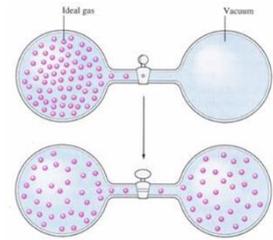


第 43-44 讲 热力学第二定律

可逆与不可逆过程

“覆水难收”这句成语表现了在日常生活中常见的现象，那就是某个事情发生之后无法逆转回来，比如人长大了不会再变小，点燃的蜡烛不会再恢复成原状等等。在热力学中定义这样的过程为不可逆过程，即对于某一个热力学过程，如果不能在不付出额外能量的条件下将体系和环境都恢复成初态的话，则称此过程为**不可逆过程**。



不可逆过程的一个典型例子就是**自由膨胀**。如图所示，两个绝热的容器由一根管子连接起来，管子上装有阀门。初始时阀门关闭，其中的一个容器中装有气体，另一个容器抽成真空。打开阀门后气体会从第一个容器中跑到原来真空的容器中。由于第二个容器初始时被抽成真空，因此气体在向里面扩散的时候不会受到压力，所以把这样的过程称为自由膨胀。

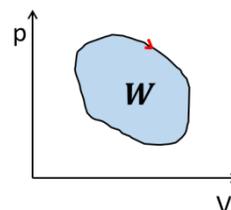
在这个实验中，我们能够观察到气体会自发地从第一容器中扩散到真空容器中，但不会观察到扩散到原真空的容器中的气体会自发地返回到第一容器中从而恢复原状。也就是不存在“自由压缩”过程。当然我们可以用其他的方法使体系恢复原状，比如压缩气体。但这些方法都要对体系做功，也就是要额外付出能量。因此这个过程就是不可逆过程。

相反地，如果对于一个热力学过程，如果有办法在不付出额外能量的情况下，通过无限小的变化逐步将体系及其环境精确地恢复成原状，则称此过程为**可逆过程**。可逆过程中，在任意时刻体系都处于热力学平衡态。因此可逆过程一定是准静态过程，但是反过来一个准静态过程不一定是可逆过程。例如对于等压膨胀，对于一个有活塞的容器，在外界压强不变的情况下缓慢地升高温度，气体吸热体积逐渐变大，之后再缓慢降温，气体放热体积逐渐减少。最终体系将从环境吸收的热量全都还给环境，自己也恢复初始状态。但是这个过程即可以是可逆过程，也可以是不可逆过程。关键在于在整个过程中活塞和容器之间是否有摩擦。在无摩擦的情况下，这个过程为可逆过程。有摩擦的情况则不是，因为在膨胀过程中摩擦产生热量，在压缩过程中摩擦同样产生热量。也就是说在体系从初态到末态，再从末态回到初态的时候体系虽然恢复了原状，但产生了额外的热量。

循环过程

热力学循环是指初态和末态相同的热力学过程。在循环过程中体系的压强、温度、体积等等热力学量都可能变化。在热力学过程中体系做功为回路积分

$$W = \oint p dV$$



在 pV 图上，这就是回路所围起来的面积。需要注意循环过程的方向不同，所做的功符号不同：顺时针时为正功，逆时针时为负功。在循环过程中的不同部分，体系会吸热或放热，若吸收的总热量为 Q_{in} ，放出的总热量为 Q_{out} ，则体系在整个循环过程中净吸热为

$$Q = Q_{in} - Q_{out}$$

由于体系的初态和末态相同，因此体系的内能没有改变

$$\Delta E_{int} = 0$$

因此由热力学第一定律可知体系所做的功与所吸的热相同

$$W = Q$$

因此对于顺时针方向的热力学循环过程，体系吸热。体系所吸收的热量都转换为对外做功，体系表现为**热机**（将热量转换为机械能的机器）。当热力学循环过程为逆时针时，外界对体系做功，体系将外界所做的功转换为热量放了出去，因此此时体系表现为**热泵**。

