

第三篇

热学

第7章

热力学基础



三、热力学第二定律

The Second Law of Thermodynamics

1. 可逆过程与不可逆过程

(1) 可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如能使系统由 b 态回到 a 态，且周围一切也各自恢复原状，那么 ab 过程称为可逆过程。

无摩擦的准静态过程都是可逆的，即 P - V 图上的过程

可逆过程是一种理想情况，实际上散热、摩擦等情况总是存在的，并且实际过程也不可能“无限缓慢地进行”。

$P172$ 两个例子

(2) 不可逆过程

举例：



墨水扩散是一个不可逆过程

(2) 不可逆过程

举例：



生命是一个不可逆过程

(2) 不可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如果系统恢复不了原态， ab 就是不可逆的；若系统恢复了原态却引起了外界的变化， ab 也是不可逆的。



2.不可逆过程—自然过程的方向

(1) 功 --热转换

例：摩擦生热，摩擦使功变热过程不可逆

热→功的过程，如：热机

热→功的同时产生了其他效果

——将 Q_2 热量传给 T_2

又如：理想气体的等温膨胀 $Q = A$

但也产生了其他效果 ——体积增加

即：唯一效果是一定量的热全变成功的过程不可能发生。

结论：自然界里功热转换过程具有方向性

(2) 热传导

两物体达热平衡过程：

是热从高温物体  低温物体

结论：自然界里热传导过程具有方向性

(3) 气体的自由膨胀

显然气体的自由膨胀过程也是不可逆的

总之：

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

3. 热力学第二定律

(1) 热力学第二定律的开尔文表述

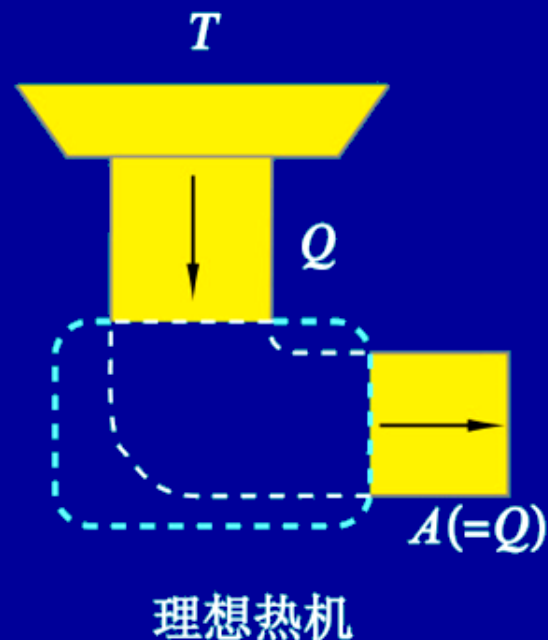
不可能制成这样一种循环动作的热机，只从单一热源吸收热量并使之完全变为有用的功。

★ 说明

(a) 热力学第二定律开尔文表述的另一叙述形式：第二类永动机不可能制成

(b) 热力学第二定律的开尔文表述实际上表明了

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$



(2) 热力学第二定律的克劳修斯表述

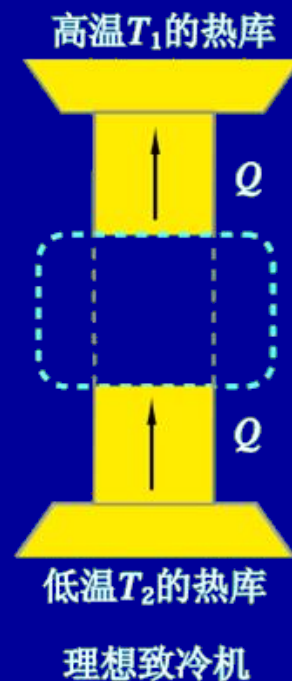
热量不能自动地从低温物体传向高温物体

★说明

(a)热力学第二定律克劳修斯表述的
另一叙述形式:理想制冷机不可能制成

(b)热力学第二定律的克劳修斯
表述实际上表明了

