第二章

热力学第二定律，熵

1 可逆过程与不可逆过程

热力学第一定律(能量转化和守恒定律)
告诉我们:
 体系+外界 的总能量在过程中是不变的

没有告诉我们:
 实际过程是否有方向？如果有，朝哪个方向？

1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

(1) 生命过程

1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

(1) 生命过程

(2) 鸡蛋摔碎过程

1.1 实际过程

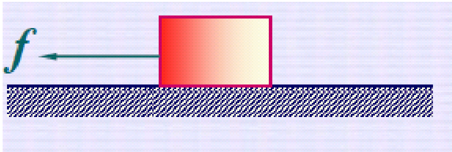
实际过程有方向么？

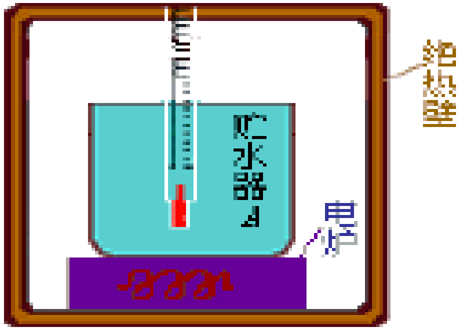
几个例子：

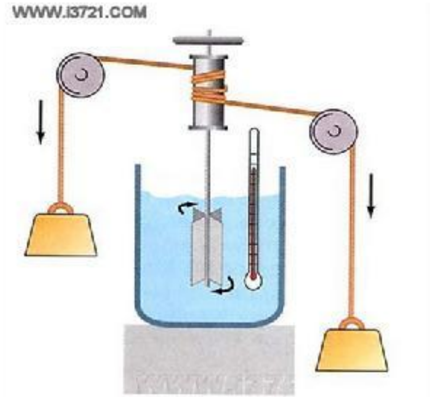
(1) 生命过程

(2) 鸡蛋摔碎过程

(3) 功转化为热的过程







1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

(1) 生命过程

(2) 鸡蛋摔碎过程

(3) 功转化为热的过程

(4) 扩散过程

1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

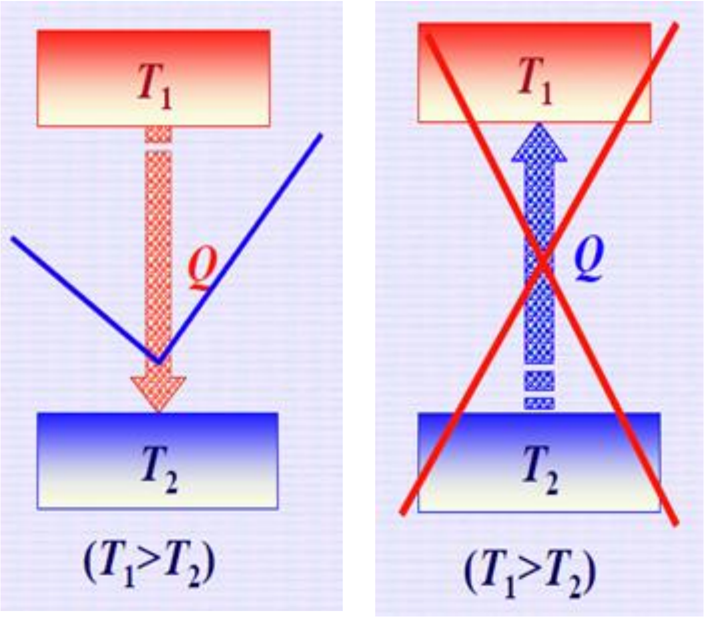
(1) 生命过程

(2) 鸡蛋摔碎过程

(3) 功转化为热的过程

(4) 扩散过程

(5) 热传导过程



1.1 实际过程

实际过程有方向么？

几个例子：

(1) 生命过程

(2) 鸡蛋摔碎过程

(3) 功转化为热的过程

(4) 扩散过程

(5) 热传导过程

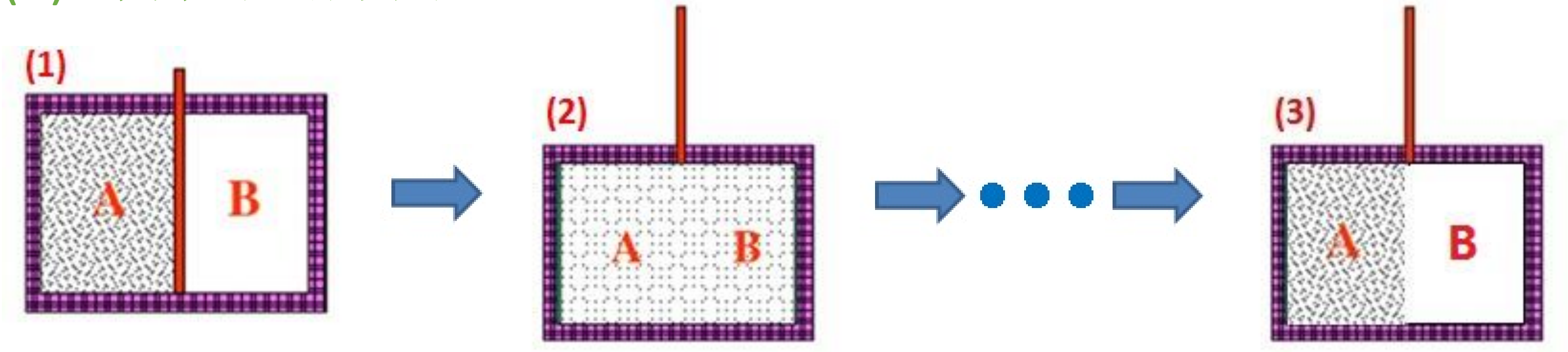
这些实际过程，都是不可逆的。

实际过程不可逆的含义

- **状态演化不可逆**

如果一个过程发生后，无论用任何曲折复杂的方法都不可能把它的后果完全消除

(a) 等待时间方面



(1)至(2)可能要1min

(2)至(3)若可能则需要无穷长时间

(b)概率方面

(3)的概率为(1/2)^N，N很大时概率趋于0

- **时间反演不对称**

(a)微观规律的时间反演对称性

牛顿定律：

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) = H\Psi(r,t)$$

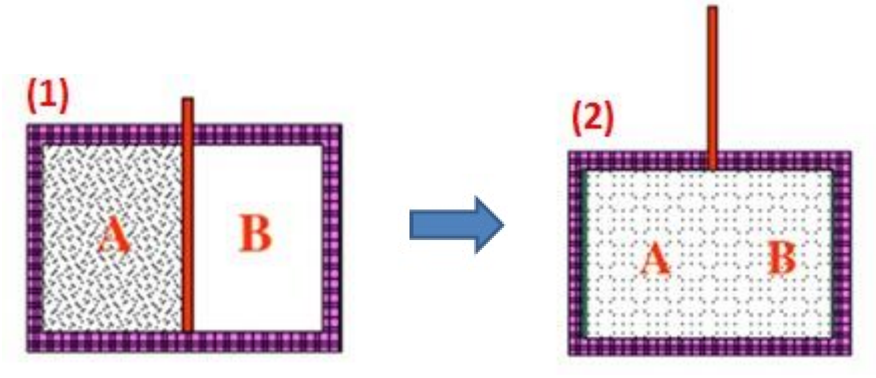
(t, v) 换成 (-t, -v) 后方程不变（附加题3.1）

即若小球在光滑平面能从A滚动到B(速度v)
那么小球必然能从B (速度-v)花同样长时间滚动到A

