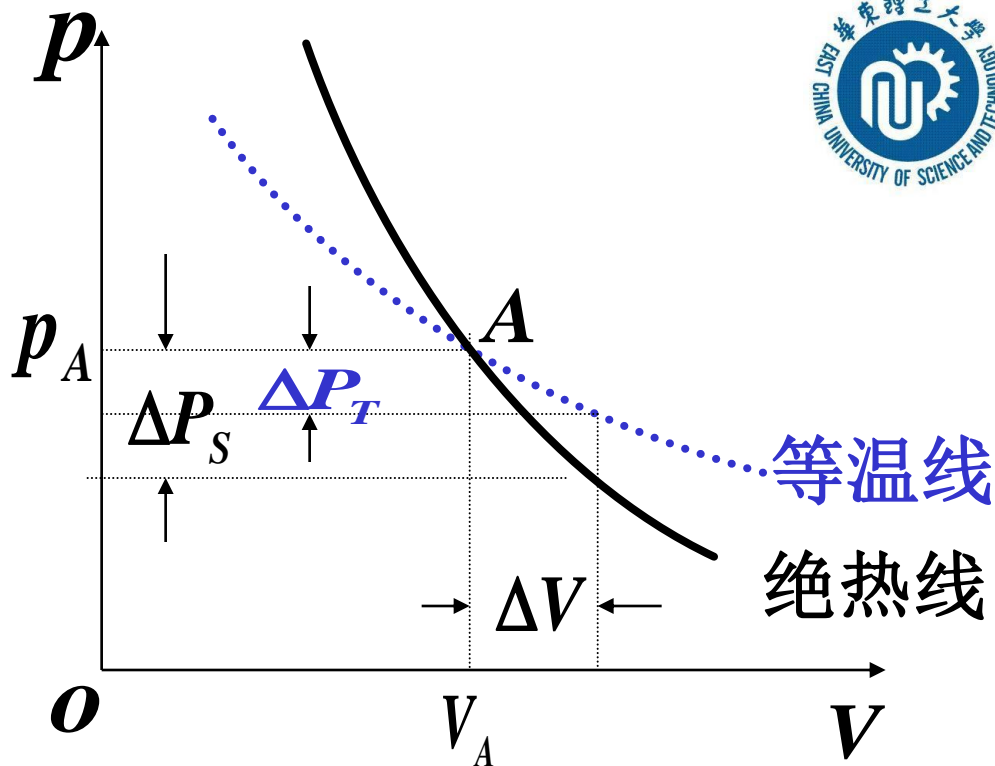
$$\Rightarrow pdV + Vdp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

绝热 $pV^\gamma = C$

$$\Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1} + V^\gamma dp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$



$$\left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_S \right|_A > \left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_T \right|_A$$

绝热线比等温线更陡。

膨胀相同的体积绝热比等温压强下降得快

二、绝热方程的推导

$$dQ = 0$$

$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

$$pdV = -\frac{M}{M_{mol}} C_V dT$$

$$pdV + Vdp = \frac{M}{M_{mol}} R dT$$

联立消去 dT $(C_V + R)pdV = -C_V Vdp$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad pV^\gamma = \text{恒量}$$

泊松方程
(绝热方程)

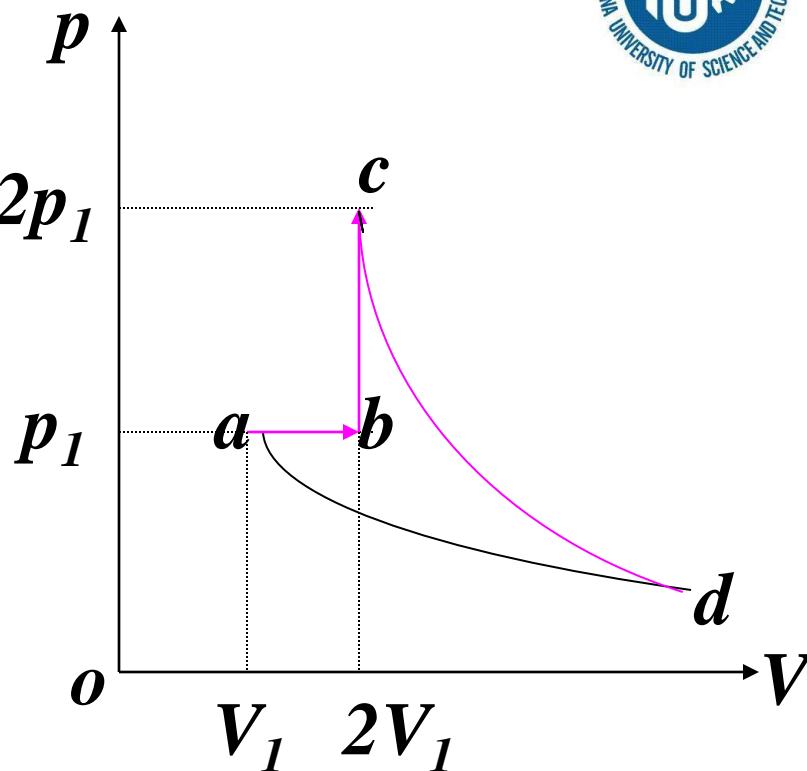
$$pV^\gamma = C$$

另外两个泊松方程

$$V^{\gamma-1}T = \text{恒量}$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

例: 1mol 单原子理想气体, 由状态 $a(p_1, V_1)$ 先等压加热至体积增大一倍, 再等容加热至压力增大一倍, $2p_1$, 最后再经绝热膨胀, 使其温度降至初始温度。如图, 试求: (1) 状态 d 的体积 V_d ; (2) 整个过程对外所作的功; (3) 整个过程吸收的热量。



解: (1) 根据题意 $T_a = T_d$

又根据物态方程 $pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$

$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

再根据绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{1.67-1}} \cdot 2V_1 = 15.8V_1$$

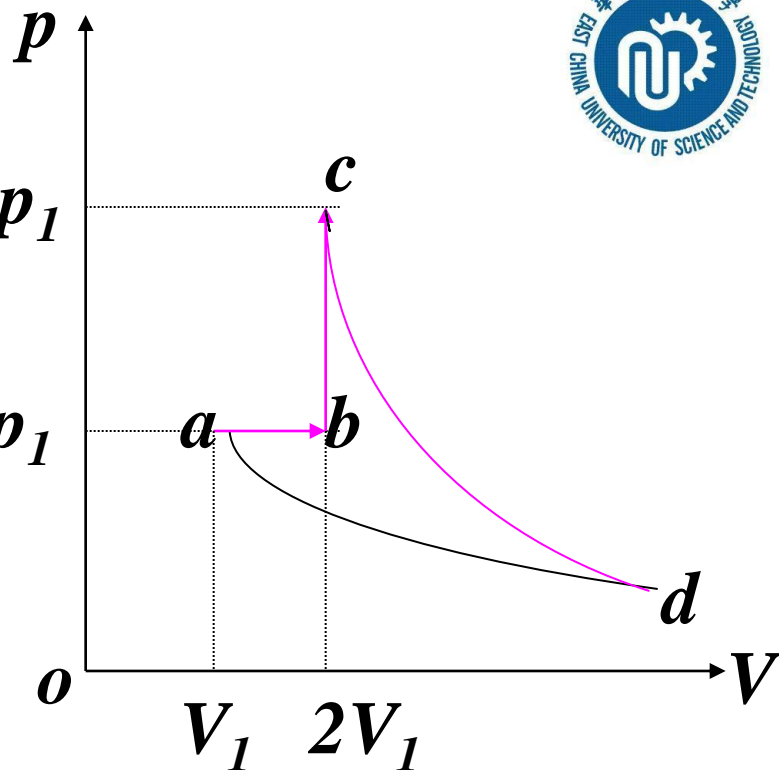
(2) 先求各分过程的功

$$A_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1 V_1$$

$$A_{bc} = 0$$

$$A_{cd} = -\Delta E_{cd} = C_V(T_c - T_d) = \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1 V_1$$

