

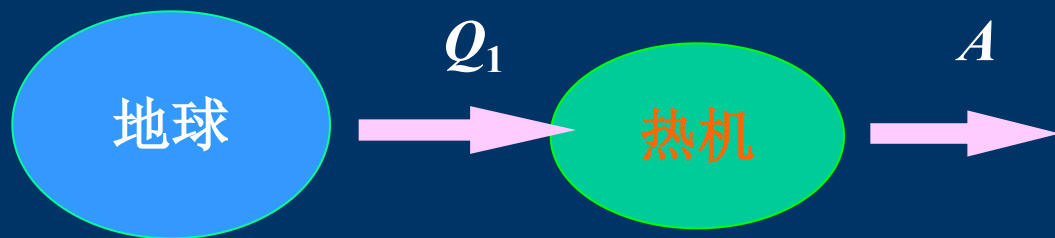
§9+ 热力学第二定律

一. 热力学第二定律

热机效率不可能大于100% !

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

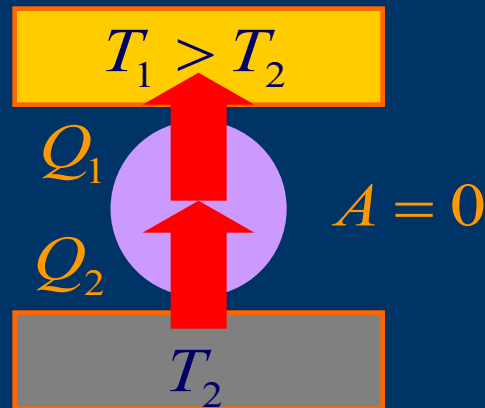
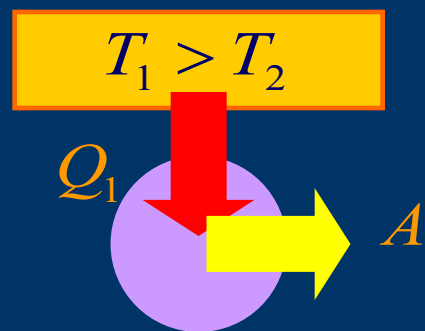
热机效率能否等于100% ($Q_2 = 0$) 呢?



若热机效率能达到100%, 则若使地球上的海水冷却1°C, 所获得的功相当于 10^{14} t 煤燃烧后放出的总热量。——惊人的数字!

想法一 单热源热机 (第二类永动机)

想法二 不消耗外界功的制冷机



1. 开尔文表述 (Kelvin statement, 1851)

不可能只从单一热源吸收热量，使之完全转化为功而不引起其它变化

★ (1) 开尔文表述的另一个表述：
第二类永动机不可能！

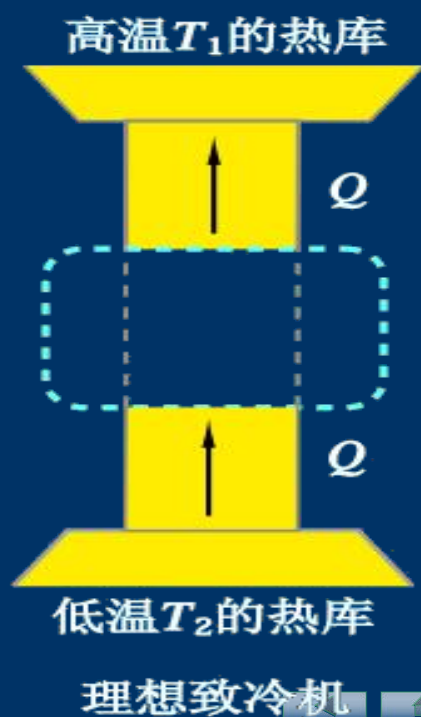
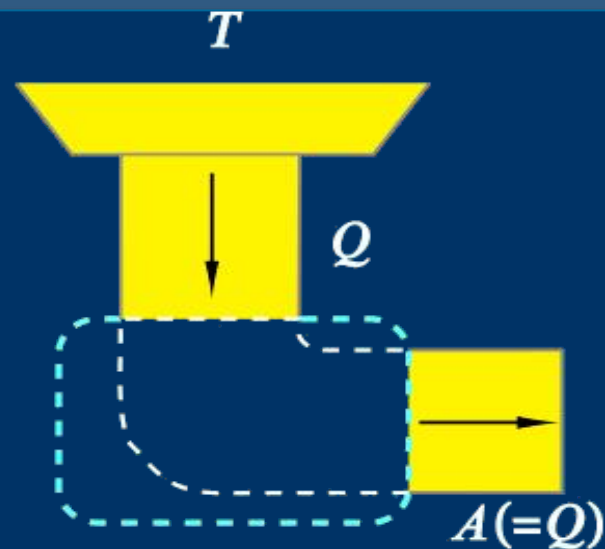
(2) 开尔文表述实际上表明了

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

2. 克劳修斯表述 (Clausius statement, 1850)

