

## 第5节 热力学第二定律



满足能量守恒的过程是否都能实现呢？

大自然中有很多过程：

**功 变 热：** 冬天我们搓手取暖；

焦耳实验中的搅拌器搅动水使水温升高； .....

**输运过程：** 水浸湿纸张； 气味在空气中扩散；

杯中的开水冷却； .....

**物质混合：** 酒精与水混合； 氧气与氮气混合； .....

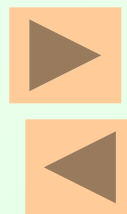
**溶 解：** 糖、食盐溶解于水； 硫酸溶解于水； .....

都有一个共同特点：

过程不能自动地逆方向进行。

**自发过程：**某种过程有自动发生的趋势，一旦发生就无需借助外力，可以自动进行。

经验和事实表明，自然界中一切与热现象有关的**自发过程**都是**不可逆**的，都是有**方向性**的。



各种自然过程进行方向的规律由**热力学第二定律**所说明。

## 一、可逆过程和不可逆过程

### 1. 不可逆过程

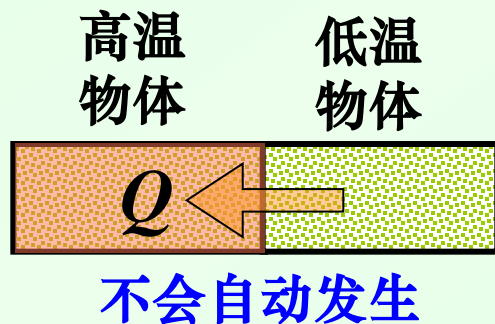
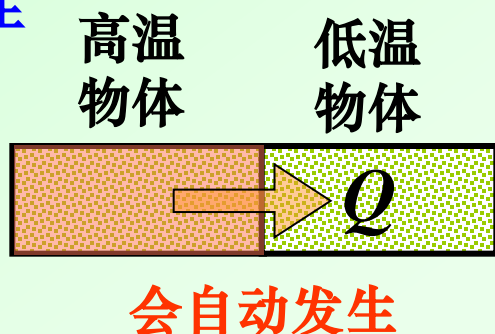
在某过程 $a$ 中，一热力学系统从态1变化到态2，如果此系统不能回复到态1，或者系统回复到态1而周围不能回复到原状，则过程 $a$ 称为**不可逆过程**。

## 2. 典型的不可逆过程

### ① 热传导

热量总是自动地  
从高温物体传向

低温物体，而相反的过程不能自动发生。



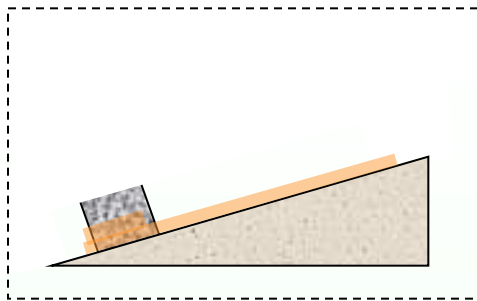
热量由高温物体自动地传导给低温物体的自然过程是不可逆转的。——热传导过程具有方向性。

**注意：**热量是可以由低温物体传向高温物体的，但一定要依靠外界的**其它变化**。

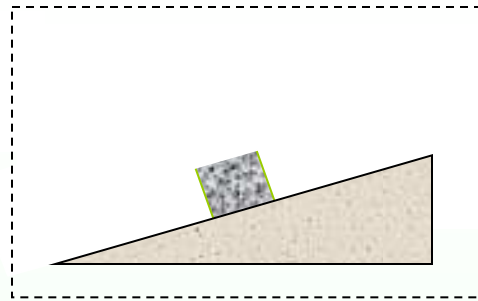
如**致冷机**，就是将热量 $Q_2$ 由低温热源传给高温热源，但必须借助外界做功 $A$ 。