$$A = A_{ab} + A_{bc} + A_{cd} = \frac{11}{2}p_1 V_1$$



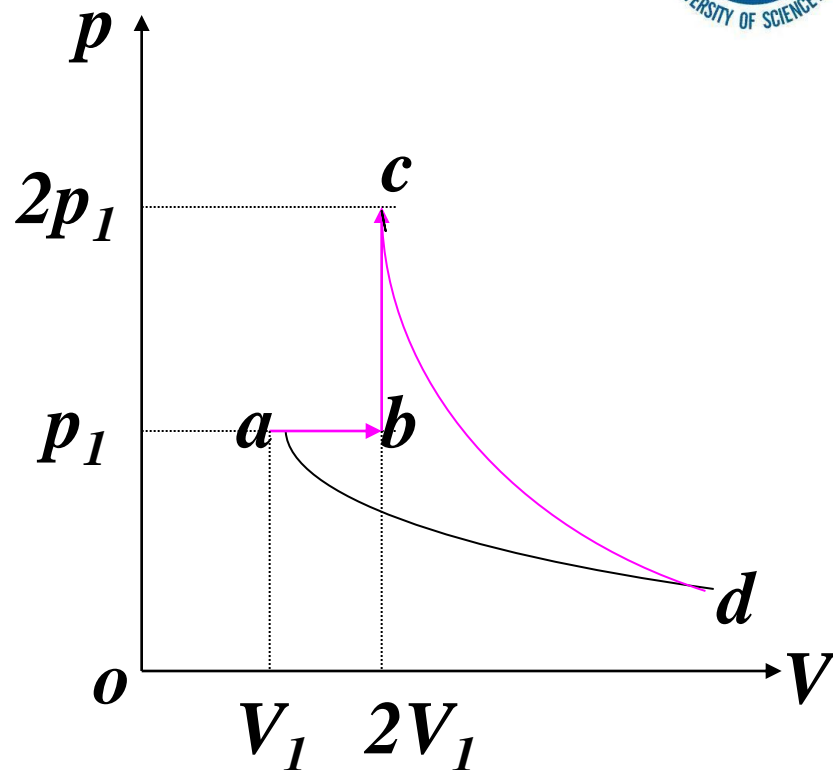
(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

方法一：根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= C_P (T_b - T_a) = \frac{5}{2} R (T_b - T_a) \\ &= \frac{5}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \end{aligned}$$

$$Q_{bc} = C_V (T_c - T_b) = \frac{3}{2} R (T_c - T_b) = \frac{3}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = 3 p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0$$

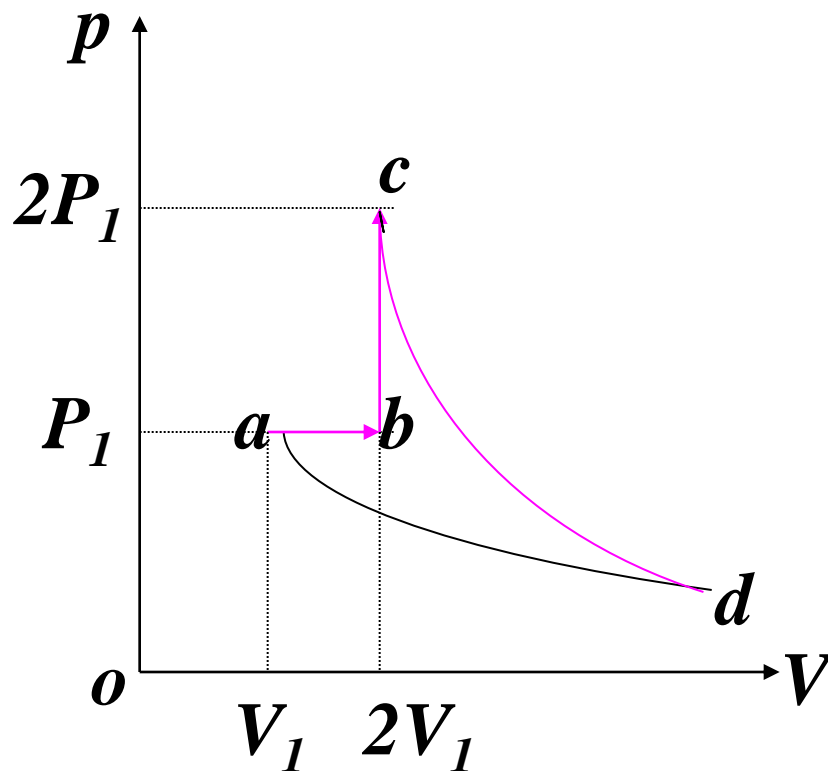


方法二：对 $abcd$ 整个过程应用热力学第一定律：

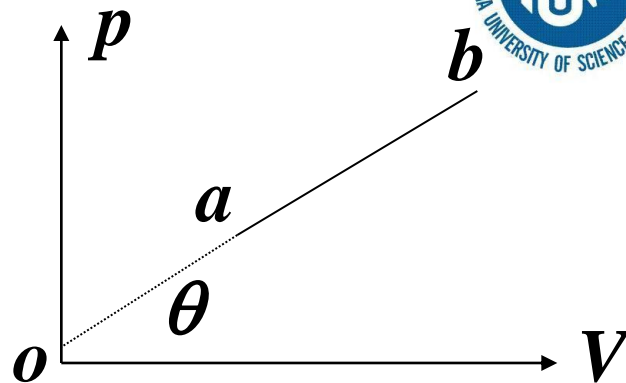
$$Q_{abcd} = A_{abcd} + \Delta E_{cd}$$

由于 $T_a = T_b$ 故 $\Delta E_{ad} = 0$

$$\text{则 } Q_{abcd} = A_{abcd} = \frac{11}{2} p_1 V_1$$



例:某理想气体的 p - V 关系如图所示, 由初态 a 经准静态过程直线 ab 变到终态 b 。已知该理想气体的定体摩尔热容 $C_V=3R$, 求该理想气体在 ab 过程中的摩尔热容。



解: ab 过程方程为 $\frac{p}{V} = \tan \theta$ (恒量)

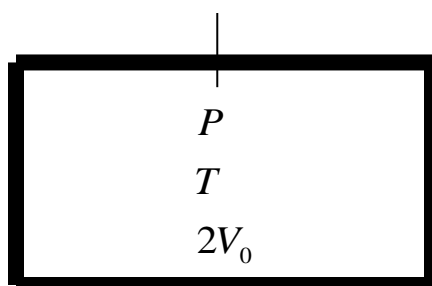
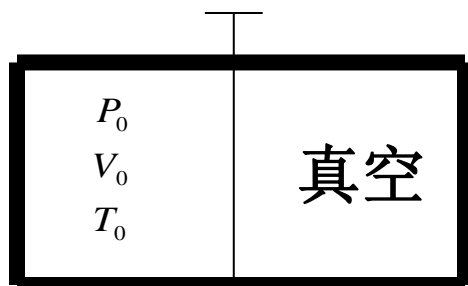
设该过程的摩尔热容为 C_m

$$C_m dT = C_V dT + p dV \quad pV = RT$$

$$\tan \theta V^2 = RT \quad 2p dV = R dT$$

$$C_m dT = C_V dT + \frac{R}{2} dT \quad C_m = C_V + \frac{R}{2} = \frac{7}{2} R$$

