§ 1.10 热力学第二定律

一、引言

任何热力学过程都必须遵守热力学第一定律，然而遵守热力学第一定律的热力学过程就一定能实现吗？热量可以由高温物体**自发**地传向低温物体，反之可以吗？运动物体的机械能可以通过做功而转化为热能，而物体吸收热量能否自动转化成机械能而运动起来？气体自由膨胀可以进行，而气体自动收缩能否进行？

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。

凡是与热现象有关的实际过程都具有方向性。

另一方面，在生产实践中，可不可以将热机的效率提高到100%。通过研究，人们总结出了热力学第二定律。第二定律的表述可以有多种方式，但其中最有代表性的是开尔文表述和克劳修斯表述两种。

热力学第二定律是关于热量或内能转化为机械能或电磁能，或者是机械能或电磁能转化为热量或内能的转化规律，所要解决的就是与热现象有关的过程进行方向问题，它是独立于热力学第一定律的另一个基本规律。

二、开尔文表述

开氏表述：**1851**年，开尔文

不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

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

不可能制成一种循环动作的热机，它只从一个单一热源吸取热量，并使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

这里的不引起其它变化很重要，因为理想气体等温膨胀可以使从单一热源吸的热完全变成功。但这里气体体积变大，即出现了其它影响。

开尔文说法的另一表述：

第二类永动机（从单一热源吸热，使之完全变成有用的功而不产生其它影响的热机）是不可能实现的。

三、克劳修斯表述

克氏表述：**1850**年，克劳修斯

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

$$\eta' = \frac{Q_2}{W_{净}} \qquad W_{净} \to 0 \quad \eta' \to \infty$$

这里的不引起其它变化很重要，因为制冷机可使低温物体向高温物体传热，但外界要做功，这就是其它影响。

热量不可能自动地从低温物体传到高温物体。

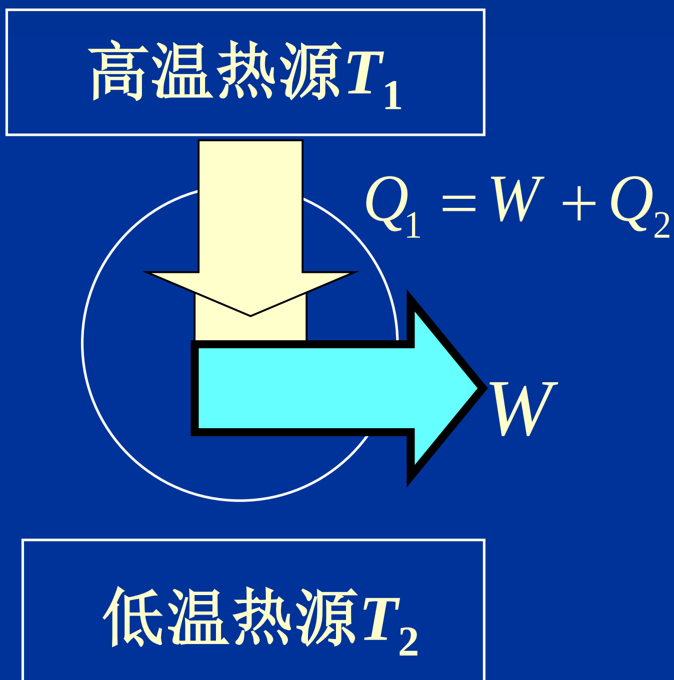
第二定律的实质：一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的，从而指出这些过程自发进行的方向。过程一经发生，所产生的后果就不能完全消除。

