









# 第六章 热力学第二定律

## (Second law of thermodynamics)

- § 1 热力学第二定律 
- § 2 热现象过程的不可逆性 
- § 3 热力学第二定律的统计意义 
- § 4 卡诺定理 
- § 5 热力学温标 
- § 6 应用卡诺定理的例子 
- § 7 熵 
- § 8 熵增加原理 

# § 1 热力学第二定律

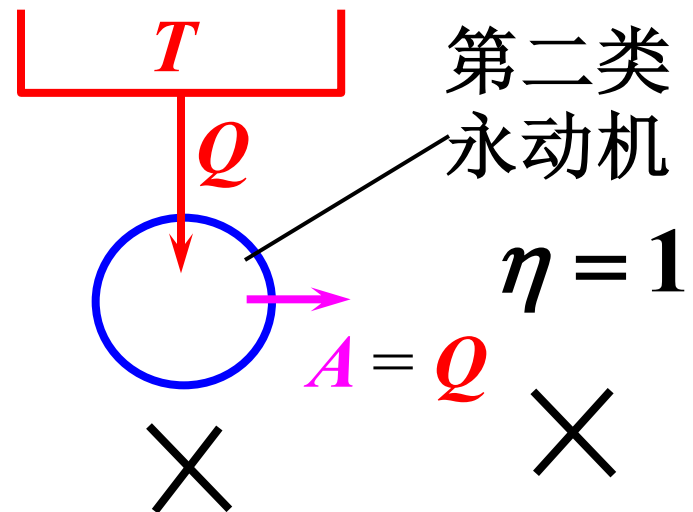
热力学第二定律是关于自然过程方向的一条基本的、普遍的定律，它是较热力学第一定律层次更深的规律。

## 一.热力学第二定律的两种表述：

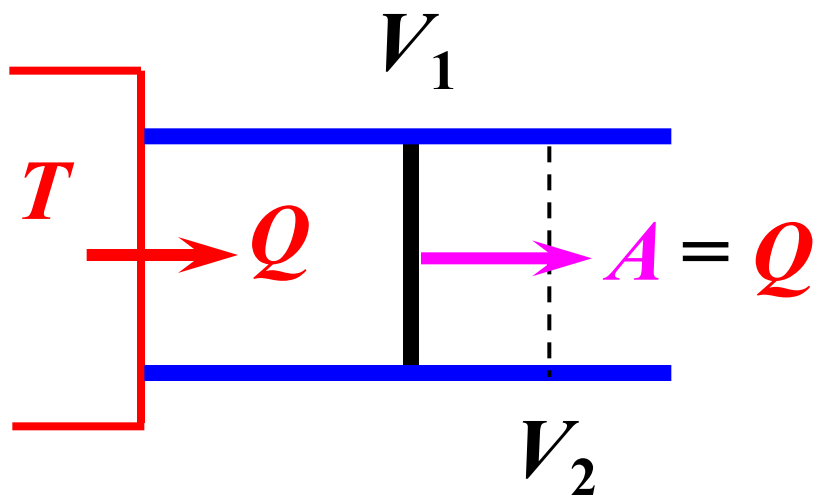
### 1.开氏表述（Kelvin, 1851）：



其唯一效果  
是热量全部转  
变为功的过程  
是不可能的。



另一种表述：第二类永动机不可能制成



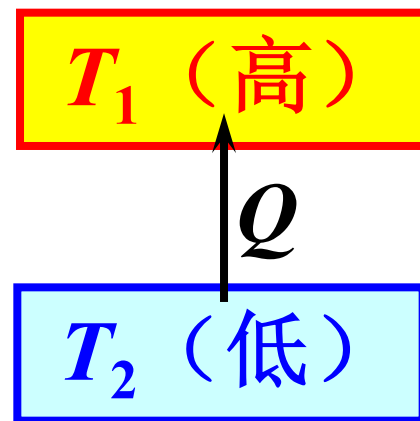
思考

左图所示过程是否违反热力学第二定律？

2. 克氏表述 (Clausius, 1850) :