- 时间反演不对称

(b) 实际过程的时间反演不对称

同样考虑下面的过程



若将(2)中粒子的速度同时反号，能回到(1)么？

不能！速度分布不变，继续处于(2)

原因——实际过程，扰动

- 1) 不存在无限精度的物理量（海森堡不确定关系）
- 2) 不存在理想的热力学系统（无限光滑的气壁，完全弹性碰撞）
- 3) 微观实际过程也可能不可逆（自发辐射）

- 热力学过程不满足时间反演对称性不是在数学上严格地从微观力学规律推导出来的
- 热力学平衡态能否达到与热力学过程是否满足时间反演对称性有密切关系
- 如何统一地理解宏观过程的时间反演不对称和微观力学规律的时间反演对称性，还存在争论。

1.2 定义

可逆过程：

如果一个过程引起的后果，可以采取一定的措施完全消除而不引起系统及外界的任何变化，这个过程称为可逆过程。

不可逆过程：

如果一个过程发生后，无论用任何曲折复杂的方法都不可能把它的后果完全消除，称为不可逆过程。

可逆过程的唯一例子：无摩擦的准静态过程！

一切与热运动相关的过程都是不可逆的。更进一步地说，一切实际过程都是不可逆！

为什么呢？

因为准静态过程是一个**理想过程**，在现实中是不可能实现的！

(a)，准静态过程是受迫过程，**不是自发的**。准静态过程要求每一时刻都是平衡态，如果没有外界的作用，这是不可能。

(b)，完全无摩擦实际上不可能的。

(c)，“无限缓慢”实际上不可能的。

2 热力学第二定律表达的事实

自然界的客观过程是不可逆的

我们可不可以去证明它？

严格地讲，如果要证明，就必须列出自然界中的所有不可逆热力学过程，然后一一加以说明它是不可能的。

这一点我们做不到，怎么办？

在热力学中，我们采用**逻辑推理方法**。

热力学是一个唯象理论，它是从事实出发，总结自然界的规律，而不是证明。

热力学第一定律—能量转化和守恒定律

分析一些例子，做一些实验 → 功、热量和内能可以相互转化，但不能凭空产生 → 能量转化和守恒定律。

这就是归纳推理。

热力学第二定律—熵增加定律

从个别的例子 → 自然界的实际过程都是不可逆的（归纳推理）；

再通过逻辑推理（反证法）→ 不同的不可逆过程都是联系在一起的。

3　热力学第二定律

普遍说法：

任何一个客观过程向相反过程进行而不引起任何的外界变化是不可能的

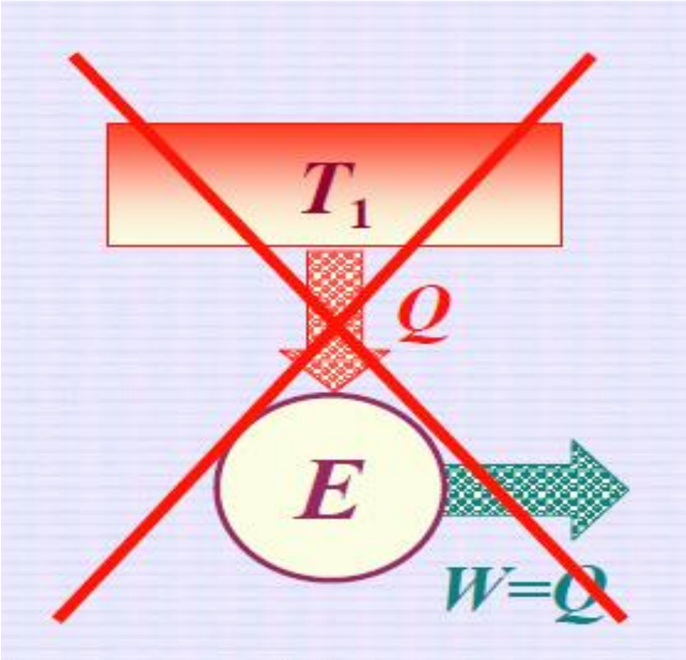
Clausius： 不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不引起其它变化。(No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a cooler to a hotter body)

