



中国石油大学(北京)克拉玛依校区
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM - BEIJING AT KARAMAY

厚积薄发



开物成务

第19章 热力学第二定律



问题:

热力学第一定律.....一切热力学过程都应满足能量守恒。

但满足能量守恒的过程是否一定都能进行?

热力学第二定律.....满足能量守恒的过程不一定都能进行!

过程的进行还有个方向性的问题。

本章讨论热力学过程的方向性，揭示热力学第二定律的微观本质。



目 录

§1 自然过程的方向

§2 不可逆性的相互依存

§3 热力学第二定律及其微观意义

§4 热力学概率与自然过程的方向

§5 玻耳兹曼熵公式与熵增加原理

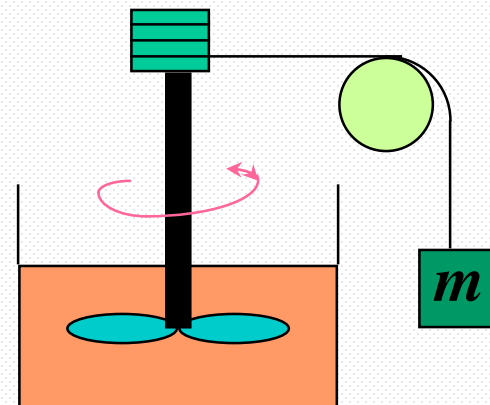
§6 克劳修斯熵公式

§1 自然过程的方向

符合热力学第一定律的过程，不一定能在自然界发生

一、功热转换

自然过程：重物自动下落→带动叶片转动→水温升高



反过程：水温降低→自动产生水流→推动叶片转动→带动重物上升



➤ 功热转换过程具有方向性。

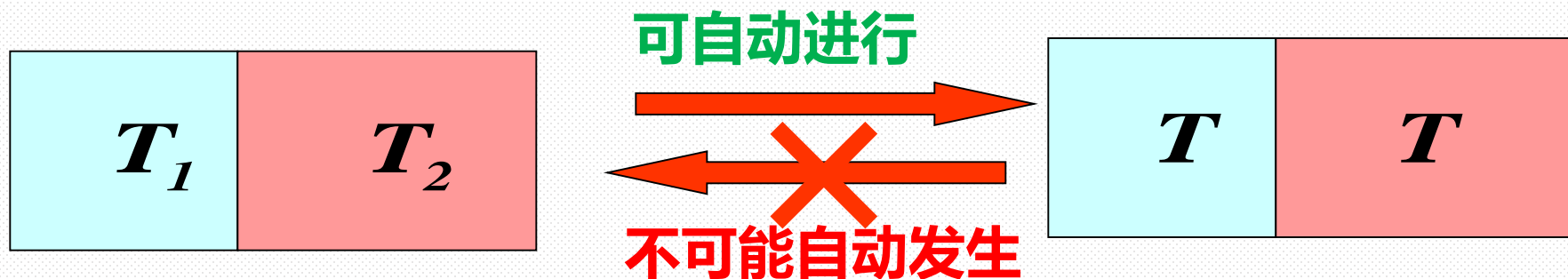
◆ 结论

- 功热转换过程是不可逆的；
- 或，热不能自动转化为功；



二、热传导

自然过程：两个温度不同的物体相互接触，热量总是自动地从高温物体传向低温物体，最终使二者温度相同而达到热平衡。



相反的过程：热量自动地从低温物体传向高温物体，使二者温差越来越大，这样的过程谁也未曾发现过。

➤ 热传导过程也具有方向性。

◆ 结论：

- 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。

三、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。

◆ 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的。

以上三个典型例子（实际过程）都是按一定方向进行的，是不可逆的。相反的方向“不能自动发生”，或者说，可以发生，但必然会产生其他后果（或外界要发生变化）。

● 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。



又如，生命过程是不可逆的：

出生→童年→少年→青年→中年→老年→火葬场

不可逆!

实际上，“一切与热现象有关的自然过程(不受外界干预的过程，例孤立系统内部的过程)都是不可逆的，都存在一定的方向性。”



§2 不可逆性的相互依存

一、可逆过程与不可逆过程：

可逆过程：在系统状态变化过程中，如果**逆过程**能重复**正过程**的每一状态，而且**不引起**其它变化，这样的过程叫做可逆过程。

(即系统和外界都恢复了原状)

