

## \*循环过程

\*  $\Delta E = 0$  ( $\because$  初态 = 末态)

\*  $P$ — $V$ 图上表示为一条闭合曲线

\* 净功  $A =$  循环过程曲线所包围的面积  $= Q_{\text{净}}$

\* 循环分为正循环和负循环

热机效率:

$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - |Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}}$$

制冷系数:

$$\omega = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{|Q_{\text{放}}| - Q_{\text{吸}}}$$

\* 卡诺循环

二个等温过程, 二个绝热过程组成

卡诺热机效率:

$$\eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺制冷机制冷系数:

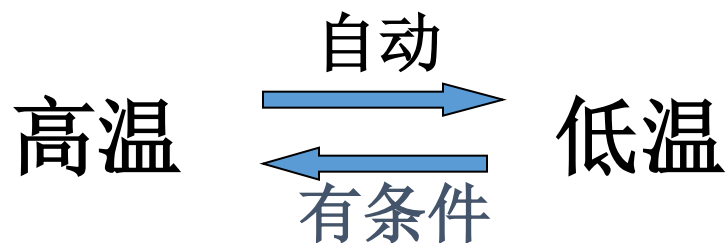
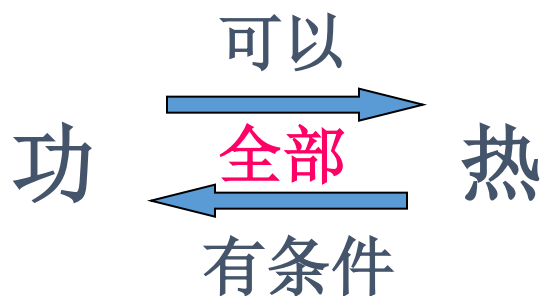
$$\omega_{\text{卡}} = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{|Q_{\text{放}}| - Q_{\text{吸}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## 7.5 热力学第二定律

热力学第一定律:  $Q = \Delta E + A$

说明一切热力学过程中能量必须守恒

但满足能量守恒的热力学过程是否都能实现?



