4.5.1 热力学第二定律

热力学第二定律的两种表述：

①功变热不可逆：

不能从单一热源吸热量，全部用来做功，<u>而不产生其他影响</u>。（**循环热机**效率不能100%）（开尔文1851年）

例：等温膨胀过程可以将吸热全部变为功。但是体积发生了变化，所以对外界产生了影响。

热功转化：机械运动 → 热运动

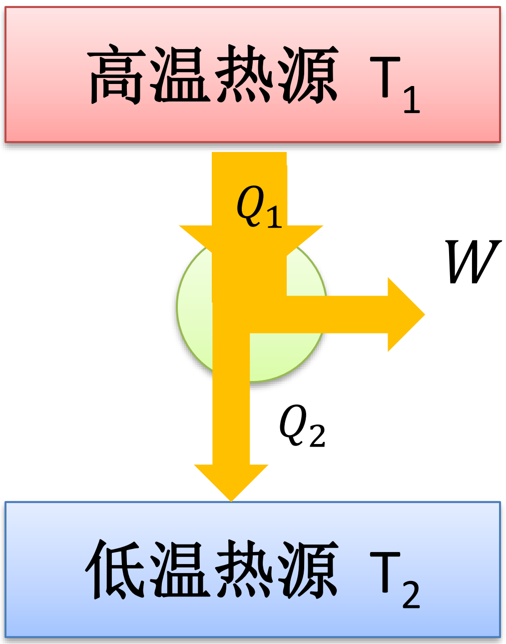
②热传导不可逆：

热量不能由低温物体传向高温物体，<u>而不产生其他影响</u>。（克劳修斯1850年）

热传导：热+冷→温+温

4.5.1 热力学第二定律

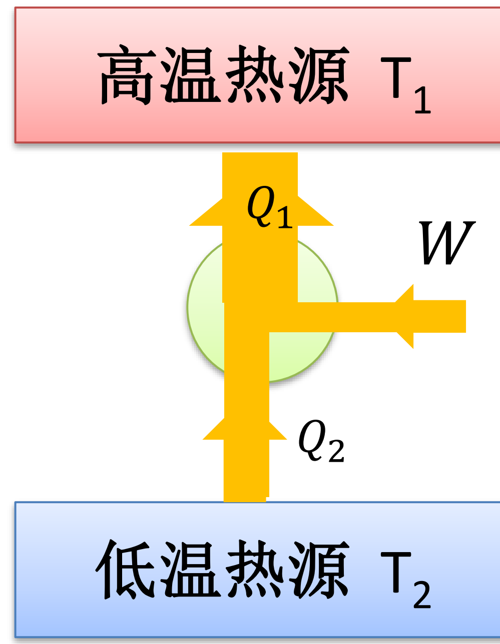
热机



$$W = Q_1 - |Q_2|$$

$$|Q_2| > 0$$

制冷机



$$W = |Q_1| - Q_2$$

$$W > 0$$

开尔文表述:
从高温热源吸收的热量，除了用来做功，还要向低温热源放热。

等价

克劳修斯表述:
热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

4.5.3 可逆与不可逆过程

可逆过程： 存在另一个过程使系统从终态回到初态，且不引起外界变化的过程。

例：弹簧在绝对光滑平面上的运动。

不可逆过程： 此过程的逆过程不会自发实现。

例：弹簧在真实平面上的运动，扩散等等

可逆过程的条件：

只有**无摩擦的**准静态过程才是可逆过程。

自发的各种宏观过程，都是不可逆过程。

功热转化是不可逆过程： 功 → 热（自发过程）

热传导是不可逆过程： 高温 → 低温（自发过程）

4.5.3 热力学第二定律的本质

各种不可逆过程彼此关联，往往可从一种过程的不可逆性推导出另一过程的不可逆性。

热力学第二定律的本质：一切与热现象有关的**实际宏观过程**都是不可逆的，具有方向性。

不可逆过程，都存在耗散（摩擦力）或不平衡因素。

扩散现象： 粒子数密度存在差异

自由膨胀： 压强差

热量传导： 温度差

若不平衡因素被消除：达到平衡态。

4.5.4 卡诺定理

幸福的家庭都是相似的；不幸的家庭各有各的不幸。

———— 列夫·托尔斯泰

卡诺定理

(1)在相同的高温(温度为T_1)和低温(T_2)的热源之间工作的一切可逆机，其效率相等，且与工作物质无关。

$$\eta_{可逆} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

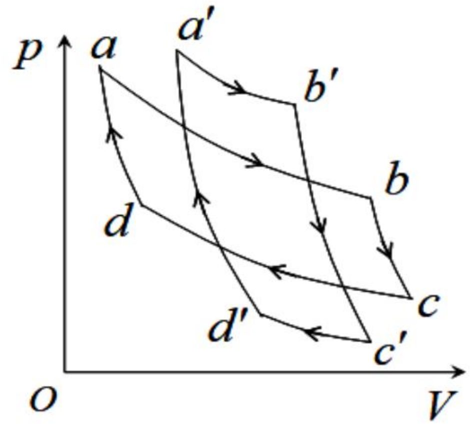
意义： 提高热机效率的途径：

①尽可能接近可逆机；（减小不必要的摩擦）

②尽可能提高高温热源的温度。

4.5.4 卡诺定理

某理想气体分别进行了如图所示的两个卡诺循环：I ($abcda$)和 II($a'b'c'd'a'$)，且两个循环曲线所围面积相等，设循环 I 的效率为η，每次循环在高温热源处吸的热量为Q，循环 II 的效率为η'，每次循环在高温热源处吸的热量为Q'，则



- A. $\eta < \eta'$， $Q < Q'$
- B. $\eta < \eta'$， $Q > Q'$
- C. $\eta > \eta'$， $Q < Q'$
- D. $\eta > \eta'$， $Q > Q'$