如**不可能**使系统和外界都**完全**复原,则此过程叫做**不可逆过程**。

自然过程：(1)有摩擦损耗 (2)是非准静态过程

一切自然过程(实际宏观过程)都是不可逆过程。



可逆过程的条件

无摩擦+准静态

- ◆ 摩擦是功变热的过程，它肯定是不可逆的；
- ◆ 非准静态过程也是不可逆的：

无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程

可逆过程是比准静态过程更加理想化的过程；
有重要的理论意义与实际意义。

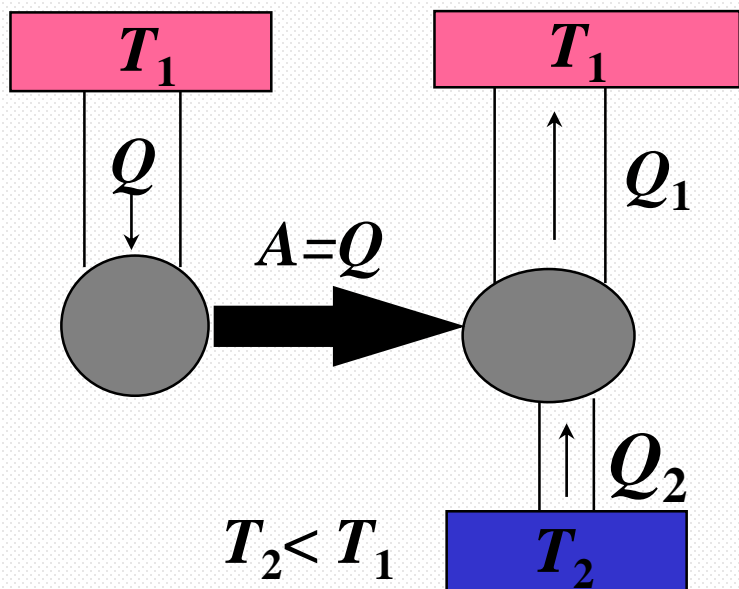
全部由可逆过程构成的循环称为可逆循环。不符合这个条件的称为不可逆循环。

例如,理论上效率最高的卡诺循环就有“无摩擦+准静态”的特征，是可逆循环。

二、不可逆性的相互依存

◆各种自然的能实现的宏观过程的不可逆性是相互沟通的
一种过程的方向性存在(消失),则另一过程的方向性也存在(消失)。

如：由功变热的不可逆 \longleftrightarrow 热传导的不可逆



假设：热可以自动转变为有用功



热可以自动从低温物体传向高温物体

$$\text{则： } Q_1 = A + Q_2 = Q + Q_2$$

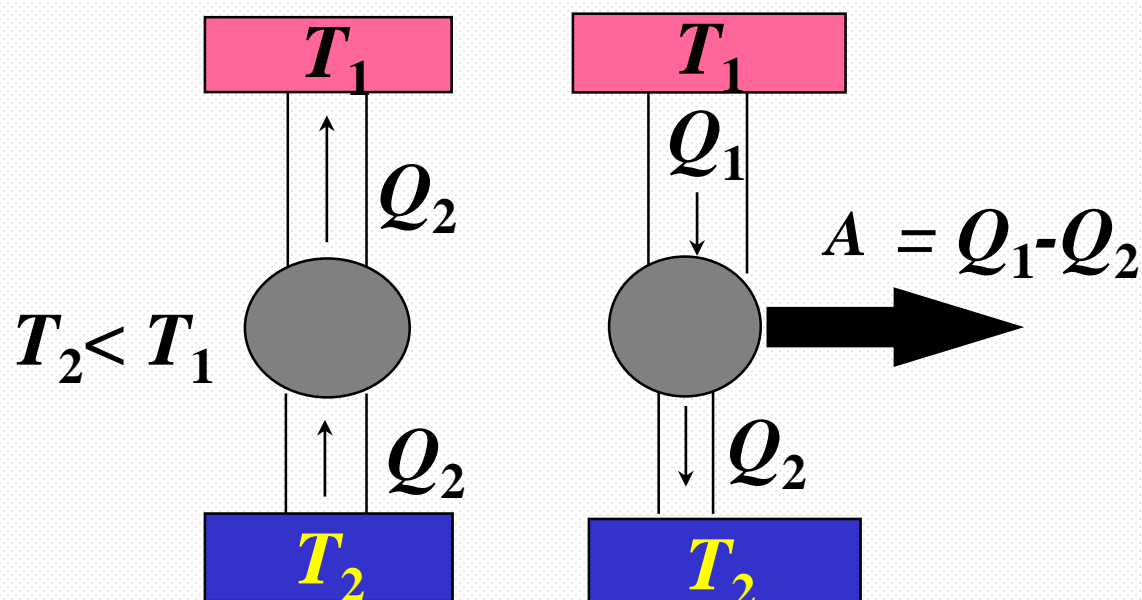
