

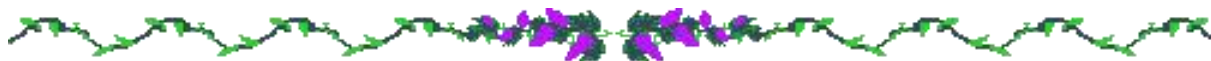
热 学 (Thermotics)

第9章 热力学第二定律

(The Second Law of Thermodynamics)



本章目录



- § 9.1 自然过程的方向
- § 9.2 不可逆性的相互依存
- § 9.3 热力学第二定律及其微观意义
- § 9.4 热力学概率与自然过程方向
- § 9.5 玻耳兹曼熵公式与熵增加原理
- § 9.6 可逆过程
- § 9.7 克劳修斯熵公式



热力学第一定律指出各种形式的能量在相互转化的过程中必须满足能量守恒关系，对于过程进行的方向并没有给出任何限制。

满足热力学第一定律（能量守恒）的过程一定能实现吗？

比如：系统经历一个循环， $\Delta E=0$ ，

由热力学第一定律知： $Q=A$

则： $\eta=100\%$ ，

不可能！

其实，很多与热现象有关的实际过程都具有方向性。
本章要解决的就是与热现象有关的过程进行方向问题。



§ 9.1 自然过程的方向

一、可逆过程和不可逆过程

1、可逆过程：一个系统，由某一状态 a 出发，经过一过程 L 达到另一状态 b ，如果系统从状态 b 出发，沿过程 L 的反方向进行，可以经过和原来一样的那些中间状态，重新回到状态 a ，同时消除了对外界所引起的一切影响，则过程 L 称为可逆过程。

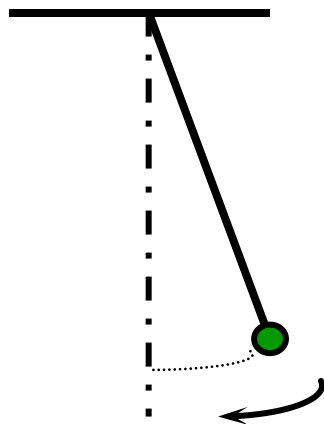
可逆性判据：

系统复原，外界也复原。

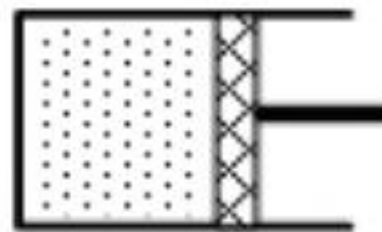


例如：

•单摆



•无摩擦的准静态过程



即：在自然界中，单纯的、无损耗的机械运动过程是可逆过程，

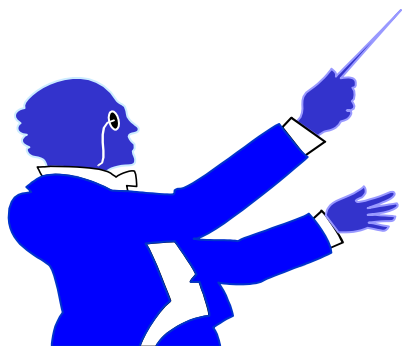
理想无摩擦、无损耗的准静态过程也是可逆过程。

2、不可逆过程：

如果系统沿过程 L 的反方向进行，不能使系统和外界完全复原，则过程 L 称为不可逆过程。

实例：生命过程是不可逆的：

出生 → 童年 → 少年 → 青年 → 中年 → 老年
不可逆！



“今天的你我
怎能重复
昨天的故事！”