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

4.5.4 卡诺定理

作业： 4.24
4.25

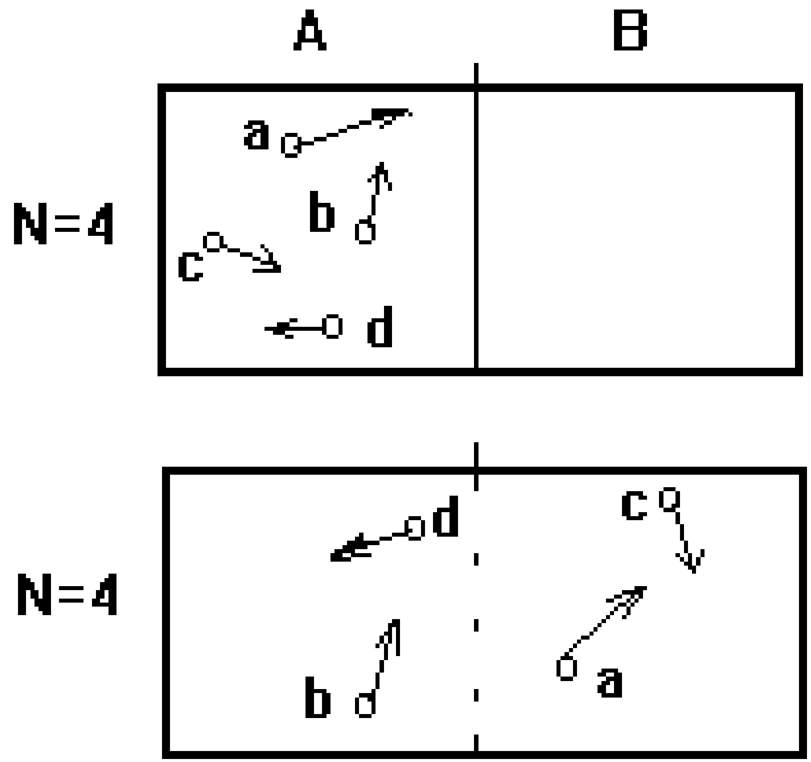
4.6 热力学第二定律的统计意义

热二定律本质：

实际热现象不可逆，具有方向性。

微观原因：

混乱程度小的状态，包含的微观状态数少，**出现的概率小。**

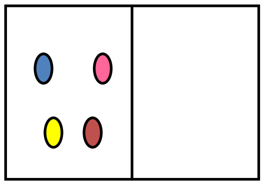


以气体自由膨胀为例：

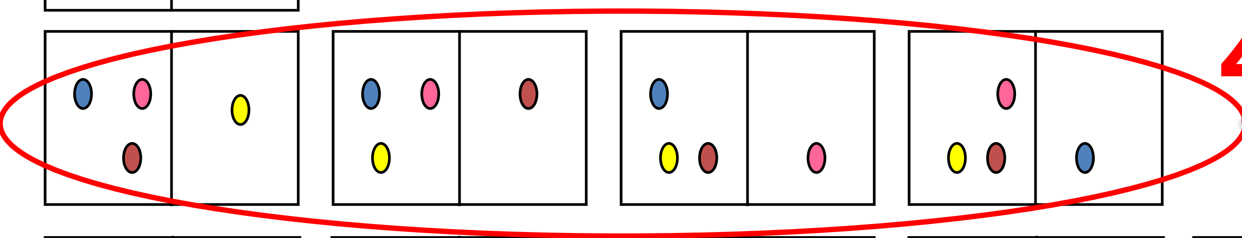
A是理想气体，B是真空。

如果A内有四个分子，打开隔板，何种状态最可能出现？

4.6 热力学第二定律的统计意义

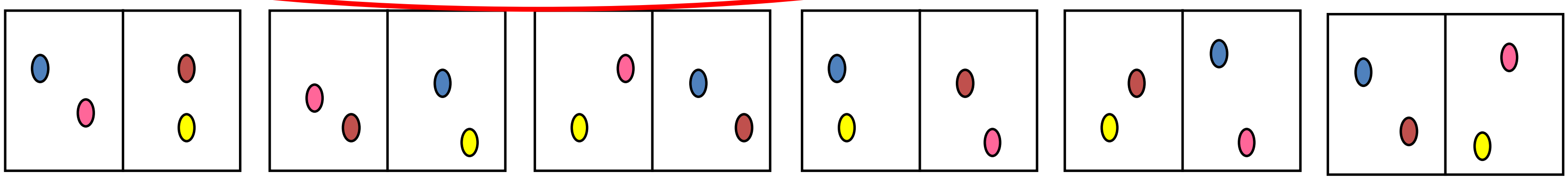