热源 T_1 净吸热为： $Q_1 - Q = Q_2$

热源 T_2 净放热为： Q_2

假设：热可以自动从低温物体传向高温物体



热可以自动转变为有用功



热机从热源 T_1 净吸热： $Q_1 - Q_2$

热源 T_2 净放热： 0

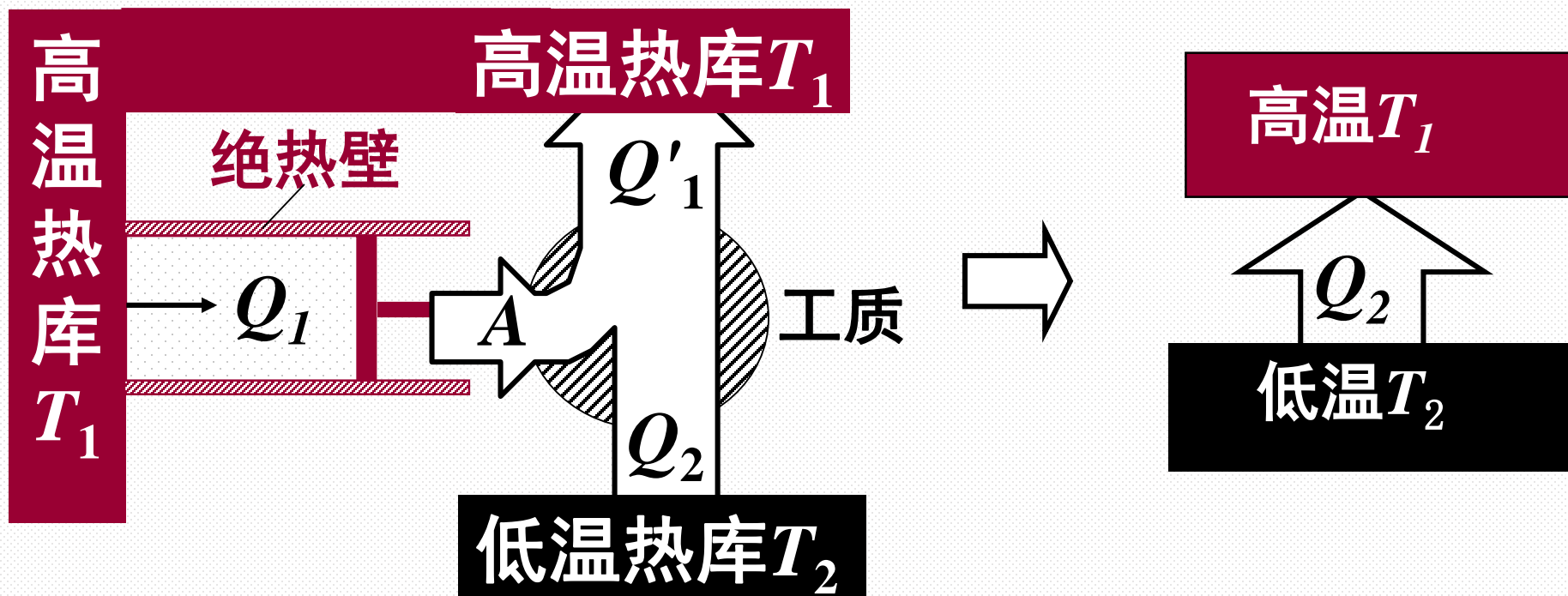
即：功热转换的不可逆性与热传导的不可逆性是等价的。

再如：由热传导的不可逆性推断自由膨胀的不可逆

气体可以自动压缩



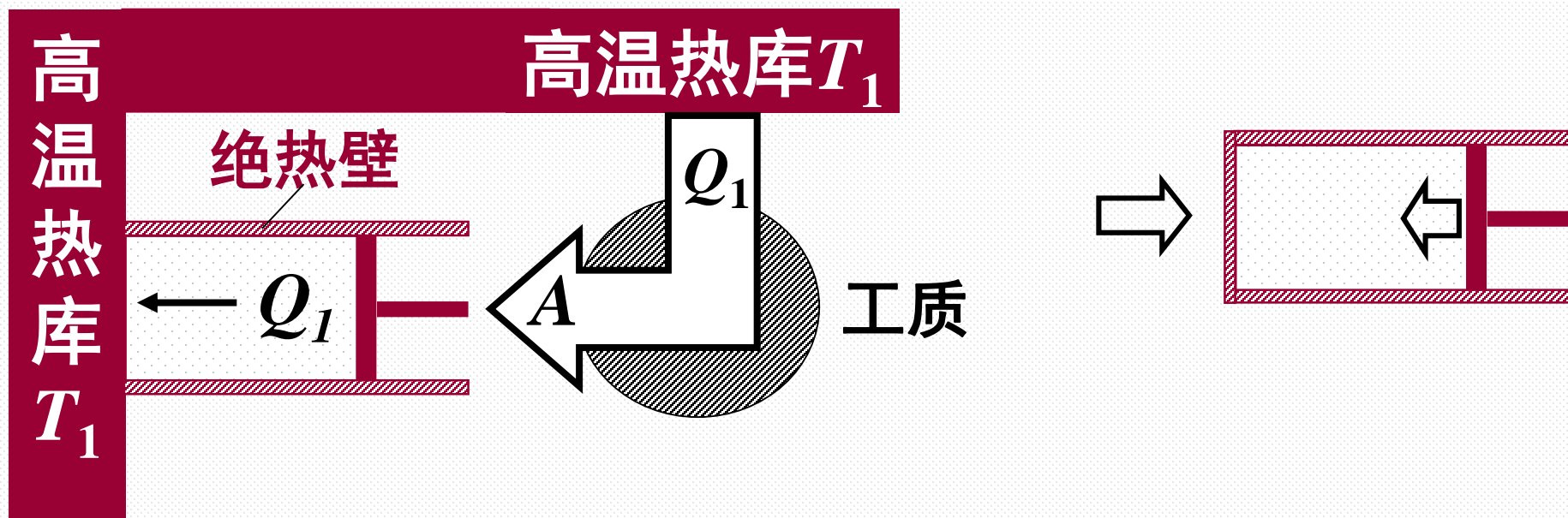
热传导方向性消失



功热转换方向性消失



气体可以自动压缩



各种自然过程的**不可逆性是等价的**，只要一个过程不可逆可推断出其他过程也不可逆的。



结论：

- 1、与热现象有关的宏观自然过程都是不可逆过程。
可作为热力学第二定律的一般性表述。
- 2、各种不可逆的过程都是彼此等价（或曰相互沟通）的。
在上述各种不可逆过程的背后应该存在着一种能够决定它们实际进行方向的共同的规律。

——系统状态的无序性大小 或： 熵



§3 热力学第二定律及其微观意义

一、热力学第二定律表述

(1)、克劳修斯表述 (1850年)

- ◆ 热量不可能由低温物体传向高温物体，而**不引起其它任何变化**。
