

第五章 热力学第二定律与熵

- 自然过程的方向性
- 可逆过程
- 热力学第二定律文字表述
- 克劳修斯熵公式
- 玻尔兹曼熵公式
- 熵增加原理
- 热力学第二定律数学表述
- 温熵图
- 熵和能量退化
- 耗散结构介绍

热一律.....一切热力学过程都应满足能量守恒。

但满足能量守恒的过程是否一定都能进行?

热二律.....满足能量守恒的过程不一定都能进行!

过程的进行还有个方向性的问题。

第五章热力学第二定律与熵

自然界中有一大类问题是不可逆的，而有关可逆与不可逆的问题正是热学要研究的，这就是热力学第二定律。

为了把 过程方向的判断提高到定量水平，必须引入态函数熵。

如何一劳永逸地产生有用能
利用海洋?
利用太阳?
利用矿石?
利用森林?
利用河流?
利用自然一切可能因素?

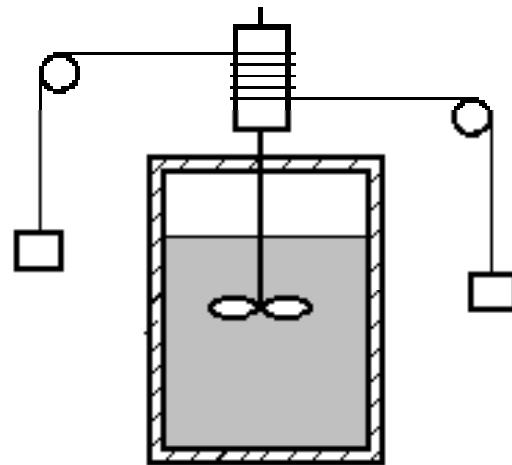
利用能源-可持续？

- 水能：势能-机械能-电能
- 化石燃料：煤，石油-热能-机械能-电能
- 核能：原子能-电能
- 太阳能：光能-电能；光能-热能-机械能-电能
- 风能，潮汐能，地热
- 电池：锂电池，燃料电池（储能）

影响？负作用？反复利用？

自然过程的方向性

例1. 功热转换的方向性



功 → 热 可以自动地进行
(如摩擦生热、焦耳实验)

热 → 功 不可以自动地进行
(焦耳实验的逆过程)

例2. 热传导的方向性

热量可以自动地从高温物体传向低温物体，
但相反的过程却不能发生。

例3. 气体自由膨胀的方向性

气体自动膨胀是可以进行的,但自动收缩的过程是不可能的.

实际上,“一切与热现象有关的自然过程（不受外界干预的过程，例如孤立系统内部的过程）都是不可逆的，都存在一定的方向性——存在着时间箭头”.

又如，生命过程是不可逆的：

出生→童年→少年→青年→中年
→老年→八宝山 不可逆!



