

7.5 热力学第二定律

(The Second Law of Thermodynamics)

前言

热力学第一定律给出了各种形式的能量在相互转化过程中必须遵循的规律，但并未限定过程进行的方向。

凡是符合热力学第一定律的过程——即符合能量守恒的过程，是否都能实现呢？

经验事实表明，自然界中一切与热现象有关的宏观实际过程，都是有方向性的，而且过程的发展有一个终极限度。其反方向的过程(逆过程)虽然符合能量守恒定律，但不能自动地发生。

为了阐明自然过程发生的方向和限度，需要一个独立于热力学第一定律的新规律，即热力学第二定律。

一、自发(自然)过程的方向性

自发(自然)过程:在一定的环境条件下, 没有外力作用, 系统自动发生或完成的过程.

非自发(非自然)过程:只有在外力作用下才能发生的过程.

通常所说的“过程方向”, 指的是自发过程的方向. 比如: 热量总是自发地从高温物体流向低温物体, 水总是自发地从高处流向低处, 时间总是向前流逝. 而相反的过程(逆过程)不能自动发生. 这不是说逆过程绝对不能发生或完成, 而是说只有在外力的作用下, 逆过程才能发生或完成. 比如, 如果给水施加外力(比如用水泵抽水), 就可以把水从低处引向高处, 这一过程不能自动发生, 称为非自发过程. 下面所说的过程方向, 都是指自发过程的方向.

Spontaneous processes in nature occur only in one direction. Heat always flows from a body at a higher temperature to a body at a lower temperature, water always flows downward, time always flows in the forward direction. The reverse of these never happens spontaneously. The spontaneity of the process is due to a finite driving potential, sometimes called the 'force' or the 'cause', and what happens is called the 'flux', the 'current' or the 'effect'. The typical forces like temperature gradient, concentration gradient and electric potential gradient, have their respective conjugate fluxes of heat transfer, mass transfer, and flow of electric current. These transfer processes can never spontaneously occur from a lower to a higher potential. This directional law puts a limitation on energy transformation other than that imposed by the first law.

过程的自发性是由于系统存在“驱动势”，又称“驱动力”或“驱动因素”（是某种非平衡因素，具有潜在做功本领）。典型的驱动力如温度梯度，浓度低度，及电势梯度，它们驱使系统出现热量传递，质量传递，或电流流动。这些传递过程从来不能使热量，质量或电荷自发地从低驱动势流向高驱动势。这一方向法则给热力学第一定律所允许的能量转换施加了一个限度。

自然(自发)过程具有方向性的一些典型实例:

(1) 气流流动过程是有方向性的.

气流自发流动的方向,是从高压区流向低压区,限度是两区压力相等(即达到力学平衡);其逆过程“气流从低压区流向高压区”是不能自动发生的,而必须要借助于压缩机才能实现,所以逆过程是非自发过程.

(2) 热传导过程是有方向性的.

热量自发传递的方向,是从高温物体传到低温物体,限度是两边温度相等(即达到热平衡);其逆过程“热量从低温物体传向高温物体”不能自动发生的,而必须借助于制冷机(冰箱),才能使热量从低温(箱体)传到高温(外界),因此逆过程是非自发过程.

(3) 扩散过程是有方向性的

例如：一杯糖水, 左边是浓糖水, 右边是稀糖水. 糖分子自发扩散的**方向**, 就是从含量高的一侧扩散到含量低的一侧, **限度**是两边糖的浓度相等(即达到**相平衡**); 这一过程的逆过程也是不能自动发生的, 因此是非自发过程.

(4) 功热转换过程是有方向性的.

功变热的过程可以**自动地**进行(如摩擦生热、电阻加热等过程中, 机械能或电能变为热能), 但逆过程不可能自动发生.

例如：一个从高处下落的小皮球, 会回弹若干次, 慢慢停下来(机械能可自动转化成自身及环境分子无规则运动的热能), 但由于单个分子的运动无法控制, 这些无规则运动的热能不可能自动变回机械能, 使躺在地面的小皮球自动弹跳回高处.

- A rubber ball dropped to the ground bounces several times and eventually comes to rest, but a ball lying on the ground never begins bouncing on its own.

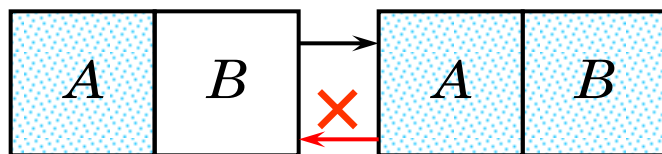
又如: 振动的单摆, 会由于空气分子的碰撞和转轴处的摩擦而慢慢停下来(单摆的机械能可自动地转化成空气、单摆和转轴处分子无规则运动的热能), 但由于单个分子的运动无法控制, 相反的能量转换(热能→机械能)绝不可能自动发生.

