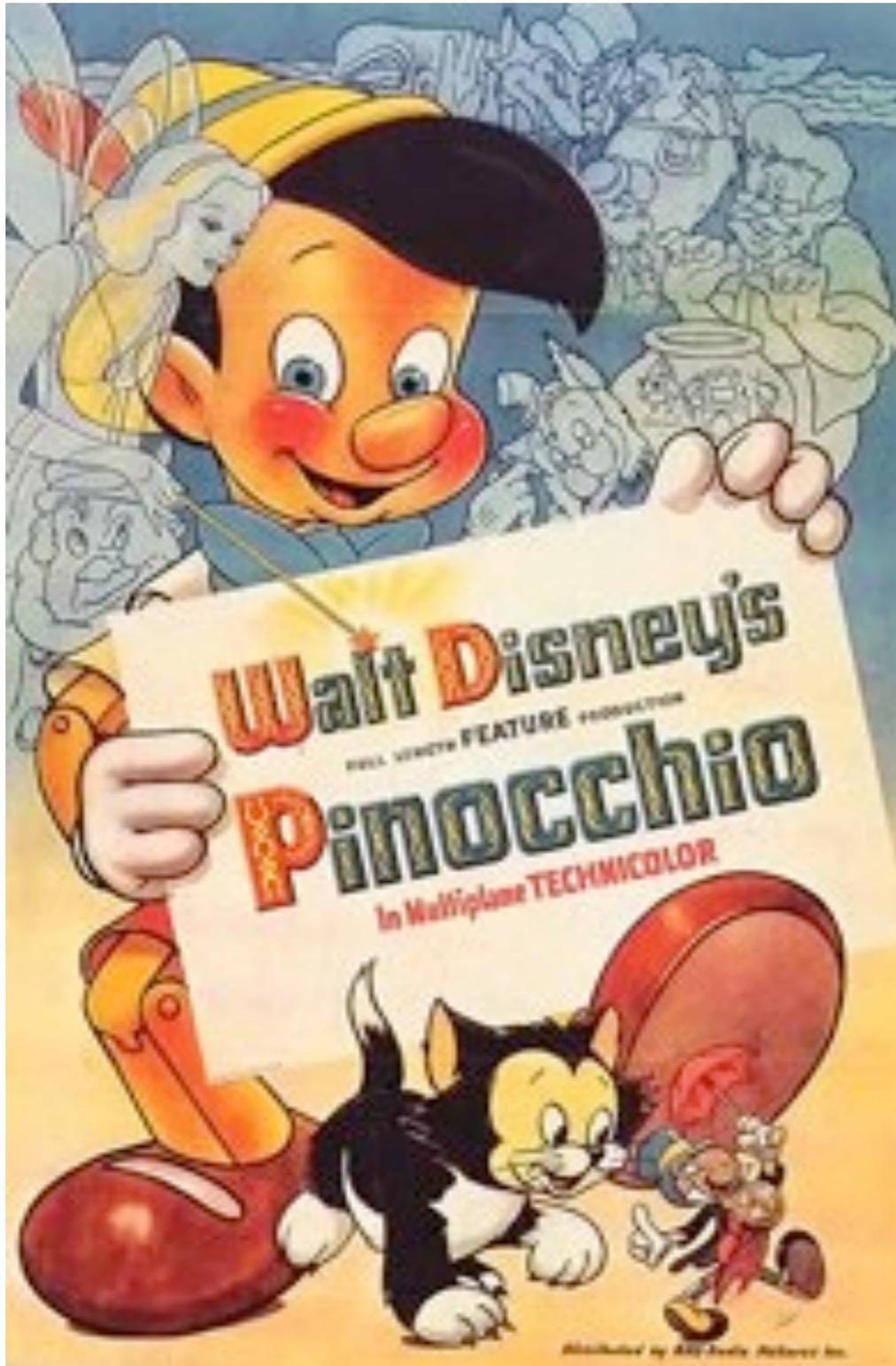


# 第五章

## 热力学第二、三定律

---

## Pinocchio 木偶奇遇记 (1940)



## When You Wish Upon A Star

by: Louis Armstrong

When you wish upon a star  
Makes no diff'rence who you are  
Anything your heart desires will come to you

If your heart is in your dream  
No request is too extreme  
When you wish upon a star  
As dreamers do

...

Like a bolt out of the blue  
Fate steps in and sees you through  
When you wish upon a star  
Your dreams come true

[http://v.youku.com/v\\_show/id\\_XMzk5NDQ0MDQw.html](http://v.youku.com/v_show/id_XMzk5NDQ0MDQw.html)

[http://v.youku.com/v\\_show/id\\_XMzk5NDQ0NDY4.html](http://v.youku.com/v_show/id_XMzk5NDQ0NDY4.html)

# 自然现象的不可逆性

## 可逆过程和不可逆过程：

一个系统由某一状态出发，经过某一过程到达另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为**可逆过程**。反之，则原来的过程称为**不可逆过程**。

## 典型不可逆过程：

摩擦

扩散

热传导

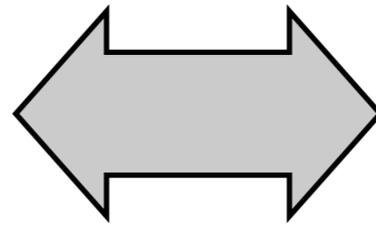
化学反应

扩散过程

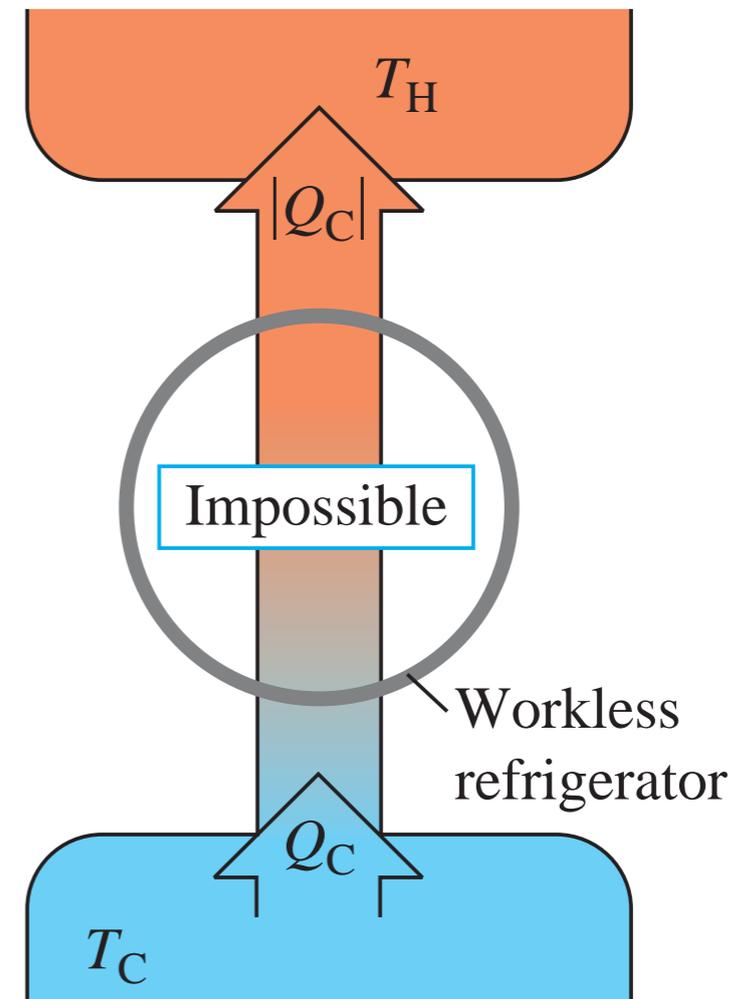
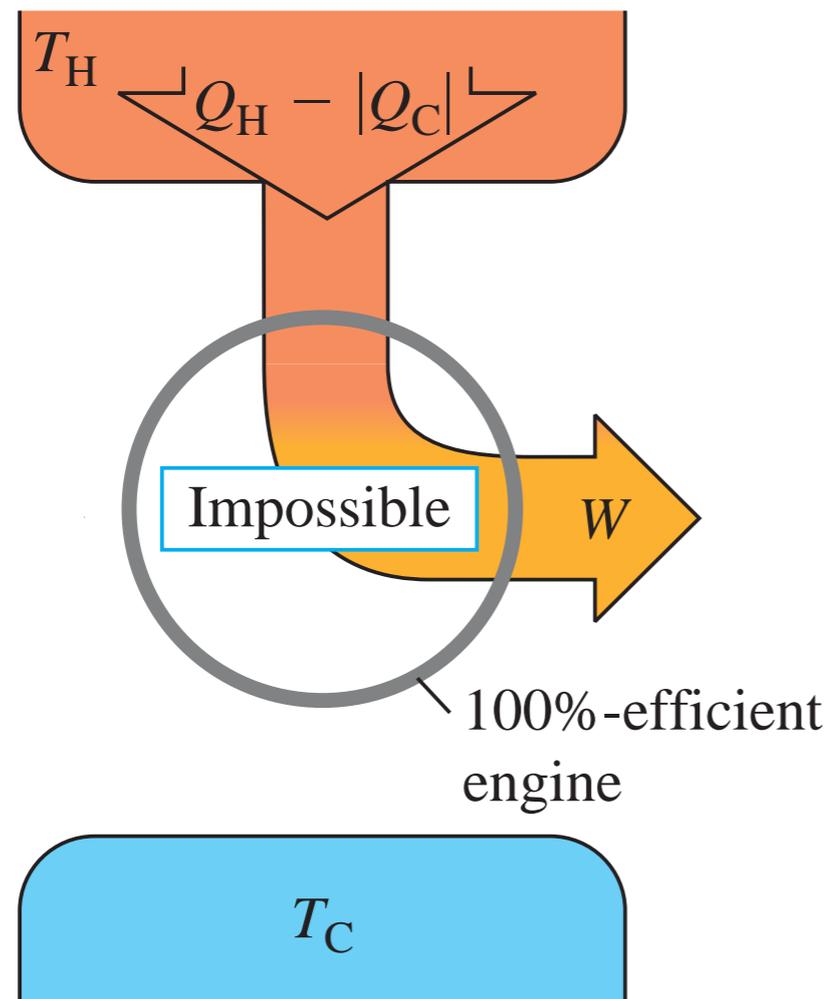