1种 C_4^4 **1种分配（组合）方式→ 1种微观状态**

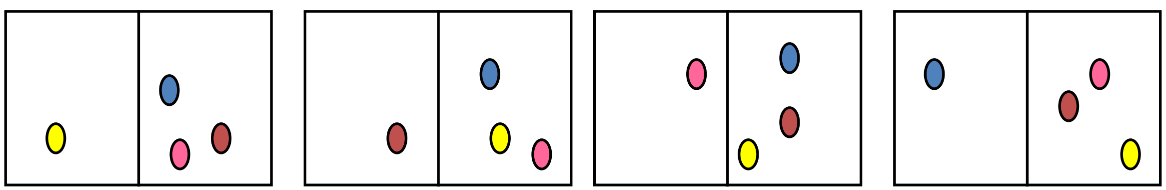


4种 C_4^3

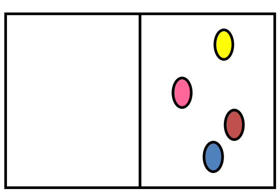
4种微观状态对应1种宏观状态（3：1）



6种 C_4^2



4种 C_4^1



1种 C_4^0

共16种微观状态（分配/组合方式），每一种微观状态出现的概率相等，则左2右2的宏观状态出现的概率最大6/16。

4.6 热力学第二定律的统计意义

热二定律的微观原因：

实际的**自发过程具有方向性，**从微观状态数少的初态（出现概率小）向微观状态数多（出现概率大）的末态进行。

如何用数学判断孤立系统中的某过程能否自发实现？

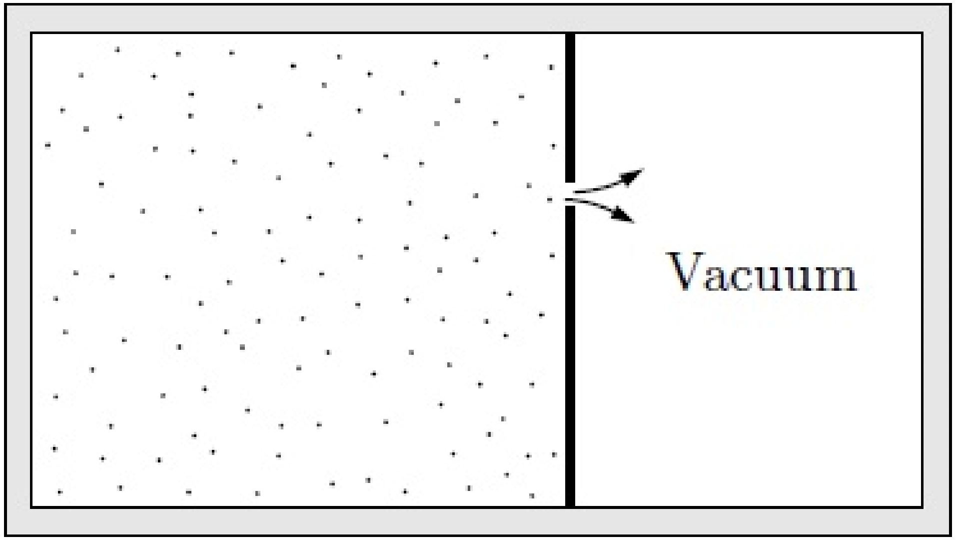