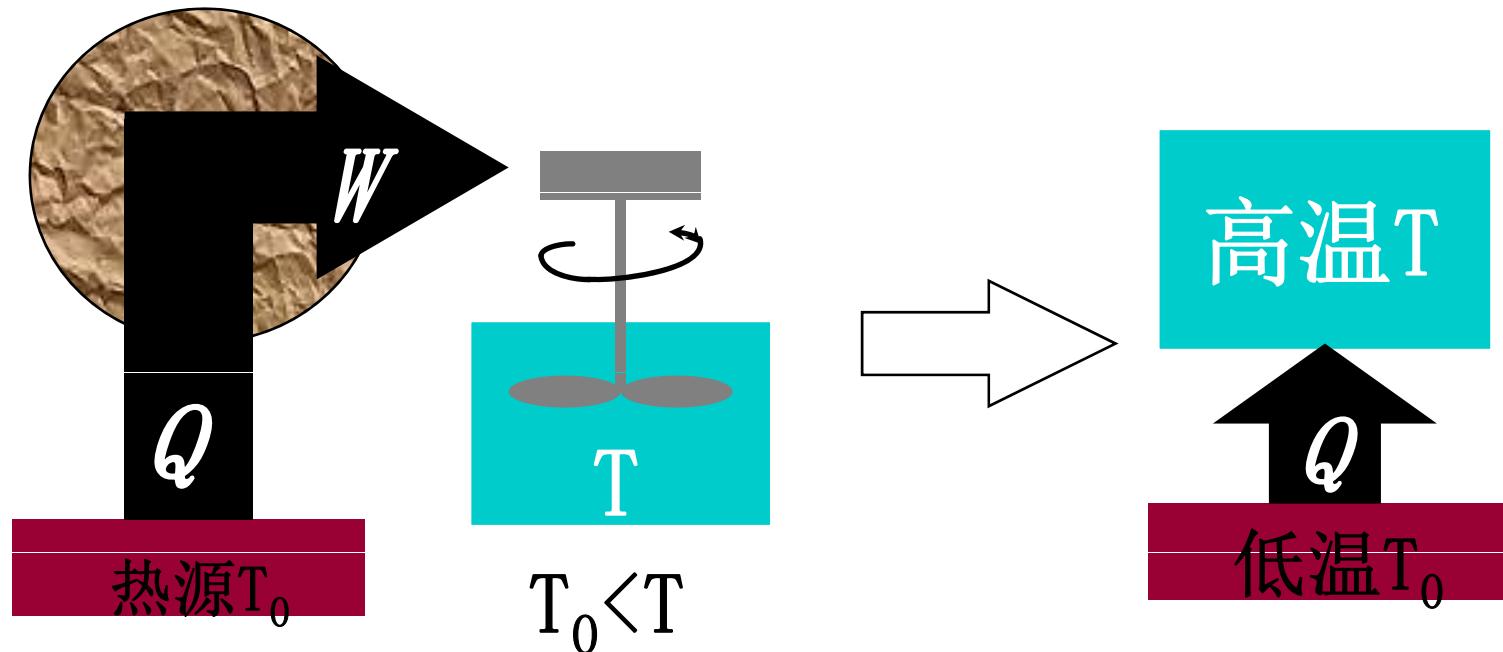
“今天的你我
怎能重复
过去的故事!”

不可逆过程的相互沟通

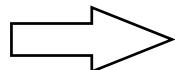
各种实际宏观过程的方向性都是相互沟通的。

相互沟通:一种过程的方向性存在(消失),
则另一过程的方向性也存在(消失) .

