



普通物理I PHYS1181.03

彭鹏

Office: 物质学院8号楼301室

Email: pengpeng@shanghaitech.edu.cn

研究方向: 超快光谱、X射线阿秒脉冲产生、阿秒瞬态吸收光谱、
强场激光物理、飞秒激光成丝。

<https://spst.shanghaitech.edu.cn/2021/0115/c2349a59066/page.htm>



例 如图所示, **1mol**氮气处于***a***态时的温度为**300K**, 体积为 $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$.

求 氮气在下列过程中作的功:

- (1) 从***a***态绝热膨胀到***b***态($V_b = 20.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$);
- (2) 从***a***态等温膨胀到***c***态, 再由***c***态等体冷却到***b***态.

解

$$T_a = 300\text{K}$$

$$V_a = 2 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

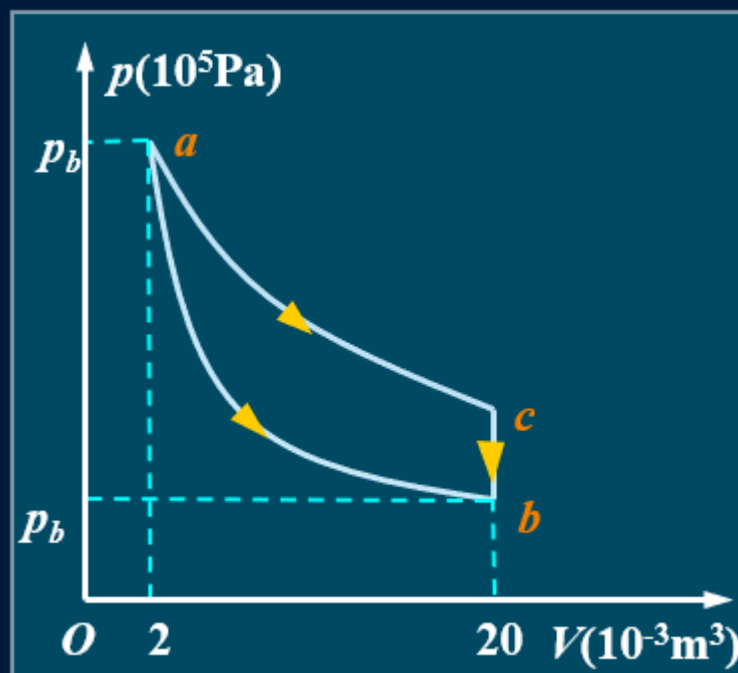
$$V_b = 20 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

(1) ***ab***过程中作的功

氮气为双原子分子,

自由度*i* = 5

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

ab过程为绝热过程，根据绝热过程方程

$$T_a V_a^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1}$$

$$T_b = T_a \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\gamma-1} = 300 \times \left(\frac{2.0 \times 10^{-3}}{20.0 \times 10^{-3}} \right)^{1.4-1} \text{K} = 119.4 \text{K}$$

氮气在**ab**绝热过程中所作的功为

$$A_Q = -(E_b - E_a) = -\frac{m}{M_{\text{mol}}} C_{V,m} (T_b - T_a) = 3.76 \times 10^3 \text{J}$$

$$\begin{cases} V^{\gamma-1} T = C_2 \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3 \\ p V^{\gamma} = C_1 \end{cases}$$



(2) **ac**过程为等温过程，氮气在**ac**过程中所作的功为

$$\begin{aligned} A_{ac} &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_c}{V_a} \\ &= 8.31 \times 300 \ln \frac{20.0 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-3}} \text{ J} \\ &= 5.74 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

cb过程为等体过程，氮气对外界不做功

$$A_{cb} = 0$$

气体在**acb**过程中作的总功为

$$\begin{aligned} A_{acb} &= A_{ac} + A_{cb} \\ &= 5.74 \times 10^3 \text{ J} + 0 \text{ J} = 5.74 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

等温过程

系统对外界做功

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{RT}{V} dV \\ &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

例 如图所示的 p - V 图, 表示某一理想气体由初态 a 经准静态过程 ab 直线变到状态 b , 已知该理想气体的定体摩尔热容 $C_{V,m} = 3R$

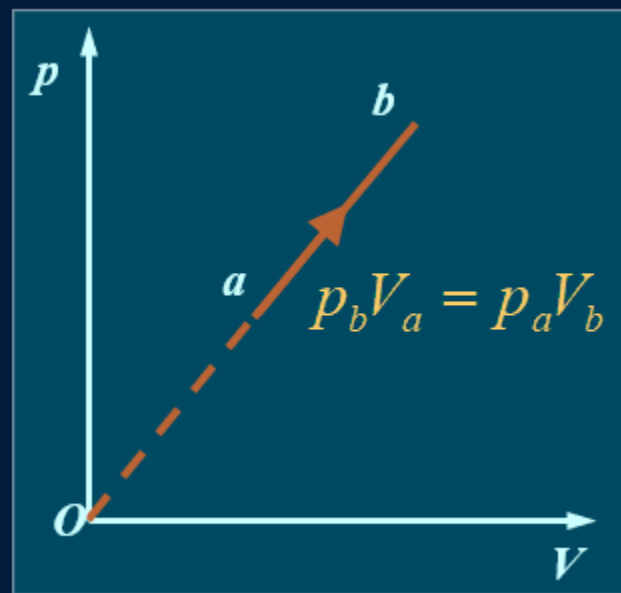
求 该理想气体在 ab 过程中的摩尔热容量 C_{ab} .

解 先求出该过程中理想气体吸收的热量 Q_{ab}

再从**热量的基本定义** $Q_{ab} = \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_{ab} (T_b - T_a)$, 算出 C_{ab}

在 ab 过程中系统对外作的功

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} (p_a + p_b) (V_b - V_a) \\ &= \frac{1}{2} (p_a V_b + p_b V_b - p_a V_a - p_b V_a) \\ &= \frac{1}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{1}{2} \frac{m}{M_{\text{mol}}} R (T_b - T_a) \end{aligned}$$





在 ab 过程中, 系统内能增量

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_{V,\text{m}} (T_b - T_a) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} 3R (T_b - T_a)$$

则 ab 过程系统吸收热量

$$Q = \Delta E + A = \left(3 + \frac{1}{2}\right) \frac{m}{M_{\text{mol}}} R (T_b - T_a)$$

所以, ab 直线过程的摩尔热容

$$C_{ab} = \frac{Q}{\frac{m}{M_{\text{mol}}} (T_b - T_a)} = \left(3 + \frac{1}{2}\right) R = \frac{7}{2} R$$

➤ 讨论

- 该直线过程的摩尔热容 C_{ab} 介于定体摩尔热容与定压摩尔热容之间 $C_{V,\text{m}} < C_{ab} < C_{p,\text{m}}$
- 摩尔热容与具体过程有关, 非等体、等压过程, 要以基本定义为依据计算摩尔热容.

定体摩尔热容:

$$C_{V,\text{m}} = \frac{i}{2} R$$

定压摩尔热容

$$C_{p,\text{m}} = \frac{i+2}{2} R$$

定体摩尔热容

$$C_{p,\text{m}} = C_{V,\text{m}} + R$$

比热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = \frac{i+2}{i}$$

多方过程

理想气体多方过程

$$pV^n = \text{常量}$$

多方过程摩尔热容

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1}$$

其中 n 为常数，称为多方指数。

当 $n=0$ 时， $C_{n,m}=C_{p,m}$ ，过程方程为 $VT^{-1}=\text{常量}$ ，等压过程。

当 $n=1$ 时， $C_{n,m}=\infty$ ，过程方程为 $pV=\text{常量}$ ，等温过程。

当 $n=\gamma$ 时， $C_{n,m}=0$ ，过程方程为 $pV^\gamma=\text{常量}$ ，绝热过程。

当 $n=\infty$ 时， $C_{n,m}=C_{V,m}$ ，过程方程为 $pT^{-1}=\text{常量}$ ，等体过程。



理想气体热力学过程有关公式对照表

过程	特征	过程方程	能量转换方式	内能增量 ΔE	对外做功 A	吸收热量 Q	摩尔热容
等体	$V = \text{常量}$	$\frac{p}{T} = \text{常量}$	$Q = \Delta E$	$\frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$	0	$\frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$	$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$
等压	$p = \text{常量}$	$\frac{V}{T} = \text{常量}$	$Q = \Delta E + A$	$\frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$	$p(V_2 - V_1)$ $\frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$	$\frac{m}{M} C_{p,m} (T_2 - T_1)$	$C_{p,m} = C_{V,m} + R$
等温	$T = \text{常量}$	$pV = \text{常量}$	$Q = A$	0	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_2}{p_1}$	∞
绝热	$dQ = 0$	$\begin{cases} V^{\gamma-1} T = C_2 \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3 \\ p V^{\gamma} = C_1 \end{cases}$	$A = -\Delta E$	$\frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$	$-\frac{m}{M} \frac{i}{2} C_{V,m} (T_2 - T_1)$	0	0

➤ 总结

- (1) 理想气体的内能是温度的单值函数，任何过程只要始末状态确定，内能变化相同，与过程无关.