Kelvin-Planck： 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成功而不引起其它变化(No process is possible whose sole result is the absorption of heat from a reservoir and the conversion of this heat into work)

✓不引起任何变化

另一种说法:

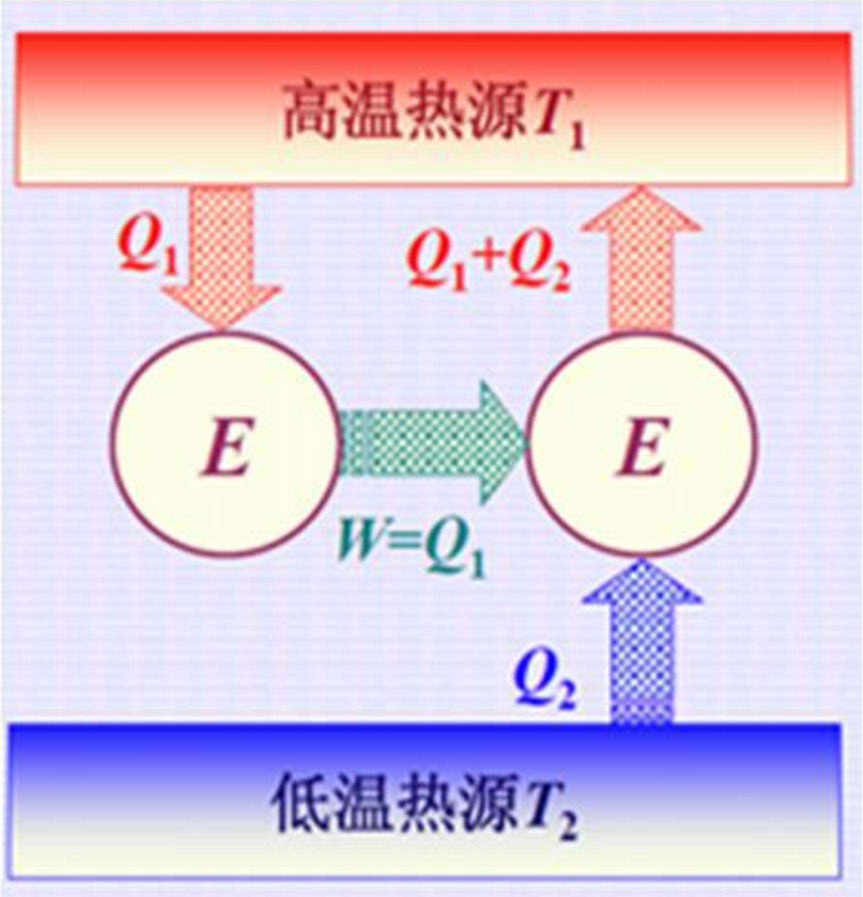
第二类永动机（单源热机）是不可能的

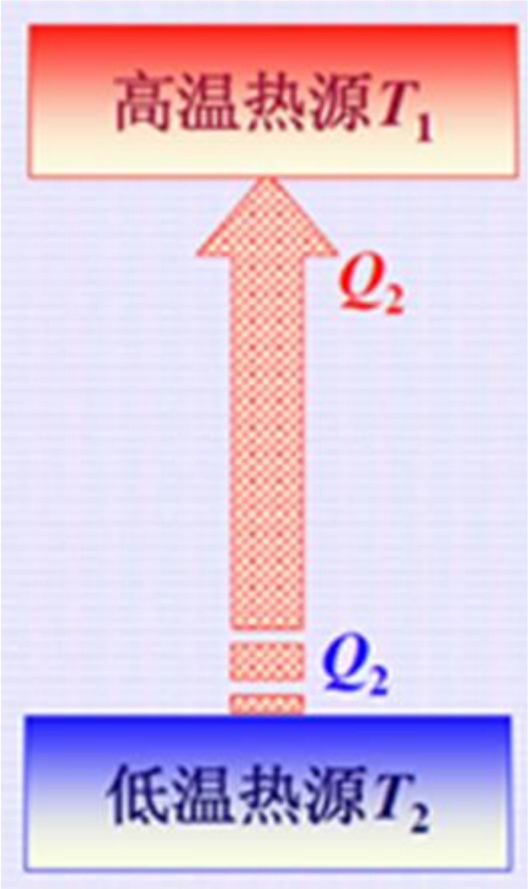


实际热机最少要有两个热源(T_1,T_2)，其效率 $\eta<100\%$

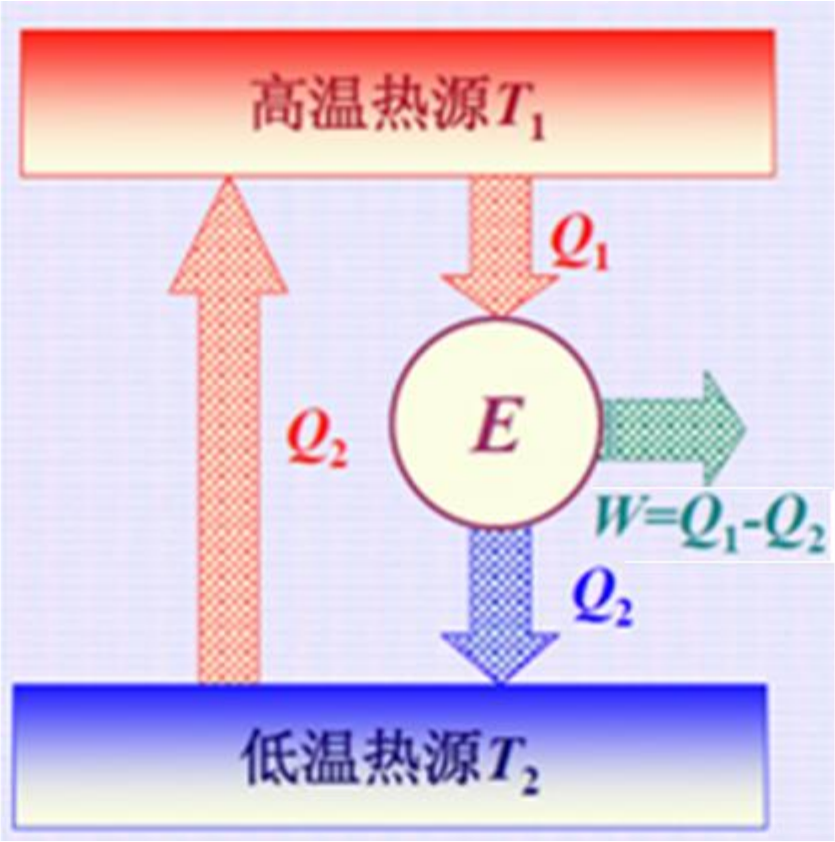
开尔文表述和克劳修斯表述的等效性：

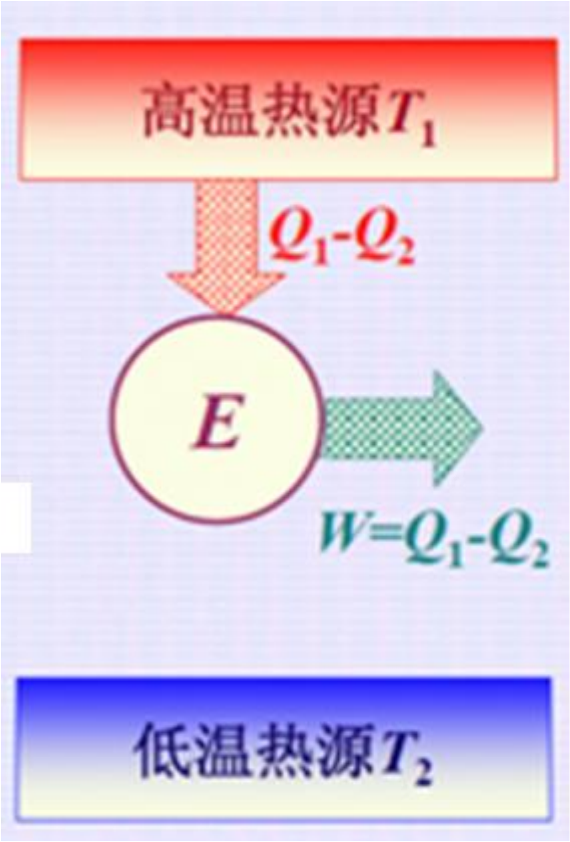
如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立





