

我们检测到你可能使用了 Adblock 或 Adblock Plus，它的部分策略可能会影响到正常功能的使用（如关注）。
你可以设定特殊规则或将知乎加入白名单，以便我们更好地提供服务。（为什么？）



知乎

写文章

热力学“可逆过程”小辨析

Yongle Li
上海大学 理学院副教授

38 人赞了该文章

建议有兴趣的同学仔细阅读Caratheodory的原始论文。作为一个数学家，文章写的非常严谨。

“Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik,” *Math. Ann.* 67 (1909), 355-386.
(*Examination of the foundations of thermodynamics*)

英文版见这里：

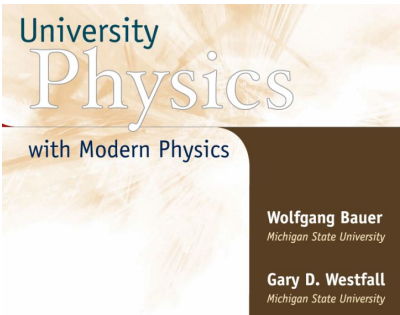
<http://neo-classical-physics.info/uploads/3/0/6/5/30658...>
neo-classical-physics.info

这东西本来不严格属于我的课程范围。本人教《统计力学》有完全自由度；教的《大学物理（3）》，一学期讲授热学、光学、近代物理（狭义相对论与近代量子论），全年级30个班，统一备课按部就班。但是出于好奇，找了点材料，分享出来，欢迎各位走过路过的同学留言（由于课程的统一教学性质，很抱歉你们的意见不会影响我教学中的说法）。

个人见解：只要P-V图上能画出线来的，都是可逆过程。注：若干条线围成的某个cycle可能不可逆，但是单独一根线段完全可逆！文字讨论的时候，必须注意讨论的系统是孤立 (isolated) 系统、闭合 (closed) 系统还是开放 (open) 系统！

下边各种证据表明，可以把“可逆过程”理解为：无耗散的准静态过程。

首先咱看看外国人咋说的：



找到的最新一本大学物理教材

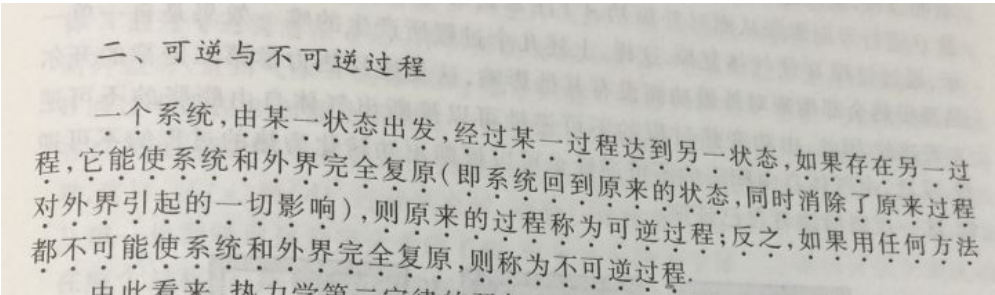


WHAT WE WILL LEARN

- Reversible thermodynamic processes are idealized processes in which a system can move from one thermodynamic state to another and back again, while remaining close to thermodynamic equilibrium.
- Many processes are irreversible; for example, the pieces of a broken coffee cup lying on the floor cannot spontaneously reassemble back into the cup. Practically all real-world thermodynamics processes are irreversible.
- Mechanical energy can be converted to thermal energy, and thermal energy can be converted to mechanical energy.
- A heat engine is a device that converts thermal energy into mechanical energy. This engine operates in a thermodynamic cycle, returning to its original state periodically.
- No heat engine can have an efficiency of 100%. The Second Law of Thermodynamics places fundamental limitations on the efficiency of a heat engine.
- Refrigerators and air conditioners are heat engines that operate in reverse.
- The entropy of a system is a measure of how far from equilibrium the system is.
- The Second Law of Thermodynamics says that the entropy of a closed system can never decrease.
- The entropy of a system can be related to the microscopic states of the constituents of the system.