# 热力学第二定律

- 开尔文表述 (1851) :  
不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

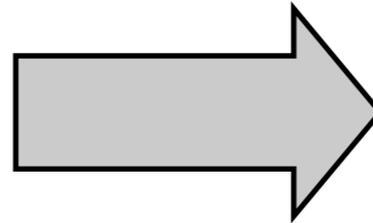


- 克劳修斯表述 (1850) :  
不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。

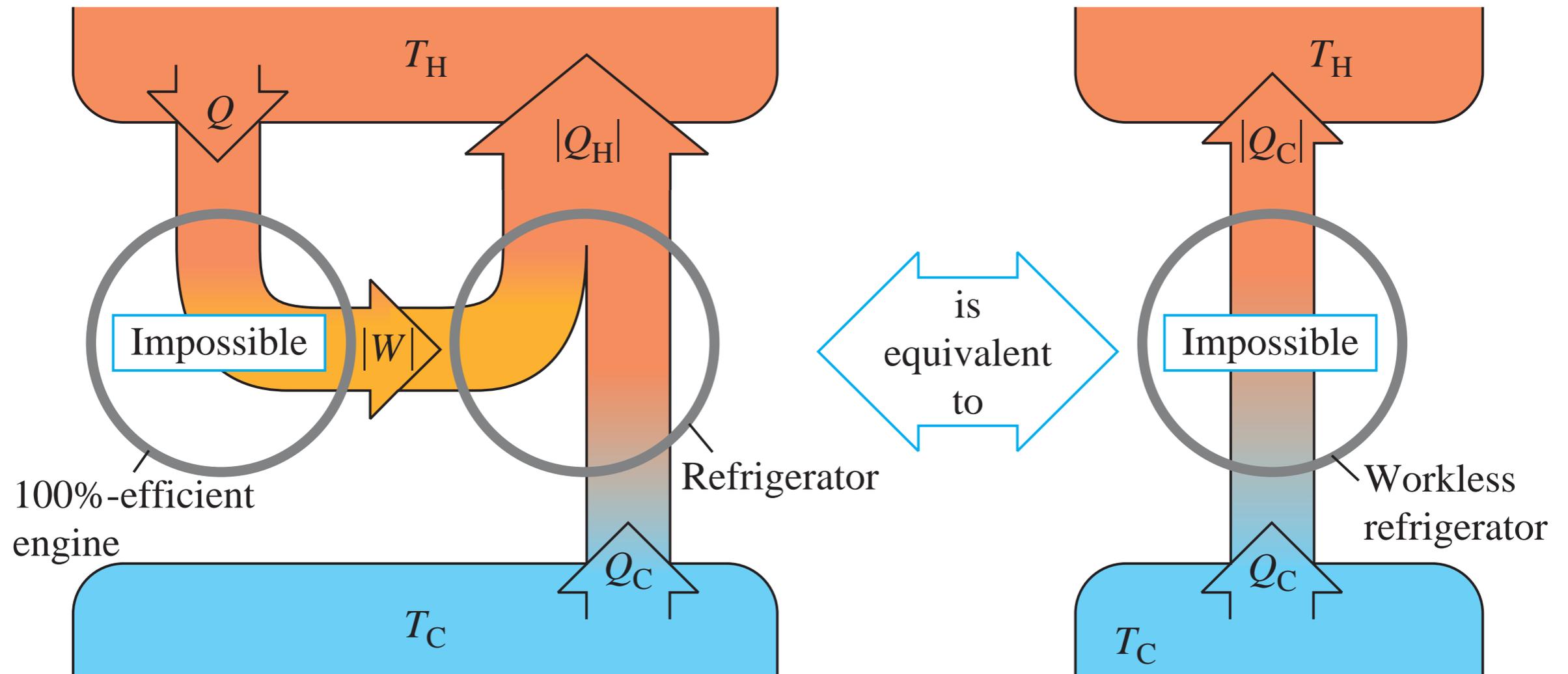


# 热力学第二定律

- 开尔文表述 (1851) :  
不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

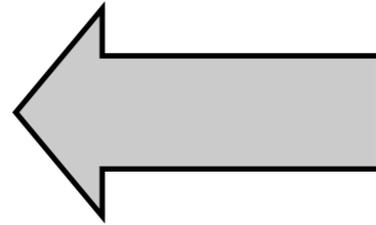


- 克劳修斯表述 (1850) :  
不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。

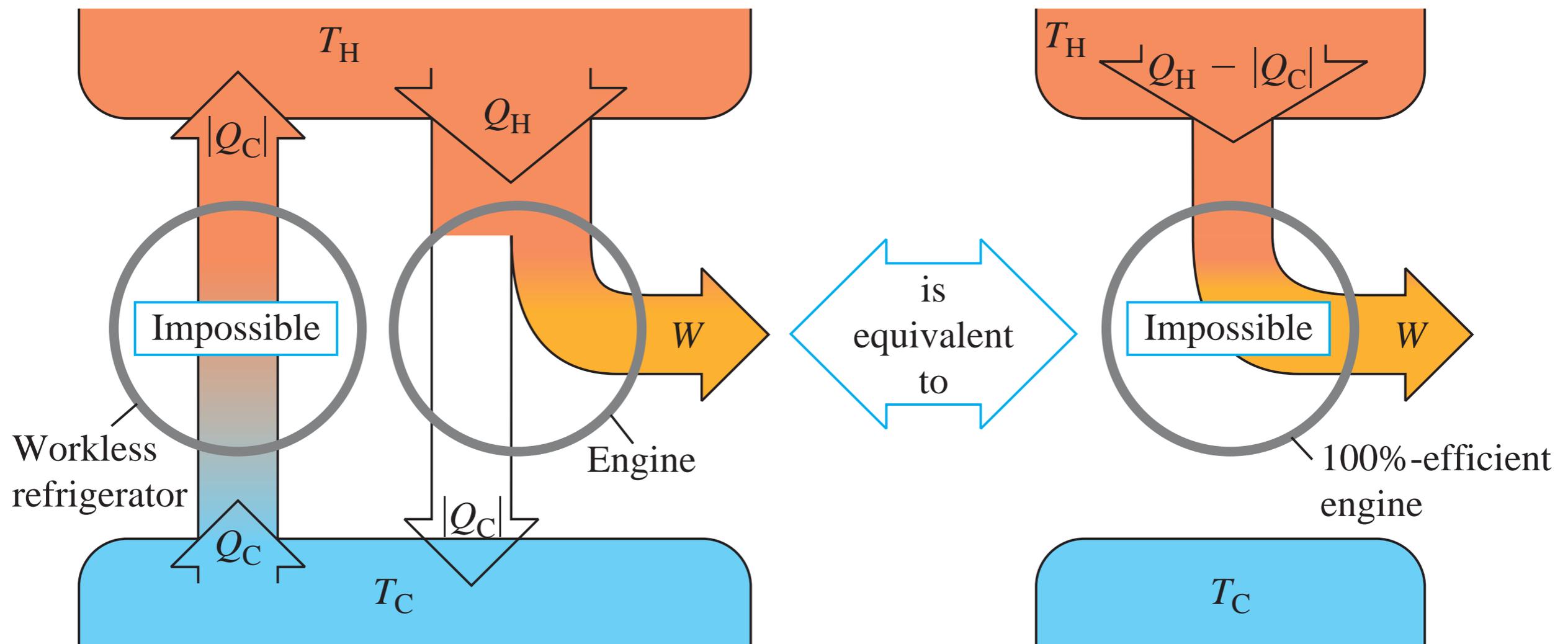


# 热力学第二定律

- 开尔文表述 (1851) :  
不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用的功而不产生其他影响。



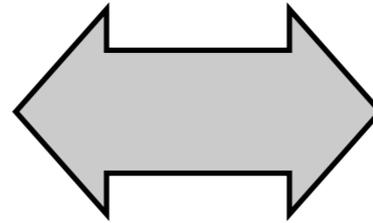
- 克劳修斯表述 (1850) :  
不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。



# 热力学第二定律

---

- 开尔文表述（1851）：  
不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其他影响。



- 克劳修斯表述（1850）：  
不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。

热力学第一定律：能量守恒

违反能量守恒的永动机（第一类永动机）不存在。

热力学第二定律：

把热完全转化为功的永动机（第二类永动机，满足能量守恒）不存在。

# 卡诺定理

---

- 1) 工作与相同温度的高温热源 ( $T_1$ ) 和相同温度的低温热源 ( $T_2$ ) 之间的一切**可逆热机**的效率相等, 与工作物质无关。
- 2) 工作与相同温度的高温热源 ( $T_1$ ) 和相同温度的低温热源 ( $T_2$ ) 之间的一切**不可逆热机**, 其效率**不可能大于**可逆热机的效率。

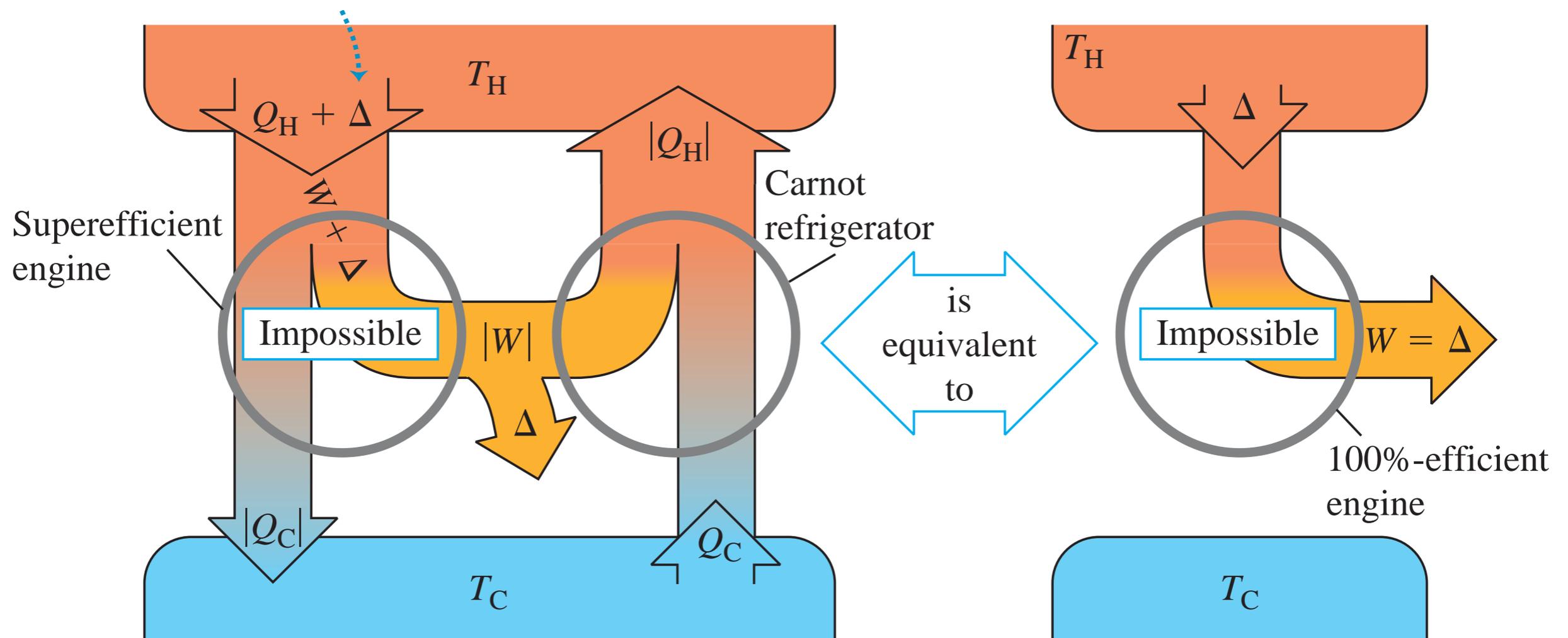
$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可逆循环： $=$