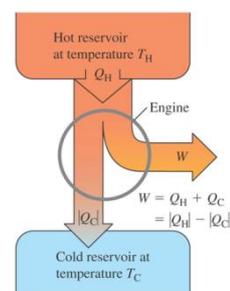
热机的效率

描述一个热机的好坏，其热转换效率是最重要的指标，即其吸收的热量以多大比例转换为做功。我们希望一个热机的热转换效率尽量的高。

下面讨论在一个高温热源和一个低温热源之间工作的热机。即这个热机在高温热源处吸热，低温热源处放热，并且在此过程中做功，如图所示。若 Q_h 为热机在高温热源处吸收的热量， Q_c 为热机在低温热源处放出的热量（以吸热为正，则 Q_c 为负），则该热机做的功为

$$W = Q_h + Q_c$$

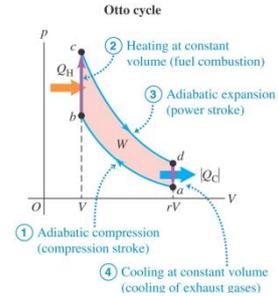
因此该热机的热转换效率 η 为



$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h}$$

Otto 循环

Otto 热机是一般燃油发动机的模型。如图所示，Otto 循环由两个等容过程和两个绝热过程构成。在 b 点，体积为 V ，热机中燃油点燃，温度在很短时间内快速升高，压强增大，到达 c 点。之后做绝热膨胀，在发动机中就是燃油爆炸后推动活塞向外运动的过程，到达 d 点之后排出废气，压强等容下降。活塞在惯性作用下继续运动，绝热压缩气体回到 b 点。



在 Otto 循环中，体系在 bc 阶段吸热，所吸收的热量为

$$Q_h = C_V(T_c - T_b)$$

在 da 阶段放热为

$$|\Delta Q_c| = C_V(T_d - T_a)$$

因此热转换效率为

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_a T_d / T_a - 1}{T_b T_c / T_b - 1}$$

bc 和 da 过程都为等容过程，满足关系

$$\frac{p_b}{T_b} = \frac{p_c}{T_c}, \quad \frac{p_d}{T_d} = \frac{p_a}{T_a}$$

或

$$\frac{T_c}{T_b} = \frac{p_c}{p_b}, \quad \frac{T_d}{T_a} = \frac{p_d}{p_a}$$

cd 和 ab 过程为绝热过程，满足关系

$$p_c V_{cb}^\gamma = p_d V_{ad}^\gamma, \quad p_b V_{cb}^\gamma = p_a V_{ad}^\gamma$$

即

$$p_c / p_b = p_d / p_a$$

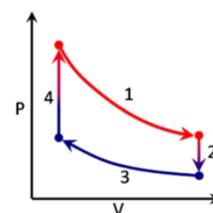
由这些式子可知热转换效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b}$$

从这个结果可以看到 Otto 热机的热转换效率无法为 100%。

斯特林热机

斯特林热机是一种简单利用热胀冷缩原理的热机。如图所示，它由两个等温过程和两个等容过程构成。在 1 过程中体系等温膨胀，此时在高温热源处吸热，在 2 过程中等容降压，在 3 过程中等温压缩，此时是在低温热源处放热。最后在 4 过程中等容升压回到初态。在 2 和 4 过程中，体系其实也在



吸放热。但是由于 2 和 4 两个过程对应于相同的两个温度，因此在 2 过程所放出的热量和 1 过程中所吸收的热量相同，相互抵消。如果我们仅考虑在高温热源处吸收的热量的热转换率的话，就可以抛弃 2 和 4 过程中的吸放热。因此热转换效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_3|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_3|}{Q_1}$$

对于等温过程，之前已经推导过吸热的大小，由于体系的内能不变，因此吸热等于其对外做功

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_4}$$

$$Q_3 = W_3 = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_2}$$

因此效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

尽管斯特林热机与 Otto 热机的热力学过程不同，但它们具有相同的效率。

卡诺循环

卡诺循环(Carnot cycle) 是由法国工程师尼古拉·莱昂纳尔·萨迪·卡诺于 1824 年提出的，用以分析热机的工作过程。卡诺循环包括四个步骤：等温吸热，绝热膨胀，等温放热，绝热压缩。即理想气体从状态 1 (p_1, V_1, T_1) 等温吸热到状态 2 (p_2, V_2, T_2)，再从状态 2 绝热膨胀到状态 3 (p_3, V_3, T_3)，此后，从状态 3 等温放热到状态 4 (p_4, V_4, T_4)，最后从状态 4 绝热压缩回到状态 1。这种由两个等温过程和两个绝热过程所构成的循环称为卡诺循环。在高温热源处体系吸热为

$$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

在低温热源处体系放热为

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

对于绝热过程4 → 1，存在关系

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$$

同时有理想气体方程

$$p_1 V_1 = nRT_1, \quad p_4 V_4 = nRT_4$$

因此有

$$\frac{T_1}{T_4} = \frac{p_1 V_1}{p_4 V_4} = \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$$