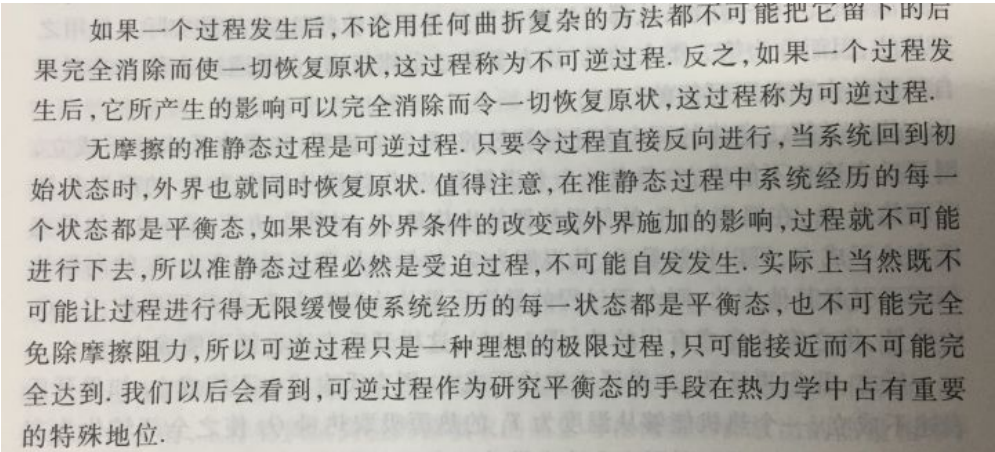
“热力学第二定律”一章第一个知识点。

再看看国内流行的教材，李椿，《热学》最新版：



看上去为啥有点表达得模糊？因为国内凡是开《热学》的地方，后边还有《热力学与统计物理》可上：

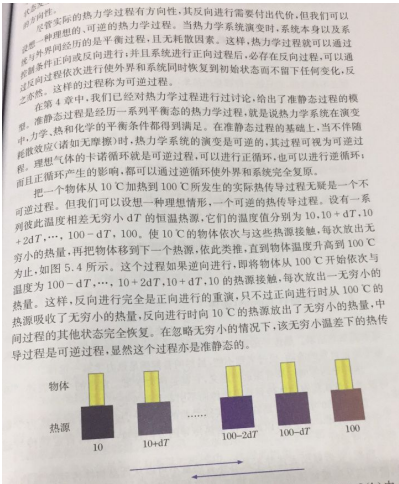
汪志诚《热统》第五版：



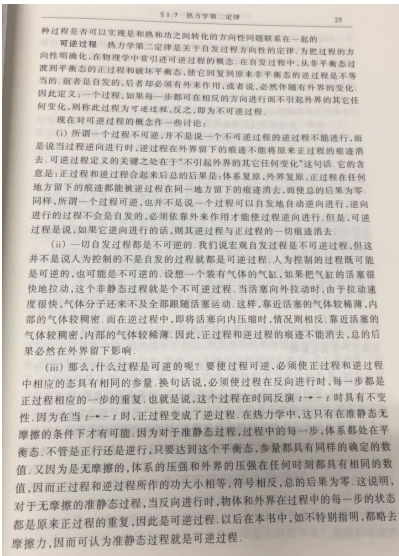
很有意思的是，因为汪老师师从王竹溪，北大的化学系《物理化学》的热力学部分也是同一帮弟子讲授，所以写的类似（高盘良等，《物理化学》第二版，高教社）：

热力学过程各式各样;根据过程进行中系统是处于平衡态还是非平衡态,可将过程分为准静态过程与非准静态过程两大类,这是因为两者是属于不同性质的过程。如一个系统经过某过程后,系统与环境发生的变化不论用何种方法都不能完全复原而不引起其它变化,则称该过程为不可逆过程;如果能完全复原而不引起其它变化,不留下不能消除的后果,则为可逆过程。因此 **无摩擦的准静态过程是可逆过程** 而自动进行的非平衡过程是不可逆过程。可逆过程是热力学理论中重要的一类过程,平衡态热力学的理论是建立在“平衡态”以及与平衡态密切相关的“可逆过程”基础之上的。

其他如中科大新版的《热学》也是类似说法:



中科大《交叉学科基础物理教程, 热学》, 朱晓东编



上边苏汝铿老先生《统计物理学》中也是类似说法, 还苦口婆心辨析了三大要点, 占据一页纸之多。

再看看专著, 跟咱的理解也相同:

Twenty Lectures on Thermodynamics

H. A. Buchdahl
Australian National University

It remains to talk about another division of transitions into two broad classes, the distinction between which lies at the root of thermodynamics. To this end we must first ask ourselves what one might understand by the 'reversal' of a transition. We contemplate in the first instance only adiabatic transitions. Then the reversal of a transition of K_0 from a state \mathcal{S} to a state \mathcal{S}' simply means a subsequent transition which restores the system (adiabatically) to its initial state \mathcal{S} . This may turn out to be in fact impossible; in that case the original transition is called *irreversible*, otherwise it is *reversible*. In the absence of adiabatic isolation, reversal can clearly no longer mean the mere restoration of K to its initial state since this can always be achieved by allowing it to interact suitably with its surroundings. Evidently an additional condition must be satisfied. It is this: that after the restoration of K to its initial state no overall changes in the surroundings remain as the result of the process as a whole. Of course it is not *a priori* obvious that there are any irreversible transitions of an arbitrarily selected system at all. That there are is, in effect, one of the central laws of nature which will occupy us a good deal later on, especially in the next lecture.