不可逆循环： $<$

# 卡诺定理

- 1) 工作与相同温度的高温热源 ( $T_1$ ) 和相同温度的低温热源 ( $T_2$ ) 之间的一切**可逆热机**的效率相等, 与工作物质无关。
- 2) 工作与相同温度的高温热源 ( $T_1$ ) 和相同温度的低温热源 ( $T_2$ ) 之间的一切**不可逆热机**, 其效率**不可能大于**可逆热机的效率。



# 卡诺循环

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0$$

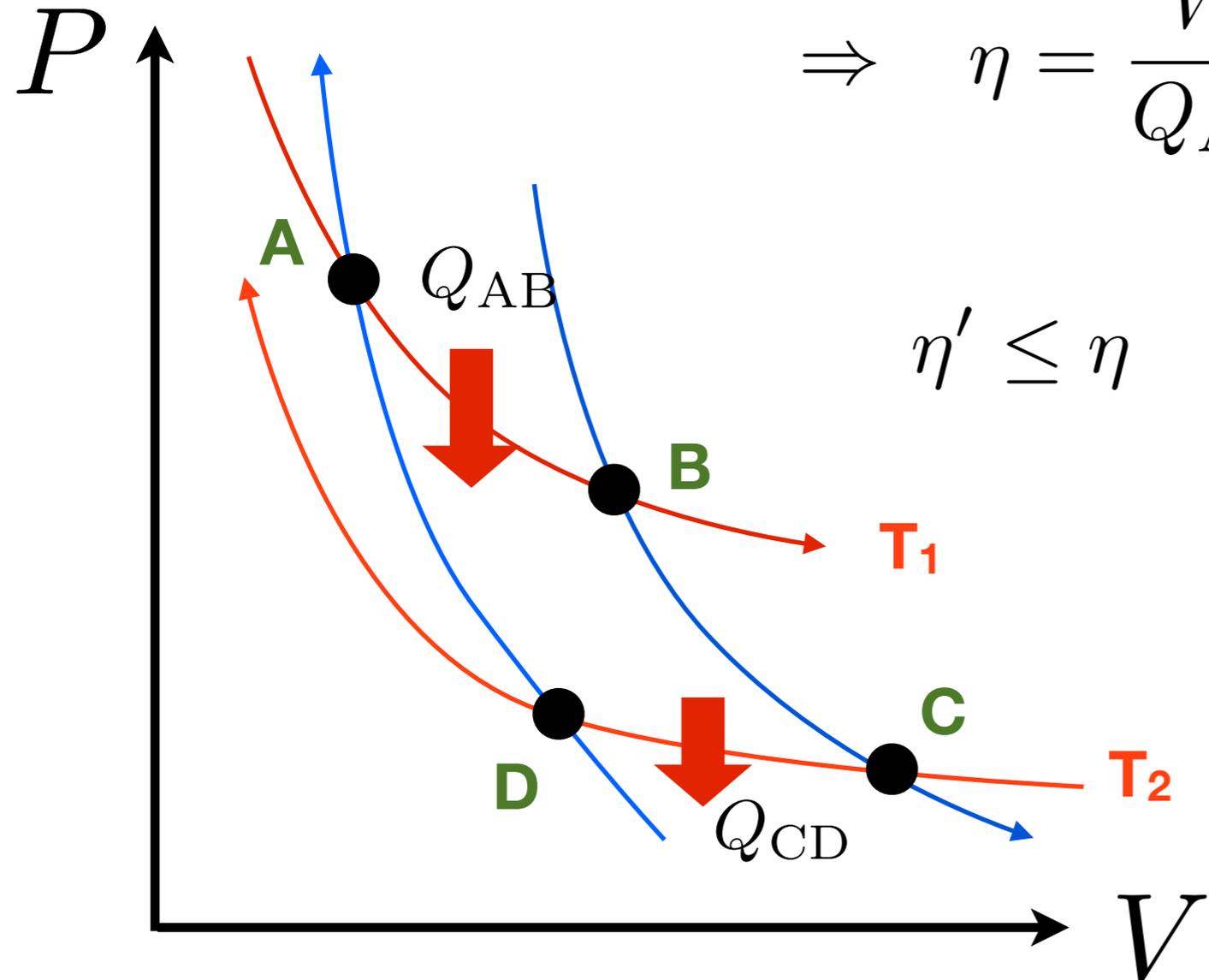
$$\Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta' \leq \eta \Rightarrow 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} \leq 0$$

可逆循环：=

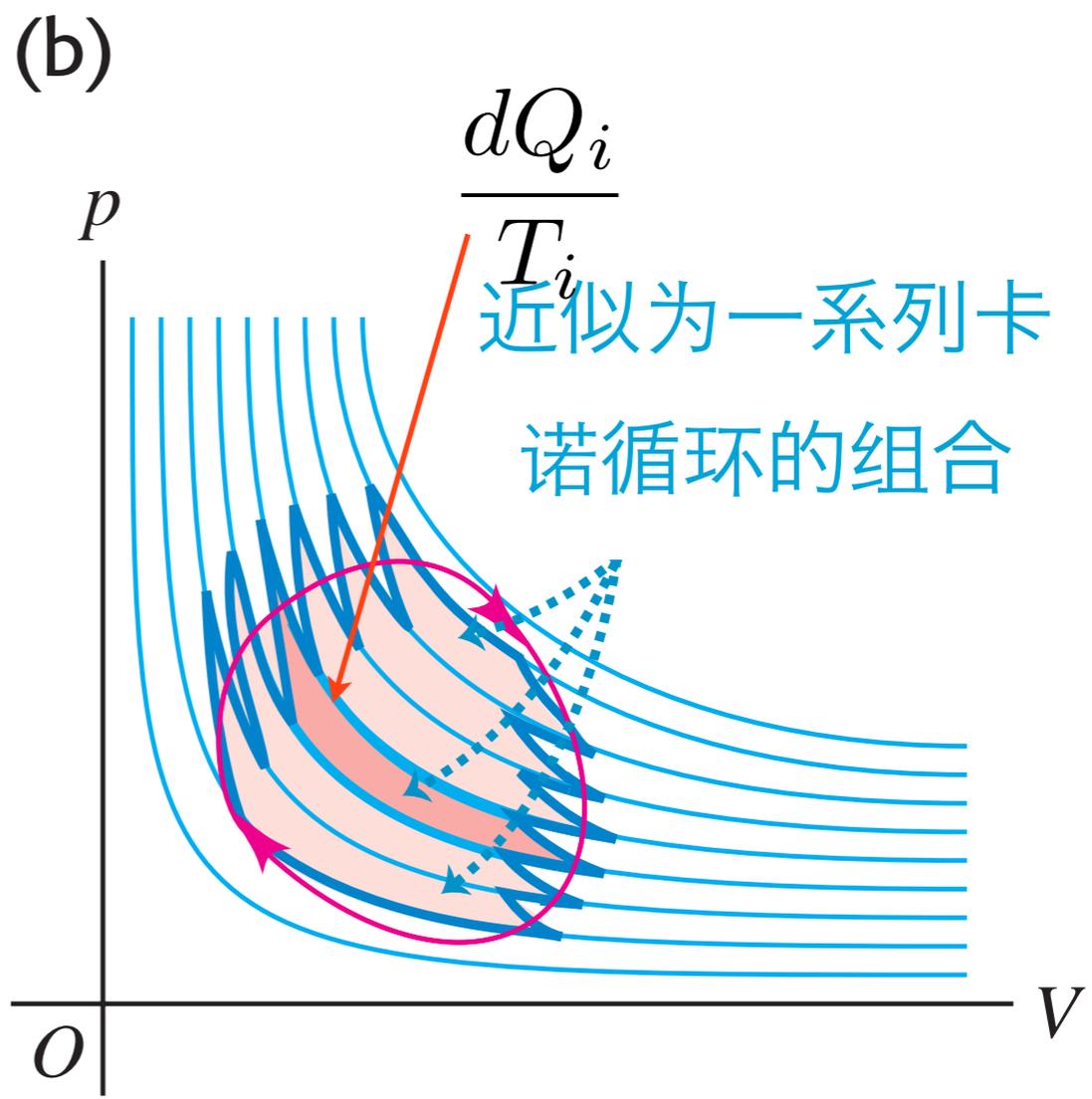
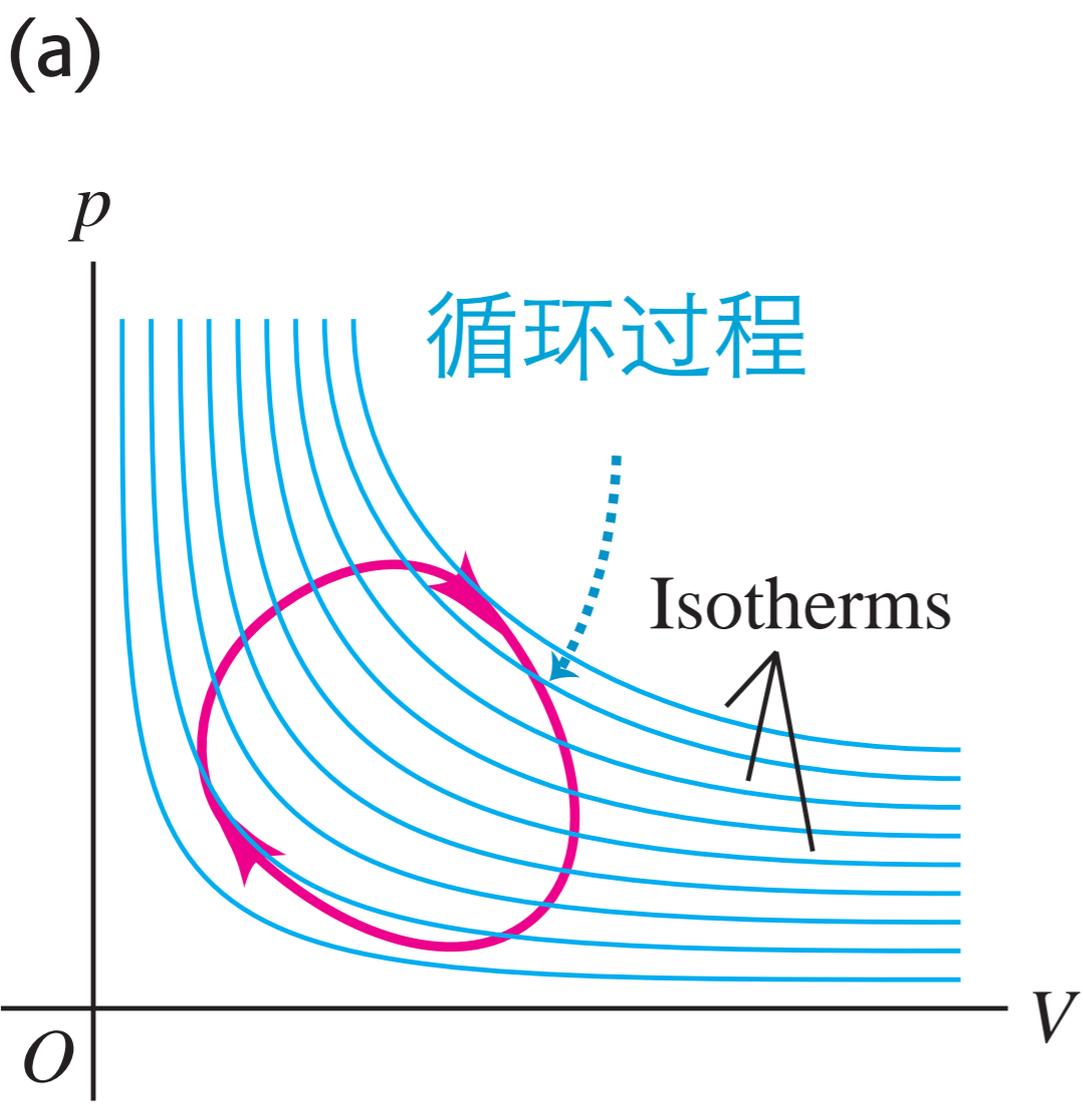
不可逆循环：<