如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不成立

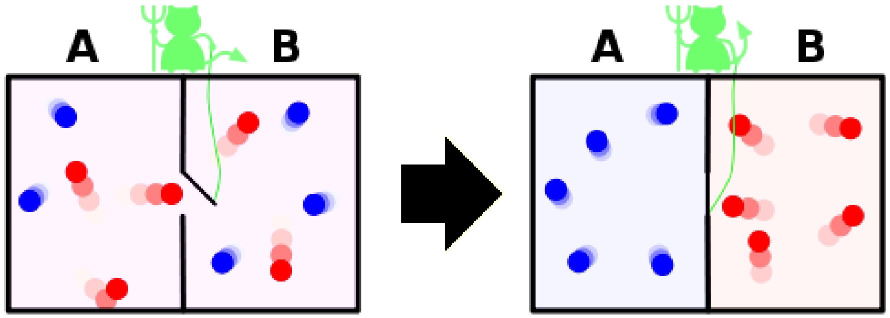




✓附加题3.2*：如果气体的扩散过程可逆 → 开尔文表达不成立；反之呢？

麦克斯韦妖

- 是否存在违反热力学第二定律的例子?
- 存着这样的疑问，麦克斯韦提出了他的理想模型：



- 一个绝热容器被分成两个相同大小的部分A和B，中间是由一个“妖”控制的一扇小门。门可以选择性地让速度较快的粒子进入右边的格子而让速度较慢的粒子进入左边的格子。这样就形成了温差。
- 反驳：麦克斯韦妖必须消耗能量来确定哪个分子是冷哪个分子是热的

费曼棘齿（Feynman rachet）

费曼在他的《费曼物理讲义》（卷一）中提出“费曼棘齿和棘爪”模型：

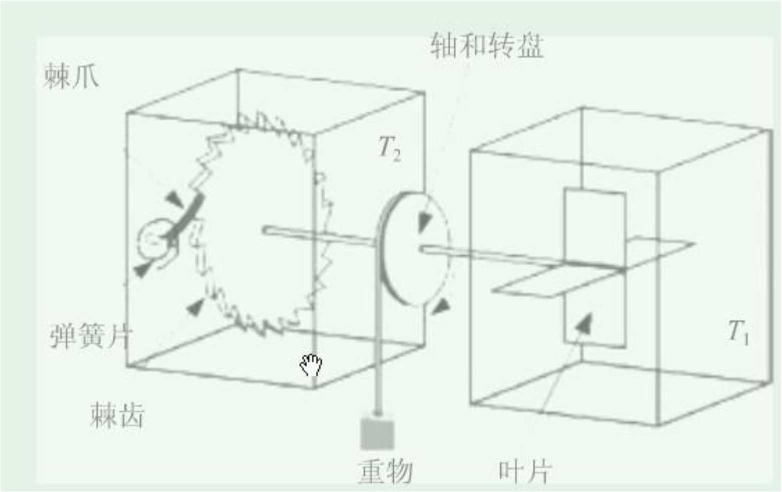
由一个连杆接着不规则棘齿和叶片，中间是一个绳子连着的重物，棘齿和叶片的盒子分别处在T2和T1温度中。