一个过程是否可逆实际上是由初态和终态的相互关系决定的。有可能通过数学分析找到一个态函数（熵），由这个函数在初态与终态的数值来判断过程的性质和方向。

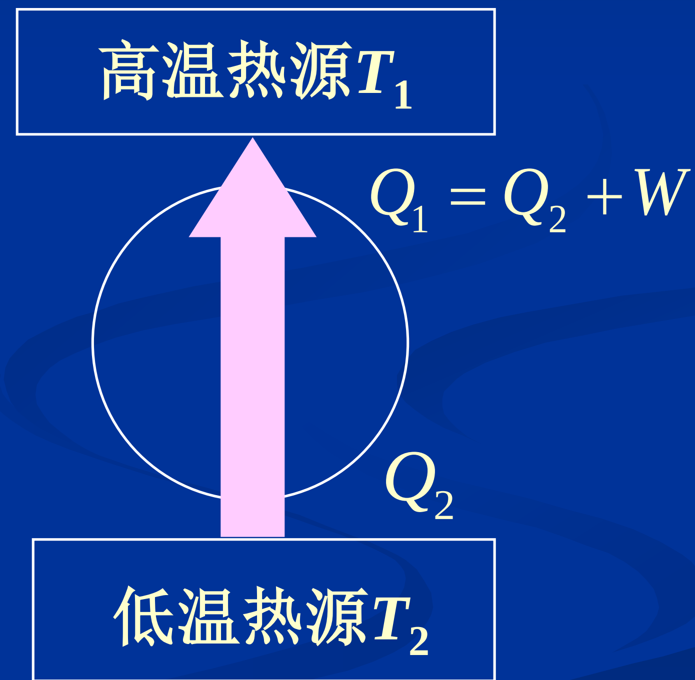
热力学第二定律的两个说法是等效的

证明两种表述的一致性

开尔文表述



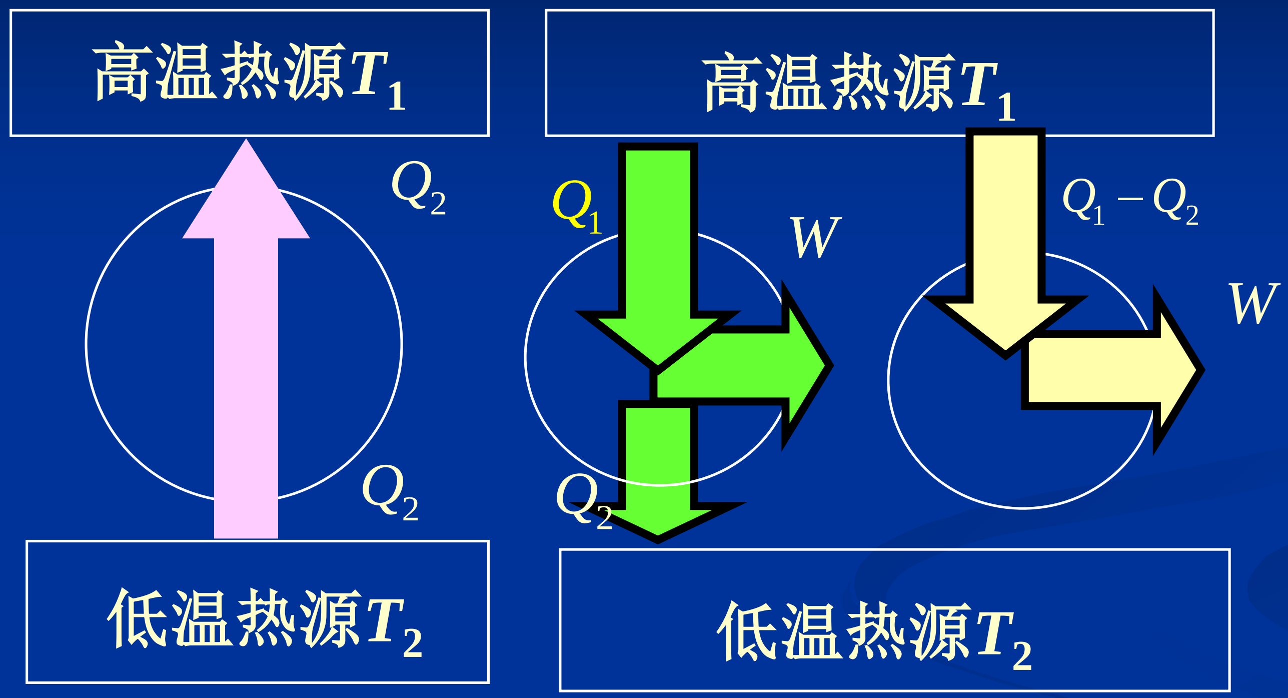
克劳修斯表述



证明一：假设克劳修斯表述不成立推出开尔文表述也不成立

一个卡诺循环，工作物质从温度为 T_1 的高温热源吸取热量 Q_1 ，在温度为 T_2 的低温热源放出热量 Q_2，对外做功 $W = Q_1 - Q_2$。

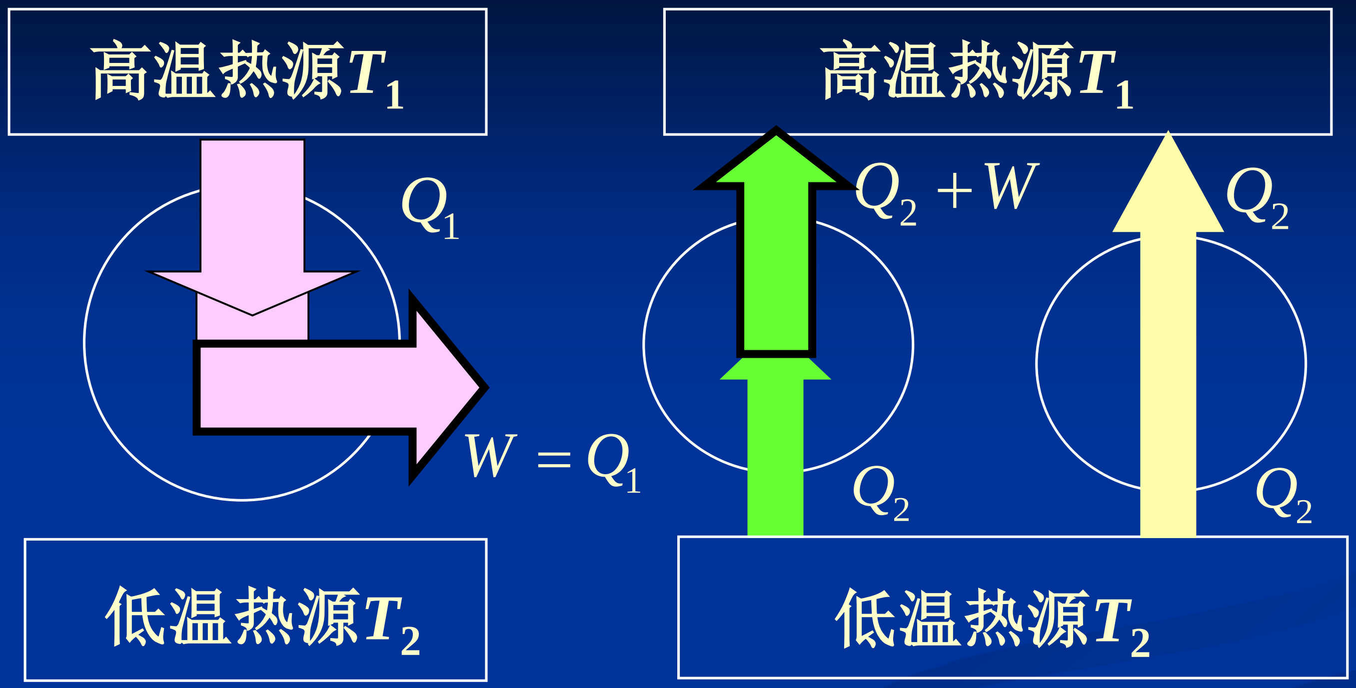
克氏说法不成立，可以将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源送到温度为 T_1 的高温热源而不产生其它变化，则全部过程的最终效果是从温度为 T_1 的热源吸取热量 $Q_1 - Q_2$ ，将之全部变成有用的功，这样开氏说法也就不成立。



高温热源T_1
Q_2
Q_2
低温热源T_2
高温热源T_1
Q_1
W
Q_2
$Q_1 - Q_2$
W
低温热源T_2

证明二：假设开尔文表述不成立推出克劳修斯表述也不成立

开氏说法不成立，一个热机能够从温度为 T_1 的热源吸取热量 Q_1 使之全部转化为有用的功 $W = Q_1$ 。我们就可以利用这功来带动一个制冷机，则整个过程的最终效果是将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源传到温度为 T_1 的高温热源而未引起其它变化，这样克氏说法也就不成立。