表明自然界里的 { 热功转换  
热传递 } 过程具有方向性

热力学第二定律指明了过程进行的方向和限度

## 7.5.1 热力学第二定律的两种表述

一、开尔文叙述： $(\eta = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}})$

不可能制造成功一种**循环动作**的机器，它只从**单一**热源吸热，使之**全部**变为功而对外界不发生任何影响。

二、克劳修斯叙述： $(\omega = \frac{Q_{\text{吸}}}{A})$

热量不可能**自动地**从低温热源传给高温热源。

这两种叙述是完全等价的



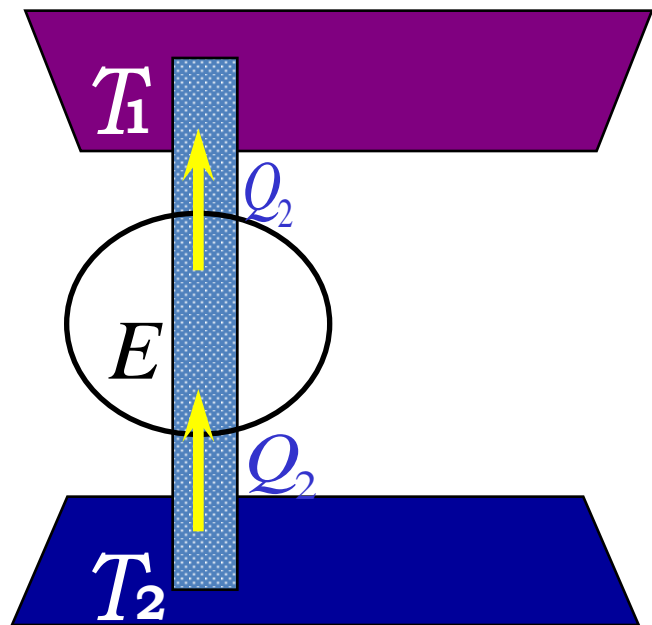
英国物理学家 开尔文



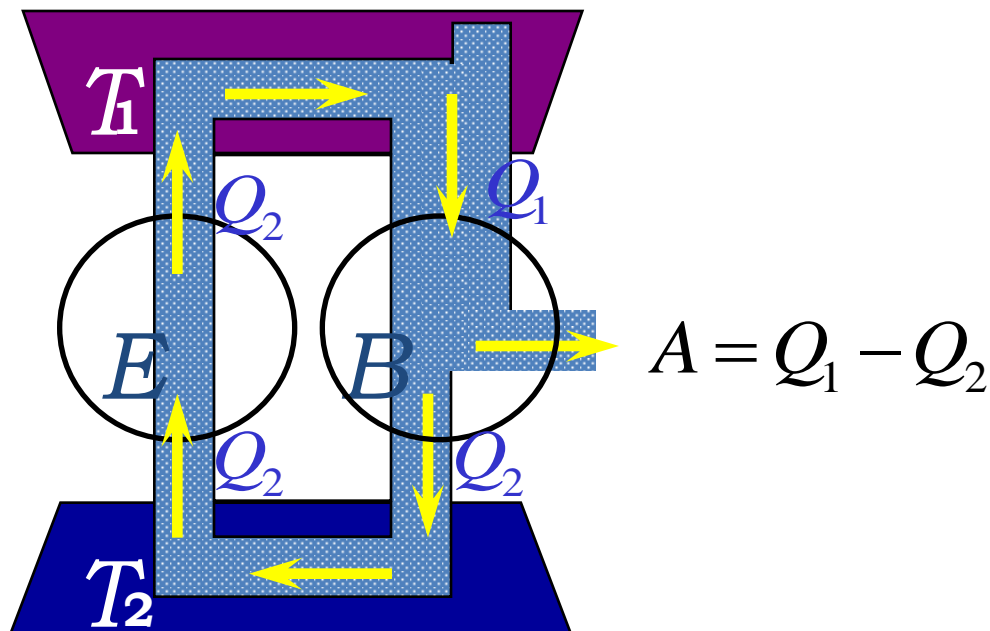
德国物理学家 克劳修斯

## 7.5.2 两种表示的等价性

### 一、违背了克劳修斯叙述也就是违背了开尔文叙述



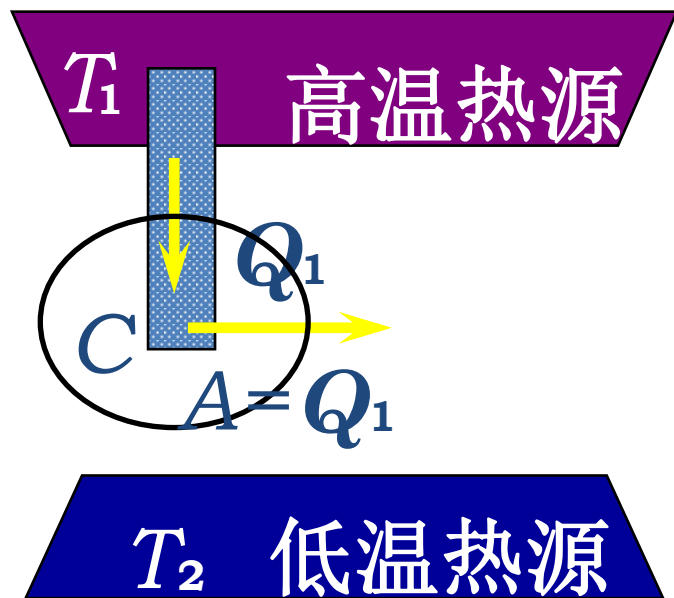
若低温热源自动地将热量  $Q_2$  传给高温热源



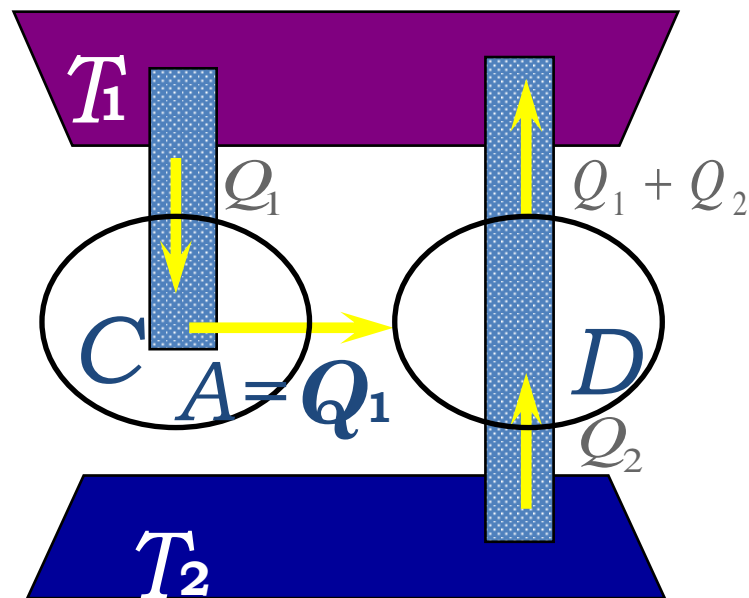
对于热源  $T_2$  并没有损失热量

对于  $E$ 、 $B$  组合的结果等效为从单一热源吸收了热量，并全部变为功，而低温源无任何变化。