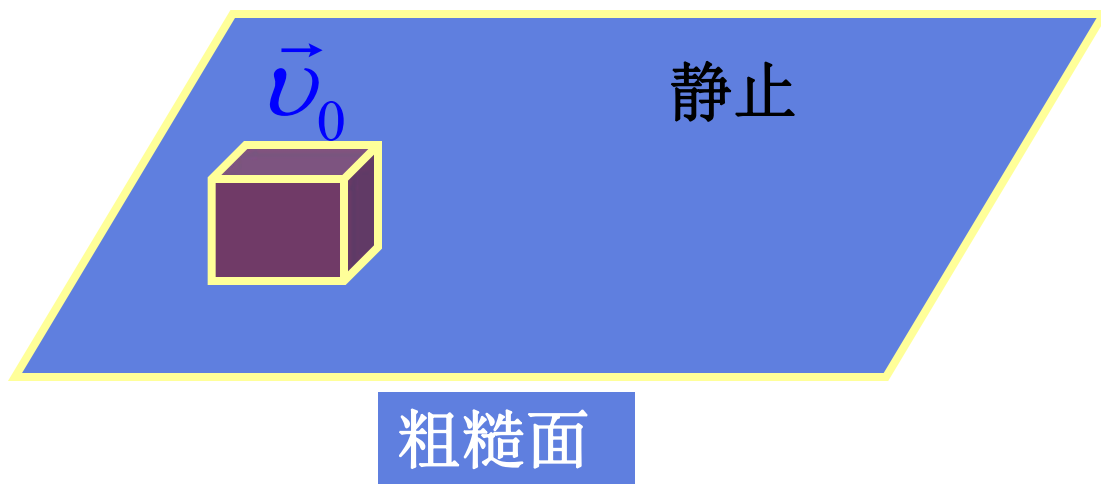
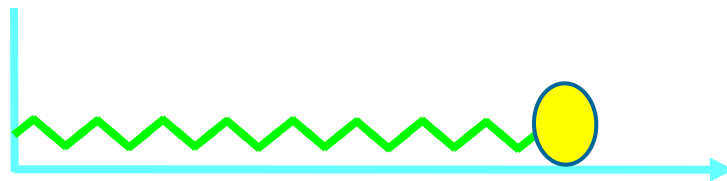
君不见黄河之水天上来，
奔流到海不复返。

君不见高堂明镜悲白发，
朝如青丝暮成雪。

不可逆过程的实例 (力学)

1 热功转化过程:

通过做功可以自发的将机械能全部或部分转化为“热”；但是“热”不能自发地完全转化为功进而增加物体的机械能。



● 力学（无摩擦时）过程可逆；
（有摩擦时）过程不可逆。

热学中的三个典型不可逆过程：

1、功热转换

通过摩擦而使功变热的过程是不可逆的；或热不能自动转化为功；或**唯一效果**是热全部变成功的过程是**不可能发生的**。

热机的循环： $Q \longrightarrow A$

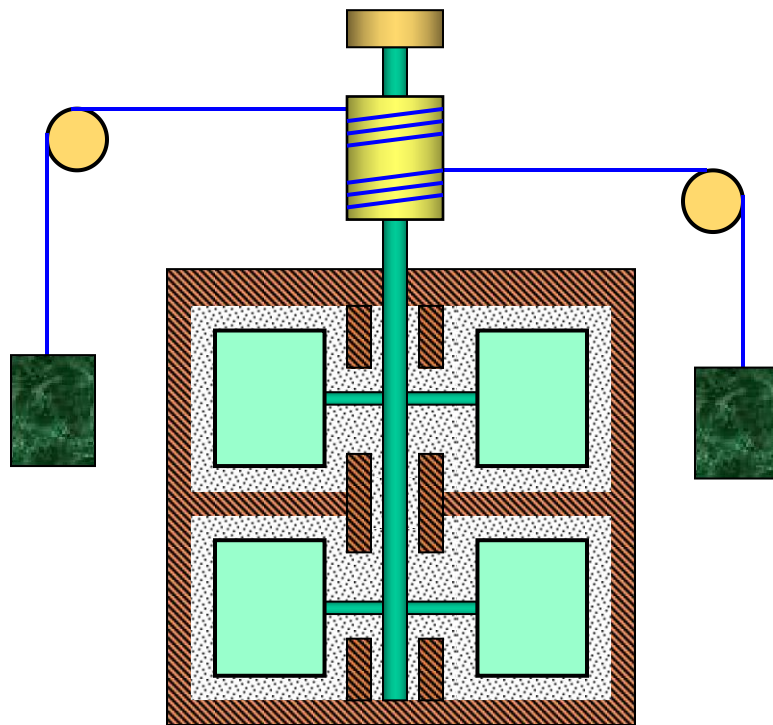
但对低温热源放了热！

气体的等温膨胀： $\Delta E=0$ ， $A=Q$ ，

但理想气体的体积增加了！

功热转换过程具有方向性！

作机械功改变系统
状态的焦耳实验



2、热传导过程：

热量由高温物体传向低温物体的过程是不可逆的；
或热量不能自动地由低温物体传向高温物体，或其唯一
效果是热量（自动地）从低温物体传向高温物体的过程
是不可能发生的。