热量不能自动地从低温物体传向高温物体



$w = \infty$

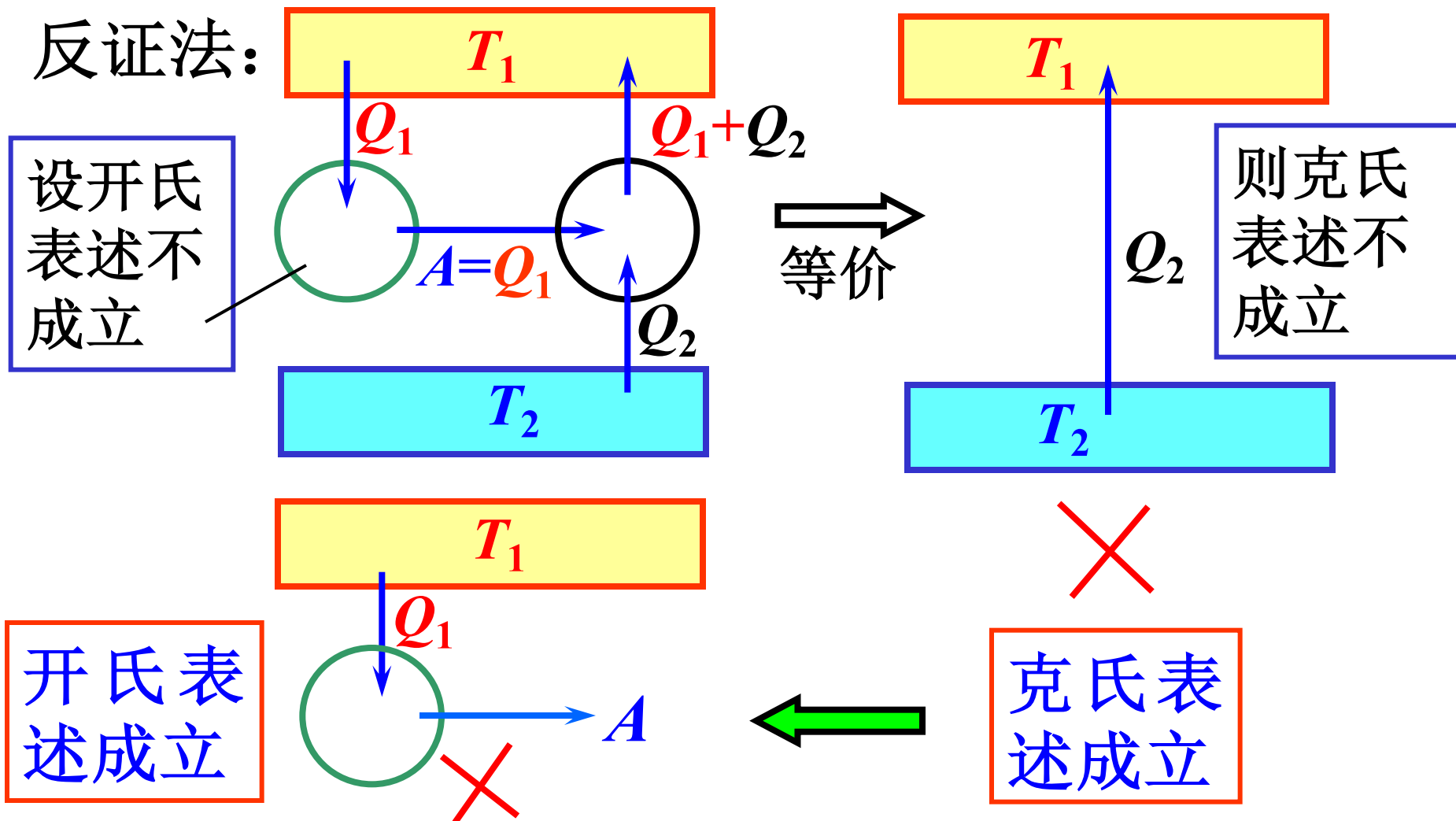
×

×

## 二. 两种表述的等价性

1. 若克氏表述成立，则开氏表述亦成立。

反证法：

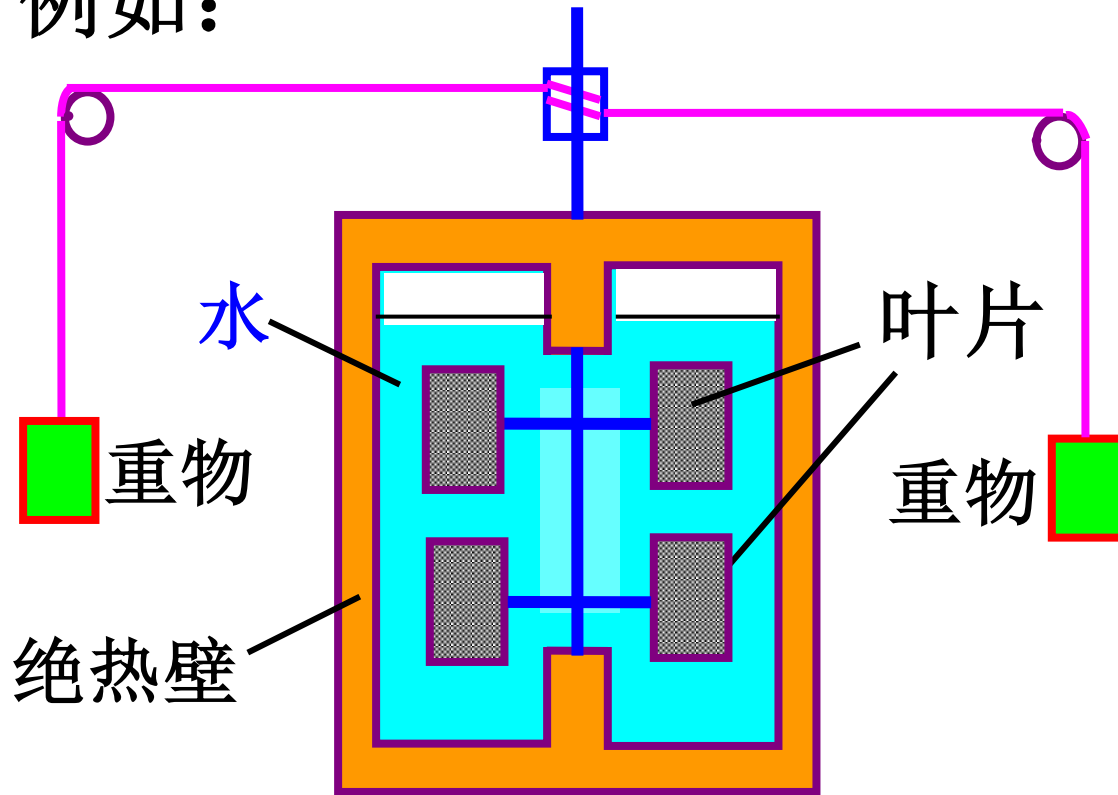


2. 若开氏表述成立，则克氏表述也成立。(自证)