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化

★ (1) 克劳修斯表述的另一个表述：
理想制冷机不可能！



(2) 克劳修斯表述实际上表明了

$$w = \frac{Q_2}{A} \nrightarrow \infty$$

3. 两种表述的等价性

(1) 假设开尔文表述不成立



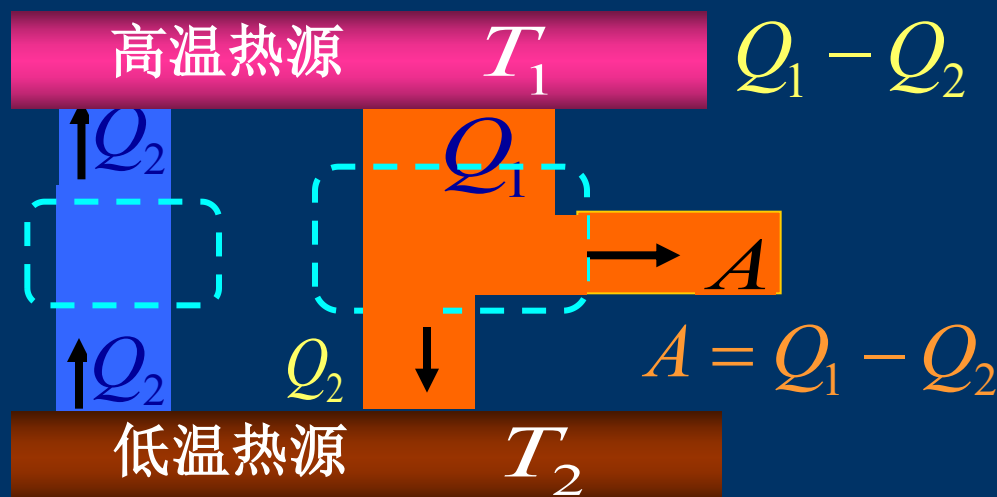
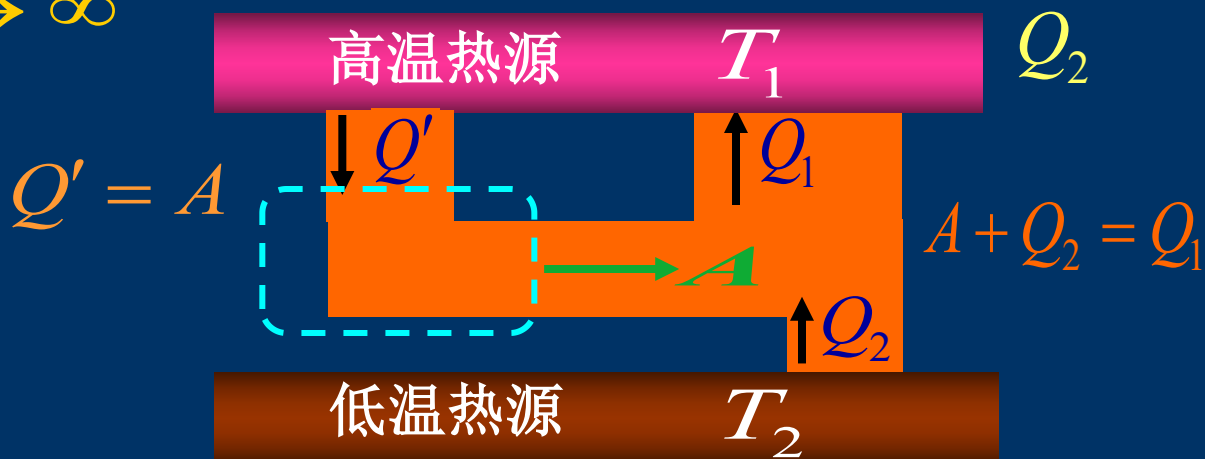
克劳修斯表述也不成立

