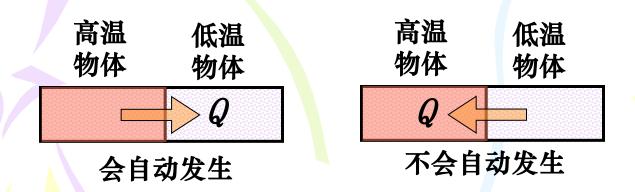
违背热力学第一定律的过程都不可能发生。

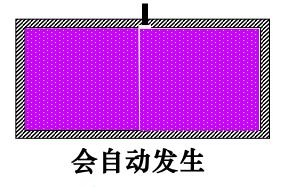
但不违背热力学第一定律的过程并非都可以发生。 下面我们看几个这方面的例子:

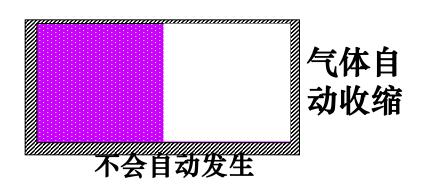


违背热力学第一定律的过程都不可能发生。

但不违背热力学第一定律的过程并非都可以发生。下面我们看几个这方面的例子:

气体自 由膨胀

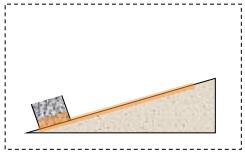




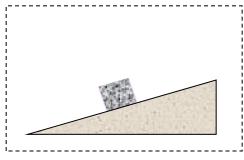


违背热力学第一定律的过程都不可能发生。 但不违背热力学第一定律的过程并非都可以发生。 自然过程是按一定方向进行的。

功转变 成热量



会自动发生



不会自动发生

P NA ROBA A DA REA RA LAN RA

各种实际过程进行方向的规律性将用热力学第二定律来表述。



热量自行

转变成功



违背热力学第一定律的过程都不可能发生。 但不违背热力学第一定律的过程并非都可以发生。 自然过程是按一定方向进行的。

热量不可能自动地由低温物体传向高温物体。 气体的体积不可能自动地等温缩小。 热量不可能在不引起其它变化的条件下而全部转变为功。 ... ...

各种实际过程进行方向的规律性将用热力学第二定律来表述。





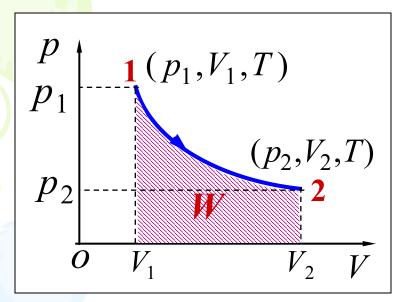
## 一 热力学第二定律的两种表述

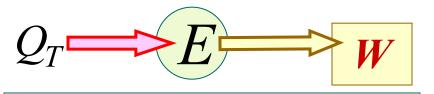
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$
 $Q_2 \to 0$ 
 $\eta \to 100\%$ 

1 开尔文说法:不可能制造出这样一种循环工作的热机,它只使单一热源冷却来做功,而不放出热量给其他物体,或者说不使外界发生任何变化.

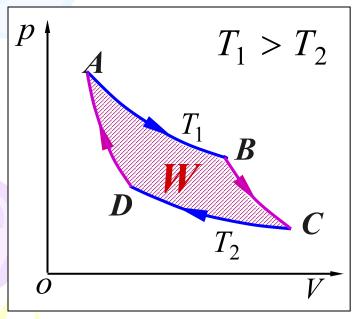
另一表述:第二类永动机(从单一热源吸热并全部变为功的热机)是不可能实现的。

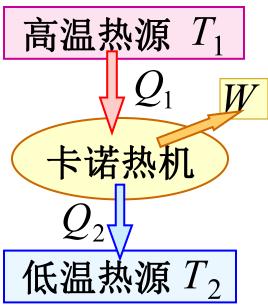






等温膨胀过程是从 单一热源吸热作功,而 不放出热量给其它物体, 但它非循环过程.





指环 但 热 使 生 诺循环 但 热 使 变 失 变 , 个 且 发 ...