- An oscillating pendulum eventually comes to rest because of collisions with air molecules and friction at the point of suspension. The mechanical energy of the system is converted to internal energy in the air, the pendulum, and the suspension; the reverse conversion of energy never occurs.

再如: 地面滑动的物体会由于摩擦而停下来, 物体的机械能转化为自身和地面分子无规则运动的热能, 但由于单个分子的运动无法控制, 这些无规则运动的热能不可能自动变回机械能.

(5) 气体自由膨胀过程是有方向性的.

气体可自动地向真空膨胀, 但逆过程不可能自动发生.



以上这些典型例子说明,自然界一切与热现象有关的宏观实际过程,都是按一定方向进行的,其逆过程不能“自动”发生.如果要想让逆过程发生,就必须借助外界帮助,从而产生其它变化(或影响).

热一律无法对自然过程的方向性问题作出解释,需要一个独立于热一律的新的自然规律,即热二律来解释.

由于自然界的一切实际过程的共同本质都是不可逆的或者说一切自发过程都是有方向性的,而且,各种不可逆过程实际上都是相互关联的,从一个过程的不可逆性就可推理出任何其他过程的不可逆性.因此,任何一种不可逆热力学过程,都可以作为热力学第二定律的表述形式.代表性的是开尔文表述和克劳修斯表述,它们实际上是分别表达了“功热转换”和“热传导”两个典型过程的不可逆性

二、热力学第二定律

1. 内容

(1) 开尔文表述 (1851, 英国人) (Kelvin statement)

开尔文表述是通过分析热机效率得到的 (热二律的热机表述):
——(热机循环过程中)不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变成有用的功, 而不产生任何其它变化(或影响).

对开尔文表述的理解:

(a) 开尔文的原始表述: “It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.”

“不可能以无生命物质为媒介, 通过使其某一部分降温至周围环境温度以下(不可能从单一热源吸取热量), 从而产生机械效应(使之变成有用的机械功).”

(b) 表述中的“单一热源”,是指温度均匀并且恒定不变的热源. 否则, 热源内若有温差, 实际上就变成了两个热源. 例如, 利用不同深度海水温差作为两个热源, 吸热做功, 进行发电, 原则上可行. 只因温差太小, 没有实际意义.

(c) 表述中“有用的功 (useful work)”是指在循环过程中, 系统对外界作的净功 (net work, 即热一律中的 A).

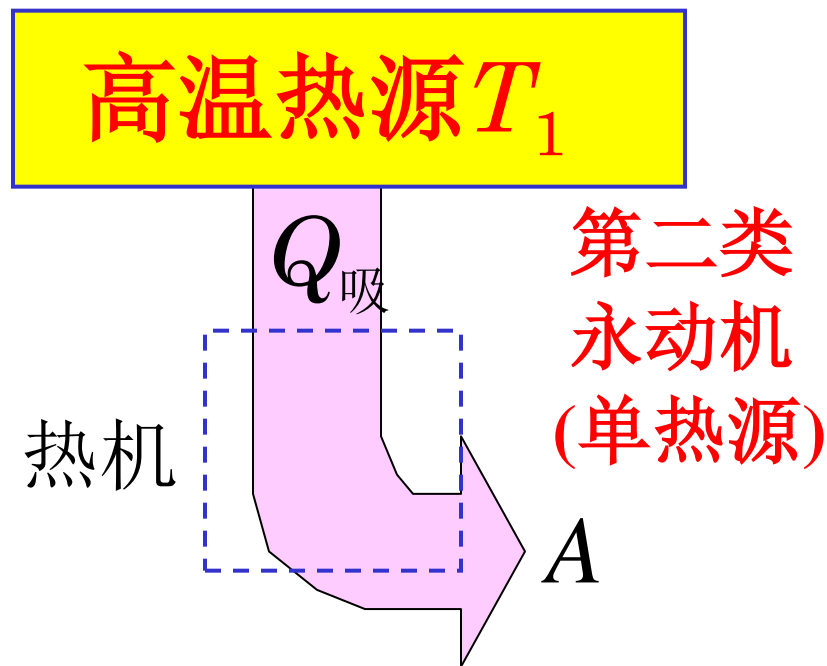
(d) 表述中“不产生任何其他变化(影响)”,是指除了由单一热源吸热和把吸收的热全部用于做功外, 系统及外界均没有任何其它变化(影响). 对热机, “其他变化(影响)”实际上指的是向周围环境(即低温热源)放热, 即 $Q_2 \neq 0$.