## § 2 热现象过程的不可逆性

符合热一律的过程，不一定能在自然界发生，

例如：



焦耳热功当量实验

重物下落，功全部转化成热而不产生其他变化，可自然进行。

水冷却使叶片旋转，从而提升重物，则不可能自然进行。

# 一、一些自然过程的方向

过程的**唯一**效果

能否发生

热功  
转换

功  $\xrightarrow{\text{全部}}$  热

✓

热  $\xrightarrow{\text{全部}}$  功

×

热  
传导

高温  $\xrightarrow{\text{热量}}$  低温

✓

低温  $\xrightarrow{\text{热量}}$  高温

×

气体  
扩散

分离  $\longrightarrow$  混合

✓

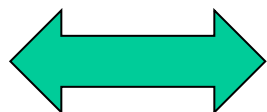
混合  $\longrightarrow$  分离

×



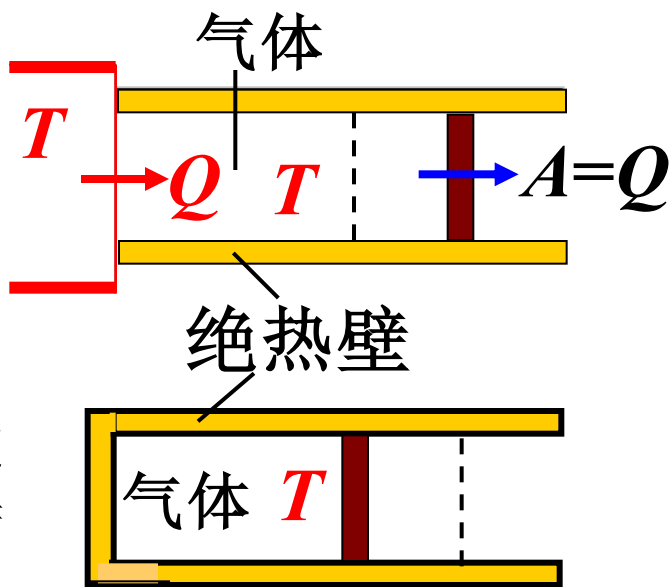
## 二、不可逆性的相互依存

功变热而不产生其他影响之不可逆

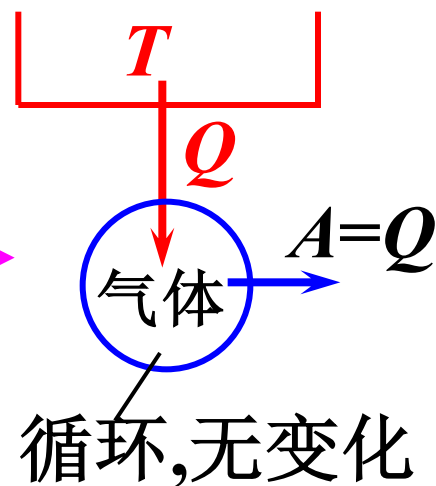


气体自由膨胀之不可逆

证明：



等价



不成立

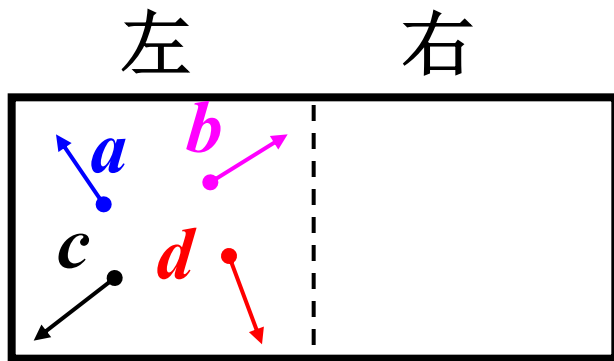
不成立

不可逆性是相互依存的，承认其中之一的不可逆性，便可论证其它过程的不可逆性！

## § 3 热力学第二定律的统计意义

### 一. 热力学概率 ( thermodynamics probability )

自发过程的方向性从微观上看是大量分子无规运动的结果。以气体自由膨胀为例分析。



分子数的左右分布称为宏观态。具体分子的左右分布称为微观态。

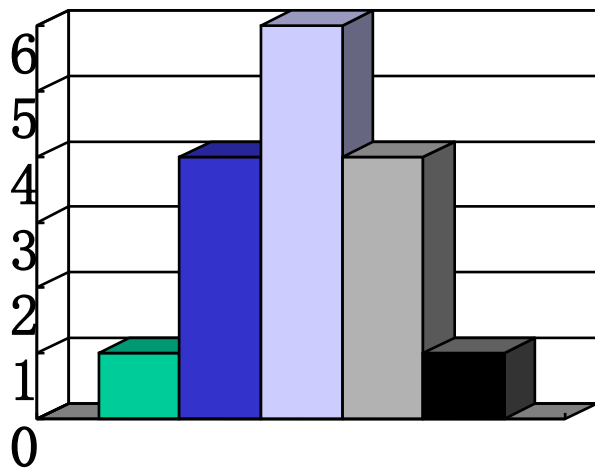
某宏观态所包含的微观态数 $\Omega$ 叫该宏观态的热力学概率。

统计理论的基本假设：对于孤立系统, 各微观态出现的概率是相同的。



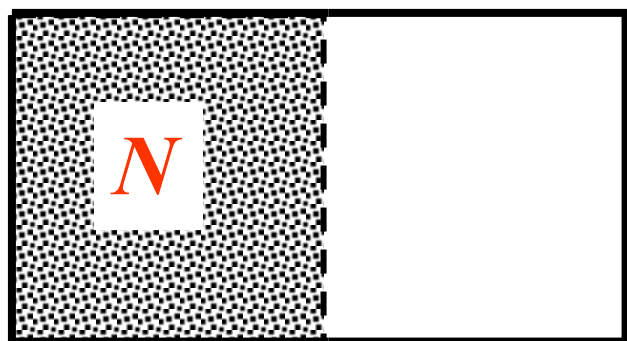
宏观态		微观态		宏观态包括的微观态数 $\Omega_i$	概率
4	0	<i>abcd</i>		$\Omega_1 = C_4^4 = 1$	1/16
0	4		<i>abcd</i>	$\Omega_2 = C_4^4 = 1$	1/16
3	1	<i>a b c</i>	<i>d</i>	$\Omega_3 = C_4^1 = 4$	4/16
		<i>a b d</i>	<i>c</i>		
		<i>a c d</i>	<i>b</i>		
		<i>b c d</i>	<i>a</i>		
1	3	<i>d</i>	<i>a b c</i>	$\Omega_4 = C_4^1 = 4$	4/16
		<i>c</i>	<i>a b d</i>		
		<i>b</i>	<i>a c d</i>		
		<i>a</i>	<i>b c d</i>		
2	2	<i>a b</i>	<i>c d</i>	$\Omega_5 = C_4^2 = \frac{4 \times 3}{2 \times 1} = 6$	6/16
		<i>c d</i>	<i>a b</i>		
		<i>a c</i>	<i>b d</i>		
		<i>b d</i>	<i>a c</i>		
		<i>a d</i>	<i>b c</i>		
		<i>b c</i>	<i>a d</i>		

$$\sum \Omega_i = 16 = 2^4$$



■ 左 4 右 0      ■ 左 1 右 3  
■ 左 3 右 1      ■ 左 0 右 4  
■ 左 2 右 2

$N$  个分子,  $\sum \Omega_i = 2^N$ 。



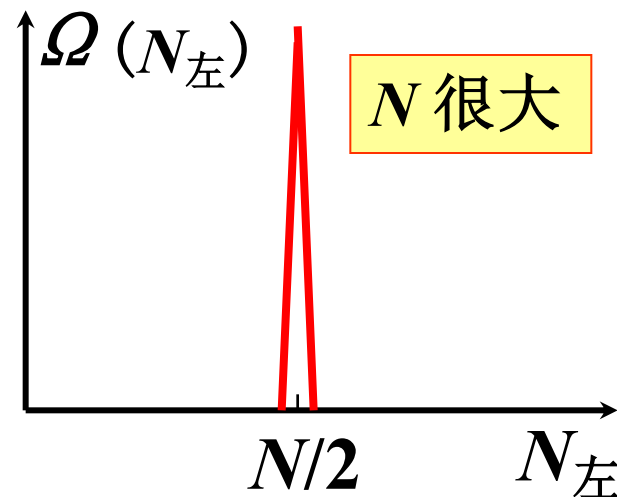
若  $N=100$ , 则:

$$\sum \Omega_i = 2^{100} \approx 10^{30}$$

自动收缩 (左 100, 右 0)  
的概率为  $10^{-30}$ 。

而左右各半的平衡态及其附近宏观态的热力学概率则占总微观状态数的绝大比例。

一般热力学系统  $N$  的数量级约为  $10^{23}$ , 上述比例实际上是百分之百。



## 二.热力学第二定律的统计意义

平衡态  $\Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$  — 最概然态

非平衡态  $\Omega_{\text{非}} < \Omega_{\text{平}}$

非平衡态  $\xrightarrow{\text{自发}}$  平衡态

$\Omega_{\text{非}} \xrightarrow{\Omega \uparrow} \Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$

“一个孤立系统其内部自发进行的过程总是由热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态过渡”——热二律的统计意义