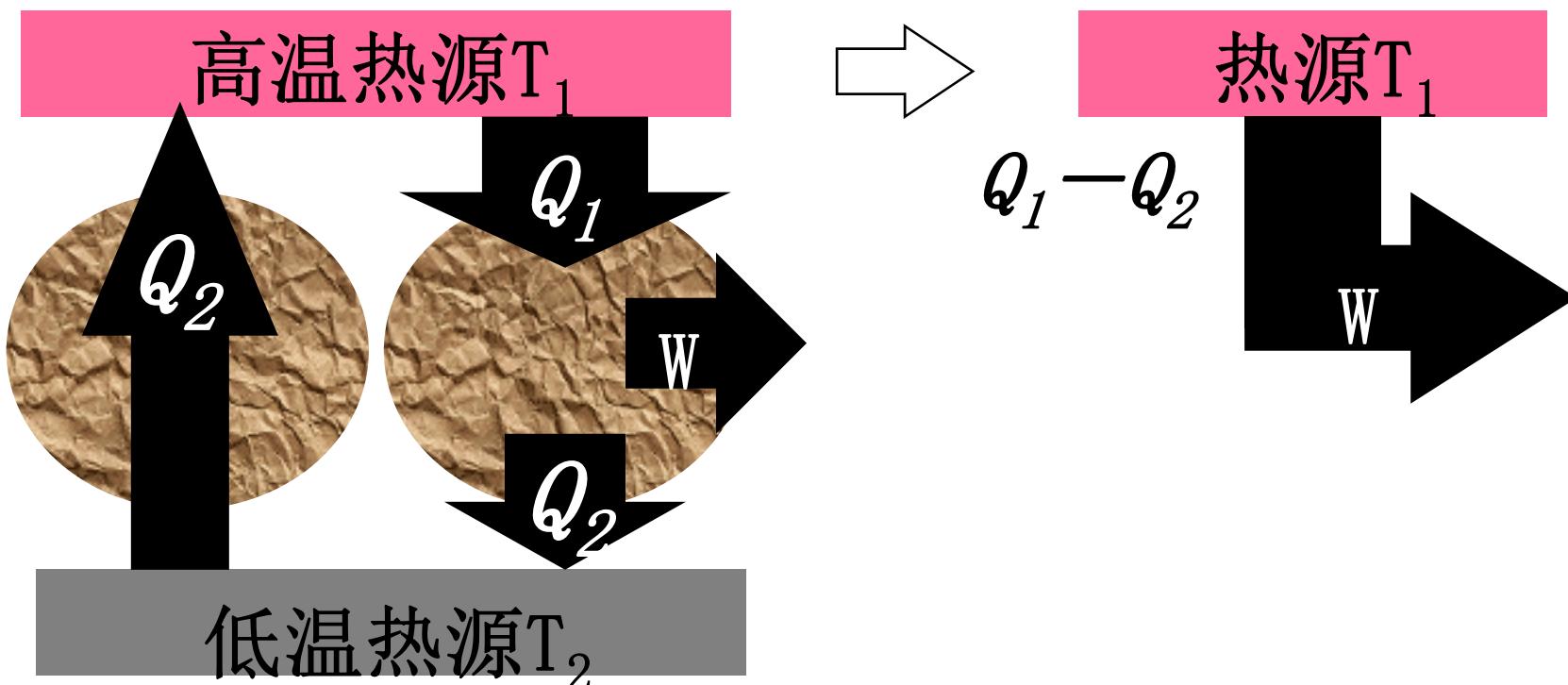
功热转换方向性消失 \rightarrow 热传导方向性消失



热传导 方向性消失

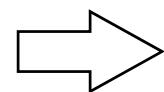


功热转换方向性消失

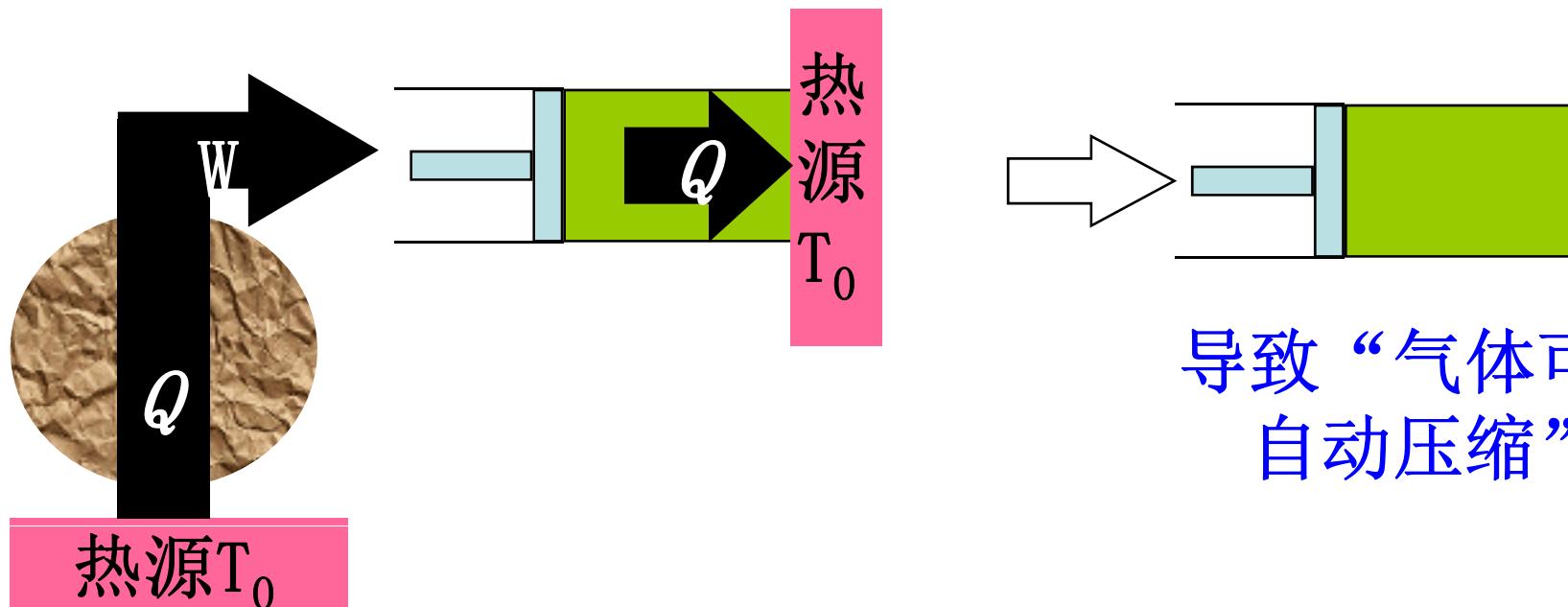


$$T_2 < T_1$$

功热转换方向性消失



气体可以自动压缩



导致“气体可以
自动压缩”

可逆过程

(reversible process)

一. 定义

可逆过程是这样一种过程, 它的每一步都可以沿相反的方向进行, 而当系统沿相反的方向回到原状态时, 外界也恢复到原状态. (即 系统和外界都恢复了原状)

如不可能使系统和外界都完全复原, 则此过程叫做不可逆过程.

一切自然过程(实际宏观过程)都是不可逆过程.

这是因为自然过程:

(1) 有摩擦损耗

(2) 是非准静态过程

2. 可逆过程的特征

无摩擦+准静态

- ◆ 摩擦是功变热的过程，它肯定是不可逆的；
- ◆ 非准静态过程也是不可逆的：

因为非静态过程的中间态一般是非平衡态，非常复杂，没有统一的状态参量，这种过程沿反方向进行时，每一步都做到是原来沿正方向进行时的重演是不可能的。

可逆过程是比准静态过程更加理想化的过程。
有重要的理论意义与实际意义.

全部由可逆过程构成的循环称为可逆循环.
不符合这个条件的称为不可逆循环.

例如, 理论上效率最高的卡诺循环
就有“无摩擦+准静态”的特征,
是可逆循环。

热力学第二定律及其微观意义

一. 热力学第二定律的表述

热力学第二定律以否定的语言说出
一条确定的规律.

1. 克劳修斯(Clausius)表述:

热量不能自动地从低温物体传向高温物体.
或说 “其唯一效果是热量从低温物体
传向高温物体的过程是不可能发生的”.

2. 开尔文(Kelvin)表述:

其唯一效果是热全部转变为功的过程
是不可能的.

§ 5.1 第二定律的表述及其实质

- § 5.1.1 热力学第二定律的两种表述及其等效性

(一) 第二定律的开尔文表述 (Kelvin's statement of second thermodynamics Law)

- | 蒸汽机大量推广应用以后，不少人试图设计制造各种不需能源的热机，称之为第二类永动机，
- 大量事实均说明，一切热机不可能从单一热源吸热把它全部转化为功。

第二定律的开尔文表述：

- 功能能够自发地、无条件地全部转化为热；但热转化为功是有条件的，而且其转化效率有所限制（这是功和热量的另一本质区别）
- 也就是说功自发转化为热这一过程只能单向进行而不可逆转，因而是不可逆的。

1851年开尔文勋爵(即W·汤姆逊)把这一普遍规律总结为 第二定律的开尔文表述：

不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

需要指出，开尔文表述中提到的“单一热源”指温度处处相同恒定不变的热源。

“其他影响”指除了“由单一热源吸收热量全部转化为功”以外的任何其他变化。

开尔文表述指出，系统在吸热对外作功的同时必然会产生热转化为功以外的其他影响。

例如，可逆等温膨胀确是从单一热源吸热全部转化为功的过程。

但气缸中的气体在初态时体积较小，末态时体积较大，这是外界(气缸和活塞)对气体分子活动范围约束的不同，也就是对系统产生的不同影响。

(二) 克劳修斯表述(Clausius's statement of second thermodynamics law)