(e) 开尔文表述表明, 若从单一热源吸收热量, 并把它完全用来做功, 同时又不允许产生“其他变化”, 这种热力学过程是不可能发生的; 若允许产生“其他变化”, 则从单一热源吸收热量, 并把它全部用来做功, 这种热力学过程是可以发生的.

(f) 开尔文表述的实质是,功变热的过程是有方向性的:功可以自发地、完全地变成热,而不产生任何“其它变化”,但要把热自发地、完全地变为功,而不引起“其它变化”,是不可能的.也就是说,功变热的过程是一个不可逆过程.例如,热机循环除了热变为功以外,必定还有一部分热量要传给外界(低温热源),即产生了“其它变化”.
(g) 开尔文表述否定了热机效率能达到100%的可能性.

$$\eta = \frac{Q_{\text{吸}} - |Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}} < 100\%$$

开尔文表述又可表达为:
第二类永动机 (单一热源热机) 不可能制成.



(2) 克劳修斯表述 (1850, 德国人, Clausius statement)

克劳修斯表述是通过分析致冷机得到的(热二律的致冷机表述):

—— 热量不能自动地 (自发地) 从低温热源传到高温热源, 而不产生任何其它变化(或影响).

对克劳修斯表述的理解:

(a) 此表述的思想最早由克劳修斯提出, 后来由开尔文概括表述为 “一台不借助任何外界作用的自动机器, 把热从一个物体传到另一个温度比它高的物体, 这是不可能的”

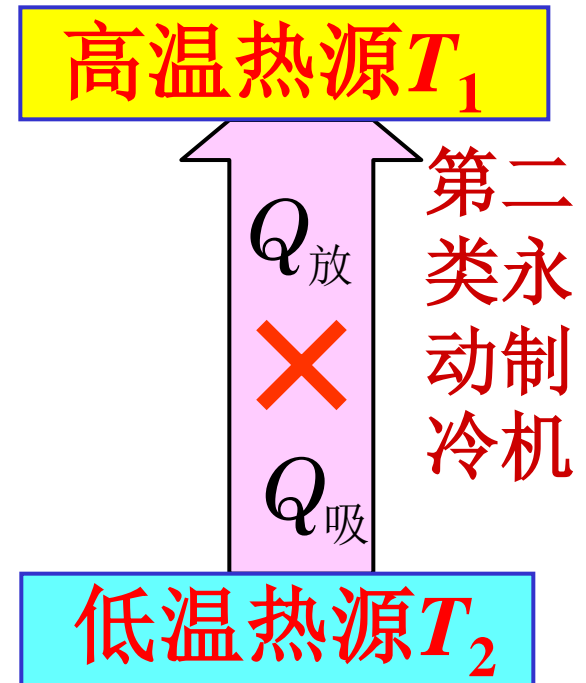
(b) 表述中 “不产生任何其他变化”, 是指除了热量从低温物体传到高温物体以外, 系统及外界均没有任何其它变化

(c) “自发” 或 “自动” 二字指的是: 当两个物体接触时, 不需要任何第三者的介入(做功或传热)、不会对第三者产生任何影响, 热量就能自动地从高温物体传给低温物体

(d) 如果要实现热量由低温物体转移到高温物体, 就不能自动地进行, 而必须借助外界的帮助(如借助于制冷机), 即需要外界对系统做功, 从而产生“其他变化”。

(e) 克劳修斯表述的实质是, 热传导过程是有方向性的: 热量可以自动地从高温物体传给低温物体, 但相反的过程不能自动地进行. 也就是说, 热传递过程是一个不可逆过程。