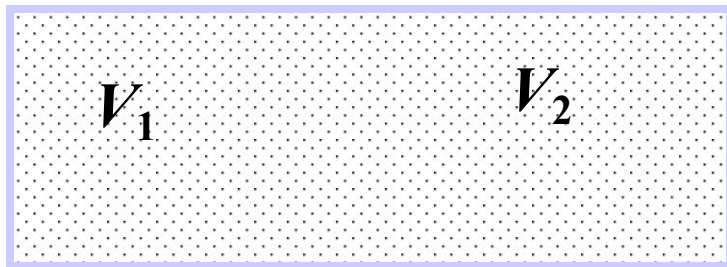
高温



低温

$Q \rightarrow$

3、气体的绝热自由膨胀



气体向真空中绝热自由膨胀
的过程是不可逆的。

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

×



- (1) 功变热的过程是不可逆过程。
- (2) 热传导过程是不可逆过程。
- (3) 气体的自由膨胀是不可逆过程。

结论：

自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的！



§ 9.3 热力学第二定律及其微观意义

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。

◆ 第二定律的提出

- (1) 第一定律无法说明功热转换的条件;
- (2) 第一定律无法说明热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题。

一、热力学第二定律的两种表述

1、克劳修斯（1850年）表述：

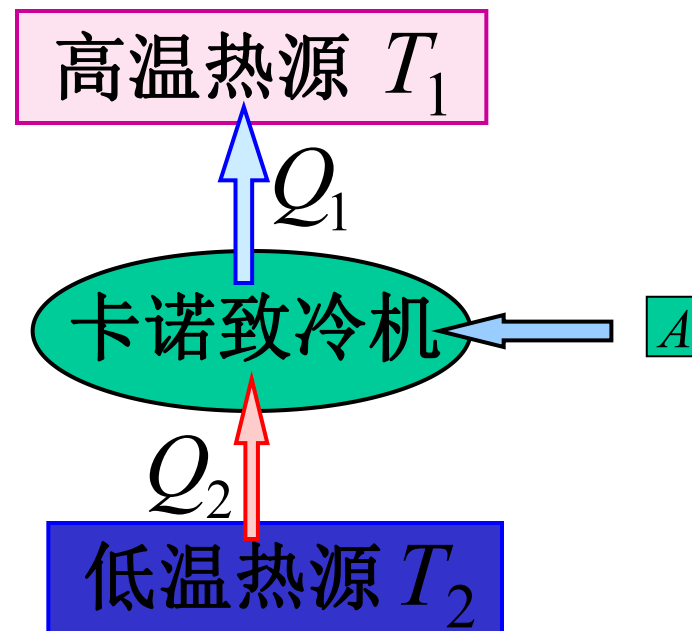
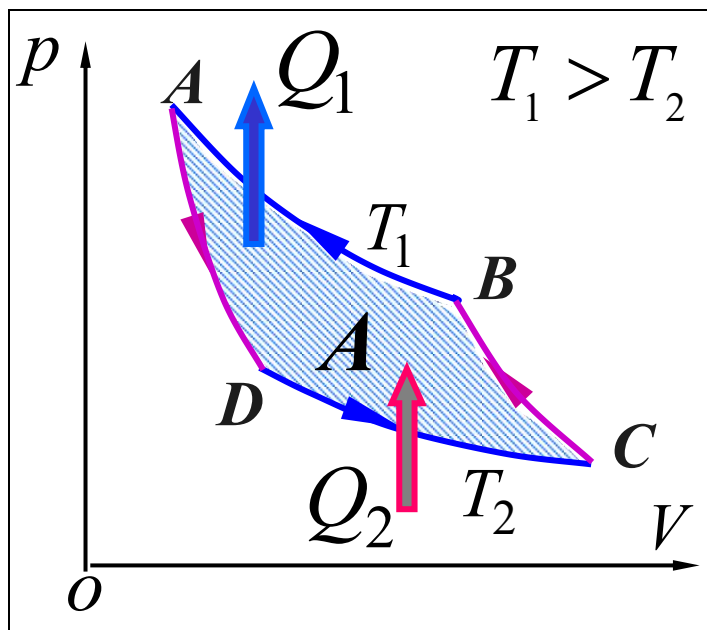
热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