## ②功热转换

功转变  
成热量



会自动发生



热量自  
行转变  
成功

不会自动发生

功变热的过程可以自动实现，热自动变功的过程，不可能实现。——功热转换过程具有方向性。

**注意：**热量是可以转换为功的。

如**热机**即是利用热量做功，但必定要向低温热源传递热量，引起了除热转换为功以外的**其它变化**。

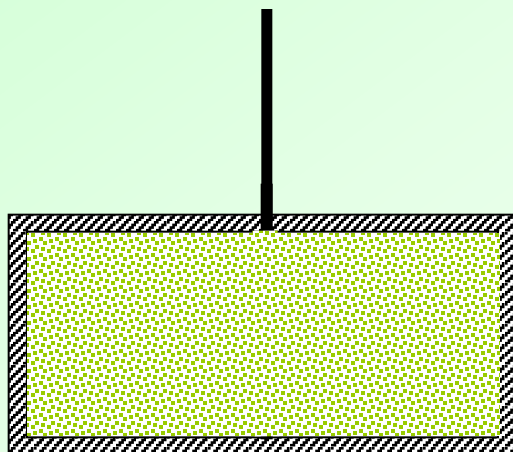
热量甚至可以全部转换为功：

如**理想气体的等温膨胀过程**，但气体的体积膨胀了，引起了**其它变化**。

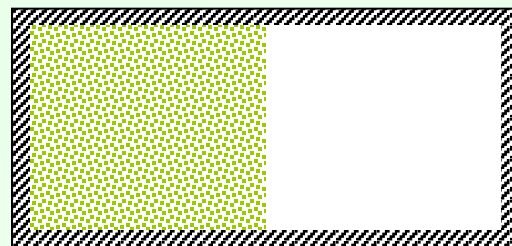


### ③气体自由膨胀

气体自  
由膨胀



会自动发生



气体自  
动收缩

不会自动发生

气体的膨胀过程是可以自动实现，而相反的过程在不施加外界影响的情况下不可能实现。

——气体自由膨胀过程具有方向性。

自然界里的自然宏观过程都是按一定的方向进行的，而相反的过程，在不产生其他影响时则不可能实现。

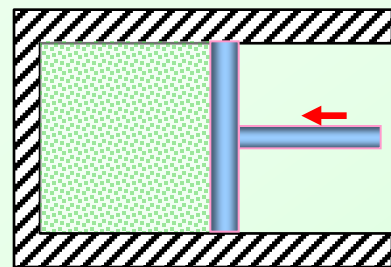
**结论：**一切与热现象有关的宏观自然过程都是不可逆的。

不可逆过程不是不能逆向进行，而是说逆过程不能自动进行。当借助外力，系统恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响。



### 3. 可逆过程

在某过程 $a$ 中，一热力学系统从态1变化到态2，若能使系统进行逆向变化，从态2回复到态1，而且周围一切也都同时各自回复原状，则过程 $a$ 称为**可逆过程**。