开尔文表述揭示了自然界普遍存在的功转化为热的不可逆性。

此外，自然界还存在热量传递的不可逆性。

虽然我们可借助制冷机实现热量从低温热源流向高温热源，但这需要外界对制冷机作功（这部分功最后还是转变为热量向高温热源释放了）。

在制冷机运行过程中，除了热量从低温热源流向高温热源之外，还产生了将功转化为执行一种“其他影响”

克劳修斯于1852年将这一规律总结为

第二定律的克劳修斯表述：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他影响。

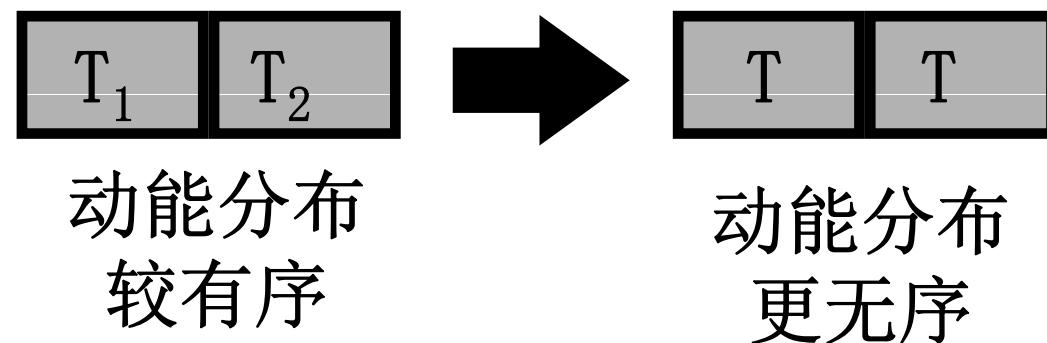
也可表述为“热量不能自发地从低温物体传到高温物体”。

热力学第二定律的微观意义

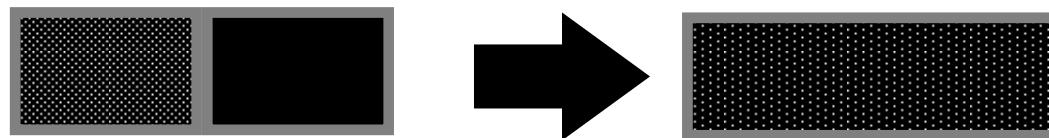
反映：大量分子的运动总是沿着无序程度增加的方向发展。

1. 功热转换 机械能（电能） \rightarrow 热能
(有序运动 \rightarrow 无序运动)

2. 热传导



3. 气体绝热自由膨胀



位置较有序

位置更无序

☆ 整洁的宿舍 \rightarrow 杂乱的宿舍

注意：热力学第二定律的适用条件

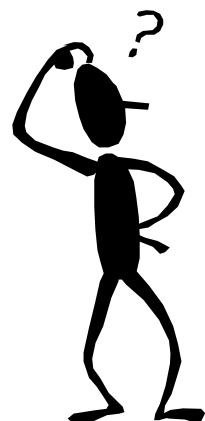
- (1) 适用于**大量分子**的系统，是统计规律。
- (2) 适用于**孤立系统**。

◆热机是把热转变成了功,但有了其它变化
(热量从高温热源传给了低温热源).

◆理想气体等温膨胀过程是把热全部变成了
功,但伴随了其它变化(体积膨胀).

开尔文表述的另一说法是(结合热机) :

第二类永动机(又称单热源热机,其效率 $\eta=1$,
即热量全部转变成功)是不可能制成的.



◆热机必须循环动作,这就至少要
有两个温度不同的热源。

为什么?

