

热力学 第三讲

12.4 循环过程

循环过程 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺循环 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

12.5 热力学第二定律

开尔文表述 克劳修斯表述 两种表述的等价性

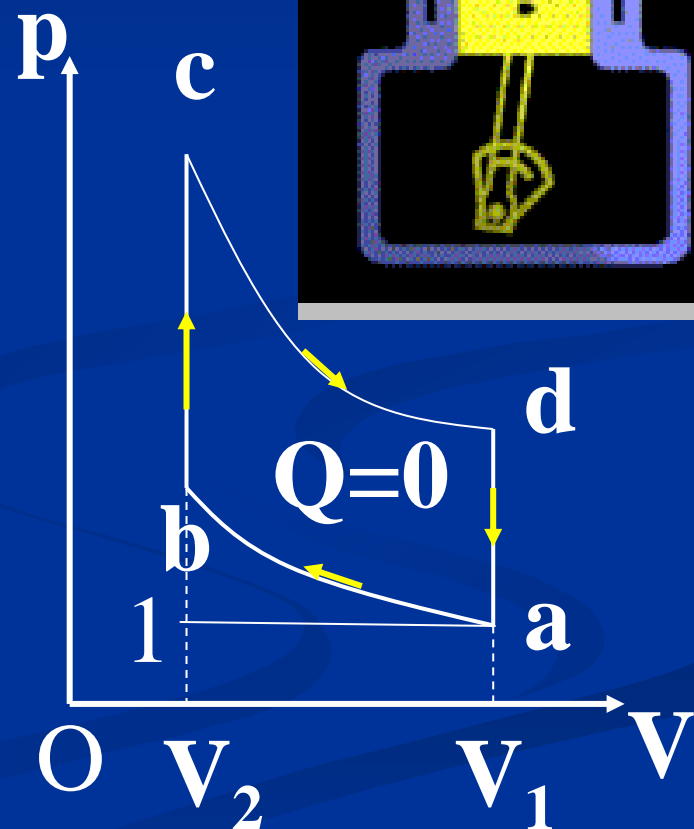
12.6 可逆过程 不可逆过程 卡诺定理

12.7 热力学第二定律的统计意义

12.8 熵

奥托循环（汽油机循环）

- 1) 吸气过程（1— a ）
- 2) 压缩（ a — b 绝热压缩）
- 3) 点燃（ b — c 等体过程）
- 膨胀（ c — d 绝热膨胀过程）
- 4) 排气（ d — a —1）



理想汽油内燃机循环过程

奥托循环的效率

a—b绝热压缩 $Q=0$;

b—c等体升压

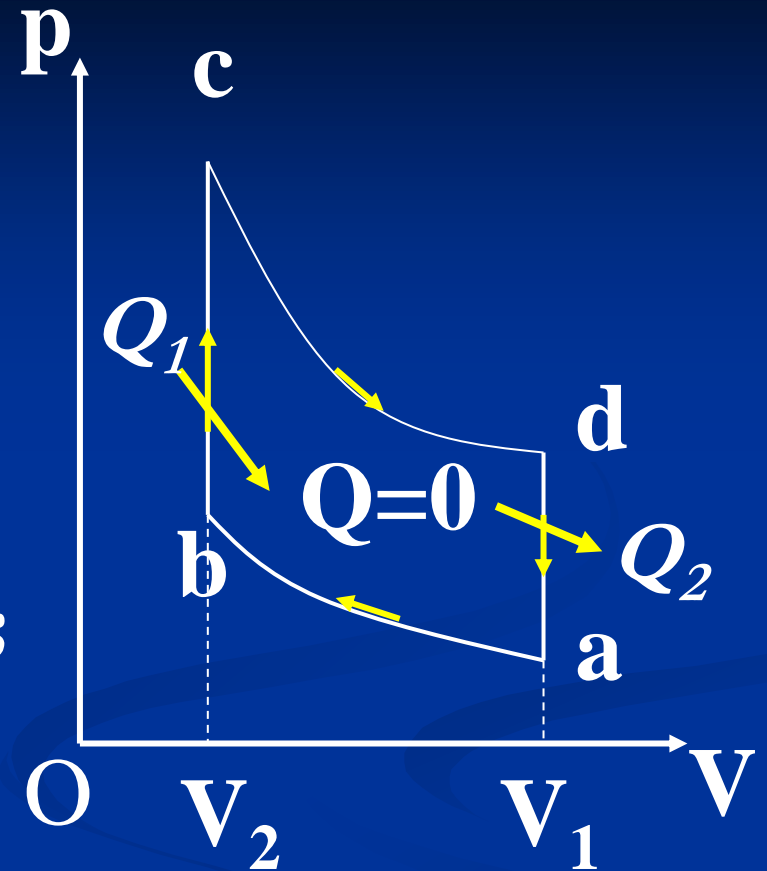
$$Q_1 = \nu C_V (T_3 - T_2)$$

c—d 绝热膨胀 $Q=0$;

d—a等体降压

$$Q_2 = \nu C_V (\underline{T_4 - T_1})$$

$$A = Q_1 - Q_2$$

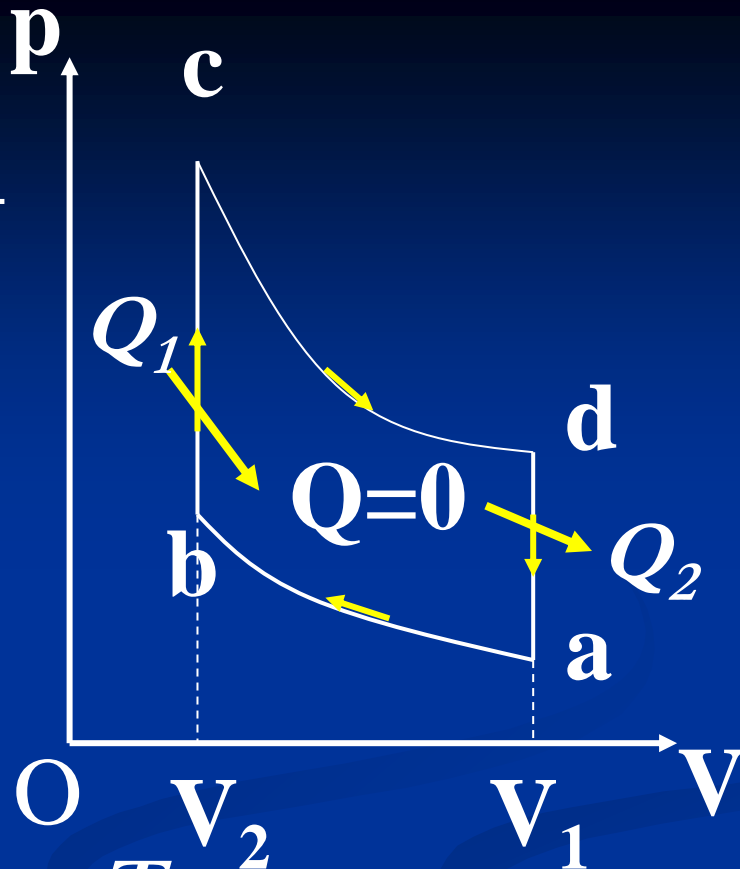


$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$$



$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}$$

$$\therefore \eta = 1 - 1/\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{\delta^{\gamma-1}} \rightarrow \text{绝热压缩比}$$