# 任意循环

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

可逆循环：=  
 不可逆循环：<

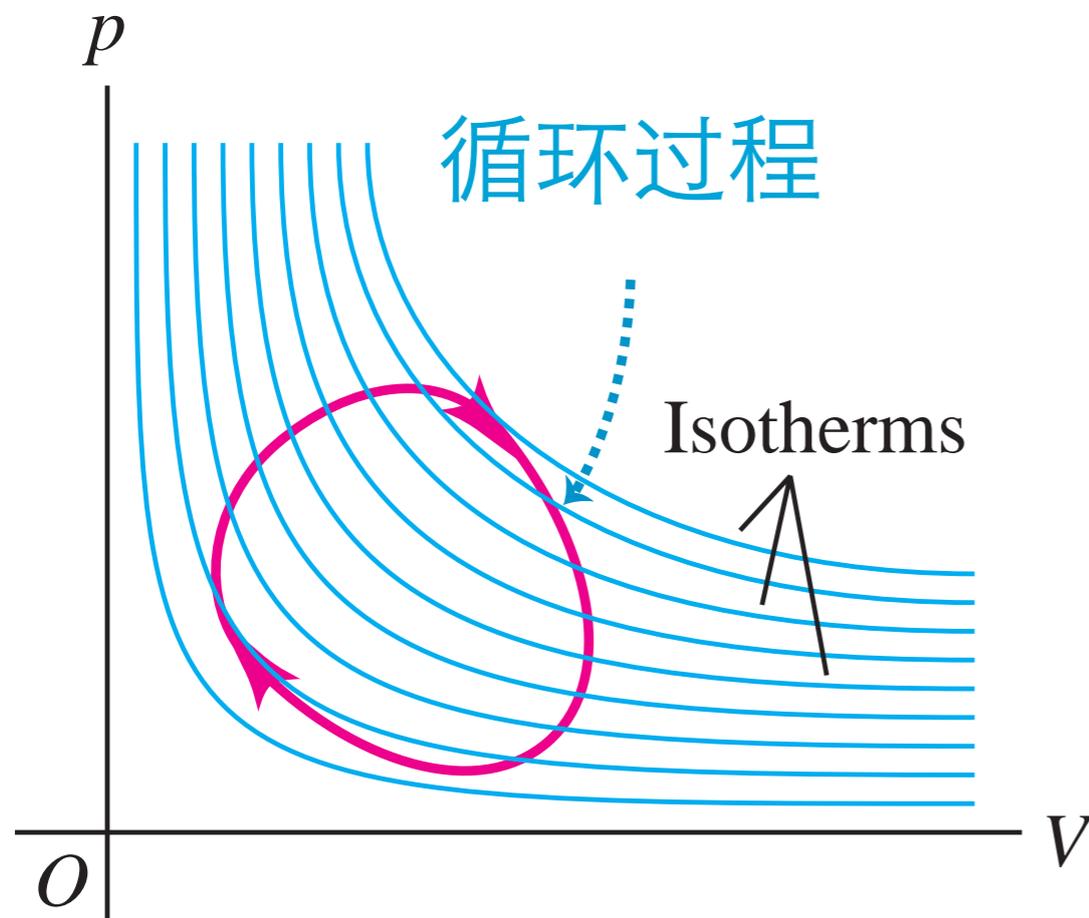


# 克劳修斯不等式

克劳修斯不等式：
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

可逆循环： $=$

不可逆循环： $<$



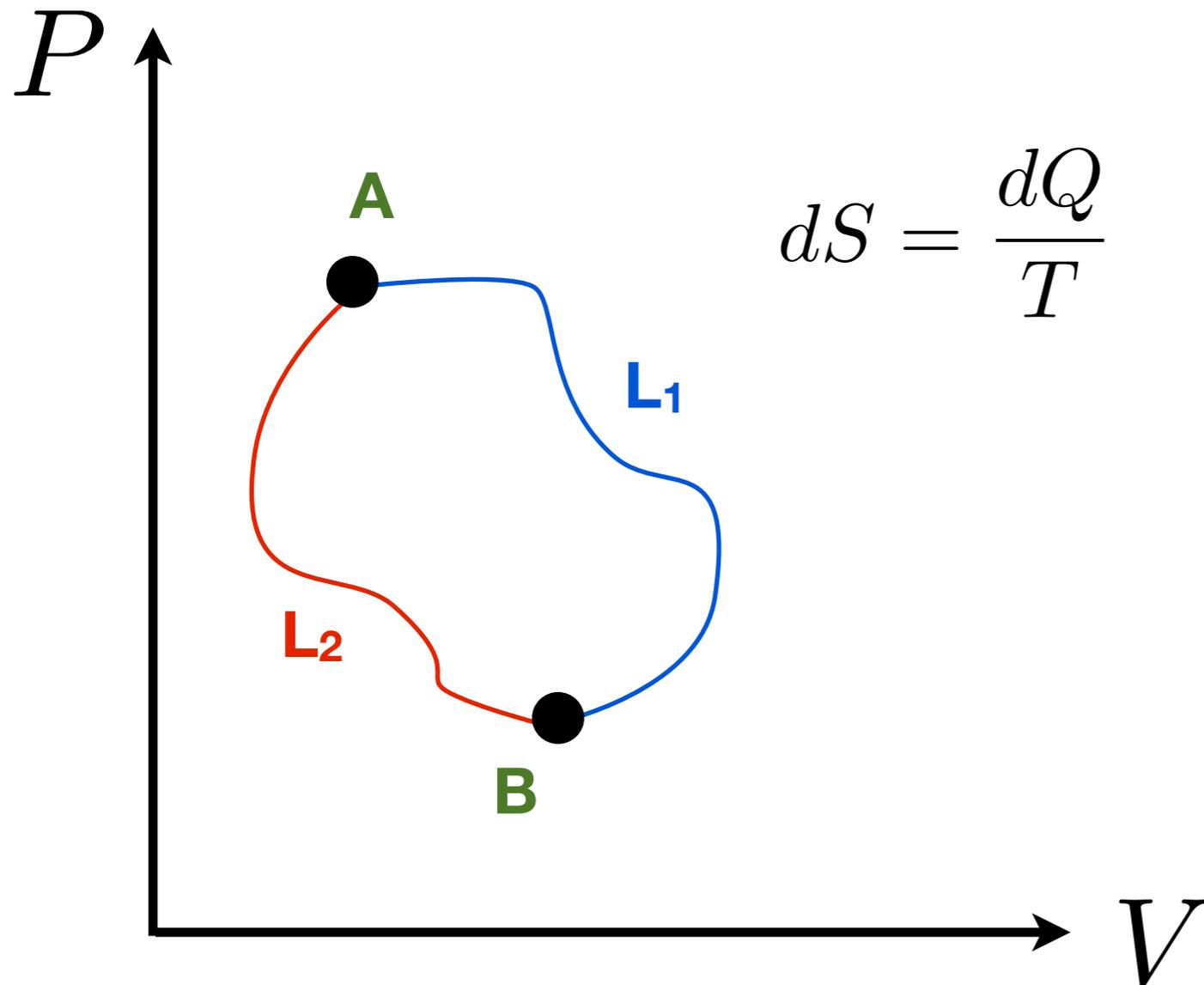
可逆正循环：
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

负循环：
$$\oint \frac{-dQ}{T} \leq 0$$

可逆循环：
$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

# 态函数：熵

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{A, L_1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A, L_2}^B \frac{dQ}{T}$$



$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad S_B = S_A + \int_A^B dS$$

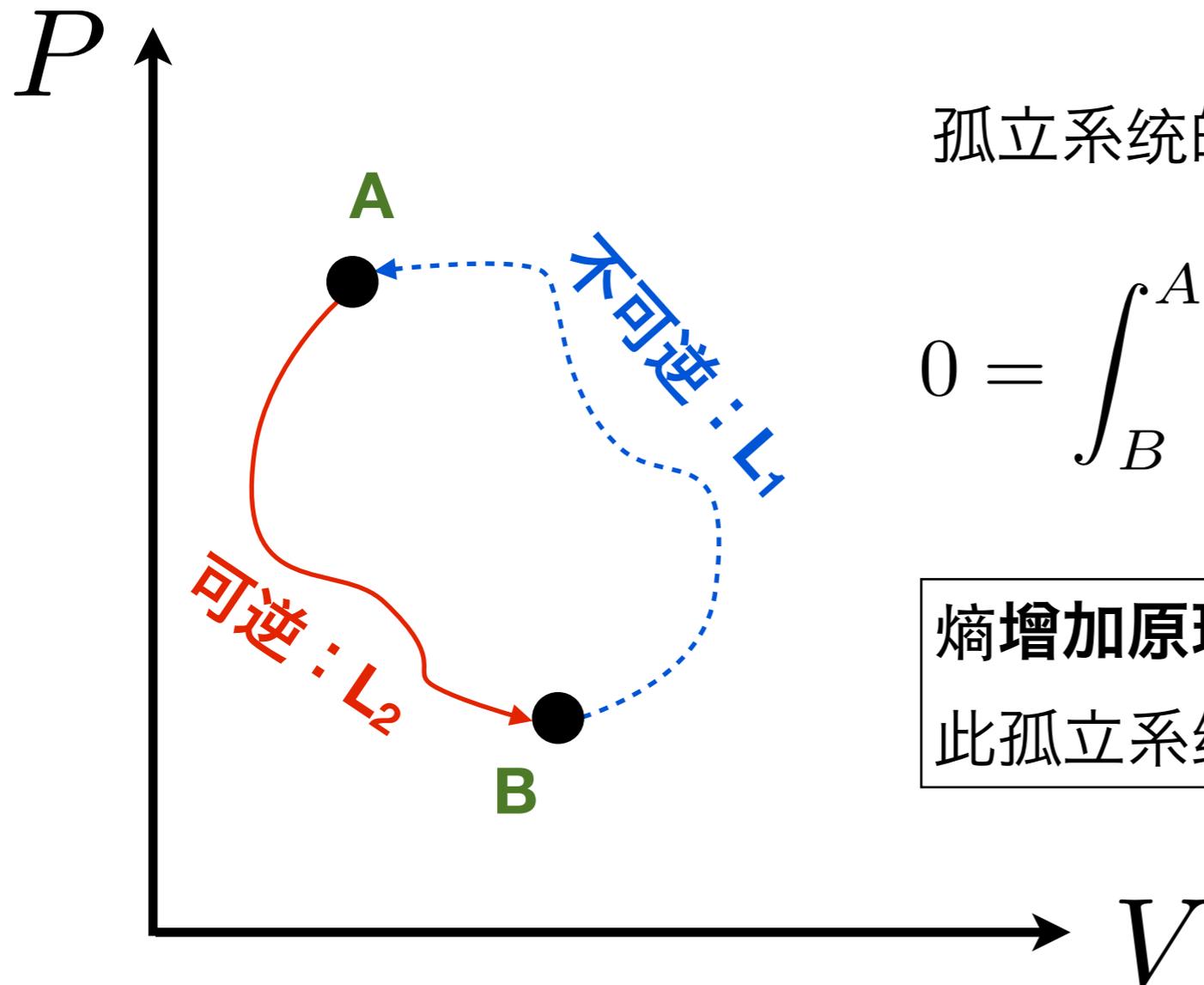
$$\Rightarrow \quad S_B = S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

