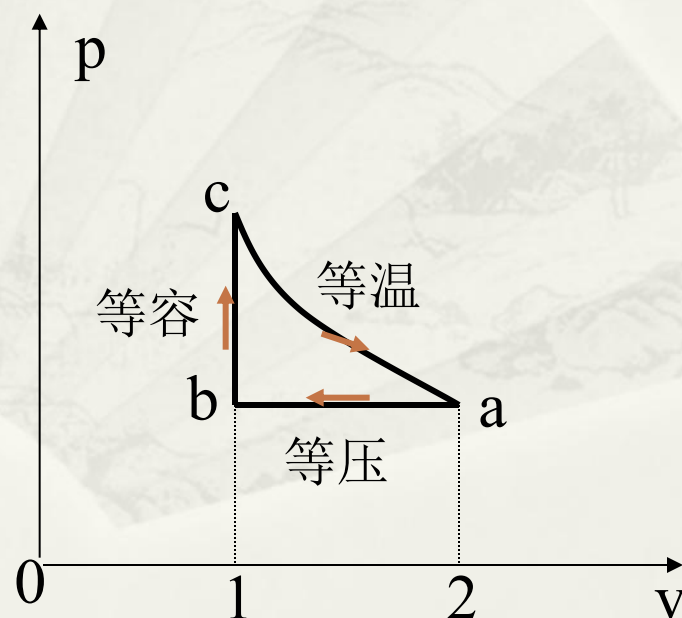
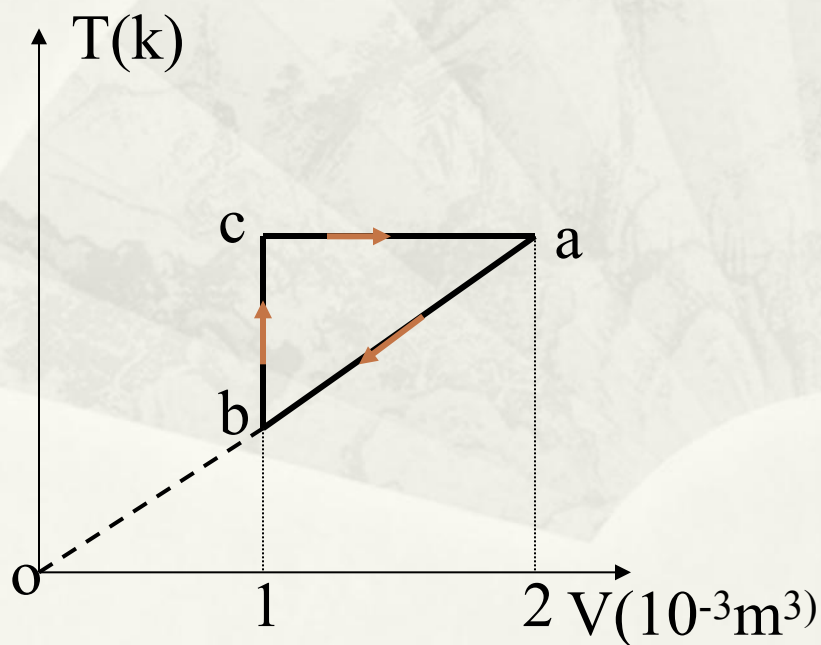


# [例4] $1\text{mol}$ 单原子分子理想气体的 循环过程

如图所示, 其中  $T_c = 600\text{K}$ 。试求:

- (1).  $ab$ 、 $bc$ 、 $ca$  各过程系统吸收的热量 ,
- (2). 经一循环系统所作的净 功,
- (3) 循环的效率。



# (1). $ab$ 、 $bc$ 、 $ca$ 各过程系统吸收的热量

$$Q_{ab} = C_P(T_b - T_a)$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{T_a}{T_b} = \frac{T_c}{T_b} = 2$$

$$T_c = T_a = 600\text{k}$$

$$C_P = \frac{i+2}{2}R = \frac{5}{2}R$$

$Q_{ab}$  放热

$$Q_{bc} = C_V(T_c - T_b)$$

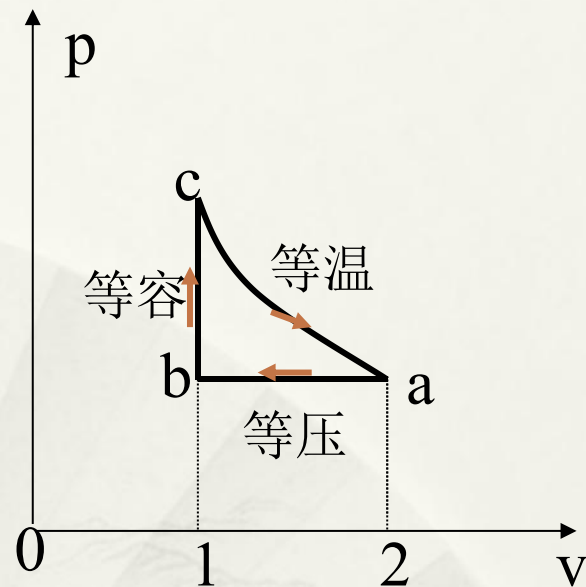
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$T_c = 600\text{k}, T_b = 300\text{k}$$