(三) 两种表述的等效性

⑩● 开尔文表述和克劳修斯表述分别揭示了功转变为热及热传递的不可逆性。它们是两类不同的现象，它们的表述很不相同。

只有在两种表述等价的情况下，才可把它们同时称为热力学第二定律。

下面用反证法来证明这两种表述的等价性。

反证法证明两种表述的等效性

按照反证法，假如开氏(或克氏)表述是正确的，克氏(或开氏)表述也是正确的，则必然有：

若开氏(或克氏)表述不真，则克氏(或开氏)表述也不真。

也就是说，只要违反其中的任一表述，必然会违反另一种表述，由此说明，两者都是等价的

反证 I：若开氏表述不真，则克氏表述也不真。

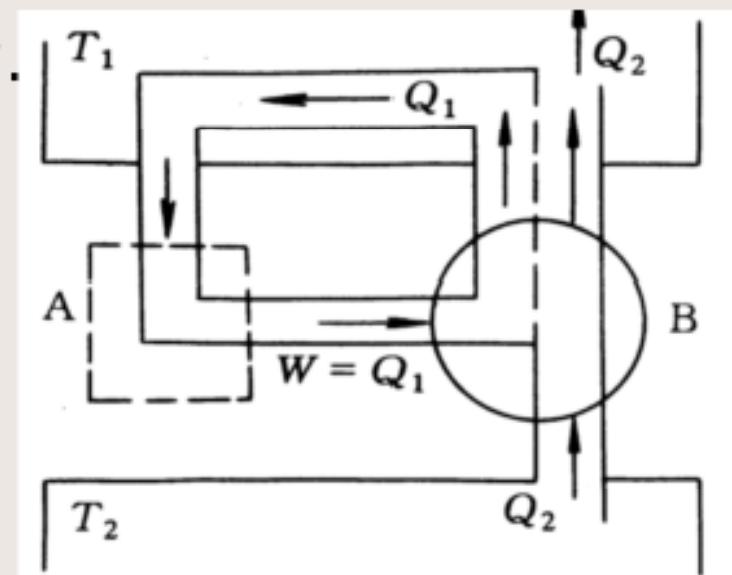
A 为违反开氏表述之热机它从 T_1 热 Q_1 ，全部转化为功 W ， $Q_1 = W$

现在把 W 输入制冷机 B。

制冷机 B 从 T_2 吸热 Q_2 ，向 T_1 放热 $Q_2 + Q_1$

两台机器联合运转。

其净效果是：从 T_2 吸热 Q_2 把它传递到高温热源 T_1 。这样违反克氏表述



反证 II：若克氏表述不真，则开氏表述也不真

A 为违反克氏表述之制冷机。它从 T_2 吸热 Q_2 ，向 T_1 热源放热 Q_1 。

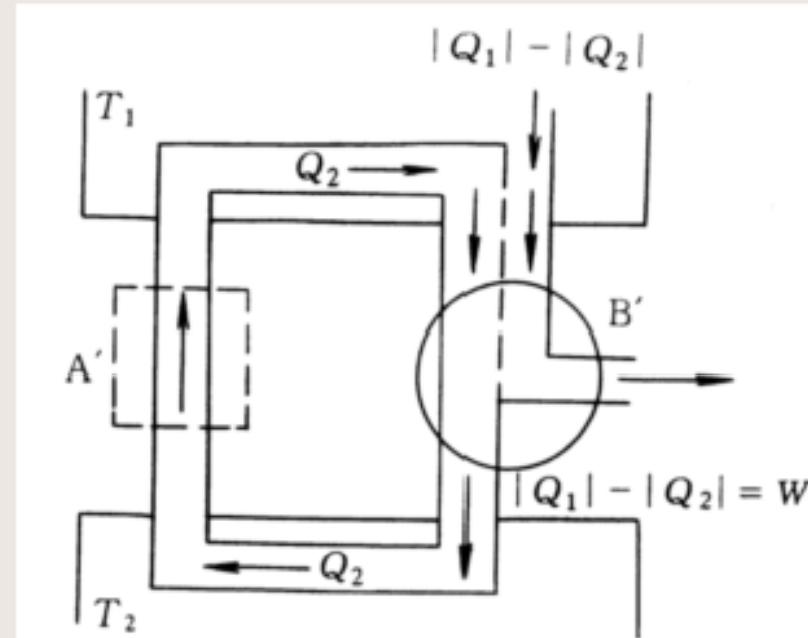
B 热机从 T_1 热源净吸热 $|Q_1|$ ，向 T_2 热源放热 $|Q_2|$ 。
对外作功 $W = |Q_1| - |Q_2|$