例：逆向斯特林循环

1—2等温压缩

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

2—3等体降压

$$Q'_1 = \nu C_V (T_1 - T_2)$$

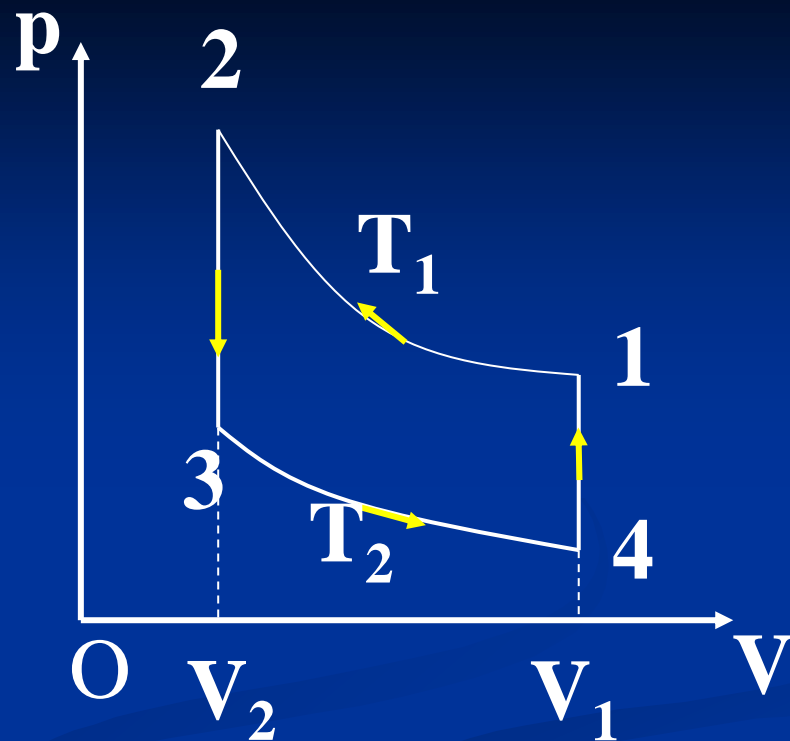
3—4等温膨胀

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

4—1等体升压

$$Q'_1 = \nu C_V (T_1 - T_2)$$

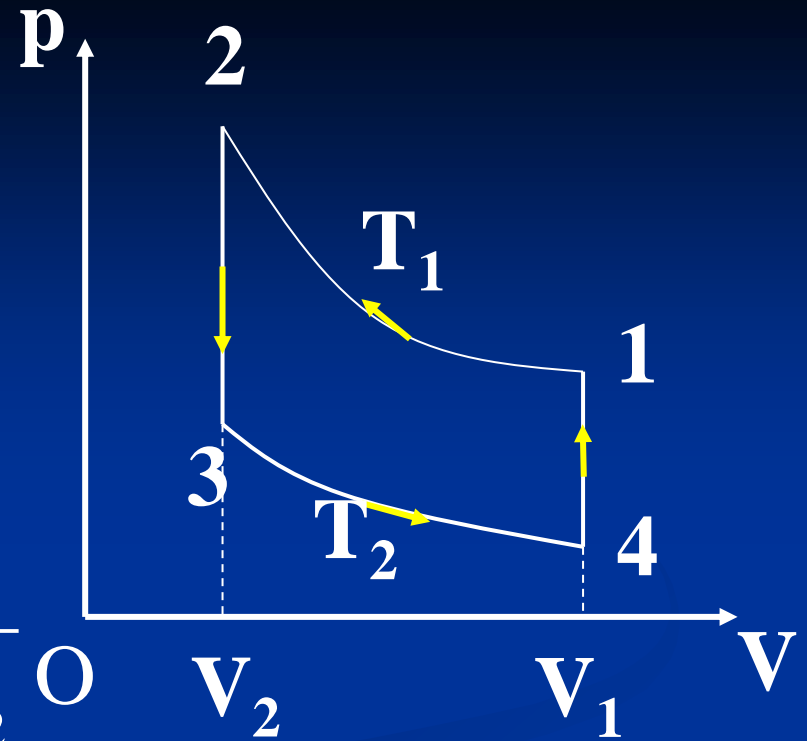
$$A = Q_1 + Q'_1 - (Q_2 + Q'_2) = Q_1 - Q_2$$



$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



一般 T_1 为环境温度，取 $T_1 = 300\text{K}$ ，
设 $Q_2 = 100\text{J}$

若 $T_2 = 100\text{K}$ ， $A = 200\text{J}$

$T_2 = 1\text{K}$ ， $A = 3 \times 10^4\text{J}$

$T_2 = 10^{-3}\text{K}$ ， $A = 3 \times 10^7\text{J}$

$T_2 \rightarrow 0$ ， $A \rightarrow \infty$

绝对零度不能达到

热力学 第三讲

12.4 循环过程

循环过程 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ $w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺循环 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