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R \Delta T$$

- (2) 功和热量是过程量，讲某一状态的功、热量没有意义.

计算功时，由 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 出发，根据过程特点找到 $p-V$ 关系积分求解.

计算热量时，由 $Q = \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_m \Delta T$ 出发，摩尔热容 C_m 是过程量，等体过程 $C_m = C_{V,m}$ ；等压过程 $C_m = C_{p,m}$ ；绝热过程 $C = 0$ ；等温过程的热量按照 $Q = A$ 计算.



解题思路与方法:

应用热力学第一定律处理实际问题时, 注意以下几点:

- (1) 明确准静态过程的始末状态, 根据题设条件及过程方程或状态方程, 求出始末状态的状态参量 p 、 V 、 T .
- (2) 应用热量、功、内能的定义式和热力学第一定律, 求解待求量. 特别注意, 功与热量与过程有关, 内能与过程无关.
- (3) 理想气体在等值过程及绝热过程中的有关公式经常用到, 熟悉这些公式会给计算带来许多方便.



主要内容：

1. 循环过程
2. 正循环和循环效率
3. 逆循环与致冷系数
4. 卡诺循环



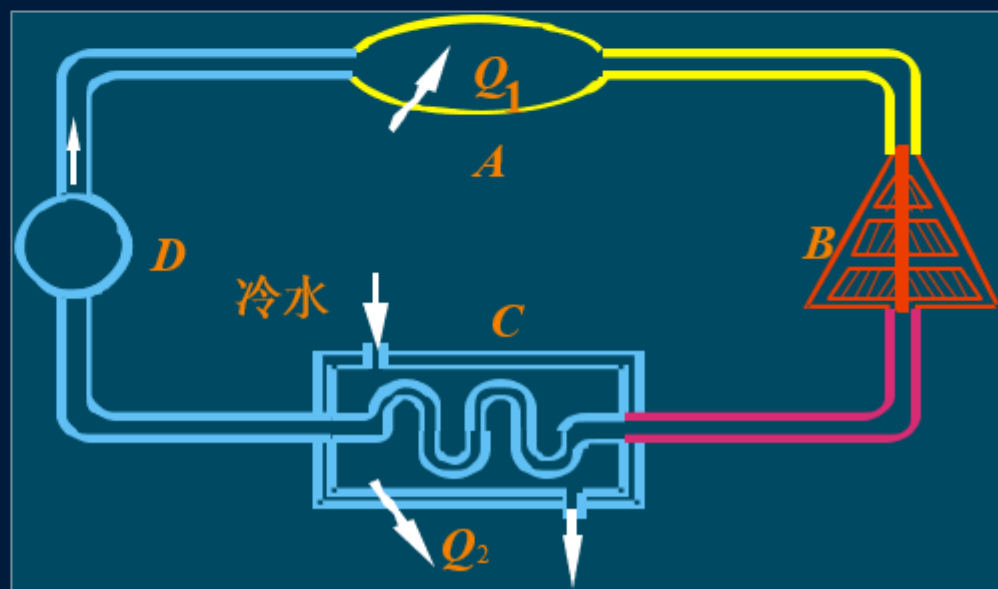
循环过程

热机： 利用热来作功的机器, 以蒸汽轮机为例

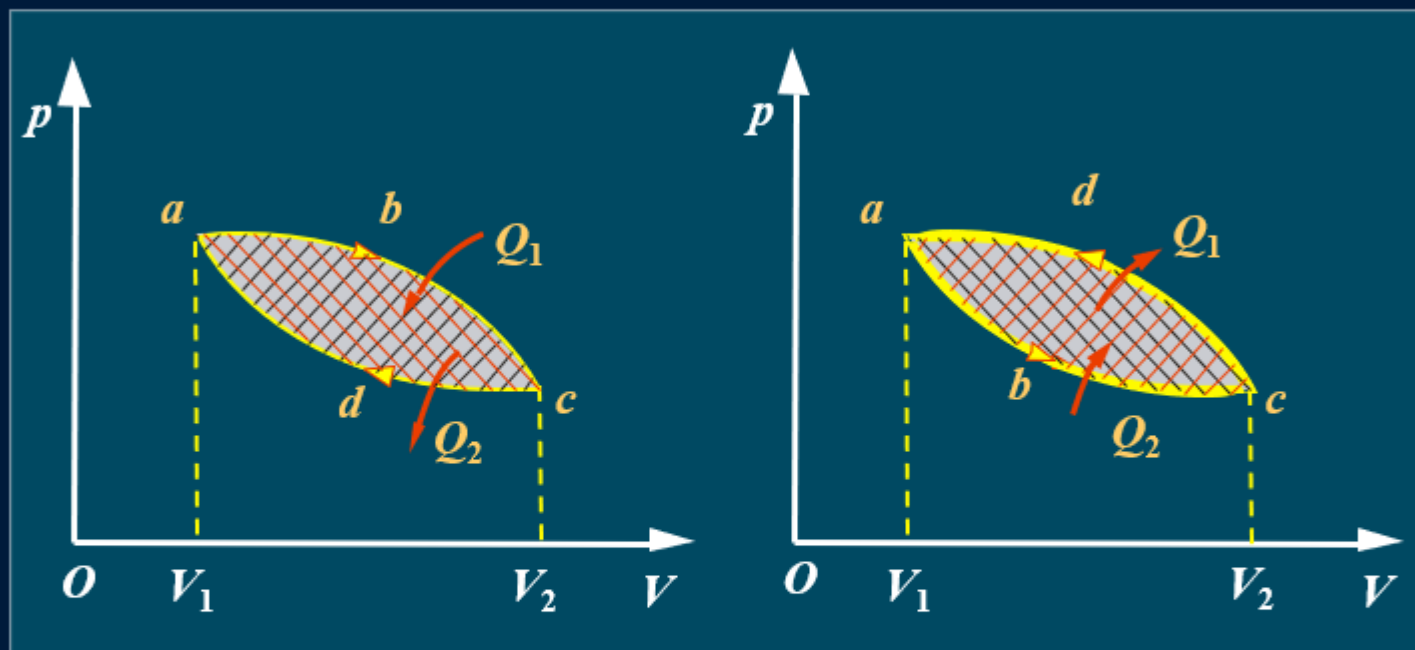


热机工作特征

- (1) 有工作物质
如水(蒸汽机)
- (2) 循环过程



循环过程：工作物质经历一系列变化过程又回到初始状态的整个过程。



循环过程特征： $\Delta E = 0$

循环的分类： 正循环(顺时针) -- 热机

逆循环(逆时针) -- 致冷机

正循环和循环效率

设工质从高温热源吸热 Q_1 ，向低温热源放热 Q_2 ，对外做功 A 。

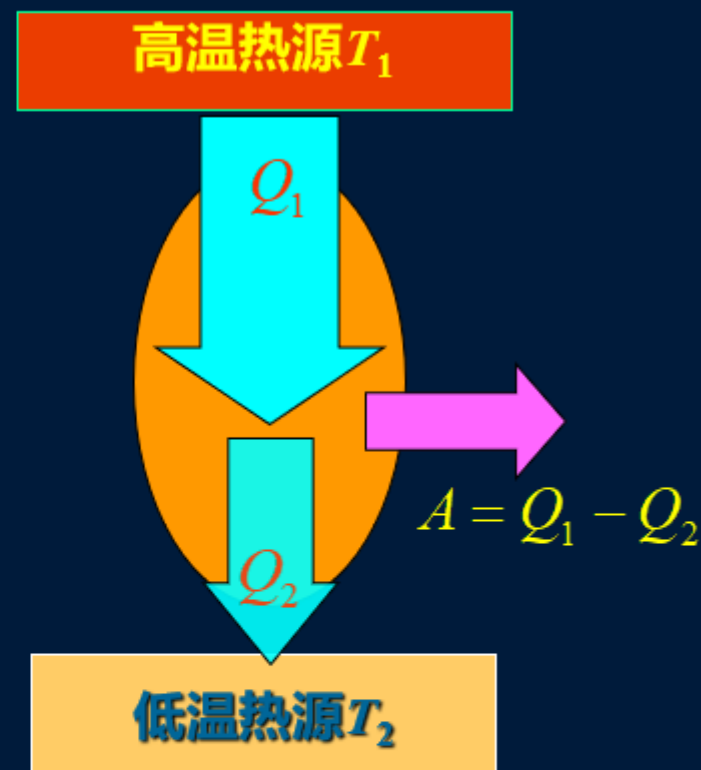
能量转换关系

净吸热: $Q_1 - |Q_2|$

对外做功: A

内能增加: $\Delta E = 0$

(净功 A 为循环过程曲线所包围的面积)

