



能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红孺

目录

热力学第二定律

简介

热

热向低温处流动

动

热向低温处流动

动

卡诺热机

实际热机

制冷机

# 能源物理

## 第二讲：热力学第二定律

作者 马红孺

上海交通大学大学 机械与动力学院

September 20, 2016



# 目录

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红孺

目录

热力学第二定律

熵

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

1 热力学第二定律

2 熵

3 热向低温处流动

4 热向低温处流动

5 卡诺热机

6 实际热机

7 制冷机



# 热力学第二定律

能源物理  
第二讲：热力学第二定律  
马红福

目录

热力学第二定律

熵

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

版本 1: 孤立系统 的 熵 不减少。

版本 2: 孤立系统中热量自发的从高温部分流向低温部分。

版本 3: 所有工作于两个给定热源之间的热机中, 卡诺循环 的效率最大。

卡诺循环的效率: 
$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

版本 4: ... ..

... ..



# 熵

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

熵

熵

热向低温处流动

熵

热向低温处流动

熵

卡诺热机

实际热机

制冷机

熵是一个被严重滥用的名词，这里我们局限于物理中的熵。考虑一个简单的实验，投 4 次硬币，可能的正反面组合

Coins	Toss 1	Toss 2	Toss 3	Toss 4	Toss 5	Toss 6	Toss 7	Toss 8	Toss 9	Toss 10	Toss 11	Toss 12	Toss 13	Toss 14	Toss 15	Toss 16
1	H	H	H	H	T	H	H	H	T	T	T	H	T	T	T	T
2	H	H	H	T	H	H	T	T	H	H	T	T	H	T	T	T
3	H	H	T	H	H	T	H	T	T	H	H	T	T	H	T	T
4	H	T	H	H	H	T	T	H	H	T	H	T	T	T	H	T
		Three heads				Two heads						One head				

宏观状态：正面数      微观状态：每一个实现

注意到 4 个正面和四个反面各有 1 种微观态，

3 正面 1 反面或 3 反面 1 正面各有 4 个微观态，

2 正面 2 反面有 6 个微观态。



# 熵

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红儒

目录

热力学第二定律

熵

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

每个宏观态，对应的微观状态数  $\Omega$ ，熵定义为

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$  为玻尔兹曼常数

宏观状态	微观状态数	$\frac{S}{k}$
全正面	1	0
3 正面	4	1.386
2 正面	6	1.792
1 正面	4	1.386
全反面	1	0

熵反映出给定宏观状态后的微观状态数。



# 熵

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

熵

熵

热向低温处流动

熵

热向低温处流动

熵

卡诺热机

实际热机

制冷机

如果假定每个微观状态出现的可能性相同，那么宏观上最可能出现的状态是对应微观状态数最多的状态，即熵最大的状态。 闭合系统必自我调整到熵最大。

如果投  $N$  次硬币，出项  $N_1$  个正面的微观状态数是

$$\Omega(N, N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

当  $N$  很大时，出现  $N_1 = \frac{N}{2}$  附近的熵远大于其它可能。 宏观上不可能看到其它状态。

$$\Omega(N, N_1) \approx 2^N e^{-\frac{2}{N} \left(N_1 - \frac{N}{2}\right)^2}$$



# 热向低温处流动

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

熵

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

考虑一孤立系统，两个物体，分别有  $N_A$ ,  $N_B$  个原子，每个原子可以获得能量，设总共有  $q$  份能量，分配给 A, B 两个部分.