热力学第二定律是个统计规律，它只适用于大量分子的系统。

功→热： 有序运动→热运动

热传导： 速度分布无序性增加

自由膨胀： 空间分布无序性增加

自然过程总是沿着无序性增加的方向进行。

## § 4 卡诺定理

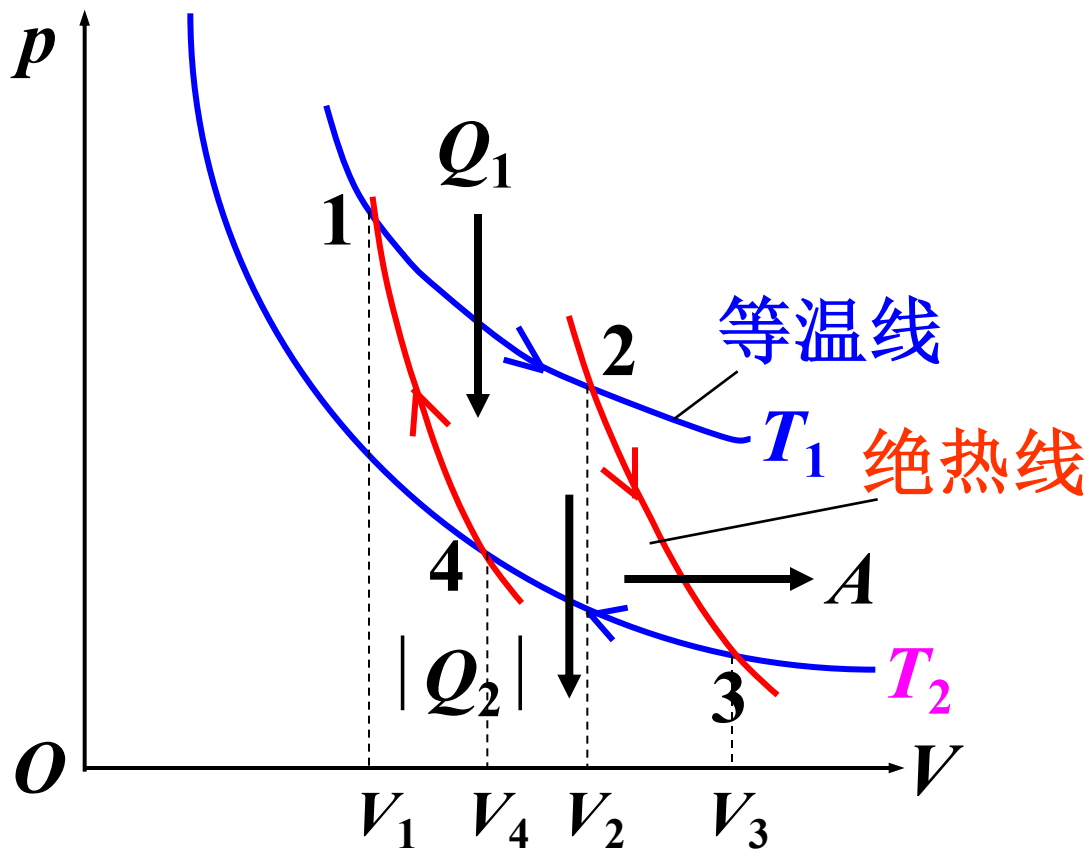
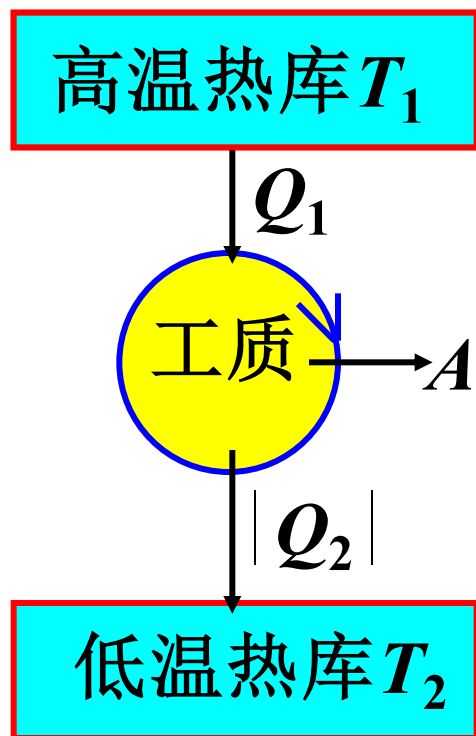
### 一.可逆过程 (reversible process)

其结果（系统和外界的变化）可以完全被消除的过程。（准静态、无摩擦的过程）

一般地说，一个过程进行时，如果使外界条件改变一无穷小的量，这个过程就可以反向进行（其结果是系统和外界能同时回到初态），这个过程就是可逆的。

可逆过程必然是可以沿原路径反向进行的（其结果是系统和外界能同时回到初态）。

## 二.卡诺定理 (Carnot theorem)



卡诺循环是可逆过程。

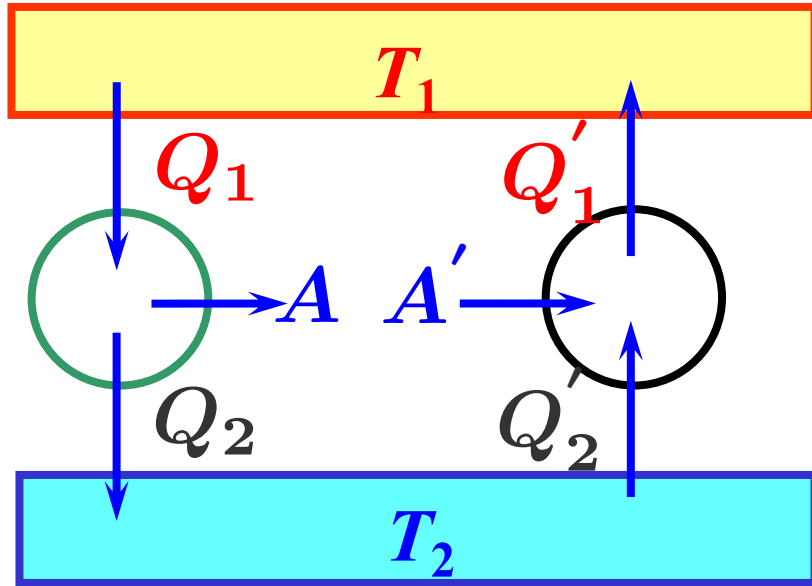
1.工作在相同温度的高、低温热库之间的一切可逆机的效率都相等，与工作物质无关。

$$\eta_{\text{可逆}} = \eta_{C_{\text{理气}}} = 1 - T_2/T_1$$

2.工作在相同温度的高、低温热库之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆}} \nless \eta_{\text{可逆}} \text{ (实际上是 } \eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} \text{)}$$

证明：两部可逆热机，一个正转 $N$ 个循环，  
一个反转 $N'$ 个循环，  
使得满足关系



$$NQ_2 = N'Q'_2$$

热二律：

$$NA - N'A' \leq 0$$

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{\eta}{1 - \eta} Q_2 \\ A' &= \frac{\eta'}{1 - \eta'} Q'_2 \end{aligned} \right\} \eta \leq \eta'$$