计算微观状态数即可。但太大了，取个对数。

（物理上用自然对数，以e为底，信息学以2为底。）

玻耳兹曼熵（微观熵）： $S = k\ln\Omega$

Ω 为微观状态数

熵越大，出现概率越大。自发过程：$\Delta S \geq 0$。



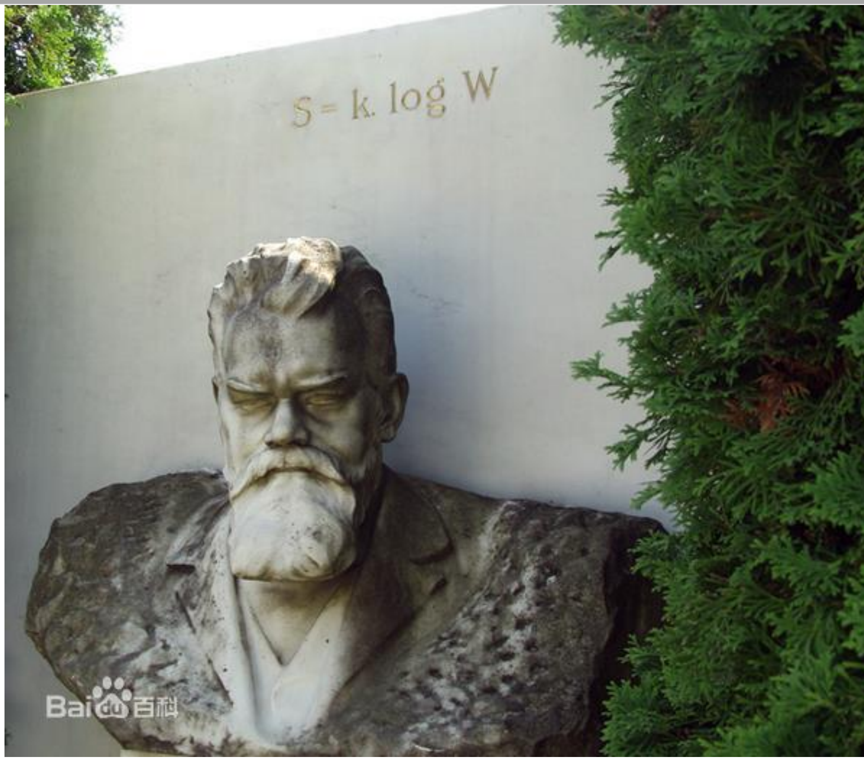
气体向真空自由膨胀：

气体没有压任何物质，不做功。

也不吸热。内能不变。

微观状态数增加，气体的熵增加，自发进行。

4.6 热力学第二定律的统计意义



玻尔兹曼相信原子论，在唯能论等不同见解的斗争中，一定程度上损害了他的生理和心理健康。

玻尔兹曼一直有一种孤军奋战的感觉。他曾两度试图自杀。

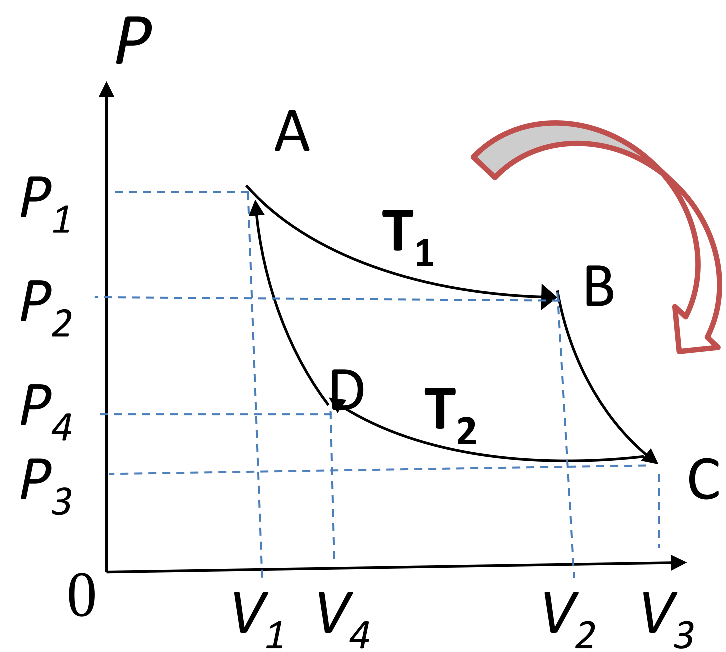
1844年2月20日- 1906年9月5日奥地利物理学家、哲学家。
热力学和统计物理的奠基人之一