12.5 热力学第二定律

开尔文表述 克劳修斯表述 两种表述的等价性

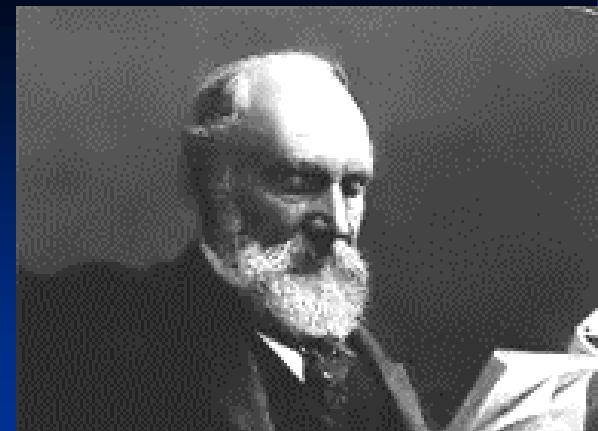
12.6 可逆过程 不可逆过程 卡诺定理

12.7 热力学第二定律的统计意义

12.8 熵

12.5 热力学第二定律

热力学第一定律——第一类永动机不可能



开尔文
(1824—1907)
一生发表661
篇论著

从单一热源吸热并全部变为功的热机
——第二类永动机。

一、热力学第二定律的开尔文表述

不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它影响。

开尔文表述——不可能从**单一热源**吸取热量，使之完全变为有用的功而**不产生其它影响**。

“单一热源”——温度均匀并且恒定不变的热源。

“不产生其它影响” -除了热转换为功以外系统和外界都复原。

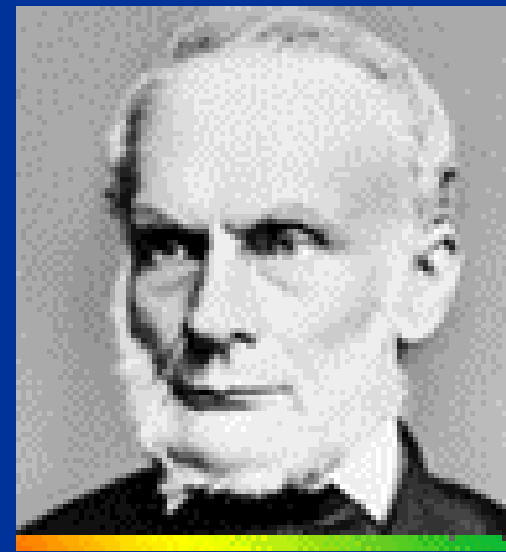
开尔文表述还可表达为：第二类永动机是不可能造成的。即 $\eta=100\%$ 的热机是不可能造成的。**它表明热功转换的方向性。**

