

§ 6-6 热力学第二定律

功热转换
热传导
扩散
.....

能量转换有一定方向和限度

热力学第二定律：描述自然界能量转换的方向和限度。

特征

用否定形式表述
表述方式多样
统计意义
反证法

一. 热力学第二定律的两种典型表述及其等效性

1. 开尔文表述 (K)

从热机角度（热功转换角度）说明能量转换的方向和限度：

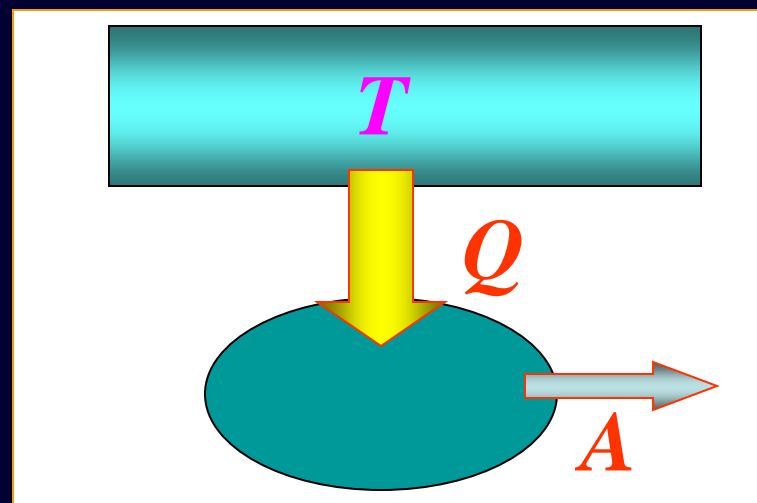
* 不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为有用功而不产生其它影响。

或：

* 唯一效果是热 \rightarrow 功的过程是不可能实现的。

* 单热源热机是不可能制成的。

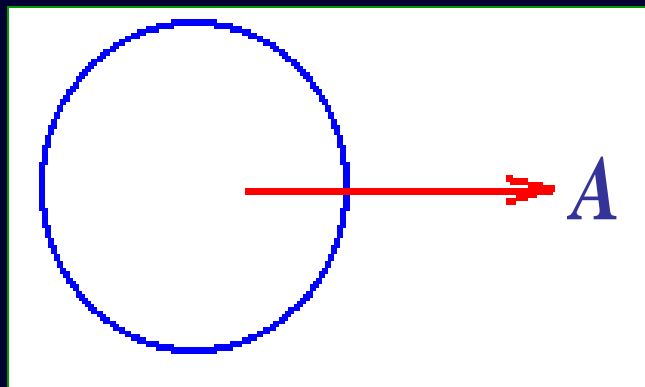
* 第二类永动机 ($\eta = 1$) 是不可能制造成功的。



注意理解:

① 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:

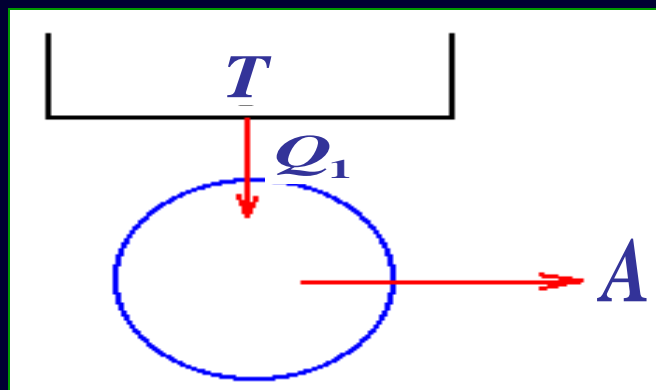


不耗能, 只做功

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

违反热力学第一定律

第二类永动机:



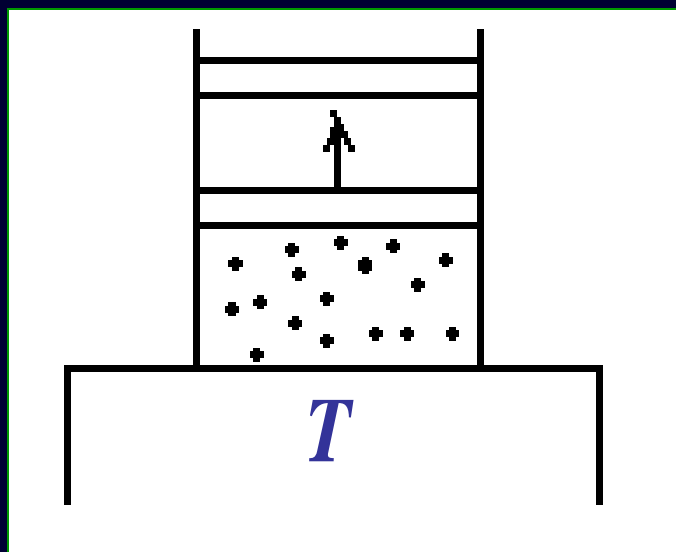
$$Q_1 = A \quad (Q_2 = 0)$$

$$\eta = 100\%$$

违反热力学第二定律

② 热力学第二定律并不意味着热不能完全转变为功

例：理想气体等温膨胀



$$\Delta T = 0$$

$$\Delta E = 0 \qquad \Delta V > 0$$

$$Q = A$$

不违反热力学第二定律

关键词：“无其它影响”

热完全转变为功，而且系统和外界均复原是不可能的。

③ 热力学第二定律指出了热功转换的方向性

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

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

④ 热力学第二定律与能源危机

热力学第一定律:

能量转换并守恒, 何来能源危机?

热力学第二定律:

能量做功的能力下降, 能量品质下降。

2. 克劳修斯表述 (C)