Although quasi-static transitions of a standard system K are *reversible* it is not at all obvious that all *reversible* transitions of K must be quasi-static. It is in fact an experimental result that they are so in the overwhelming majority of cases. There are, however,

原书第14页

而且有意思的是，2015年全国“物理化学教学会议”还把这个问题拿出来讨论了一番，还形成了一个共识发布：

物理化学教学内容研究交流研讨会纪要

张树永¹ 王新平² 侯文华³
(¹ 山东大学化学与化工学院 山东济南 250100;
² 大连理工大学化学学院 辽宁大连 116024;
³ 南京大学化学化工学院 江苏南京 210093)

摘要 2015年4月16~17日,高等教育出版社在山东青岛组织召开了物理化学教学内容研究交流研讨会,就自发变化和可逆过程的定义、可逆与平衡、自发与不可逆的关系、环境熵和总熵、环境的热力学界定和总熵判据、反应的方向与限度等问题进行了研讨。本文是此次会议的纪要,希望对纠正物理化学教学中的一些偏颇甚至错误的认识有所裨益。

关键词 物理化学 教学内容 研讨会 纪要
中图分类号 O6;G64

会议交流并讨论的内容包括：

1 自发变化和可逆过程

“自发”关注的是变化发生的倾向和进行的方向。所谓自发变化 (spontaneous change) 是指在所处条件下,不需环境对系统做功,系统就可以自行发生的变化。反之就是非自发变化。“所处条件下”不一定是常温常压,如石墨转化为金刚石在高温高压下可以自发发生。自发变化一般都具有对外做功的潜力。

“可逆”关注的是过程进行的方式。过程进行的方式有 2 种:可逆或者不可逆。所谓可逆过程 (reversible process) 就是在变化过程中,系统每时每刻都处于平衡态,系统的热力学状态函数都具有确定值。真正的可逆过程是由一系列平衡状态点组成的,但因为平衡态是稳定状态,任何从平衡态到非平衡态的过程都不可能自发进行,所以可逆过程是一个理想化的、不可能实现的过程。

通常所说的“可逆过程”是通过外界施加微小的干扰(微扰)使系统的平衡发生微小偏离(但无限接近平衡)而后过渡到下一个平衡态(不必考虑弛豫的时间)的一系列微小变化组成的过程。其基本特征是:系统无限接近平衡态、每一步变化都十分微小、整个过程进行得无限缓慢、每一步变化都既可正向进行又可逆向进行并可使系统和环境都复原而不留下任何改变。可逆过程的特点是过程的驱动力无限小而且可正可负,其根本特征是当系统复原时环境也可以复原而不留下任何其他变化。

所以,“可逆”是指过程变化的方式和系统与环境复原的程度。

可逆过程是抽象的、理想化的过程而非现实过程。通过假设可逆过程可以预测变化的理论极限、计算不可逆过程的熵变等,具有重要的理论意义。

可逆过程在状态图上可用一条连续的、一阶和二阶皆可求导的实线表示。不可逆过程在状态图上则是不连续的。

自发变化总以不可逆的方式进行,但反过来说不可逆过程必然自发则不正确。气体的混合、热从高温物体向低温物体的传输都是“自发”的“不可逆”过程,一旦发生就会自动进行下去,直至达到某种限度(如气体均匀混合、温度均一等)。压强差很小的膨胀、温度差很小的热传导虽然具有可逆过程的一部分特征,平时也称之为可逆过程,但不难发现,经历逆过程使系统复原后,环境付出了功而得到了热,而从热力学第二定律的观点看,这些过程显然是不可逆的。

自发仅表示过程有自动进行的趋势而不表示过程可以实际发生。即自发表述的是可能性而非现实性。如 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 以及 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 合成 $\text{NH}_3(\text{g})$,在常温常压下都是自发过程,但在所处条件下(常温常压)却都难以进行。

不自发过程既可以按照可逆方式也可以按照不可逆的方式进行。可见“自发”和“非自发”与“不可逆”和“可逆”之间并没有对应关系,不宜混用。

对于孤立系统,准静态等熵过程是可逆过程。

但是别说可逆相变、可逆化学反应了,可逆循环:卡诺循环也是有两步熵变过程的!注意卡诺热机是闭系 (closed system), 与环境有热交换。

下图出自广受好评的Halliday & Resnick的大学物理学(第十版)。

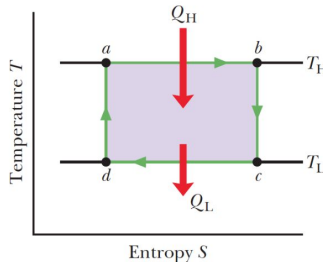
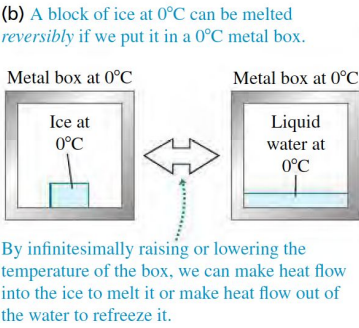


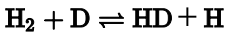
Figure 20-10 The Carnot cycle of Fig. 20-9 plotted on a temperature-entropy diagram. During processes ab and cd the temperature remains constant. During processes bc and da the entropy remains constant.