热力学第二定律和热力学第一定律一样，是实践经验的总结，它的正确性是由它的一切推论都为实践所证实而得到肯定的。

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程的一个总特征------都是不可逆的 。

- 热功转换

功 $\xrightarrow{\text{完全}}$ 热

热 $\xrightarrow{\text{不完全}}$ 功

- 热传导

高温物体 $\xrightarrow{\text{自发传热}}$ 低温物体

低温物体 $\xrightarrow{\text{非自发传热}}$ 高温物体

非均匀、非平衡 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 均匀、平衡

有序 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 无序

- 热力学第二定律说明了自然界的实际过程是按一定的方向进行的，是不可逆的，相反方向的过程不能自动发生，或者说，如果可以发生，则必然引起其它后果。

热力学第二定律的实质在于指出：一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。它所揭示的客观规律向人们指出了实际宏观过程进行的条件和方向。

四、从可逆、不可逆过程的角度看第二定律

①开尔文表述： 功 — 热转换不可逆

②克劳修斯表述： 热传导不可逆

③揭示一切自发热力学过程的不可逆性

—— 时间箭头

总 结

第二定律指出宏观热力学过程进行的条件和方向，

溶解、扩散、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。

第二定律揭示出各种运动形式存在着质的差异，

各种运动形式间的转换存在着方向和极限

§1.11 卡诺定理

卡诺定理叙述为：

1) 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率都不可能大于可逆热机的效率。

2) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。

注意：
- 这里所讲的热源都是温度均匀的恒温热源
- 若一可逆热机仅从某一确定温度的热源吸热，也仅向另一确定温度的热源放热，从而对外作功，那么这部可逆热机必然是由两个等温过程及两个绝热过程所组成的可逆卡诺机。

数学表达式：

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \eta_{\text{不可逆}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

证明卡诺定理：

设有两个热机 A 和 B 。它们的工作物质在各自的循环过程中，分别从高温热源吸取热量 Q_1 和 Q_1' ，在低温热源放出热量 Q_2 和 Q_2'，对外作功 W 和 W' 。

效率分别为：

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} \qquad \eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$$

假设A为可逆机，我们要证明：　$\eta_A \geq \eta_B$

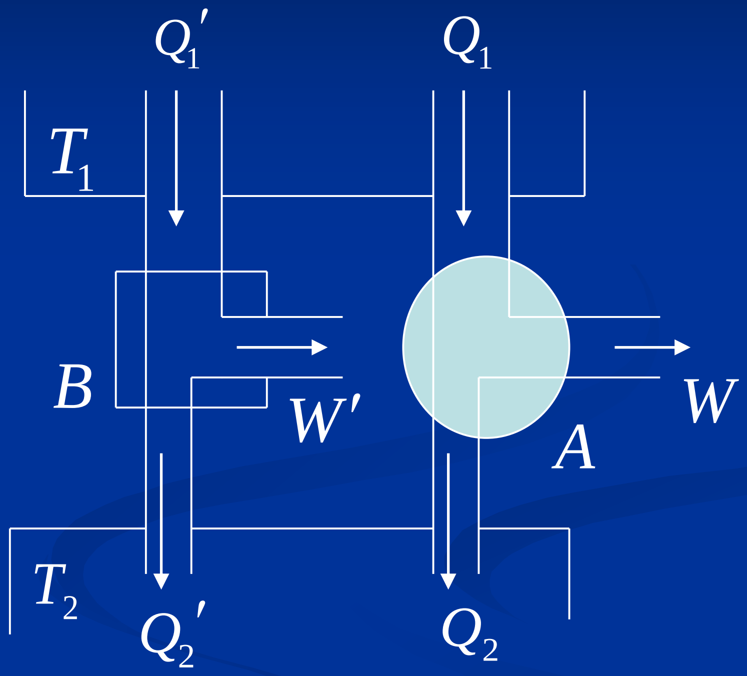
用反证法：

假设：　$Q_1 = Q_1'$

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} \qquad \eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$$