S 熵是态函数

描述的是系统的无序度

# 熵增加原理

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq \Delta S_{AB} = S_A - S_B$$



孤立系统的绝热过程  $B \rightarrow A$ :  $dQ = 0$

$$0 = \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq S_A - S_B = \Delta S_{AB}$$

**熵增加原理**：孤立系统总是绝热的，因此孤立系统的熵永不减少。

# 可逆多方过程的熵变

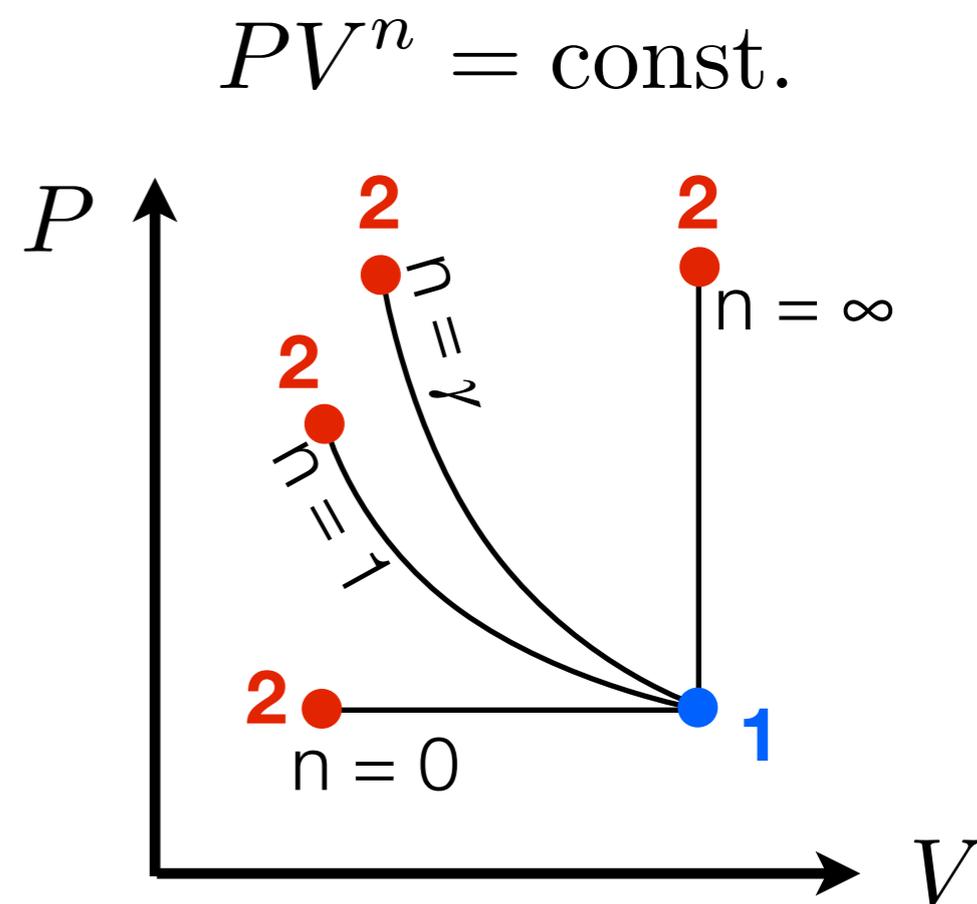
1) 绝热过程 :  $n = \gamma$       $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0$

2) 等温过程 :  $n = 1$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_T}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} = \nu N_A k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

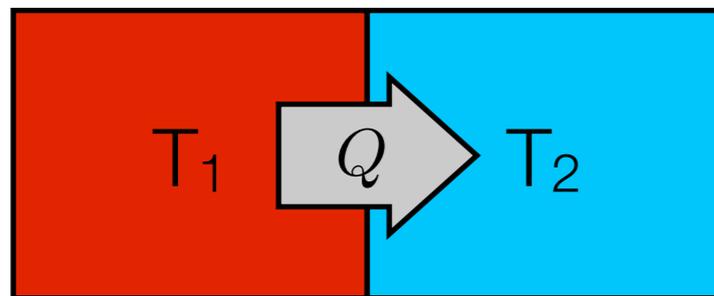
3) 等压过程 :  $n = 0$       $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_p}{T} = \int_1^2 \frac{\nu C_p dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

4) 等容过程 :  $n = \infty$       $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_V}{T} = \int_1^2 \frac{\nu C_V dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$