在T1热库中的叶片由于高速运动的气体分子碰撞而转动，从而带动棘齿转动，而棘齿会和弹簧片连着的做布朗运动的棘爪出现时而咬合时而松开过程。

由于棘齿形状的不对称性，棘齿向一个方向转动的概率会大于向另一个方向转动的概率，总体看来棘齿会出现定向运动。

因此这个模型可以利用气体分子的热涨落来实现对外做功或制冷。

当温度T1=T2时，费曼棘齿模型不会对外做功或制冷，因此不会实现第二类永动机。

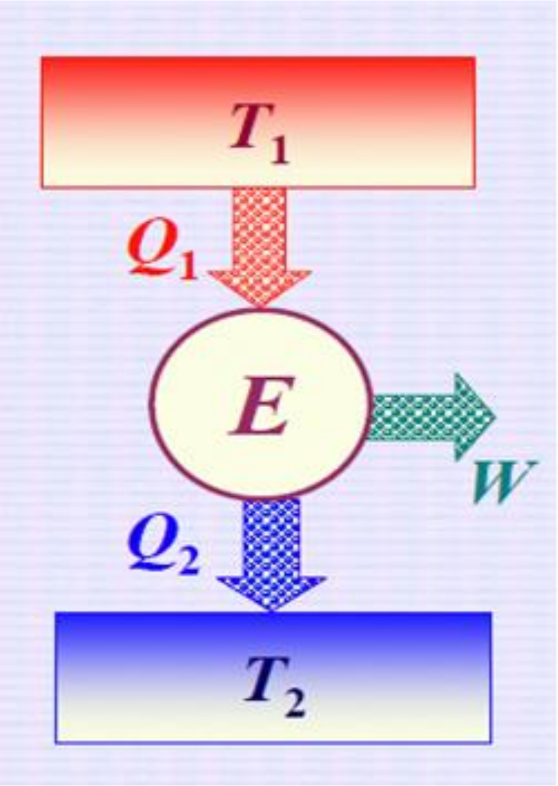


4 卡诺定理 (Carnot theorem)

4.1 卡诺定理

1）在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，不论用什么工作物质，效率相等。

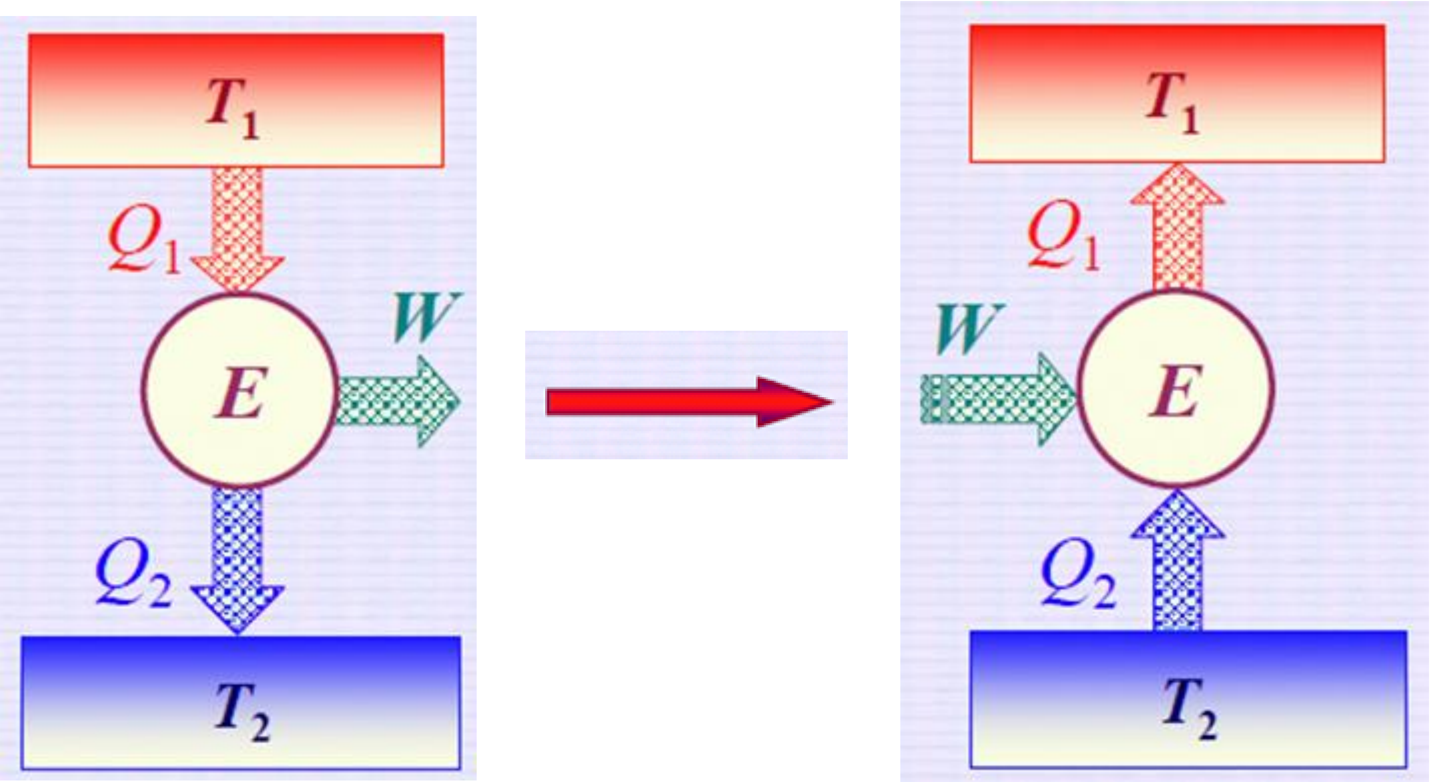
2）在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率小于可逆热机的效率。