从致冷机角度（热传导角度）说明能量转换的方向和限度：

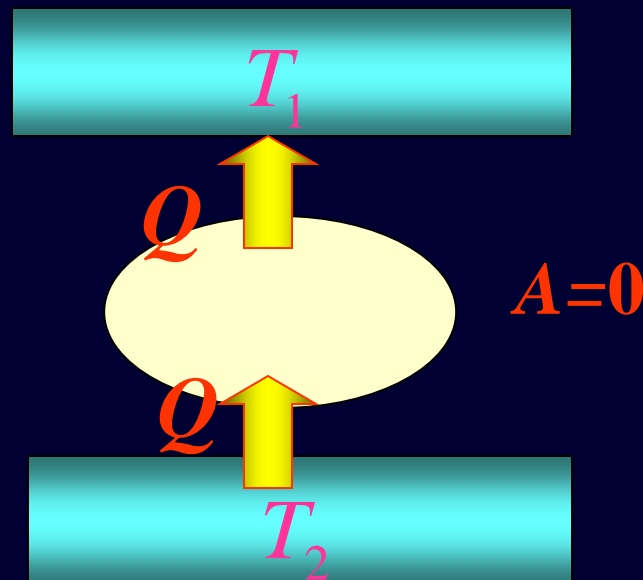
* 热量不能自动地从低温物体传到高温物体。

或：

* $A = 0, Q_2 = Q_1, w = \infty$

的致冷机是不可能成功的。

* 第二类永动机不可能成功。



注意理解：

① 热力学第二定律并不意味着热量不能从低温物体传到高温物体

例：电冰箱

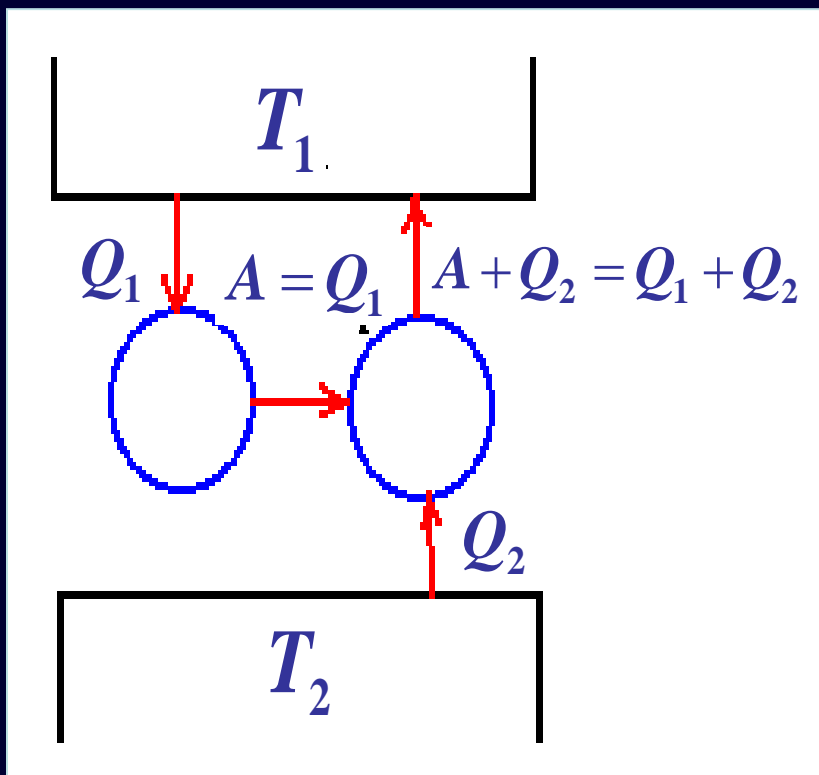
关键词：“自动” 即热量从低温物体传到高温物体不能自发进行，不产生其它影响。

② 热力学第二定律指出了热传导方向性：

高温	自动 →	低温	
低温	非自动 →	高温	（外界做功）

3. 两种表述的等效性

① 如果开尔文叙述不成立，则存在单热源热机，建立如图联合循环，



总效果：

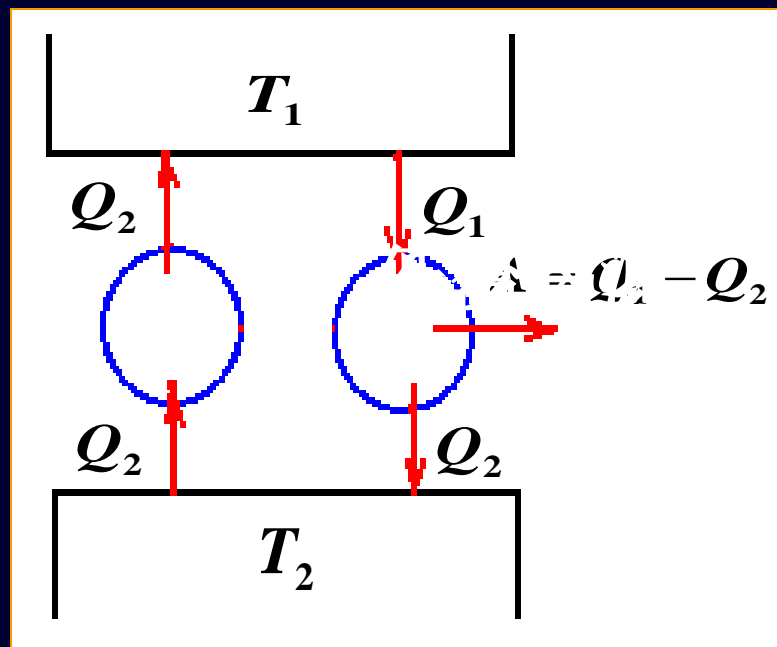
低温热源 (T_2) 放热 Q_2

高温热源 (T_1) 吸热：

$$Q_1 + Q_2 - Q_1 = Q_2$$

无其它影响，故 假设不成立

② 如果 克劳修斯叙述不成立，则存在 $A = 0$ 的致冷机，建立如图联合循环



总效果:

放热 $Q_1 - Q_2$

吸热 $Q_1 - Q_2$

无其它影响，故假设不成立。

由 ①， ② C、K 两种表述等效。

4. 热力学第二定律表述的多样性

凡满足能量守恒定律，而实际上又不可实现的过程都可以作为热力学第二定律的一种表述，而且彼此联系。

K, C 为两种标准表述

- 历史上最早提出
- 抓住典型过程：从热机，致冷机角度阐述。

二. 热力学第二定律的实质

1. 可逆过程和不可逆过程

定义： 设系统经历 $A \rightarrow B$ 过程

若能使系统 $B \rightarrow A$ 且外界复原： $A \rightarrow B$ 为可逆过程

若无法使系统 $B \rightarrow A$
或 $B \rightarrow A$ 时外界不能复原 } $A \rightarrow B$ 为不可逆过程



2. 热力学第二定律的实质

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 $\xrightarrow{\text{非自发}}$ 功 不能 100% 转换

克劳修斯表述：热传导不可逆

高温 $\xrightarrow{\text{自动}}$ 低温

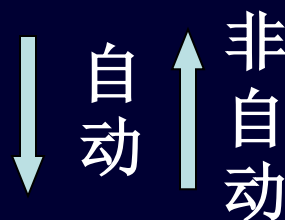
低温 $\xrightarrow{\text{非自动}}$ 高温 (外界做功)