(2) 假设克劳修斯表述不成立



开尔文表述也不成立

采用反证法证明



例 证明：在 p - V 图上任意两条绝热线不可能相交

证：采用反证法

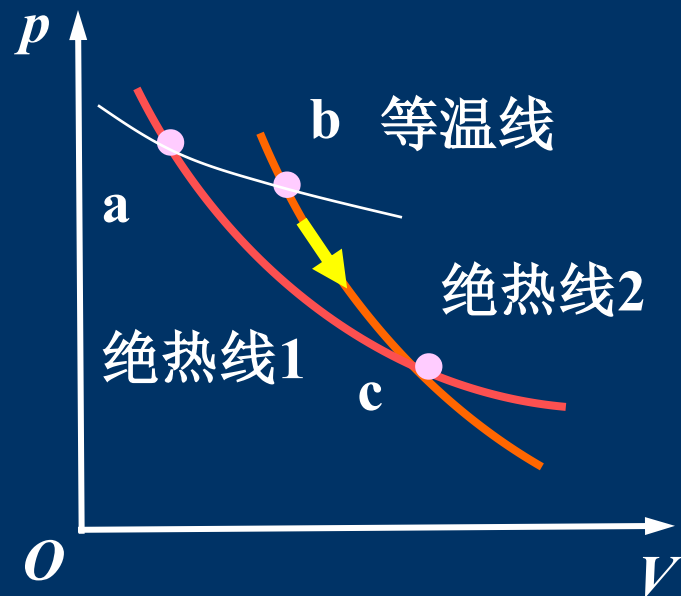
1 设两绝热线相交于 c 点；

2 在两绝热线上寻找温度相同的两点 a 、 b 。在 ab 间作一条等温线；

3 $abca$ 构成一循环过程。在此循环过程中：

$$Q_{ab} = A$$

构成了从单一热源吸收热量的热机。这违背了热力学第二定律的开尔文表述。因此，任意两条绝热线不可能相交。



热力学第一定律与第二定律的区别：

第一定律： $Q = \Delta E + A = E_2 - E_1 + A$

反映热运动中的能量守恒关系，不限制过程方向

第二定律： 第二类永动机和理想制冷机是不可能实现的

热量不能自动从低温物体传到高温物体 —— 方向性

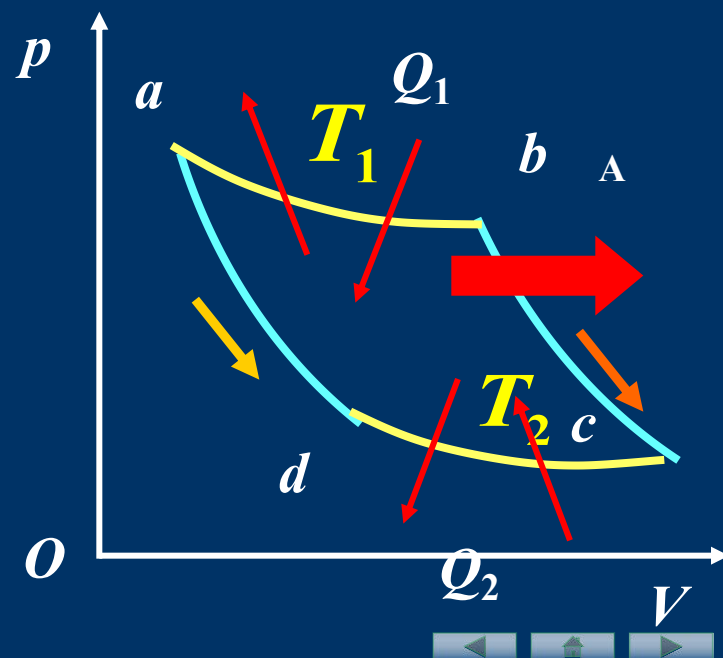
反映热运动过程的方向性问题

二. 自然过程的方向性

(1) 可逆过程

—— 能完全复原的过程

若系统经历一个过程，该过程的每一步都可沿相反方向进行，并不引起外界的任何变化，则该过程为可逆过程

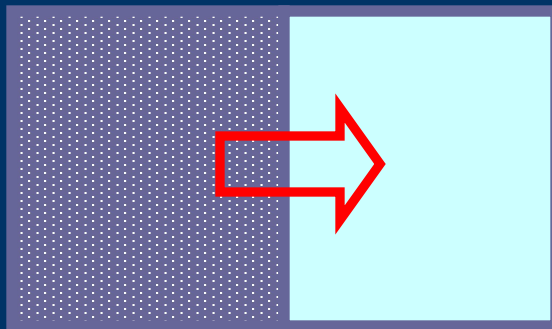


(2) 不可逆过程

如果对于某一过程，用任何方法都不能使系统和外界恢复到原来状态，该过程就是不可逆过程。

分析三种典型情况：

- 功热转换过程： $A \Leftrightarrow Q ?$
- 热传导： 高温热源 ---?--- 低温热源
- 气体自由膨胀：
密 ---?--- 疏



在无外界作用下，不可能恢复原状态。



★ 结论：一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的！

(3) 自发过程

自然界中的系统在不受外界影响（孤立系统），能够自动发生的过程（从非平衡态向平衡态进行）——自发过程

气体自由膨胀 $\longleftrightarrow$ 自发过程 $\longleftrightarrow$ 具有方向性

弹簧振子（无摩擦时）

可逆过程

（有摩擦时）

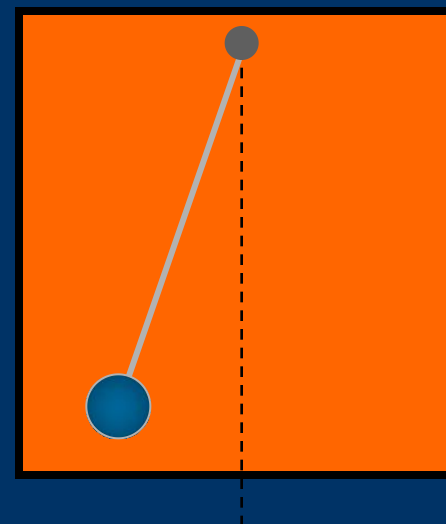
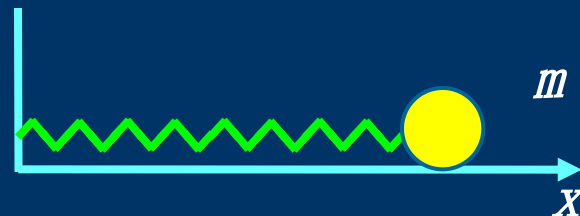
不可逆过程

单摆（有摩擦时）

不可逆过程

气体和墨水的扩散

不可逆过程



结论： 一切与热现象有关的自发过程都是不可逆过程。例如，燃烧、扩散、生命过程等都不是可逆过程。

(4) 造成过程不可逆的因素:

不平衡和耗散等因素的存在, 是导致过程不可逆的**根本原因**

无摩擦的准静态过程是可逆过程 (理想过程)

结论:

热力学第二定律: 揭示了自然界一切自发过程都是单方向进行的不可逆过程。

三. Carnot theorem (1824年)

卡诺循环(不计摩擦和漏热等损耗)

卡诺循环是一可逆循环,卡诺机为可逆机。

1. 在相同高温 (T_1) 与低温 (T_2) 的热源之间工作的一切可逆热机, 其效率都相同, 等于可逆卡诺机的效率, 与工作物质无关。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{可逆机}}$$

2. 在相同的高温、低温热源之间工作的一切不可逆热机, 其效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆机}} = \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{可逆机}}$$

卡诺定理的指导意义:

(1) 给出了热机效率的极限:

$$\eta_{\text{可逆机}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{max}}$$

(2) 给出提高热机效率的途径:

增加温差

$$\Delta T \uparrow \Rightarrow \eta \uparrow$$

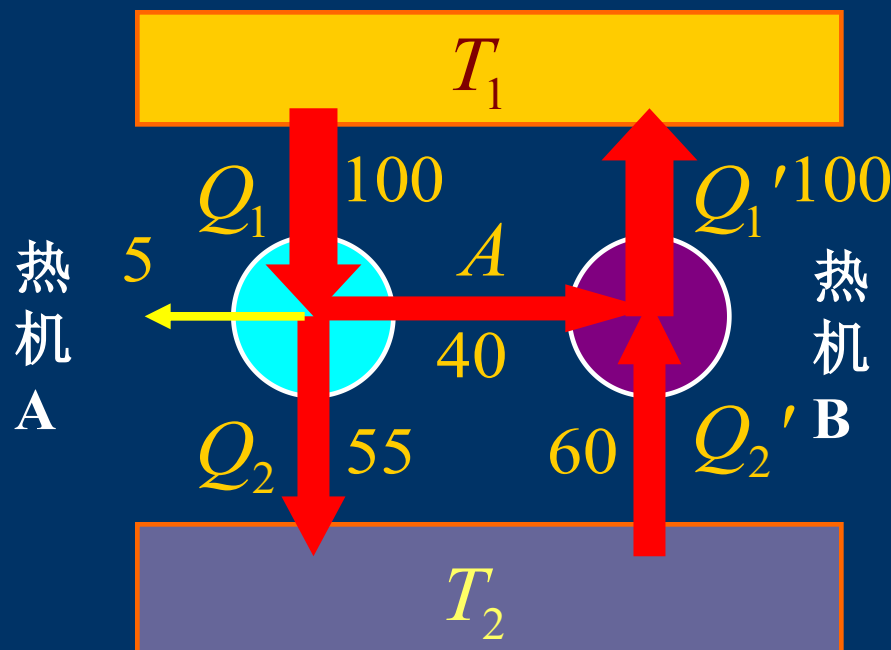
并尽可能减少热机循环的不可逆性（减少系统内的摩擦、漏气、散热等耗散因素），即尽可能接近可逆机。

• 卡诺定理的证明:

令热机 A 为一可逆机，做正循环，
热机 B 为一可逆机做逆循环。

若 $\eta_B = 40\% < \eta_A = 45\%$
违背第二定律的开尔文表述
 $\therefore \eta_B < \eta_A$ 是不可能的

只有 $\eta_A = \eta_B$ 才能满足第二定律



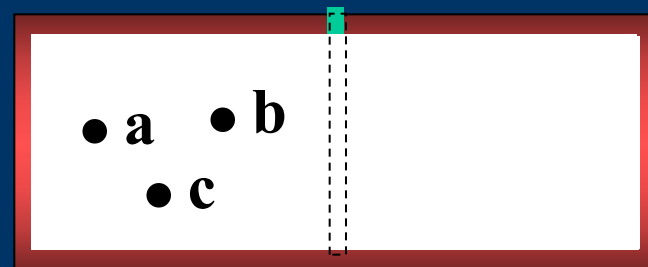
四、热力学第二定律的微观意义

一. 分子在容器中的分布

1. 宏观态与微观态

宏观态：以系统的分子数分布而不区分具体的分子来描写的系统状态；

微观态：若使用分子数分布并且区分具体的分子来描写的系统状态。



气体的自由膨胀

3 个分子的分配方式

左半边	<i>abc</i>	<i>ab</i>	<i>bc</i>	<i>ac</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	0
右半边	0	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>bc</i>	<i>ac</i>	<i>ab</i>	<i>abc</i>

——系统的宏观态数为 **4**，系统的微观态数为 **8**

对于孤立系统，各个微观态出现的概率是相同的。

4个分子 a, b, c, d , 有5种宏观态, 即 $n = 0, 1, 2, 3, 4$

分子的分布有16种微观态 $\rightarrow$ 微观态为 2^4

4个分子的分配方式



可以推知, 有 N 个分子时, 分子的总微观态数 2^N , 总宏观态数为 $(N+1)$, 每一种微观态的概率 $(1 / 2^N)$

20个分子的分配方式

分子的总微观态数 $\Omega = 2^N = 2^{20}$

宏观态		一种宏观态对应的微观态数 Ω
左20	右0	1
左18	右2	190
左15	右5	15504
左11	右9	167960
左10	右10	184756
左9	右11	167960
左5	右15	15504
左2	右18	190
左0	右20	1