$Q_{bc}$  吸热

$$Q_{ca} = RT_c \ln \frac{V_a}{V_c}$$

吸热



## (2).经一循环系统所作的净功

解一：

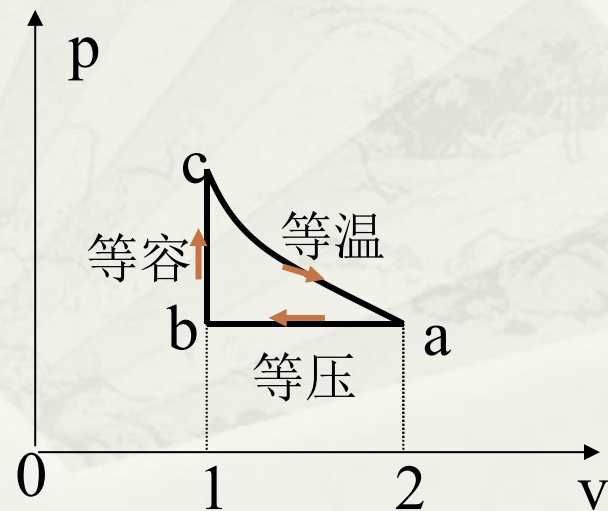
$$A_{\text{净}} = A_{ca} - |A_{ab}| = Q_{ca} - R(T_a - T_b)$$

解二：

$$A_{\text{净}} = Q_{\text{吸}} - |Q_{\text{放}}|$$

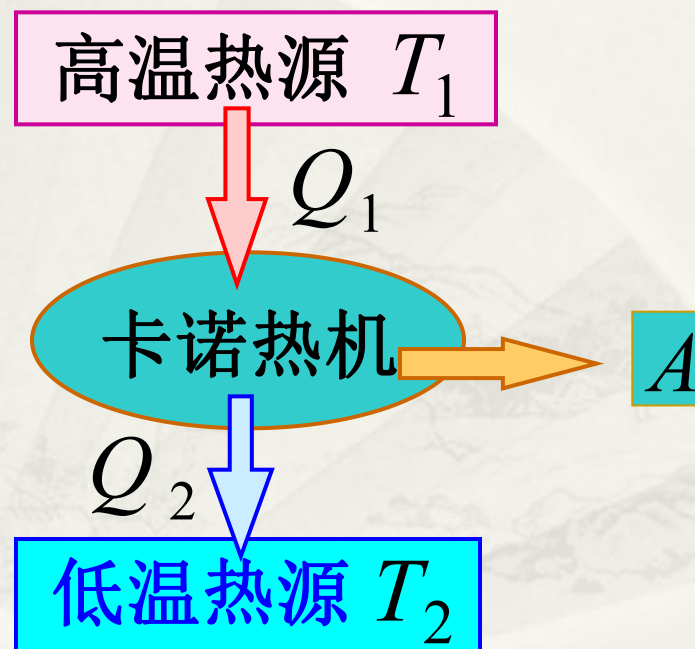
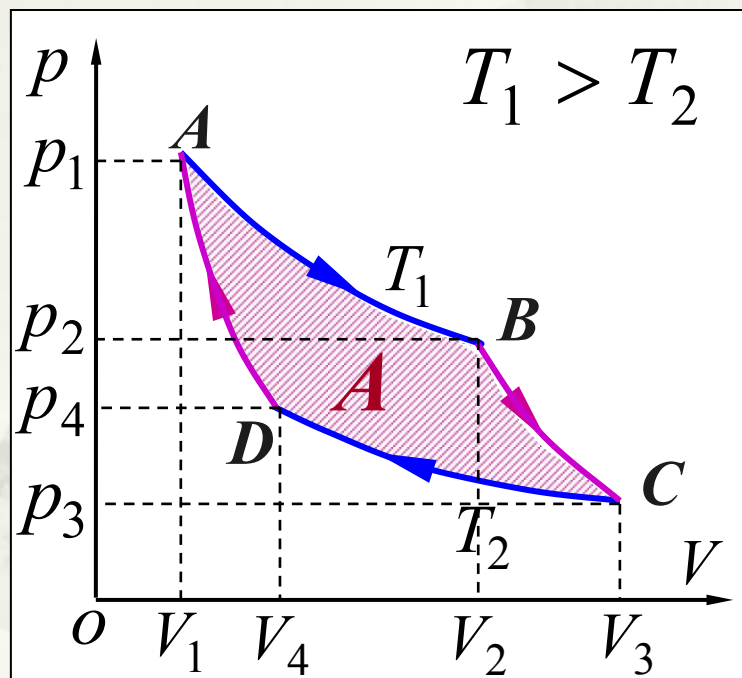
## (3) 循环的效率。