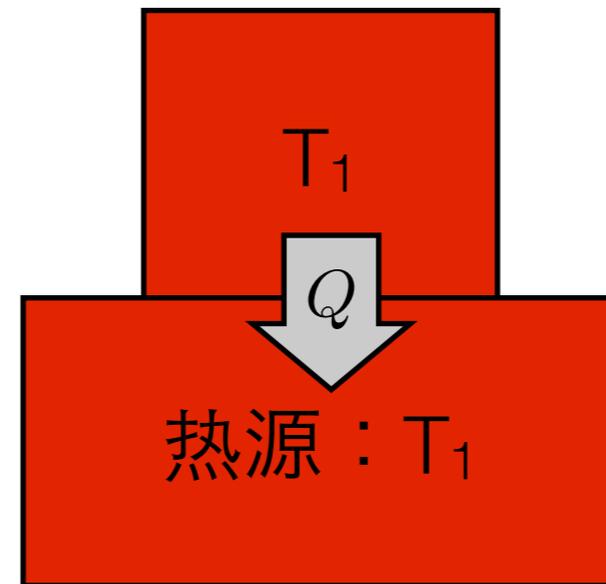
# 热传导过程的熵变

不可逆过程



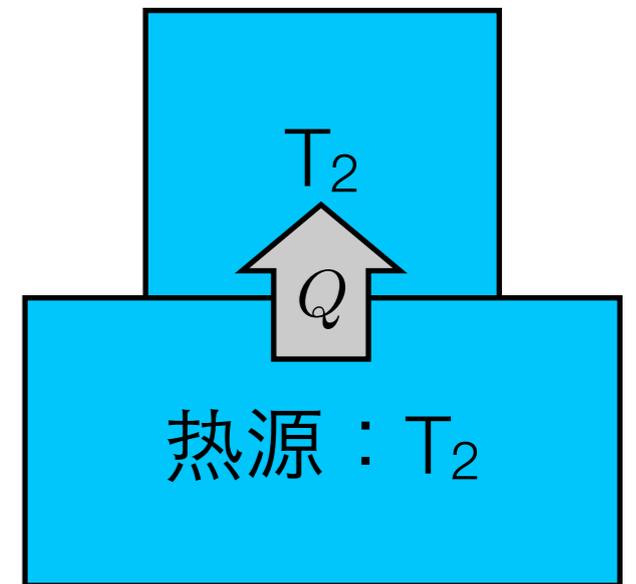
$$T_1 > T_2$$

可逆过程



热源： $T_1$

等温（压缩）过程

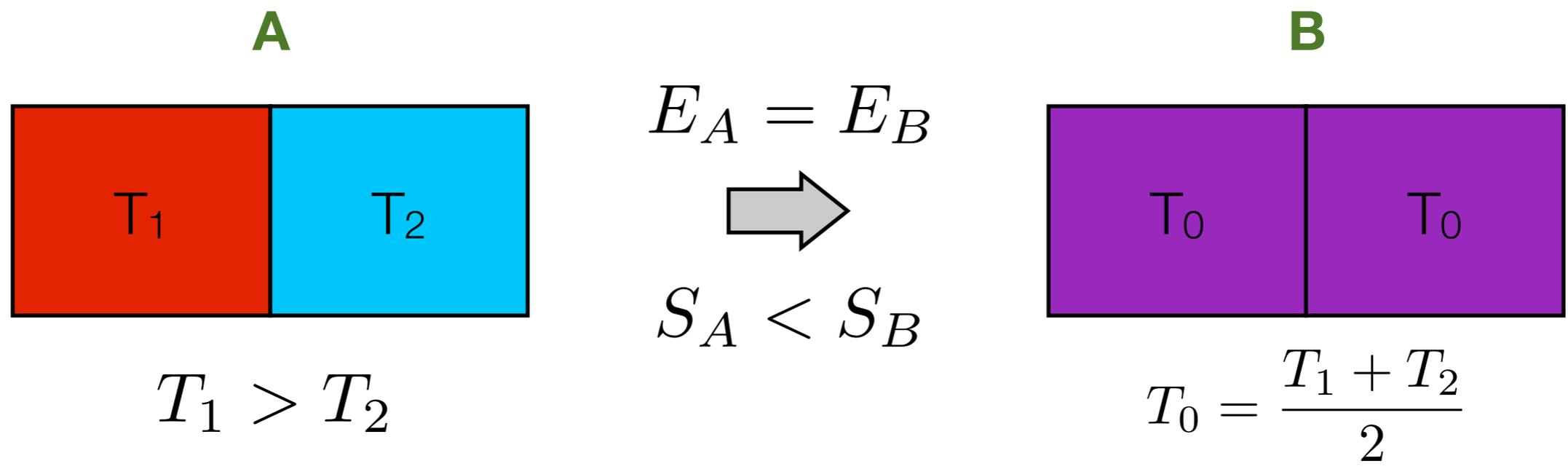


热源： $T_2$

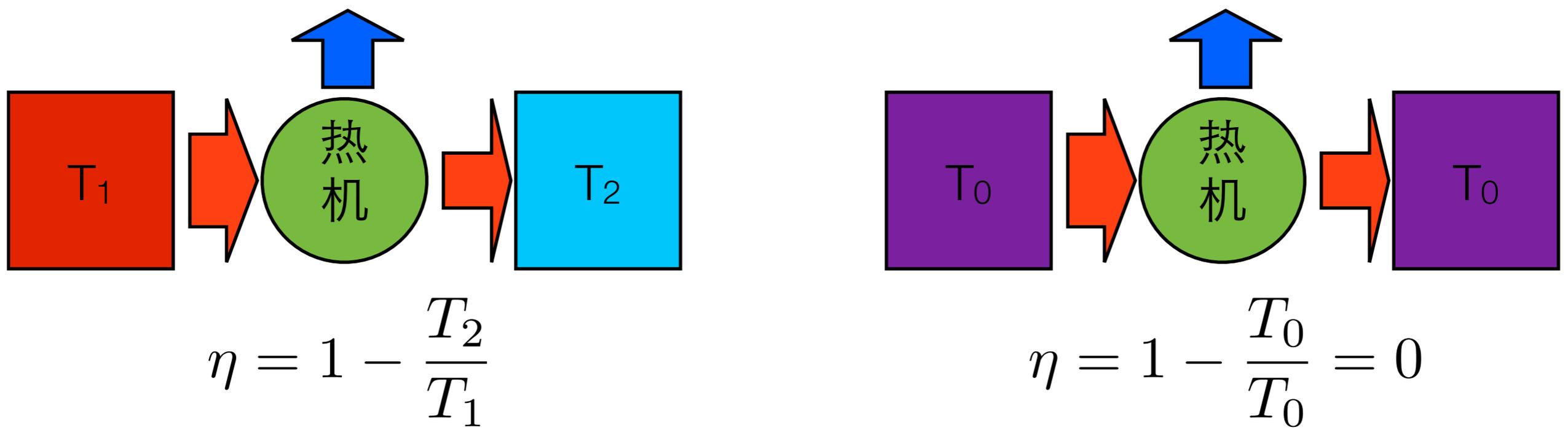
等温（膨胀）过程

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \frac{-Q}{T_1} \\ \Delta S_2 &= \frac{Q}{T_2} \end{aligned} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

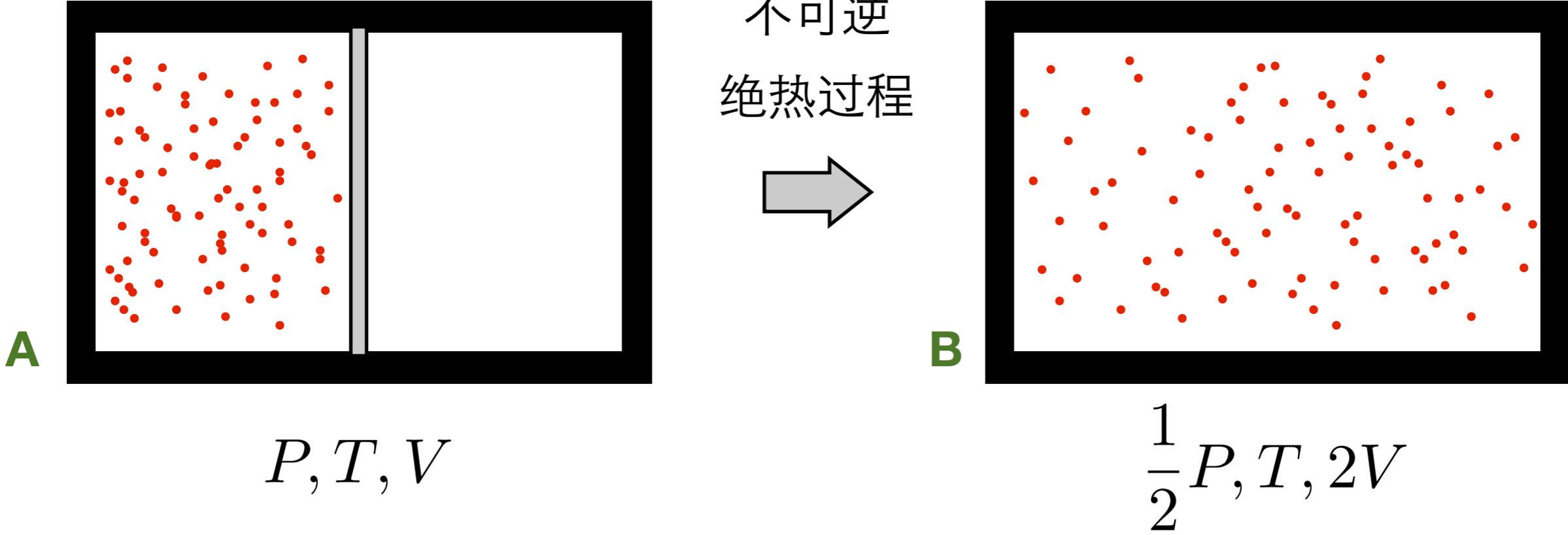
# 热传导过程的熵变



能量守恒，但是做功的潜力变小，能量不再可用。



# 无序



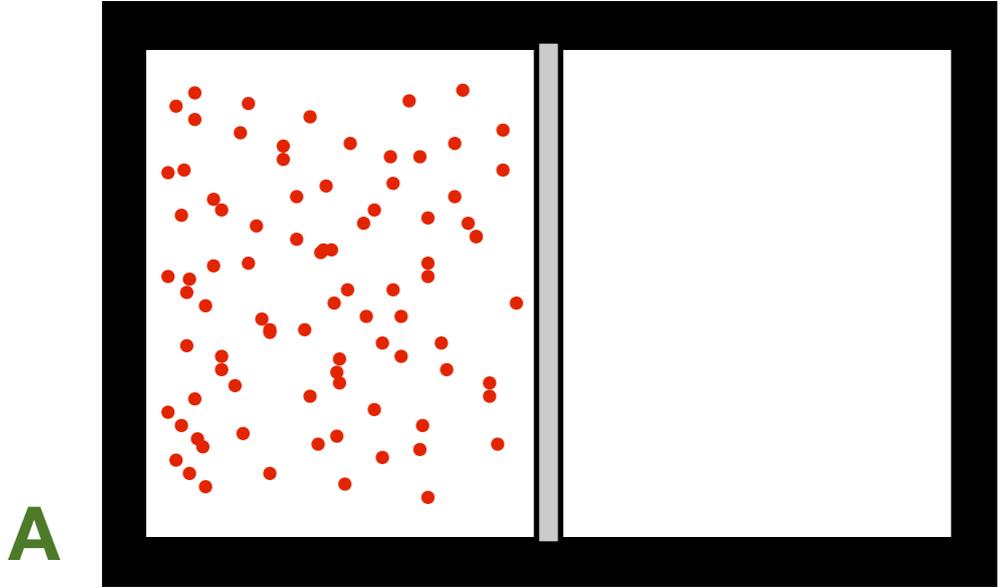
系统的无序度 = 空间无序度 + 速度无序度

熵

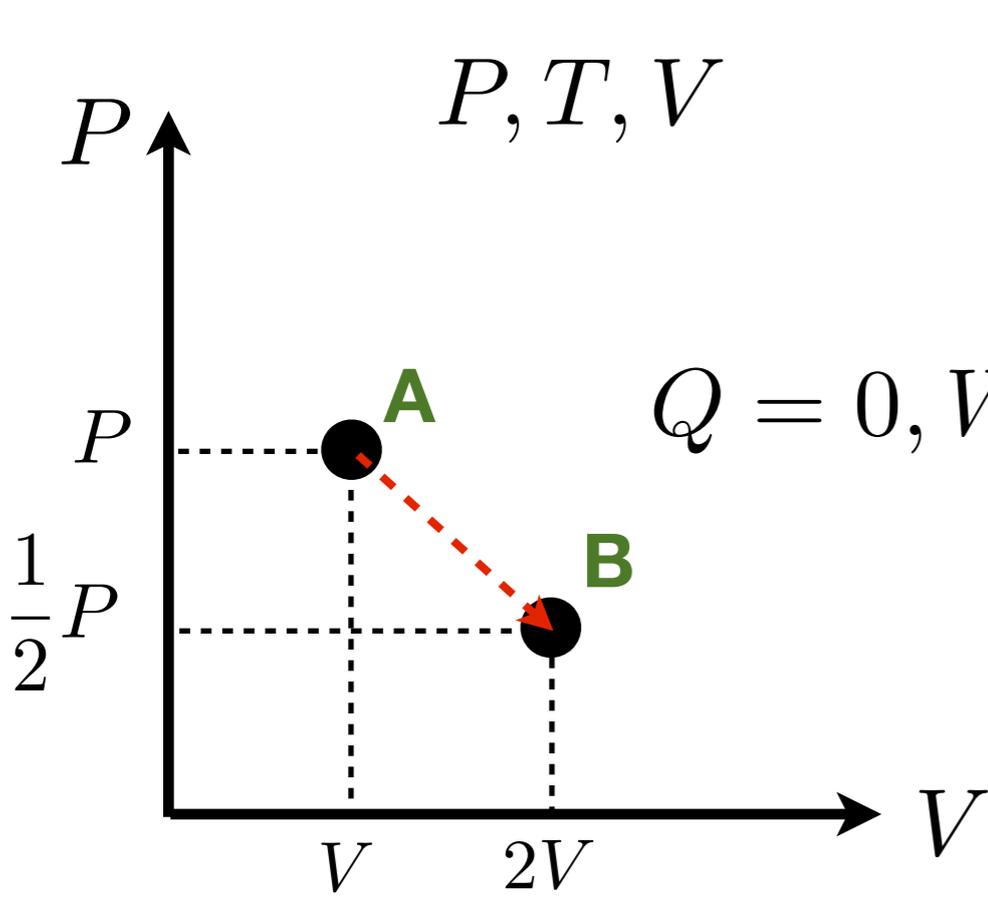
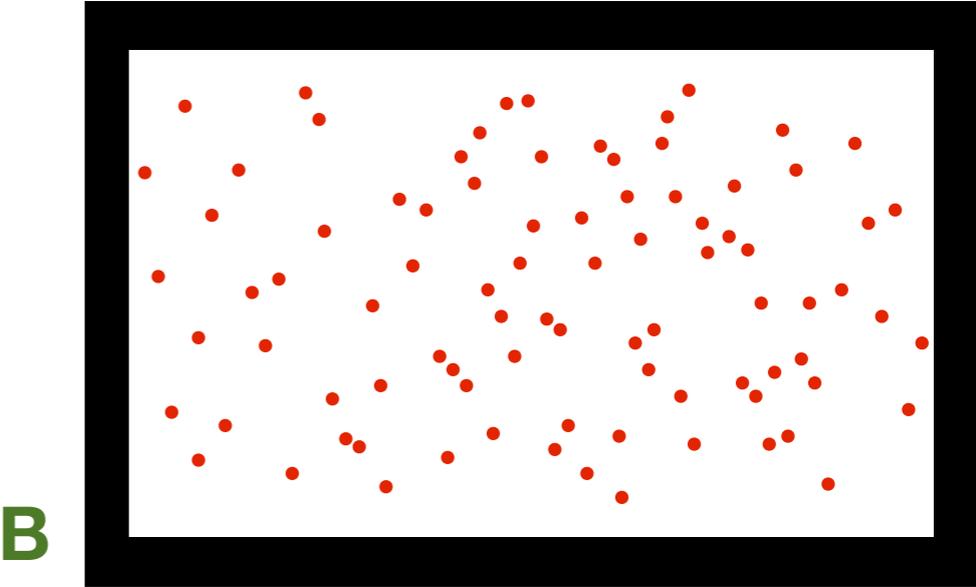
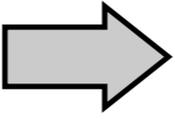
由体积决定

