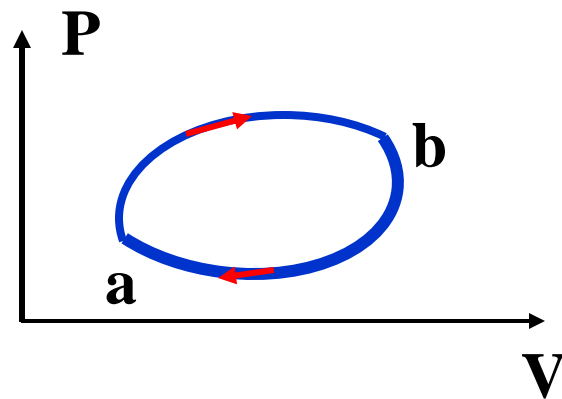


三、热力学循环

特点： $\Delta E=0$

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



两种循环：

正循环 $A_{\text{净}} > 0$ （蒸汽机、内燃机）

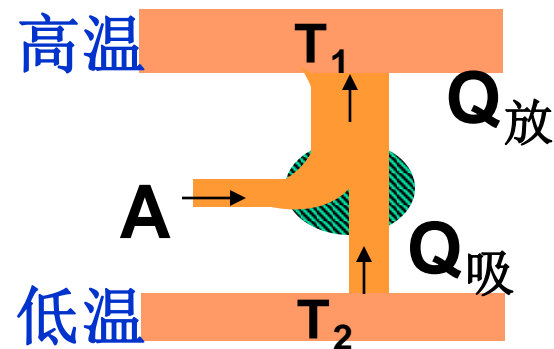
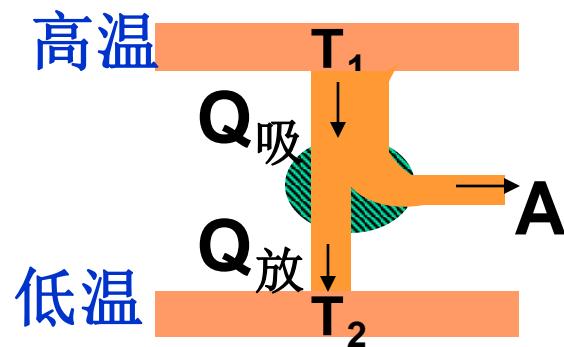
逆循环 $A_{\text{净}} < 0$ （制冷装置）

热机效率：

$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}}$$

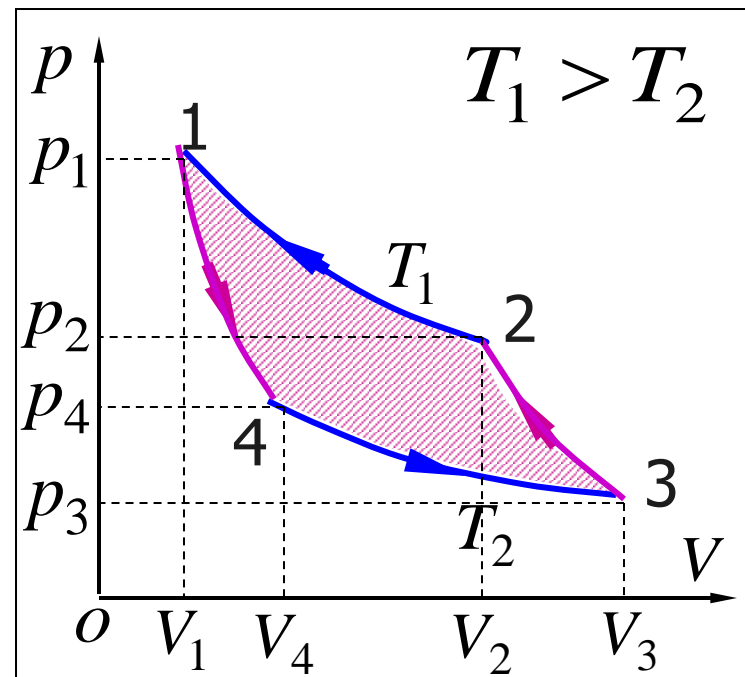
致冷系数：

$$\omega = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{|Q_{\text{放}}| - Q_{\text{吸}}}$$



卡诺循环的热机效率

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放}}|}{Q_{\text{吸}}} \\ = 1 - \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$$