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}}$$

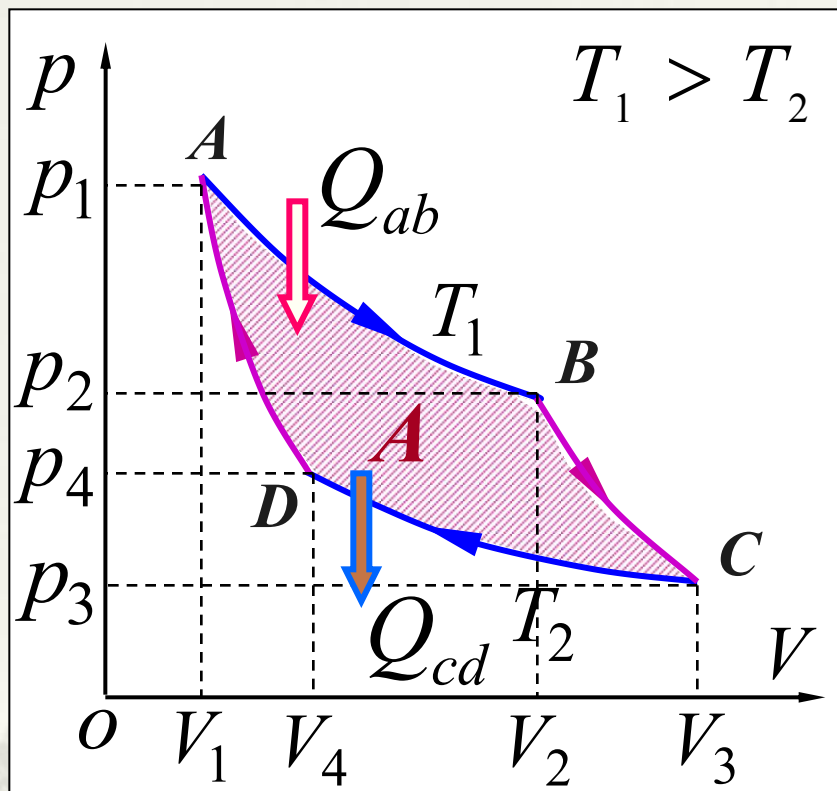


## 四 卡诺循环

卡诺循环是由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成。



# 理想气体卡诺循环热机效率的计算



## 卡诺循环

$A \rightarrow B$  等温膨胀

$B \rightarrow C$  绝热膨胀

$C \rightarrow D$  等温压缩

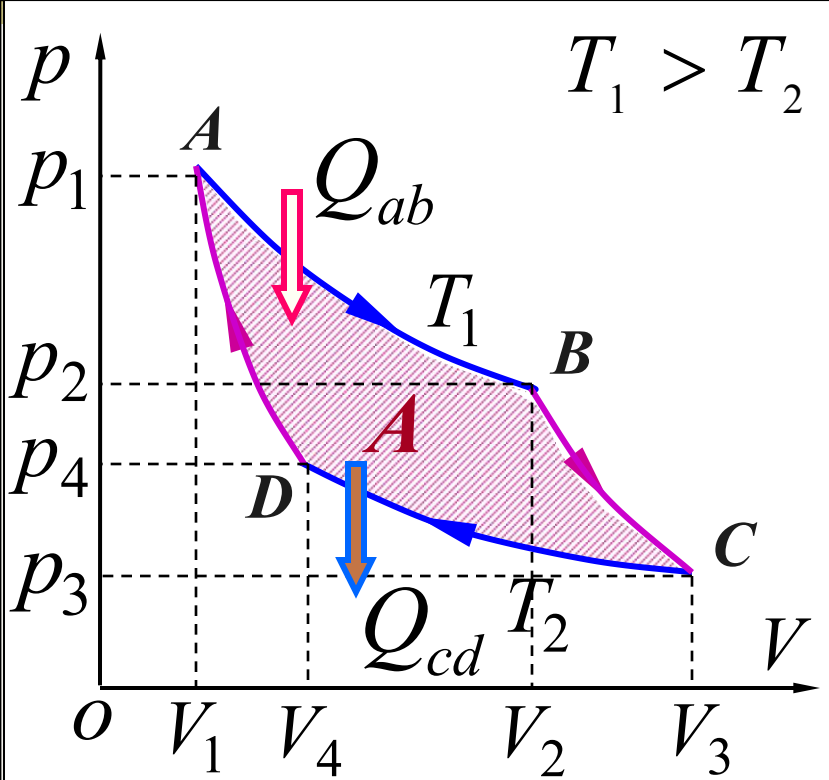
$D \rightarrow A$  绝热压缩

$A \rightarrow B$  等温膨胀吸热

$$Q_1 = Q_{ab} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$C \rightarrow D$  等温压缩放热

$$Q_2 = |Q_{cd}| = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$



$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$



卡诺热机效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$B \rightarrow C$  绝热过程