反转，则只有等号成立。



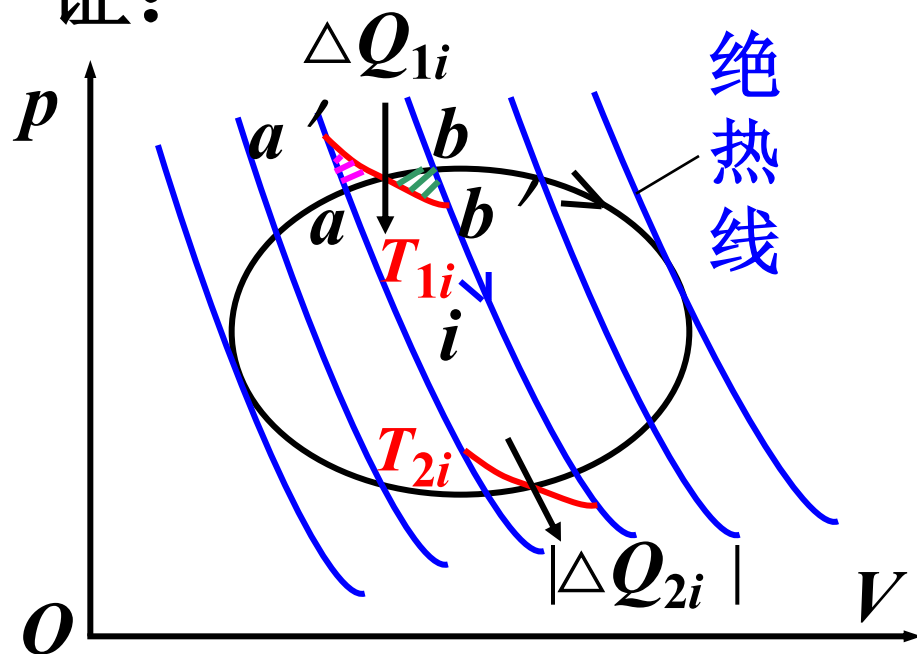
### 三. 任意可逆循环的效率

设:  $T_1$  — 循环最高温度  
 $T_2$  — 循环最低温度

则有:

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

证:



对  $i$ , 令  $\Delta A_{aa'b'b} = \Delta A_{ab}$

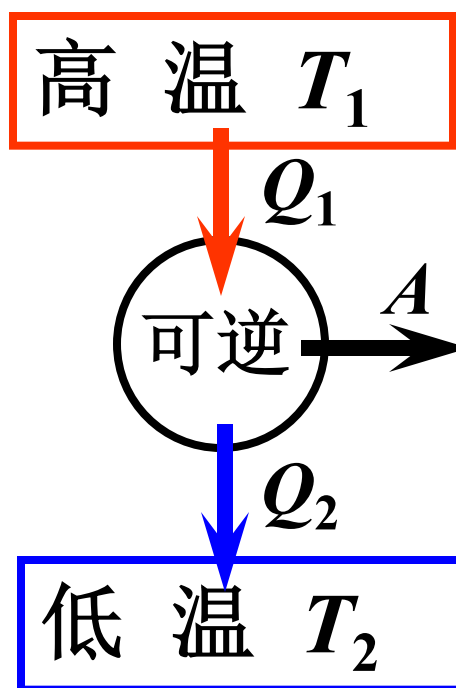
又  $\Delta U$  同,  $\therefore \Delta Q$  同,  
 故  $aa'b'b$  与  $ab$  等价。

$$\eta_i = \frac{\Delta A_i}{\Delta Q_{1i}} = \eta_{ic} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore \eta = \frac{\sum \Delta A_i}{\sum \Delta Q_{1i}} = \frac{\sum \eta_i \Delta Q_{1i}}{\sum \Delta Q_{1i}} \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{\sum \Delta Q_{1i}}{\sum \Delta Q_{1i}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## § 5 热力学温标

卡诺定理的一个重要的理论意义是可以根据它来定义热力学温标。



$Q_1$ 、 $Q_2$  取绝对值

由卡诺定理  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

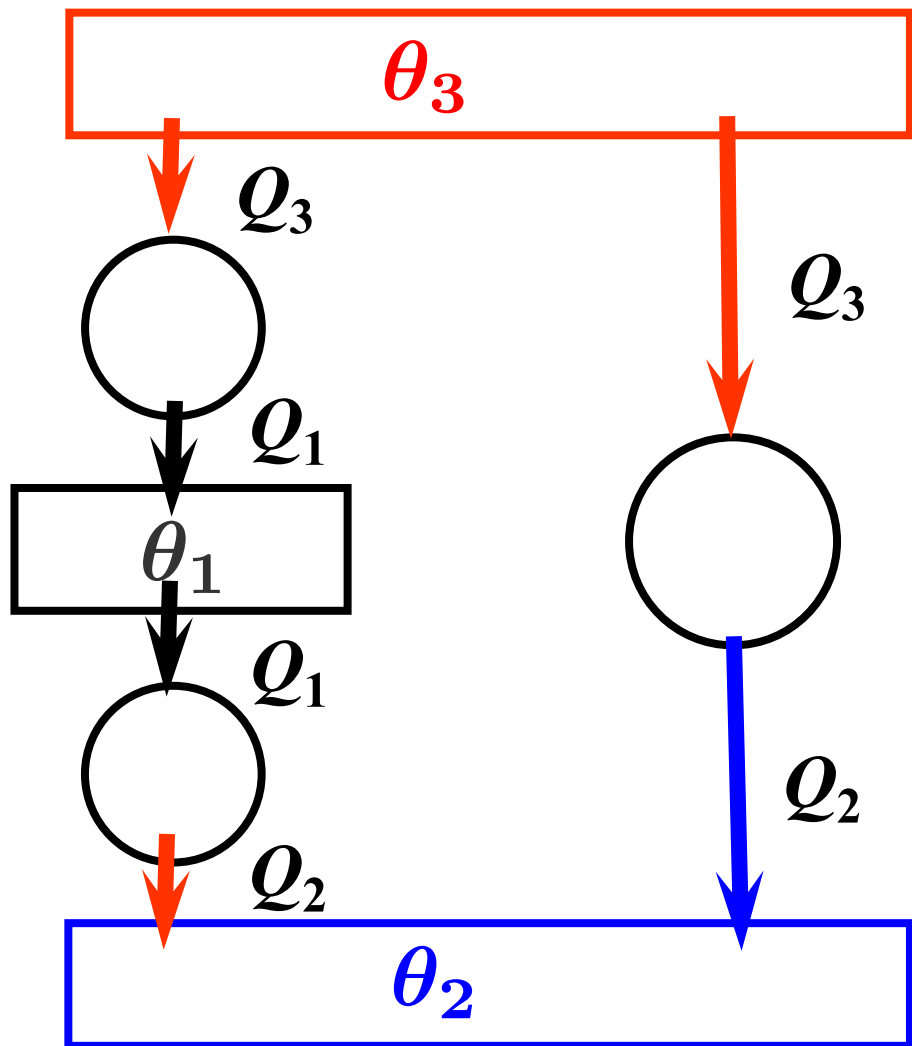
$\rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$  (与测温物质无关)