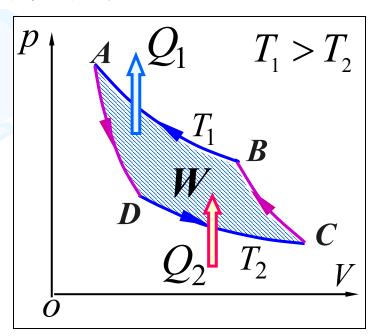


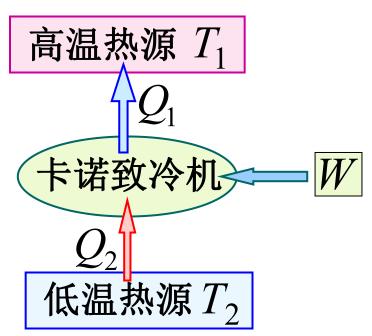


$$e = \frac{Q_2}{|W_{/\!\!\beta}|} \qquad W_{/\!\!\beta} \to 0 \quad e \to \infty$$

2 克劳修斯说法:不可能把热量从低温物体自

动传到高温物体而不引起外界的变化.





虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体,但需外 界作功且使环境发生变化.





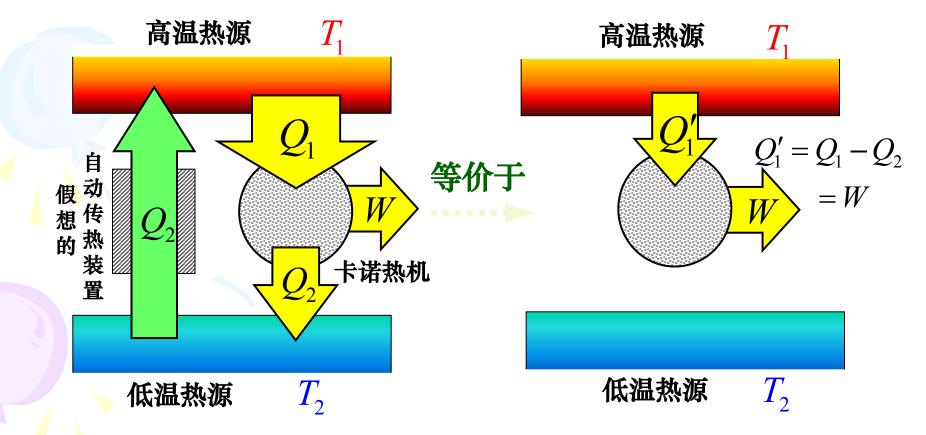
## 什么是其他影响?

- 》制冷机可以使热量由低温热源流向高温热源,但需要外界对制冷机做功(这部分功最终转变为热量向高温热源释放),这是一种"其他影响"。
- ➤ 气体的等温膨胀从单一热源吸热,并将 其全部转化为功。但在此过程中气体的体 积增大了,这是外界对气体分子活动范围 的约束不同,因此也是一种"其他影响"。



# 6 - 7 热力学第二定律的表述 卡诺定理 第六章热力学基础 克氏表述和开氏表述的等价性

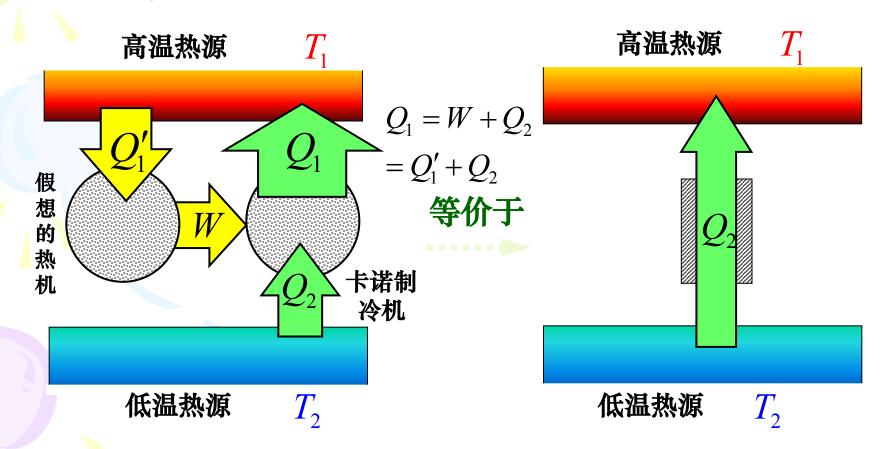
利用反证法,首先证明,如果克劳修斯表述不成立, 则开尔文表述也不成立。





## 6 - 7 热力学第二定律的表述 卡诺定理 第六章热力学基础 克氏表述和开氏表述的等价性

下面证明,如果开尔文表述不成立,则克劳修斯表述也不成立。





- 1 热力学第二定律是大量实验和经验的总结.
- 2 热力学第二定律开尔文说法与克劳修斯说 法具有等效性.
- 3 热力学第二定律可有多种说法,每一种说 法都反映了自然界过程进行的方向性.