$$V_2^{\gamma-1} T_1 = V_3^{\gamma-1} T_2$$

$D \rightarrow A$  绝热过程

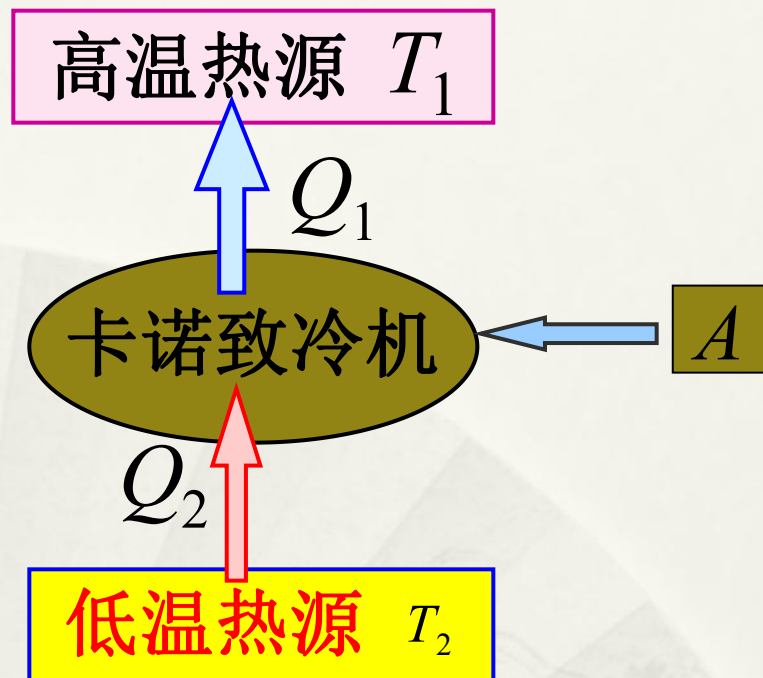
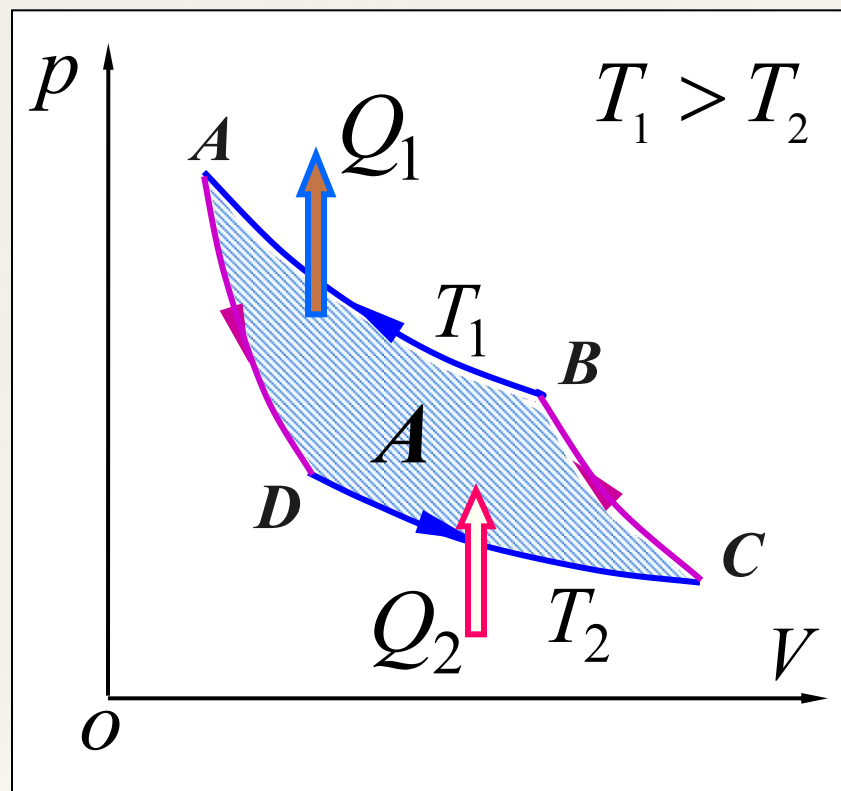
$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2$$

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

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的温度有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高。