4.7.1 热力学熵的引入（了解）

对卡诺循环： $\eta = 1 - \dfrac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

Q_1： 与高温T_1热源交换的热量（正）
Q_2： 与低温T_2热源交换的热量（负）

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

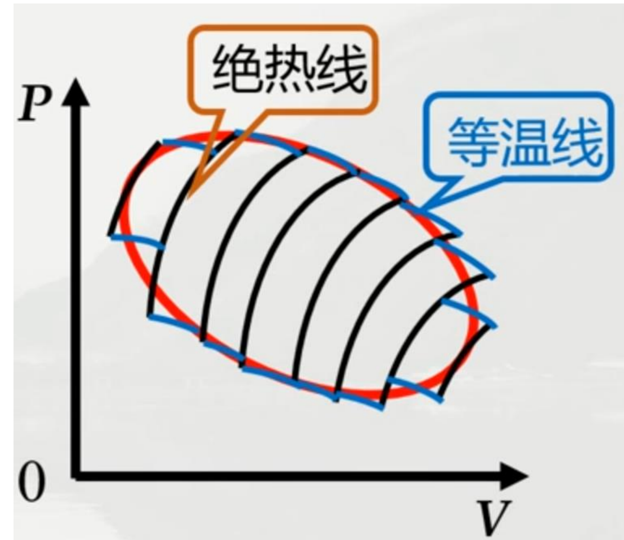


整个可逆卡诺循环，Q/T总和为零

如果热源的温度连续变化？

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = ?$$

4.7.1 热力学熵的引入（了解）



卡诺循环：

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$$

任意可逆循环：

分割成无数等效的小卡诺循环。

相邻循环加入绝热线，但方向相反，绝热线相互抵消。

所有小循环求和：$\sum\frac{Q_i}{T_i}=0$

等温线长度趋于0，锯齿曲线与实际循环重合：

$$\oint\frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$$

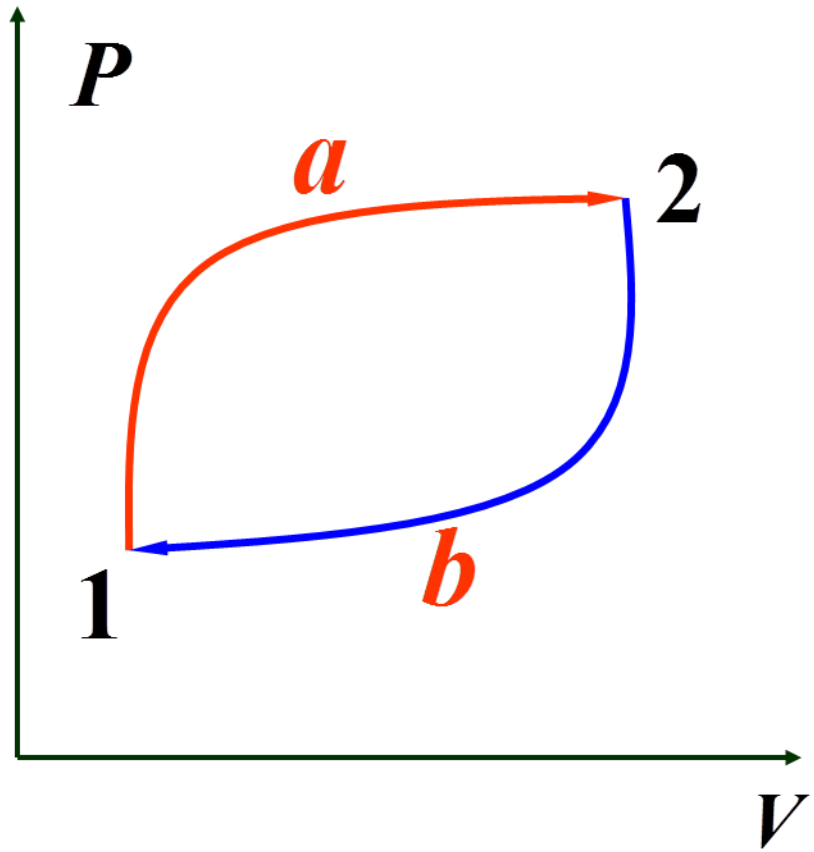
dQ：无限小等温过程，与温度T的热源交换的热量。

4.7.1 热力学熵的引入（了解）

某可逆循环由*a*、*b*两个**可逆过程**构成。

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\substack{1\\a}}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{\substack{2\\b}}^{1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

$$\int_{\substack{1\\a}}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = -\int_{\substack{2\\b}}^{1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\substack{1\\b}}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$