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。

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



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

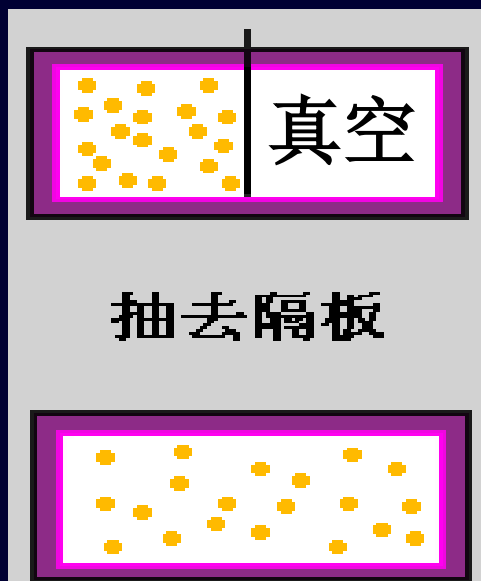
③ 自由膨胀 体积 \uparrow 可能位置 \uparrow 无序性 \uparrow 自动

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

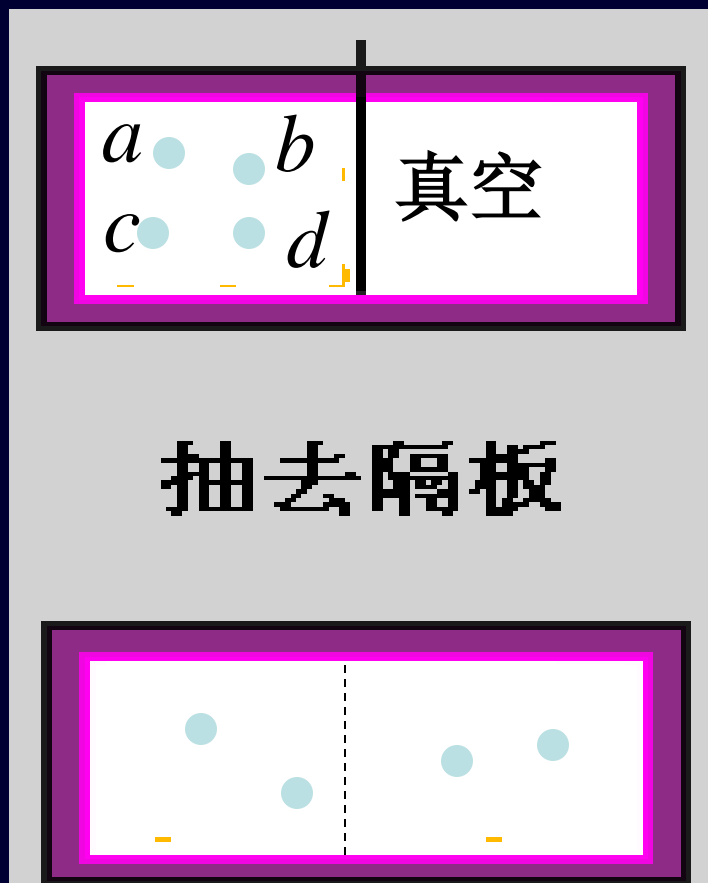
实际自发热力学过程都向无序性增大的方向进行

从微观角度讨论无序性的意义



三、热力学第二定律的统计意义

1. 无序性的量度——热力学概率



以理想气体自由膨胀为例

设分子数：4

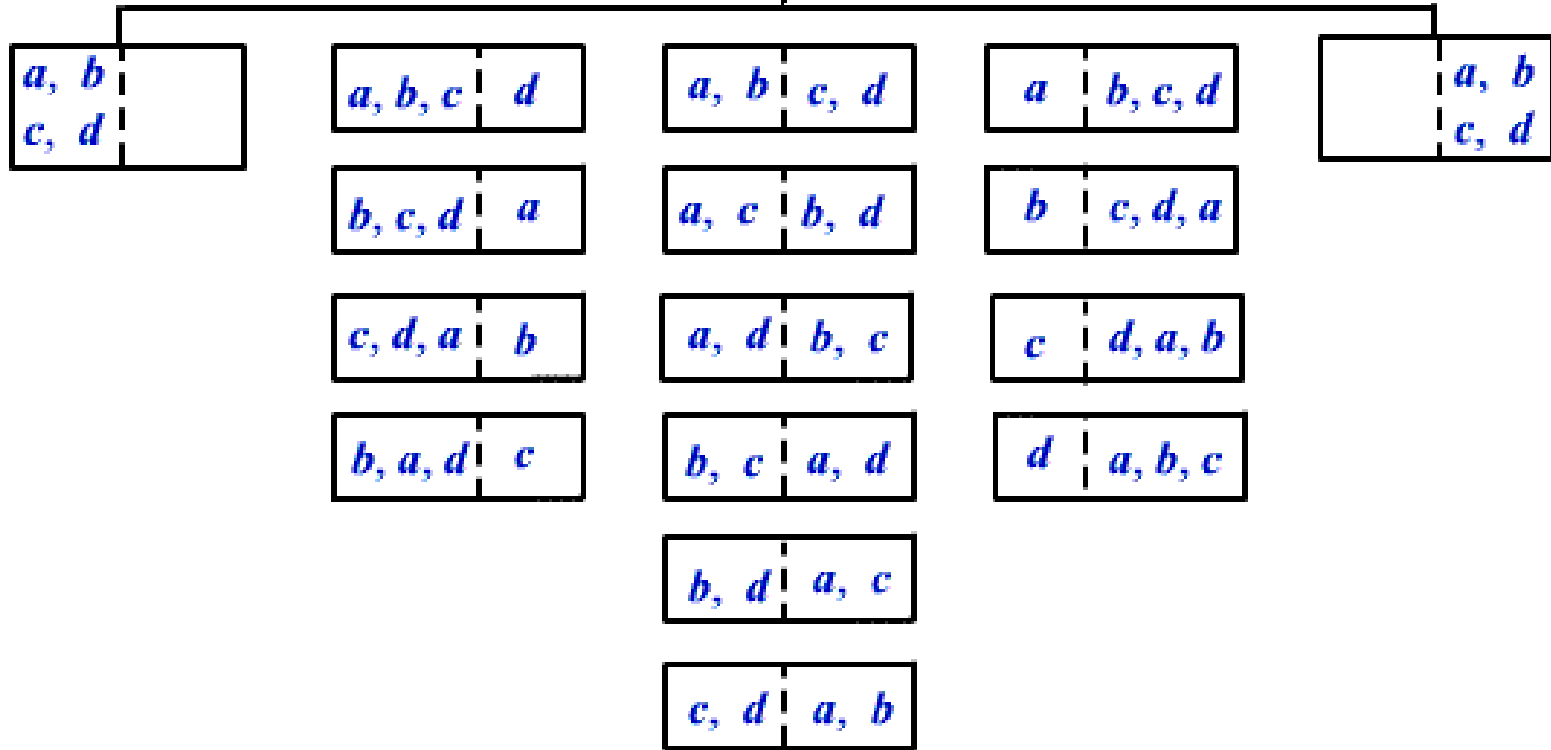
a, b, c, d

抽去隔板后的可能情况如下表：

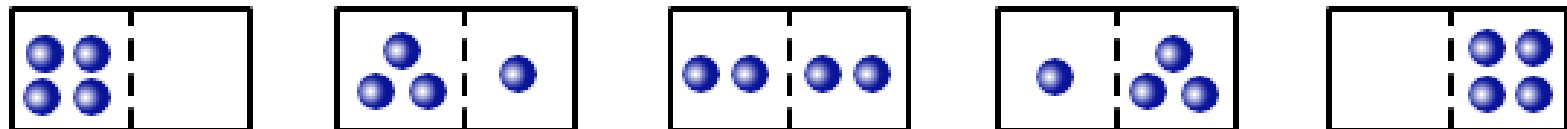


抽去隔板

微观态



宏观态



16种微观态，5种宏观态。

理想气体自由膨胀

分子数	可能微观态数	宏观态数	每种微观态出现概率
2	2^2	3	$\frac{1}{2^2}$
3	2^3	4	$\frac{1}{2^3}$
4	2^4	5	$\frac{1}{2^4}$
N	2^N	\vdots	$\frac{1}{2^N}$
6.02×10^{23}	$2^{6.02 \times 10^{23}}$		$\frac{1}{2^{6.02 \times 10^{23}}}$

1mol:

将 2^{N_A} 个微观态都拍成照片

每秒放映1亿张, (普通电影 24/秒)

放映时间需 10^{23} s (宇宙年龄 10^{18} s)

等概率原理：

系统的每种微观态出现的概率相同。

由此，包含微观态越多的宏观态出现的概率越大。

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。

热力学概率是系统无序程度的量度

Ω 取最大值的宏观态——最概然状态

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（无序性）增加的方向进行。

- 无序性减小的状态不是绝对不可能发生，而是发生的可能性趋于零。
- 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。

比较：

热力学第一定律： 严格成立，不能违反

热力学第二定律： 统计规律，违反的概率太小
对大量的分子体系适用

卡诺定理

- 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热机，其效率相等，与工作物质无关。
- 2) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切不可逆热机，其效率不可能大于可逆热机的效率。

卡诺定理:

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

=: 对应可逆机; <: 对应不可逆机

T_1 : 循环中高温热源的最高温度;

T_2 : 循环中低温热源的最低温度;

热机效率的极限: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

提高热机效率的途径:

- 尽量提高两热源的温差;
- 尽量减少不可逆因素。