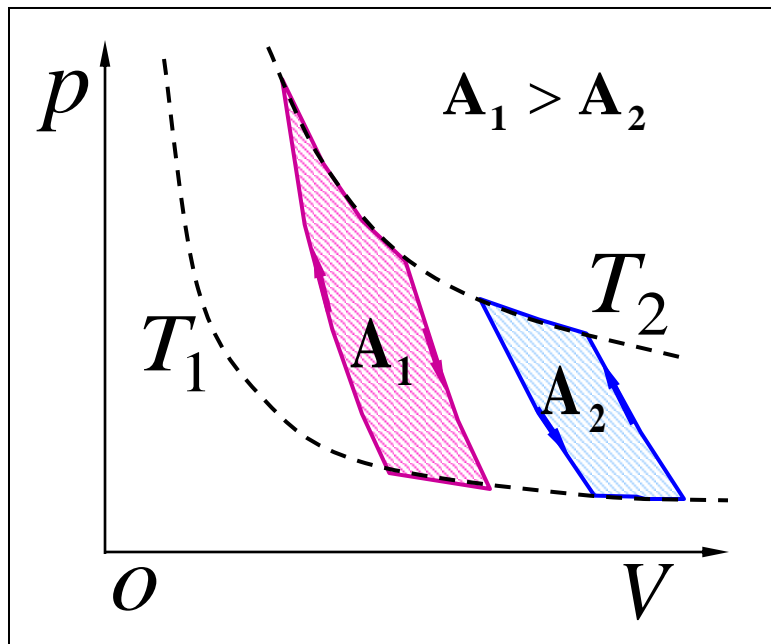


卡诺制冷循环的制冷系数

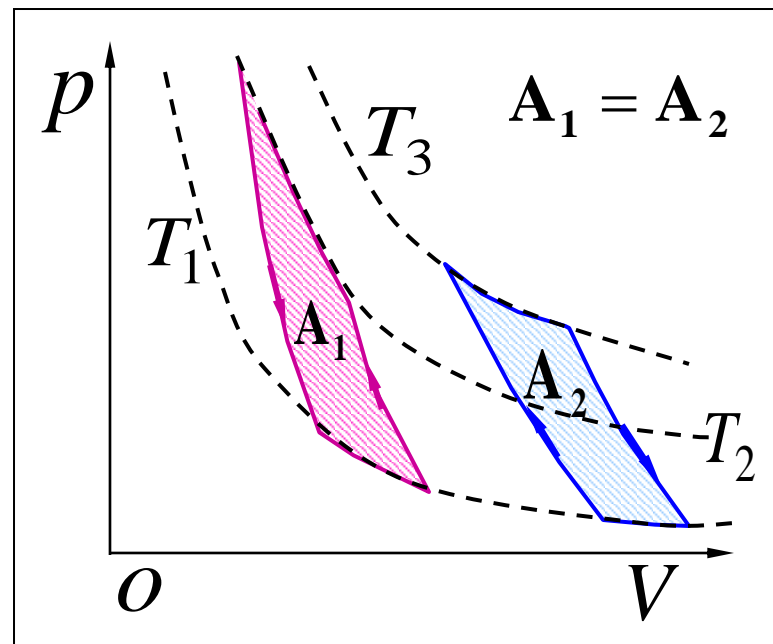
$$\omega = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{|Q_{\text{放}}| - Q_{\text{吸}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗？



$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$

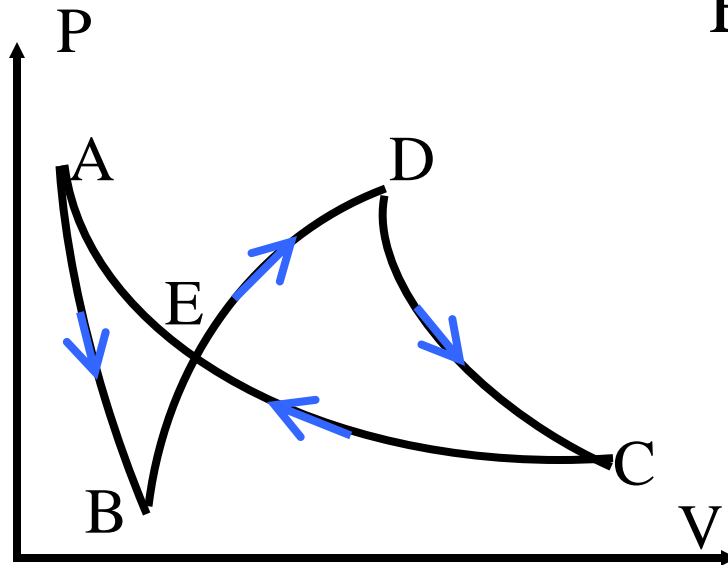
$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$$