- ◆ 热量不能**自动地**由低温物体传向高温物体。

注意：

- ① 热量自动地由低温传到高温,不违反热力学第一定律,但违背了热力学第二定律。
- ② “**不引起其它任何变化**” 和 “**自动地**” 几个字.....



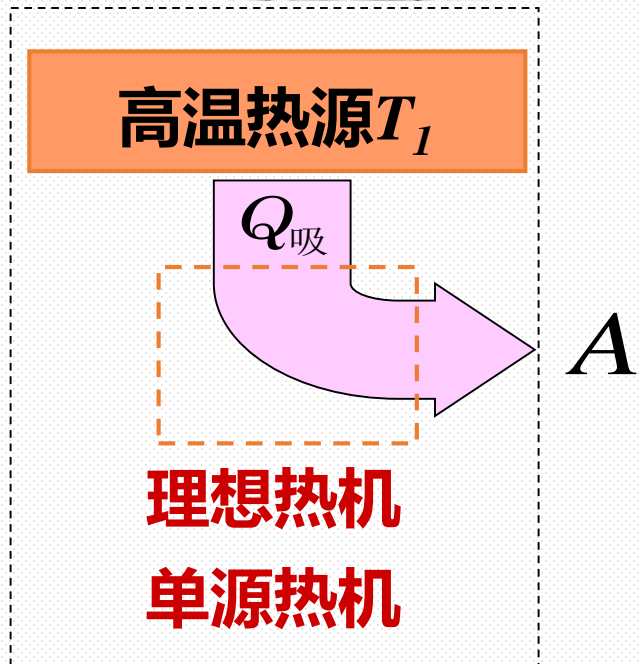
(2)、开尔文表述(1851年)

- ◆不可能从单一热源吸收热量，使它**完全**变为有用功，**而不引起其它任何变化**。
- ◆或：效率为100%的热机（第二类永动机）不可能制成。
- ◆或：热能（内能）不能自动转化为功。

两种表述是等价的

(3)、其它表述

- ◆气体的绝热自由膨胀是不可逆过程
- ◆非平衡态到平衡态的过程是不可逆过程。
- ◆一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。





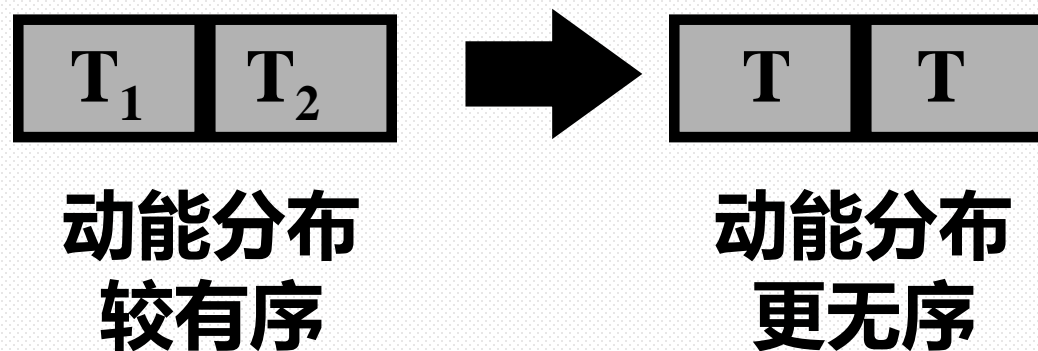
二、热力学第二定律的微观意义 (定性解释)

反映：大量分子的热运动总是沿着无序程度增加的方向发展。

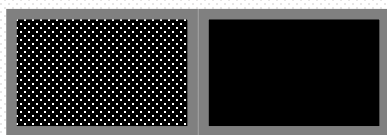
1、功热转换

机械能 (电能) \rightarrow 热能
(有序运动 \rightarrow 无序运动)