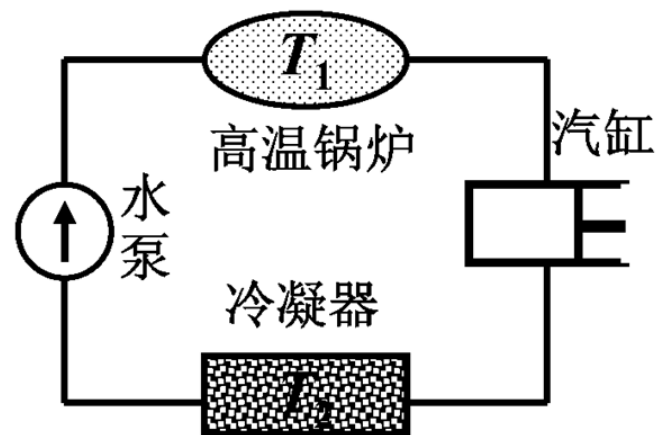


热机效率: 一次循环过程中，工质对外作的净功 A 与它从高温热源吸收的热量 Q_1 的比值。

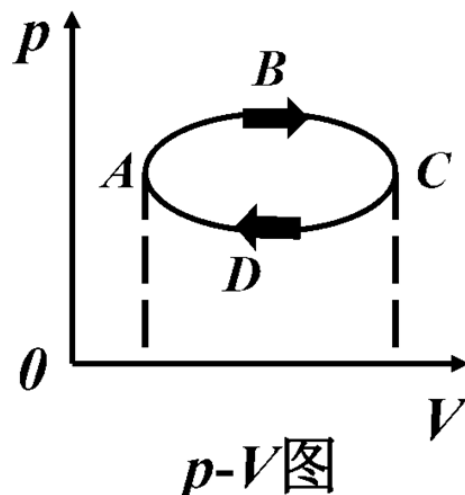
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

说明

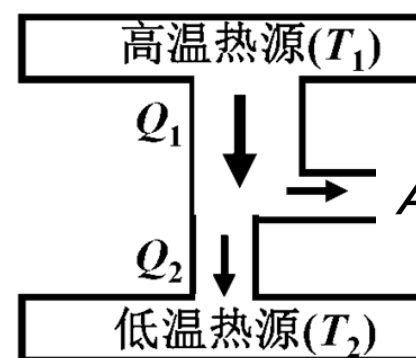
1. 正循环的膨胀过程中, 系统从外界吸热, Q_1 包括整个循环过程中吸收的热量($Q_1 > 0$).
2. 正循环的压缩过程中, 系统向外界放热, Q_2 包括整个循环过程中放出的热量($Q_2 < 0$ 注意取绝对值).



简单蒸汽机示意图



p - V 图



能流图

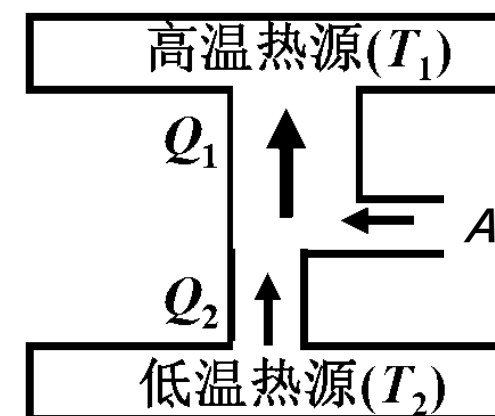
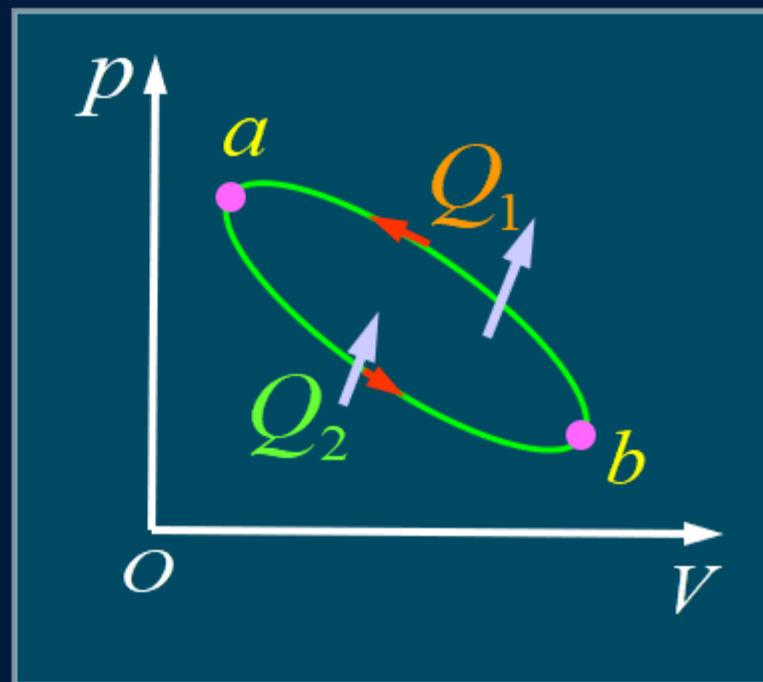
逆循环与致冷系数

逆循环过程中，工质从低温热源吸收热量 Q_2 ($Q_2 > 0$)，循环过程中 $Q_2 - |Q_1| = -|A|$ ，并向高温热源放出热量 Q_1 ($Q_1 < 0$)，外界必须对工质做功。

致冷系数：

$$\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

从低温热源吸收的热量
 Q_2 与外界作的功 A 之比。



能流图

例 1mol氧气作如图循环, *ab*为等温过程, *bc*为等压过程, *ca*为等体过程。试计算循环效率。

解 *ab*过程等温膨胀, 吸热 Q_{ab} ;

*bc*过程等压压缩, 放热 $|Q_{bc}|$;

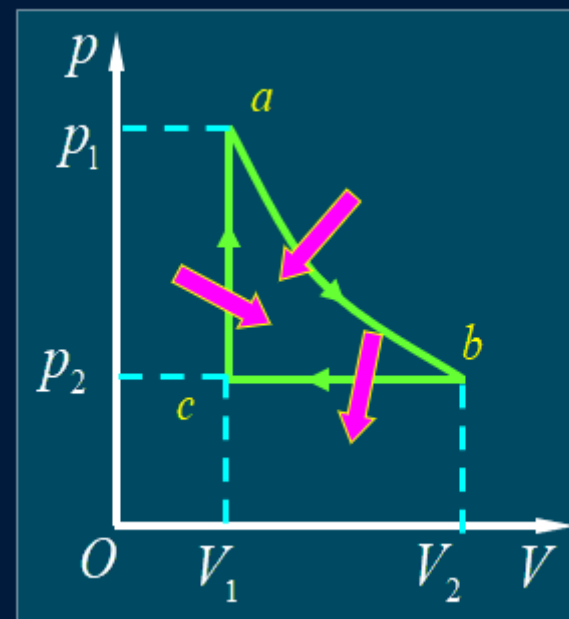
*ca*过程等体升温, 吸热 Q_{ca} ;

一次循环吸收的总热量

$$Q_1 = Q_{ab} + Q_{ca}$$

$$= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT_A \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_{V,m} (T_A - T_C)$$

$$= p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{5}{2} (p_1 V_1 - p_2 V_1)$$



等温过程

系统对外界做功

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{RT}{V} dV \\ &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

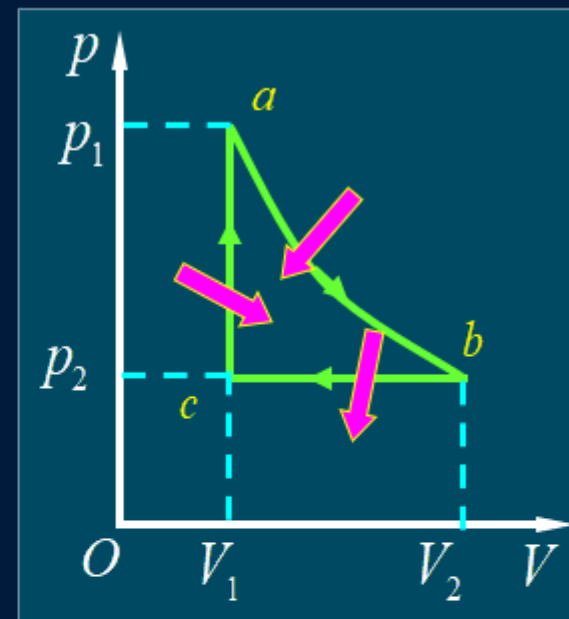
系统从外界吸收的热量

$$Q = A$$

一次循环放出的总热量

$$Q_2 = Q_{bc} = \left| \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_{p,m} (T_C - T_B) \right|$$

$$= \frac{7}{2} (p_2 V_2 - p_2 V_1)$$



热机的循环效率

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{7}{2} (p_2 V_2 - p_2 V_1)}{p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{5}{2} V_1 (p_1 - p_2)}$$

例 广东大亚湾核电站总装机容量为 $180 \times 10^7 \text{ W}$, 效率为 30%.