三、非静态绝热过程——绝热自由膨胀



$$V_0^{\gamma-1} T_0 = (2V_0)^{\gamma-1} T \rightarrow T$$

$$P_0 V_0^{\gamma} = P (2V_0)^{\gamma} \rightarrow P$$

∴ 绝热过程

$$\therefore (E - E_0) + A = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E = E_0 \\ (T = T_0) \end{array} \right.$$

而 $A=0$

始末两态满足
状态方程

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P (2V_0)}{T} \rightarrow P = \frac{1}{2} P_0$$

四、多方过程

*过程方程 $p V^n = C$ $n \longrightarrow$ 多方指数

$n = 1$ ——— 等温过程

$n = \gamma$ ——— 绝热过程

$n = 0$ ——— 等压过程

$n = \infty$ ——— 等容过程

$$PV^n = C \Rightarrow P^{\frac{1}{n}} V = C' \xrightarrow[n = \infty]{\frac{1}{P^n} = 1} V = C'$$

*多方过程的功

$$\left. \begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ PV^n &= P_1 V_1^n \end{aligned} \right\} A = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = P_1 V_1^n \left[\frac{1}{1-n} V_2^{1-n} - \frac{1}{1-n} V_1^{1-n} \right]$$

$$\text{利用: } P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \quad = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1}$$

*摩尔热容

$$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} = -\frac{1}{n-1} \left[\frac{m}{M} R (T_2 - T_1) \right]$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q = A + \Delta E = \frac{m}{M} \left[C_V - \frac{R}{n-1} \right] (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_{mol} \Delta T$$

$$\begin{aligned} C_{mol} &= C_V - \frac{R}{n-1} = \frac{nC_V - C_V - R}{n-1} = \frac{nC_V - C_P}{n-1} \\ &= \frac{nC_V - \gamma C_V}{n-1} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V \end{aligned}$$

等压过程: $n=0, C_{mol} = \gamma C_V = C_P$ 等容过程: $n=\infty, C_{mol} = C_V$

等温过程: $n=1, C_{mol} = \infty$

绝热过程: $n=\gamma, C_{mol} = 0$



$$\text{又} \because C_{mol} = \frac{dQ}{dT} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

\therefore 当 $1 < n < \gamma$ 时, $C_{mol} < 0$ $\left\{ \begin{array}{ll} T \uparrow & Q < 0 \quad \text{放热} \\ T \downarrow & Q > 0 \quad \text{吸热} \end{array} \right.$

当 $n > \gamma$ 或 $n < 1$ 时 $C_{mol} > 0$ $\left\{ \begin{array}{ll} T \uparrow & Q > 0 \quad \text{吸热} \\ T \downarrow & Q < 0 \quad \text{放热} \end{array} \right.$

[例] 设氩气沿某多方过程准静态地膨胀, 从初态

(P_0, V_0) 变为末态 $(\frac{P_0}{8}, 4V_0)$.

求: (1) 此过程的多方指数, (2) 气体对外做功。

解: (1) $P_0 V_0^n = P_1 V_1^n = \frac{P_0}{8} (4V_0)^n \longrightarrow n=1.5$

(2) $A = \frac{P_0 V_0 - P_1 V_1}{n-1} \longrightarrow A = P_0 V_0$



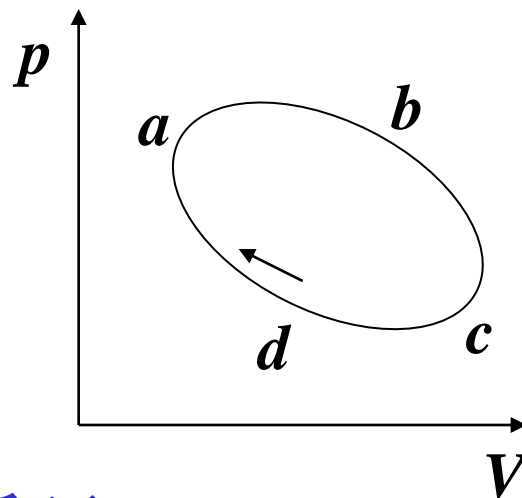
7-5 循环过程 卡诺循环

物质系统经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程，简称循环。

循环工作的物质称为工作物质，简称工质。

循环过程的特点： $\Delta E = 0$

若循环的每一阶段都是准静态过程，则此循环可用 p - V 图上的一条闭合曲线表示。



沿顺时针方向进行的循环称为正循环。

沿反时针方向进行的循环称为逆循环。

正循环

工质在整个循环过程中对外作的净功等于曲线所包围的面积。

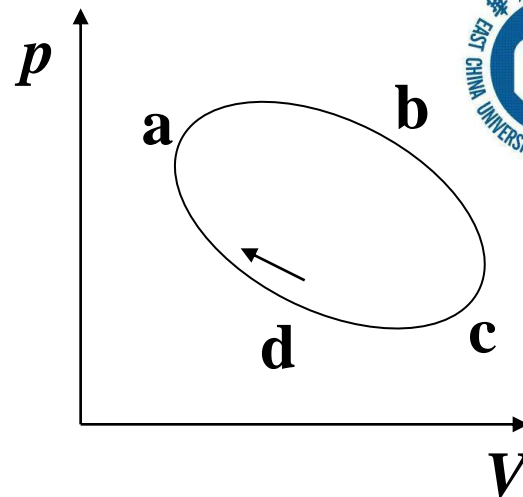
整个循环过程

工质从外界吸收热量的总和为 Q_1

放给外界的热量总和为 Q_2

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 \quad Q_{\text{净}} = A_{\text{净}} > 0$$

正循环过程是将吸收的热量中的一部分 $A_{\text{净}}$ 转化为有用功，另一部分 Q_2 放回给外界



一、热机 热机的效率

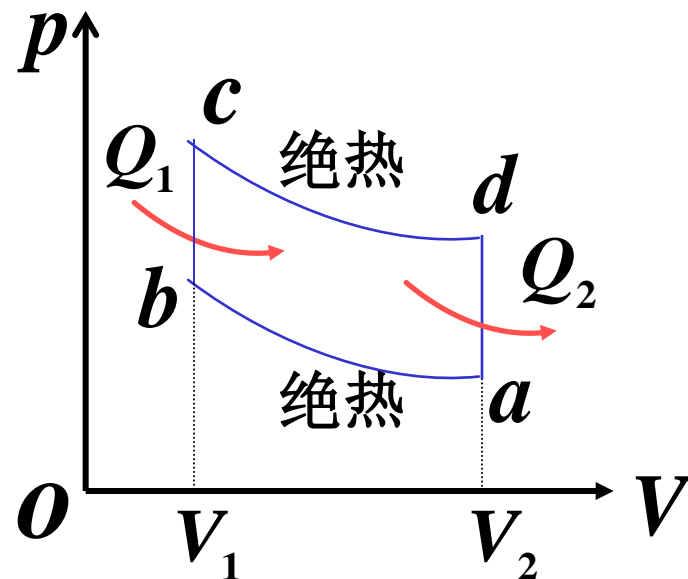
热机:通过工质使热量不断转换为功的机器。

热机效率

$$\eta = \frac{\text{输出功}}{\text{吸收的热量}} = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