同理可得

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

由于

$$T_1 = T_2, \quad T_3 = T_4$$

所以得到关系

$$V_4/V_1 = V_3/V_2$$

即

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

最后得到卡诺热机的热转换效率为

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

该效率和之前得到的两个热机的效率相同。

卡诺定理

卡诺研究卡诺热机的目的是希望找到办法尽量提高热机的热转换效率，但是通过研究卡诺热机，卡诺发现热机的效率存在上限，无法做到 100% 的热转换率。

由此他总结出卡诺定理：工作在温度为 T_h 高温热源和温度为 T_c 的低温热源之间的所有可逆热机具有相同的效率；而在工作在这两个热源之间的不可逆热机的效率比可逆热机要低，可逆热机的效率为

$$\eta_{max} = \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

致冷机（热泵）

将之前讨论过的热机其热力学过程反转，则得到致冷机或者叫热泵，也就是说在外界对体系做功的情况下，热机从低温热源吸热，在高温热源放热。对于致冷机，其性能用效能系数 COP 来表征。效能系数定义为致冷机在低温热源吸收的热量比外界对其做的功

$$COP = \frac{|Q_c|}{W}$$

这个系数给出了在外界提供了特定能量的情况，致冷机能够提取多少热量。当然我们希望这个比值越大越好。热泵是给高温热源提供热量，当把这个热机作为热泵的时候，其效能系数定义为在高温热源放的热与外界做功的比例

$$COP = \frac{|Q_h|}{W}$$

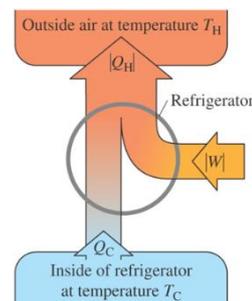
对于卡诺热机，容易得到效能系数为

$$COP_c = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{|Q_c|}{Q_h - |Q_c|} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$
$$COP_h = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{|Q_h|}{Q_h - |Q_c|} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

热力学第二定律

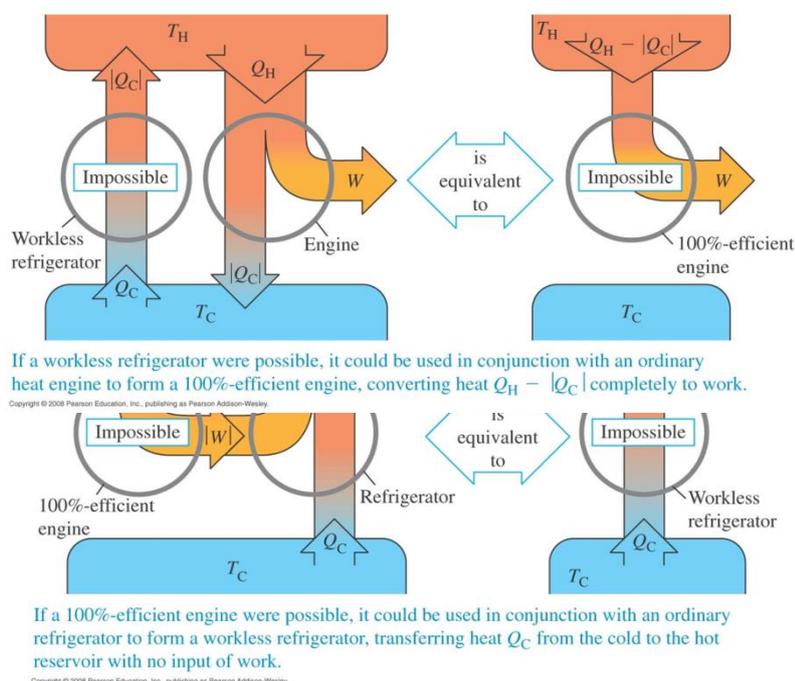
在卡诺热机和卡诺定理等的启示下人们得到了热力学第二定律。热力学第二定律的一个通俗表述是第二类永动机是不可制造的。能量是人类生存的基础，人们一直想方设法从自然界得到更多的能量。热力学第一定律给出了能量守恒特性。使得人们无法无中生有的产生能量。热力学第一定律的通俗表述就是第一类永动机不可制造。所谓第一类永动机就是指破坏了能量守恒的永动机。第二类永动机并不破坏能量守恒，但希望能把热能全部转换为机械能，而热力学第二定律就限制了这种可能性。