两台机器联合运转，其净效果是：

从 T_1 热源吸热

$$|Q_1| - |Q_2|$$

全部转变为功。这样违反克氏表述



由反证 I 及反证 II，已经可以严格地证明了克劳修斯表述及开尔文表述两者的等价性。

实际上，热力学第二定律还可有其它很多种表述，例如普朗克表述（见思考题 5.3）以及在 § 5.3.4 中所提到的卡拉西奥多里表述等。

它们都是从某一种不可逆过程出发来说明不可逆性的；

所有这些表述都是等价的。

其原因是由于自然界中所有的不可逆过程其本质是相同的。



开尔文



克劳修斯, R.

§ 5.1.2 利用两种表述判 别可逆与不可逆

- 开尔文表述与克劳修斯表述是热力学第二定律最早的表述形式，因而它是第二定律的经典表述形式。
- 人们可利用这两种表述去判断任何一个过程是可逆还是不可逆的。
- 但是这种判别方法较为麻烦，有时还很难着手。

§ 5.1.3 利用四种不可逆因素判别可逆与不可逆

利用四种不可逆因素来判别可逆不可逆则较简单易行。

§ 4.1.3 中已指出，只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。

耗散过程就是有用功自发地无条件地转变为热的过程。

因为功与热的相互转换是不可逆的，故有耗散的过程是不可逆的。

另外，只有始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是准静态的。

四种不可逆因素

- 由此可见，任何一不可逆过程中必包含有四种不可逆因素中的某一个或某几个。
 - (1) 耗散不可逆因素；
 - (2) 力学不可逆因素；
 - (例如对于一般的系统，若系统内部各部分之间的压强差不是无穷小)；
 - (3) 热学不可逆因素；
 - (系统内部各部分之间的温度差不是无穷小)；
 - (4) 化学不可逆因素；
 - (对于任一化学组成，在系统内部各部分之间的分子数密度 n_i 的差异不是无穷小)。

考虑到实际过程不可能绝对满足平衡条件在这里，

- 所以把系统内各部分之间的压强差、温度差、化学组成差，从零放宽为无穷小，也即

$$\frac{\Delta p}{p} \ll 1; \frac{\Delta T}{T} \ll 1; \frac{\Delta n_i}{n_i} \ll 1$$

§ 5.1.4 第二定律实质 第二定律与第一、第零定律的比较 可用能

(一) 第二定律的实质

- 热力学第二定律可有多种表述，这些表述都是等价的。
- 显然，这些表述尚未揭示出第二定律的实质。
- 第二定律的实质是：一切与热相联系的自然现象中它们自发地实现的过程都是不可逆的。
- 首先，第二定律是针对与热相联系的自然现象而言的。

和热联系的自发过程必然是不可逆的。

⑩● 因为功自发转化为热的耗散过程(这是自发发生的)普遍存在,

⑩● 故自然界中绝大部分的实际过程严格讲来都是不可逆的。

• 现举一例子以说明。

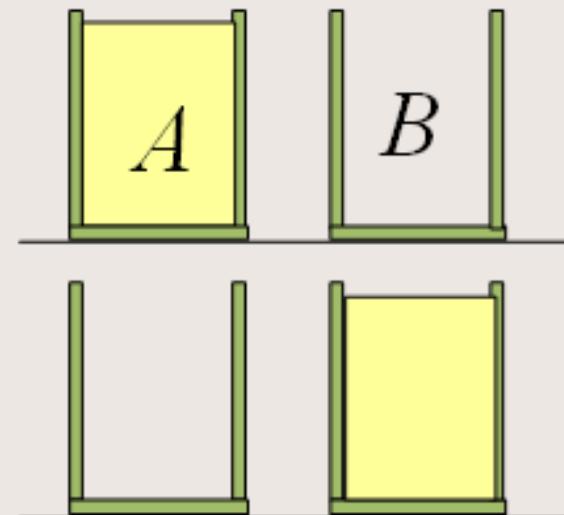
⑩● 图 A 中的水全部

• 进入杯 B 中, 可逆不可逆?