$\int_{1\,\text{可逆}}^{2} \frac{\mathbf{d}Q}{T}$ 此积分**由初末态决定**，与过程无关，为某个态函数的增量。（即熵。由微观状态数决定）

4.7.1 热力学熵的引入（了解）

熵： 描述系统混乱程度的物理量，是态函数

熵增量：

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}_{\text{可逆}}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{可逆}}$$

无限小过程

初末状态确定，无论过程是否可逆，熵增量都是确定的。

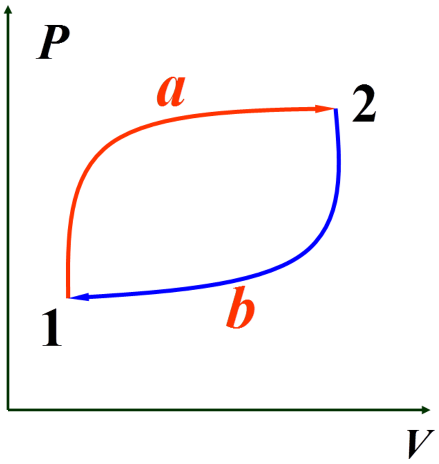
但熵增量只有过程可逆时，才等于热温商，上式成立。

不可逆过程，熵增量大于过程中的热温商。

4.7.2 熵增加原理（了解）

相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率小于可逆热机的效率。

$$\eta = 1 - \frac{-Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \oint \frac{\mathrm{d}\,Q}{T} < 0$$



循环有不可逆过程a和可逆过程b，则从1状态到2状态的熵变：

$$\boxed{S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\mathrm{d}\,Q}{T}_{a(\text{不可逆})}}$$

$$\text{熵产} = \mathrm{d}\,S - \left(\frac{\mathrm{d}\,Q}{T}\right)_{\text{不可逆}}$$

熵产(entropy production)在不可逆过程中恒为正。

4.7.2 熵增加原理（了解）

对于任何热力学过程：

$$\boxed{S_2 - S_1 \geq \int_{1\,(任何过程)}^{2} \frac{\mathrm{d}Q}{T}}$$

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

等号对应可逆过程；不等号对应不可逆过程。

熵增加原理： 对于绝热过程有dQ =0， $\mathrm{d}S \geq 0$

孤立系统熵永不减少。

孤立系统自发地向平衡态转变，平衡态熵最大。