

# 第一章 热力学的基本规律 (3)

## 十、热力学第二定律

1、 "第二定律"的产生背景(问题的提出), 为什么需要"第二定律"?

> 在早期热机的制造过程中, 其效率很低(目前仅仅≤30%),

迫使人们去问:

效率100%的热机,不违反"第一定律", 为何不能实现?受什么规律约束?

对热机效率的追求,促成了"第二定律"的发现

热力学第二定律回答了 第一定律没有回答的问题:

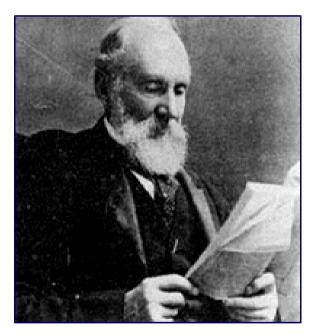
(1) 在热量(能量)与功之间的相互转换 过程中,它们遵守什么规律?

(2) 自发(自动,自然)过程的发展(变化)方向?

#### 2、 第二定律的"开尔文表述":

开尔文从大量热机的工作情况和效率情况出发,

综合得出以下结论:



Kelvin, Lord William Thomson (1824-1907)

(1) 热机不可能仅靠单一热源完成工作循环;

(2) 热机在从高温源吸热做功的循环过程中, 不可避免地将一部分热量传给低温源。

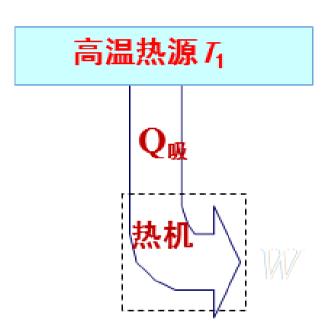
#### 开尔文表述:

不能制造出一种只从单一热源吸取热量,使其全部转变成功而不引起其它变化的循环工作的热机。

#### 又可表述为:

第二类永动机不能制成。

第二类永动机:从单一热源 吸热做功而不引起其他变化 的热机。



20世纪40年代,有人估计将海水降低 0.1°C, 所获得的能量可使全世界的工厂开动1700年。

# 3、第二定律的"克劳修斯表述"

克劳修斯从制冷机的工作情况出发, 给出第二定律的另一表述:



#### 高温热源石



低温热源及

不可能把热量从低温物体 (热源)传到高温物体(热源)而 不引起其它变化(而不产生其 它影响)。

# 人两种表述的"一致性(等效性)"

一 功热转换的方向性消失 若 热传导的方向性消失

则 热传导的方向性亦消失。 功热转换的方向性亦消失。

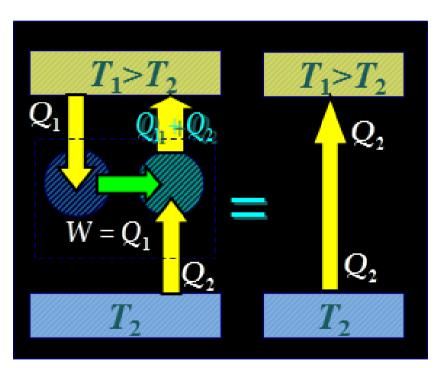


Fig. 1

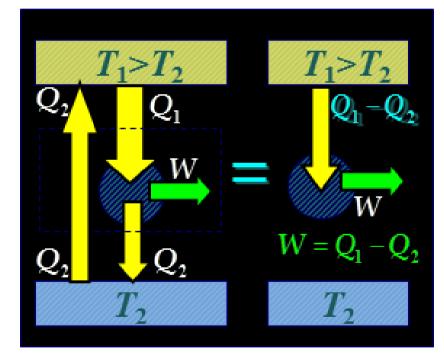


Fig. 2

# 5,

## 可逆过程与不可逆过程

一个热力学过程在进行时,

如果使外界条件改变一无穷小量(虚变化,虚过程),

这个过程就可以反向进行, (逆向经过各个状态)

最终使系统和外界同时回到原状态,

那么,该热力学过程为"可逆过程"。

#### 可逆过程的两个条件:

1. 准静态过程; 2. 无耗散。



对一个热力学过程,不存在使系统和 外 界同时复原的逆过程,则该过程为"不可逆 过程"。

注意:不可逆过程不是不能逆向进行, 而是说当原过程逆向进行时, 原过程在外界留下的痕迹不能 被完全消除。



例1: 实际热力学过程都是不可逆过程

(非静态过程都是不可逆过程)

