大学物理(下)

华 中 科 技 大 学
张智
zzhang@hust.edu.cn

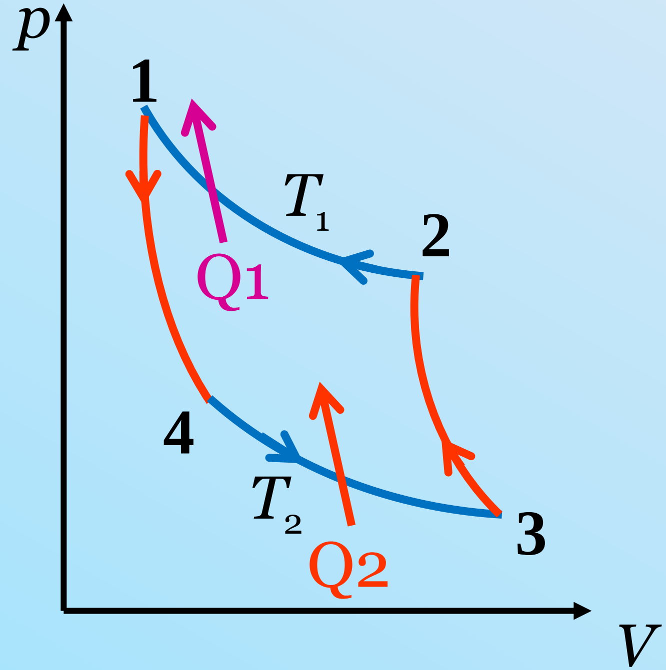
3.卡诺制冷机

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

工作物从低温热源吸热Q_2，
又接受外界所做的功$A_{净} < 0$，
然后向高温热源放出热量 Q_1，
能量守恒：

$$Q_2 + |A_{净}| = |Q_1|$$

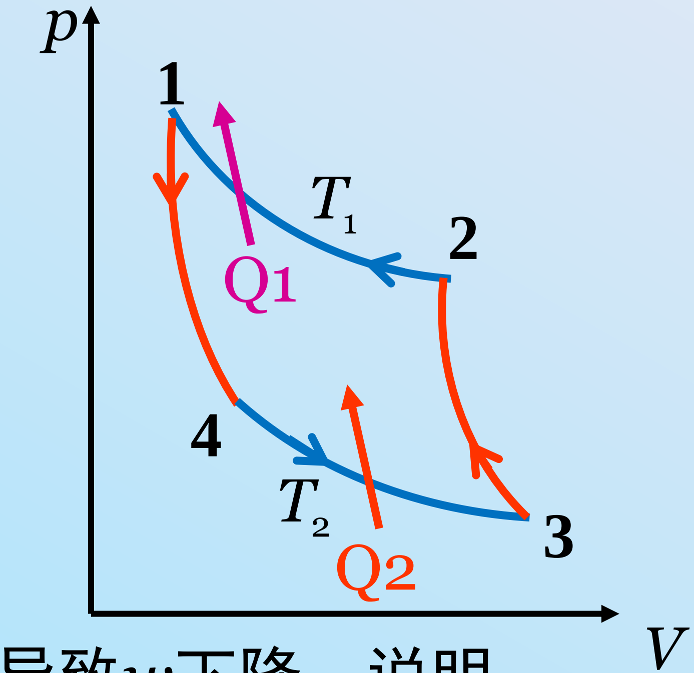


付出最小量的功$A_{净}$，
吸出尽可能多的热量Q_2，
制冷系数定义为：

$$w = \frac{Q_2}{|A_{净}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$T_1 \neq T_2, \quad w_C \neq \infty$$