测热量比  $\rightarrow$  温度比

令水的三相点  $T_3 = 273.16\text{K}$ ,

就可完全确定温度  $T$   
——热力学温标

证明:



$Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$  取绝对值

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_1)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2)$$

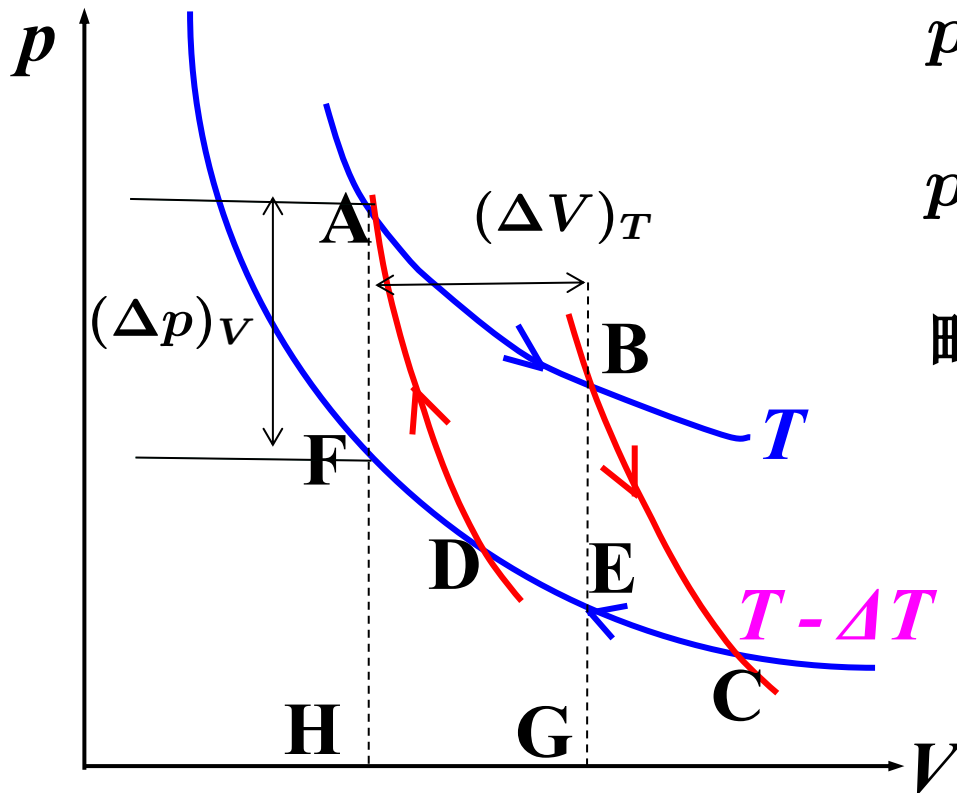
$$\rightarrow f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)}$$

$$\rightarrow f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)}$$

$\psi$  的具体形式对应定义一种温标。

## § 6 应用卡诺定理的例子

一. 证明关系式  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$



$$p_A = p$$

$$p_B \approx p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)_T$$

略去高阶小量:

$$\Delta Q_{AB} \approx p(\Delta V)_T + (\Delta U)_T$$

此微小卡诺循环效率:

$$\frac{\Delta A}{\Delta Q_{AB}} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$\text{可以得到: } [p(\Delta V)_T + (\Delta U)_T] \Delta T = (\Delta p)_V (\Delta V)_T T$$

## 二. 范德瓦尔斯气体内能

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$\begin{aligned} dU(T, V) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= c_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV \\ &= c_V dT + \frac{a dV}{V^2} \end{aligned}$$

$$U(T, V) - U(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T c_V dT - a \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

## § 7 熵

定律、定理 可以定义新的物理量：

牛顿第二定律  $\rightarrow m$

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0 \rightarrow U$$

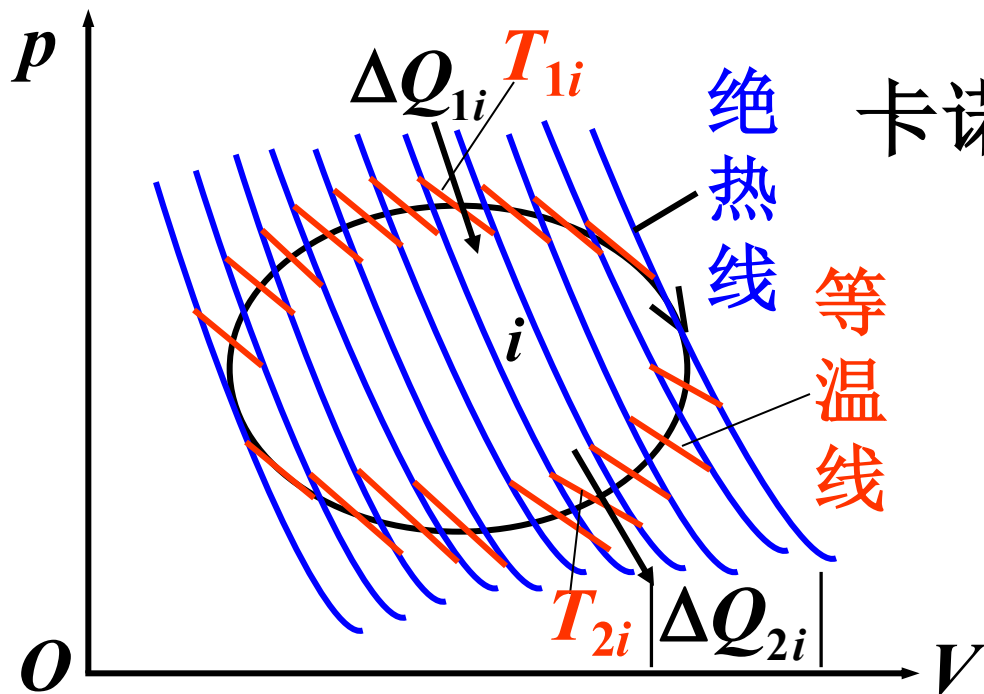
热力学第零定律  $\rightarrow T$

热力学第一定律  $\rightarrow E$

热力学第二定律  $\rightarrow ?$  (应反映过程方向)

# 一. 克劳修斯等式 (Clausius equality)

对任意可逆循环，可分成  $n$  个小卡诺循环分析。



卡诺定理:  $\eta_i = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}}$  (1)

又  $\eta_i = 1 - \frac{|\Delta Q_{2i}|}{\Delta Q_{1i}}$

$$= 1 + \frac{\Delta Q_{2i}}{\Delta Q_{1i}} \quad (2)$$

由(1) (2):  $\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$

循环:  $\sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^{2n} \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0$

$$n \rightarrow \infty \quad \Delta Q_j \rightarrow \mathrm{d}Q \quad T_j \rightarrow T \quad \Sigma \rightarrow \oint$$