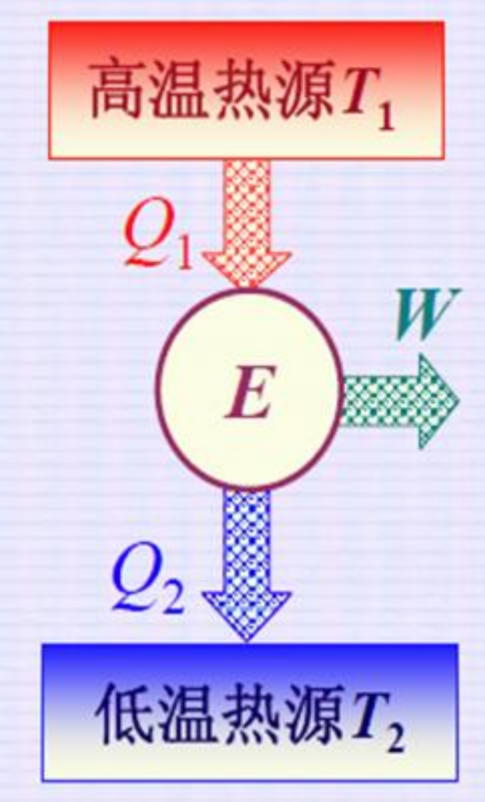
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \begin{cases} =： & \text{对应可逆热机} \\ <： & \text{对应不可逆热机} \end{cases}$$