$$w = \frac{Q_2}{|A_{净}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



物理意义：

(1) T_2越低，使T_1-T_2升高，都导致w下降，说明要得到更低的T_2，就要花更大的外力功。

(2) 低温热源的热量是不会自动地传向高温热源的，要以消耗外力功为代价。

例: 家用冰箱, 室温 T_1= 300 K, 冰箱内 T_2=273 K。

$$w = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{300-273} = 9$$

实际要小些。

例. 一台冰箱工作时，其冷冻室的温度为-10°C，室温为15°C。若按理想卡诺制冷循环计算，则此制冷机每消耗10^3J的功，可以从冷冻室中吸出多少热量？

解： 制冷系数

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

$$=\frac{273-10}{(273+15)-(273-10)}=10.5$$

又

$$w=\frac{Q_2}{A}$$

$$\Rightarrow Q_2=wA=10.5\times1000=1.05\times10^4\,\mathrm{J}$$

$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta E = \frac{i}{2}\nu R \Delta T$$

讨论：

1） 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

2） P-V图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?

3） P-V图上两条绝热线能否相交?

A. 能

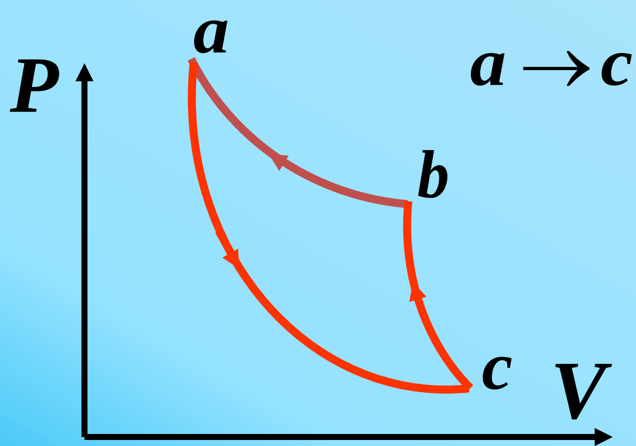
B. 否

解：1） 否。

$$a \rightarrow b: \ \Delta E_{ab} = 0$$

$$a \rightarrow c \rightarrow b: \ \left.\begin{array}{l} Q = \Delta E_{ab} + A \\ Q = 0, A \neq 0 \end{array}\right\} \Delta E_{ab} \neq 0$$

矛盾



$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta E = \frac{i}{2}\nu R\Delta T$$

讨论:

1） 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

2) *P-V*图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?

A. 能

B. 否

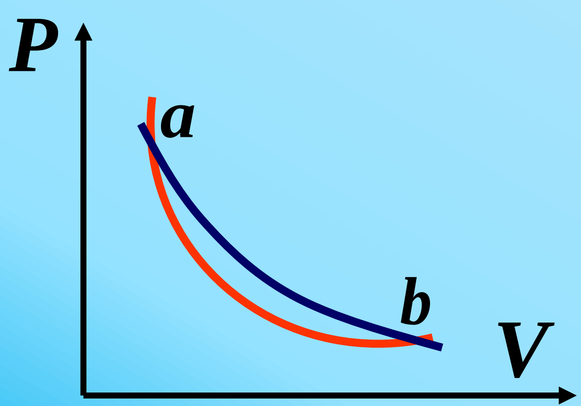
3) *P-V*图上两条绝热线能否相交?

解：2） 否。

沿等温线 $a \to b$: $\Delta E_{ab} = 0$

沿绝热线 $a \to b$: $\left.\begin{array}{l} Q = \Delta E_{ab} + A \\ Q = 0, A \neq 0 \end{array}\right\} \Delta E_{ab} \neq 0$

矛盾



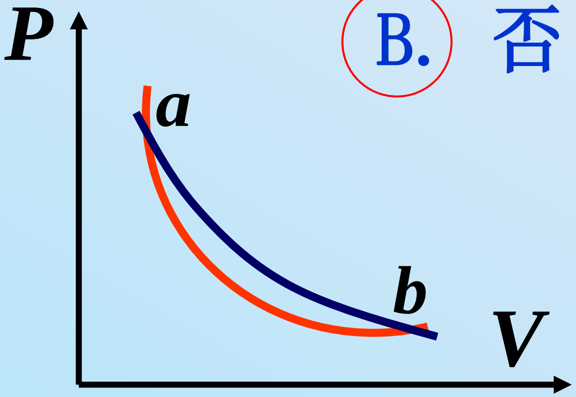
其它分析方法?