德国的物理学家



- 它指出了热传递的方向性： 

热量自动地从高温物体传向低温物体。




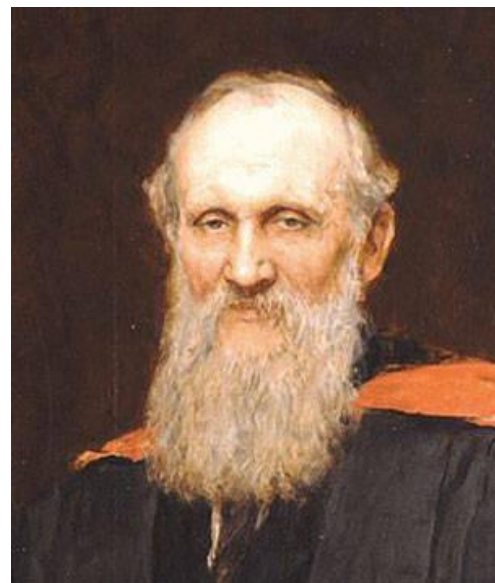
虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界作功且使环境发生变化。

2、开尔文（1851年）表述：

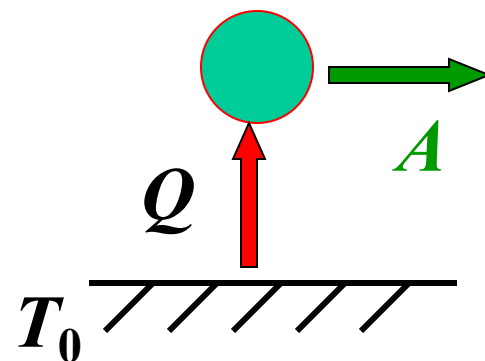
其**唯一**效果是热量**全部**转变为功的过程是不可能的。

热力学第二定律的开尔文表述也可表述为：**第二类永动机是不可能造成的。**

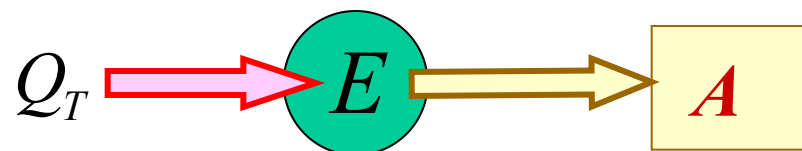
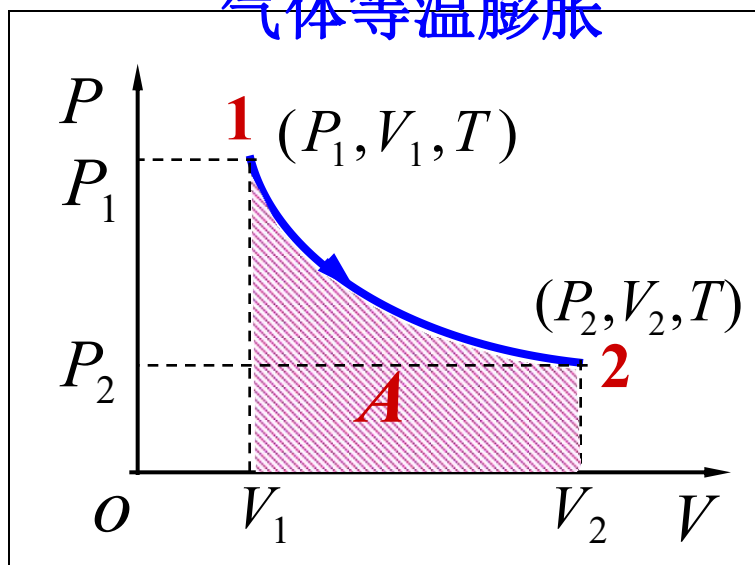
- 指出了热功转换的方向性： 
- 功转化为热为**自发**过程。
- 否定了第二类永动机或**单源热机**。