包含微观状态数最多的宏观状态是出现的概率最大的状态

各宏观态包含一定的微观态数，用 $\Omega(n)$ 表示左边有 n 个分子宏观态对应的微观态数

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega(0) = \Omega(4) = 1 \\ \Omega(1) = \Omega(3) = 4 \\ \Omega(2) = 6 \end{array} \right.$$

2. 等几率概念

(1) 每个分子在左、右两边概率相等 $\omega = \frac{1}{2}$

(2) 每个微观态出现的概率相等；

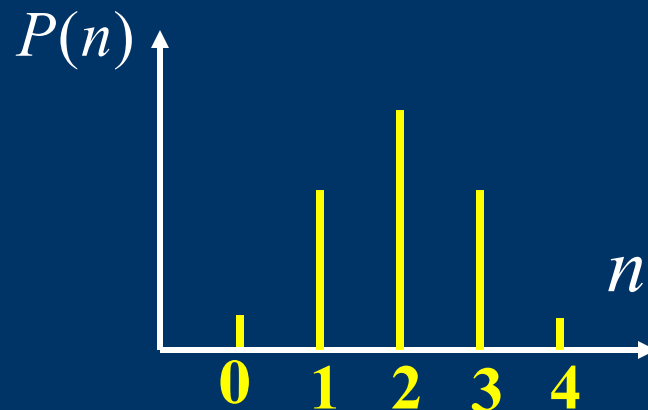
例：4 分子系统，微观态有 2^4 ，各微观态的概率 $\omega = \left(\frac{1}{2}\right)^4$

N 个分子系统，微观态数有 2^N ，各微观态的概率 $\omega = \left(\frac{1}{2}\right)^N$

(3) 一宏观态出现的概率与该宏观态对应的微观态数成正比；

$$P(n) = \Omega(n) \cdot \omega$$

$$P(0) = P(4) = \frac{1}{16} \quad P(1) = P(3) = \frac{4}{16}$$

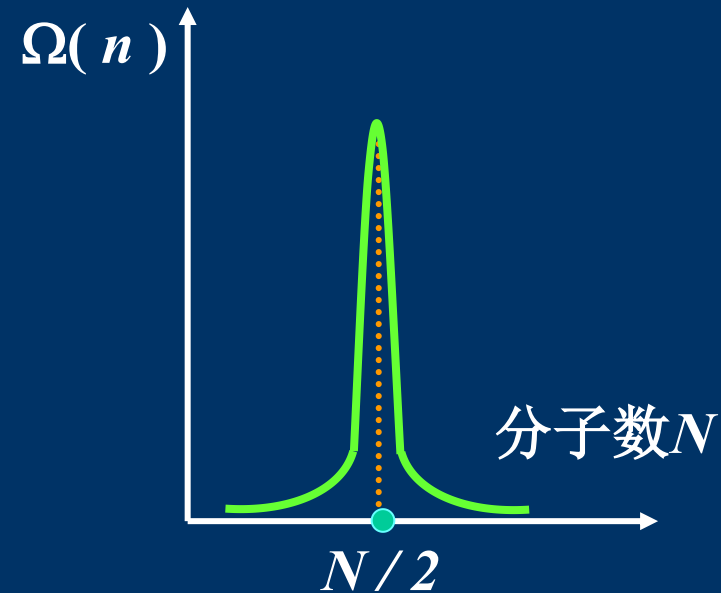


宏观态出现概率最大的分布为最可能分布。

3、几点结论:

- (1) 系统某一宏观态出现的概率与该宏观态对应的微观态数成正比。
- (2) 出现概率最大的宏观态为平衡态。其对应的微观态数目最大。其它概率的宏观态为非平衡态。
- (3) 随着粒子数 N 的增大, 平衡态的概率接近于 1。
- (4) 热力学系统的自发过程, 总是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。这就是热力学第二定律的统计意义。

粒子数很少的系统没有意义。

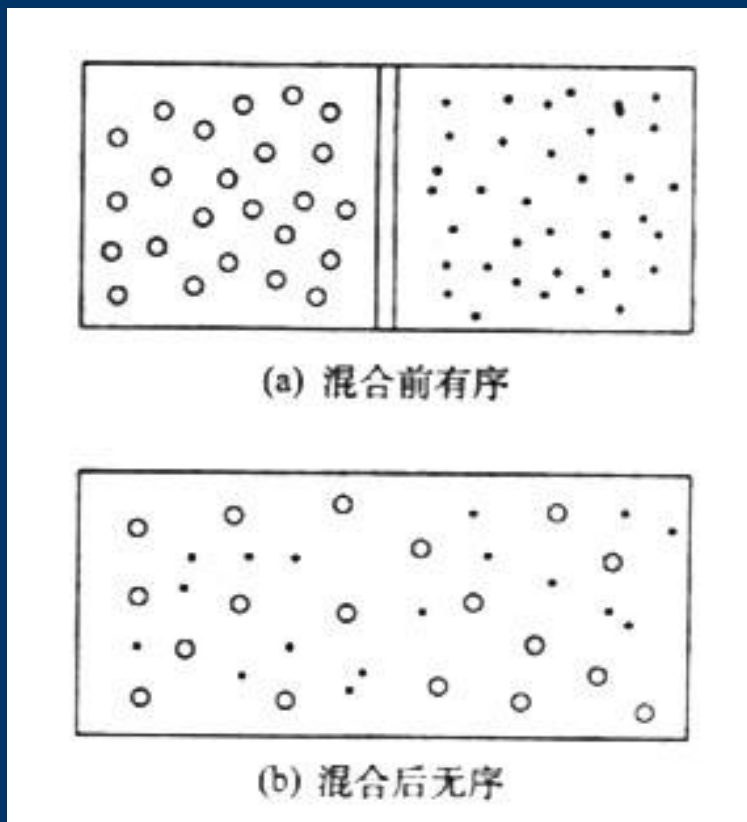
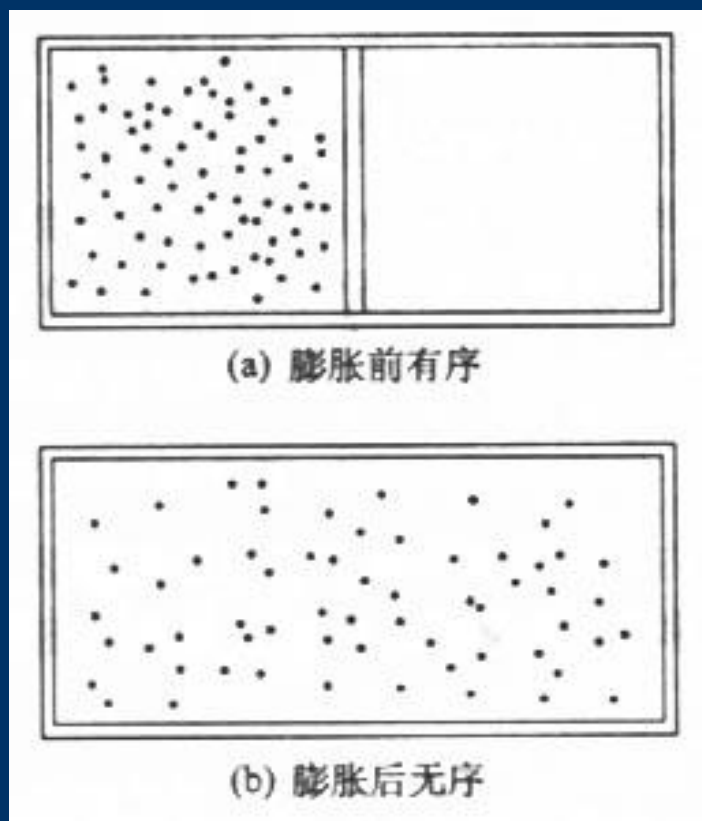