## 二、违背了开尔文叙述也必然违背了克劳修斯叙述



若热机  $C$  能从单一热源  $T_1$  吸收热量  $Q_1$  并全部变为功



利用热机  $C$  的功  $A$  去推动制冷机  $D$ , 从低温热源吸收热量  $Q_2$ , 再将热  $Q_1 + Q_2$  量传给高温热源

总体来看, 整个系统唯一的效果是有热量  $Q_2$  自动地传给了高温热源



## 7.6 熵和熵增加原理

### 7.6.1 可逆过程与不可逆过程

设在某一过程中，一物体从状态  $A$  变化到状态  $B$ ，如果使物体进行逆向变化，从状态  $B$  变化到状态  $A$ ，当它返回到状态  $A$  时，周围一切都恢复原状，称此变化过程为可逆过程。如果不能恢复原状就称为不可逆过程。

由于无摩擦、无机械能损失的、无限缓慢的平衡过程才是可逆过程，所以一切实际过程都是不可逆的。

## 7.6.2 熵

热力学第二定律指明：一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的。说明热力学过程的初态和终态之间存在重大性质上的差别。

反映系统的这种性质差别的物理量——熵。

卡诺热机（可逆）的效率为：

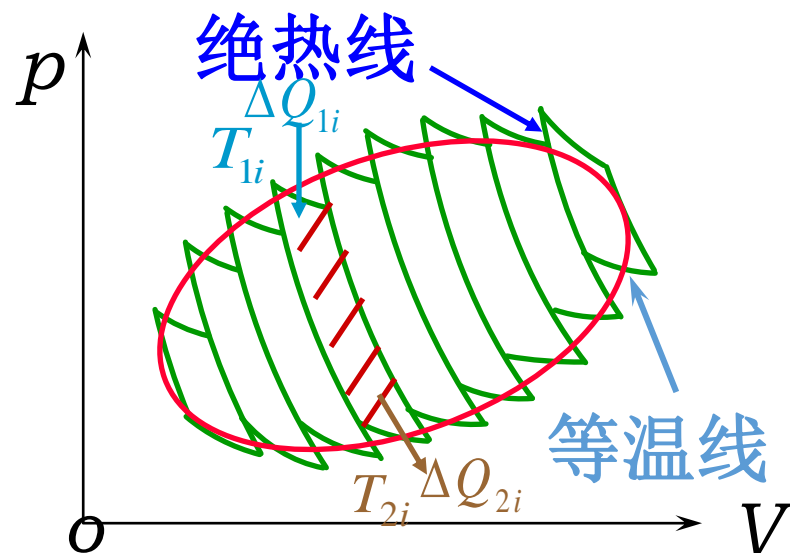
$$\eta_{\text{卡}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