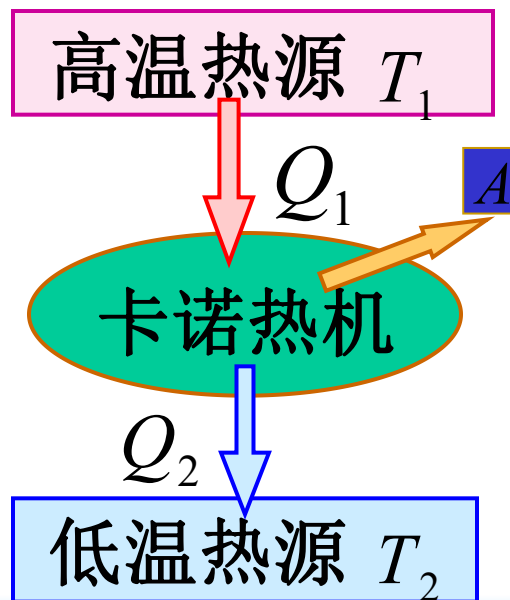
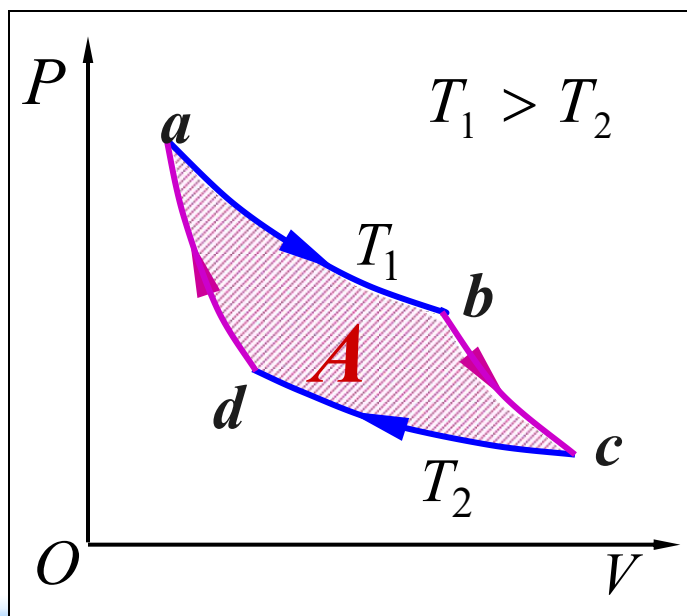
英国的物理学家