如果：　$\eta_A < \eta_B$

可知：　$W' > W$



A 既然是可逆机，W' 又比W大，我们就可以利用***B***所作的功的一部分（这部分等于W）推动***A***反向进行。

A 将接受外界的功，从低温热源吸取热量 Q_2，在高温热源放出热量 Q_1 。

在两个热机的联合循环终了时，两个热机的工作物质都恢复原状，高温热源也没有变化，但却对外做功 $W'-W$，这功显然是由低温热源放出的热量转化而来的。

根据热力学第一定律可知

$$W=Q_1-Q_2 \qquad W'=Q_1'-Q_2'$$

又因为 $Q_1=Q_1'$

两式相减可得

$$W' - W = Q_2 - Q_2'$$

这样，两个热机的联合循环终了时，所产生的唯一变化就是从单一热源（低温热源）吸取热量 $Q_2 - Q_2'$ 而将之完全变成有用的功了，这与热力学第二定律的开尔文表述相违背的。

因此不能有： $\eta_A < \eta_B$

必须有： $\eta_A \geq \eta_B$

接下来证明：所有可逆热机的效率相等

设 A，B 都为可逆热机， 其效率分别为 η_A, η_B

因为 A 是可逆热机，所以有 $\eta_A \geq \eta_B$

因为 B 是可逆热机，所以有 $\eta_B \geq \eta_A$

$$\therefore \quad \eta_B = \eta_A$$

对于致冷机卡诺定理可叙述为：

1）在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆制冷机其制冷系数都相等，而与工作物质无关。

2）在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切制冷机中，不可逆制冷机的效率都不可能大于可逆制冷机的效率。

可逆致冷机的制冷系数为

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

§ 1.12 热力学温标

热力学温标：

根据卡诺定理的内容，工作于两个一定的温度之间的可逆热机，其效率相等。因此，可逆卡诺热机的效率只可能与两个热源的温度有关，而与工作物质的性质无关。以 Q_1 表示可逆卡诺热机从高温热源吸取的热量，Q_2 表示在低温热源放出的热量。则热机的效率为：

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

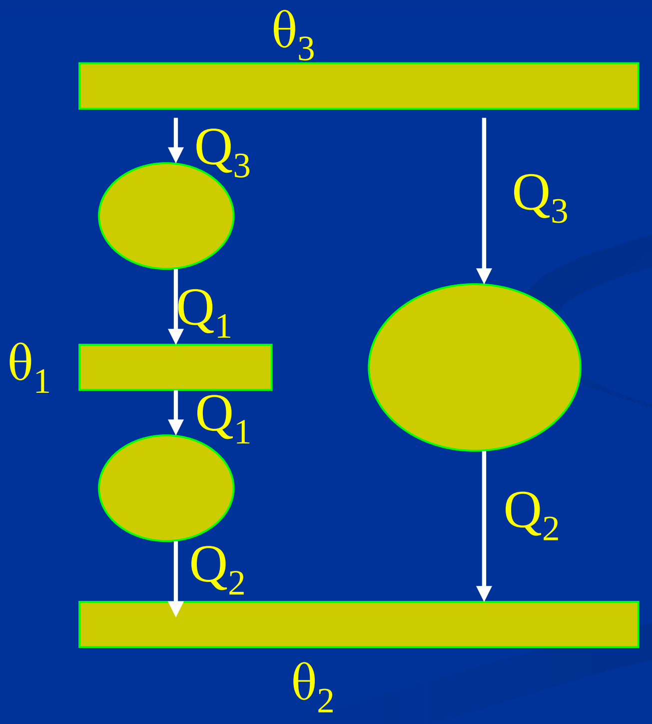
既然效率只与两个热源的温度有关，比值 Q_2/Q_1 就只取决于这两个温度。开尔文提出建立一种不依赖于任何测温物质的温标。并规定：

$$\frac{Q_2}{Q_1}=F(\theta_1,\theta_2)$$ 称为热力学温标

其中θ_1和θ_2是用某种温标计量的高温热源和低温热源的温度。采用不同的温标，θ_1和θ_2的数值可能不同，但 $F(\theta_1,\theta_2)$ 的函数关系也将不同，以保证 $F(\theta_1,\theta_2)$ 的数值一定。