二、热力学第二定律的克劳修斯表述

克劳修斯表述——热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

或：不可能使热量从低温物体传向高温物体而不引起其它变化。

热力学第二定律的克劳修斯表述表明热传导过程的方向性。

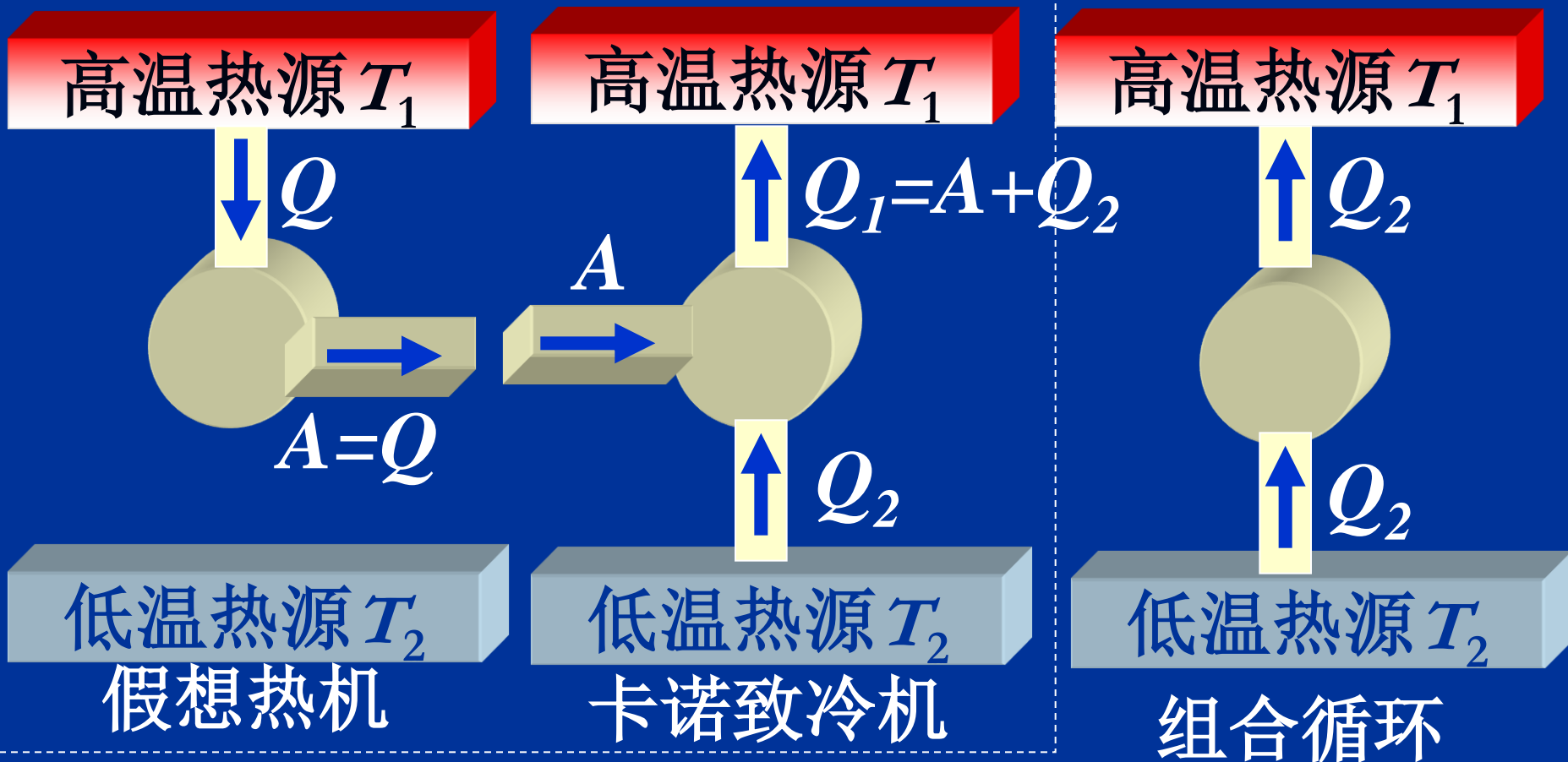


克劳修斯
(1822-1888)
提出热二律的
克劳修斯表述，
首次
提出熵，为法
国科学院院士

三、热力学第二定律两种表述的等价性

证明两种表述的等价性。即当一种表述不成立，则另一种表述也必然不成立。

1、违背开尔文表述则必违背克劳修斯表述

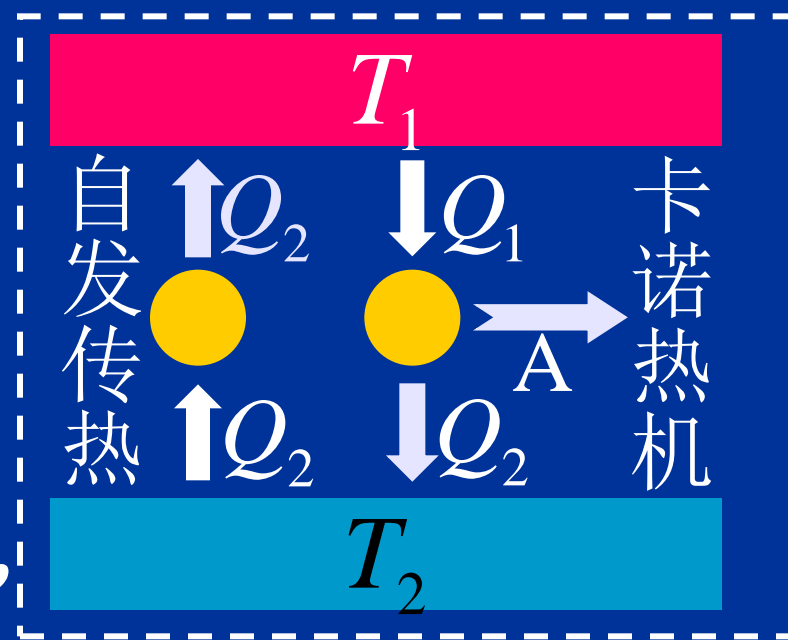


2、违背克劳修斯表述必违背开尔文表述。

设存在违背克劳修斯表述的机器即它从低温源吸热 Q_2 自动传给高温源；

另有一卡诺热机正常工作，从高温热源 T_1 吸热 Q_1 向低温源 T_2 放热 Q_2 并对外做功
 $A = Q_1 - Q_2$

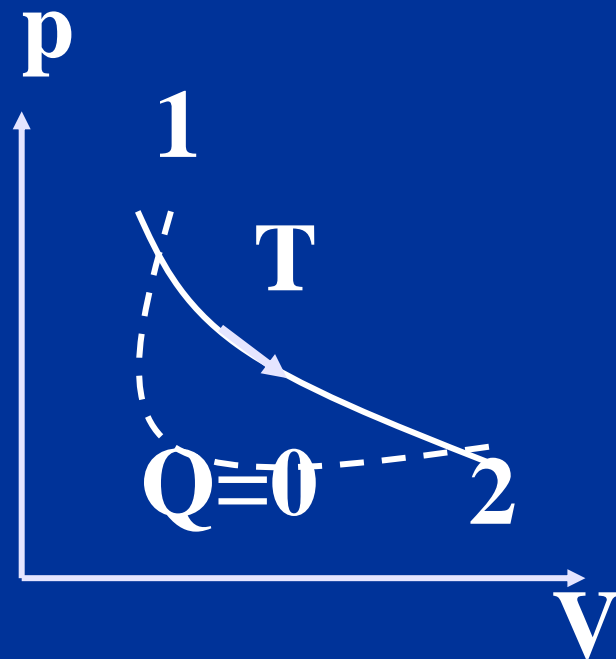
联合效果：从 T_1 吸热 $Q_1 - Q_2$ 全部用于对外做功
— 违背开尔文表述。