讨 论：

2) P-V图上一条等温线能否与一条绝　热线有两个交点?

A. 能

B. 否



解: 2）

等温　$PV = C_1$

绝热　$PV^{\gamma} = C_2$

$$\therefore \frac{C_1}{V} V^{\gamma} = C_2 \qquad\qquad V^{\gamma-1} = C_3$$

故，一条等温线与一条绝热线有且仅有一个交点。

讨论:

3) P-V图上两条绝热线能否相交?

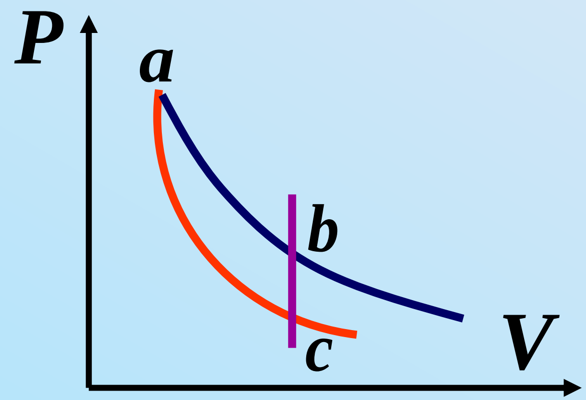
A. 能

B. 否

亦可利用与1) 类似的方法。

解: 3)

$$\left.\begin{array}{r} P_b > P_c \\ V_b = V_c \\ PV = \nu RT \end{array}\right\} \begin{array}{l} T_b > T_c \\ \boxed{E_b > E_c} \end{array}$$



$$a \rightarrow b: Q_{ab} = 0 = \Delta E_{ab} + A_{ab}$$

$$E_b = E_a - A_{ab}$$

$$a \rightarrow c: Q_{ac} = 0 = \Delta E_{ac} + A_{ac}$$

$$E_c = E_a - A_{ac} \qquad A_{ab} > A_{ac} \quad \therefore \boxed{E_b < E_c}$$

矛盾。

讨论：

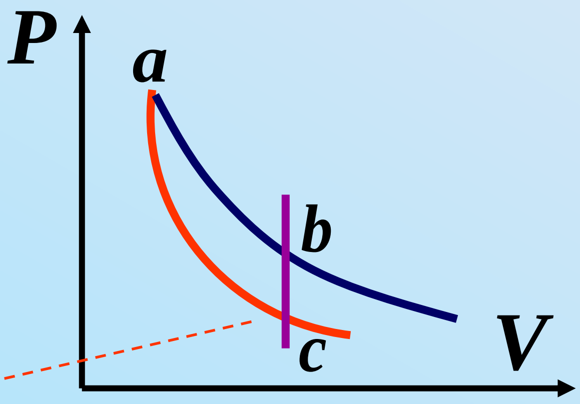
3) P-V 图上两条绝热线能否相交?

解:3) 否.

$\because PV^{\gamma}=C \quad \therefore P_aV_a^{\gamma}=C$

$P_bV_b^{\gamma}=C$

$P_cV_c^{\gamma}=C$



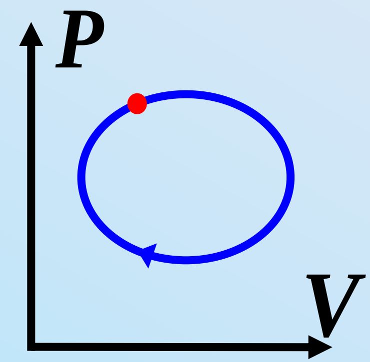
$$\left.\begin{array}{l}\therefore P_bV_b^{\gamma}=P_cV_c^{\gamma} \\ V_b=V_c\end{array}\right\} \begin{array}{l}P_b\neq P_c \\ \therefore P_b=P_c\end{array}$$