求 当发电机组全部投入运行时, 每秒钟热机从核锅炉中吸取的热量; 若用 10°C 的海水冷却冷凝器, 而排水温度为 20°C , 问每秒钟需要多少吨海水?

已知海水的比热为 $c = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解 每秒钟热机从核锅炉中吸取的热量为

$$Q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{180 \times 10^4 \times 10^3}{0.30} \text{ J} = 6.00 \times 10^9 \text{ J}$$

热机效率: 一次循环过程中, 工质对外作的净功 A 与它从高温热源吸收的热量 Q_1 的比值.

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

工质向冷凝器每秒钟放出热量

$$Q_2 = Q_1 - A = 6.00 \times 10^9 \text{ J} - 1.8 \times 10^9 \text{ J} = 4.2 \times 10^9 \text{ J}$$

每秒钟所需的海水质量

$$m = \frac{Q_2}{c\Delta T} = \frac{4.2 \times 10^9}{4.18 \times 10^3 \times (20 - 10)} \text{ kg} = 1.00 \times 10^5 \text{ kg} = 100 \text{ t}$$

卡诺循环

卡诺热机：理想热机，循环过程为卡诺循环。

卡诺循环：由两个等温过程和两个绝热过程组成。

等温膨胀过程：

$$a(p_1, V_1, T_1) \rightarrow b(p_2, V_2, T_1)$$

绝热膨胀过程：

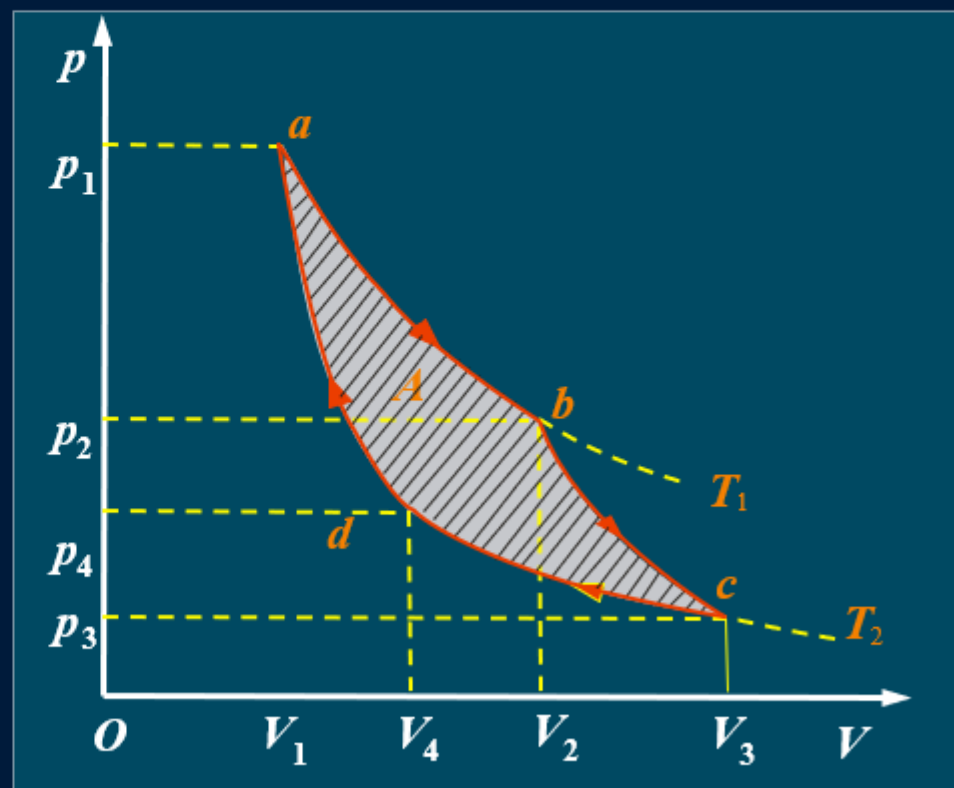
$$b(p_2, V_2, T_1) \rightarrow c(p_3, V_3, T_2)$$

等温压缩过程：

$$c(p_3, V_3, T_2) \rightarrow d(p_4, V_4, T_2)$$

绝热压缩过程：

$$d(p_4, V_4, T_2) \rightarrow a(p_1, V_1, T_1)$$



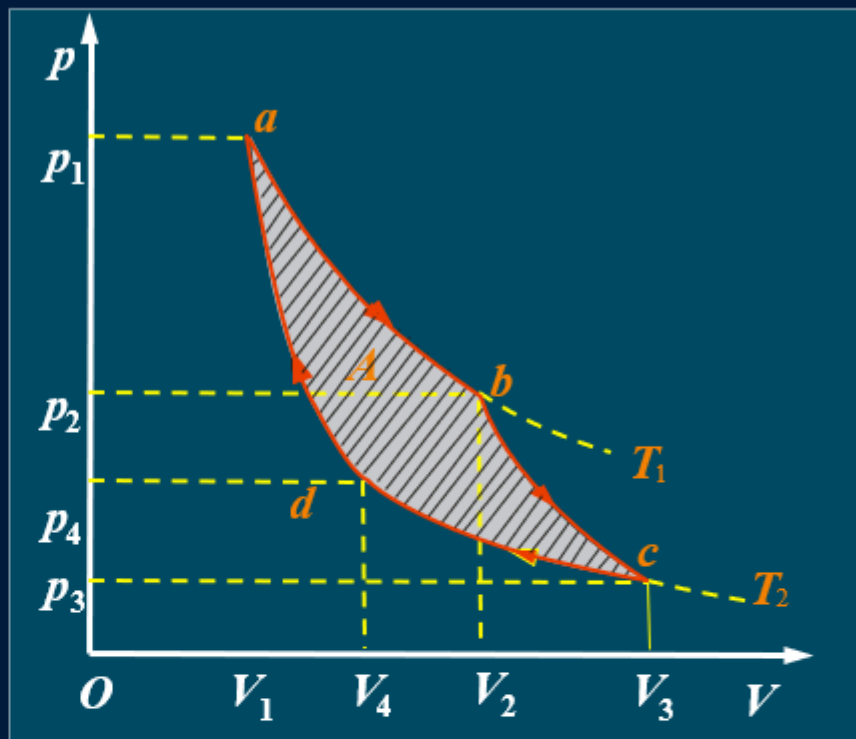
卡诺循环的热机效率

$$Q_1 = Q_{ab} = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$|Q_2| = |Q_{cd}| = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

由绝热过程方程有

$$\left. \begin{aligned} V_2^{\gamma-1} T_1 &= V_3^{\gamma-1} T_2 \\ V_1^{\gamma-1} T_1 &= V_4^{\gamma-1} T_2 \end{aligned} \right\} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$



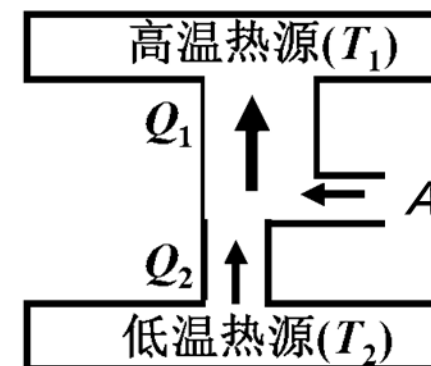
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺热机的效率仅与高低温热源温度比值有关.