例：用热力学第二定律证明一条等温线与一条绝热线不可能有两个交点。

证明：设它们可以相交于两点，则构成一封闭曲线，如图。因此可构成一热机。

$$Q = A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



该循环的效果是从单一热源 T 吸热 Q 全部转换为功 A 而不发生其它变化——违背开尔文表述

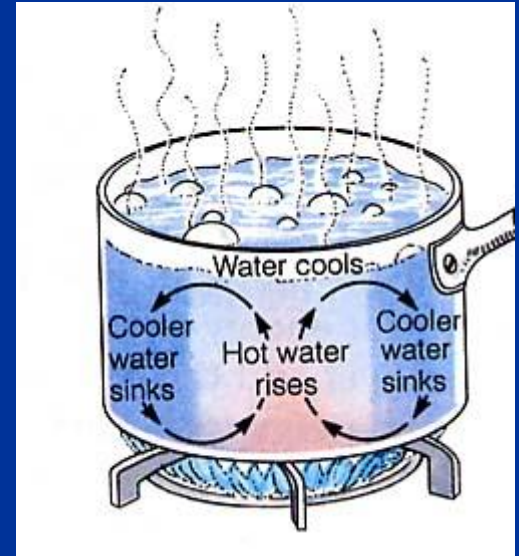
12.6 可逆过程和不可逆过程

1、引入：

热传递：

正过程——热量从高温物体**自动**
→低温物体，成立

逆过程——热量从低温物体**自动**
→高温物体，不成立

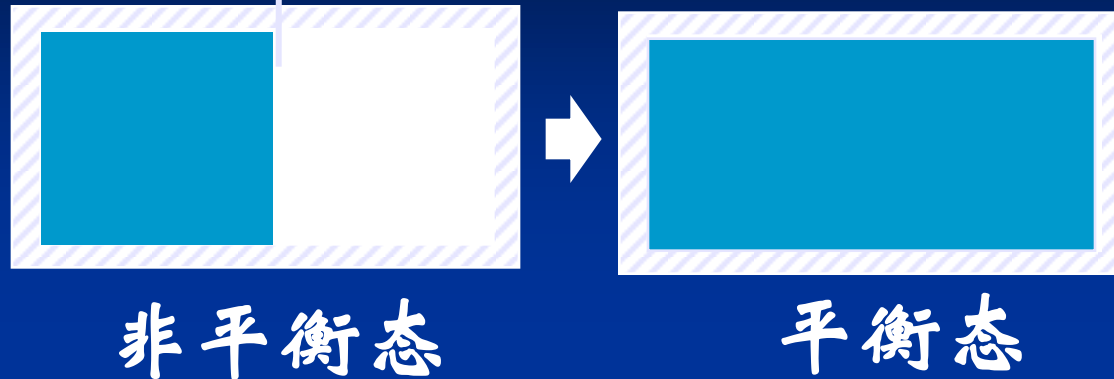


热功转换：

正过程——功**自发**而完全→热量，成立

逆过程——热量**自发**而完全→功，不成立

气体的绝热自由膨胀

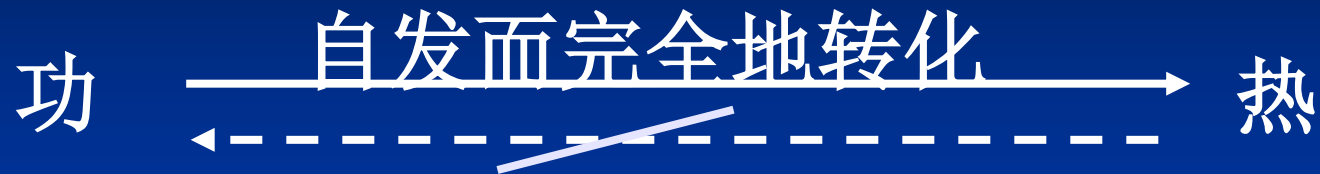


非平衡态→平衡态：可以自动进行

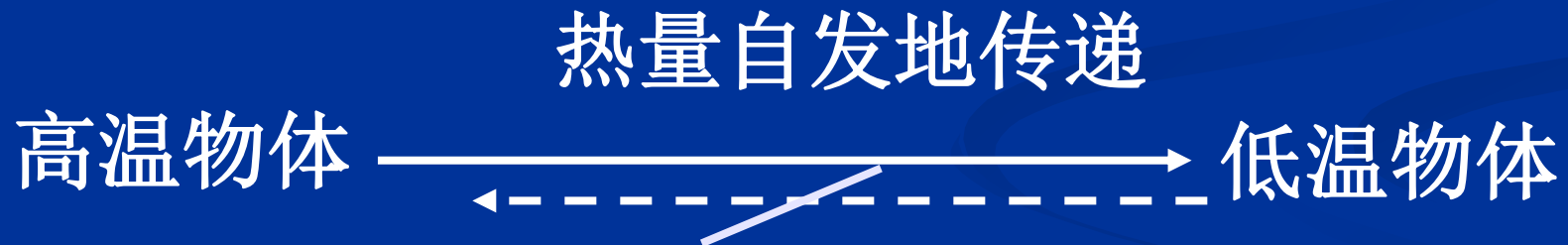
平衡态→非平衡态：不能自动进行，气体不能自动压缩。

推论：热力学过程是有方向的

热力学第二定律的开尔文表述表明热功转换的方向性



热力学第二定律的克劳修斯表述表明热传导过程的方向性



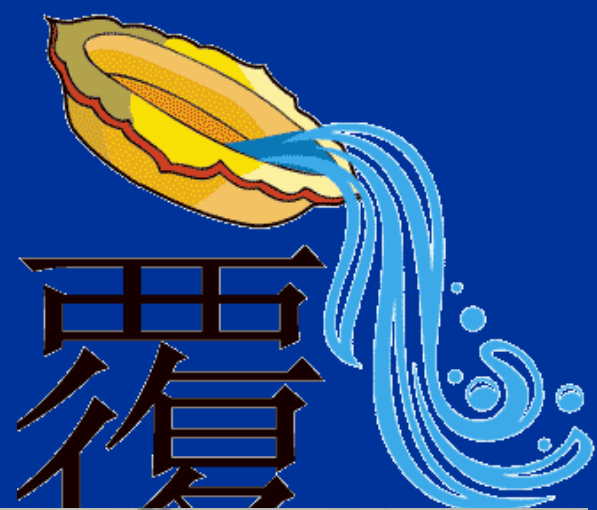
2、可逆过程与不可逆过程

系统由一个状态出发经过某一过程达到另一状态，如果存在另一个过程，它能使系统和外界完全恢复原来的状态，则这样的过程称为可逆过程；反之，如果用任何曲折复杂的方法都不能使系统和外界完全恢复原来的状态，则这样的过程称为不可逆过程。

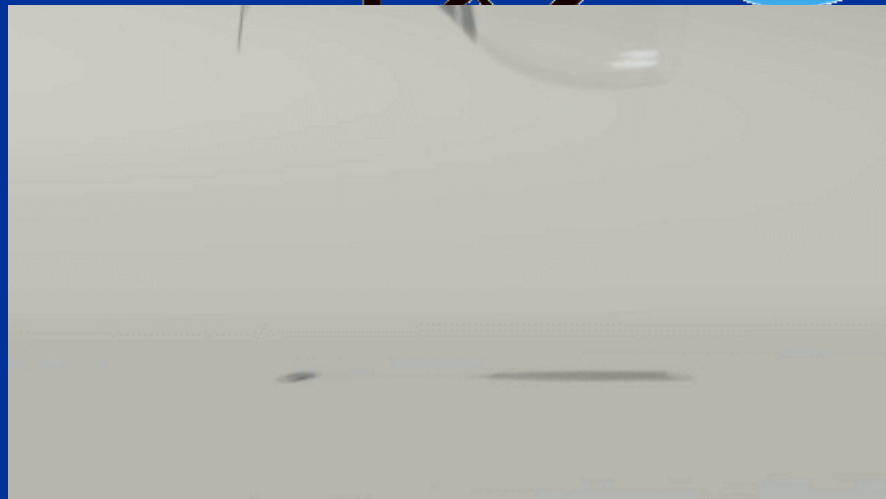


自然界中不可逆过程

- 理想气体绝热自由膨胀;
- 热传导过程;
- 功转化为热。



结论:



各种自然过程的不可逆性具有共同的本质。

可选任一自然过程描述过程的方向性。

正常状态下



小鸡破壳而出了，它能不能再重新回到蛋壳里，变成鸡蛋呢？

?

为什么 -5°C 的冰放到 5°C 的水中，总是冰融化成水，而不是水变成冰？

● ● ● ● ● ● ●



3、可逆过程的条件

- 过程要无限缓慢地进行——

准静态过程；

- 过程无耗散（没有摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功）。

无摩擦的准静态过程——可逆过程

讨论 判断下列说法的正误：

- ☒ 1、可逆过程一定是准静态过程
- ☐ 2、准静态过程一定是可逆过程
- ☐ 3、不可逆过程过程就是不能向相反方向进行的过程
- ☒ 4、凡有摩擦的过程一定是不可逆过程

三、卡诺定理

(1) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的**可逆机**，都具有**相同的效率**；

(2) 工作在相同的高温热源和低温热源之间一切**不可逆机**的效率都不可能大于可逆机的效率。

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

任意可逆卡诺热机的效率都等于以理想气体为工质的卡诺热机的效率

任意不可逆卡诺热机的效率
都小于以理想气体为工质的
卡诺热机的效率

$$\eta' < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

提高热机效率的途径：增大高低温热源的
温度差；使循环各过程尽量接近可逆过程，
即减小摩擦、漏气、散热等耗散因素

热力学 第三讲

12.4 循环过程

循环过程 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ $w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺循环 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