1、开尔文温标的建立过程如下：

设有工作于温度为 θ_1, θ_2 的两个恒温热源之间的可逆卡诺热机，效率为 $\eta = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$ ，化为 $\dfrac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = F(\theta_1, \theta_2)$ 。



再设另一可逆热机工作于恒温度 θ_3,θ_1 的两个恒温热源之间，可以得出 $\frac{Q_1}{Q_3}=F(\theta_3,\theta_1)$ 。

如果把这两个可逆卡诺热机联合起来工作，由于第二个热机在热源 θ_1 放出的热量被第一个热机吸收了，总的效果相当于一个可逆热机工作于恒温度 θ_3,θ_2 的两个恒温热源之间，可以得出 $\frac{Q_2}{Q_3}=F(\theta_3,\theta_2)$ 。

由于
$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{\dfrac{Q_2}{Q_3}}{\dfrac{Q_1}{Q_3}}$$

所以有
$$F(\theta_1,\theta_2)=\frac{F(\theta_3,\theta_2)}{F(\theta_3,\theta_1)}$$

θ_3为一任意温度，它既然不出现在上式的左方，就一定会在上式右方的分子和分母相互消去，因此可以写作下式

$$F(\theta_1,\theta_2)=\frac{F(\theta_3,\theta_2)}{F(\theta_3,\theta_1)}=\frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}=\frac{Q_2}{Q_1}$$

有一系列函数满足上式，具体函数形式与温标的选择有关。开尔文建议引入新的温标T，称为开尔文温标，开尔文令$T \propto f(\theta)$，得到

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的。由于比值Q_2/Q_1与工作物质的特性无关，所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性，而是一种绝对温标。

于是恒温热源之间工作的可逆热机的效率为

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

$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$只确定了两个温度的比值。为了完全确定温标，还需要加一个条件。1954年国际计量大会决定选用水的三相点温度为273.16K。加上这个条件，热力学温标就完全确定了。

2、在理想气体温标实用范围内，热力学温标与理想气体温标相等，借助理想气体温度计实现量度。

求证：$T = T_{理}$

用理想气体温标表示卡诺循环效率：

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_{2理}}{T_{1理}}} \quad \ldots(1)$$

用热力学温标表示卡诺循环效率：

$$\boxed{\eta' = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad \ldots(2)$$