热力学第二定律有多种标准表述形式，常见的有克劳修斯表述和开尔文表述。克劳修斯表述为：热可以自发地从高温物体传到低温物体中，但不能自发地从低温物体传到高温物体中。开尔文表述为：不可能从单一热源提取热量并转换成做功。这两种表述是等价的，下面给以证明。



我们采用反证法，先假设克劳修斯表述是不正确的，则热可以自发地从低温物体传到高温物体中，那么对于一个高温热源和一个低温热源，假设从低温热源有热量 Q_c 自发的传导到高温热源中去，那么可以设计一个热机，其热转换效率为 η ，这个热机从高温热源中提取足够多的热量 $Q_h = \frac{Q_c}{1-\eta}$ ，该热机将热量 Q_c 传导回低温热源，多出来的热量 $Q_h - Q_c = \frac{\eta}{1-\eta} Q_c$ 转换为做功。那么这个系统整体来看，低温热源没有任何变化，而热机从高温热源中提取了热量 $\frac{\eta}{1-\eta} Q_c$ ，并将之全部转换为做功。也就是说这里给出了一个办法从单一热源提取热量并将之全部转换为功。因此如果克劳修斯表述不正确的话，开尔文表述也不正确。

(a) The "engine" statement of the second law of thermodynamics



反过来，假设开尔表述不正确，也就是说可以从单一源提取热量并将之全部转换为功。那么在高低温热源之间设计一个热泵，这个热泵用从高温热源提取热量转换的功作为驱动能源，从低温热源提取热量到高温热源去。这样整体来看就是从低温热源自发地传导热到高温热源去了。因此如开尔文表述不正确，克劳修斯表述也不正确。

由此就证明了克劳修斯表述和开尔文表述是等价的。

类似地可以从热力学第二定律证明卡诺定理。假设存在工作在高低温热源间的热机，其效率高于卡诺热机。则将之和一卡诺热机放在一起联合工作。卡诺热机的过程翻转过来就是热泵，卡诺热机在驱动提供能源 W 的作用下从低温热源提

取热量 Q_c ，在高温热源放出热量 Q_h ，并满足关系

$$W = \frac{T_h - T_c}{T_c} |Q_c| = \eta_c \frac{T_h}{T_c} |Q_c|$$

$$|Q_h| = \frac{|Q_c|}{1 - \eta_c}$$

其中

$$\eta_c = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

而更高效热机在高温热源吸热，在低温热源放热，并对外做功，其效率大于卡诺热机，即

$$\eta_i = \frac{Q_{hi} - |Q_{ci}|}{Q_{hi}} > \eta_c$$

如果让它在低温热源放出的热量为 Q_c ，即

$$|Q_{ci}| = |Q_c|$$

则它在高温热源吸收的热量为

$$|Q_{hi}| = \frac{|Q_c|}{1 - \eta_i}$$

对外做功为

$$W_i = |Q_{hi}| - |Q_{ci}| = \frac{\eta_i}{1 - \eta_i} |Q_{ci}| = \frac{\eta_i}{1 - \eta_i} |Q_c|$$

由于 $\eta_i > \eta_c$ ，则得到关系

$$|Q_{hi}| > |Q_h|, \quad W_i > W$$

因此卡诺热泵所需的外界做功可以用高效率热机提供，并且有结余。那么两个热机联合工作的结果就表现为在高温热源提取热量并将之全部转换为做功，这违反了热力学第二定律的开尔文表述。由此可知任何工作在高低温热源间的热机效率是不能高于卡诺热机的。