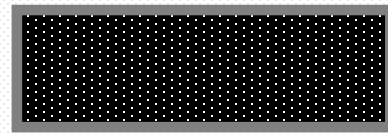
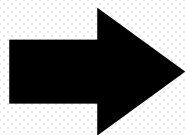
2、热传导



3、气体绝热自由膨胀



位置较有序



位置更无序



整洁的宿舍



杂乱的宿舍

注意：热力学第二定律的适用条件

- (1) 适用于**大量分子**的系统，是统计规律。
- (2) 适用于**孤立系统**。



§4 热力学概率与自然过程的方向

一、热力学概率

平衡态的**宏观参量**不随**时间**变化，

然而，从微观上来看，它**总是**从一个微观状态**变化**到另一个微观状态，
只是这些微观状态都对应**同**一个宏观状态而已。

这样看来，系统状态的宏观描述是**粗略**的。

任一宏观态对应多个微观态，其总数称为热力学概率。

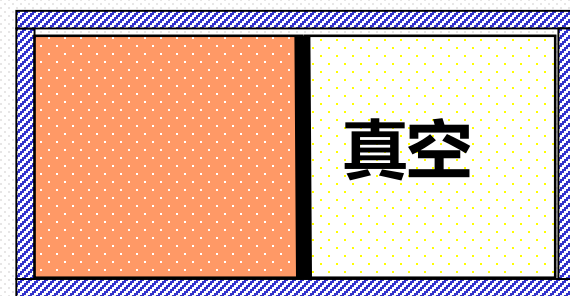
什么是宏观状态所对应微观状态？



➤以理想气体自由膨胀为例 粒子数为 N

宏观状态：如果不考虑分子之间的差别，只考虑每个部分有多少分子。

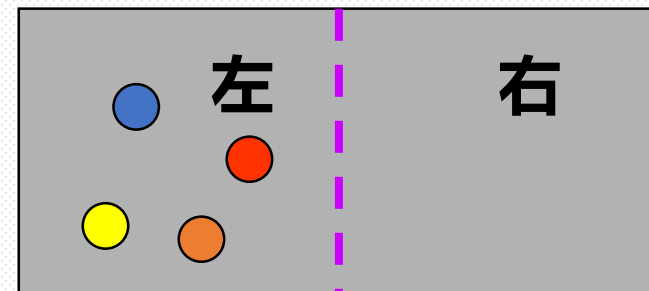
微观状态：不仅要考虑每个部分的粒子数，而且还要考虑这些分子的**每种分布花样**。

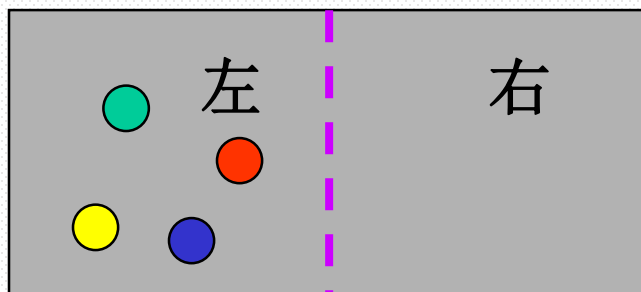


下面举例说明

红、黄、兰、绿4个粒子数分布在左右两侧的情况

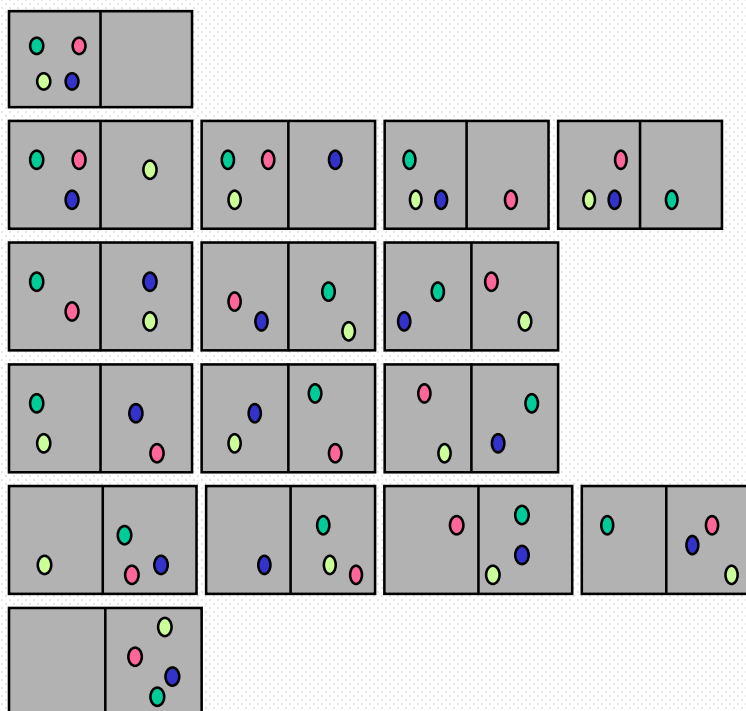
(此时微观上只有粒子位置发生变化) 体积： $V \rightarrow 2V$