分子数目	微观状态		宏观状态		一种宏观状态对应的微观状态数 Ω	出现概率
	A	B	A	B		
$N=10^{23}$	2^N		n	$N-n$	$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$	$\Omega/2^N$

$$N \rightarrow \infty \quad \ln N! = N \ln N - N \quad \ln \Omega = N \ln N - N - 2 * \left[\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right] = N \ln 2$$

$$\Omega = 2^N \quad P_{N/2} = 1$$

热力学几率越大 $\longrightarrow$ 微观态数目越多 $\longrightarrow$ 系统愈混乱（平衡态）



热力学第二定律指出自然界与热现象相关的过程都是不可逆过程，从有序向无序演化说明了热力学过程的方向性。因此，

热力学第二定律可描述为系统从有序到无序的演化过程是不可逆的

二. 热力学第二定律的统计意义★

不可逆过程总是从概率小的宏观态向概率大的宏观态自动进行。

孤立系统中发生的一切过程，都是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。（自由膨胀、功热转换、热传导等）



为定量说明系统自发过程进行的方向性问题，引入一态函数——熵

1. 熵与微观态的关系——玻尔兹曼熵

熵是系统微观态数 Ω 的函数 $S = f(\Omega)$

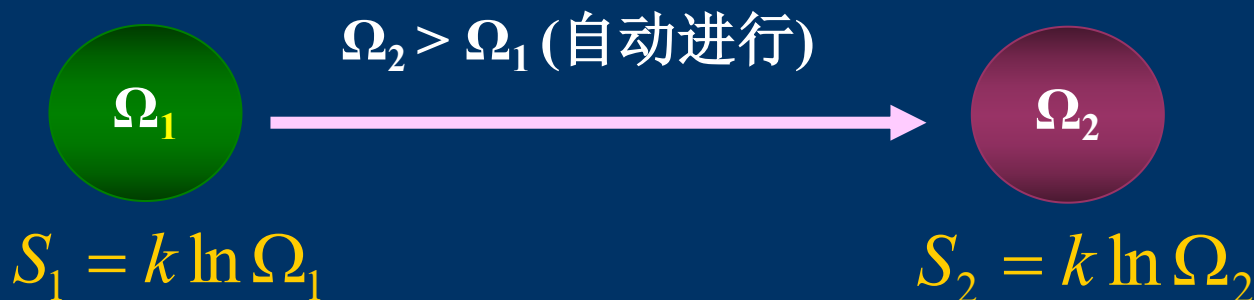
熵具有可加性，微观态具有相乘法则 $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \cdots \times \Omega_i \cdots \times \Omega_n$

为使 S 和 Ω 同时满足相加与相乘法则

$$S = k \ln \Omega \quad \text{——玻尔兹曼熵} \quad \text{单位: J/K}$$

意义：熵是系统的可能微观态的量度，是系统内分子无序性运动的一种量度。

对于孤立系统



从状态(1)变化到状态(2)的过程中，熵的增量为

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \geq 0 \quad (\text{等号仅适用于可逆过程})$$

孤立系统的熵不会减少。这一结论称为熵增加原理（熵增原理）

物理意义：熵增原理反映了熵函数的统计学意义，它将系统的宏观物理量 S 与微观物理量 Ω 联系起来，成为联系宏观与微观的重要桥梁之一。基于熵与热力学概率之间的关系，说明系统的熵值直接反映了它所处状态的均匀程度，系统的熵值越小，它所处的状态越是有序；系统的熵值越大，它所处的状态越无序，越均匀。

例1 试用熵增原理说明理想气体的绝热自由膨胀是不可逆过程。

解 设分子数为 N ，将体积分割为大小相等的小体积 ΔV

$$V_1 = n_1 \Delta V \quad V_2 = n_2 \Delta V$$

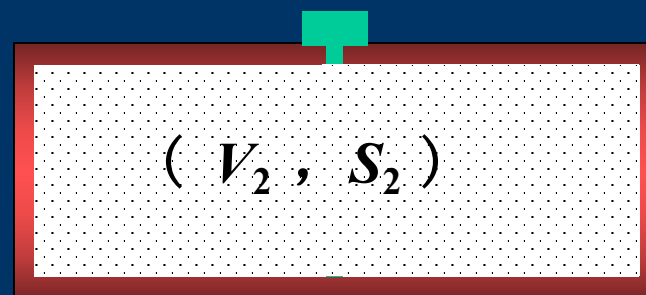
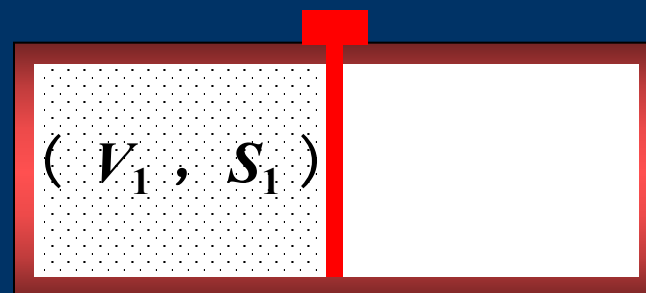
系统初、末态时的微观态数分别为

$$\Omega_1 = n_1^N \quad \Omega_2 = n_2^N$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = NK \ln \frac{n_2}{n_1}$$

$$\because \frac{n_2}{n_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad \therefore \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\because V_2 > V_1 \quad \therefore \Delta S > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{绝热自由膨胀过程是不可逆的}$$