# ◆ 卡诺致冷机（卡诺逆循环）



卡诺致冷机致冷系数

$$\omega = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

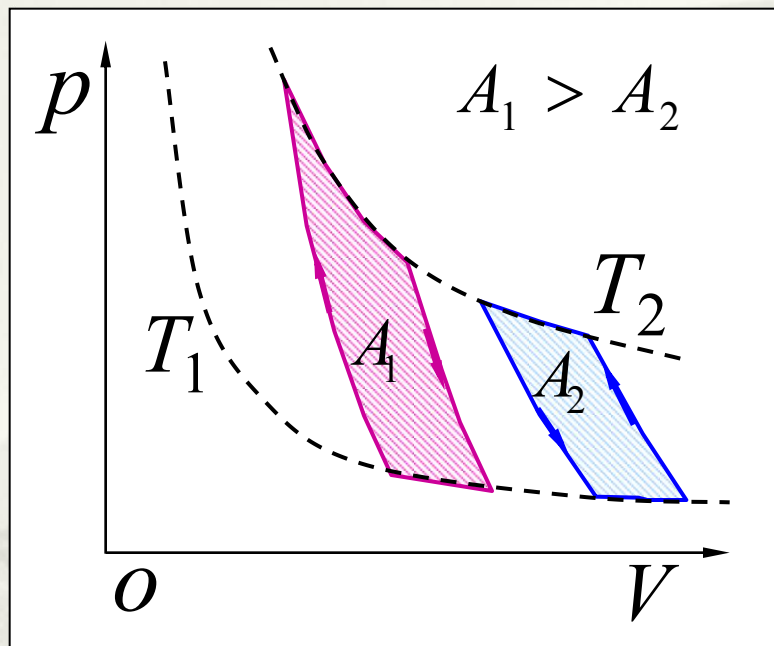


# 例1

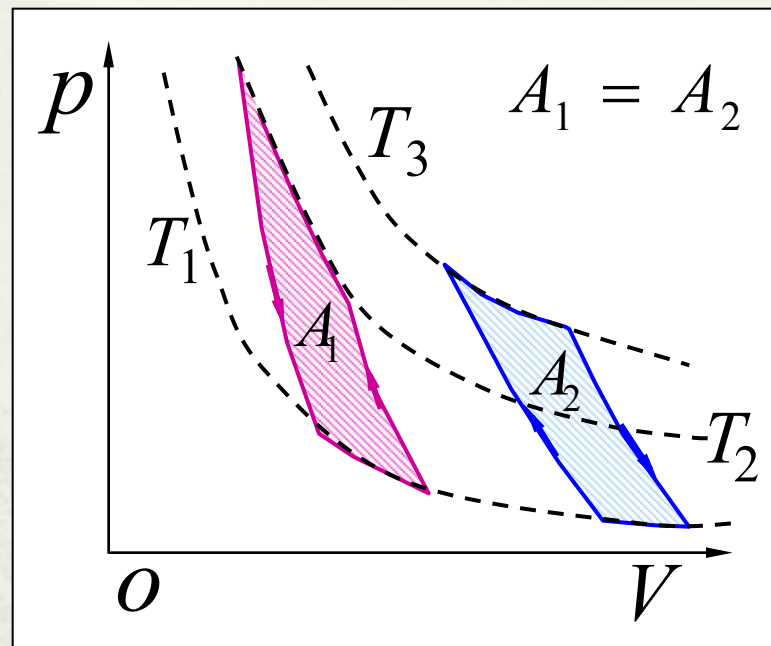
图中两卡诺循环

$$\eta_1 = \eta_2$$

吗？



$$\eta_1 = \eta_2$$

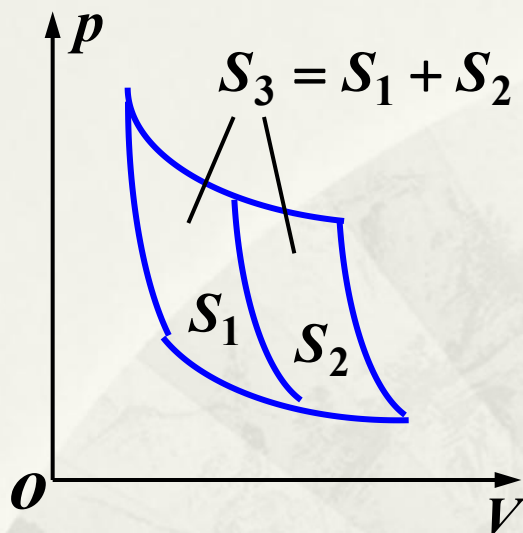


$$\eta_1 < \eta_2$$



## 例2、卡诺循环

$$S_1 : S_2 : S_3 := 1 : 1 : 2$$



(A)  $A_1 = A_2 = \frac{A_3}{2}, \quad \eta_1 = \eta_2 = \frac{1}{2}\eta_3$

(B)  $A_1 = A_2 = 2A_3, \quad \eta_1 = \eta_2 = 2\eta_3$

(C)  $A_1 = A_2 = \frac{A_3}{2}, \quad \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$

(D)  $A_1 = A_2 = 2A_3, \quad \eta_1 = \eta_2 = \eta_3$

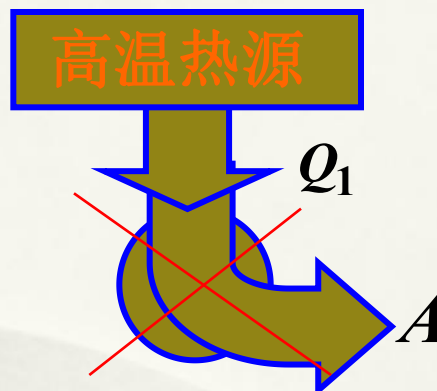
答案：C

## 7.6 热力学第二定律

### 一、开尔文表述

由  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

$Q_2 \downarrow, \eta \uparrow$ ; 当  $Q_2 = 0, \eta = 100\%$  能否实现?



1851年, 开尔文指出: 任何循环动作的热机, 只从单一热源吸收热量, 使之完全变成有用的功, 而不产生其他影响是不可能的。

等温: 吸热  $\rightarrow$  功, 但不是循环过程, 又产生其他影响。  
( $V \uparrow$ )

第二定律指出热功转换的限度

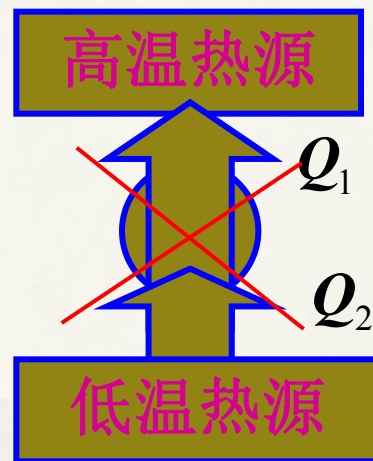
第二定律也可表述为: 第二类永动机不可能制成的

## 二、克劳修斯表述

$$\text{由 } \omega = \frac{Q_2}{A}$$

$$A \downarrow, \omega \uparrow; \quad A = 0$$

热量能否从低温  $\rightarrow$  高温?