$\therefore$

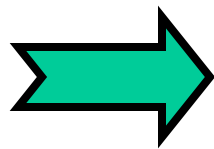
$$\oint_R \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

——克劳修斯等式

$R$  — 可逆 (**Reversible**) ,  $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$  — 热温比。

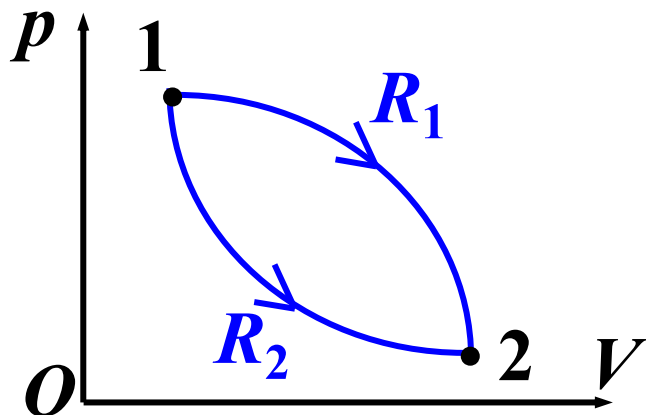
## 二. 熵 (**entropy**) $S$

$$\oint_R \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$



存在一个与过程  
无关的**状态量**





$$\int_{R_1}^{(2)} \frac{\bar{d}Q}{T} + \int_{R_2}^{(1)} \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$$

$$\int_{R_1}^{(2)} \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_{R_2}^{(2)} \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_{R_2}^{(1)} \frac{\bar{d}Q}{T} \stackrel{\text{筹}}{=} S_2 - S_1 = \underline{\underline{\Delta S}}$$

熵增(量)

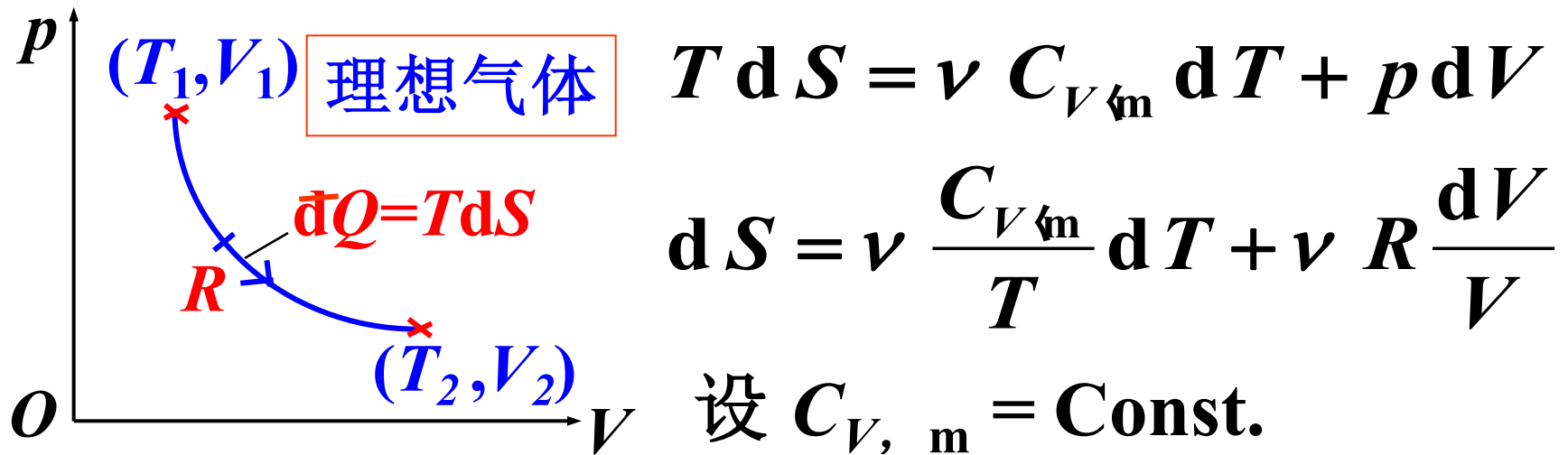
$S$  称为“熵”，单位：J/K (SI)

可逆元过程：  $dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \rightarrow T dS = \bar{d}Q$

热一、二律综合：  $\boxed{TdS = dU + \bar{d}A}$  (可逆)

可逆绝热过程  $dS = 0$  — 等熵过程

### 三. 理想气体的熵公式



则

$$S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

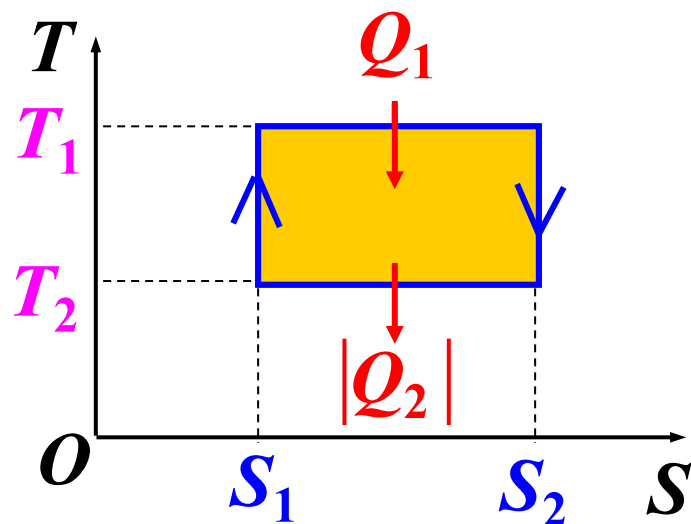
或  $S_{(T,V)} = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + \text{常数}$

自己求出  $S_{(T,P)} = ?$   $S_{(P,V)} = ?$

## 四、温熵图

工程上常用**温熵图**（ $T$ - $S$ 曲线）反映一些过程中的状态参量关系，它**示热方便**。

$$Q = \int T dS$$



卡诺循环的温熵图

对卡诺循环：

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$|Q_2| = T_2(S_2 - S_1)$$

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

与工作物质无关

## § 8 熵增加原理

### 一.克劳修斯不等式

对可逆过程有  $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$  , 不可逆过程如何?