气体等温膨胀



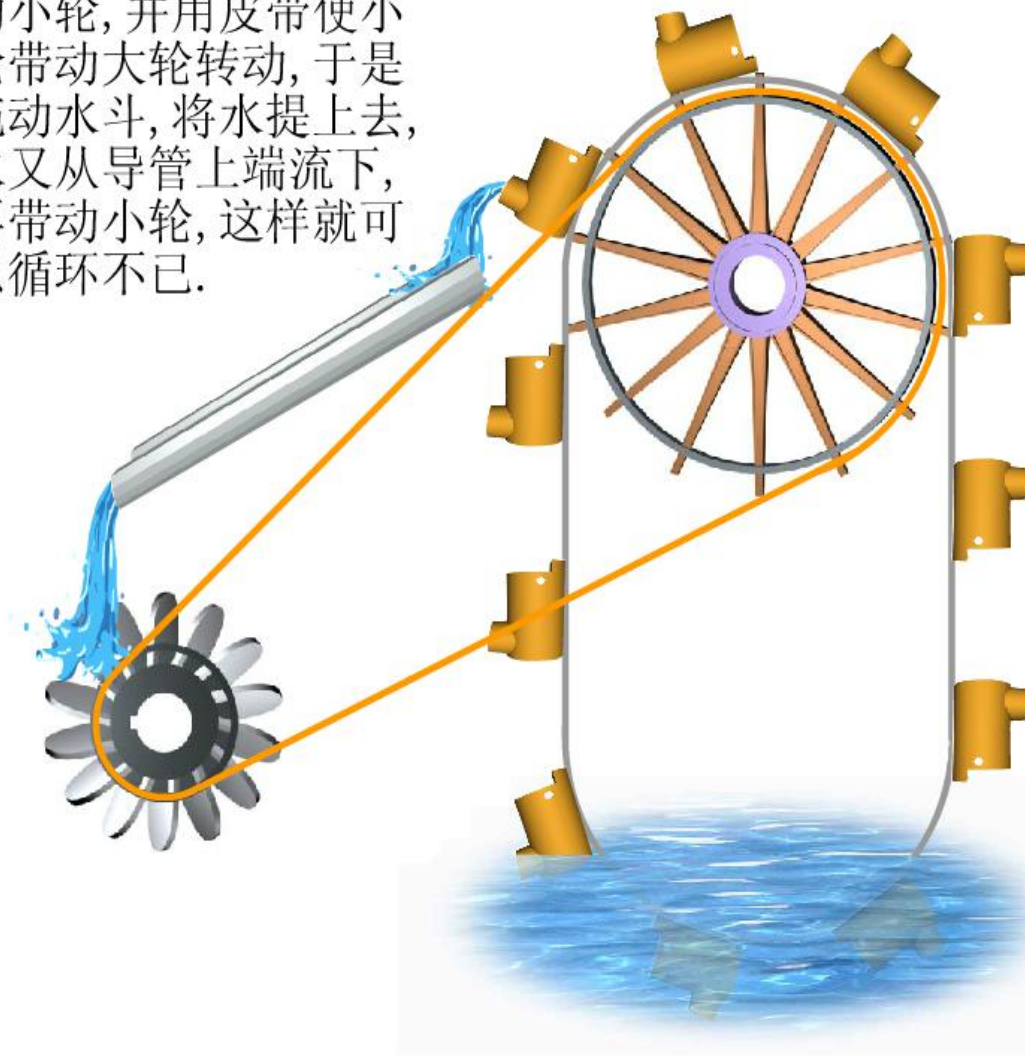
气体等温膨胀过程中热是完全转变成了功，但它的体积发生了变化，对外界造成了影响。



在卡诺循环过程中，对外放了热，使外界发生了变化。

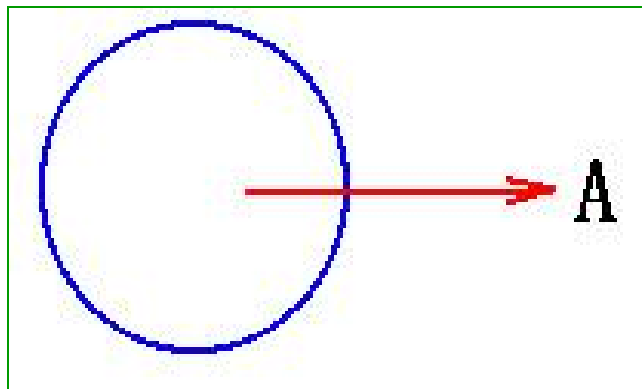
永动机的设想图

导管内水流下来冲
动小轮, 并用皮带使小
轮带动大轮转动, 于是
拖动水斗, 将水提上去,
水又从导管上端流下,
再带动小轮, 这样就可
以循环不已.