P289 7-11

EDCE是正循环 $A > 0$

EABE是逆循环 $A < 0$



$$A_{\text{总}} = 70 - 30 = 40 \text{ J}$$

$$-30 = Q_{BE} + Q_{EA}$$

$$70 = Q_{ED} + Q_{CE}$$

$$40 = Q_{BE} + \underline{Q_{EA}} + Q_{ED} + \underline{Q_{CE}}$$

$$\eta = \frac{A}{Q_{BEC}} = \frac{40}{140} \approx 28.6\%$$

$$= Q_{BED} + Q_{CEA}$$

$$Q_{BED} = 40 - Q_{CEA}$$

$$= 40 - (-100) = 140 \text{ J}$$

四、热力学第二定律



热力学第一定律无法说明的现象

- 1) **功热转换**: 转动的飞轮撤除动力后由于摩擦而停下, 机械能转化为热 (内能)。反之不然。
- 2) **热传导**: 热量可以从高温物体自动地传给低温物体, 但是不能自动从低温传到高温。
- 3) **理想气体绝热自由膨胀**: 平衡态向平衡态的转化, 但不会自动的从末态转化为初态。

观察与实验表明: 自然界中一切与热现象有关的宏观过程是有方向性的。

1、热力学第二定律

热力学第二定律是一条经验定律，因此有许多叙述方法。最早提出并作为标准表述的是1850年克劳修斯提出的克劳修斯表述和1851年开尔文提出的开尔文表述。

克劳修斯表述：

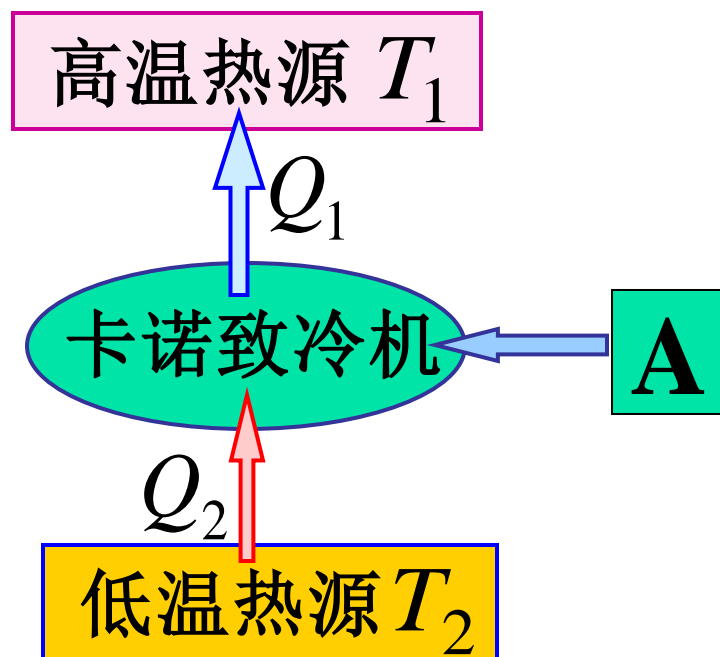
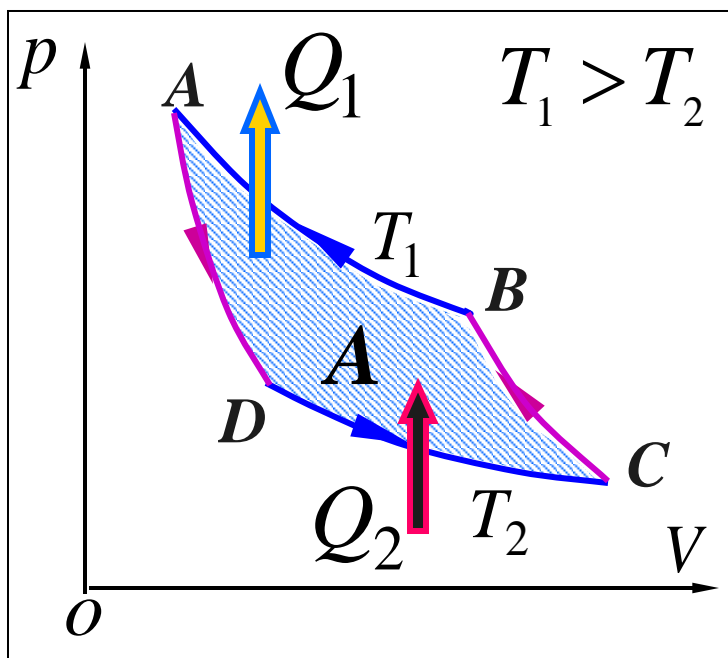
热量不可能自动地从低温物体传到高温物体。