还有西尔斯大学物理(十四版)给出了可逆相变的图:



pp. 648, Fig 20-1

关于可逆化学反应，我们来考虑一个最简单的情况：



反应体系已达平衡态，可以通过施加一系列无穷小变温（当然也可以变别的，如体积、压强、浓度）的办法，使化学反应平衡移动，使得反应主要地偏向某一边。这样也就设计出来一个过程，既保证了过程中每一个时刻，体系都处于平衡态，又使得反应从一边进行到另一边。貌似也能满足可逆过程需要的条件。不过热力学一般是用来处理宏观物理系统，比如热机的；化学热力学也不管（很久没翻书，记忆有点生疏了，欢迎批评）可逆 / 不可逆过程，而是关心反应热、反应能否进行之类的问题，以及溶液的物性如沸点升高、冰点降低之类。所以有关可逆化学反应和可逆过程的讨论，看来价值不大。StackExchange上有人提问，但是仅有的两条回复都让人感觉有点问题。

编辑于 2018-01-21

[热力学](#) [化学热力学](#) [物理化学](#) [统计物理](#)

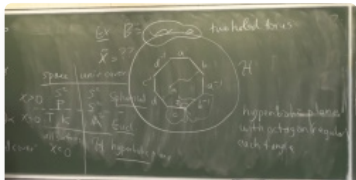
推荐阅读

统计力学和热力学

下面列出需要熟练掌握的一些点：
热力学的第一，第二和第三定律
玻尔兹曼分布
卡诺循环；熵；热力发动机相变；热力学模型
Ising模型（推迟到稍后解决二维Ising模型的技术）
普朗克的辐射定律（作...

薛定谔的死...

发表于 Zzphy...



热力学空间上的切触结构

AfterPhilosophy



什么是

柴知道

12 条评论

⇌ 切换为时间排序

评论由作者筛选后显示



知乎用户

8 个月前

从道理上来讲，只要有准静态（即在每个时间小段系统可以看作为平衡态），在图上就能画出一个点的，然后把这些点在pv图上连成（有方向的）线。对于

▲ 赞同 38 ▼

● 12 条评论

➦ 分享

★ 收藏

...

修斯积分就可以判断这个过程是不是可逆的。（我记得应该做过类似的题。。）
For plotting P-V diagrams, is it necessary for each step need to be reversible?

👍 1

以上为精选评论



Fruehling

8 个月前

Callen在《导论》里用构型空间讲的蛮清楚的...他文字的定义是熵增为零的准静态过程被称为可逆过程。

👍 2



Fruehling 回复 知乎用户 (作者)

8 个月前

恩...物理和物化还是有点区别，物理上的定义说白了就是等熵过程...

👍 赞 查看对话



silvergin 回复 Fruehling

8 个月前

在介绍熵这个概念之前讲的可逆过程吧，熵一般都是用卡诺循环引入的

👍 赞 查看对话



Teng Zhang

8 个月前

"可逆化学反应"的“可逆”和“可逆过程”的“可逆”好像不是一回事。。。

👍 1



Grenadier

8 个月前

我来给李老师点赞

👍 1



知乎用户

8 个月前

确实由熵定义是否可逆更加科学。。因为可以解释非平衡态的（粒子自由扩散）还有开放系统从外界吸热放热的问题。

👍 赞



知乎用户 (作者) 回复 知乎用户

8 个月前

是的！Caratheodory数学化热力学就是这样搞的。

👍 赞 查看对话



知乎用户 (作者) 回复 知乎用户

8 个月前

请注意,可逆过程必为准静态的过程，准静态过程中的每一步都必须是平衡态。对于非平衡态需要应用熵流的概念，或者用H函数（Boltzmann H—定理引入的）

👍 1 查看对话



清晏

8 个月前

学到这的时候一直没弄清楚

👍 赞



Spitzbergen 回复 Fruehling

6 个月前

熵增为零是 $dS=0$ 吗？

👍 赞 查看对话



Spitzbergen 回复 Fruehling

6 个月前

我觉得还是得加一个大前提，绝热系统，敞开系统是 $dS=\delta Q/T$

▲ 赞同 38 ▼ 12 条评论 分享 收藏 ...

 赞  查看对话