热力学第一定律和第二定律是**互相独立**的。

比较： 第一类永动机：

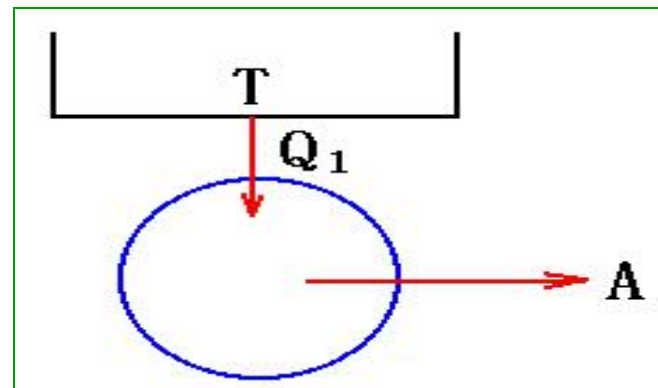


不耗能，只做功

$$\eta > 100\% \quad (\eta = \infty)$$

违反热力学**第一**定律

第二类永动机：



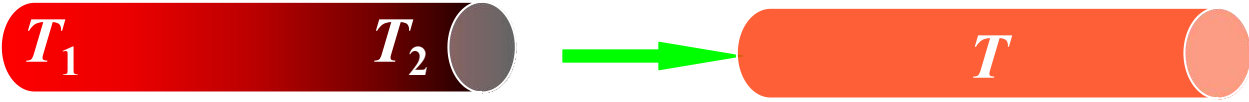
$$Q_1 = A \quad (Q_2 = 0)$$

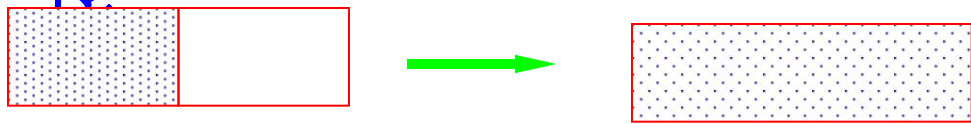
$$\eta = 100\%$$

违反热力学**第二**定律

二、热力学第二定律的微观意义

功热转换：机械功（电功） \longrightarrow 内能
 有序运动 \longrightarrow 无序运动

热传导：
 高 低
 动能分布较有序 \longrightarrow 动能分布更无序

气体自由膨胀：
 位置较有序 \longrightarrow 位置更无序

即一切自然过程总是沿着分子的无序性增大的方向进行。

-----热力学第二定律的微观意义



三、热力学第一定律与热力学第二定律的关系

热力学第一定律指出了能量转换的数量关系：

任何热力学过程必须遵从能量守恒定律。

热力学第二定律反映了自然过程进行的方向和条件：

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

两者相辅相承，缺一不可！

五、热力学第二定律的适用范围和条件

- (1) 对有限范围内的宏观过程是成立的；
- (2) 不适用于少量分子的微观体系；
- (3) 也不能把它推广到无限的宇宙中去。



§ 9.4 热力学概率与自然过程的方向

一、热力学过程存在方向性

下落物体、功变热、热传导和自由膨胀都有方向性。若逆方向进行，必伴随着其它变化。

原因：系统存在某种不平衡或过程有摩擦等耗散因素。

实现可逆过程的条件：无摩擦的准静态过程；等温热传导。

二、热力学第二定律的微观意义

从可逆、不可逆过程的角度看热力学第二定律



开尔文表述：功 \Rightarrow 热 转换不可逆

功 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 热 100 % 转换

热 \longrightarrow 功 不能 100% 转换或100%
转换时有其它影响产生

克劳修斯表述：热传导 不可逆

高温 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 低温

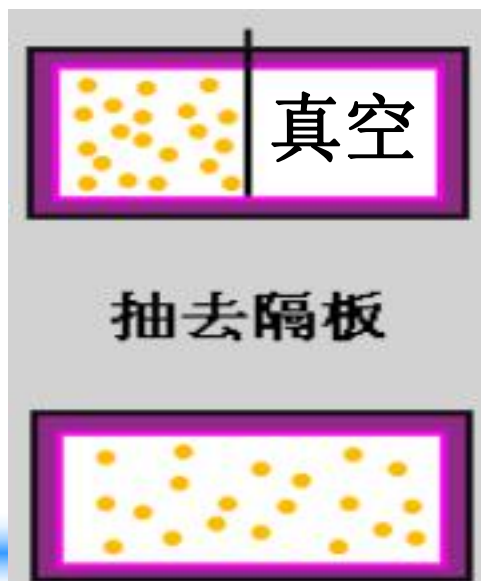
低温 \longrightarrow 高温 (需外界做功)