$$q_A + q_B = q$$



# 热向低温处流动

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

$q_A$  份能量分配给  $N_A$  个原子，微观状态数

$$\Omega(N_A, q_A) = \frac{(q_A + N_A - 1)!}{q_A!(N_A - 1)!}$$

$q_B$  份能量分配给  $N_B$  个原子，有类似结果

$$\Omega(N_B, q_B) = \frac{(q_B + N_B - 1)!}{q_B!(N_B - 1)!}$$

分配下的微观状态数

$$\Omega = \Omega(N_A, q_A)\Omega(N_B, q - q_A)$$



# 热向低温处流动

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

摘

热向低温处流动

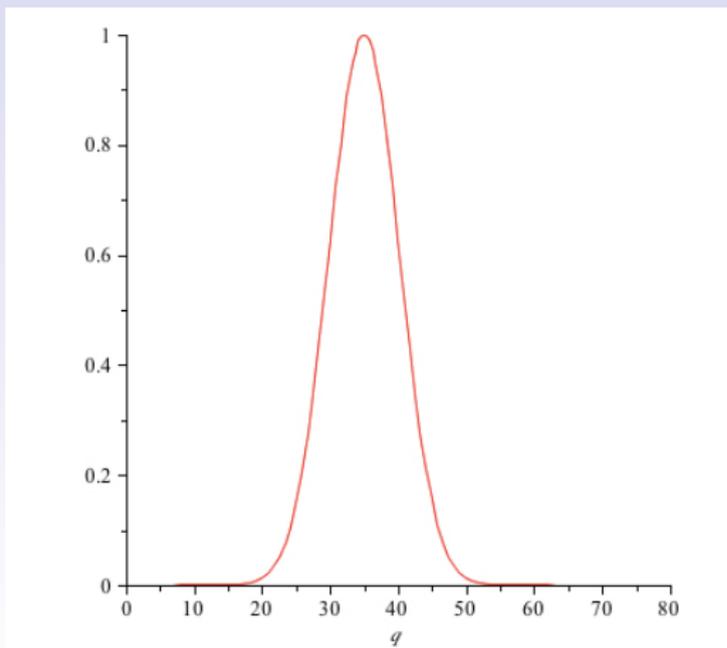
热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

当  $\frac{q_A}{N_A} = \frac{q_B}{N_B}$  时，熵最大，当原子数和能量数很大时，其它可能的概率小到不可能出现。



$$N_A = N_B = 35$$

$$q = 70$$

$$\frac{\Omega}{\Omega_{q_A=35}}$$



# 热机的效率

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

律

箱

热向低温处流动

动

热向低温处流动

动

卡诺热机

实际热机

制冷机

考虑工作于两个热源之间的热机，

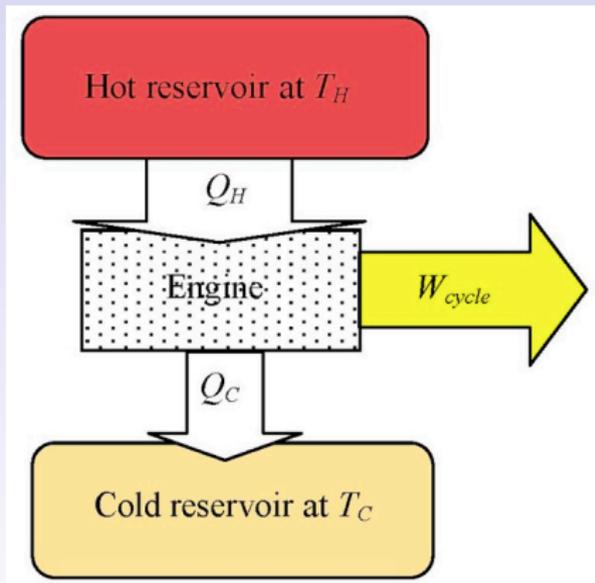
效率

$$\eta = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

总是小于 100%.

除非  $Q_H = \infty$  或  $Q_C = 0$ .

$Q_H = \infty$  是不可能的，那么， $Q_C = 0$ ?





$$Q_C = 0?$$

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

熵

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

由温度的定义，在体积恒定时  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ .

对于高温热源：熵减少  $\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H}$

对于低温热源：熵增加  $\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$

经过一个循环，热机的熵不变，于是，闭合系统的熵变必须大于或等于 0.

$$\Delta S_C - \Delta S_H = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} \geq 0$$

由此：

$$\frac{Q_C}{Q_H} \geq \frac{T_C}{T_H} > 0$$

由此

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}, \quad Q_C \text{ 不能是 } 0$$



# 卡诺热机

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

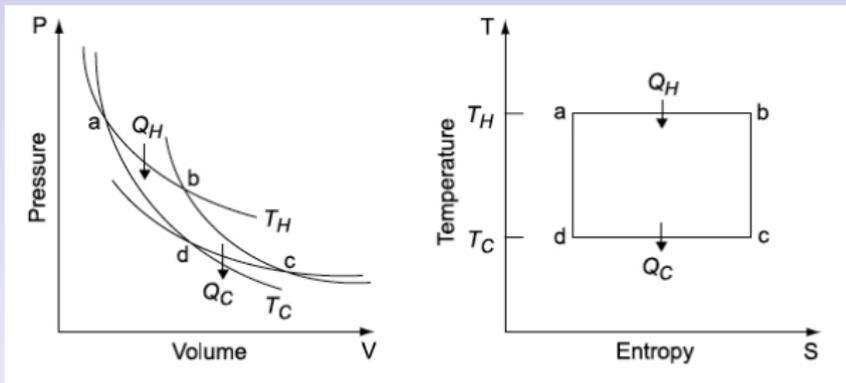
热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机



卡诺热机由二个等温过程和两个绝热过程构成。绝热过程中，熵不变。两个等温过程的熵变加起来为 0

$$\Delta S_C - \Delta S_H = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

卡诺热机的效率达到理论上的最大效率。无穷慢!!