如果热量仍用代数量来表示  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

意义：在卡诺循环中量  $\frac{Q}{T}$  的总和等于零。

由于任意一个可逆循环都可以看作由无数个卡诺循环组成，相邻两个卡诺循环的绝热过程曲线重合，方向相反，互相抵消。

当卡诺循环数无限增加时，锯齿形过程曲线无限接近于用红色线表示的可逆循环。



对于每一个卡诺循环都有：
$$\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

对于整个可逆循环有：
$$\oint \left[ \frac{dQ}{T} \right] = 0$$



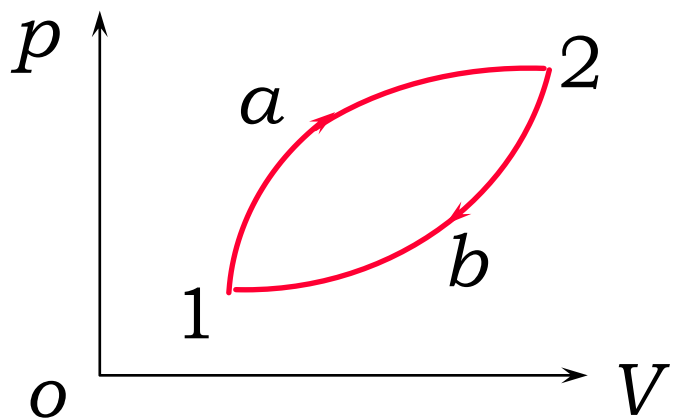
设系统经历1a2b1的可逆循环

则有：
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1a2} \frac{dQ}{T} + \int_{2b1} \frac{dQ}{T} = 0$$

因为过程是可逆的，所以

$$\int_{2b1} \frac{dQ}{T} = - \int_{1b2} \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} = \int_{1b2} \frac{dQ}{T}$$



可见，系统经历可逆过程， $\int \frac{dQ}{T}$  与路径无关，仅由始末状态决定，于是可引入一个只决定于系统状态的态函数——熵S

系统由状态1变化到状态2时，熵的变化为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad S_1, S_2 \text{ 分别为系统在态1和态2的熵}$$

对于无限小的可逆过程，则有： $dS = \frac{dQ}{T}$  熵的单位为  $J/K$

计算熵变时必须注意的几点：

1. 熵是系统状态的单值函数
2. 对于可逆过程熵变可用上式进行计算。如果选定了初态熵值为0，终态的熵值就有了一个确定的数值。
3. 对非可逆过程，可以设想一个始末状态相同的可逆过程，然后再用上式进行计算。
4. 熵值具有可加性，系统总的熵变等于各组成部分熵变的和。

## \* 理想气体典型过程的熵变:

等体可逆过程:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(dQ)_V}{T} = \int_1^2 \frac{\frac{m}{M} C_v dT}{T} = \frac{m}{M} C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等压可逆过程:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(dQ)_p}{T} = \int_1^2 \frac{\frac{m}{M} C_p dT}{T} = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等温可逆过程:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(dQ)_T}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{m}{M} R T \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

绝热可逆过程:

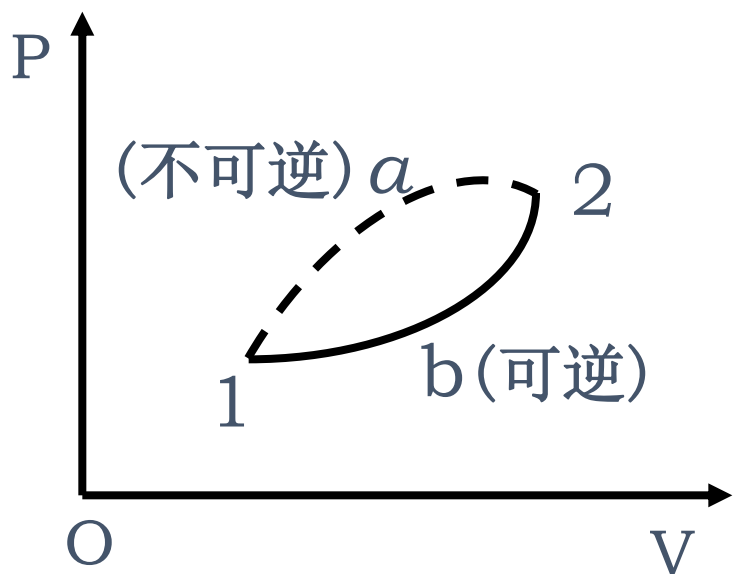
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(dQ)_Q}{T} = 0$$

### 7.6.3 熵增加原理

不可逆循环的效率:  $\eta' = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

化简得:  $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$  或  $\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0$

对任意不可逆循环, 则有  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$



如图不可逆循环, 有:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

(不可逆)                      (可逆)

由于  $\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$

(可逆)

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

对于无限小的不可逆过程，则有  $dS > \frac{dQ}{T}$

故有:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  其中 “=” 对应可逆过程  
“ > ” 对应不可逆过程