$$w = \frac{Q_2}{A} \rightarrow \infty$$



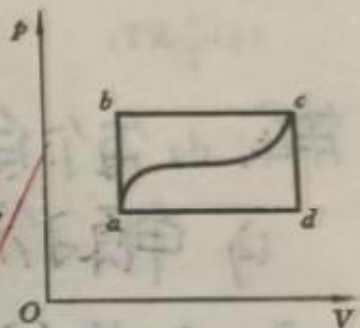
- 10-T1 如图所示,一系统由状态 a 经 b 到达 c ,从外界吸收热量 200 J ,对外做功 80 J 。(1)问 a 、 c 两状态的内能之差是多少?哪点大?(2)若系统从外界吸收热量 144 J ,从状态 a 改经 d 到达 c ,问系统对外界做功多少?(3)若系统从状态 c 经曲线回到 a 的过程中,外界对系统做功 52 J ,在此过程中系统是吸热还是放热?热量为多少?

解: (1) $E_c > E_a$
 $\Delta E = 120\text{ J}$

(2) $W = Q - \Delta E = 144 - 120 = 24\text{ J}$

(3) $\Delta E > W$

\therefore 放热 $Q = -\Delta E - W = -120 - 52 = -172\text{ J}$



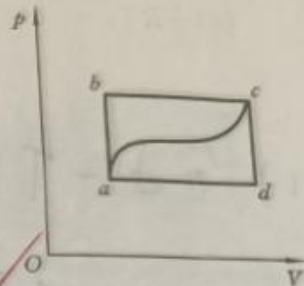
要弄清是谁减谁! 可以按照自己的习惯给 ΔE 写上下标, 提示自己。

10-T1 如图所示,一系统由状态 a 经 b 到达 c ,从外界吸收热量 200 J ,对外做功 80 J 。(1)问 a 、 c 两状态的内能之差是多少? 哪点大?(2)若系统从外界吸收热量 144 J ,从状态 a 改经 d 到达 c ,问系统对外界做功多少?(3)若系统从状态 c 经曲线回到 a 的过程中,外界对系统做功 52 J ,在此过程中系统是吸热还是放热? 热量为多少?

角标: (1)

$$\Delta E_{ac} = 120\text{ J}$$

$$E_c > E_a$$



(2)

$$A = Q - \Delta E_{ac} = 24\text{ J}$$

(3)

$$Q_{ca} = -172\text{ J}$$

放热

写好过程, 写完表达式再代值。

- 10-T1 如图所示,一系统由状态 a 经 b 到达 c ,从外界吸收热量 200 J ,对外做功 80 J 。(1)问 a 、 c 两状态的内能之差是多少?哪点大?(2)若系统从外界吸收热量 144 J ,从状态 c 改经 d 到达 a ,问系统对外界做功多少?(3)若系统从状态 c 经曲线回到 a 的过程中外界对系统做功 52 J ,在此过程中系统是吸热还是放热?热量为多少?

解

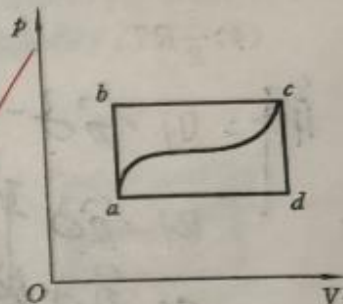
$$(1) E_c - E_a = 200\text{ J} - 80\text{ J} = 120\text{ J}$$