12.5 热力学第二定律

开尔文表述 克劳修斯表述 两种表述的等价性

12.6 可逆过程 不可逆过程 卡诺定理

12.7 热力学第二定律的统计意义

12.8 熵

12.7 热力学第二定律的统计意义

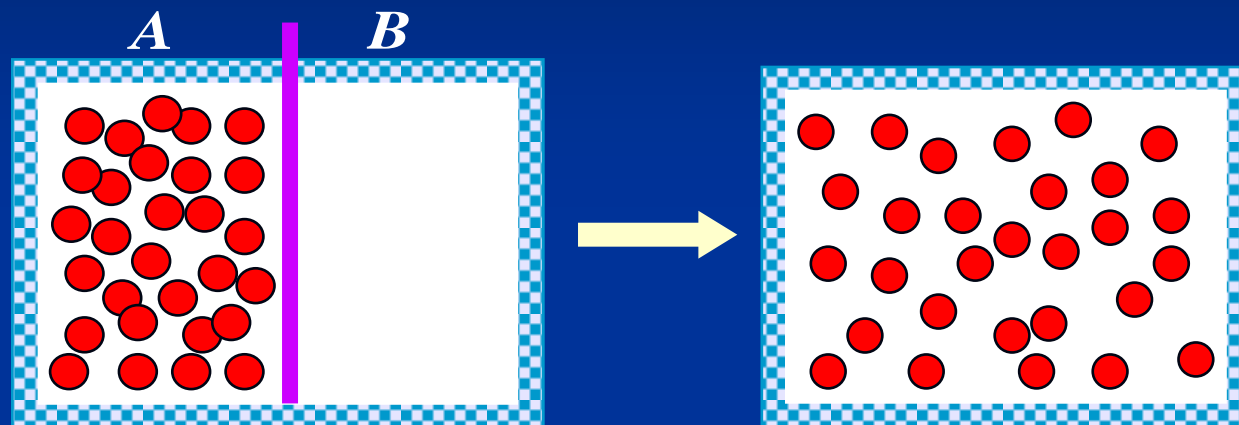
1、微观状态和宏观状态

微观状态：微观上可区分的每一种分布

$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i; i = 1, 2, \dots, N)$$

玻耳兹曼认为：从微观上看，**系统的同一个宏观状态实际上可能对应于非常非常多的微观状态**，而这些微观状态是粗略的宏观描述所不能加以区别的。

在一定的宏观条件下
系统有多种可能宏观状态，
每一种**宏观状态**→许多**微观状态**。



宏观条件：

气体的体积、压强、温度(平衡时为固定值)

宏观状态：

容器左右两侧各有几个分子(如左20右18)

微观状态： 每个分子的具体位置

假设容器中只有4个气体分子。

宏观状态

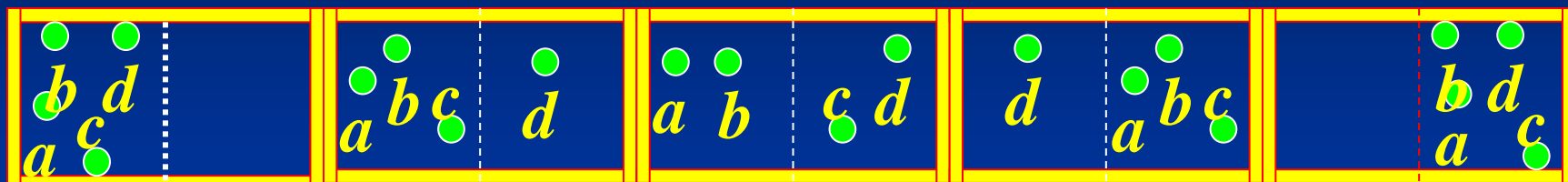
左4
右0

左3
右1

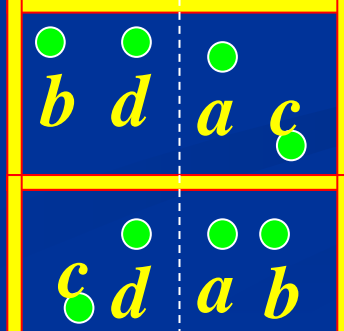
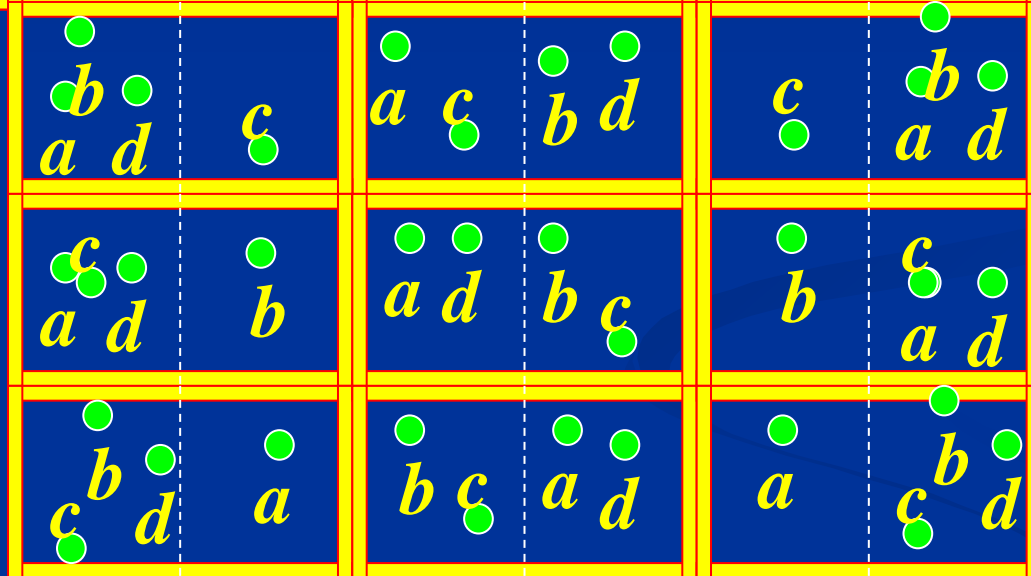
左2
右2