在孤立系统或绝热系统中，有  $dQ=0$   $\therefore dS \geq 0$

这说明在孤立系统或绝热系统中:

若经历的是可逆过程，熵保持不变 ( $dS=0$ )

若经历的是不可逆过程，熵总是增加 ( $dS>0$ )

## 熵增加原理：

在孤立系统中发生的任何不可逆过程，都将导致整个系统熵的增加。或者说，在孤立系统发生的自然过程，总是沿着熵增加的方向进行。

（注意： 对于非绝热或非孤立系统，熵有可能增加，也有可能减少。）

熵增加原理指出了实际过程进行的方向，所以它是热力学第二定律的另一种表达方式。

**[例题7—9]** 1摩尔理想气体由初态  $(T_1, V_1)$  经某一过程到达末态  $(T_2, V_2)$ ，求熵变。设气体的  $C_V$  为恒量。

**分析：** 此题中过程不明确，但初末态确定，故可通过设计可逆过程来求熵变。

**解法一、** 设可逆过程分两步，

第一步：等容升温，由初态  $(T_1, V_1)$  变化到  $(T_2, V_1)$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

第二步：等温膨胀，由  $(T_2, V_1)$  变化到末态  $(T_2, V_2)$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int dQ = \frac{1}{T_2} RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_I = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**解法二、** 设另一可逆过程，亦分两步，

第一步：等温膨胀，由初态  $(T_1, V_1)$  变化到  $(T_1, V_2)$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \int dQ = \frac{1}{T_1} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

第二步：等容升温，由  $(T_1, V_2)$  变化到末态  $(T_2, V_2)$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{II}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**可见：** 计算熵变时，可选取任一可逆过程，得到的结果都是一样的



### 解法三、直接利用公式

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{dE + PdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$

## 7.6.4 热力学第二定律的统计意义

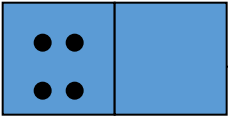
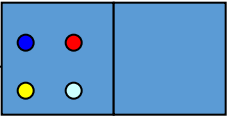
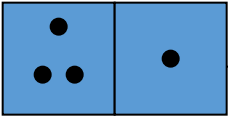
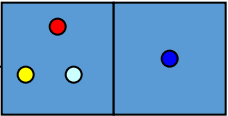
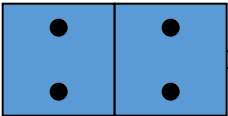
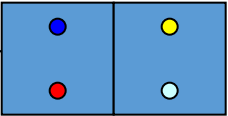
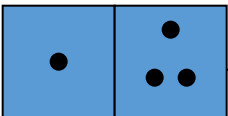
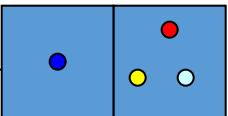
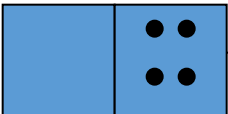
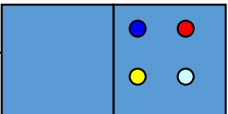
从统计观点探讨过程的不可逆性和熵的微观意义，由此深入认识第二定律的本质。

### 不可逆过程的统计性质 （以气体自由膨胀为例）

一个被隔板分为A、B相等两部分的容器，装有4个涂以不同颜色分子。

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。

隔板被抽出后，4分子在容器中可能的分布情形如下图所示：

分布 (宏观态)	详细分布 (微观态)	一个宏观 态对应的 微观态数	该宏观 态出现的 概率
		1	1/16
		4	4/16
		6	6/16
		4	4/16
		1	1/16

4个分子共有 $2^4=16$ 种可能的方式，而且4个分子全部退回到A部的可能性即几率为 $1/2^4=1/16$ 。可认4个分子的自由膨胀是“可逆的”。

若有 $N$ 个分子，则共 $2^N$ 种可能方式，而 $N$ 个分子全部退回到A部的几率 $1/2^N$ 。

对于真实理想气体系统 $N \sim 10^{23}/\text{mol}$ ，这些分子全部退回到A部的几率为 $1/2^{10^{23}} \approx 0$

可见：一个不受外界影响的孤立系统中发生的一切实际过程，都是从几率小的宏观状态到几率较大的宏观状态进行——热力学第二定律的统计意义。

(一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行)