$$E_c > E_a$$

$$(2) W = 144\text{ J} - 120\text{ J} = 24\text{ J}$$

$$(3) Q = -120\text{ J} + 52\text{ J} = -68\text{ J}$$

\therefore 是放热, 热量为 68 J
吸热



已学内容回顾

热力学第一定律 \longrightarrow 热力学过程

循环过程

正循环：热机

逆循环：制冷机

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

卡诺热机

卡诺制冷机

$$w_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

不存在理想热机

不存在理想制冷剂

开尔文表述 \longleftarrow 热力学第二定律 \longrightarrow 克劳修斯表述

已学内容回顾

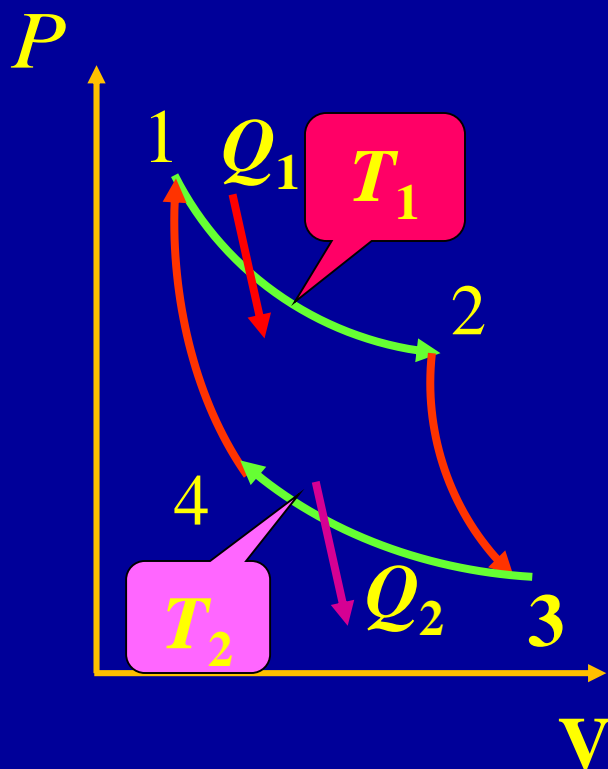
可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如能使系统由 b 态回到 a 态，且周围一切也各自恢复原状，那么 ab 过程称为可逆过程。

无摩擦的准静态过程都是可逆的, 即 P - V 图上的过程
(P43-44)

