



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

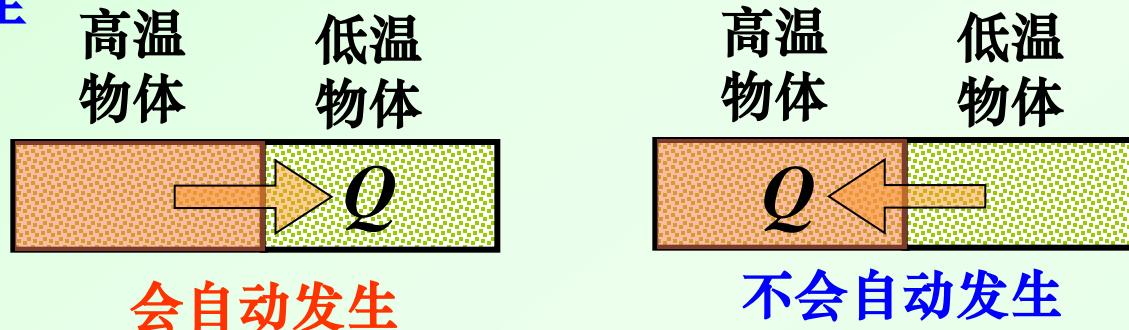
在某过程 a 中，一热力学系统从态1变化到态2，如果此系统不能回复到态1，或者系统回复到态1而周围不能回复到原状，则过程 a 称为**不可逆过程**。



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。

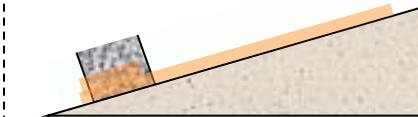
——热传导过程具有方向性。

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**。

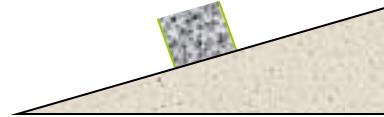
如**致冷机**，就是将热量 Q_2 由低温热源传给高温热源，但必须借助外界做功A。