奥托循环

工质为燃料与空气的混合物，利用燃料的燃烧热产生巨大压力而作功。



二、致冷系数

工质对外作负功 $A_{\text{净}} < 0$

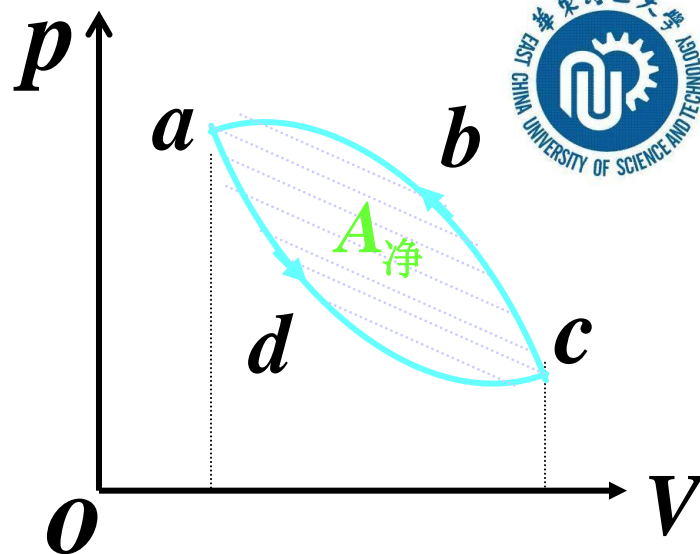
整个循环过程

工质从外界吸收热量的总和为 Q_2

放给外界的热量总和为 Q_1

$$Q_{\text{净}} = Q_2 - Q_1 = A_{\text{净}} \quad Q_1 = Q_2 + (-A_{\text{净}})$$

工质把从低温热源吸收的热量和外界对它所作的功以热量的形式传给高温热源。

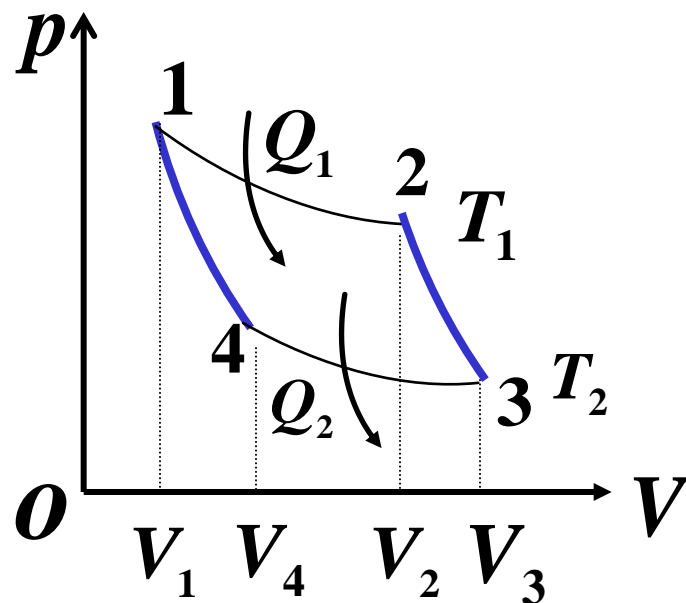
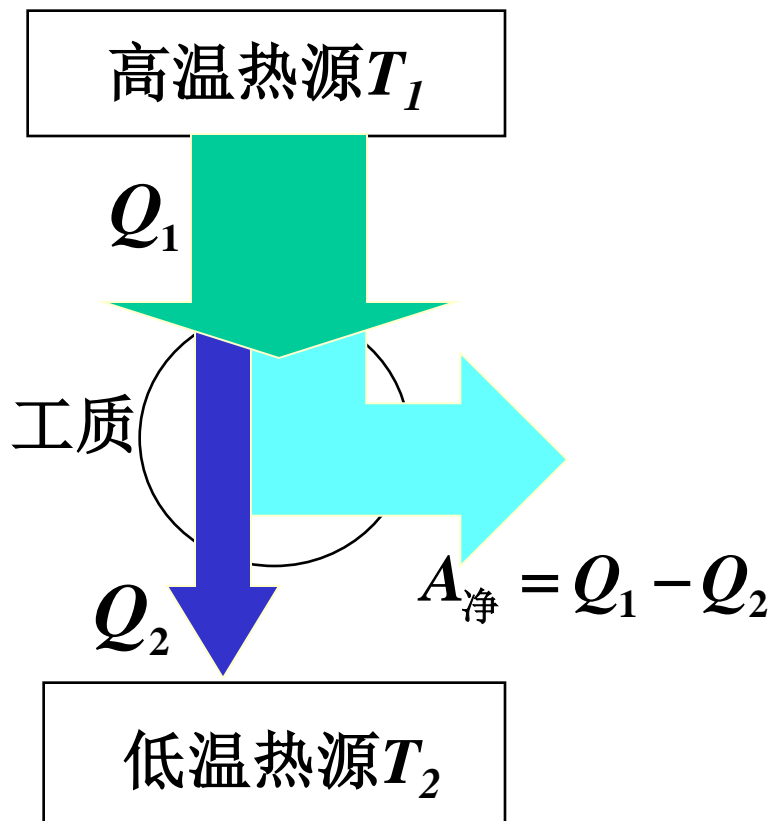


致冷系数 $\omega = \frac{\text{从低温处吸收的热量}}{\text{外界对工质做净功大小}} = \frac{Q_2}{A_{\text{净}}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

电冰箱

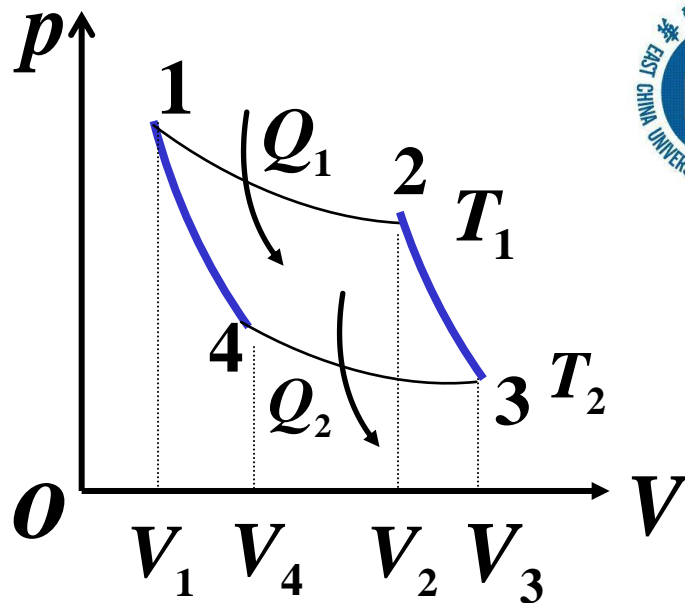
三、卡诺循环

由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程所组成的循环称之为卡诺循环。



1→2: 与温度为 T_1 的高温热源接触, T_1 不变, 体积由 V_1 膨胀到 V_2 , 从热源吸收热量为:

$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



2→3: 绝热膨胀, 体积由 V_2 变到 V_3 , 吸热为零。

3→4: 与温度为 T_2 的低温热源接触, T_2 不变, 体积由 V_3 压缩到 V_4 , 从热源放热为:

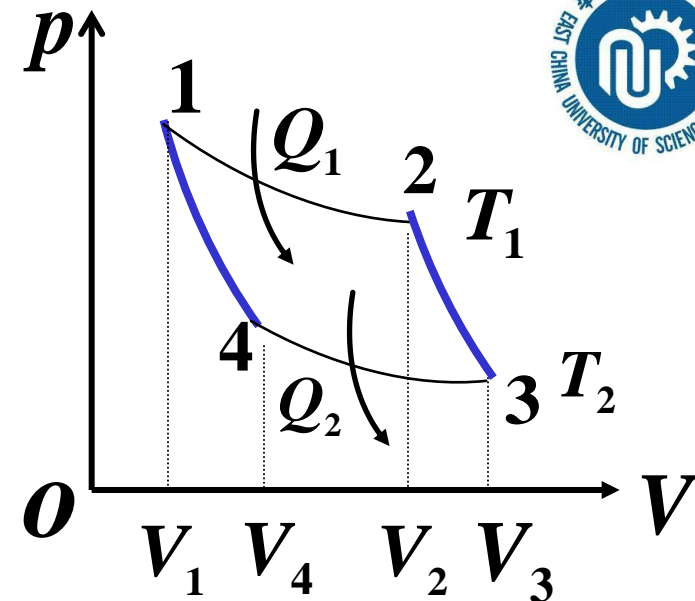
$$Q_2 = \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1: 绝热压缩, 体积由 V_4 变到 V_1 , 吸热为零。

$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$



对绝热线23和41:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

$$\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

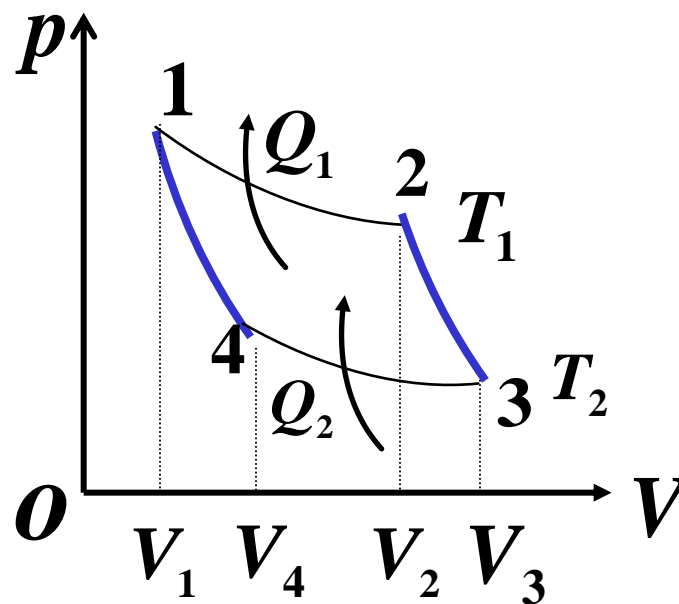
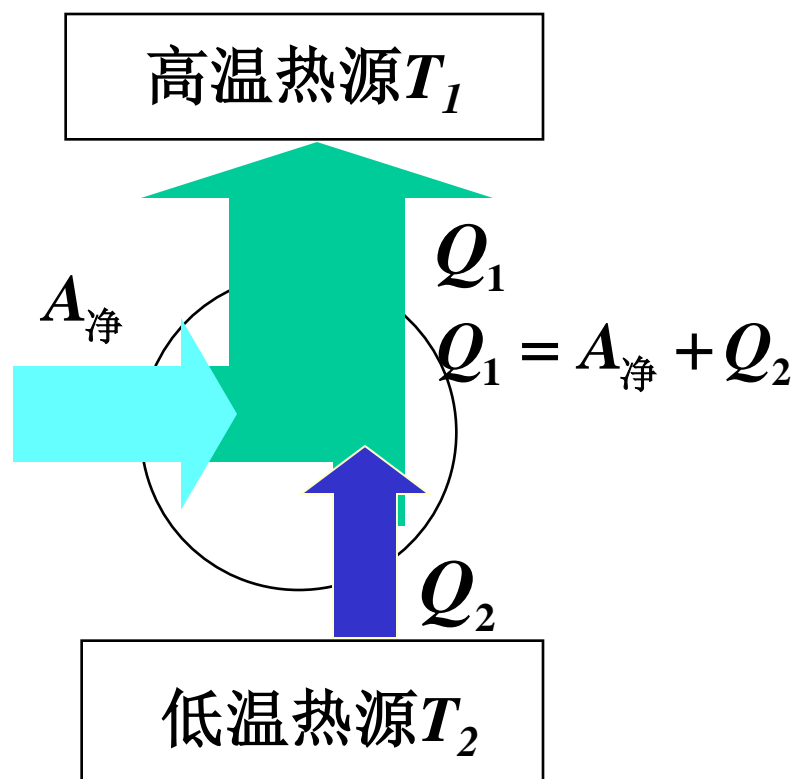
$$\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

说明：

- (1) 完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温
和低温热源
- (2) 卡诺循环的效率只与两个热源温度有关
- (3) 卡诺循环效率总小于1
- (4) 在相同高温热源和低温热源之间的工作的
一切热机中，卡诺循环的效率最高。

逆向卡诺循环反映了制冷机的工作原理，其能流图如图所示。

工质把从低温热源吸收的热量 Q_2 和外界对它所作的功 A 以热量的形式传给高温热源 Q_1 。



$$Q_2 = \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

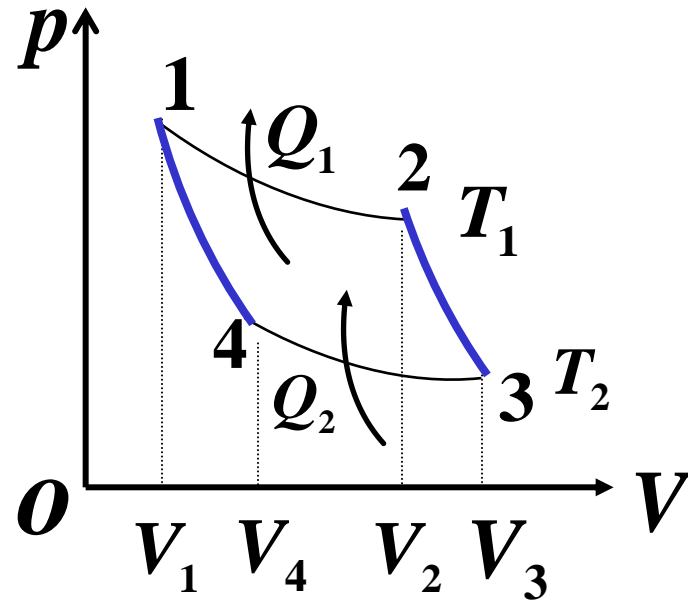
$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

致冷系数

$$\omega_{\text{卡诺}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$\omega_{\text{卡诺}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

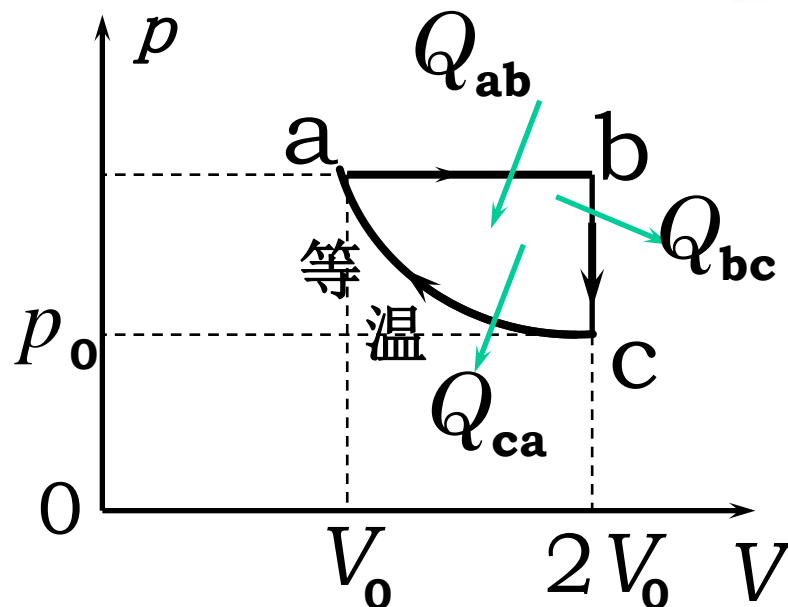


例 1mol 氧气作如图所示的循环. 求循环效率.