开尔文表述：

不可能从单一热源吸取热量，使之完全变成有用的功而不产生其他影响。



克劳修斯说法：不可能把热量从低温物体自动传到高温物体而**不**引起外界的变化。

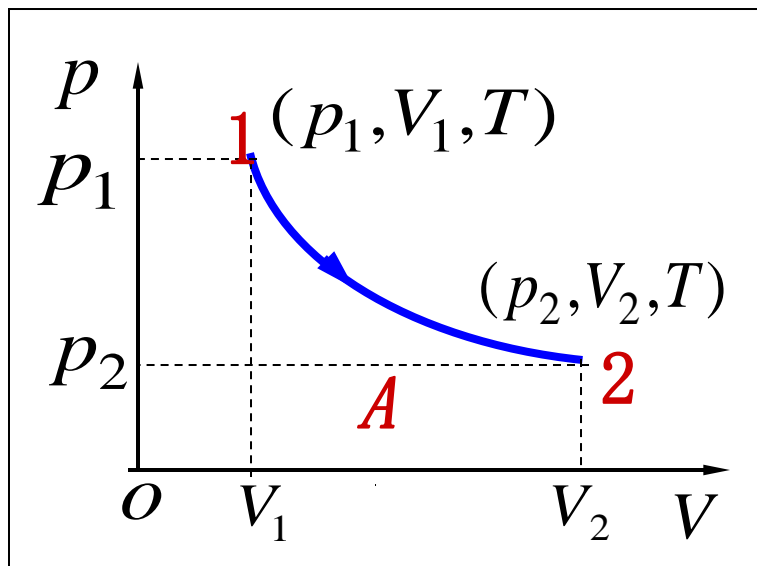


虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界做功且使环境发生变化。

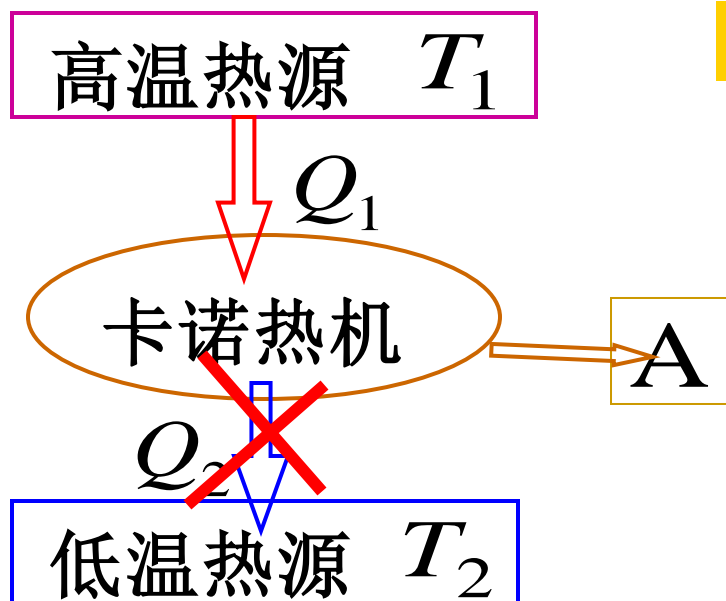


开尔文表述:

不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变成有用的功而不产生其他影响。



两种表述具有等效性

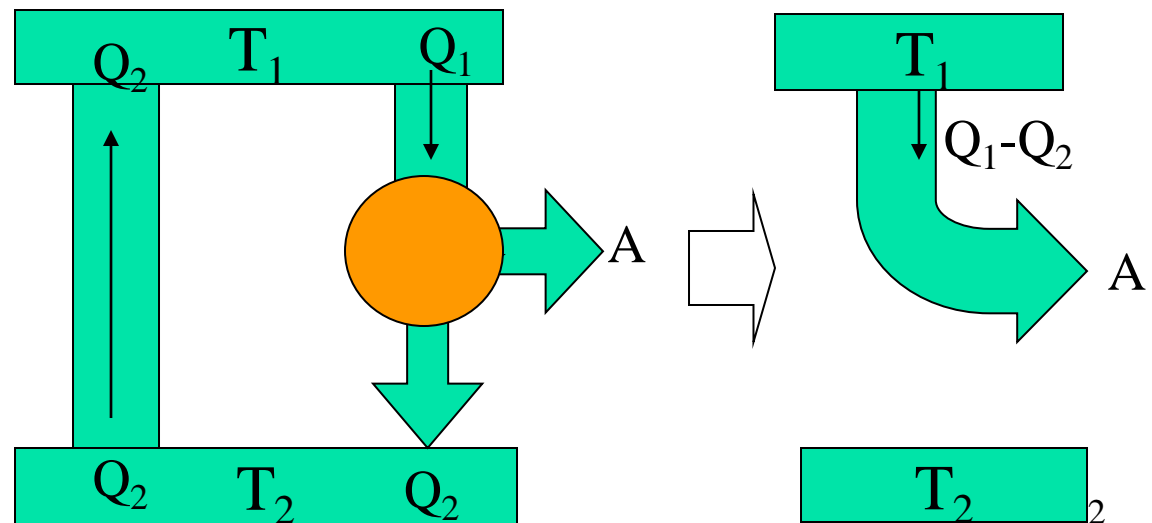


开尔文说法=第二类永动机是不可能制成的.

等温膨胀过程是从单一热源吸热做功, 而不放出热量给其它物体, 但它非循环过程.