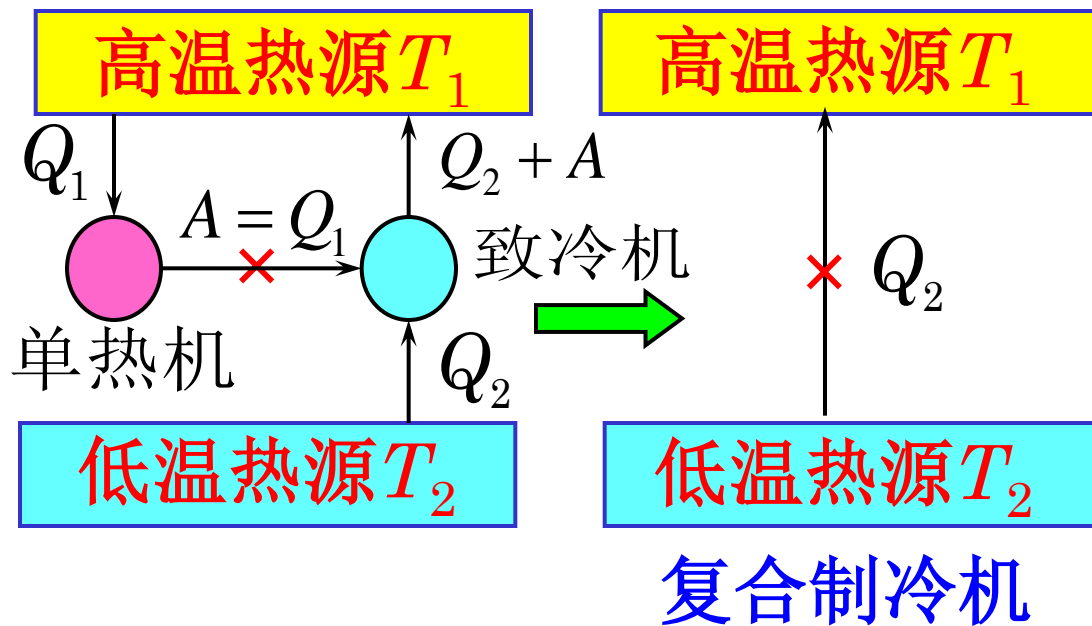
克劳修斯表述又可表达为:
第二类永动制冷机不可能制成。



(3) 两种表述是等价的 (反证法)

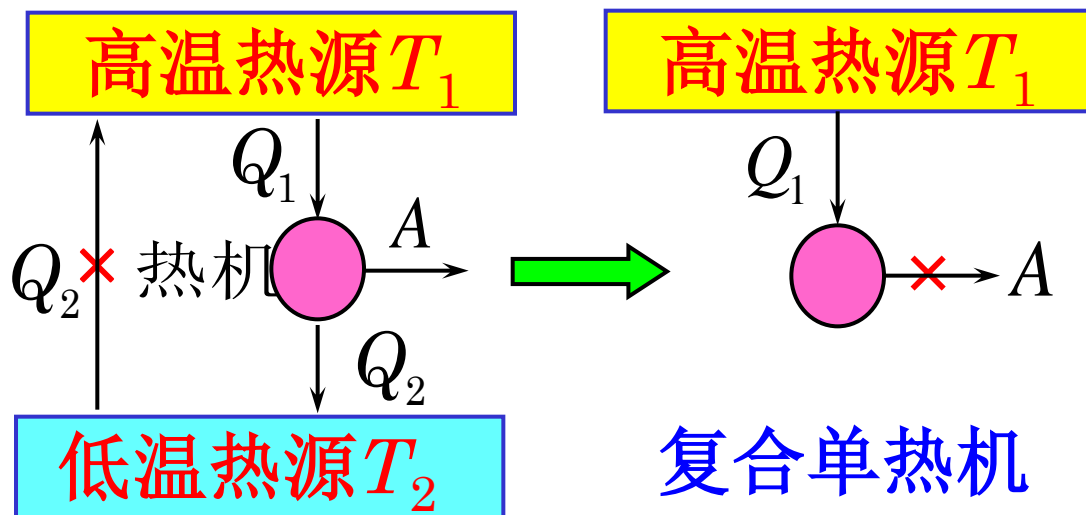
1. 从开尔文表述入手

假定单热机是可以造成的，则热量将自动地从低温热源传到高温热源，违反克劳修斯表述。



2. 从克劳修斯表述入手

假定热量能自动地从低温热源传到高温热源，则单热机也能造成，违反开尔文表述。



热力学第二定律的两种表述,实际上是挑选了两种典型的不可逆过程来表述的. 由于实际的宏观热力学过程都是不可逆的,原则上任何一种不可逆过程都可作为热力学第二定律的表述,这些表述之间都是可以相互沟通的,它们的共同实质是: 一切与热现象有关的实际宏观过程,都是不可逆的,只有无耗散(摩擦、粘滞、阻尼、电阻、磁阻、辐射等)的准静态过程才是可逆的. 这就是热力学第二定律的实质,它指出了实际宏观过程进行的方向和条件.

与物理学其他定律都有严格的数学形式相比,热力学第二定律只有文字表述,显得很另类,也显然不够. 因此,热力学第二定律的理论体系所追求的目标是: 要把“一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的,只有无耗散的准静态过程才是可逆的”这一表述化为一个方程,即热力学第二定律的数学形式,这就是下节要引入的熵及熵增原理.