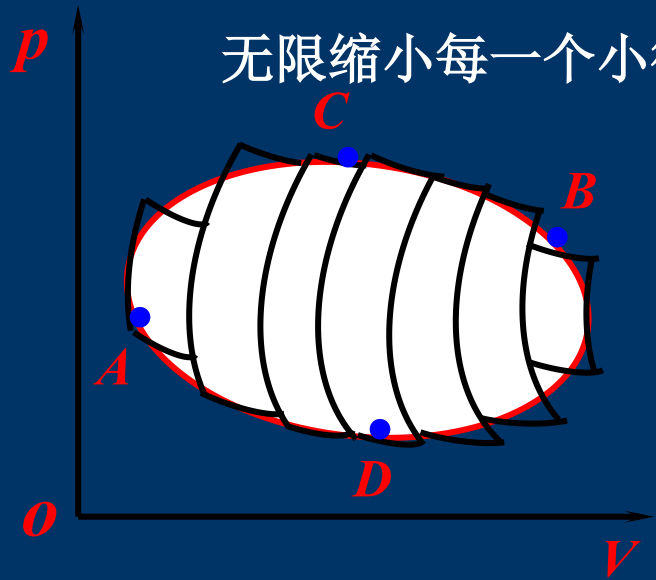


2. 克劳修斯熵 熵增加原理

可逆卡诺循环 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

对任意的可逆循环 $ACBDA \quad \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$

无限缩小每一个小循环 $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$



$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T} = 0$$

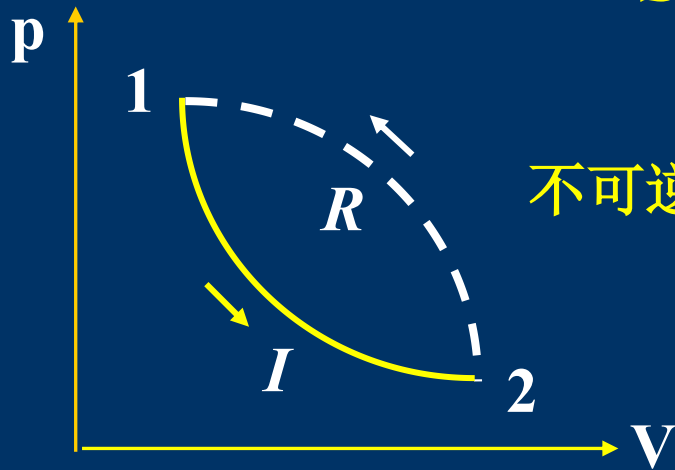
$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_R \quad \text{克劳修斯熵}$$

态函数 S 为系统状态的单值函数（熵）。系统处在 B 状态和 A 状态的熵差等于沿 A 态到 B 态之间任一可逆过程上式积分的值。

- 熵函数是系统状态的单值函数。
- 具有可加性 $S = \sum S_i$ —— 系统的熵等于各子系统熵的和。
- 熵与 $\int \frac{dQ}{T}$ 不同；一般过程： $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 只在可逆过程中，二者相等。

熵函数的增量

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$



不可逆热机： $\eta_I = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} > \frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0$$

不可逆绝热过程：

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_R > \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_I \quad \leftarrow \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_I + \int_2^1 \frac{dQ}{T} \Big|_R < 0$$

- 可逆绝热过程是等熵过程： $dS = dQ = 0$

3. 熵增加原理

系统经一绝热过程后，熵永不减少。如果过程是可逆的，则熵的数值不变；如果过程是不可逆的，则熵的数值增加。

若系统经绝热过程后熵不变，则此过程是可逆的；若熵增加，则此过程是不可逆的 —— 可判断绝热过程的性质

结论：热力学第二定律熵函数表述：

自然界中一切与热现象相联系的宏观过程，都是朝着孤立系统熵增加（ $dS > 0$ ）的方向进行。

4、熵变的计算方法

在给定的初态和终态之间，系统无论通过何种方式变化（经可逆过程或不可逆过程），熵的改变量一定相同。

当系统由初态 A 通过一可逆过程 R 到达终态 B 时，求熵变：

直接用公式：

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

当系统由初态 A 通过一不可逆过程到达终态 B 时，求熵变：

把熵作为状态参量的函数表达式推导出来，再将初终两态的参量值代入，算出熵变。也可设计一连接同样初终两态的任意一个可逆过程 R ，再用公式：

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

例2 分析理想气体从 (P_0, V_0, T_0) 到 (P, V, T) 过程的熵变

解：根据 $pV = \nu RT$ 和 $dE = \nu C_V dT$ ，有

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

$$dS = \frac{1}{T} (dE + p dV) = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$\longrightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

若温度范围不大，理想气体热容量 $C_{V,m}$ 看作常数，有

$$S - S_0 = \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

这是以 (T, V) 为独立变量的熵函数的表达式。

$$\text{同理可得： } S - S_0 = \nu C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$S - S_0 = \nu C_P \ln \frac{V}{V_0} + \nu C_V \ln \frac{P}{P_0}$$

例3 质量为 0.4kg 的铜块，温度为 10°C ，自 100m 高处落到温度为 10°C 的湖水中。

求： 铜块和湖水的总熵变化？

解 铜块在自由落体过程中将势能转变为动能 $\frac{1}{2}mv^2 = mgh$
动能变成热量传给湖水

$$Q = \frac{1}{2}mv^2 = mgh$$

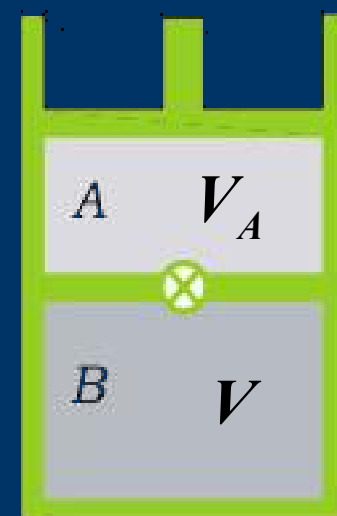
铜的状态参量 T 和 V 不变，熵的变化 $\Delta S_{\text{铜}} = 0$

湖水的熵变为

$$\Delta S_{\text{湖}} = \frac{Q}{T} = \frac{mgh}{T} = \frac{0.4 \times 9.8 \times 100}{273 + 10} = 1.38 \text{ J/K}$$

铜块和湖水的总熵变为 $\Delta S = \Delta S_{\text{铜}} + \Delta S_{\text{湖}} = 1.38 \text{ J/K}$

例4 有A、B两室，体积相同，外壁绝热，两室间有一导热隔板，板上有一阀门。开始时，阀门关闭。A装有1mol单原子理想气体，温度为 T_1 ，压力与上方自由放置的活塞相平衡；B为真空。现微开阀门，气体逐渐进入B，A活塞随之下降，最后达到一平衡态。（等压泄流）



求：气体在该过程中的熵变？

解 设初态时，A、B两室的体积均为 V ，A室有

$$pV = RT_1$$

末态时，温度为 T_2 ，活塞下降。A室体积为 V_A ，A+B室末态有

$$p(V_A + V) = RT_2$$

与外界无热量交换，由热力学第一定律可知

$$p(V - V_A) = C_V(T_2 - T_1) \quad \rightarrow \quad T_2 = \frac{7}{5} T_1$$

系统经历了一等压升温的可逆过程到达末态，则熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} R \ln \frac{7}{5} > 0$$