解: $Q_{ab} = \frac{m}{M} C_p (T_b - T_a)$

$$Q_{bc} = \frac{m}{M} C_v (T_c - T_b)$$

$$Q_{ca} = \frac{m}{M} RT_c \ln \frac{V_0}{2V_0}$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{m}{M} C_v (T_b - T_c) + \frac{m}{M} RT_c \ln 2}{\frac{m}{M} C_p (T_b - T_a)}$$

$$= 1 - \frac{C_v (2T_c - T_c) + RT_c \ln 2}{C_p (2T_c - T_c)} = \frac{2 - 2 \ln 2}{i + 2} = 18.7\%$$

7-6 热力学第二定律

一、开尔文表述

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad Q_2 \rightarrow 0 \quad \eta \rightarrow 100\%$$

不可能制成一种循环动作的热机，它只从单一热源吸取热量，并使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

另一表述：

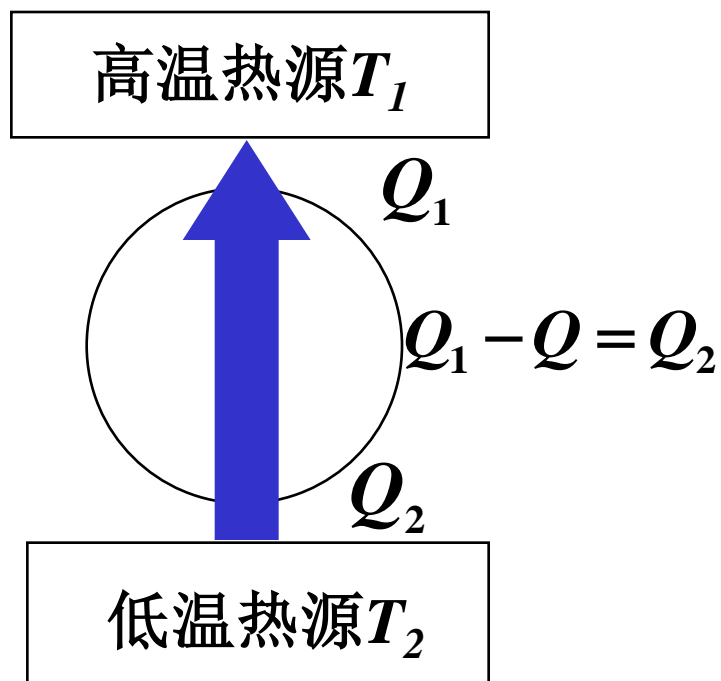
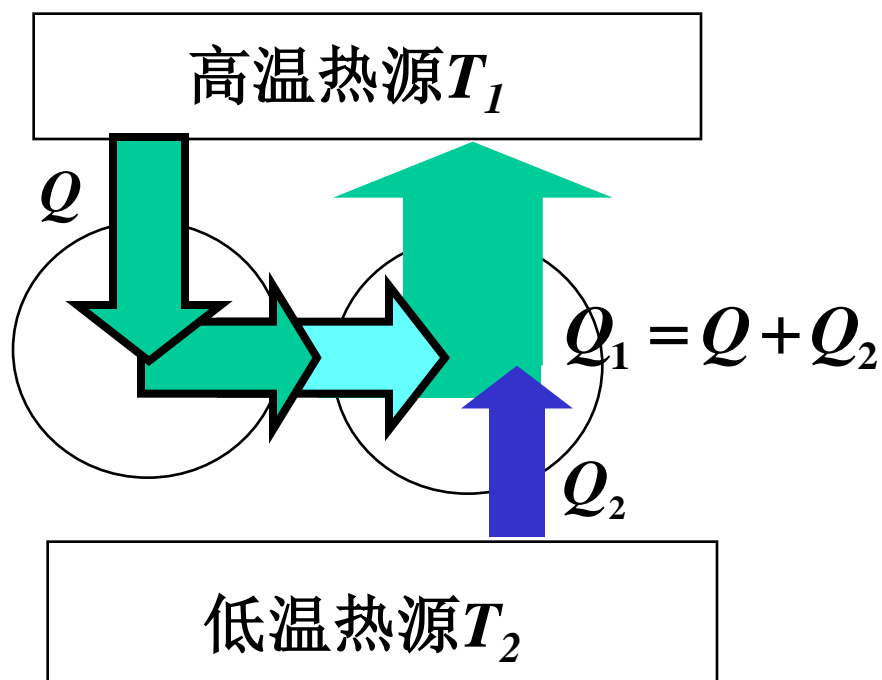
第二类永动机（从单一热源吸热并全部变为功的热机）是不可能实现的。

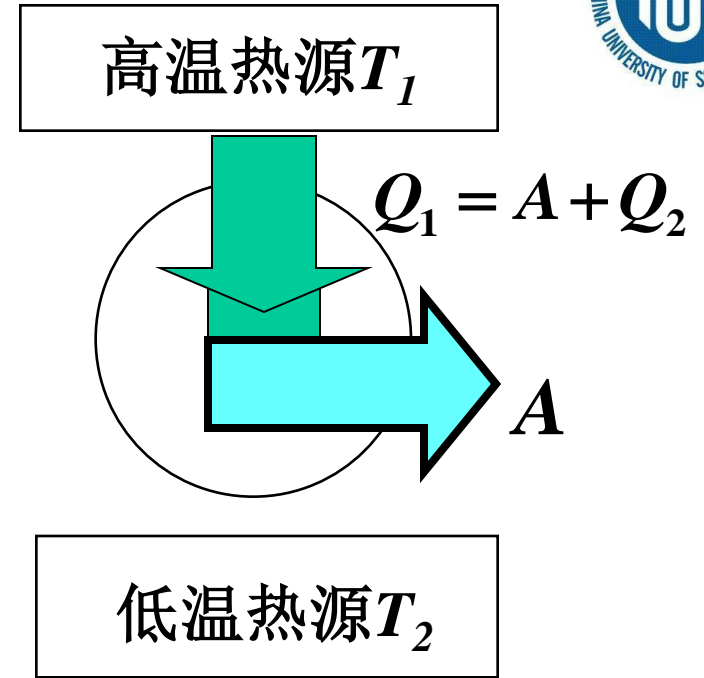
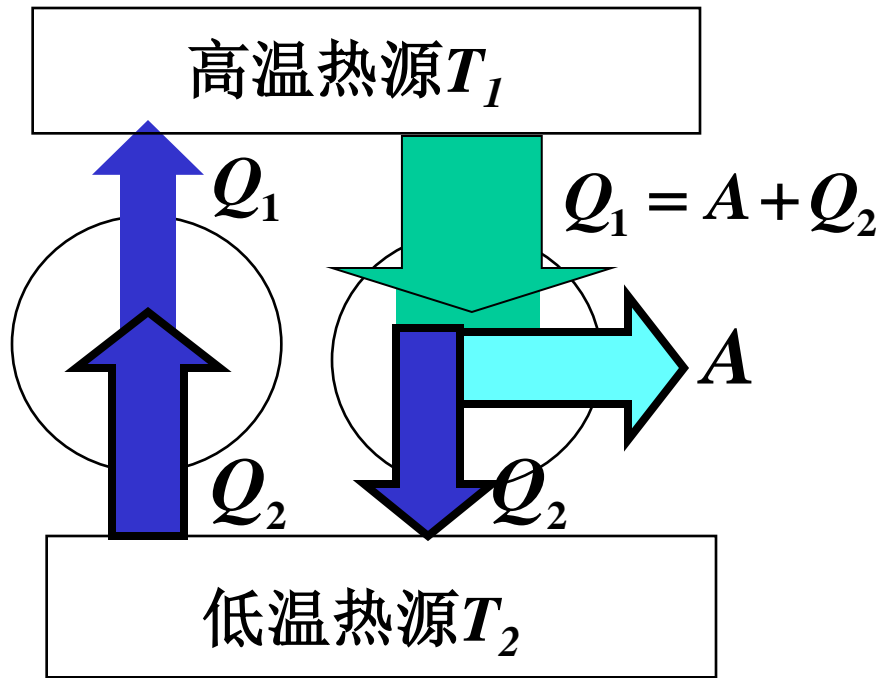
二、克劳修斯表述