可逆过程是一种理想情况，实际上散热、摩擦等情况总是存在的，并且实际过程也不可能“无限缓慢地进行”。

已学内容回顾



卡诺循环：由两个等温和两个绝热过程组成的正循环

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

$$w_C = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

理想循环：

- 由准静态过程构成；
- 不计摩擦等损耗。

已学内容回顾

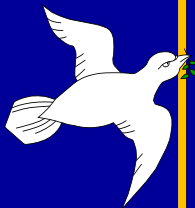
热力学第二定律

开尔文表述：

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

克劳修斯表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体

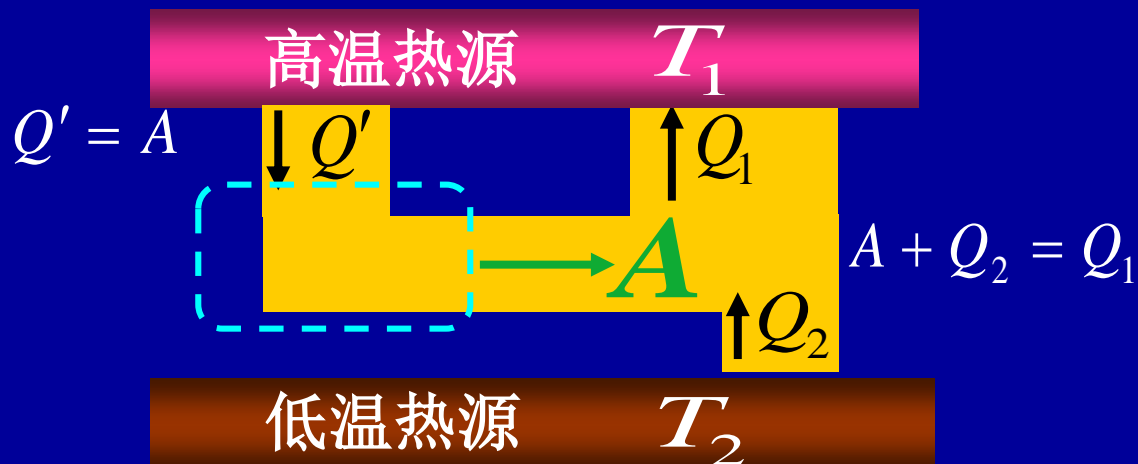


(3) 热力学第二定律的两种表述等价

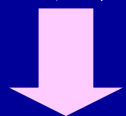
(1) 假设开尔文表述不成立



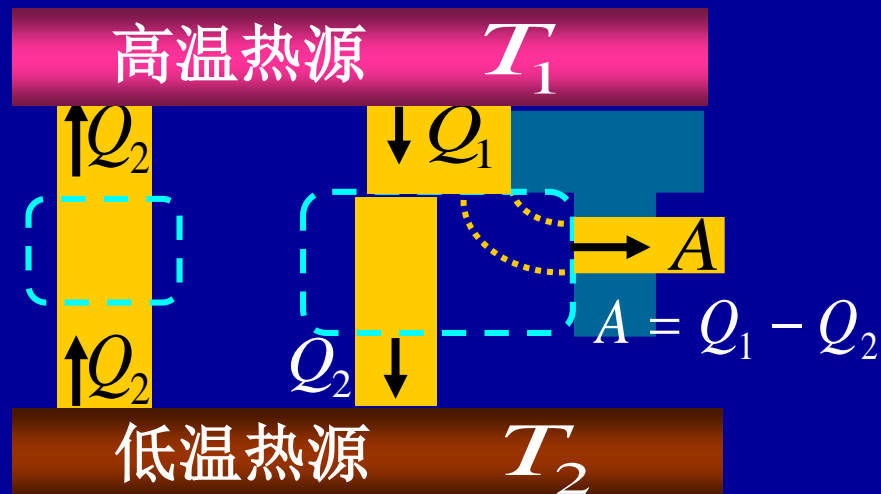
克劳修斯表述不成立



(2) 假设克劳修斯表述不成立



开尔文表述不成立

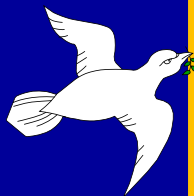


克劳修斯表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体

开尔文表述：

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。



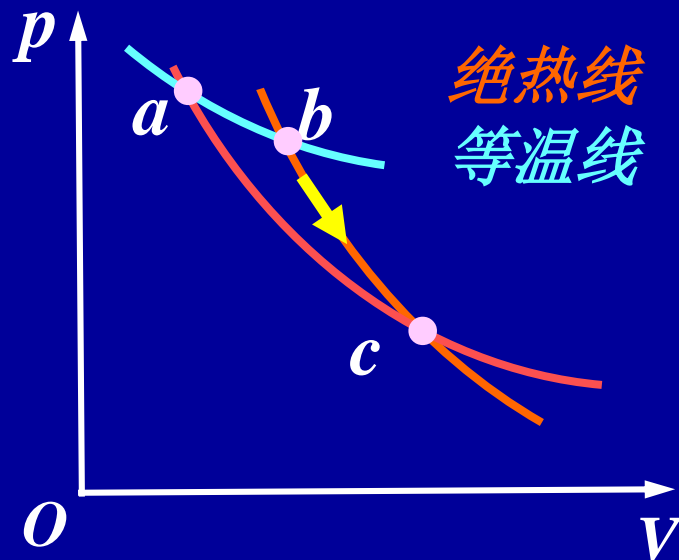
注意：

- 1° 若不是“循环动作”的热机，只从单一热源吸热，使之完全变为有用的功而不放热，是可以实现的。
- 2° “自动地”表示不需借助外界的变化。不违反热力学第一定律，但违背了热力学第二定律。
- 3° 热力学第二定律的深刻含意在于它实际上说明了热力学过程方向性的普遍规律。