为了更好地理解热二律的实质和热力学过程的方向性问题，下面对不可逆过程的概念做进一步说明。

2. 可逆过程与不可逆过程

● 可逆过程是在准静态过程基础上进一步加强的概念。

◆ 可逆过程：设系统由状态 A 出发，经历过程 P 达到状态 B ，如果存在另一过程，它能逆向重复原过程的每一状态，使系统从状态 B 回到状态 A ，同时外界也完全恢复原来状态（即消除了原过程对外界产生的一切影响，包括做功和传热），则称原过程 P 为可逆过程。

◆ 不可逆过程：如果无论采取任何途径，都不能使系统完全恢复原来状态，或者，即使能使系统恢复到原来状态，却无法完全消除原过程对外界产生的一切影响，则称原过程为不可逆过程。

◆ 可逆过程的条件:

(1) 必须是准静态过程(无限缓慢的过程);

只有过程准静态地进行, 系统经历逆向过程时, 每一步才能处于平衡状态, 才可以严格地按照原来路径返回到初始状态.

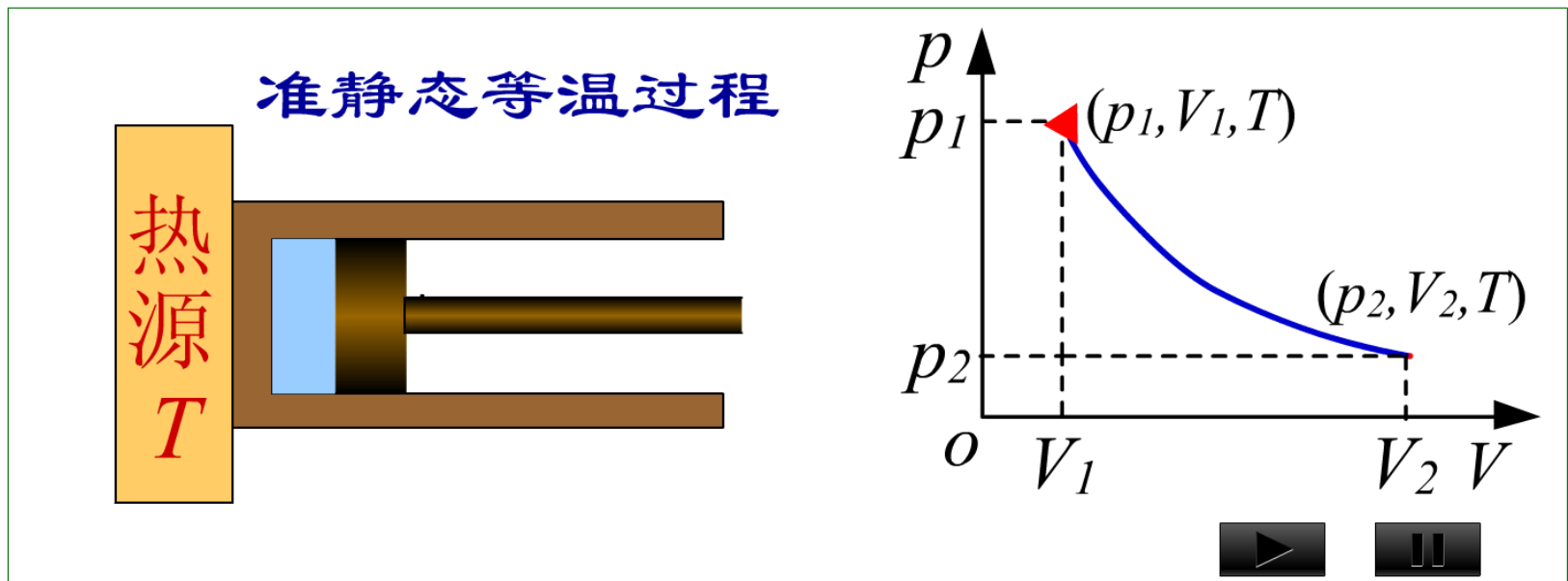
(2) 过程中不存在任何耗散因素(包括摩擦、粘滞、阻尼等耗散力, 或电阻、磁阻、辐射等能量耗散).

只有这样的过程, 在系统沿着原来路径逆向返回初始状态时, 才可以完全消除原过程对外界产生的一切影响.

- **单摆运动：**一个单摆，如果不受空气阻力及其它摩擦力，当它离开某一位置后，经过一个周期又回到原来的位置而周围一切都无变化。因此：

无摩擦和阻力的单摆运动是可逆过程.