**可逆过程的条件：**

- ①过程要无限缓慢地进行，即是准静态过程；
- ②没有摩擦力，粘滞力或其它耗散力做功。

**无摩擦的准静态过程是可逆过程。**

可逆过程是准静态过程的进一步理想化。

可逆过程是一种理想的极限，只能接近，绝不能真正达到。因为，实际过程都是以有限的速度进行，且在其中包含摩擦，粘滞，电阻等耗散因素，必然是不可逆的。

可逆过程尽管实际不存在，引入的目的是为了理论上分析实际过程的规律。

平衡过程

可逆过程一定是准静态过程。✓

准静态过程一定是可逆过程。✗

不可逆过程一定是非静态过程。✗

非静态过程一定是不可逆过程。✓

不可逆过程是：

不能反向进行的过程。✗

系统不能回复到初始状态的过程。✗

有摩擦存在的过程或非静态过程。✓

外界有变化的过程。✗





## 二、热力学第二定律

存在反映自然宏观过程方向性的定律：**热力学第二定律**。它是一条经验定律，因此有许多叙述方法。

最早提出并作为标准表述的是1850年克劳修斯提出的**克劳修斯表述**和1851年开尔文提出的**开尔文表述**。

### 1. 克劳修斯表述与开尔文表述

#### ①克劳修斯表述：

热量不可能自动地由低温物体向高温物体传导（而不引起其他变化）。

克氏表述指明热传导过程是不可逆的。



## ②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，使之完全变成有用的功而不产生其他影响。

开氏表述指明功变热的过程是不可逆的。

热完全转变为功，而且系统和外界均复原是不可能的。

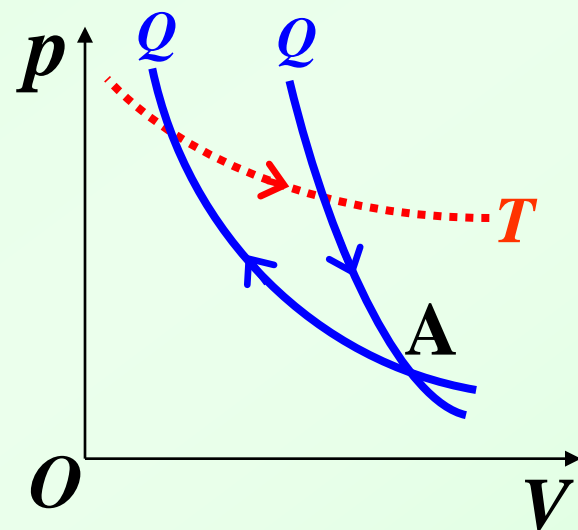
等价说法：**第二类永动机(单热源)是不可能制成的！**

第二类永动机：效率等于100%  $(\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1})$

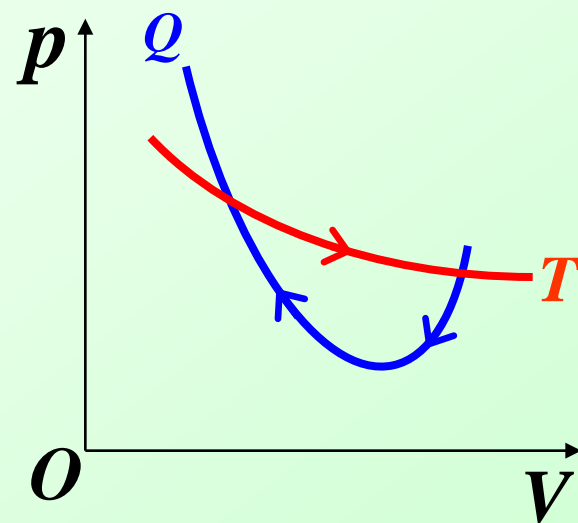
无数实验证明：效率为100%的、循环动作的热机是不可能制成的。（它并不违反热一律）

# 热力学第二定律的典型思想方法：反证法

例1. 证明两条绝热线不相交



例2. 证明一条等温线和一条绝热线不能有两个交点



## 2. 两种表述的等价性



自然界中各种不可逆过程都是**相互关联**的。

一种宏观过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性。

可以证明：热力学第二定律的两种表述是统一的。

第二定律可以有若干等效的表述。

但不管具体方式如何，第二定律的实质在于指出：

**一切与热现象有关的宏观自然过程都是不可逆的。**

第二定律揭示的这一客观规律，**指明了**实际宏观自然过程进行的方向。

### 3. 热力学第二定律的微观解释

从微观上看，一切热力学过程都包括大量分子的无规则（无序）运动状态的变化。热力学第二定律说明了这种**无序运动状态**变化的规律。

#### ①热传导



初态：两系统  $T$  不同、 $\bar{\varepsilon}_t$  不同      末态：两者 同温、 $\bar{\varepsilon}_t$  相同

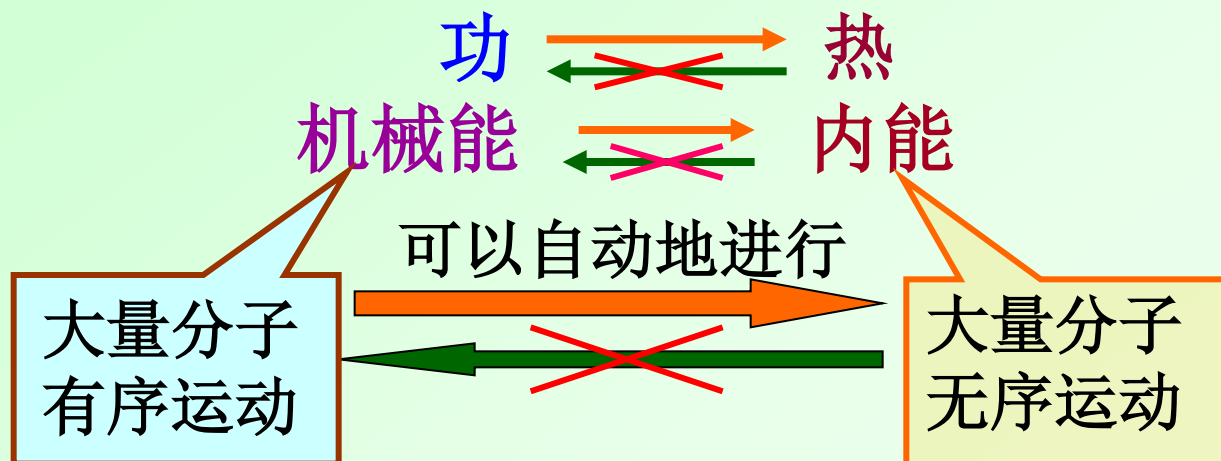
两系统可区分  $\rightarrow$  有序

两系统不可区分  $\rightarrow$  无序

热传导使系统的无序性增大

从微观上看，热传导过程是沿着分子运动**更加无序**的方向进行的过程。

## ②功热转换



从微观上看，功热转换过程是沿着**从有序运动向无序运动**的方向进行的过程。

## ③气体自由膨胀

从微观上看，气体自由膨胀过程是沿着分子运动（在位置上）**更加无序**的方向进行的过程。

综上所述，**一切与热现象有关的自然宏观过程都是沿着无序性增大的方向进行**。这是自然宏观过程具有方向性的微观本质。也是热力学第二定律的微观解释。