假定：热传导是可逆的。

在 T_1 和 T_2 之间设计一卡诺热机，并使它在一次循环中从高温热源 T_1 吸热 Q_1 ，对外做功 $|A|$ ，向低温热源 T_2 放热 Q_2 ($Q_1 - Q_2 = |A|$)。然后， Q_2 可以自动地传给 T_1 而使低温热源 T_2 恢复原状。总的结果是，来自高温热源的热量 $Q_1 - Q_2$ 全部转变成为对外所作的功 $|A|$ ，而未引起其它变化。这就是说功变热的不可逆性消失。因此，热传导是可逆的假设并不成立。

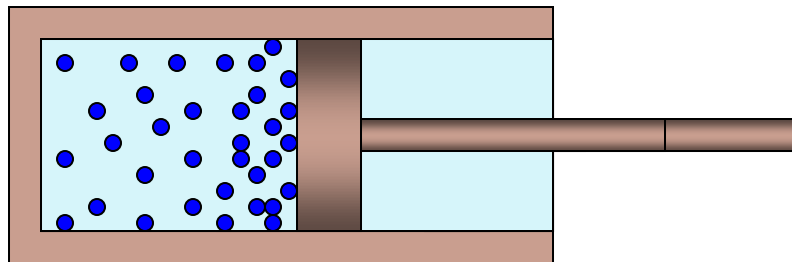


2、可逆过程和不可逆过程

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, 这样的过程叫做可逆过程。

不可逆过程： 在不引起其它变化的条件下, 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, 这样的过程叫做不可逆过程。

非准静态过程为不可逆过程。



可逆过程的条件

准静态过程（无限缓慢的过程），且无摩擦力、粘滞力或其他耗散力作功，无能量耗散的过程。



3、卡诺定理



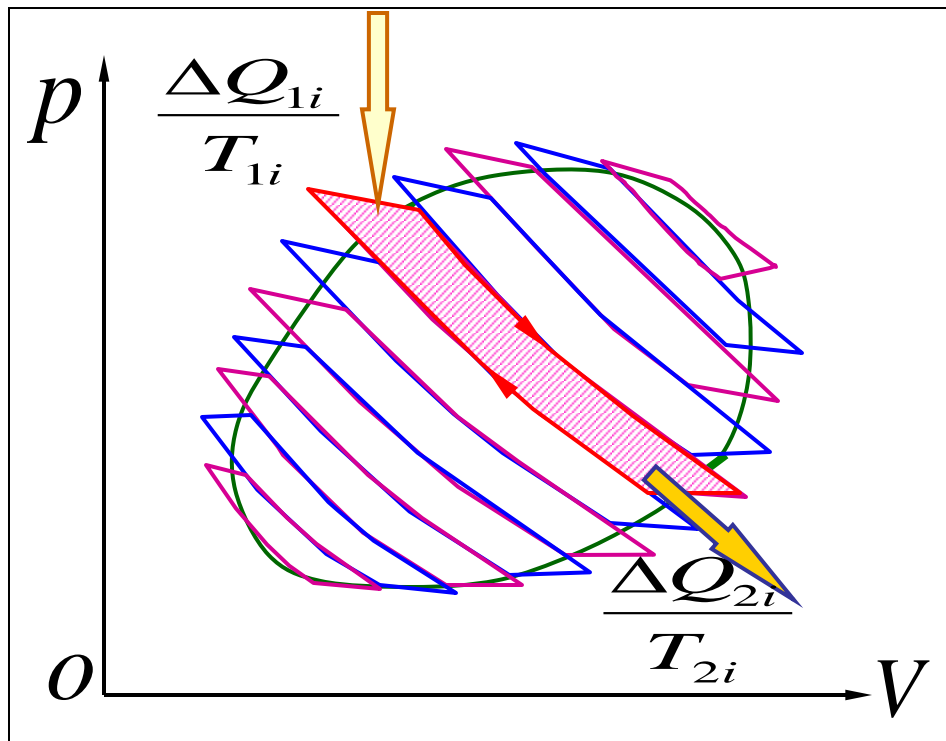
1) 在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率。

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

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{ (不可逆机) } \\ = \text{ (可逆机) } \end{array} \right.$$

可逆卡诺机 $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$



热温比 $\frac{Q}{T}$

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 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