由卡诺定理知： $\eta = \eta'$

即 $$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_{2理}}{T_{1理}}}$$

$\because$ 两种温标的标度法相同，即 $T_{tr} = T_{tr理} = 273.16\ \mathrm{K}$

$\therefore$ $$\boxed{\frac{T_2}{T_{tr}} = \frac{T_{2理}}{T_{tr理}}}$$

$$\boxed{\therefore\ T = T_{理}}$$

3、热力学温标与理想气体温标的区别：

热力学温标与测温物质无关；理想气体温标依赖于气体的共性。但应用上无区别。

§ 1.13 克劳修斯等式和不等式

一、克劳修斯等式

由卡诺定理得：

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

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Q_2 放热

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

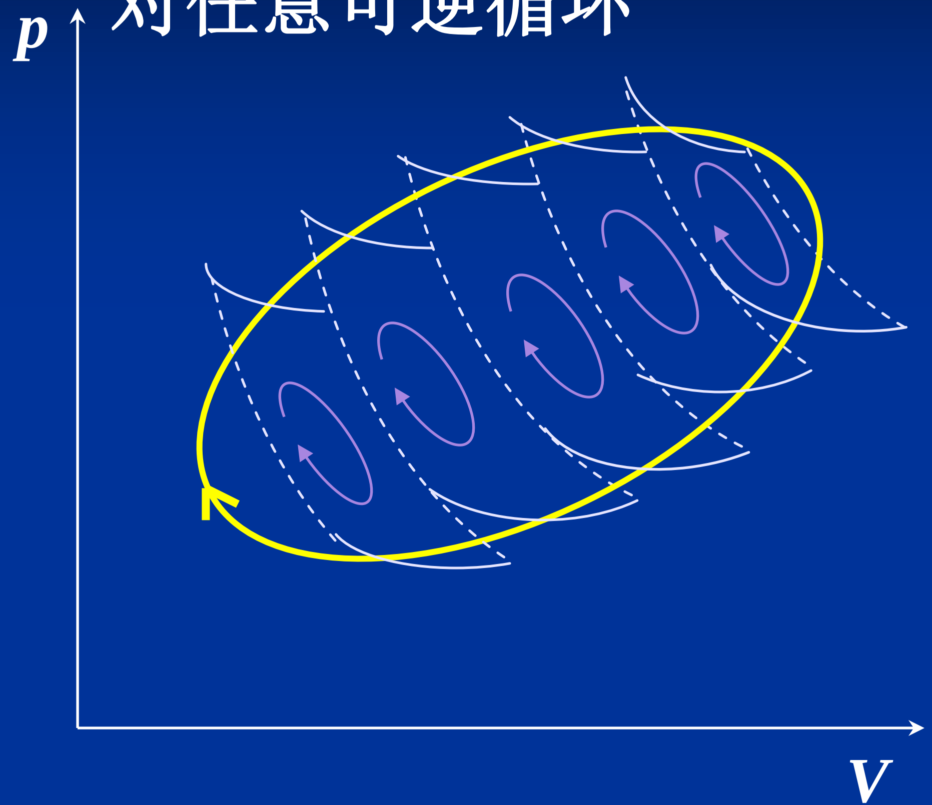
对任何一个可逆循环：

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$$

克劳修斯等式

证明克劳修斯等式

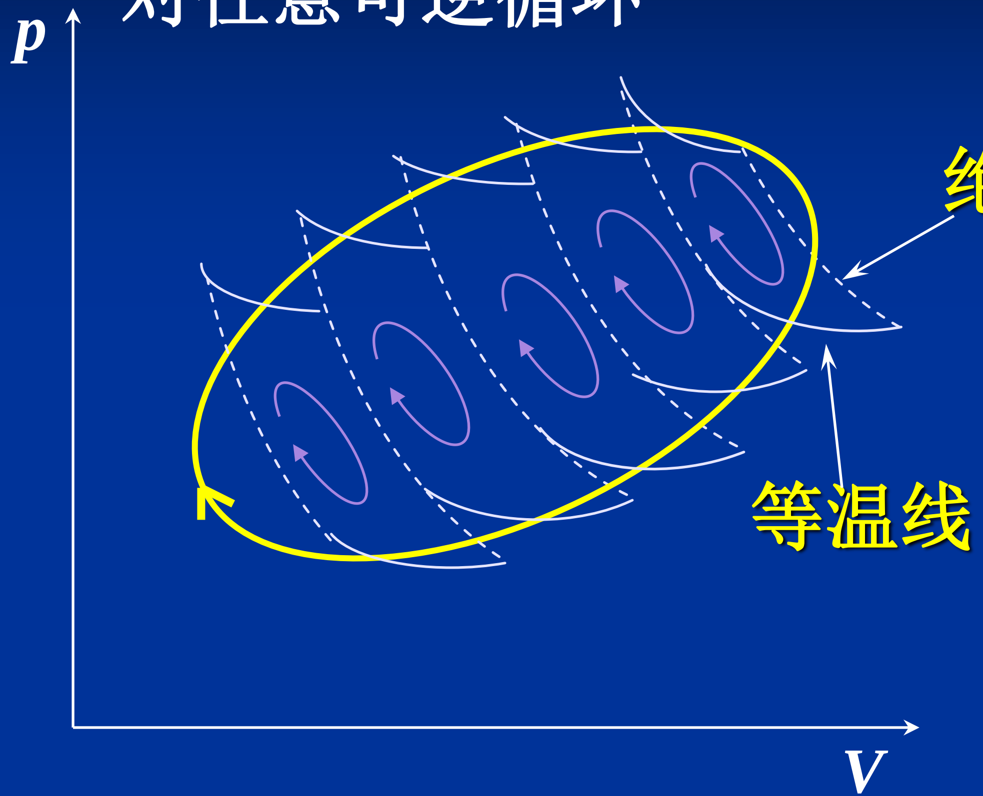
对任意可逆循环

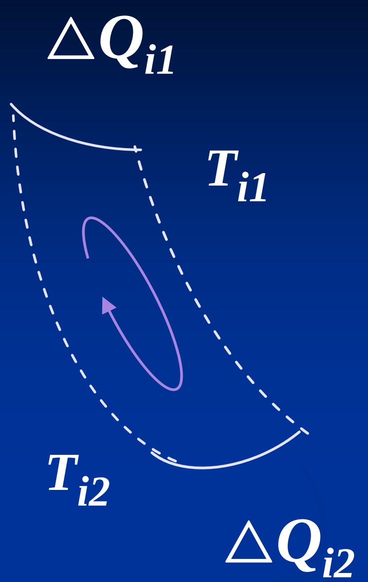


对于任意一个可逆循环可以看作为由无数个卡诺循环组成，相邻两个卡诺循环的绝热过程曲线重合，方向相反，互相抵消。当卡诺循环数无限增加时，锯齿形过程曲线无限接近于用黄色线表示的可逆循环。

证明克劳修斯等式

对任意可逆循环





任一可逆循环，用一系列微小可逆卡诺循环代替。

每一 可逆卡诺循环都有：

$$\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}}+\frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}}=0$$