**一般地, 单纯的无耗散因素的机械运动过程,
都是可逆过程.**

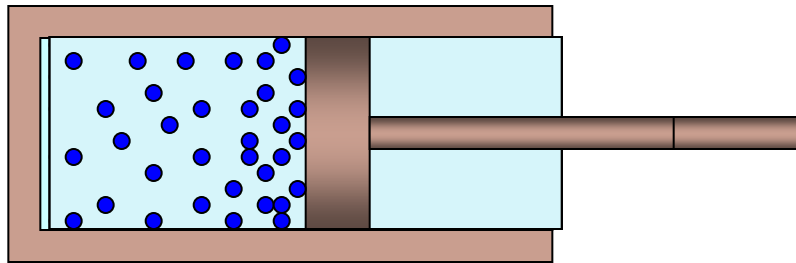


在准静态等温膨胀过程中，工作物质随时与热源保持热学平衡(T 相同) 和力学平衡(p 相同). 若没有摩擦等任何耗散因素, 则上述过程就随时可以无条件逆向进行, 使外力压缩工作物质同时向热源放热. 当工作物质回复初始状态时, 机器与热源(外界)也都回复到原来状态, 因此:

无耗散因素(摩擦等)的准静态过程, 是可逆过程.

有耗散因素(摩擦等)的准静态过程, 仍是不可逆过程.

绝热自由膨胀过程.



这是一种自发的、非静态过程，膨胀过程中必存在压强差，左高右低，最后才达到压强均匀的平衡态。

在绝热压缩过程中，压强只可能是右高左低，无法重复膨胀时左高右低的压强分布，因而是不可逆的。

一般地，“非静态”过程，不论有无耗散因素，
都是“不可逆过程”。

其它不可逆过程例子：

- 热传导过程是不可逆的. 对于任何实际的热传导过程, 只要物体间的温差是有限大的(而不是无限小的), 它们之间就必然存在温度梯度, 因而它们之间的热传导将以有限速度进行, 而不可能无限缓慢地、“准静态地”进行, 因此, 属于“非静态”过程. 其逆过程不可能重复原过程的每一状态, 因而是不可逆的.
- 气体的迅速膨胀过程(不要求绝热)是不可逆的.
- 只有当气体进行的是准静态(非常缓慢), 且无耗散(摩擦等)膨胀时, 才是可逆的.

【结论】

- (1) 单纯的无耗散因素的机械运动过程, 都是可逆过程.
- (2) 无耗散因素(摩擦等)的准静态过程, 都是可逆过程.
- (3) 有耗散因素(摩擦等)的准静态过程, 仍是不可逆过程.
- (4) 非静态过程, 不论有无耗散因素, 都是不可逆过程.
- (5) 可逆过程是一种理想化过程. 只能无限接近, 不能真正达到. 自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程, 都是以有限速度进行的(非静态), 且包含各种耗散因素(摩擦、粘滞、阻尼、电阻、磁阻、辐射等), 必然是不可逆的.
- (6) 不可逆过程不是不能逆向进行, 而是当过程逆向进行时, 无论采用何种方式, 都不能完全消除原来正过程对外界产生的一切影响(逆过程不能自发地进行, 而必须借助外界帮助才能进行, 从而产生正过程所没有的“其他变化(或影响)").

3. 热力学第二定律的实质

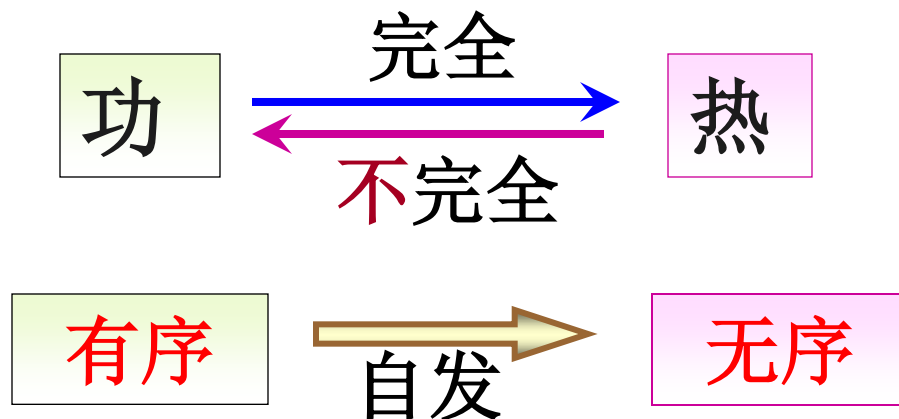
自然界中一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的，它们都是按一定方向进行的，相反方向的过程不能自动发生。如果要想让逆过程发生，则必须借助外界的帮助，从而必然引起“其它变化”。