从力学上考虑是可逆的。

从热学上考虑是不可逆的。

但杯中装的不是水, 而是具有超流动性的氦 II 是可逆的。其解释请见教科书。



一些典型的不可逆过程

- ⑩● 同样，前面介绍过的一些近平衡的非平衡态过程（泻流、热传导、黏性、扩散以及大多数的化学反应过程）都是不可逆的；
- 在远离平衡时自发发生的自组织现象（称为耗散结构，见§选读材料§3-3），例如贝纳尔对流及化学振荡等，也是不可逆的；
 - 一切生命过程同样是与热相联系的自发过程，也都是不可逆的。

（二）第一定律与第二定律的区别和联系

- 第一定律主要从数量上说明功和热量的等价性。第二定律却从转换能量的普遍存在的一类不可逆过程。
- 人们所关心的是可用(来作有用功的能量——“可用能”。
- 但是吸收的热量不可能全部用来做有用功，

可用能 能量贬值

任何不可逆过程的出现，总伴随着“可用能量”被贬值为“不可用能量”的现象发生

例如两个温度不同的物体间的传热过程，在热传导中有什么可用能被浪费？

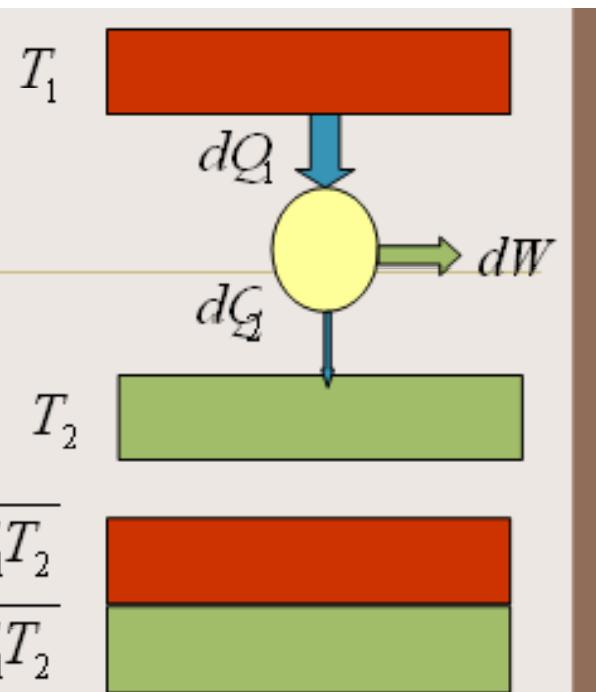
- 通过热传递使两相同物体达到温度相同可以用两种不同的方法。其一是让它们直接接触。达到平衡态的温度为 $(T_1+T_2)/2$



第二种方法是利用可逆卡诺热机工作于两温度不同物体之间。达到的温度相同当然不同于第一种方法的温度。

在第一种方法中没有得到有用功。但是第二种方法中得到了有用功。并且得到的功是最大的。

- 读者可自己去证明，在自由膨胀、扩散及有耗散发生的过程中也都有“可有能量”的浪费。正因为如此，应特别研究各种过程中的不可逆性，应仔细地消除各种引起“自发地发生”的不可逆因素，以增加可用能量的比率，提高效率。



(三) 第二定律与第零定律的区别

- 在§1.3.1中曾介绍过第零定律，并指出温度相同是达到热平衡的诸物体所具有的共同性质。
- 第零定律并不能比较尚未达热平衡的两物体间温度的高低，
- 而第二定律却能从热量流动的方向判别出物体温度的高低，
- 所以第零定律与第二定律是两个相互独立的基本定律。