逆循环（制冷循环）与制冷系数

制冷机的工作效率用制冷系数表示：

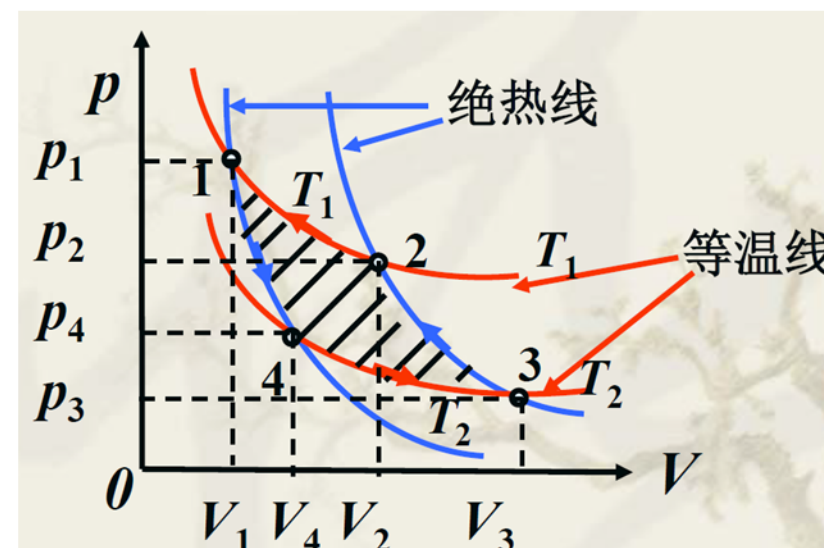
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$



能流图

可逆卡诺制冷机的制冷系数

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



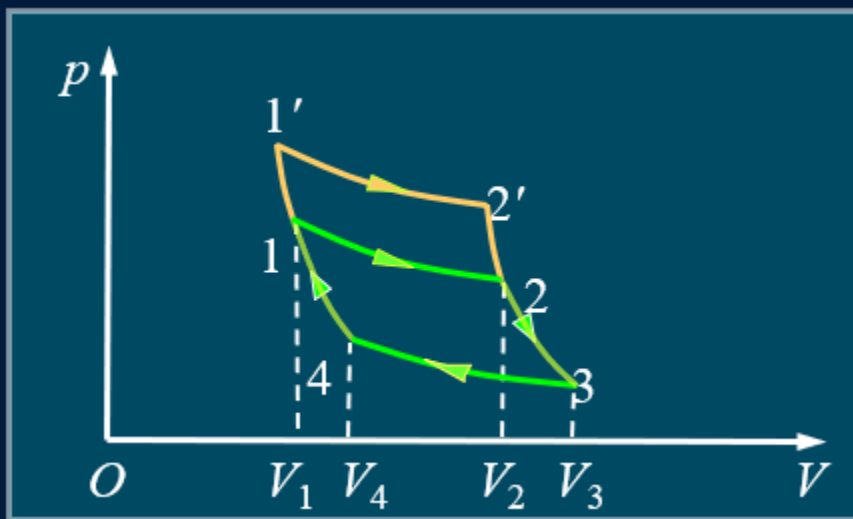
例 某理想气体准静态卡诺循环，当高温热源温度为 $T_1=400\text{K}$ ，低温热源温度 $T_2=300\text{K}$ 。对外做净功 $A=8000\text{J}$ 。今维持低温热源温度不变，提高高温热源的温度，使其对外做净功增至 $A'=10000\text{J}$ ，两次卡诺循环都工作在相同的两绝热线之间。

求 (1) 第二次循环的效率 η_2 ；
(2) 第二次循环中高温热源的温度 T_1' 。

解 (1) 第一次循环 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ，按卡诺循环效率公式求出

$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_1 = 1 - \frac{300}{400} = 25\%$$



根据循环效率的定义 $\eta_1 = \frac{A}{Q_1}$ 有

$$Q_1 = \frac{A}{\eta_1} = \frac{8000}{25\%} \text{J} = 32000 \text{J}$$

$$Q_2 = Q_1 - A = 32000 \text{J} - 8000 \text{J} = 24000 \text{J}$$

第二次循环 $1' \rightarrow 2' \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1'$, 保持低温热源不变 $T_2 = T_2'$

第二次循环过程中放热过程不变, 放出热量与第一次相等.

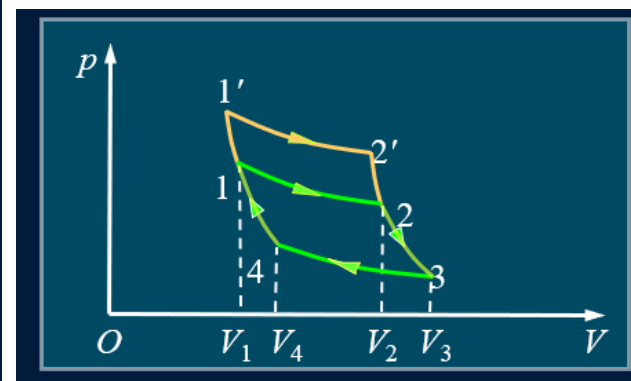
$$Q_2' = Q_2$$

$$Q_1' = A' + Q_2' = A' + Q_2 = 34000 \text{J}$$

$$\eta_2 = \frac{A'}{Q_1'} = 29.4\%$$

(2) 第二次循环高温热源的溫度

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2'}{T_1'} = 1 - \frac{T_2}{T_1'} \Rightarrow T_1' = \frac{T_2}{1 - \eta_2} = \frac{300}{1 - 0.294} \text{K} = 425 \text{K}$$





例 用卡诺致冷机使**1.00kg**、**0°C**的水变成**0°C**的冰，（设周围环境的温度为**27°C**，冰的熔解热为 $3.35 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）。

问 需要做多少功？致冷机向周围环境放出了多少热量？

解 高温热源温度 $T_1 = 300\text{K}$ ，低温热源温度 $T_2 = 273\text{K}$ 。故卡诺循环致冷系数为

$$\omega_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{300 - 273} = 10.1$$

使**1.00kg**，**0°C**的水变成**0°C**的冰需要放出的热量

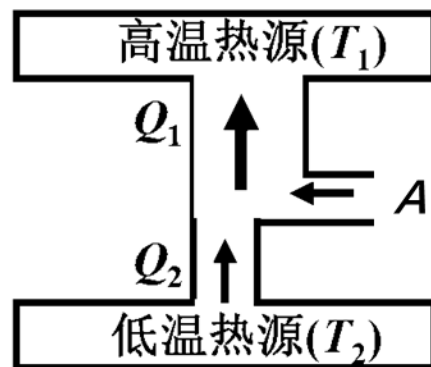
$$Q_2 = 3.35 \times 10^5 \times 1.00 \text{ J} = 3.35 \times 10^5 \text{ J}$$

故外界对致冷机做的功

$$A = \frac{Q_2}{\omega_c} = \frac{3.35 \times 10^5}{10.1} \text{ J} = 3.32 \times 10^4 \text{ J}$$

致冷机向周围环境放出的热

$$Q_1 = Q_2 + A = 3.35 \times 10^5 \text{ J} + 3.32 \times 10^4 \text{ J} = 3.68 \times 10^5 \text{ J}$$



能流图

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

可逆卡诺制冷机的制冷系数

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



例(1)夏季使用房间空调器使室内保持凉爽, 现须将热量从室内以 $2000\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ 的散热功率排至室外. 设室温为 27°C , 室外为 37°C , 求空调器所需的最小功率.

(2) 冬天用房间空调器保持室内温暖. 设室外温度为 -3°C , 室温需保持 27°C , 仍用上面所给的功率, 则每秒传入室内的热量是多少?

解 (1) 夏天空调器致冷

室外高温热源 T_1

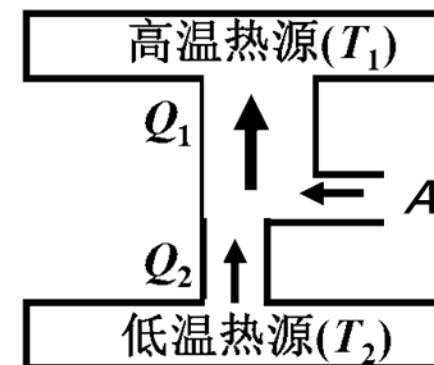
室内低温热源 T_2

设空调功率为 $P_{\text{空}}$, 一个循环所需时间为 Δt

则从低温热源吸热 $Q_2 = P_{\text{吸}}\Delta t$, 外界做功大小 $|A| = P_{\text{空}}\Delta t$

$$\omega = \frac{P_{\text{吸}}\Delta t}{P_{\text{空}}\Delta t} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$P_{\text{空}} = P_{\text{吸}} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) = 2000 \times \left(\frac{310 - 300}{300} \right) \text{W} = 66.7 \text{W}$$



能流图

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

可逆卡诺制冷机的制冷系数

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

(2) 冬天空调器是“热泵”

室内高温热源 T_1 室外低温热源 T_2

设“热泵”从低温热源吸热功率为 $P_{\text{吸}}$

$$\omega = \frac{P_{\text{吸}} \Delta t}{P_{\text{空}} \Delta t} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{吸}} &= P_{\text{空}} \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right) \\ &= 66.7 \times \left(\frac{270}{300 - 270} \right) \text{W} \\ &= 600.3 \text{W} \end{aligned}$$

每秒钟传给室内的热量为

$$P = P_{\text{空}} + P_{\text{吸}} = 667 \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$$



解题思路

计算热机的效率与致冷机的致冷系数是与工程实践相关的问题，处理这类问题的一般思路是：

(1) 根据循环过程作出该循环的 p - V 图。

(2) 一般热机的循环效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$ ；

一般致冷机的致冷系数 $\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$ ；

卡诺热机的循环效率为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ；

卡诺致冷机的致冷系数为 $\omega = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 。

(3) 根据题设条件, 计算出循环过程中吸收的热量、放出的热量及做功的数值.

(4) 计算循环效率和致冷系数, 根据实际情况选用 η 或 ω 的不同表达式.