左1
右3

左0
右4



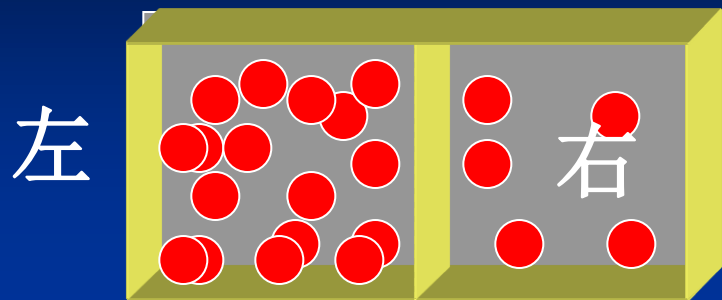
微观状态



共有 $2^4=16$ 个
微观状态

从宏观上可分
为五个状态

如果是10个分子呢？



总的微观状态数为 2^N 个

一个宏观状态
→多个微观状态。
分子数越多，一个宏观状态对应的微观状态数就越多。

分子数		微观状态数
左	右	
0	10	1
1	9	10
2	8	45
3	7	120
4	6	210
5	5	250
6	4	210
7	3	120
8	2	45
9	1	10
10	0	1
总数		$2^{10}=1024$

统计假设：对于孤立系统，各个微观状态出现的可能性(概率)是相同的。

结论

对应微观状态数目多的宏观状态出现的概率大。

对气体系统而言，“在位置上均匀分布”这一宏观状态所对应的微观状态数最多，即观察到的**平衡态**。

2、热力学概率 W :

任一宏观状态所对应的微观状态数被称为该宏观状态的热力学概率—— W 。

- ① 孤立系统，一定条件下的平衡态对应于 W 最大的宏观状态。
- ② 若系统最初所处的宏观状态的微观状态数 W 不是最大值，那就是非平衡态。
系统随着时间的延续向 W 增大的宏观状态过渡，最后达到 W 为最大的平衡态。

总 结

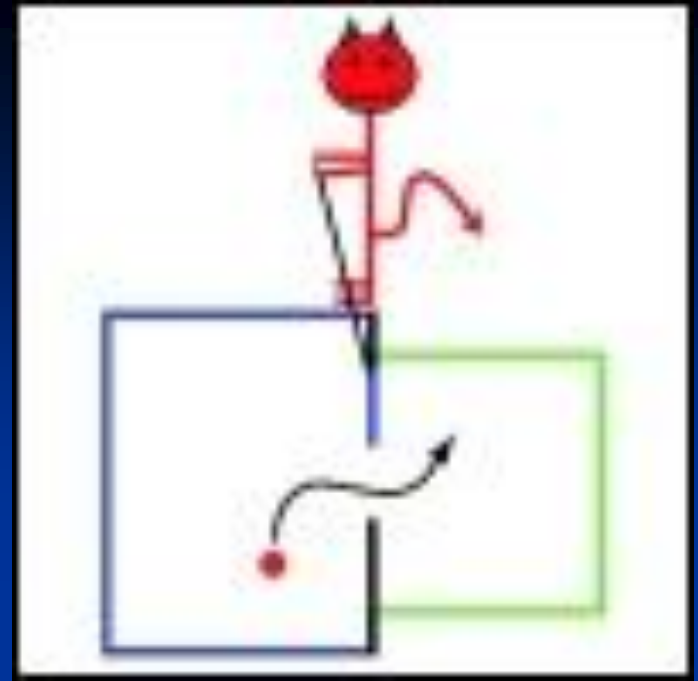
- 热力学概率 W 是分子运动无序性的一种量度。
- 自然过程总是沿着使系统 W 增大的方向进行。
- 与 W 最大对应的宏观平衡态是在一定条件下系统内分子运动的最无序状态。

2、热力学第二定律的统计意义

在一**孤立系统**内，一切实际过程都是从**概率小**（微观态数小）的宏观态向**概率大**的宏观态进行。

麦克斯韦妖

麦克斯韦构想，仅被一条狭窄通道相连的两个各自独立的空间中充有处于热平衡的气体。如果有一个**小妖精在狭道上充当看门人**的角色，它只让快速的分子向一个方向通过，让慢速分子向另一个方向通过。经过一段时间后这两个空间就会产生温差，如果这个小妖存在的话，热力学第二定律就要改写。



热力学 第三讲

12.4 循环过程

循环过程 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ $w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺循环 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

12.5 热力学第二定律

开尔文表述 克劳修斯表述 两种表述的等价性

12.6 可逆过程 不可逆过程 卡诺定理

12.7 热力学第二定律的统计意义

12.8 熵

12.8 熵 熵增加原理

一、熵的微观定义

玻尔兹曼熵公式： $S = k \ln W$ 单位：J/K

k —玻耳兹曼常量， W —为任一宏观状态所对应的微观状态数又称热力学概率。

微观意义：系统内分子热运动的无序性的量度

可加性：熵具有可加性。一个系统由两个子系统组成时，该系统的熵 S 等于两个子系统的熵之和

$$S = S_1 + S_2$$

二、熵的宏观定义

当作一系统发生一可逆的微元过程时，熵的增量为：

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

系统从初态A变化到末态B的时，系统的熵的增量等于初态A和末态B之间任意一个可逆过程的热温比的积分。

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

三、熵的计算

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

•熵是状态函数。如果系统从始态经过一个过程达到末态，始末两态均为平衡态，那么系统的熵变也就确定了，与过程是否可逆无关。因此可以在始末两态之间设计一个可逆过程来计算熵变；

例:计算热传导过程中的熵变

物体A的熵变:

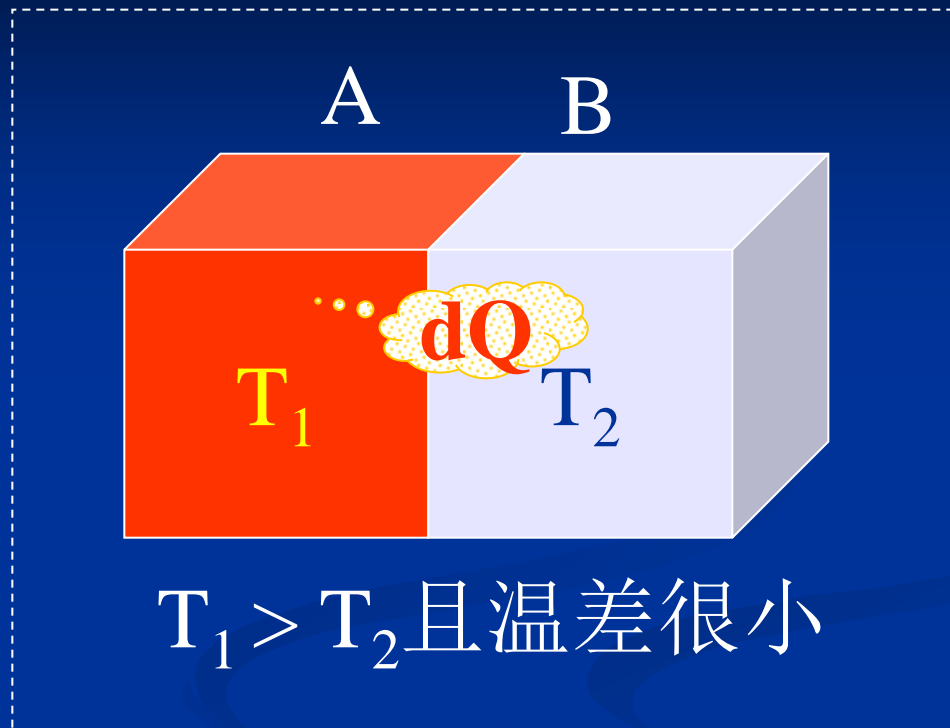
$$dS_A = -\frac{dQ}{T_1}$$

物体B的熵变:

$$dS_B = \frac{dQ}{T_2}$$

封闭系统的总熵变:

$$dS = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} > 0$$



四、熵增加原理

1、内容：孤立系统的熵永不减少。如果过程是可逆的，则熵的数值不变；如果过程是不可逆的，则熵的数值增加。

$$\Delta S \geq 0$$

若系统经绝热过程后熵不变，则此过程是可逆的；若熵增加，则此过程是不可逆的。

—判断过程的性质

孤立系统内所发生的过程的方向就是熵增加的方向。

—判断过程的方向

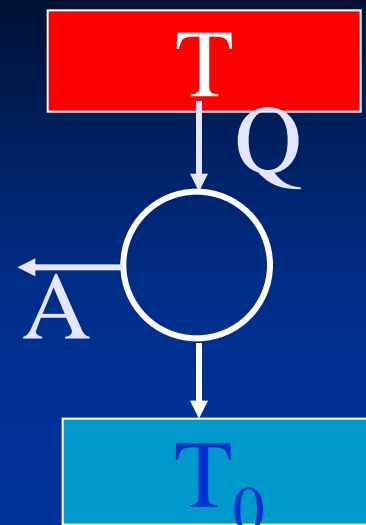
2、熵增加原理与热力学第二定律

- 热力学第二定律克劳修斯表述：热量只能自动地从高温物体传向给低温物体，而不能沿相反方向进行。
- 熵增加原理：孤立系统中的热传导过程，是一个不可逆过程。在这个过程中熵要增加，当孤立系统达到温度平衡状态时，系统的熵具有最大值。
- 熵增加原理的表达式就是热力学第二定律的数学表达式。

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

三、熵增加与能量贬值

考查一个热机循环过程，设某系统在温度 T 时可输出热量为 Q ，周围环境温度为 T_0 ($T > T_0$)



利用工作物质可构成热机的最大效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T}$$

产生有用的功

$$A = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

三、熵增加与能量贬值

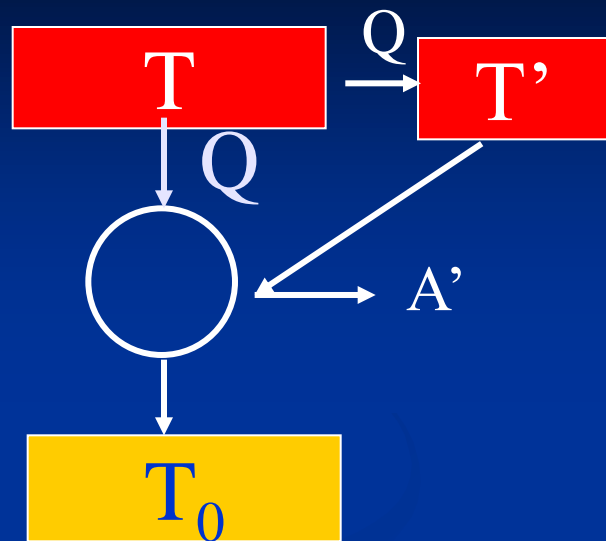
若系统通过热传导将热量 Q 传给温度为 T' 的热源，则只能构成效率为 η' 的热机

$$\eta' = 1 - \frac{T_0}{T'}$$

对外做的有效功为 $A' = Q(1 - \frac{T_0}{T'})$

即可用的能量因为热传导而减少了

$$E_d = Q(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T})T_0 = T_0\Delta S$$



熵是能量不可用程度的度量，虽然总能量是守恒量，但能量的品质（可用于做功的本领）却随着熵的增加而下降了。

熵——生命

感冒：起因——运动或劳累过后，身体消耗大量能量，产生大量废热（体内熵大增）如能迅速排除，人相安无事。

但如此时或吹风、或着凉，皮肤感到过凉，此信息传到大脑的调温中心——丘脑，进行调温以暖皮肤，并下令皮肤毛细血管收缩阻止身体散热，这样体内原有积熵排不出，还进一步产生积熵，以致**积熵过剩**。熵是无序度的量度。因此人体内二千多**化学反应开始混乱**——使人头痛、发烧、畏寒畏冷、全身无力。抵抗力减弱……人因此**感冒**了。

中医说：内有虚火，外感风寒。

西医说：感冒了，有炎症。

物理说：积熵过剩。

如何治疗呢？

中医说：发汗清热。

西医说：退热消炎。

物理说：消除积熵。



癌症：由于各种原因，致使体内某一部分的混乱度大幅度增长。以致破坏了细胞再生时的基因密码的有序遗传，细胞无控制地生长，产生毒素，进一步破坏人体的有序，直到熵趋近无穷大——死亡到来。

熵与人类

人类消耗的能量由两部分组成：一是维持新陈代谢所需的能量，由食物提供；二是现代化生产、交通和生活等所耗费的能量，由矿物燃料提供。所有这些食物或燃料所能提供的负熵，归根到底来自绿色植物的光合作用，由阳光中获得。一个50kg体重的人体基础代谢的熵产生率为 0.2W/K ，全球人中以50亿计，人类的熵产生率为 $1.2 \times 10^9\text{W/K}$ ；辐射到地球上的太阳能中被植物利用来光合作用的仅占0.02%，这部分辐射提供的负熵流为 $1.3 \times 10^{11}\text{W/K}$ ，有人估计全球的极限养活人中为 10^{10} ，对我国极限养活人口为14亿，最佳为7亿。