例2:有摩擦的准静态过程 都是不可逆过程。

例3 气体的绝热自由膨胀过程

因为,只有在外界的帮助(干预)下, 气体才能重新回到左半部分, 所以,该过程为"不可逆过程"。





①开尔文表述: 功 — 热转换不可逆



②克劳修斯表述: 热传导不可逆



③揭示一切自发热力学过程的不可逆性

—— 时间箭头

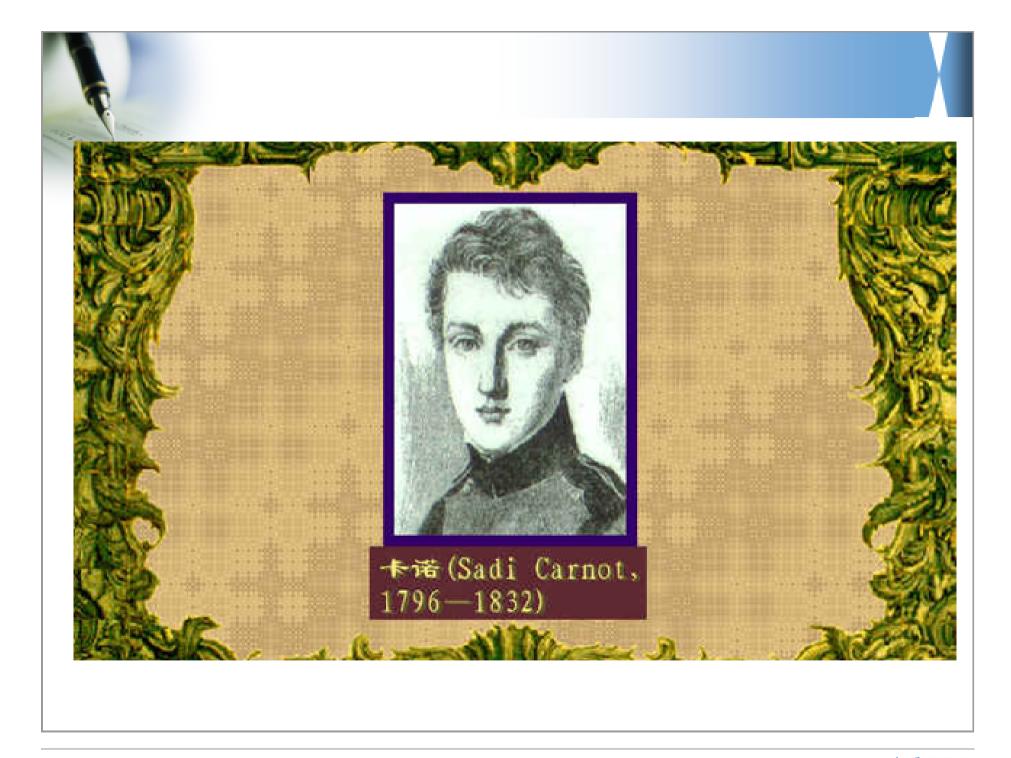


第二定律指出宏观热力学过程进行的条件和方向,

溶解、扩散、生命… 一切与热现象有关的宏观实际过程都是不可逆的,其自发进行具有单向性。

第二定律揭示出各种运动形式存在着质的差异,

各种运动形式间的转换存在着方向和极限



萨迪. 卡诺是法国青年工程师、热力学的创始人之一,是第一个把热和动力联系起来的人。 他出色地、创造性地用"理想实验"的思维方法,提出了最简单,但有重要理论意义的热机循环——卡诺循环,并假定该循环在准静态条件下是可逆的,与工质无关,创造了一部理想的热机(卡诺热机)。

卡诺的目标是揭示热产生动力的真正的、独立的过程和普遍的规律。1824年卡诺提出了对热机设计具有普遍指导意义的卡诺定理,指出了提高热机效率的有效途径,揭示了热力学的不可逆性,被后人认为是热力学第二定律的先驱。



#### 可逆卡诺循环、卡诺热机 只是 其中的一种情况

#### 任意可逆循环

(1) 在相同的高温源(石)和相同的低温源(石)之间 工作<mark>的一切可</mark>逆热机 , 其效率都相等, 与工作物质无关。

推论:由可逆卡诺热机的效率可知,

上述所有可逆热机的效率均为:

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

# (2) 在相同的高温源(石)和相同的低温源(石)之间

工作的一切不可逆热机 ,其效率  $\eta'$  都不可能

大于可逆热机的效率 $\eta$ ,

推论: 总结"(1), (2)"可知:

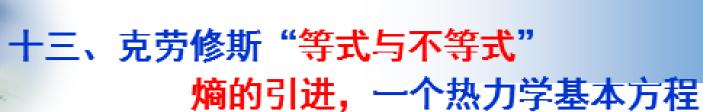
$$\mathbf{H}: \eta' = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}, \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

得: 
$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

其中, "="对应"可逆热机"; "<"对应"不可逆热机"。

# 十二、热力学温标(开尔文温标)

由于可逆热机的效率"与工作物质无关", "只与二个热源的温度有关", 故可引入一种与 物质特性无关 的 "温度标准",即"热力学温标"。



1、克劳修斯"等式与不等式"

克劳修斯从"卡诺定理"和"卡诺热机的工作情况"出发,得到了一个"等式和不等式关系"

由卡诺定理可知:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

其中, $Q_1$ , $Q_2$ 分别为热机从二个热源吸收的热量,

即: 
$$Q_1 > 0$$
,  $Q_2 < 0$  ∴  $|Q_2| = Q_2$ 

从而有

$$\frac{-Q_2}{Q_1} \ge \frac{T_2}{T_1}$$

整理可得:

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

其中:  $Q_1 > 0$ ,  $Q_2 < 0$ ,

都为"系统吸收的热量"

------克劳修斯"等式与不等式"

# 2、克劳修斯"等式和不等式"的推广

(克氏"等式不等式"的普遍形式)

对工作于多个热源 $(T_1, T_2, \dots, T_n)$ 之间的热机,

经一个工作循环(任意循环)后,

若热机从各个热源吸收的热量分别为 $Q_1$ , $Q_2$ ,..... $Q_n$ 

克劳修斯"等式与不等式"可以推广为:

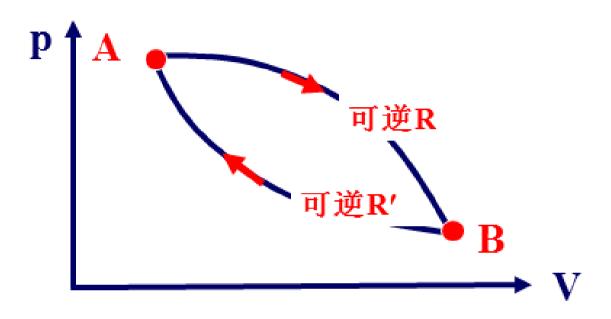
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \le 0$$

其中, 即有正值, 也有负值。

对更普遍的热力学过程,上式可写为:

$$\iint \frac{d\overline{Q}}{T} \leq 0$$





由克劳修斯"等式和不等式"可知, 在该可逆循环中,有以下关系:

$$\int \frac{dQ_R}{T} = 0$$

从而有:

$$\iint_{A} \frac{d\overline{Q}_{R}}{T} = \int_{A}^{B} \frac{d\overline{Q}_{R}}{T} + \int_{B}^{A} \frac{d\overline{Q}'_{R}}{T} = 0$$

$$\mathbb{P}: \int_A^B \frac{d \overline{Q}_R}{T} = \int_A^B \frac{d \overline{Q}_R'}{T}$$

上面分析说明, 沿从 A 到 B 的不同可逆过程,

积分 
$$\int_A^B \frac{d \overline{Q}_R}{T}$$
 的值相同,与过程无关

由上述结果.

克劳修斯对A,B各引进一个状态函数"熵",

二个状态的"熵差"为:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$$
 (第二定律 对可逆可程的 数学表述)

其中,由A到B必须为"可逆过程"!!

对无穷小可逆过程, 自然有:

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

(第二定律  $dS = \frac{dQ_R}{T} \qquad \begin{array}{c} (\text{第二定律} \\ \text{对无穷小可逆} \\ \text{$1.002333} \end{array}$ 过程的数学表述)



进而有  $dQ_R = TdS$ 

这样,对一个无穷小可逆过程,

"第一定律"表达式变为:

dU = TdS - pdV

—— 热力学基本方程之一<sub>(见第二章)</sub>

(第二定律数学表述的一种情况)

## 十五、理想气体的熵

1、取 S = S(V, T) 求理想气体熵的函数形式

已知,对理想气体的无穷小可逆变化,

有: 
$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

对理想气体,有:

$$dU = C_V dT$$
,  $pV = nRT$ 



$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

设:理想气体处于状态  $A(p_0, V_0, T_0)$ 

(固定状态,参考状态)时,其熵 $S_A = S_0'$ ,

处于状态 B(p, V, T) (普遍状态) 时, 其熵为  $S_B$ 

理想气体经一<mark>可逆过程</mark>,由A到B后, 熵的变化为:

$$S_{B} - S_{A} = \int_{A}^{B} dS$$

$$= \int_{A}^{B} \left( \frac{C_{V}}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \right)$$