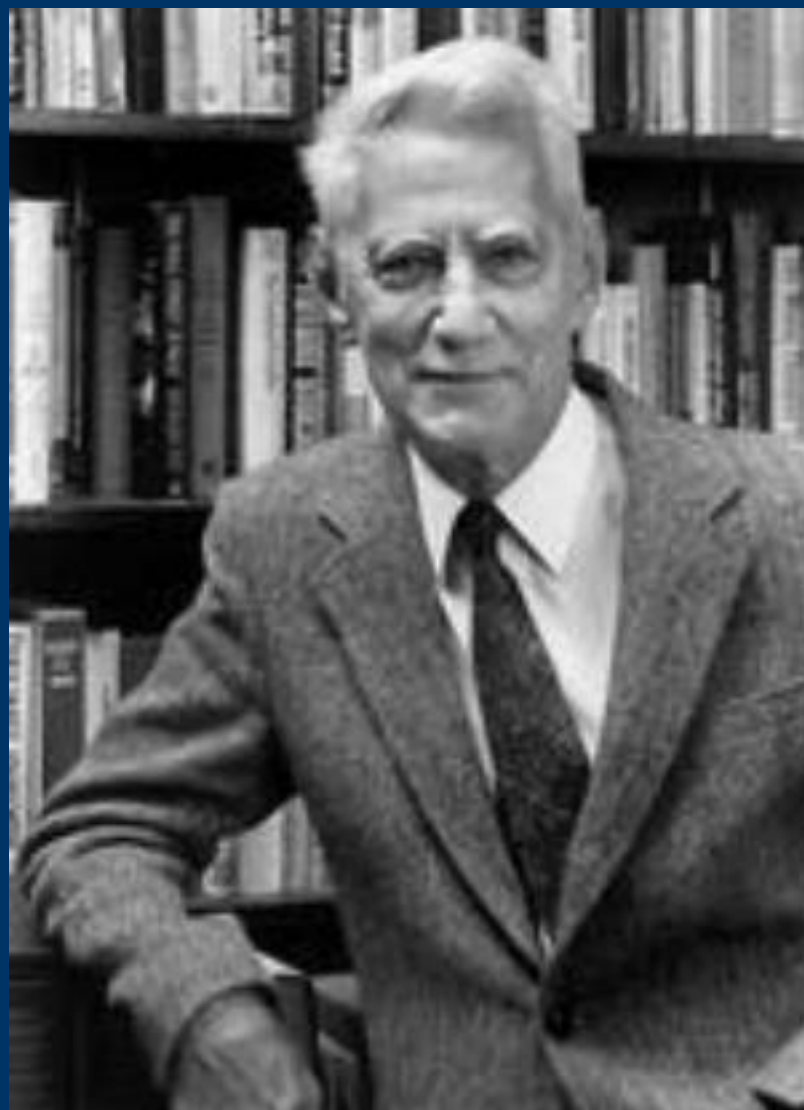
结论：熵增加原理是热力学第二定律的定量表述

(1) 不可逆过程的方向是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行的，也是由有规则（混乱程度小）的状态向无规则（混乱状态大）的状态进行的，通常把前一种状态称为有序状态，后一种状态称为无序状态 —— **熵是系统无序程度的量度。**

(2) 一个系统的状态越是有序，它可能给予的信息就越多，系统的状态越是无序，则可能给出的信息就越少。因此，熵的增加意味着系统信息的减少 —— **熵是一个系统失去信息（负熵）的量度。**

推广：信息熵的概念

信息论之父 *C. E. Shannon* 在 1948 年发表的论文“通信的数学理论（*A Mathematical Theory of Communication*）”中指出，任何信息都存在冗余，冗余大小与信息中每个符号（数字、字母或单词）的出现概率或者说不确定性有关。*Shannon* 借鉴了热力学的概念，把信息中排除了冗余后的平均信息量称为“信息熵”，并给出了计算信息熵的数学表达式。



信息熵简介

1. 信息：是对事物运动状态或存在方式的不确定的描述。

增加信息的效应等价于减少有关事物状态的不确定性。

2. 信息量：事物不确定性的量度。

事物完全确定，信息量为零；事物的可能状态或结果越多，不确定性越大，信息量也越大。

3. 信息熵（负熵）：平均信息量

熵是关于体系精确状态所缺乏的那些信息的量度。

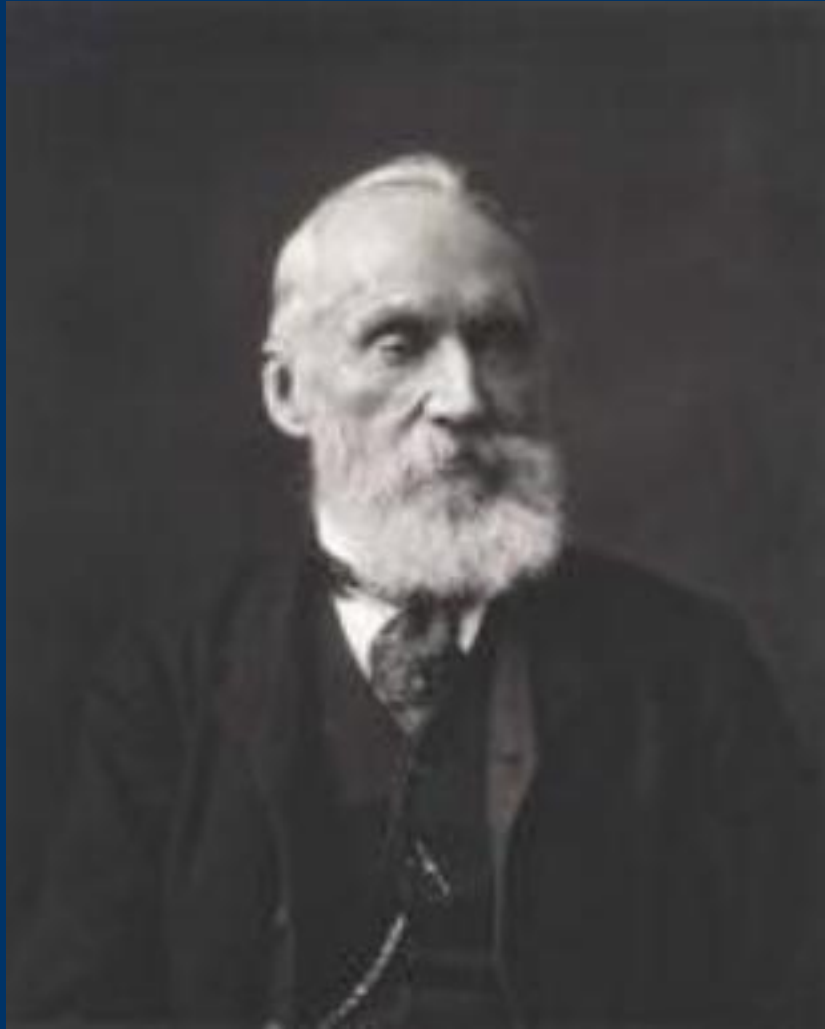
Shannon 将完全判断所需的信息量 I 又称之为信息熵 S_I ，信息熵是信息量的缺损。

$$I = \log_2 \frac{1}{p}$$

Shannon C.E.
信息量的定义

“熵是关于体系精确状态所缺乏的那些信息的量度”；

“系统总是朝着信息量减少的方向演化”。



开尔文 (Load Kelvin 1824~1907), 英国著名物理学家, 伦敦皇家学会会员, 法国科学院院士。由于他在科学和工程上的成就, 被封为开尔文勋爵。后来他的很多科学成就和发表的论文, 都是以他的名字提出和命名的。