# 请你投票

能源物理

第二讲：热力学

第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

熵

熵

热向低温处流动

熵

热向低温处流动

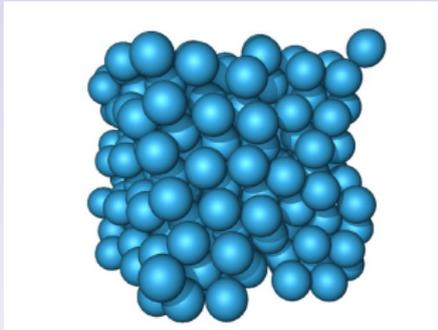
熵

卡诺热机

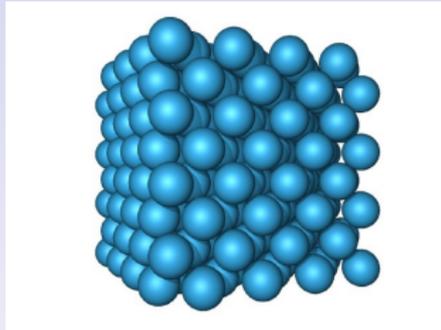
实际热机

制冷机

有一种说法：熵是混乱程度的量度，越混乱，熵越大。下图的两种状态，哪一个熵更大？



A



B

1 A

2 B



# 热力学第二定律：经典表述

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

热向低温处流动

热向低温处流动

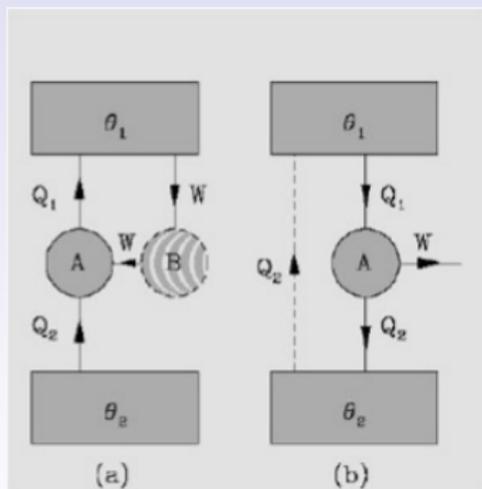
卡诺热机

实际热机

制冷机

克劳修斯表述：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

开尔文表述：不可能从单一热源吸热把它变成有用的功而不产生其它影响。即第二类永动机是不可能造成的。



证明热力学第二定律的开尔文表述与克劳修斯表述等价。



# 实际热机

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

## 几种常用的热机及其效率

循环	循环步骤	典型效率
蒸汽机 (兰金循环)	1, 绝热压缩 2, 等压膨胀 3, 绝热膨胀 4, 等压收缩	10%
内燃机 (四冲程奥托循环)	1, 等压: 燃料进气冲程 2, 绝热: 燃料压缩 3, 等容: 点火 4, 绝热: 膨胀 5, 等容: 冷却 6, 等压: 排气	25%
柴油机 四冲程		40%



# 制冷机

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

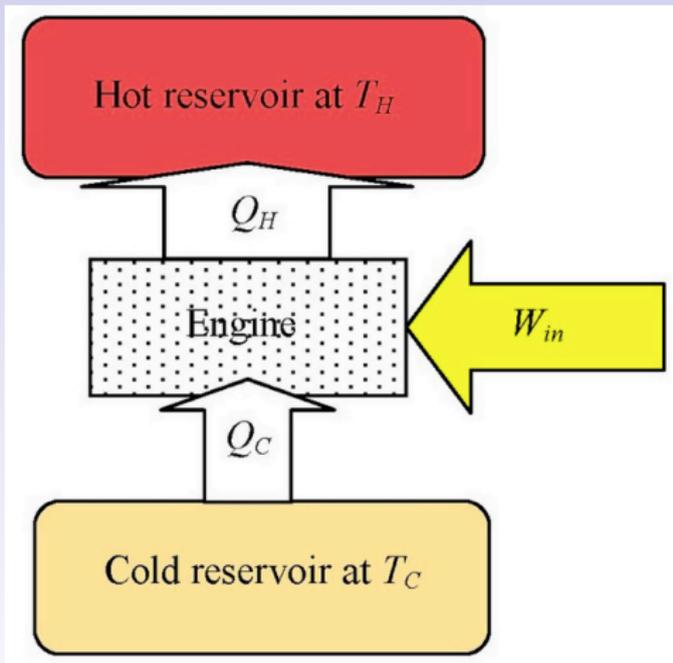
热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机



制冷系数 (coefficient of performance), 排出的热量与输入功之比

$$\text{C.O.P} = \frac{Q}{W}$$

C.O.P 可以大于 1.



# 热力学第二定律：能量耗散

能源物理

第二讲：热力学第二定律

马红福

目录

热力学第二定律

箱

热向低温处流动

热向低温处流动

卡诺热机

实际热机

制冷机

热力学第二定律告诉我们：

在能量转化过程中，其总量虽然不变，但其品质将会变化，最终将会有一部分能量以热的形式被耗散掉。

更好的使用能源意味着在高品质能量向低品质能量的转化过程中，尽可能多的为人类带来利益。