在一个小的温度 范围内,

$$= \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V} dV$$

把  $C_V$  做为常数

$$= C_{V} \ln T + nR \ln V$$
$$-\left(C_{V} \ln T_{0} + nR \ln V_{0}\right)$$

. 理想气体熵的函数形式为:

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

∴ 理想气体熵的函数形式为:

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + S_0$$

其中, 
$$S_0 = S_0' - (C_V \ln T_0 + nR \ln V_0)$$



#### 求理想气体熵的函数形式

#### 对理想气体的无穷小可逆变化,有:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

#### 对理想气体,有:

$$\frac{dU = C_V dT}{pV = nRT}, C_P - C_V = nR$$

$$p \frac{dV}{dV} + V dp = nRdT$$

· 对理想气体的无穷小可逆变化,有:

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nRdT}{T} - Vdp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp$$

$$S_B - S_A = \int_A^B dS$$

$$= \int_{A}^{B} \left( \frac{C_{p}}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \right)$$

$$= \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{nR}{p} dp$$

在一个小的温度范围内,

可以把 $C_p$ 做为常数。

$$= C_p \ln T - nR \ln p$$
$$-\left(C_p \ln T_0 - nR \ln p_0\right)$$

二 理想气体熵的函数形式为:

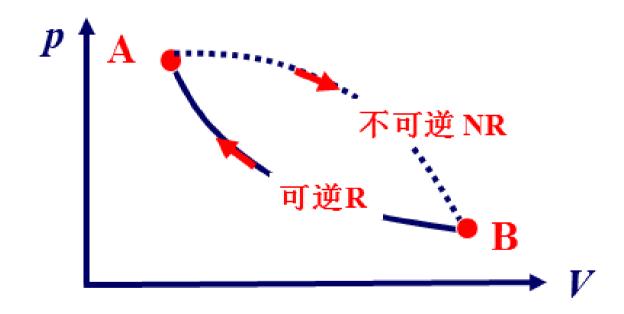
$$S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0$$

其中, 
$$S_0 = S_0' - (C_p \ln T_0 - nR \ln p_0)$$

注意: S 取不同自变量时,其 $S_0$  也不一样!!

# ·六、热力学第二定律的数学表述(热二表述之二 熵增加原理

## 1、第二定律的数学表述



由"等式不等式"的普遍形式:  $\iint \frac{dQ}{r} \leq \theta$ 

$$\iint \frac{dQ}{T} \leq \theta$$



$$\iint \frac{dQ}{T} < \theta$$

从而有:

$$\iint \frac{dQ}{T} = \int_{A}^{B} \frac{dQ_{NR}}{T} + \int_{B}^{A} \frac{dQ_{R}}{T} < 0$$

$$-(S_{B} - S_{A})$$

即: 
$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{NR}}{T}$$
 (第二定律的一种数学表述)

对无穷小不可逆过程, 自然有:

$$dS > \frac{dQ_{NR}}{T}$$
 (第二定律的 另一种数学表述)

综合"可逆过程"和"不可逆过程"的全部情况,

"第二定律"有以下数学表述:

$$S_B - S_A \ge \int_A^B \frac{dQ_{R/NR}}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ_{R/NR}}{T}$$

$$dU \leq TdS + \overline{d}W$$

2、第二定律数学表述的<mark>推论:熵增加原理</mark>

对绝热过程,有 
$$dQ = 0$$

所以,由 
$$S_B - S_A \ge \int_A^B \frac{dQ_{R/NR}}{T}$$
 可知,

对绝热过程,有  $S_B - S_A \ge 0$ 

即: 经绝热过程后, 系统的熵永不减少

- (1) 经可逆绝热过程后,系统的熵不发生变化 (可逆绝热过程为等熵过程)
- (2) 经不可逆绝热过程后,系统的熵增加

将上述关于"绝热过程"的结论, 应用于"孤立系统",就有著名的"熵增加原理":

### 孤立系统的熵永不减少。

1、可逆过程中, "熵值变化ΔS"等于"热量积分值"。

绝热可逆过程中,"熵值变化ΔS"等于"零"。 (绝热可逆过程为等熵过程)

2、不可逆过程中," $\Delta S$ "一定大于"热量积分值",但 $\Delta S$ 可正可负!!

不可逆绝热 过程中,"ΔS"一定大于"零"。 (绝热不可逆过程必为熵增加过程)