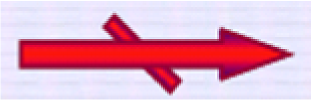
可逆热机与不可逆热机

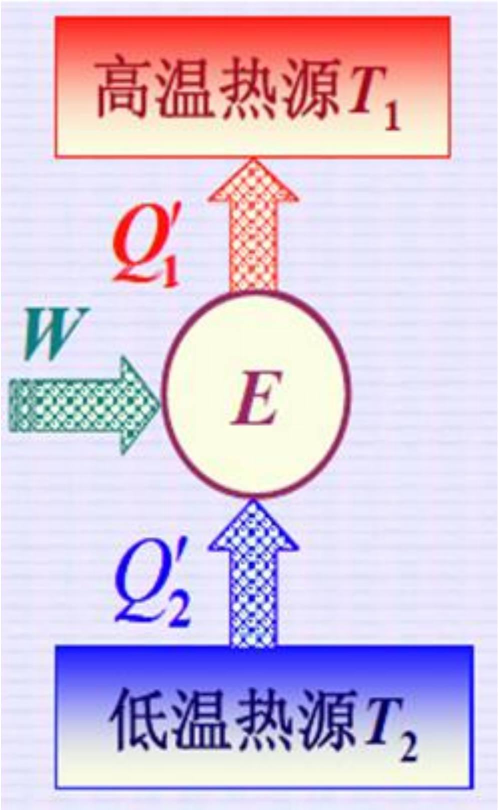
可逆热机



不可逆热机







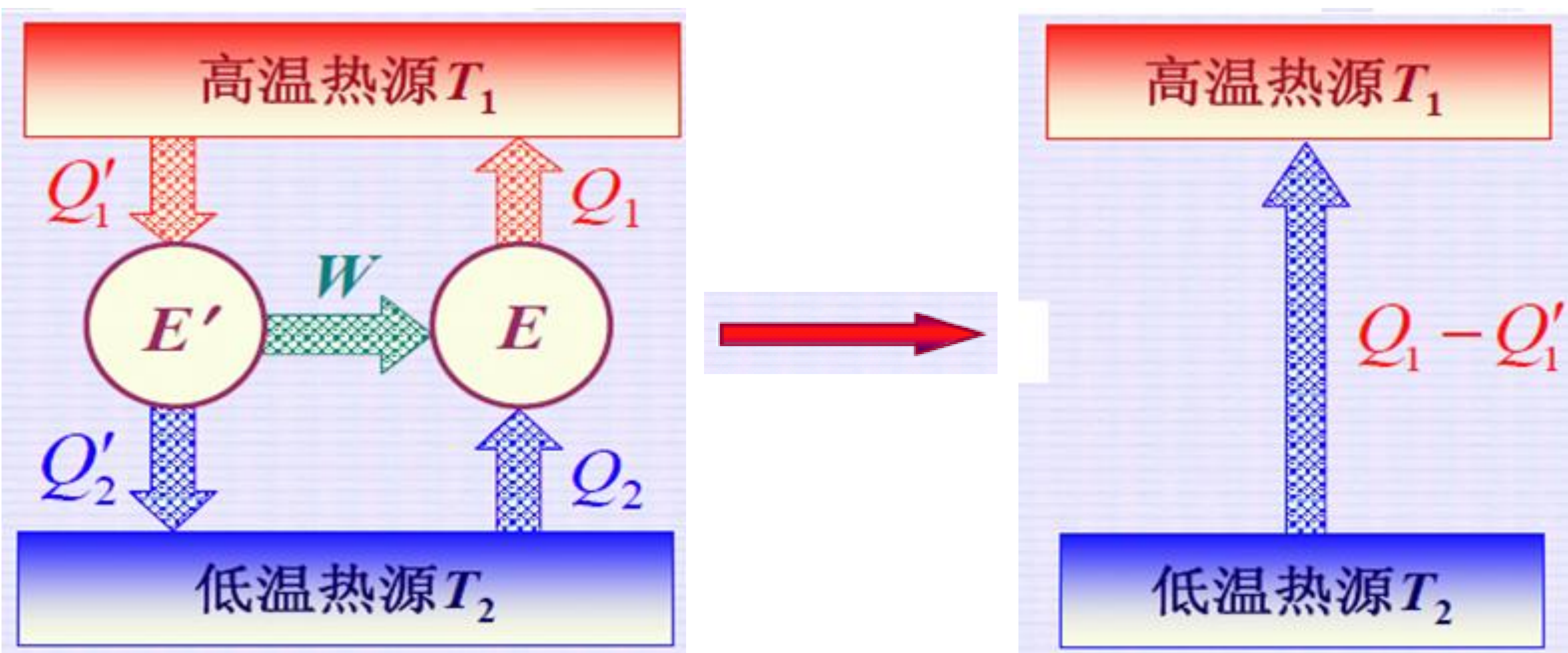
$$Q_1' \neq Q_1, Q_2' \neq Q_2$$

4.2 卡诺定理的证明

（1）证明可逆热机的效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

有两个可逆热机，其效率分别为 η ，η'

设 $\eta' > \eta$ ，则 $Q_1' < Q_1$



与第二定律矛盾！ $\Rightarrow \eta' \le \eta$

类似可以推得 $\eta \le \eta'$

综合上述结果： $\eta = \eta'$

上述证明，没有涉及到循环的具体种类和工质的性质。

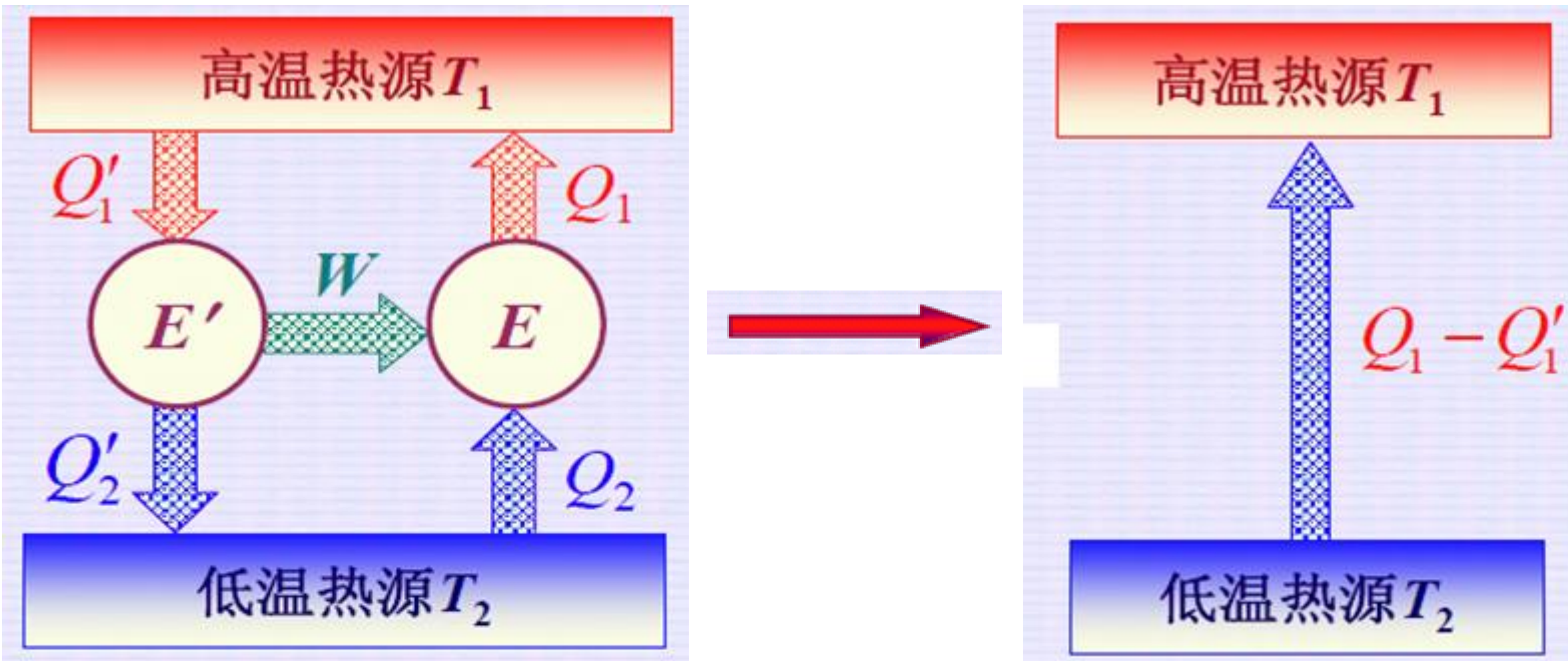
特别地，对于以理想气体为工质的可逆热机，$\eta = 1 - T_2 / T_1$
由此可得任意可逆热机的效率均为