②功热转换

功转变
成热量



会自动发生



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**。

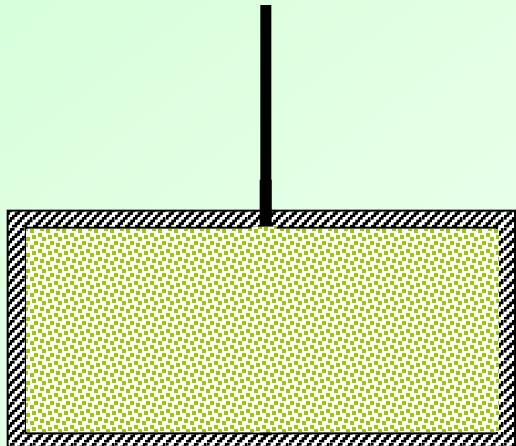
热量
自行转
变成功



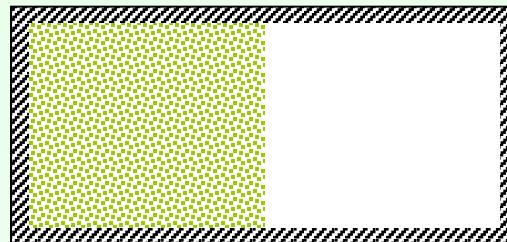


③ 气体自由膨胀

气体自
由膨胀



会自动发生



不会自动发生

气体自
动收缩

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。

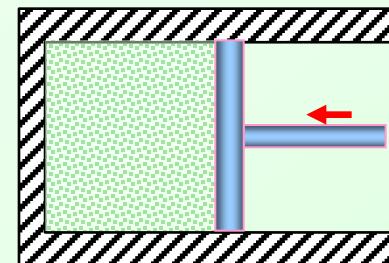


3. 可逆过程

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。

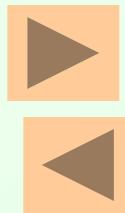
热完全转变为功，而且系统和外界均复原是不可能的。

等价说法：第二类永动机(单热源)是不可能制成的！

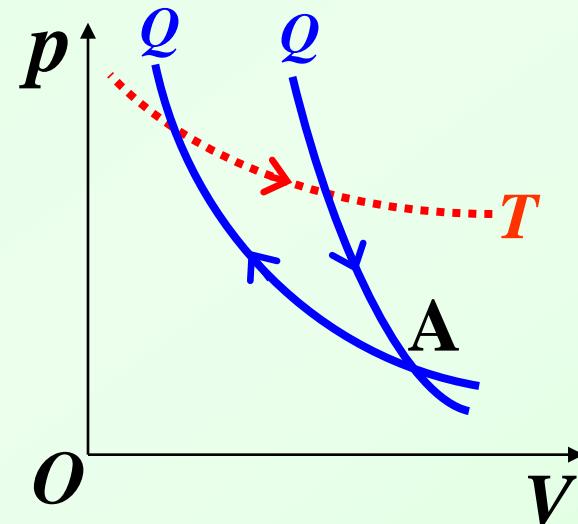
第二类永动机：效率等于100% $(\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1})$

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）

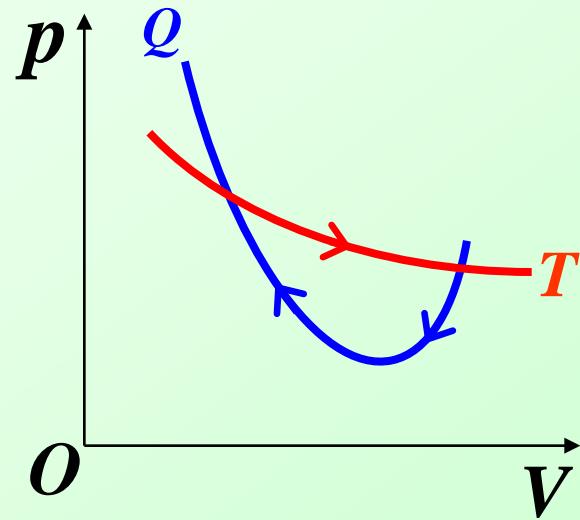
热力学第二定律的典型思想方法：反证法



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、 $\bar{\epsilon}_t$ 不同

两系统可区分 → 有序

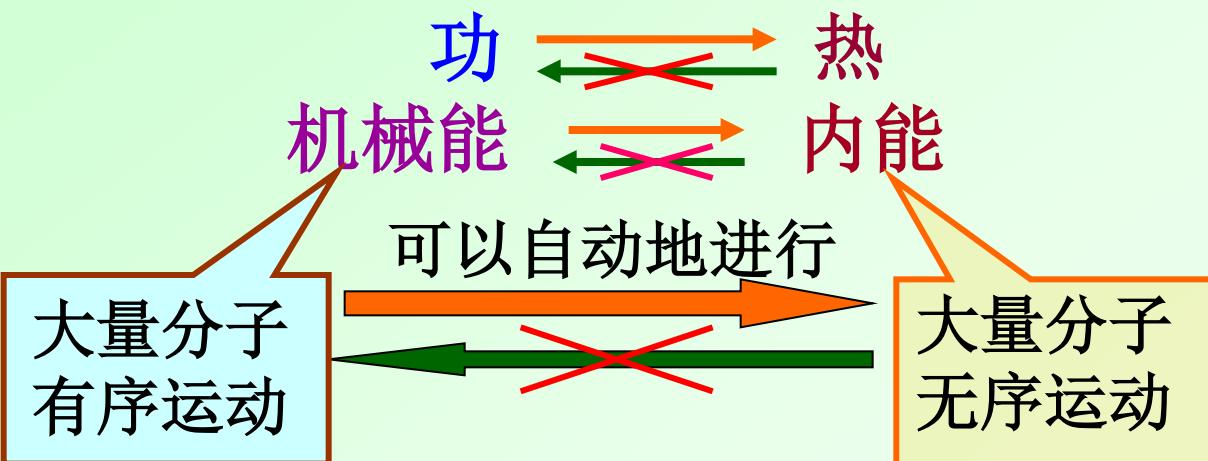
热传导使系统的无序性增大

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。

末态：两者 同温、 $\bar{\epsilon}_t$ 相同

两系统不可区分 → 无序

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。