由温度决定

# 气体自由膨胀的熵变



不可逆  
绝热过程

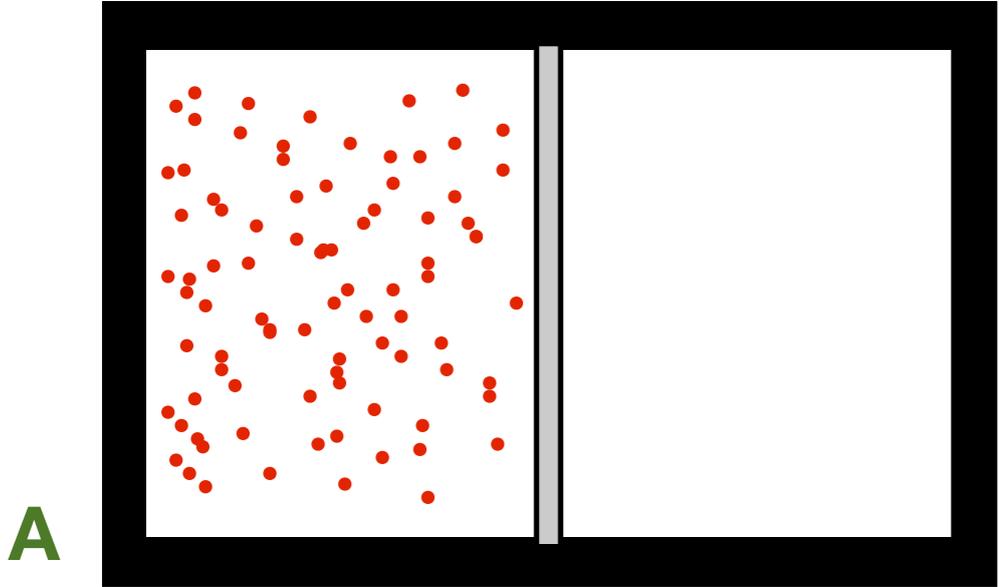


$$\frac{1}{2}P, T, 2V$$

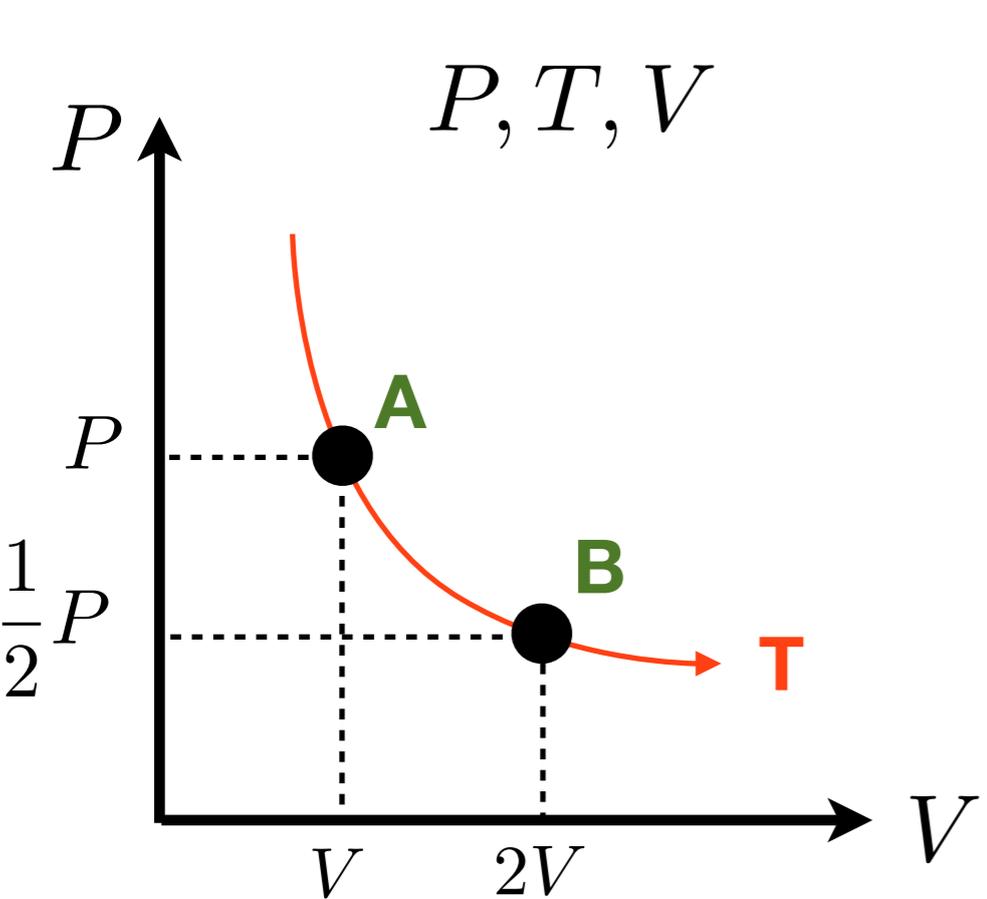
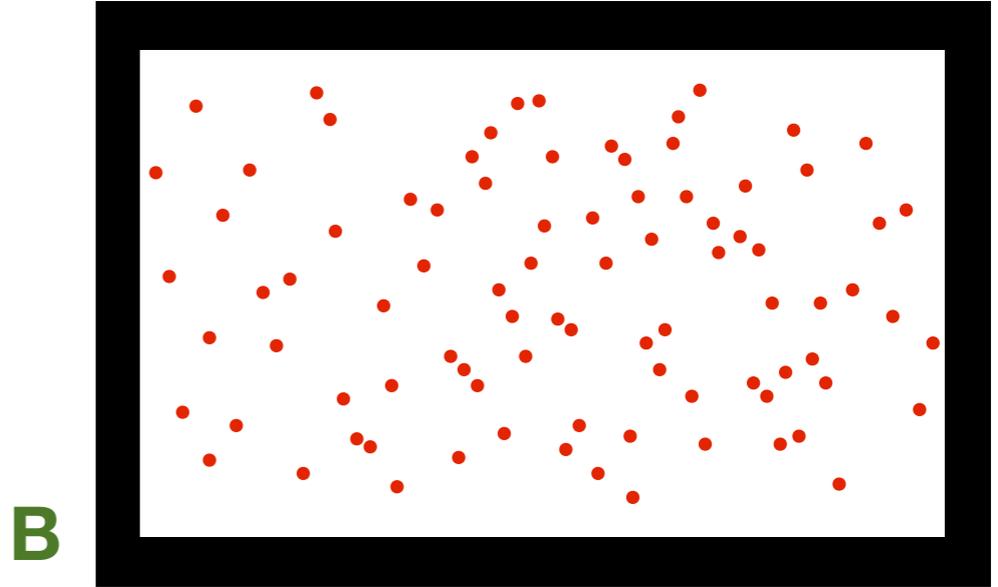
$Q = 0, W = 0, \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T} = 0 ?$

$$0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} < \Delta S$$

# 气体自由膨胀的熵变



可逆  
等温过程  
➔



$$\frac{1}{2}P, T, 2V$$

2) 等温过程 :  $n = 1$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_T}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} = \nu N_A k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu N_A k \ln 2 > 0$$

# 宏观量与微观量

内能 = 所有粒子的动能 + 所有粒子内部的势能 + 所有粒子之间的势能

$$U = \sum_i (E_k^i + V_i) + \sum_{ij} V_{ij}$$

宏观量
微观状态量

$P, T, V$ 
 $v_i$

$$S = \text{微观状态量?}$$

宏观量

# 宏观状态与微观状态

抛 N 枚硬币，宏观态：50%正面，50%反面

微观态：第一枚正，第二枚正，……，第N枚反

N = 4，五种宏观态，16种微观态

可以有多个微观态对应同一个宏观态

N = 100，宏观态：101种，

微观态： $2^{100} = 1.27 \times 10^{30}$

Four heads



Three heads, one tails



Two heads, two tails



One heads, three tails

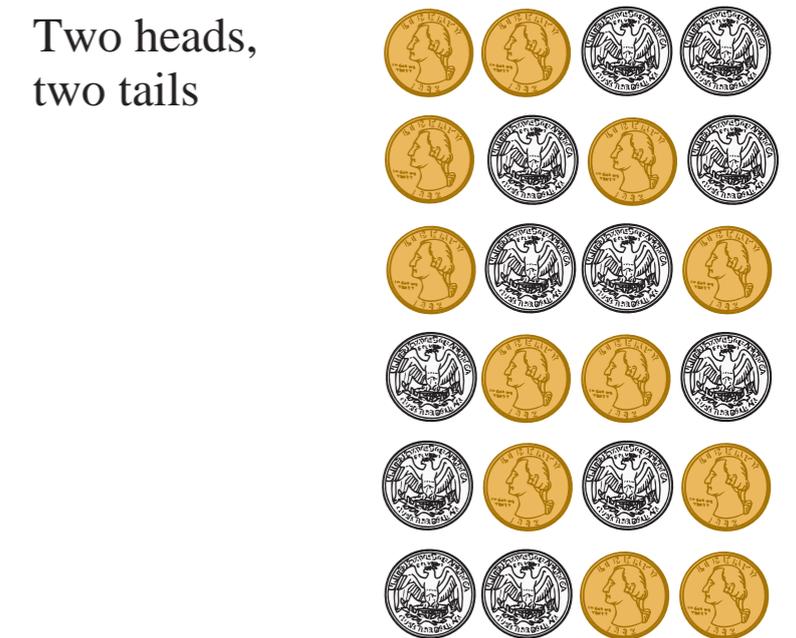


Four tails

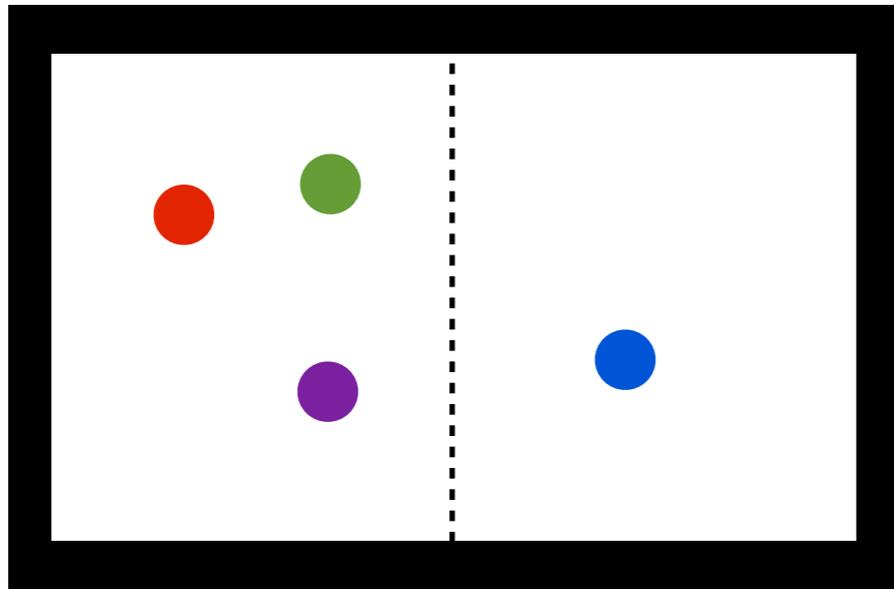


# 宏观状态与微观状态

宏观态	正面几率	反面几率	微观态数目	无序度	熵
4-0	100%	0%	1	有序	0
3-1	75%	25%	4	无序	大
2-2	50%	50%	6	很无序	更大
1-3	25%	75%	4	无序	大
0-4	0%	100%	1	有序	0