1850年, 克劳修斯指出: 热量不可能自动地由低温物体传到高温物体。

指明热量传递的方向

自测题P15?—两种表述

## 三、两种表述的等价性

违反开尔文表述, 必然违反克劳修斯表述

违反克劳修斯表述, 必然违反开尔文表述

热力学第一定律: 热功转换的数量关系

热力学第二定律: 所能达到的限度和过程进行的方向

## 7.7 可逆过程与不可逆过程 卡诺定理

### 一. 可逆过程与不可逆过程

**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, 而不引起其它变化。

**不可逆过程**：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它变化。

准静态无摩擦过程为可逆过程

气体的自由膨胀是不可逆的

非准静态过程为不可逆过程

一切实际过程都是不可逆的

自然界自发进行的过程都是不可逆的

关于可逆过程和不可逆过程，下面正确的是：

- (1) 可逆热力学过程一定是准静态过程；
- (2) 准静态过程一定是可逆过程；
- (3) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程；
- (4) 凡有摩擦的过程，一定是不可逆过程

答案： (1) (4)

## 二. 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

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{ (不可逆机) } \\ = \text{ (可逆机) } \end{array} \right.$$

卡诺定理的意义：它指出了提高热机效率的方向：

1. 使不可逆机尽量接近可逆机；
2. 提高高温热源的温度。



## 7-8 熵和熵增加原理

### 一. 熵概念的引进

热力学过程进行具有方向性，说明热力学过程的初态和终态之间存在重大性质上的差别。反映系统的这种性质差别的物理量——熵。

可逆卡诺机

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$Q_2$ 放热为负

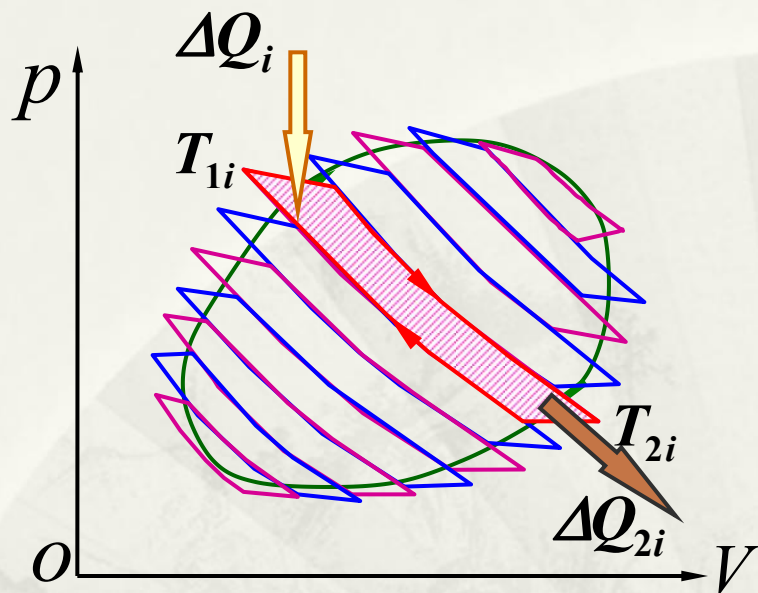
热温比  $\frac{Q}{T}$

等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比。

**结论：** 可逆卡诺循环中，热温比总和为零。

**推广：**任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成。

任一微小可逆卡诺循环



$$\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

对所有微小循环求和

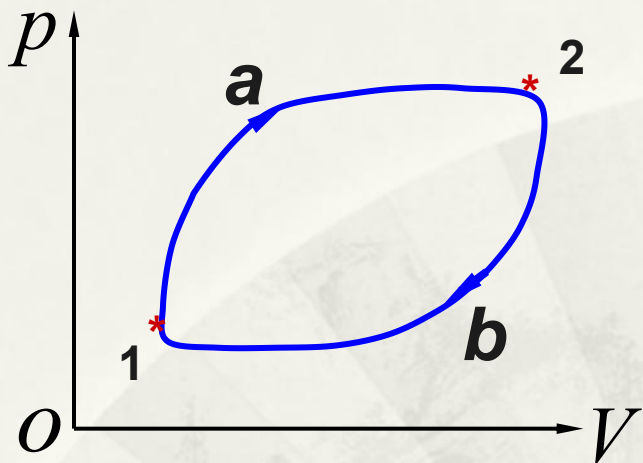
$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

当  $i \rightarrow \infty$  时，则  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

**结论：**对任一可逆循环过程，热温比之和为零。

## 二. 熵的计算

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1a2} \frac{dQ}{T} + \int_{2b1} \frac{dQ}{T} = 0$$



可逆过程  $\int_{2b1} \frac{dQ}{T} = -\int_{1b2} \frac{dQ}{T}$

$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} = \int_{1b2} \frac{dQ}{T}$$

可逆过程

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

在可逆过程中，系统从状态 1 改变到状态 2，其热温比的积分只决定于始末状态，而与过程无关。据此可知热温比的积分是一态函数的增量，此**态函数**称**熵**。

### 三 熵增加原理：孤立系统中的熵永不减少。

$$dS \geq 0$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{孤立系统不可逆过程} & dS > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} & dS = 0 \end{array} \right.$$

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

平衡态 **A**  $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$  平衡态 **B** （熵不变）