微观态

(基本事件)



宏观态

热力学概率 Ω

(微观态数)

左4、右0

$$\Omega = \Omega_{\min} = C_4^0 = 1$$

➤ 出现的可能性最小

左3、右1

$$\Omega = C_4^1 = 4$$

左2、右2

$$\Omega = \Omega_{\max} = C_4^2 = 6$$

➤ 出现的可能性最大

左1、右3

$$\Omega = C_4^3 = 4$$

左0、右4

$$\Omega = \Omega_{\min} = C_4^4 = 1$$

➤ 出现的可能性最小

(共5种)

(共 $16=2^4$ 种)

◆ 对应热力学概率 (微观状态数目)
最大的**宏观状态**其出现的可能性最大。



$N=10$ 系统中有10个分子

系统共有 $2^{10} = 1024$ 种微观状态

共有 $10 + 1 = 11$ 种宏观状态

**其中10个分子全部留在 B 室或全部返回 A 室的
概率都为 $1/2^{10} = 1/1024$**

**而10个分子在 A 、 B 中均匀分布（即 A 、 B 两室中
分子数相等或相差不多）的宏观状态出现的概率为**

$$(210 + 252 + 210)/1024 = 672/1024$$

是前者的672倍。

宏观状态		1个宏观状态所 包含的微观状 态数
A 室	B 室	
10	0	1
9	1	10
8	2	45
7	3	120
6	4	210
5	5	252
4	6	210
3	7	120
2	8	45
1	9	10
0	10	1



一般情况下： $N \cong 10^{23}$ ，则**总微观态数**为： $2^N = 2^{10^{23}}$

由前面分析可知：

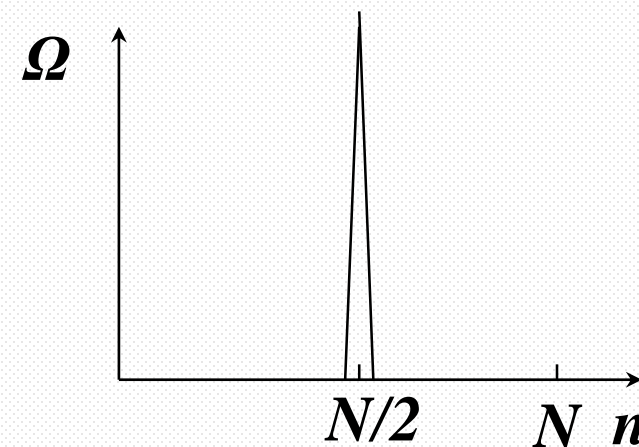
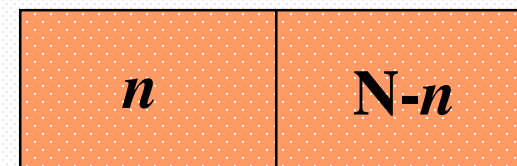
容器左半部有 n 个粒子时的**热力学概率**为

$$\Omega(n) = C_N^n$$

N 个分子全部退回到左边的几率 $\frac{1}{2^{10^{23}}}$

此数值极小，意味着此事件永远不回发生。

从任何实际操作的意义上说，不可能发生此类事件，因为在宇宙存在的年限（ $\sim 10^{18}$ 秒）内谁也不会看到发生此类事件。





➤ 即使粒子分布偏离均匀分布状态仅有 10^{-10} ，相应的概率也仅有 10^{-434} ！

结果表明：

□ 两侧粒子数相等时（均匀分布），**热力学概率（微观态数） Ω 最大，**

➤ 此时对应的宏观态就是系统在一定条件下的**平衡态**。

➤ 平衡态时的热力学概率几乎占各种可能宏观态对应的微观态总数的100%。

➤ 平衡态对应的热力学概率

$$\Omega = 2^N$$



二、热力学第二定律的微观意义 (定量说明)

与热现象有关的实际宏观过程具有方向性;

孤立系统中的热运动总是:

- 从热力学概率较小的宏观态向着热力学概率较大的宏观态进行
- 从分子运动比较有序的状态向着分子运动无序的状态进行。
- 从非平衡态向着平衡态进行。

这正是决定自然过程进行方向共同标准 (向熵增加的方向进行)