# 宏观状态与微观状态



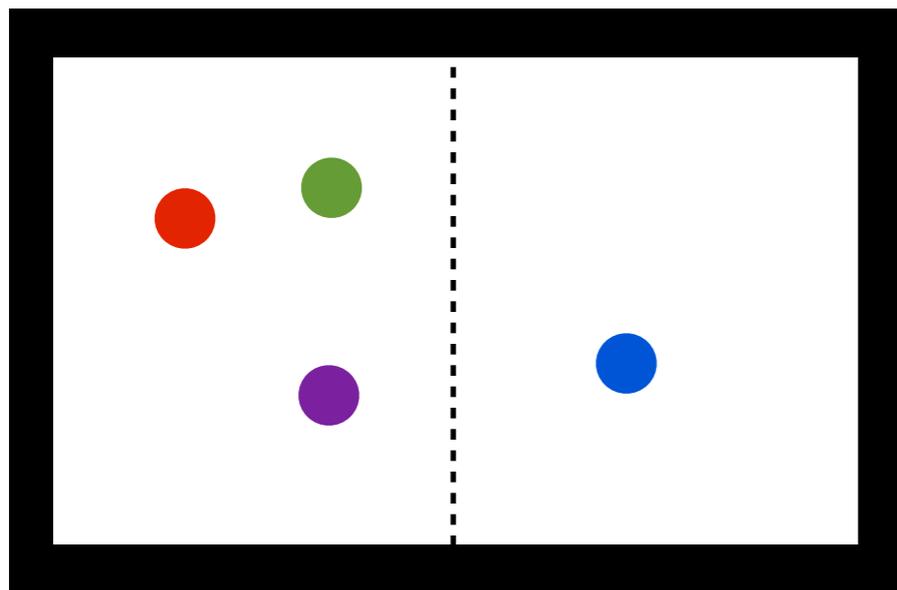
同一个宏观态拥有越多的微观态表示该宏观态越无序（不确定是哪一个微观态），因此熵越大。

出现几率最大的宏观态最无序且熵最大。

Macroscopic state	Corresponding microscopic states
Four heads	
Three heads, one tails	
Two heads, two tails	
One heads, three tails	
Four tails	

# 宏观状态与微观状态

宏观态	左面几率	右面几率	微观状态数目	无序度	熵
4-0	100%	0%	1	有序	$k \ln 1$
3-1	75%	25%	4	无序	$k \ln 4$
2-2	50%	50%	6	很无序	$k \ln 6$
1-3	25%	75%	4	无序	$k \ln 4$
4-0	0%	100%	1	有序	$k \ln 1$

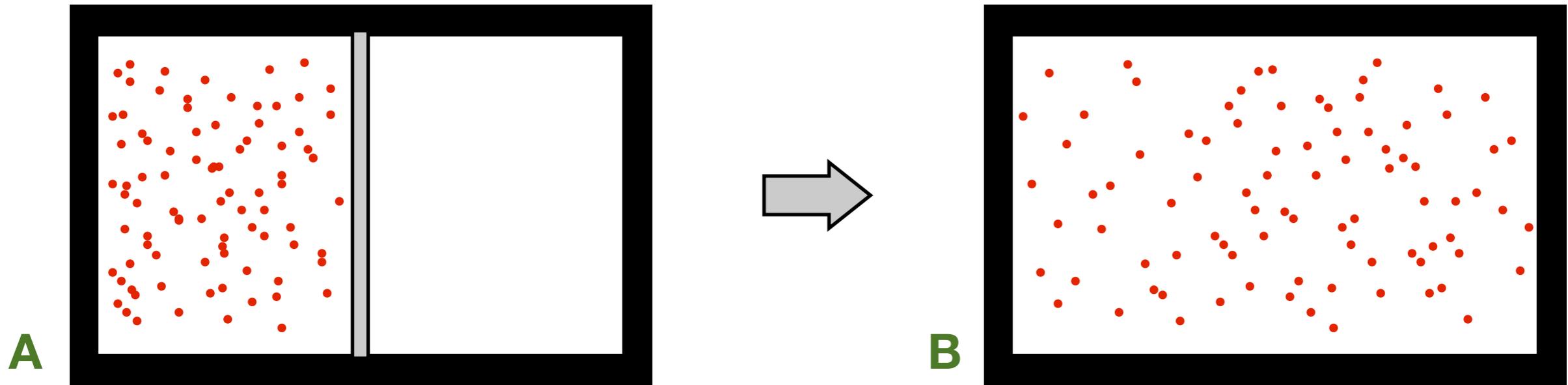


熵的微观表示：玻尔兹曼熵

$$S = k \ln \Omega$$

热力学概率：某宏观态对应的微观状态数目

# 气体自由膨胀的熵变



$$P, T, V$$

$$S_A = k \ln \Omega_A$$

$$\frac{1}{2}P, T, 2V$$

$$S_B = k \ln \Omega_B$$

$$2^N \Omega_A = \Omega_B$$

$$\Delta S = S_B - S_A = k \ln \frac{\Omega_B}{\Omega_A} = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = \nu N_A k \ln 2$$

# 熵增加原理的统计意义

**熵增加原理**：孤立系统总是绝热的，因此孤立系统的熵永不减少。

熵的微观表示：玻尔兹曼熵

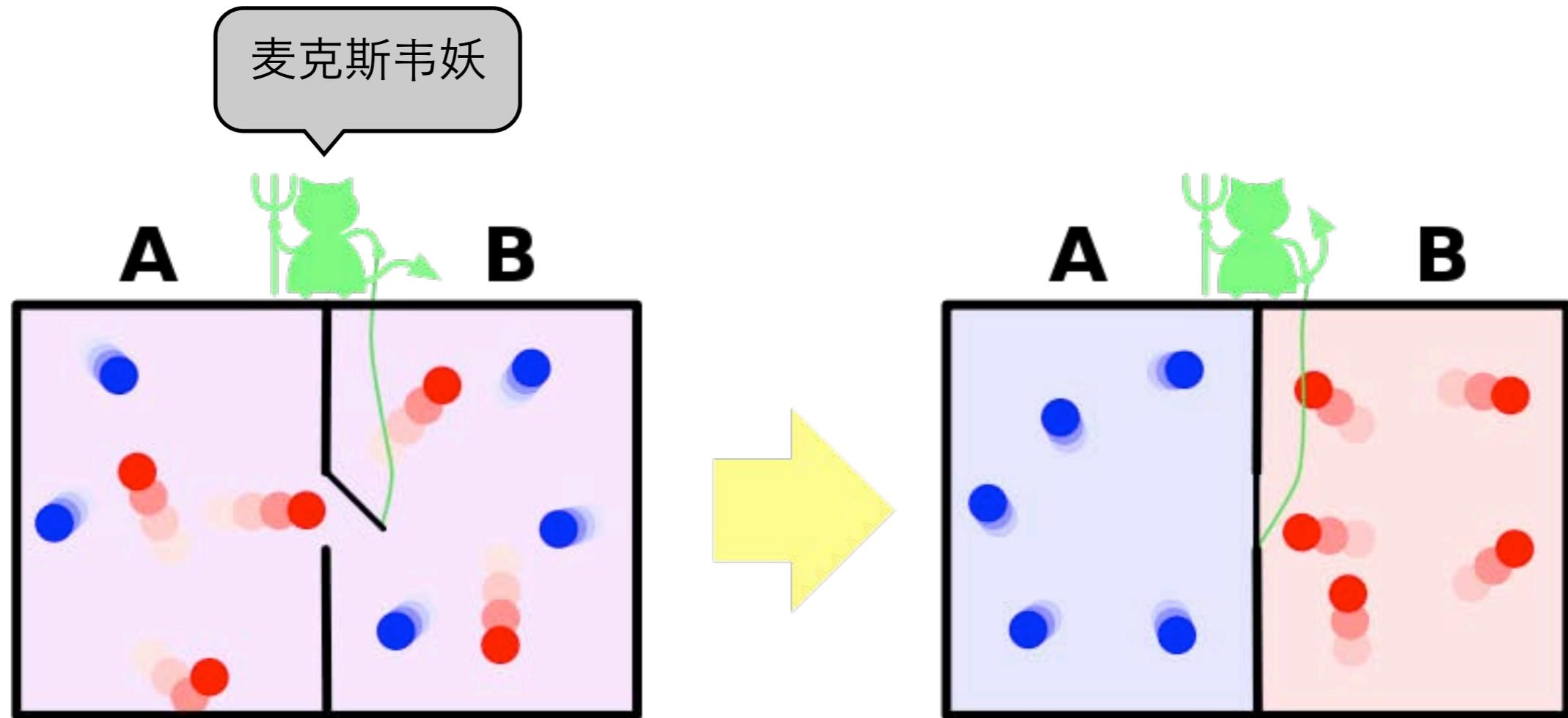
$$S = k \ln \Omega$$

**熵增加原理**：孤立系统总是变得更无序，即总是往概率大的状态演化。

热力学概率：某宏观态对应的微观态数目



# 麦克斯韦妖和信息熵



$$S = -K \sum_i^{\Omega} P_i \ln P_i$$

# 考试复习重点

---

- ▶ **振动**：简谐振动、耦合振子、阻尼振动、受迫振动及共振、振动的合成
- ▶ **波动**：横波和纵波、波动方程、弹性模量、弹性波速度、压力波、波的叠加、波的反射、驻波、多普勒效应
- ▶ **流体力学**：连续性方程、伯努利方程、湍流（雷诺数）
- ▶ **平衡态和状态方程**：气体状态方程、宏观量（压强、温度）与微观量的关系
- ▶ **统计分布律**：麦克斯韦速率分布、玻尔兹曼分布、能均分定理
- ▶ **输运过程**：热传导、平均自由程、扩散
- ▶ **热力学第一定律**：第一定律、热力学过程、多方过程、卡诺循环、热机效率
- ▶ **热力学第二定律**：第二定律、克劳修斯不等式、熵和无序度、熵增加原理