开氏表述的实质是，功变热过程是不可逆的。

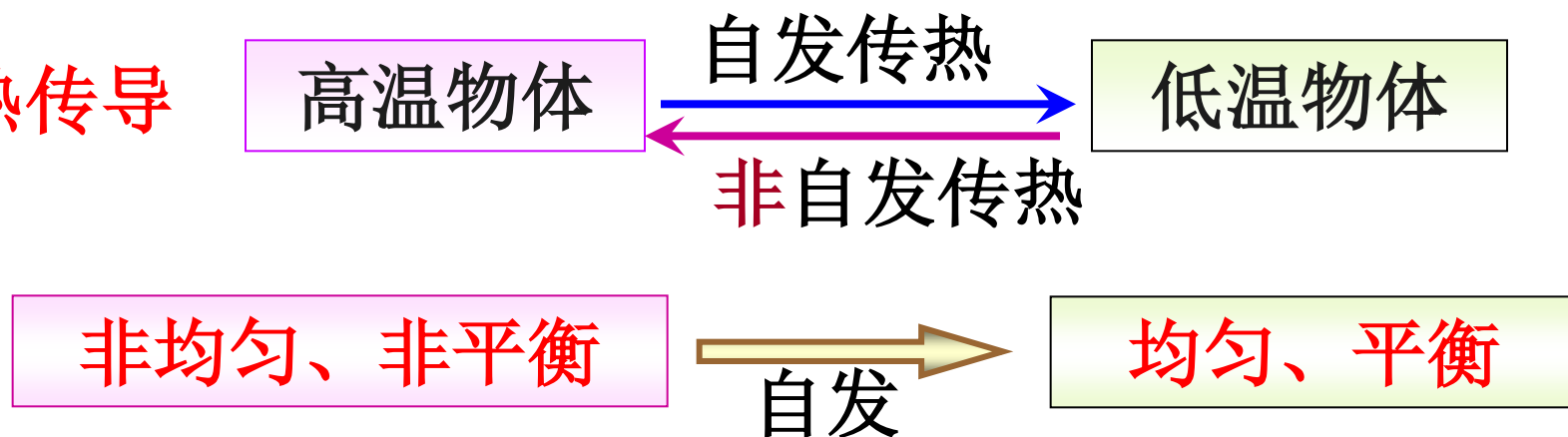
克氏表述的实质是，热传导过程是不可逆的。

热力学第二定律所揭示的客观规律，向人们指出了宏观实际过程进行的方向和条件.

➤ 热功转换



➤ 热传导



三、卡诺定理 (Carnot's theorem)

1824年，卡诺在研究热机循环效率时，提出了如下的卡诺定理：

(1) 在相同高温热源 (T_1) 和相同低温热源 (T_2) 之间工作的一切可逆热机, 不论用什么工质, 其效率都相等:

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

(2) 在相同高温热源 (T_1) 和相同低温热源 (T_2) 之间工作的一切不可逆热机的效率, 总是小于可逆热机的效率.

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

(可以用热力学第二定律证明)

思考题 1：

关于热力学过程，下列说法正确的是：（ C ）

- （A）准静态过程一定是可逆过程；（无耗散时才对）
- （B）非准静态过程不一定是不可逆过程；（一定不可逆）
- （C）可逆过程一定是准静态过程；（正确答案）
- （D）不可逆过程一定是非准静态过程。（不一定）

解：可逆 (不可逆) 过程包括

- 无耗散因素(摩擦等)的准静态过程，是可逆过程。
- 有耗散因素(摩擦等)的准静态过程，仍是不可逆过程。
- 非静态过程，不论有无耗散因素，都是不可逆过程。

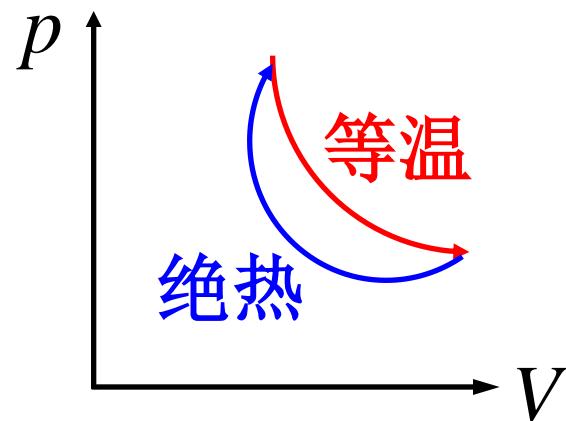
正确答案： C

思考题 2：

- (1) 同一张 p - V 图上，理想气体的绝热线与等温线能否有两个交点？为什么？
- (2) 同一张 p - V 图上，两条等温线能否相切？能否相交？
两条绝热线能否相切？能否相交？

(1) 解法一(不要求是理想气体): 若绝热线与等温线有两个交点, 它们将构成一个循环, 结果变成单热源热机, 违反热二律开尔文表述.