➤ 热力学第二定律本质上是一个统计规律。

与自然过程方向相反的过程不是绝对不可能发生, 只是发生的可能性几乎为0



§5 玻尔兹曼熵公式与熵增加原理

一、玻尔兹曼熵公式

1877年，玻耳兹曼引入**熵**，表示系统**无序性的大小**

$$S \propto \ln \Omega$$

1900年，普朗克引入系数 k —玻耳兹曼常数

玻耳兹曼熵公式：

$$S = k \ln \Omega$$

热力学概率 Ω 越大，微观态数就越多，系统就越混乱越无序。

熵的微观意义：**系统内分子热运动无序性的一种量度。**



熵：是一与微观状态有关的物理量（状态量）

熵是广延量，具有可加性 设某系统由两个子系统1和2组成

在某一宏观态下，两个系统各自具有的热力学概率分别为

$$\Omega_1 \quad \Omega_2$$

则系统在该宏观态下的总热力学概率应为： $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$

两个子系统的熵分别为： $S_1 = k \ln \Omega_1$ $S_2 = k \ln \Omega_2$

故整个系统的总熵为： $S = k \ln \Omega = S_1 + S_2$



二. 熵增加原理

(热力学第二定律的另一种表述)

熵变 如果系统从初态1变到末态2, 则系统的熵变为:

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1$$

因为熵是态函数, 因此熵变只与初态及末态有关, 与过程无关。

对于孤立系统, 系统总是要从非平衡态过渡到平衡态

因此:

$$\Delta S \geq 0$$

>号对应于从非平衡态过渡到平衡态,

=号对应于系统处于平衡态

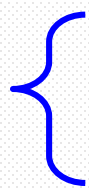


热力学第二定律也可以表述为:

- ◆ 在孤立系统中进行的自然过程总是沿熵增加的方向进行, 这称为熵增加原理。

即

$$\Delta S \geq 0$$



孤立系统不可逆过程 $\Delta S > 0$

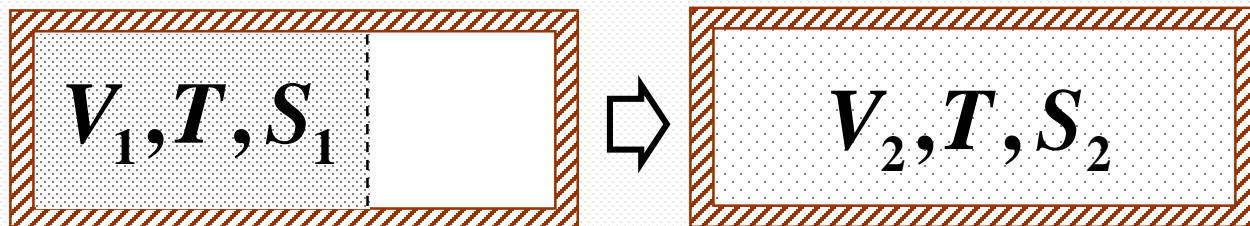
孤立系统可逆过程 $\Delta S = 0$

孤立系统中的可逆过程, 其熵不变;

孤立系统中的不可逆过程, 其熵要增加。



例：用玻耳兹曼熵公式计算理想气体绝热自由膨胀熵的增加量。



n 个体积元

nV_2/V_1 个体积元

$$\Omega_1 \propto n^{\nu N_A}$$

$$\Omega_2 \propto \left(\frac{V_2}{V_1} n\right)^{\nu N_A}$$

因为初、末态 T 相同，分子的速度分布不变，只有位置分布改变，可以**只按位置分布计算热力学概率**。

熵增： $\Delta S = S_2 - S_1 = k(\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \nu N_A k \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

符合熵增原理。



熵的概念,现已远远超出分子运动的领域

如对信息也用熵的概念来分析研究

☆ 整洁的宿舍 → 杂乱的宿舍

热力学概率小 → 热力学概率大

玻耳兹曼熵小 → 玻耳兹曼熵大

信息量大 → 信息量小

如果定义一个信息熵, 而且认为信息熵也是沿着增大的方向发展的话,

信息熵小 → 信息熵大

信息量越大, 信息熵越小 ----

信息是负熵!