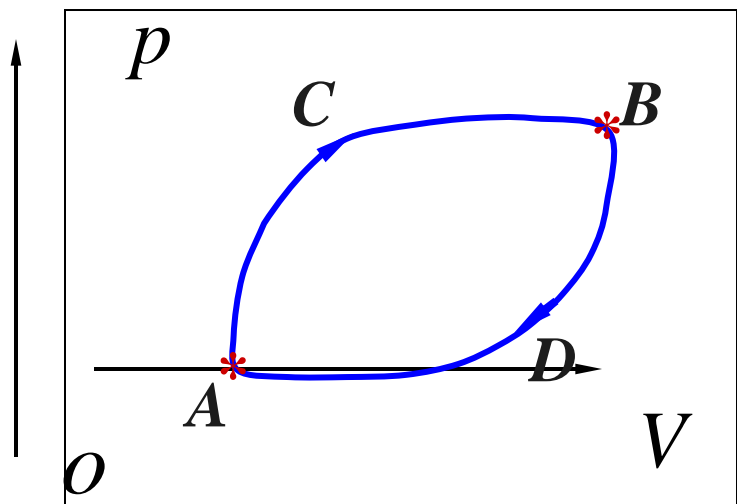
结论：对任一可逆循环过程，热温比之和为零。



五、熵增原理

1、熵 (S)——态函数

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



可逆过程 $\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$

$$\Rightarrow \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

在可逆过程中，系统从状态A改变到状态B，其热温比的积分只决定于始末状态，而与过程无关.

可逆过程

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$



对于无限小的可逆过程 $dS = \frac{dQ}{T}$

2、熵的计算

(1) 熵是系统状态的单值函数；

(2) 可逆过程 $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

(3) 非可逆过程，可以任意设计一个始末状态相同的可逆过程来进行计算。

(4) 熵值具有可加性，系统的总的熵变等于各组成部分熵变的和。

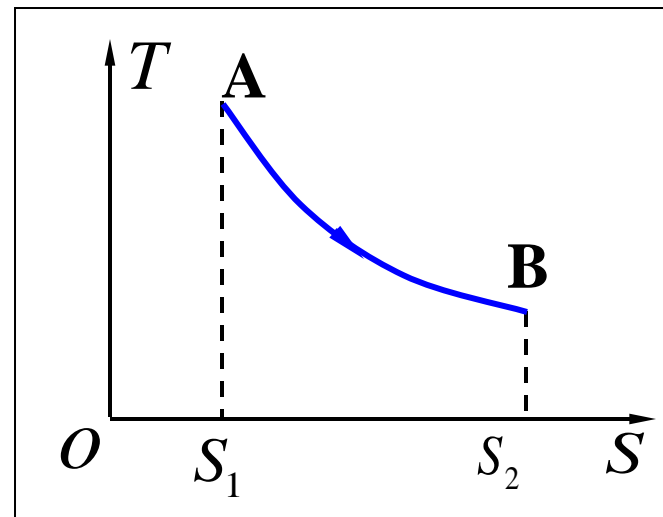


3、温熵图——T~S曲线

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS$$

曲线下的面积表示系统从

A→B转递的热量

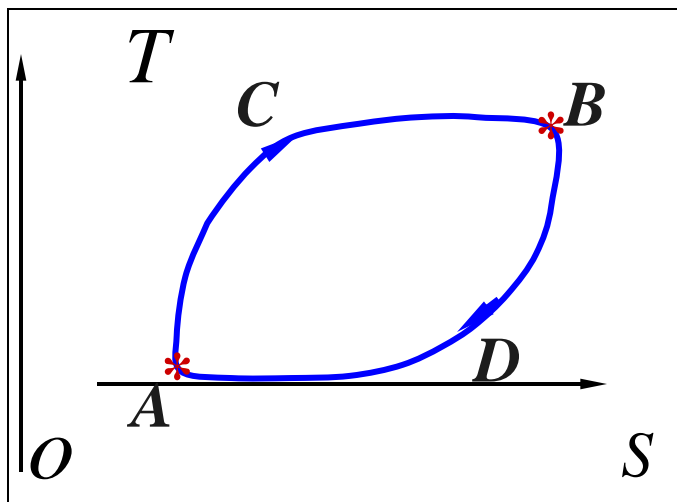


任意循环过程是一个闭合曲线

ACB 曲线下的面积=吸热

ADB 曲线下的面积=放热

闭合曲线所围的面积净热

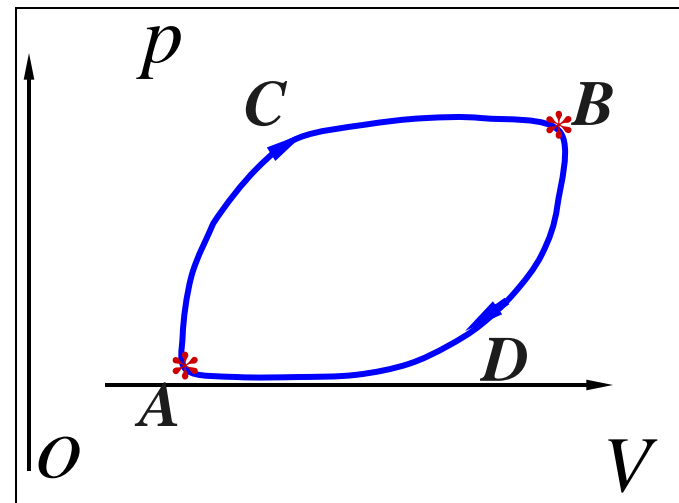


卡诺不可逆机 $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$



$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} < 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