自然过程的方向性

对于孤立系统,从非平衡态向平衡态过渡是自动进行的,这样的过程叫<u>自然过程</u>。

具有确定的方向性。

(1) 功变热是自动地进行的。

功热转换的过程是有方向性的。

- (2) 热量是自动地从高温物体传到低温物体。 热传递过程是有方向性的。





例

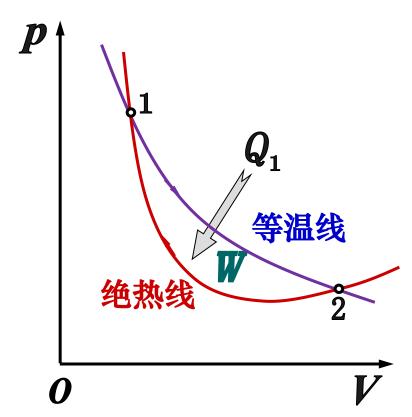
用热力学第二定律证明绝热线与等温线不能相交于两点

解法提要: 若P-V图上绝热线与等温线相交于两点,

则可作一个由等温膨胀和绝热压缩准静态过程组成的循环过程。

系统只从单一热源(等温过程中接触的恒定热源)吸 $Q_1$ 。

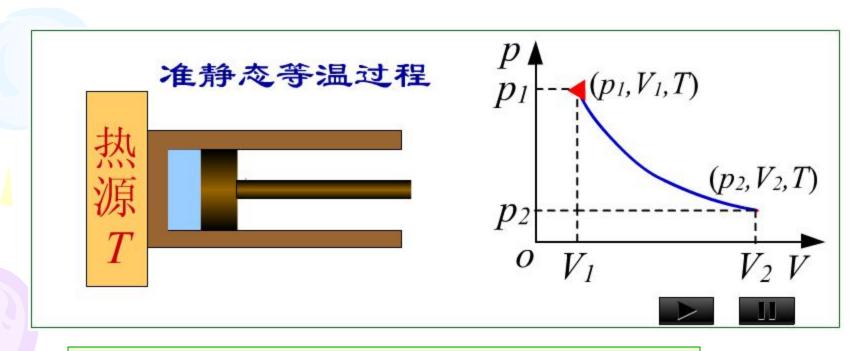
完成一个循环系统对外作的  $W = Q_1$  ,并一切恢复 原状。这违背热力学第二定律的 开尔文表述,故绝热线与等温线不能相交于两点。







● 可逆过程:在系统状态变化过程中,如果逆过程能重复正过程的每一状态,而不引起其他变化,这样的过程叫做可逆过程.



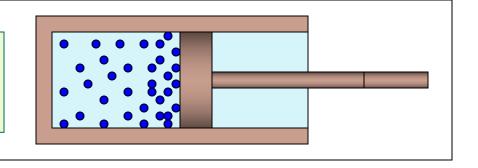
准静态无摩擦过程为可逆过程





◆ 不可逆过程: 在不引起其他变化的条件下,不能使逆过程重复正过程的每一状态,或者虽能重复但必然会引起其他变化,这样的过程叫做不可逆过程.

非准静态过程为不可逆过程.



#### ● 可逆过程的条件

准静态过程(无限缓慢的过程),且无摩擦力、粘滞力或其他耗散力作功,无能量耗散的过程.





注意: 不可逆过程不是不能逆向进行,而是说当过程逆向进行时,逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消除。



- I. 耗散不可逆因素:
  - 功自发地转化为热
- II. 力学不可逆因素:

系统内各部分之间压强差不是无穷小

III.热学不可逆因素:

系统内各部分之间温度差不是无穷小

IV.化学不可逆因素:

系统内各部分之间化学组成差异不是无穷小

只要包含以上因素的任一个,就是不可逆过程。



热力学第二定律的实质

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.

> 热功转换



有序



无序

> 热传导

高温物体



低温物体

非均匀、非平衡



均匀、平衡





### 三卡诺定理

- 1) 在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率.
- 2) 工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

以卡诺机为例,有

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
 $= (可逆机)$ 





1830年,法国萨迪·卡诺:"准确地说,它既不会创生也不会消灭,实际上,它只改变

了它的形式。"

但卡诺患了猩红热, 脑膜炎,不幸又雪上加 霜,是不幸性。 是了流行性霍乱, 于1832年去世。 卡诺的 这一思想,在1878年才 公开发表,但热力学 一定律已建立了。