在热力学方面, 他创立了热力学温度, 成为国际单位中测温的基本单位。他是热力学第二定律的奠基人之一。开尔文提出的热力学第二定律的说法, 被认为是热力学第二定律的标准说法。

开尔文的科学活动是多方面的，其主要贡献包括：①**电磁学**:开尔文在静电和静磁学理论、交流电特别是莱顿瓶的放电振荡性、静电绝对测量和电磁测量，大气电学等方面，都作出了重要贡献。电像法是开尔文发明的解决静电学问题的有效方法。③**海底电缆**:1855年他研究得出信号传递速度减慢与电缆长度平方成正比的规律。1851年他装设了英国与法国相隔海峡中的第一条海底电缆。1856~1858年他又负责装设了横过大西洋的海底电缆，这是他最主要的工作。④**电工仪器**:开尔文为了装设海底电缆，用很大力量研制电工仪器，例如他发明了镜式电流计，虹吸记录器。建立电磁量的精确单位标准和设计各种精密测量仪器，如绝对静电计、开尔文电桥、圈转电流计等。1861年根据他的建议英国设立了电学标准委员会，为电学单位标准奠定了基础。⑤**波动和涡流、以太学说**:开尔文在波动和涡流理论方面多有贡献。他热心于以太理论的研究，以失败告终，后来他意识到以太不过是人的主观想象。另外他对地球年龄也研究过并从地面散热的快慢估算出地球年龄不超过1亿年。1896年发现了放射性物质，出现了新热源，才修正了他的估计。开尔文在物理学的各个方面都有建树，而且多被应用于实际。

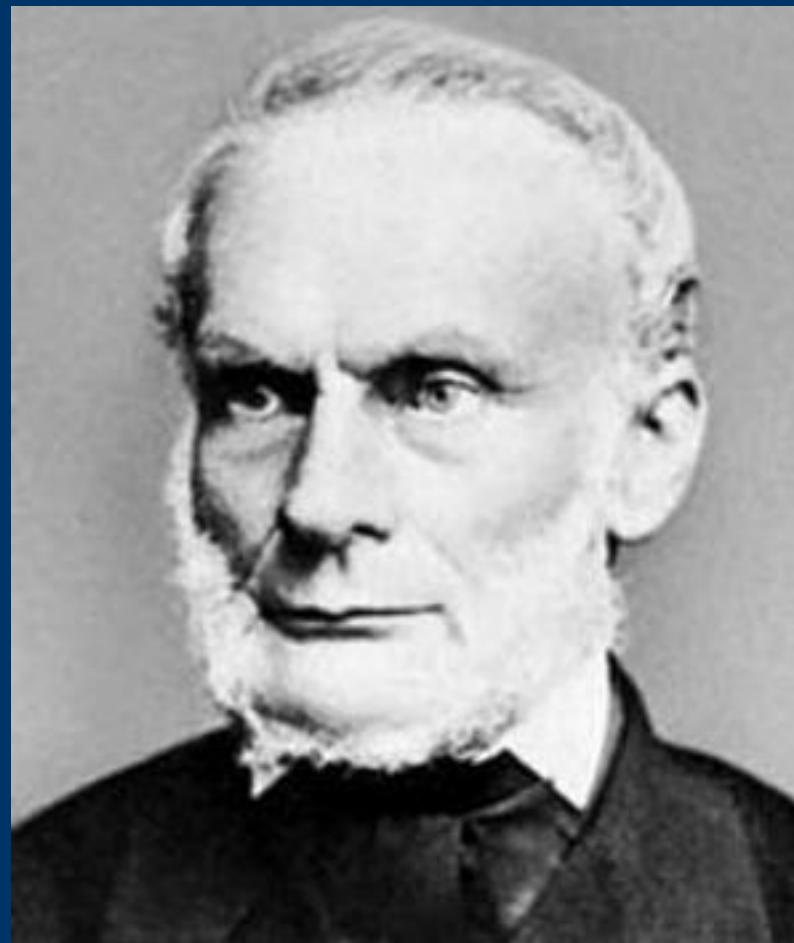
路德维希·玻尔兹曼 (Ludwig Edward Boltzmann)，奥地利物理学家。他发展了麦克斯韦分子运动类学说，把物理系统的熵和概率联系起来，阐明了热力学第二定律的统计性质，引出能量均分理论（麦克斯韦-玻尔兹曼定律）。他首先指出，一切自发过程，总是从概率小的状态向概率大的状态变化，从有序向无序变化。1877年，玻尔兹曼提出，用“熵”来量度一个系统中分子的无序程度，并给出熵 S 与无序度 Ω （即某一个客观状态对应微观态数目，或者说是宏观态出现的概率）之间的关系。



$$S = k \ln \Omega$$

鲁道夫·克劳修斯（Rudolf Clausius, 1822~1888），德国物理学家。热力学的奠基人之一。他提出了热力学第二定律的克氏表述，并用熵把热力学第二定律归结为熵定理（即孤立系统的熵永不减小）。他还从热力学理论推导出克拉珀龙——克劳修斯方程。

他在气体分子运动论上的贡献是引进气体分子的自由程的概念来研究气体分子间的碰撞、其能量、动量和质量以及迁移及分子的几何尺寸与数密度等。



近年来对热力学第二定律的质疑（供同学们思考）

热力学第二定律是建立在对实验结果的观测和总结的基础上的定律。虽然在过去的一百多年间未发现与第二定律相悖的实验现象，但始终无法从理论上严谨地证明第二定律的正确性。

自1993年以来，Denis J. Evans 等学者在理论上对热力学第二定律产生了质疑，从统计热力学的角度发表了一些关于“**熵的涨落**”的理论，反映第二定律表述的热力学过程的方向性不全面。而后，G. M. Wang 等人于2002年在 *Physical Review Letters* 上发表了题为《小系统短时间内有悖热力学第二定律的实验证明》。从实验观测的角度证明了在一定条件下，**孤立系统的自发熵减过程**是有可能发生的。虽然这些新的发现不至于影响到现存热力学的应用，但必然将对未来热力学的研究产生一定的影响。因此，关于热力学的研究仍在继续。