- 如果吸热 Q_2 和放热 Q_2 容易求出, 选用

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

- 如果吸热 Q_1 和对外做功 A 容易求出, 就选用

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

- 如果是卡诺循环可直接利用高温热源和低温热源温度 T_1 、 T_2 求出 η 和 ω .

主要内容:

1. 可逆过程与不可逆过程
2. 热力学第二定律
3. 热力学第二定律的统计意义



可逆过程和不可逆过程

1. 自发过程的方向性

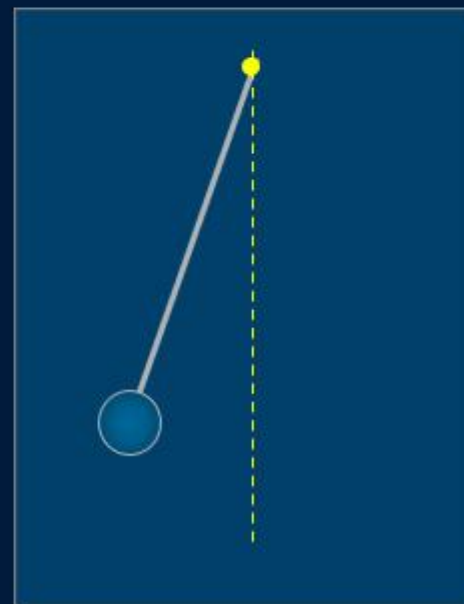
(1) 热传导的方向性

热量自发地只能从高温热源传到低温热源，而不可能自发地从低温热源传到高温热源。



(2) 功热转换的方向性

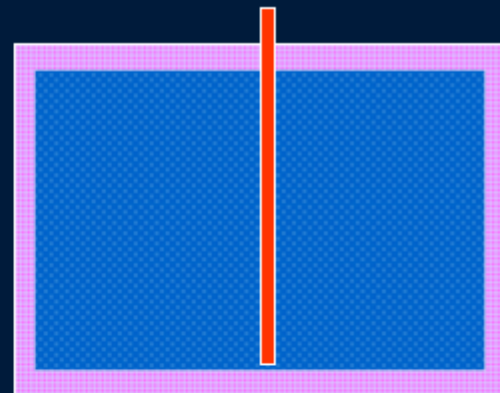
功可以自动地转变为热，热不能自动地转变为功。



(3) 气体自由膨胀的方向

气体自由膨胀可以自发发生，但不会自发压缩。

自然界与热现象有关的所有宏观自发过程都具有方向性。



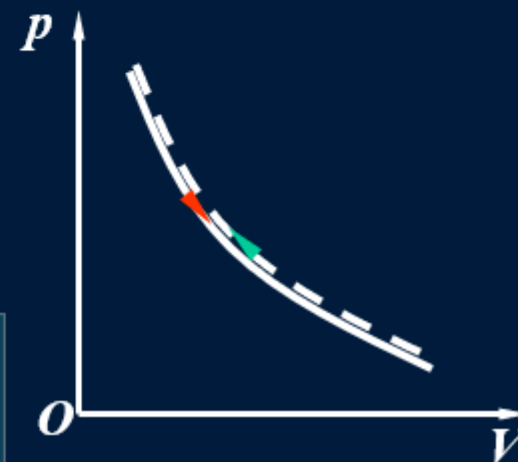
2. 可逆过程和不可逆过程

可逆过程：一个热力学过程的每一步都可沿相反方向进行，同时不引起外界的任何变化。

(可逆过程中，系统和外界都能恢复到原来的状态)。

不可逆过程：过程发生后，无论如何系统和外界都不能同时恢复到原来的状态。

自然界中自发的热力学过程都是不可逆的，比如燃烧、扩散、生命过程等都不是可逆过程。



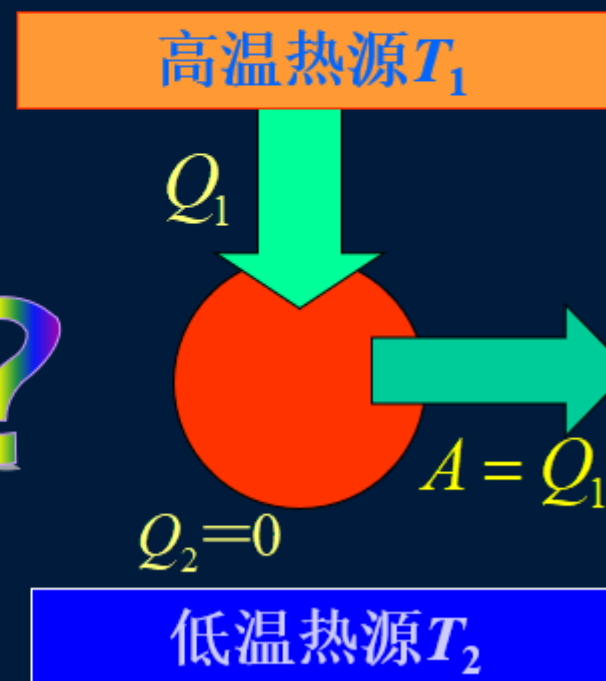
热力学第二定律

问题的提出:能否制造效率等于100%的热机?

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

当 $|Q_2|=0$ 时, $A=Q_1, \eta=100\%$

工作物质从单一热源吸收
热量而对外做功.

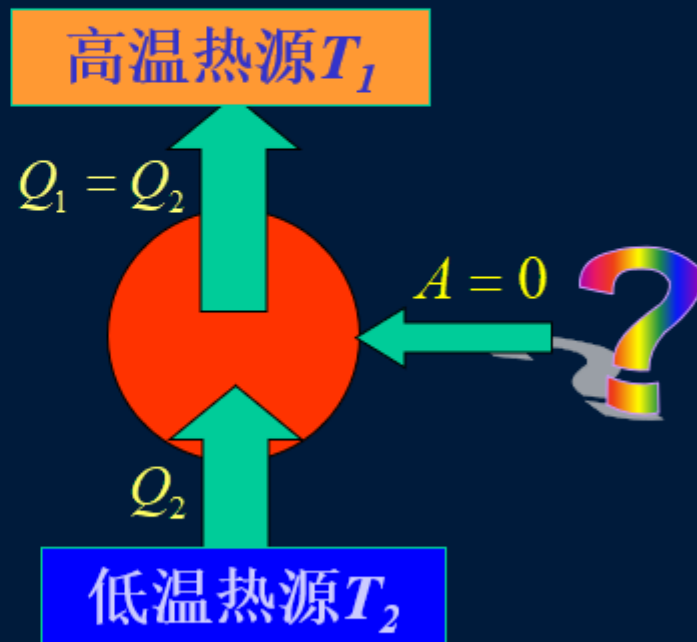


对于致冷机:能否制造不需要外界做功,致冷系数达到无限大的致冷机?

$$\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

当 $|Q_2|=Q_1$ 时, $|A|=0$, $\omega=\infty$

热量可以自动地从低温物体
传向高温物体.



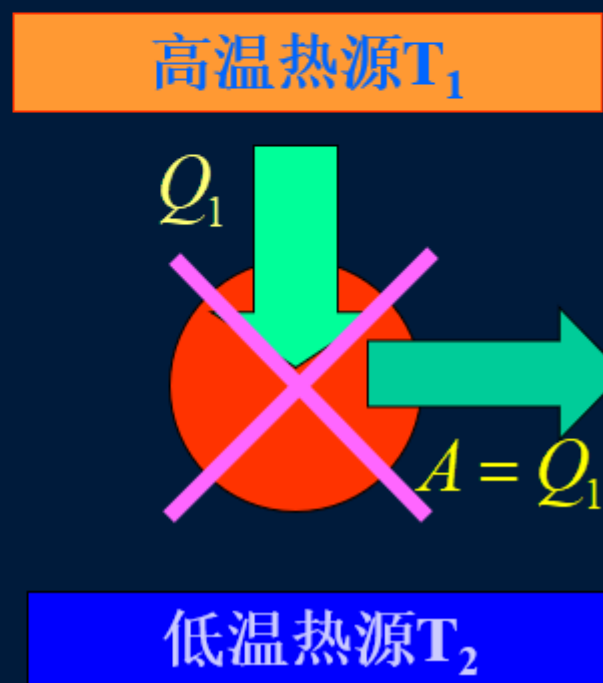
实践证明:自然界中符合热力学第一定律的过程不一定都能实现, 自然界中自然宏观过程是有方向性的.

1. 热力学第二定律的开尔文说法

不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用功而不产生其他影响。开尔文说法反映了功热转换的不可逆性.

- **第二类永动机:**

从单一热源吸热并将其全部用来作功, 而不放出热量给其它物体的机器($\eta = 100\%$).