$$\omega = \frac{Q_2}{|A_{\text{净}}|} \quad A_{\text{净}} \rightarrow 0 \quad \omega \rightarrow \infty$$

热量不可能自动地从低温物体传到高温物体。

两种表述的一致性





三、自然过程的方向性

对于孤立系统，从非平衡态向平衡态过渡是自动进行的，这样的过程叫自然过程。

具有确定的方向性。

(1) 功变热是自动地进行的。

功热转换的过程是有方向性的。

(2) 热量是自动地从高温物体传到低温物体。

热传递过程是有方向性的。

(3) 气体自动地向真空膨胀。

气体自由膨胀过程是有方向性的。

7-7 可逆过程和不可逆过程 卡诺定理

一、可逆过程和不可逆过程

可逆过程：在系统状态变化过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而不引起其他变化。

不可逆过程：在不引起其他变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽然重复但必然会引起其他变化。

注意：不可逆过程不是不能逆向进行，而是说当过程逆向进行时，逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消除。

一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的。

二、卡诺定理

1. 工作于高温热源 T_1 及低温热源 T_2 之间的一切可逆机的效率都相等，即

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2. 工作于高温热源 T_1 及低温热源 T_2 之间的一切不可逆机（实际热机）有：

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

7-8 熵和熵增加原理

一、克劳修斯等式与不等式

能分别描述可逆循环和不可逆循环特征的表达式。

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

“=” 对应可逆卡诺机

“<” 对应不可逆机

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

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad Q_1, Q_2 \text{ 为正}$$

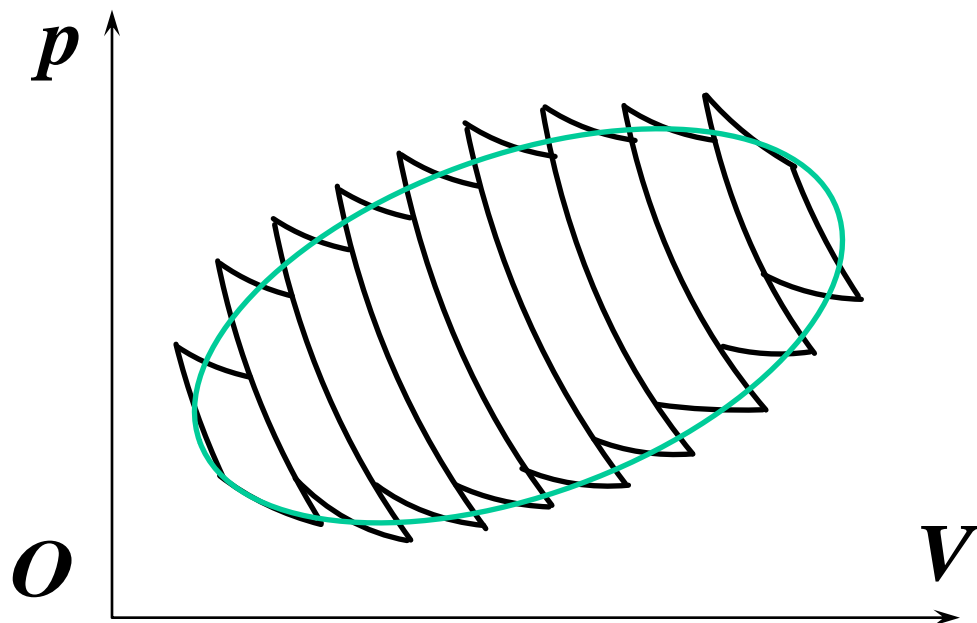
采用第一定律对热量正负的规定

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \frac{Q}{T} \text{ — 热温比 (热温商)}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

系统热温比的综合总是小于或等于零。

任意循环过程可看成一系列微小卡诺循环组成



$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

克劳修斯等式与不等式

二、克劳修斯熵

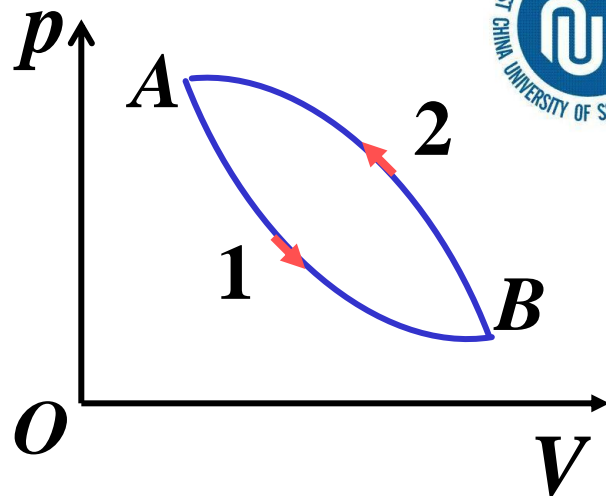
$$\oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{A1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} + \int_{B2}^A \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = 0$$

$$\int_{A1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} - \int_{A2}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = 0$$

$$\int_{A1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = \int_{A2}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