例8 用热力学第二定律证明：在 p - V 图上任意两条绝热线不可能相交

证 反证法

设两绝热线相交于 c 点，在两绝热线上寻找温度相同的两点 a 、 b 。在 ab 间作一条等温线， $abca$ 构成一循环过程。

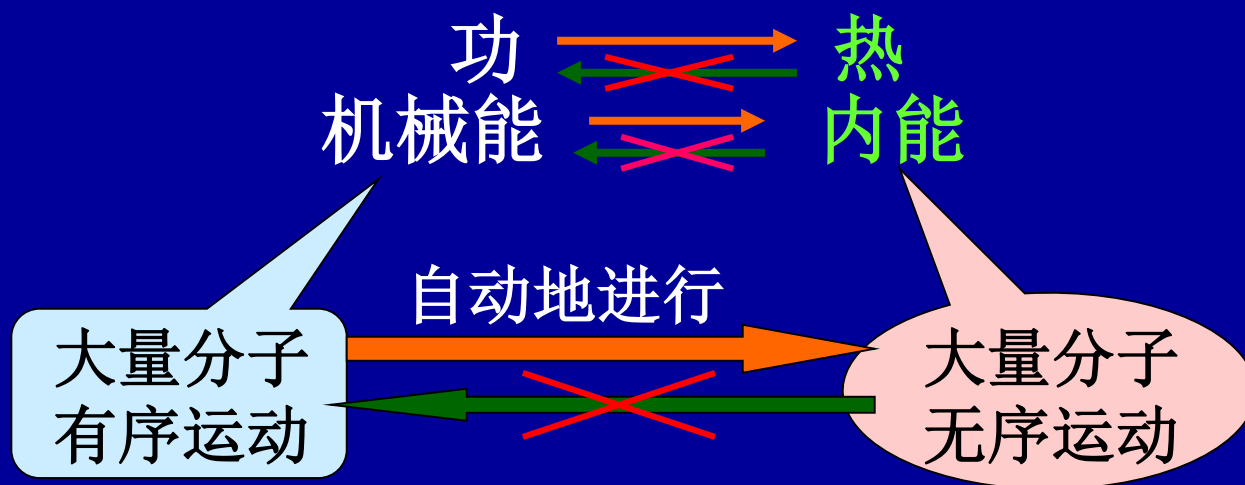


这构成了从单一热源吸收热量的热机。这是违背热力学第二定律的开尔文表述的。因此任意两条绝热线不可能相交。

(4) 热力学第二定律的微观解释

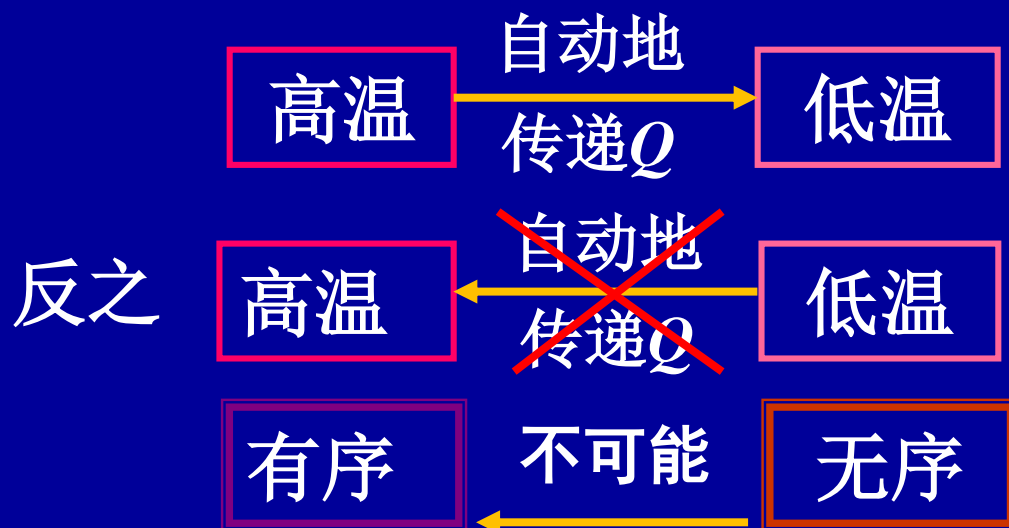
从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第二定律给出了变化的规律。

(a) 热功转换



结论：热功转换的自动过程总是使大量分子的运动从有序状态向无序状态转化。

(b) 热传导



初态：两系统 T 不同、 $\bar{\varepsilon}_t$ 不同
两系统可区分

末态：两系统 T 相同、 $\bar{\varepsilon}_t$ 相同
两系统变得不可区分

热传导使系统的无序性增大

结论：热传导的自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行。

(c) 气体的自由膨胀

热力学第二定律的微观解释：

一切自然过程总是沿着使系统的无序性增大的方向进行。

注意：该定律是涉及大量分子运动的无序性变化规律，是统计规律，只适用于包含大量分子的系统。