非平衡态  $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$  平衡态 （熵增加）

熵增加原理成立的条件：孤立系统或绝热过程。

熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据。

## 熵增加原理与热力学第二定律

热力学第二定律亦可表述为：一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。

热机效率

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

致冷机致冷系数

$$\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

卡诺循环

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

$$\omega = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

开尔文指出：任何循环动作的热机，只从单一热源吸收热量，使之完全变成有用的功，而不产生其他影响是不可能的。

克劳修斯指出：热量不可能自动地由低温物体传到高温物体。

准静态无摩擦过程为可逆过程

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$



## 习题册13题

1cm<sup>3</sup>的100<sup>0</sup>C的纯水，在1.013\*10<sup>5</sup>Pa的压强下加热，变为1671cm<sup>3</sup>的同温度的水蒸气，水的汽化热是2.26\*10<sup>6</sup>J/kg, 试求水变汽后内能的增量和熵的增量？

$$A = p\Delta V$$

$$\Delta E = Q - A$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

习题册14: 设  $\nu$  摩尔的理想气体从初态  $(V_1, T_1)$  经历某过程到达末态  $(V_2, T_2)$ ，该气体的摩尔热容为  $C_v$ ，试求系统熵的增量？

$$dQ = \nu C_v dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

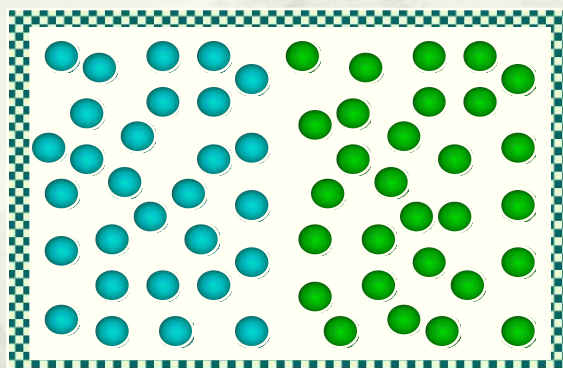
$$\begin{aligned}\Delta S = S_2 - S_1 &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_v}{T} dT + \int \frac{\nu R}{V} dV \\ &= \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