§6 可逆过程和卡诺定律

可逆过程的条件

准静态过程（无限缓慢的过程），且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程。

只有理想的无耗散的准静态过程，才是可逆过程。

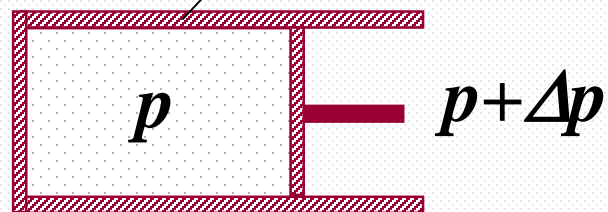
产生不可逆的原因

- 1、过程中发生耗散 摩擦、电流使电阻发热、两种流体混合等**
- 2、过程中包含非平衡态到平衡态的过渡**

气体自由膨胀、有限温差热传导等

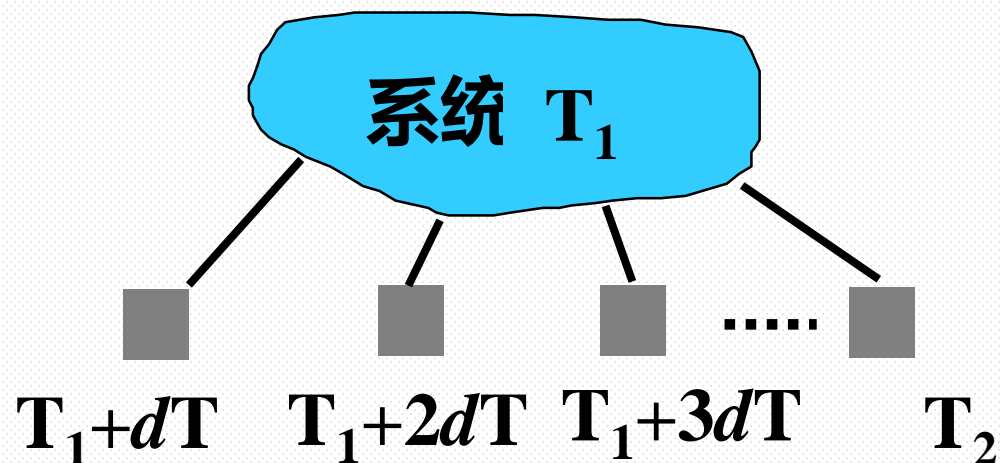
可逆过程例1： 气体无摩擦、准静态压缩。

绝热壁 无摩擦



压强差保持无限小

可逆过程例2： 准静态传热



温差无限小 “等温” 传热



可逆过程例3： 卡诺循环

工质和热库—等温传热； 工质做功全部为有用功—无摩擦。

卡诺定理 1) 在相同的高温热源 (T_1) 与相同的低温热源 (T_2) 之间工作的一切**可逆热机**，其效率都相同，而与工作物质无关。

效率 $\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

2) 在相同的高低温两热源间工作的一切**不可逆机**的效率总小于可逆机。

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

□由卡诺定律可推导出克劳修斯熵公式



§6 克劳修斯熵公式 (宏观)

考虑1mol理想气体，初态为 (V_1, T) 末态为 (V_2, T)

末态与初态间的熵变为：
$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \frac{\ln(V_2/V_1)}{T}$$

由于熵变与过程无关，设末态由可逆准静态等温膨胀达到，
在等温膨胀过程中，气体吸收的热量为

$$Q = RT \ln(V_2/V_1)$$

所以：
$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

对无限小可逆准静态过程
$$dS = \frac{dQ}{T}$$



克劳修斯熵公式

对无限小可逆准静态过程 $dS = \frac{dQ}{T}$

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

利用热力学第一定律:

$$dQ = dE + pdV \quad dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T}$$

若1→2路径是不可逆的, 则上式不能成立

$$TdS = dE + pdV$$

此式为热力学基本微分方程



注意

(1)、熵是态函数，为广延量，系统的熵为各部分熵的总和。

(2)、若把某一初态定为参考态，则：
$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}$$

(3)、上式只能计算熵的变化，它无法说明熵的微观意义，这也是热力学的局限性；

(4)、熵的概念比较抽象，但它具有更普遍意义。



指出几点:

1) 熵增加原理只适用于孤立系统。

对非孤立系统熵可增加也可减少。

一杯水，它不断被外界吸收热量，变成冰，它的熵就减少了。

2) 熵的增加意味着能量品质的降退

能用来做功的能量少了，一部分能量放入到低温热库。再也不能被利用了。这部分不能被利用的能量称为退化的能量。

退化的能量是与熵增成正比的





自然界的实际过程都是**不可逆过程**，即熵增加的过程，大量能源的使用加速了这一过程。而熵的增加导致了**世界混乱度**的增加。

每利用一份能量，就会得到一定的附带作用

---把一部分本来可以利用的能量变为退化的能量

可以证明：退化的能量实际上就是环境污染的代名词。

节约能源就是保护环境。

而保护环境就是保护人类的生存条件，非同小可

(当代大学生应具备的能源环境观)



耗散结构

人们发现**无机界、无生命**的世界总是从**有序向无序**变化。
但**生命现象**却越来越有序，生物由**低级向高级**发展、进化。
以致出现人类这样高度有序的生物
意大利科学家普里高津提出了**耗散结构**理论，解释了这个问题。
原来生命是一**开放系统**。其熵变由两部分组成。

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

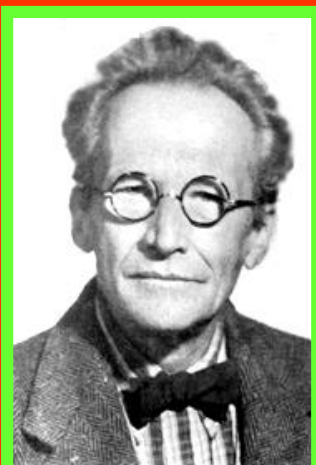
ΔS_i 系统自身产生的熵，总为**正值**。

ΔS_e 与外界交换的熵流，其值**可正可负**。



$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

当系统远离平衡态时系统不断消耗能源与物质
开放系统---与外界有物质和能量的交换的系统
从熵流中获取**负熵**，从而使系统在较高层次保持有序。



薛定谔, E.

‘生命之所以免于死亡，
其主要原因就在于他能不断
地获得负熵’。

--薛定谔--