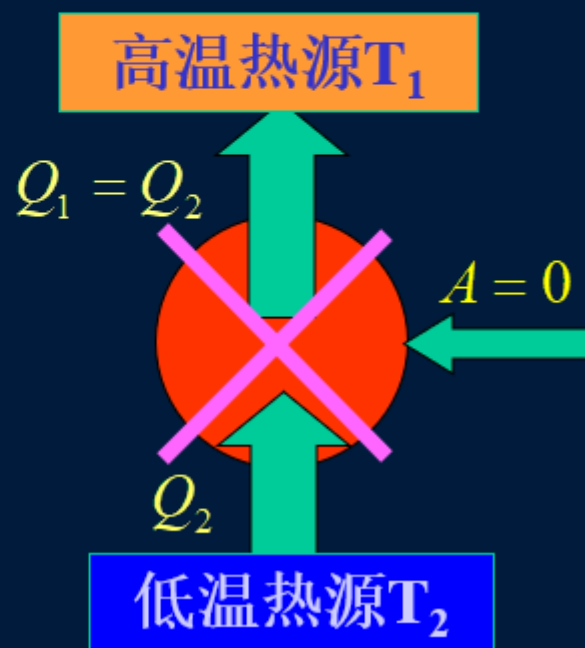


2. 热力学第二定律的克劳修斯说法

不可能使热量自动地从低温物体传向高温物体，而不产生其他影响。克劳修斯说法反映了热传导过程的不可逆性。

- 高效致冷机：

不需要花费外界做功的能量，就可以自动给系统降温的致冷系数等于无穷大的致冷机。



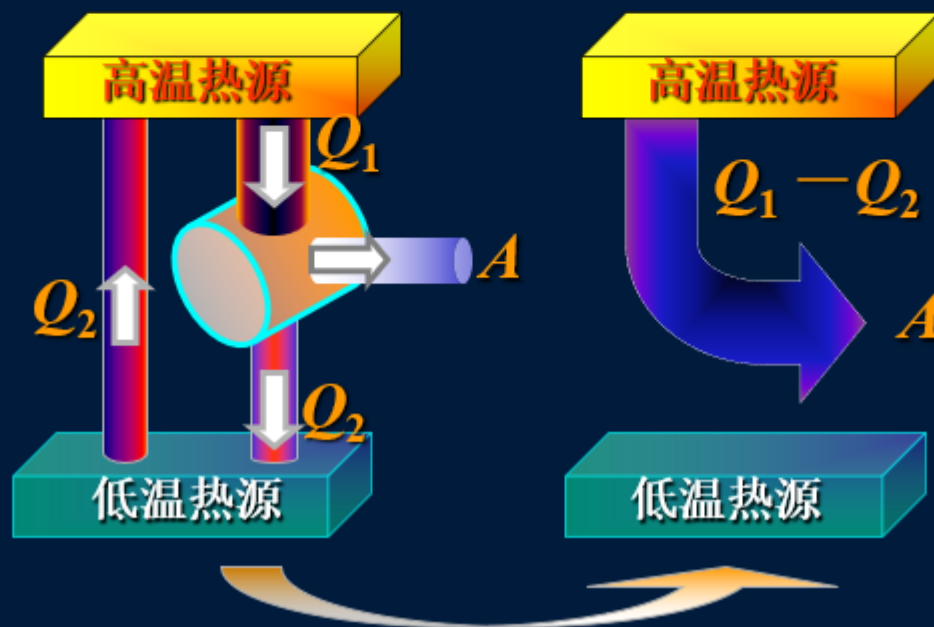
3. 劳修斯说法和开尔文说法是等价的

两种表述不同，但是它们是完全等价

- 如果克劳修斯说法不成立，则开尔文说法也不成立
- 如果开尔文说法不成立，则克劳修斯说法也不成立

证明（反证法）

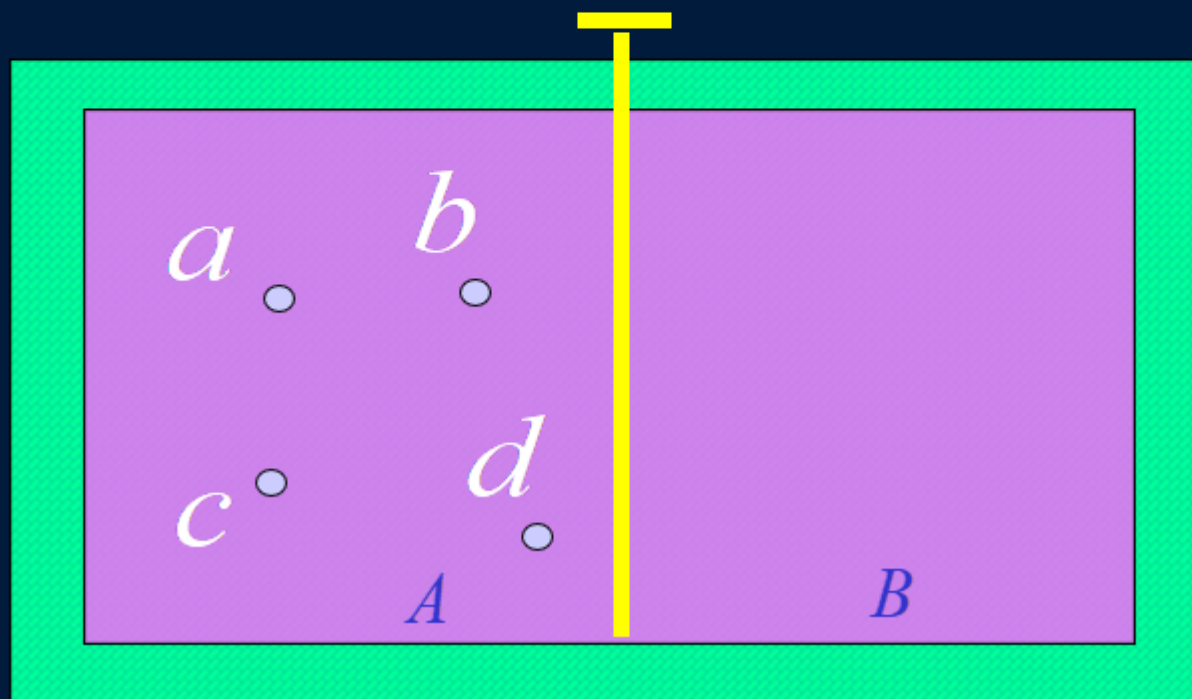
设克劳修斯说法不成立，热量可从低温物体自动地传向高温物体，则可构造如下效率100%的热机，即开尔文说法也不成立。



热力学第二定律的统计意义

热力学第二定律的实质上指出了自然界中一切与热现象有关的实际客观过程都是不可逆的.

以气体的自由膨胀为例认识热力学第二定律的统计意义





四个气体分子处于容器两侧不同状态的分布方式

宏观态 分子数目的分布 方式	微观态 (系统内分子位置的配置组合)	一种宏观状态对应的微 观状态数	概率												
左4 右0	<table><tr><td>ab</td><td></td></tr><tr><td>cd</td><td></td></tr></table>	ab		cd		1	1/16								
ab															
cd															
左3 右1	<table><tr><td>abc</td><td>d</td><td>dbc</td><td>a</td><td>dca</td><td>b</td><td>dab</td><td>c</td></tr></table>	abc	d	dbc	a	dca	b	dab	c	4	4/16				
abc	d	dbc	a	dca	b	dab	c								
左2 右2	<table><tr><td>ab</td><td>cd</td><td>bc</td><td>da</td><td>cd</td><td>ab</td></tr><tr><td>ad</td><td>bc</td><td>db</td><td>ac</td><td>ac</td><td>bd</td></tr></table>	ab	cd	bc	da	cd	ab	ad	bc	db	ac	ac	bd	6	6/16
ab	cd	bc	da	cd	ab										
ad	bc	db	ac	ac	bd										
左1 右3	<table><tr><td>d</td><td>abc</td><td>a</td><td>bcd</td><td>b</td><td>acd</td><td>c</td><td>abd</td></tr></table>	d	abc	a	bcd	b	acd	c	abd	4	4/16				
d	abc	a	bcd	b	acd	c	abd								
左0 右4	<table><tr><td></td><td>ab</td></tr><tr><td></td><td>cd</td></tr></table>		ab		cd	1	1/16								
	ab														
	cd														



热力学概率：任一宏观状态所对应的微观状态数，用 Ω 表示。

热力学概率 Ω 是系统内大量分子运动的无序性的量度

1mol的气体分子自由膨胀后再自动的回缩到A室的概率为：

$$\frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} = 10^{-2 \times 10^{23}}$$