热温比的积分只取决于初、末状态，与过程无关



引入新的态函数—**克劳修斯熵**，用**S**表示

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

微小过程 $dS = \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$

说明

- 1、熵是热力学系统的态函数
- 2、某一状态的熵值只有相对意义
- 3、系统熵变只取决于始态和末态
- 4、熵值具有可加性

三、熵增加原理

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；

孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

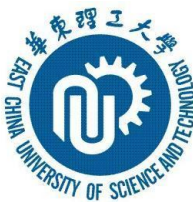
注意：

熵增加是指孤立系统的所有物体的熵之和的增加

孤立系统内个别物体，熵也可能减少。

熵增是能量退化的量度。

自然界的一切过程中能量在不断地退化，即正在不断地变成不能用来做功的无用能，这是熵增的必然结果。——**能量退化原理**



7-9 热力学第二定律的统计意义

一、热力学第二定律的微观意义

系统的热力学过程就是大量分子无序运动状态的变化

功变热过程、热传递过程、气体自由膨胀过程

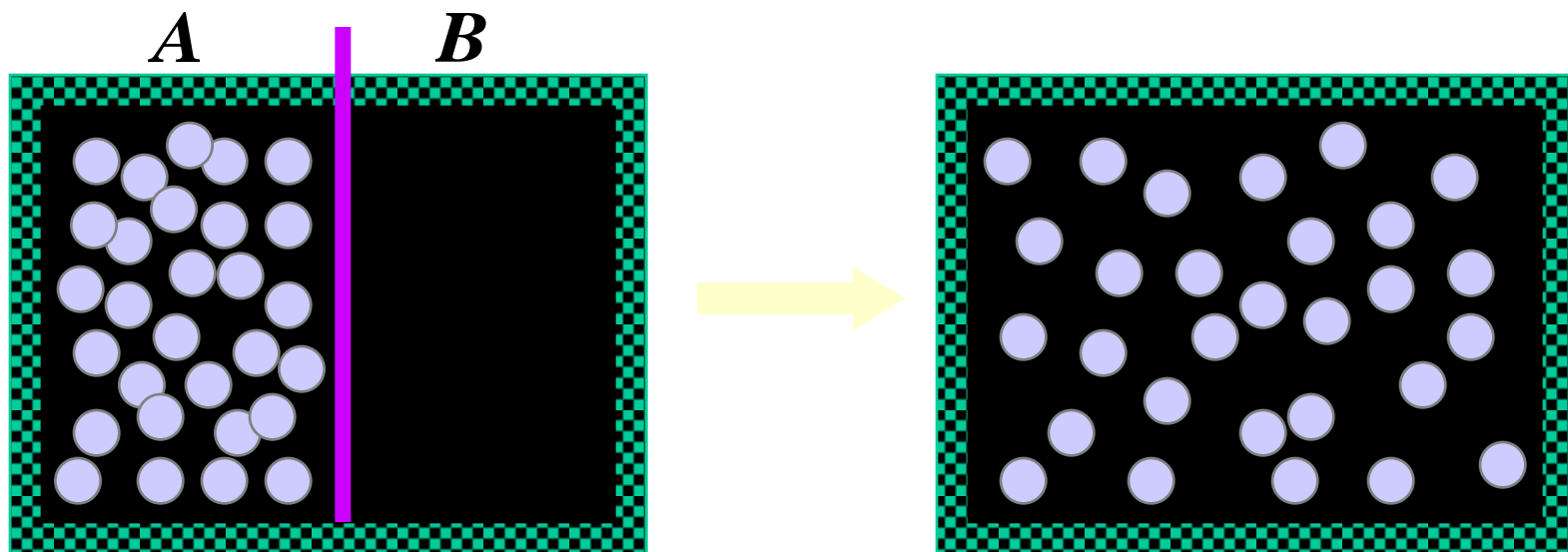
大量分子从无序程度较小（或有序）的运动状态
向无序程度大（或无序）的运动状态转化

热力学第二定律的微观意义

一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

二、热力学概率与玻尔兹曼熵

1、热力学概率

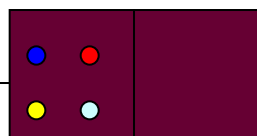
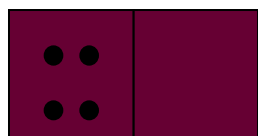


不可逆过程的初态和终态存在怎样的差别？

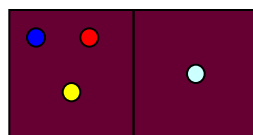
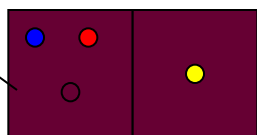
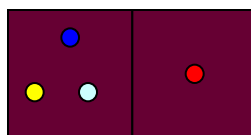
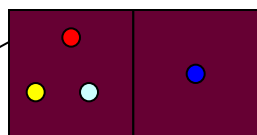
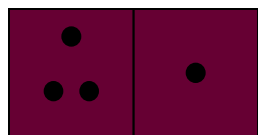
假设A中装有 a 、 b 、 c 、 d 4个分子。开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

分布
(宏观态)

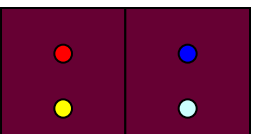
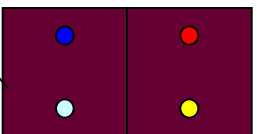
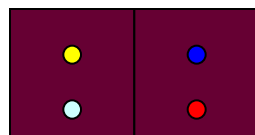
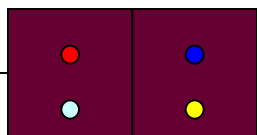
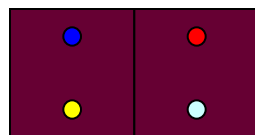
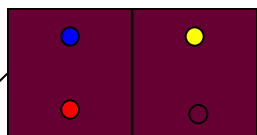
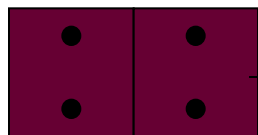
详细分布
(微观态)



$A4B0$ (宏观态)
微观态数 1



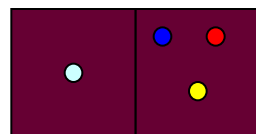
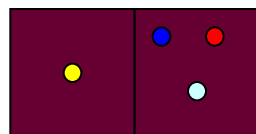
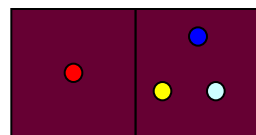
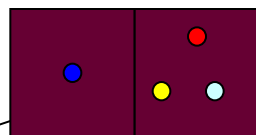
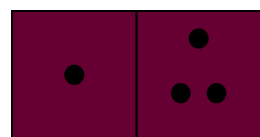
$A3B1$ (宏观态)
微观态数 4



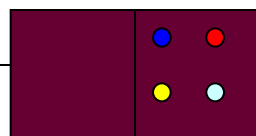
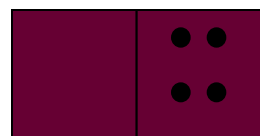
$A2B2$ (宏观态)
微观态数 6

分布
(宏观态)

详细分布
(微观态)



$A1B3$ (宏观态)
微观态数 4



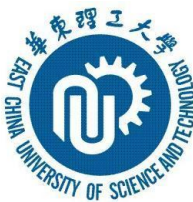
$A0B4$ (宏观态)
微观态数 1

从图知,4个粒子的分布情况,总共有 $16=2^4$ 个微观态。

$A4B0$ 和 $A0B4$, 微观态各为1, 几率各为 $1/16$;

$A3B1$ 和 $A1B3$, 微观态各为4, 几率各为 $4/16$,

$A2B2$, 微观态为6, 几率最大为 $6/16$ 。



若系统分子数为 N ，则总微观态数为 2^N ， N 个分子自动退回A室的几率为 $1/2^N$ 。

1mol 气体的分子自由膨胀后，所有分子退回到A室的几率为

$$1 / 2^{6.023 \times 10^{23}}$$

意味着此事件观察不到。

实际过程是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。

热力学概率

宏观态所对应的微观态数，用 Ω 表示。

2、玻尔兹曼熵

自然过程是向热力学概率 Ω 增大的方向进行。

引入态函数熵

$$S = k \ln \Omega \quad \text{玻尔兹曼熵}$$

熵的微观意义是系统内分子热运动无序性的量度

熵具有可加性 $S = S_1 + S_2$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 \Omega_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2$$

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，平衡态对应于熵最大的状态，即熵增加原理。

$$\Delta S > 0$$

热力学第二定律的统计意义:

能量从高温热源传给低温热源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。

热力学第二定律的适用范围

*热力学第二定律是一个统计规律只有对有大量分子所组成的系统才正确。

*不能把热力学第二定律推广到浩瀚的宇宙中去，因为宇宙不是一个孤立系统。