气体自由膨胀、扩散、溶解、生命...：一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的，其自发进行具有单向性。



单向性：什么方向？

- ① 功：与宏观定向运动相联系，有序运动
 热：与分子无规则运动相联系，无序运动
- ② 热传导 高温 \rightarrow 低温 $\rightarrow \Delta T \downarrow$ 差别 \downarrow 无序性 \uparrow 自动
 低温 \rightarrow 高温 $\rightarrow \Delta T \uparrow$ 差别 \uparrow 无序性 \downarrow 非自动
- ③ 自由膨胀 体积 \uparrow 可能位置 \uparrow 无序性 \uparrow 自动



体积 \downarrow 可能位置 \downarrow 无序性 \downarrow 非自动

单向性：无序性增大的方向

* 实际自发的热力学过程都向无序性增大的方向进行

从微观角度讨论无序性的意义

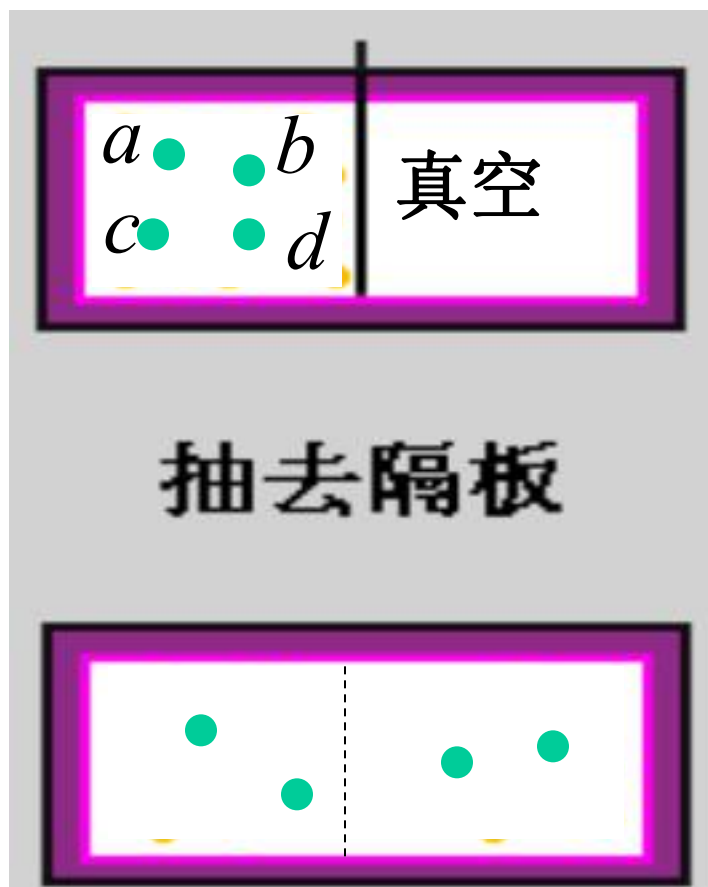
1. 无序性的量度——热力学概率(Ω)

以理想气体自由膨胀为例

设有分子数：4

a, b, c, d

抽去隔板后的可能情况如下表：





分子数的左右分布称为**宏观态** 具体分子的左右分布称**微观态**

定义: 宏观态中包含的**微观态的数目**叫做该宏观态的**热力学概率 Ω**

意义: Ω 越大, 该宏观态所包含的微观态数越多, 确定系统的微观态越困难, 系统无序性越高。
热力学概率 Ω 是系统无序程度的量度



2. 热力学第二定律的统计意义

实际自发的热力学过程是不可逆的，总是沿着系统热力学概率 Ω （无序度）增加的方向进行。

➤ 无序性减小的过程不是绝对不可能发生，而是发生的可能性趋于零。

（猴子打字，恰好打出莎士比亚作品）

➤ 热力学第二定律是一个统计规律，对大量粒子体系才有意义，对只含少数分子的系统不适用。

∴ 热力学第二定律是描述宏观热力学过程进行方向和限度的普遍规律。