若 ACB是不可逆，BDA是可逆



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B < \int_{ACB} \frac{dQ}{T} \Rightarrow S_B - S_A > \int_{ACB} \frac{dQ}{T} \Rightarrow dS > \frac{dQ}{T}$$

熵增加原理——孤立系统的熵永不减少 $dS \geq \frac{dQ}{T}$

4、熵增加原理：孤立系统中的熵永不减少。

$$\boxed{\Delta S \geq 0} \begin{cases} \text{孤立系统不可逆过程} & \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} & \Delta S = 0 \end{cases}$$

孤立系统与外界无关——绝热过程 $\Delta Q=0$

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）

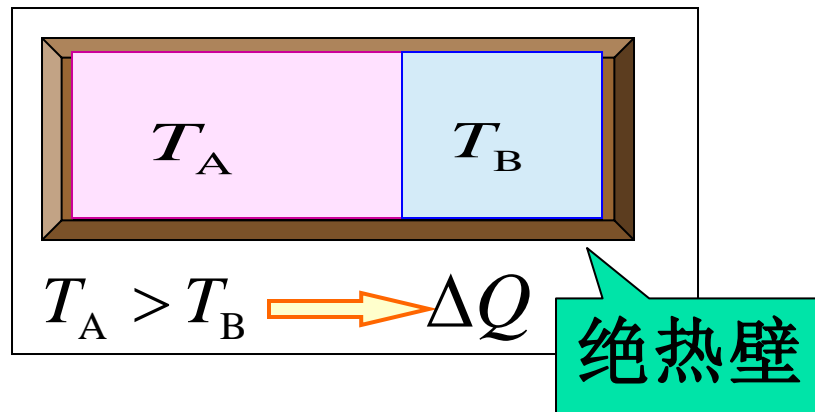
熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据。

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。



例1 求热传导中的熵变

设在微小时间 Δt 内,
从 A 传到 B 的热量为 ΔQ .



$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

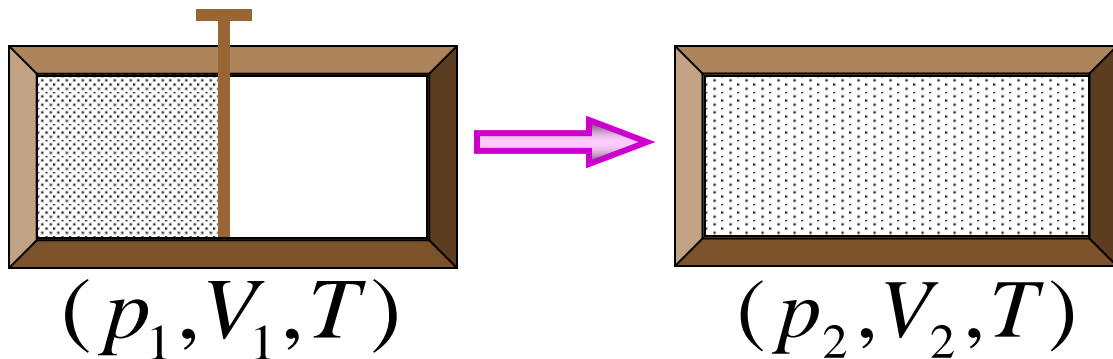
$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \quad \therefore \Delta S > 0$$

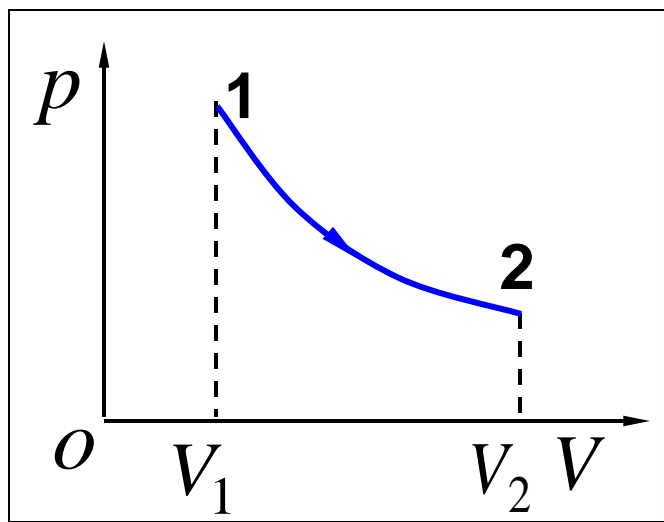
孤立系统中不可逆过程熵是增加的。



例2、证明 理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的。



$$\because Q = 0, \quad W = 0, \quad \therefore \Delta E = 0, \quad \Delta T = 0$$