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

（2）证明不可逆热机的效率：$\eta' < 1 - T_2 / T_1$

设：E为可逆卡诺热机，即 $\eta = W / Q_1$

E’为不可逆卡诺热机，$\eta' = W / Q_1' > \eta$



与第二定律矛盾！ $\rightarrow \eta' \le \eta$

由于E'为不可逆热机，如果 $\eta' = \eta$，则用 E'推动逆向运转的 E ，可消除不可逆效果。这是与不可逆过程的性质相违反的。

综合上述结果：

$$\eta' < \eta$$

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

5　热力学温标

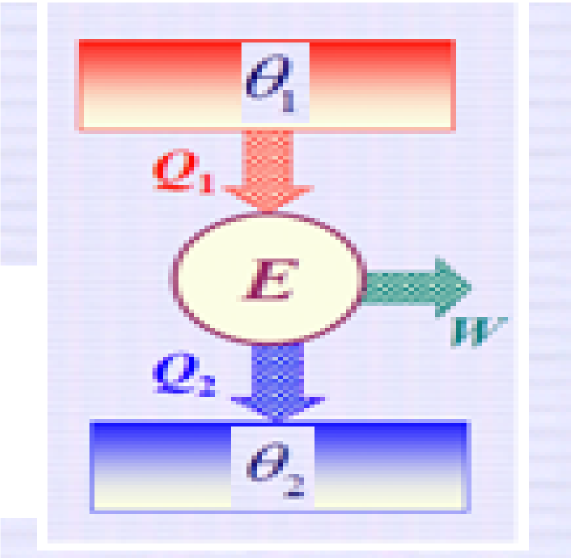
上一节我们用热力学第二定律证明了卡诺定理，即工作在两个恒温间的可逆热机的效率最高，而且所有可逆热机的效率一样，不取决于工作物质。这一节，我们将应用这个特性定义一个新的温标，也就是热力学温标。

热二定律 $\rightarrow$ 卡诺定理

$\xrightarrow{\text{与工作物质无关}}$ 热力学温标

5.1 可逆热机效率的函数形式

● 给定某个温标，其温度值用θ表示。则任何工作于热源 θ_1,θ_2 的可逆热机效率为



$$\eta_1 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \eta_1(\theta_1,\theta_2)$$

$$\rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta_1 = F(\theta_1,\theta_2)$$

✓给定温标，则函数 $F(\theta_1,\theta_2)$ 的形式固定。

✓对于不同的温标，温度值 θ_1,θ_2 不同。相应地，$F(\theta_1,\theta_2)$ 的形式不同，以保证效率 η_1 一样。

✓我们的任务是探索 $F(\theta_1,\theta_2)$ 的可能形式。

- 假设有另两个热机，分别工作于热源 (θ_3,θ_2) 及 (θ_3,θ_1) ，如右图所示。

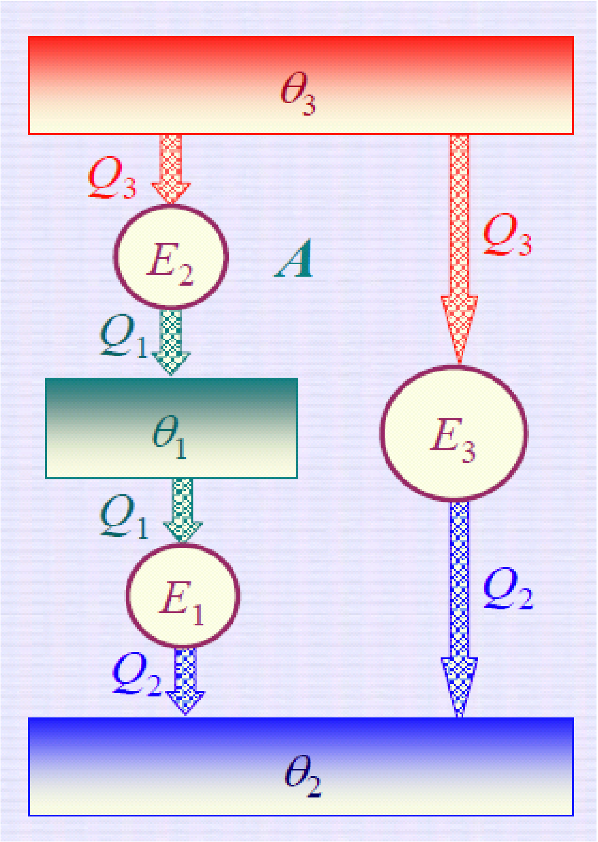
则有：

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

✓ 函数 F 与上相同

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

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



- 因为 θ_3是任意的 → 函数 F 的形式必须是

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

即：
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

5.2 热力学温标定义

- 令热力学温标的温度值 $T^* \propto f(\theta)$
- 水的三相点温度为 273.16K

则：

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

5.3 热力学温标与理想气体温标

在卡诺循环一节，我们知道，在理想气体温标下，可逆热机有 $\dfrac{Q_2}{Q_1}=\dfrac{T_2}{T_1}$ 又 $\dfrac{Q_2}{Q_1}=\dfrac{T_2^*}{T_1^*}$ $\Rightarrow \dfrac{T_2^*}{T_1^*}=\dfrac{T_2}{T_1}$

两种温标选择相同的参考点，于是有

$$T^*=T$$

结论：**热力学温标与理想气体温标是一致的!**

✓ 我们统一使用 ***T***

5.4 绝对零度

$T \to 0$ 就是绝对零度。然而，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*} \qquad T \to 0 \Leftrightarrow Q_2 \to 0$$

热力学第二定律保证了 $Q_2 \neq 0$。

这就是说，**绝对零度不可到达。**

这是热力学第三定律表达的内容。