这个概率极其微小，说明自发的压缩是不可能发生的。

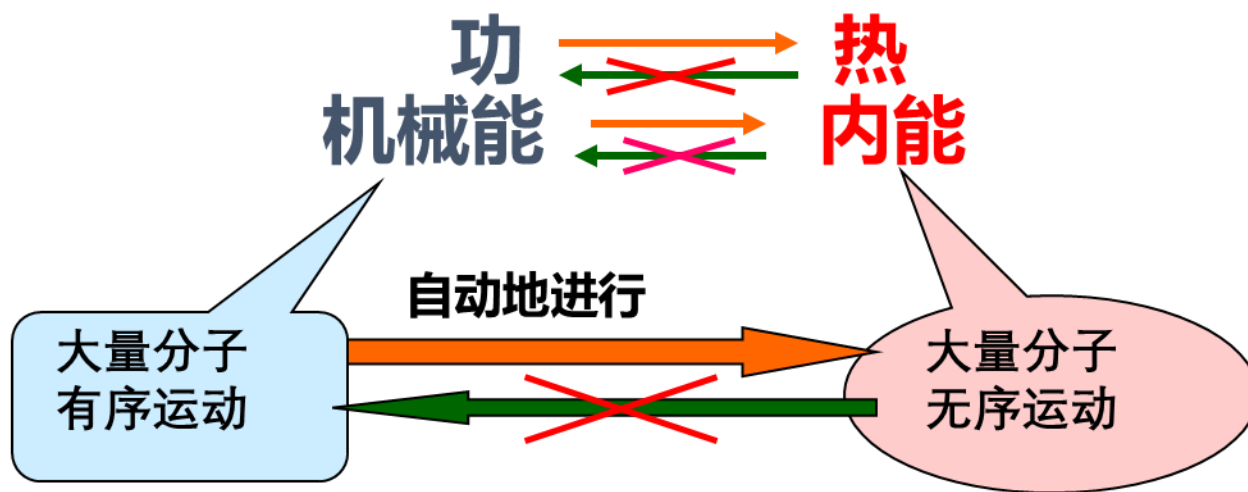
➤ 结论

- (1) 孤立系统平衡态对应于热力学概率最大的状态。
- (2) 不可逆过程实际上是由一个热力学概率小的状态向热力学概率大的状态转变的过程。
- (3) 自发宏观过程总是沿着系统热力学概率增大的方向进行。这就是热力学第二定律的统计意义。



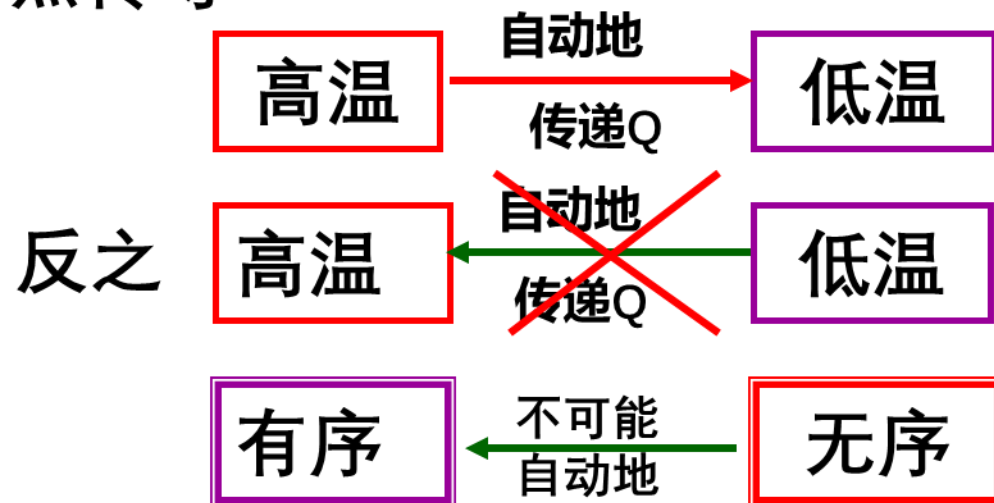
从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第二定律给出了变化的规律。

(1) 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。

(2) 热传导



初态：两系统T不同、 ε_t^- 不同

两系统可区分

末态：两系统T相同、 ε_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。

(3) 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。

热力学第一定律说明：**任何过程必须能量守恒**

热力学第二定律则说明：

并非所有的能量守恒过程都能实现

（热力学第二定律反映了自然界实际过程的方向性）

那么，热力学第二定律是否有定量的描述？



主要内容:

1. 玻耳兹曼熵公式
2. 熵增加原理
3. 克劳修斯熵公式





玻耳兹曼熵公式

玻耳兹曼定义态函数熵： $S = k \ln \Omega$ (玻耳兹曼公式)

系统的熵 S 是系统的可能微观状态数的量度.

系统的熵 S 是系统分子热运动无序程度的量度.

系统的熵 S 是系统的状态函数.

熵增加原理

孤立系统从状态1变化到状态2，熵增量为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} > 0$$

(孤立系统中的一切自发宏观过程只能由热力学概率小的状态向热力学概率大的状态进行) .

当系统达到平衡态时，系统的熵具有最大值.

对于孤立系统中的可逆过程，系统的熵不会变化 $dS = 0$

因而，对于孤立系统的任意过程，熵永不减少.

即 $dS \geq 0$ (熵增加原理)



克劳修斯熵

克劳修斯从系统宏观角度定义了熵.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

积分可得

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

用克劳修斯熵公式计算系统的熵变时要注意两点:

- (1) 由于熵是态函数, ΔS 只与初态和末态有关, 与过程无关, 当系统由状态1变化到状态2时, 都可以任意设想一个可逆过程连接初态1和末态2, 并用下式进行计算.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

- (2) 系统总熵变等于各组成部分熵变之总和.

例 试用熵增原理证明单热源热机不可能存在.

解 反证法

设存在单热源热机, 取热源和热机的工作物质为研究对象--绝热系统.

设整个绝热系统熵变为 ΔS

热源熵变为 ΔS_1

工作物质熵变为 ΔS_2

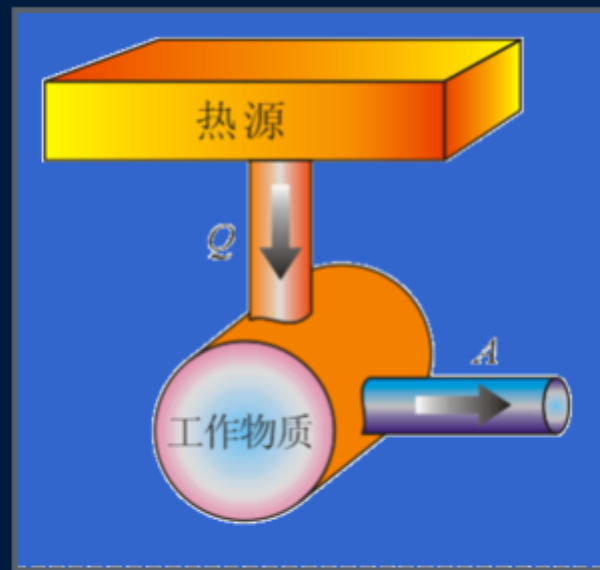
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

工作物质初末态态函数相同, 熵不变 $\Delta S_2 = 0$;

热源放出热量 (Q 为负)

$$\Delta S = \Delta S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

与熵增加原理矛盾, 因而假设的单源热机是不可能存在的.



例 把质量 m 为1kg, 温度为 20°C 的水放到 100°C 的炉子上加热, 最后达到 100°C , 水的比热为 $c = 4.18 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

求 水和炉子的熵变 $\Delta S_{\text{水}} = ?$, $\Delta S_{\text{炉}} = ?$

解 水在炉子上加热, 是不可逆过程.

计算熵变需要设计一个可逆过程连接初末态: 把水由初温 T_1 开始依次与一系列彼此温差为无限小高温热源接触吸热而达到平衡末态 T_2 .

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{水}} &= \int_{R_1}^{R_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cm dT}{T} = cm \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 4.18 \times 10^3 \times 1 \times \ln \frac{373}{293} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.01 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

炉子供给水热量的过程也是不可逆过程, 考虑到炉子的温度始终保持 100°C 不变, 故可设计一个可逆的等温放热过程来求炉子的熵变.

$$\Delta S_{\text{炉}} = \int_{R_1}^{R_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_{R_1}^{R_2} dQ = \frac{-cm(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{炉}} &= \int_{R_1}^{R_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_{R_1}^{R_2} dQ = \frac{-cm(T_2 - T_1)}{T_2} \\ &= \frac{-4.18 \times 10^3 \times 1 \times (373 - 293)}{373} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -9.0 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

► 讨论

所得结果显示：炉子的熵变为负，即熵值减小了，这是否与熵增原理矛盾？

不矛盾.熵增原理中所说的系统熵值永不减少的系统为孤立系统或绝热系统，水或炉子系统均不满足这个条件，所以熵值不一定增加.

若取水与炉子的总体为系统，这时系统的总熵变

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{水}} + \Delta S_{\text{炉}} = 1.01 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 9.0 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.1 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

系统的总熵变大于零，符合熵增加原理.