对两热库 ( $T_1$ ,  $T_2$ ) 的不可逆热机:

由卡诺定理  $\eta_{\text{痹林}} < \eta_{\text{林}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  (1)

由定义  $\eta_{\text{痹林}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$  (2)

由 (1)、(2) 有  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$

上式可改写为  $\sum_{n=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} < 0$  ( $T_i$ 为热库温度)

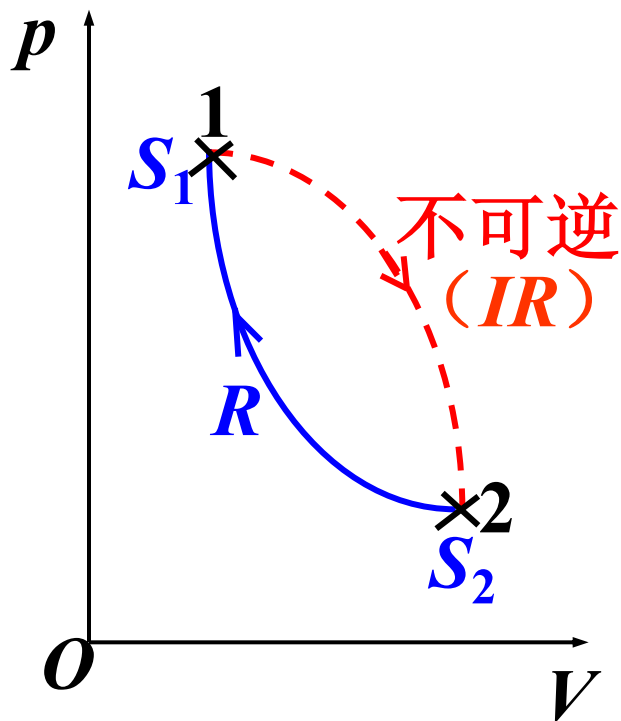
可以证明, 对任意不可逆循环也有:

$$\oint_{IR} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0 \quad \text{——克劳修斯不等式}$$

其中  $T$  为热库温度。

对一般的循环有  $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$  ( $R$  取 “=” )

## 二. 熵增加原理



$$\left. \begin{array}{l} \text{对 } 1 \xrightarrow{IR} 2 \\ \text{选 } 2 \xrightarrow{R} 1 \end{array} \right\} \text{循环} \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

$$\int_{(1)IR}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{(2)R}^{(1)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0$$

$$\underline{\underline{S_1 - S_2}}$$

$$\therefore S_2 - S_1 > \int_{(1)IR}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad \text{元过程} \quad \mathrm{d}S > \left( \frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_{IR}$$

不可逆绝热过程有： $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$

孤立系统中进行的过程必然是绝热的，因此

对孤立系统中进行的过程有  $\Delta S \geq 0$

或者说“孤立系统内的一切过程熵不会减少”

——熵增加原理

孤立系统由非平衡态向平衡态过渡时， $S \uparrow$ ，  
最终的平衡态一定是  $S = S_{\max}$  的状态。

熵给出了孤立系统中过程进行的方向和限度。  
熵增加原理是热力学第二定律的数学表示。

### 三. 熵的计算举例

▲ 熵是状态的函数，当系统从初态至末态时，不管经历了什么过程，也不管过程是否可逆，熵的增量总是一定的，它只决定于始、末态。

因此当给定了系统的始、末状态而求熵增时，可以任选（或说拟定）一个可逆过程来计算。

▲ 计算熵增的步骤如下：

(1) 选定系统

(2) 确定状态（始、末态及其参量）

(3) 拟定可逆过程连接始、末态



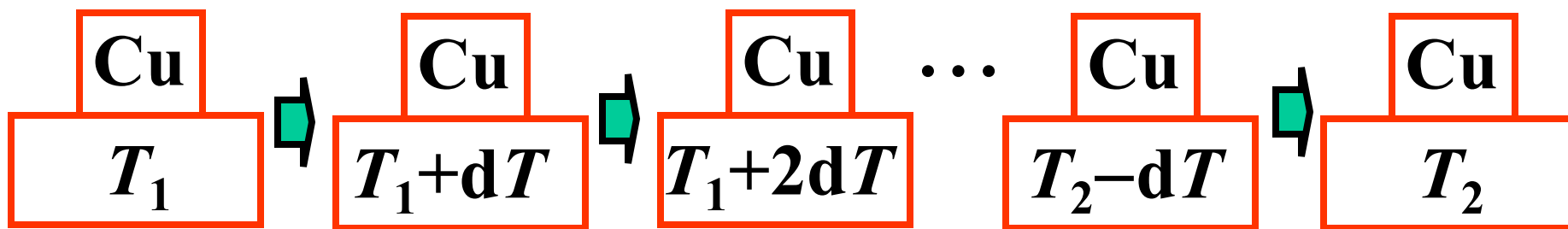
[例1]已知: Cu块:  $m$ ,  $T_1$ , 比热  $c$  (常量)

水:  $T_2$  (恒温)  $< T_1$

Cu  $\downarrow \square \rightarrow$  薰 (该过程不可逆)

求:  $\Delta S_{\text{Cu}} < \Delta S_{\square} < \Delta S_{\text{恒}}$

解: 设计一个准静态加热 (可逆) 过程:



则 
$$dS_{\text{Cu}} = \frac{dQ}{T} = \frac{mc dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

水恒温吸热：  $\Delta S_{\square} = \frac{Q_{\text{铝}}}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} > 0$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\square} + \Delta S_{\text{Cu}} = mc \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) > 0 \quad (\text{自己证})$$

**[例2] 已知：**1mol理气经绝热自由膨胀体积加倍

**求：**该过程理气熵的变化  $\Delta S = ?$

**解：**理想气体经绝热自由膨胀温度不变，故由

$$\begin{aligned} \text{理气熵公式有 } \Delta S &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R \ln 2 > 0 \end{aligned}$$

## 四、熵与能量退降

不可逆过程中总会有某些能量从**能作功**的形式变为**不能作功**的形式，这叫**能量退降**。

例如： $A \rightarrow Q$

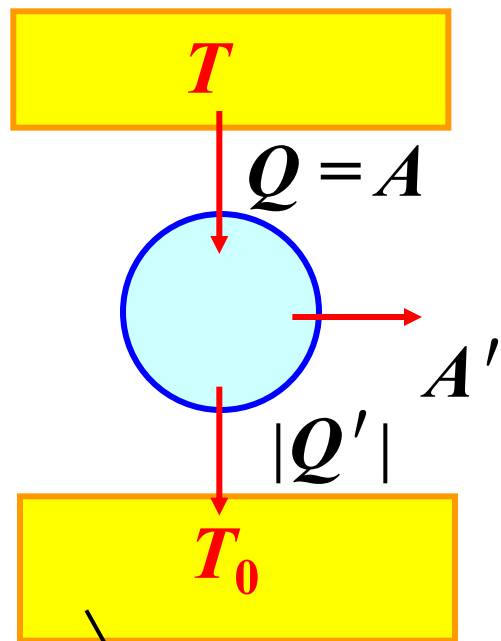
能量退降  $E_d = |Q'| = A - A'$

计算表明

$$E_d = T_0 \Delta S$$

$\Delta S$  是不可逆过程中熵的增加，  
它正比于能量的退降。

**熵增是能量退降的量度。**



可能找到的  
最低温热库