所有可逆卡诺循环加一起： $$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

分割无限小： $$\oint_c \frac{dQ}{T} = 0$$ 克劳修斯等式

二、克劳修斯不等式

对任意不可逆循环：

$$\oint_c \frac{dQ}{T} < 0$$

克劳修斯不等式

$$\oint_c \frac{dQ}{T} \le 0$$

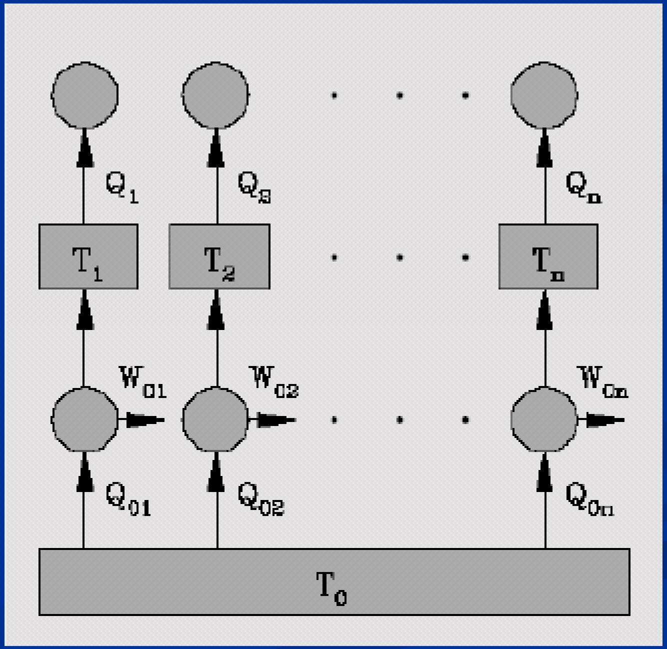
综合

可以将克劳修斯不等式推广到有*n*个热源的情形

设一个系统在循环过程中与温度为 $T_1, T_2, \cdots, T_n$ 的***n***个热源接触，从这***n***个热源分别吸取 $Q_1, Q_2, \cdots, Q_n$ 的热量，可以得出

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$$

证明： 引入热源 T_0



$$Q_{0i}=\frac{T_0}{T_i}Q_i, \qquad i=1,2,\cdots,n$$

对 i 求和，得

$$Q_0=\sum_{i=1}^{n}Q_{0i}=T_0\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}$$

若 Q_0 为正，则全部过程终了时，从单一热源 T_0 吸取的热量 Q_0 就全部转化为机械功， 违背了热力学第二定律的开氏表述，因而必有 $Q_0\le 0$ 。

可推出

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\le 0$$

若循环过程可逆，则反向运行时，吸热为 $-Q_0$ 。

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{-Q_i}{T_i}\le 0 \Longrightarrow \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\ge 0 \Longrightarrow \sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}=0$$