在态1和态2之间假设一可逆
等温膨胀过程

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} \\ &= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

不可逆

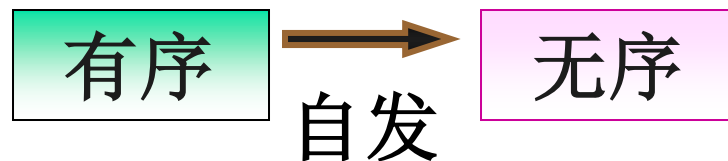
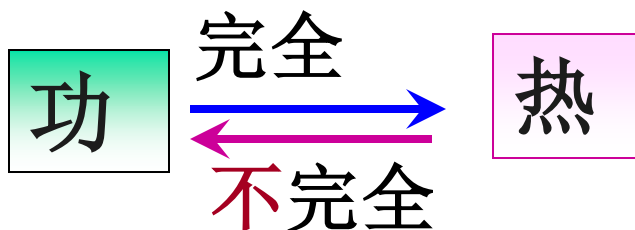


5、热力学第二定律的统计意义

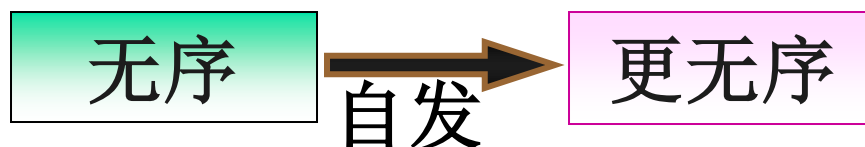


一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

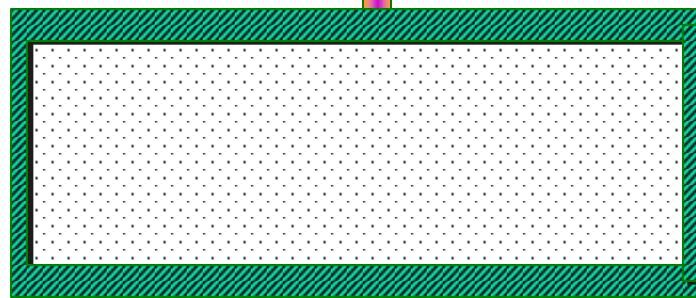
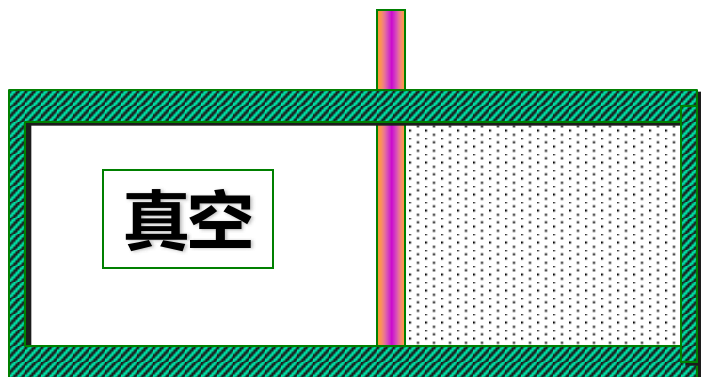
热功转换：



理想气体绝热自由膨胀：



气体分子整体占有较小空间的初态变到占有较大空间的末态。分子运动状态更加无序。



书P284 表7-3

热力学第二定律的统计意义：

孤立系统中发生的一切过程总是由概率小的状态向概率大的状态进行

玻耳兹曼公式 $S = k \ln \Omega$

k —— 玻耳兹曼常数， Ω —— 热力学概率

玻耳兹曼墓碑上的公式



“热寂说”

威廉·汤姆孙——热力学第二个伟大定律孕含着自然的某种不可逆作用原理，这个原理表明虽然机械能不可灭，却会有一种普遍的耗散趋向，这种耗散在物质的宇宙中会造成热量逐渐增加和扩散，以及势的枯竭，如果宇宙有限并服从现有的定律，那么结果将不可避免地出现宇宙静止和死亡状态。



诗人的描述

不论是星星还是太阳将不再升起，
到处是一片黑暗，
没有溪流的潺潺声，
没有声音，没有景色，
即没有冬天的落叶，
也没有春天的嫩芽，
没有白天，也没有劳动的欢乐，
在那永恒的黑夜里，
只有没有尽头的梦境。



热寂说是以宇宙整体正在从非平衡趋于平衡的结论为前提的。然而近代宇宙论的研究和观测表明，宇宙起源于150亿年前“原始火球”的一次大爆炸，大爆炸之后宇宙一直在膨胀，它不是趋于平衡，而是越来越趋于不平衡。

宇宙不但不会死，反而从早期的“热寂”状态（热平衡态）下生机勃勃地复生！