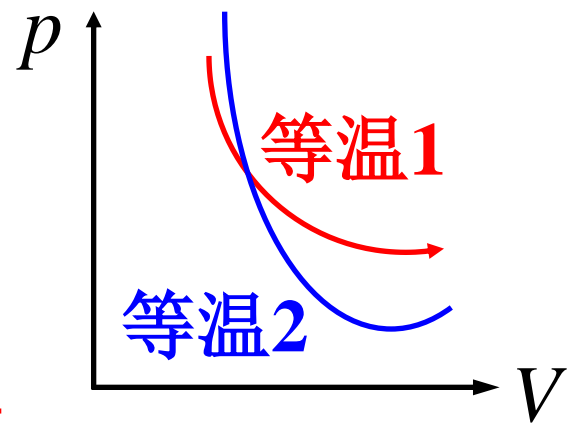
解法二(习题答案上的解法, 要求是理想气体): 若绝热线与等温线有两个交点, 则绝热过程初末态温度相同, 内能不变 $\Delta E = 0$; 另一方面, 绝热压缩过程中, $\Delta Q = 0$, 而外界对系统做功 ($A < 0$), 必有 $\Delta E > 0$, 与 $\Delta E = 0$ 矛盾.



注: 本题用热一律解, 要求是理想气体, 用热二律则不要求!

(2a) 同一张 p - V 图上, 两条等温线能否相切? 能否相交?

解法一(不要求是理想气体): 内能是温度和体积的函数 $E(T, V)$. 若两条等温线相切或相交, 则在相切或相交点, $V_1 = V_2$, $T_1 \neq T_2$, 故内能将有两个不同值, 与内能是状态函数的性质相矛盾.



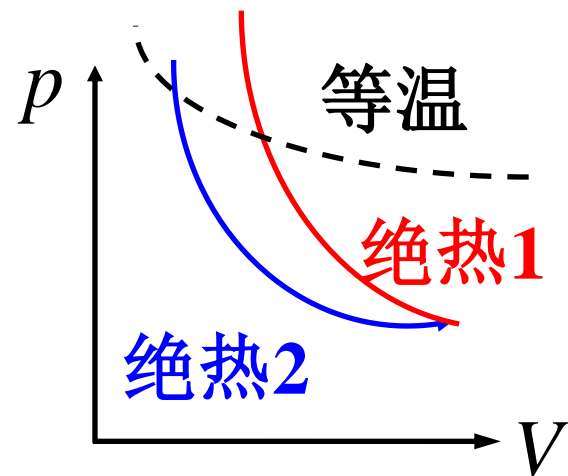
解法二(习题答案上的解法, 要求是理想气体): 根据理想气体状态方程, 两条等温线的过程方程分别为

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= \nu R T_1 = C_1 \\ p_2 V_2 &= \nu R T_2 = C_2 \end{aligned} \quad (C_1 \neq C_2)$$

如果两条等温线相切或相交, 则在相切或相交点, 必有 $p_1 = p_2$, $V_1 = V_2$, 因而 $C_1 = C_2$, 这与 $C_1 \neq C_2$ 相矛盾.

(2b) 同一 p - V 图上, 两条绝热线能否相切或相交?

解法一(不要求是理想气体): 设两条绝热线相交或相切, 因为等温线比绝热线平坦, 我们可以增加一条等温线, 构成一个循环, 结果变成单热源热机, 违反热二律开尔文表述.



解法二(习题答案上的解法, 要求是理想气体): 根据理想气体的绝热过程方程

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= C_1 \\ p_2 V_2^\gamma &= C_2 \end{aligned} \quad (C_1 \neq C_2)$$

如果两条绝热线相切或相交, 则在相切或相交点, 必有 $p_1 = p_2$, $V_1 = V_2$, 因而 $C_1 = C_2$, 这与 $C_1 \neq C_2$ 相矛盾.

思考题 4：

关于热力学第一、第二定律有以下几种说法：

- (1) 由热力学第一定律可以证明，任何热机的效率不能等于1；
(热一律只表明任何热机的效率不能大于1)
- (2) 热力学第二定律可表述为效率等于100%的热机不可能制成；
(正确)
- (3) 由热力学第一定律可以证明任何可逆热机的效率都等于 $1-T_2/T_1$ ；
(热二律表明任何可逆热机的效率都等于 $1-T_2/T_1$)
- (4) 由热力学第一定律可以证明理想气体可逆卡诺热机的效率都等于 $1-T_2/T_1$ 。
(正确)

以上说法正确的是 ()

- A: 1、2、3、4; B: 1、2、3;
C: 1、3; D: 2、4

正确答案:D