## 7-9 第二定律的统计意义

### 一、第二定律的统计意义

从统计观点探讨过程的不可逆性和熵的微观意义

初始状态



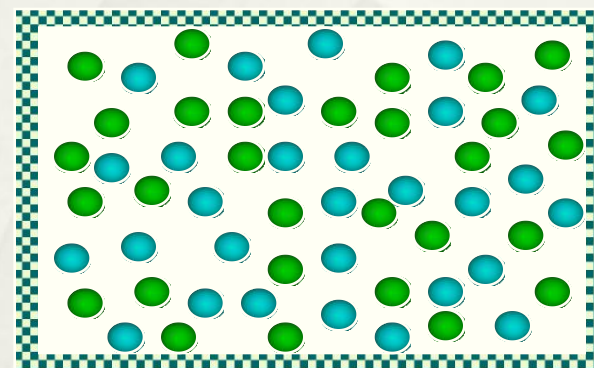
概率大



概率很小



摇动后



宏观态：**A或B**内各有几个分子

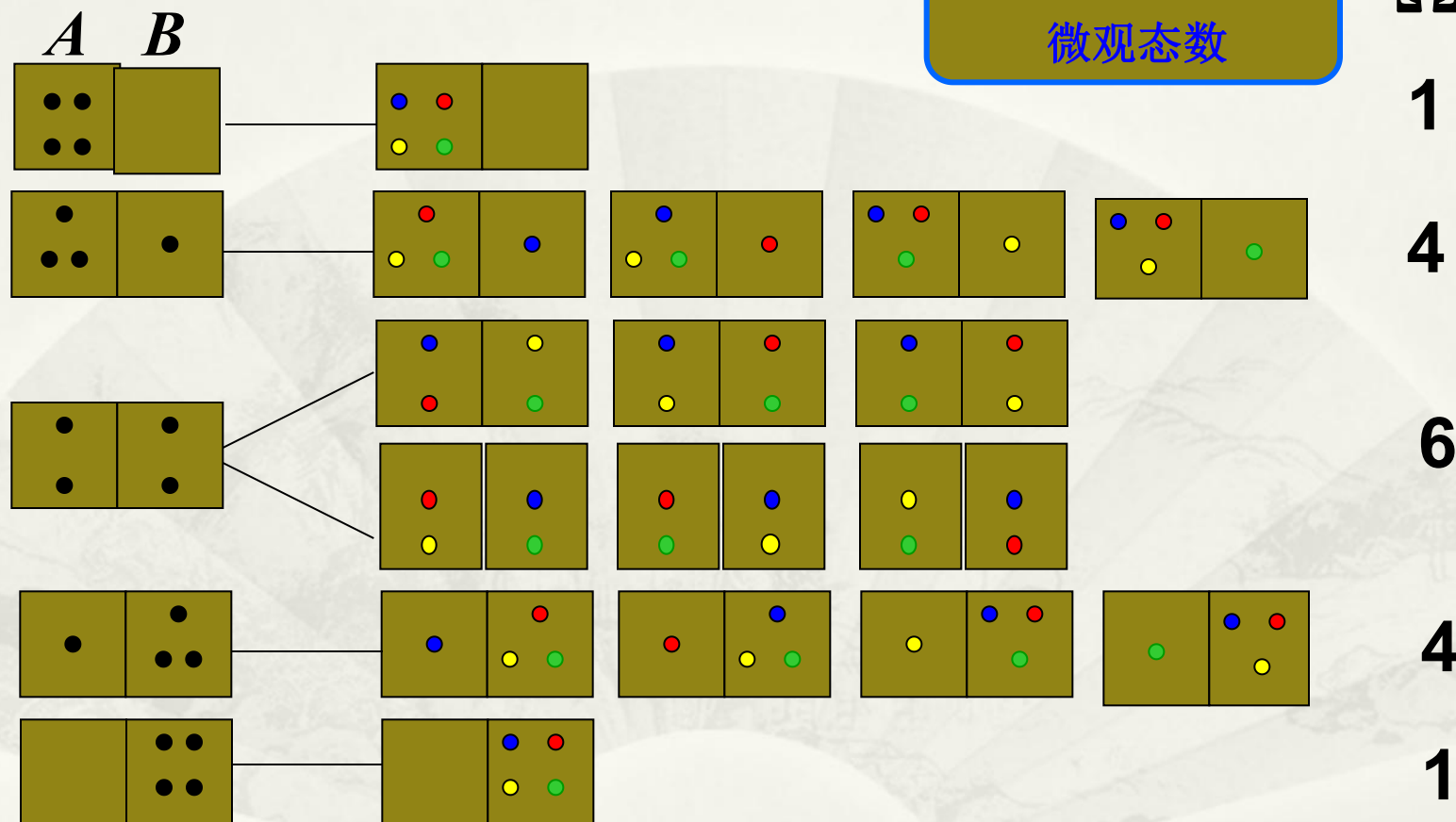
微观态：能够加以区别的每一种分布方式

(宏观态)

(微观态)

一种宏观态对应的  
微观态数

$\Omega$



共有 $2^4=16$ 种可能的方式，而且4个分子全部退回到**A**室的可能性即概率为 $1/2^4=1/16$ 。

共有 $2^4=16$ 种可能的方式，而且4个分子全部退回到A室的可能性即概率为 $1/2^4=1/16$ 。(可认为“可逆”)

若有N个分子,则有 $2^N$ 种可能的方式，而N个分子全部退回到A室的概率 $1/2^N$ 。

若 $N \sim 10^{23}/\text{mol}$ ,则全部退回到A部的几率为  $1/2^{10^{23}}$   
此数值极小，意味着此事件永远不会发生。

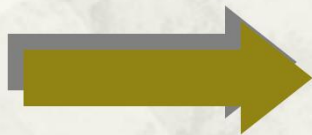
各种宏观态不是等概率的。宏观态包含的微观态数多，这种宏观态出现的可能性就大。

定义热力学概率：与同一宏观态相应的微观态数称为热力学概率。记为 $\Omega$ 。



从以上说明可知：不可逆过程实质上是一个从概率较小的状态到概率较大的状态的变化过程。

实际观测到的总是均匀分布这种宏观态。即系统最后所达到的平衡态。



平衡态相应于一定宏观条件下 $\Omega$  最大的状态。

热力学第二定律的统计表述：

孤立系统内部所发生的过程总是从包含微观态数少的宏观态向包含微观态数多的宏观态过渡，从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态过渡。



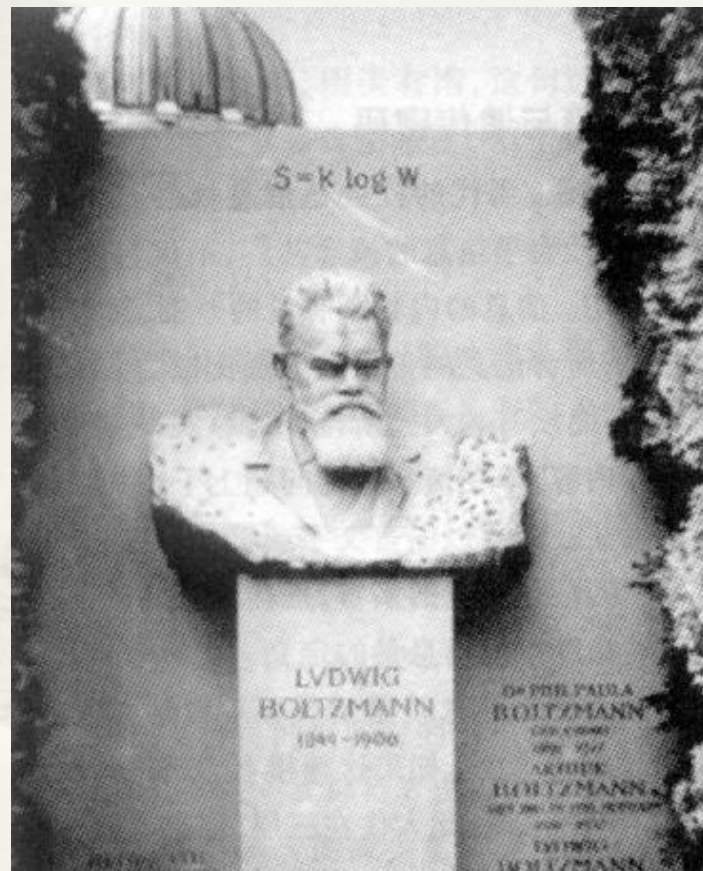
在孤立系统的自发过程中

{ 热二律：向概率大的宏观态进行  
熵增原理：向熵增大的方向进行

玻耳兹曼公式：

$$S = k \ln \Omega$$

热力学概率越大，系统内分子热运动的无序性越大，熵就越大，所以熵是系统无序性的量度，这就是熵的本质。



## 二、热力学第二定律的适用范围

1. 热力学第二定律是一个统计规律，  
只有对有大量分子所组成的系统才正确。
2. 不能把热力学第二定律推广到浩瀚的宇宙中去，因为宇宙不是一个孤立系统。