矛盾。

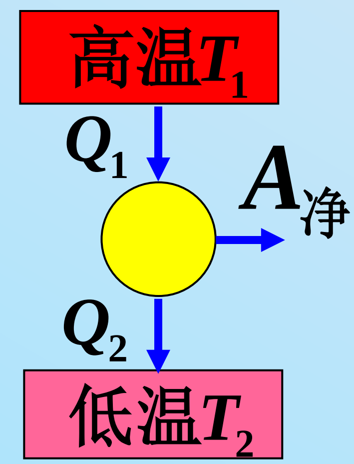
◆ 类似:绝热线与等容线不可能有两个交点。

●循环过程和效率

热机效率：$\eta=\dfrac{A_{净}}{Q_{总吸}}=\dfrac{Q_1-|Q_2|}{Q_1}=1-\dfrac{|Q_2|}{Q_1}<1$



致冷系数：$w=\dfrac{Q_{2吸}}{|A_{净}|}=\dfrac{Q_2}{|Q_1|-Q_2}$



卡诺热机的效率：$\eta_C=1-\dfrac{T_2}{T_1}$

卡诺致冷机的致冷系数：$w_C=\dfrac{T_2}{T_1-T_2}$

以上运用了热力学第一定律 $Q=\Delta E+A$

满足热力学第一定律的热力学过程都能实现吗？ 否！

第5节　热力学第二定律

1. 可逆过程与不可逆过程

1) 可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如能使系统由 b 态回到 a 态，且周围一切也各自恢复原状，那么 ab 过程称为可逆过程。

无摩擦的准静态过程都是可逆的，即p-V 图上的过程。

可逆过程是一种理想情况，实际上散热、摩擦等情况总是存在的，并且实际过程也不可能“无限缓慢地进行”。

2) 不可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如果系统恢复不了原态，ab 就是不可逆的；若系统恢复了原态却引起了外界的变化，ab 也是不可逆的。

比如:

(1) 功变热的过程

(2) 热量自动从高温物体传到低温物体的过程

(3) 气体的自由膨胀过程

2. 自发过程的方向

自发过程：在无外界作用下自动进行的过程。如热量从高温传递到低温、气体从高压流向低压等。

1. 功-热转换

功→热的过程，如：摩擦生热　　自动过程

热→功的过程，如：热机　　~~唯一效果~~

热→功的同时产生了其他效果

--将Q_2热量传给T_2

又如：理想气体的等温膨胀 $Q = A$

但也产生了其他效果　--体积增加

即：唯一效果是一定量热全变成功的过程不可能发生。

结论：自然界里功热转换过程具有方向性。

2. 热传导

两物体达热平衡过程：

是热从高温物体 $\xrightarrow{\text{自动地}}$ 低温物体

结论：自然界里热传导过程具有方向性。

3. 气体的自由膨胀

显然气体的自由膨胀过程也是不可逆的

总之：

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

3. 热力学第二定律

1. 定律的两种表述

(1) 克劳修斯表述（1850年）

热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

Clausius

(2) 开尔文表述（1851年）

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

Kelvin

等价说法：第二类永动机是不可能制成的！

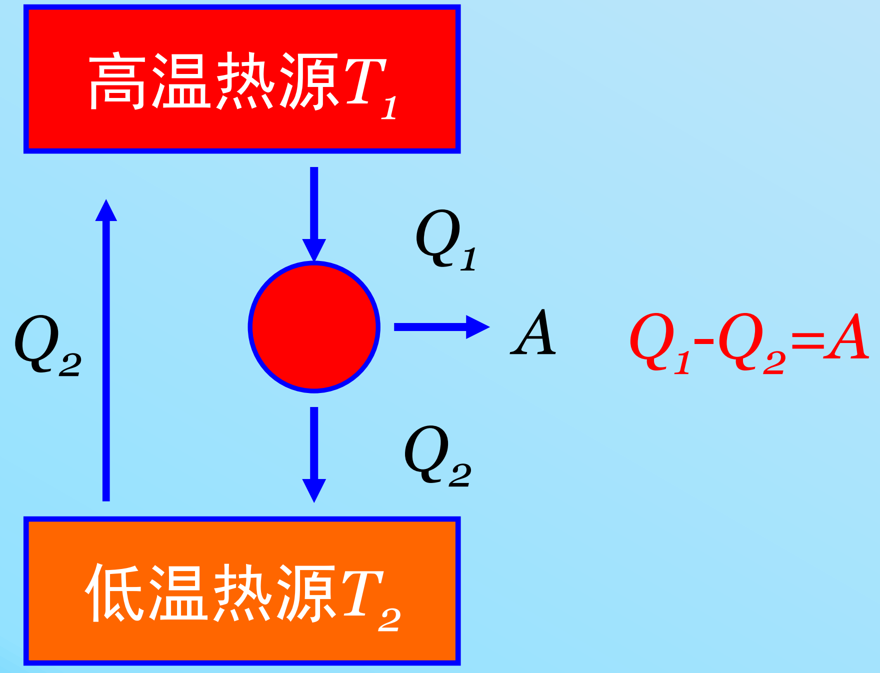
第二类永动机：效率为100%　　$(\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1})$

无数实验证明：效率为100%的循环动作的热机是不可能制成的。(它并不违反热力学第一定律)

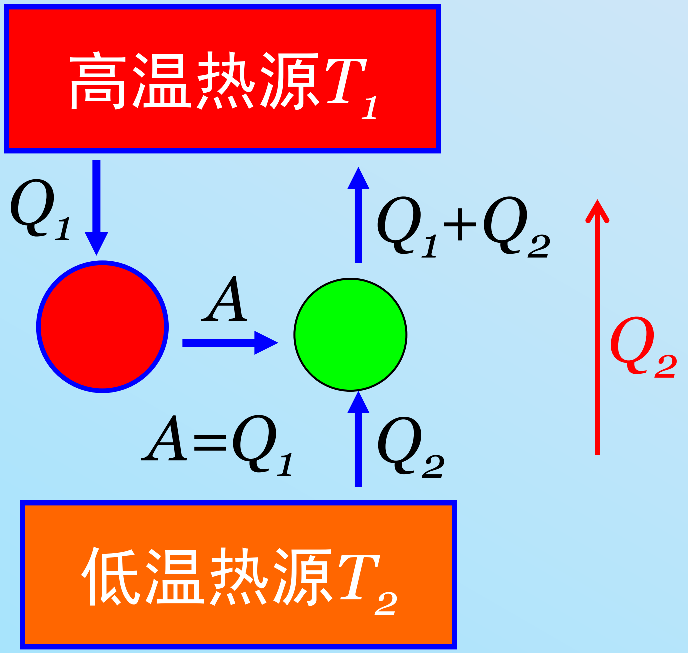
克劳修斯表述：热量不能**自动地**从低温物体传向高温物体。

开尔文表述：不可能制成一种**循环动作**的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

2.两种表述的等价性



克氏不成立则开氏不成立。



开氏不成立则克氏不成立。

结论：两种表述具有等价性。

克劳修斯表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

开尔文表述：

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量,使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

注意：

（1）注意“自动地”这一表述。热量自动地由低温物体传到高温物体，不违反热力学第一定律，但违背了热力学第二定律。

（2）若不是“循环动作”的热机，只从单一热源吸热，使之完全变为有用的功而不放热，是可以实现的。

比如：理想气体在等温膨胀过程中吸收的热量全部转换为功。

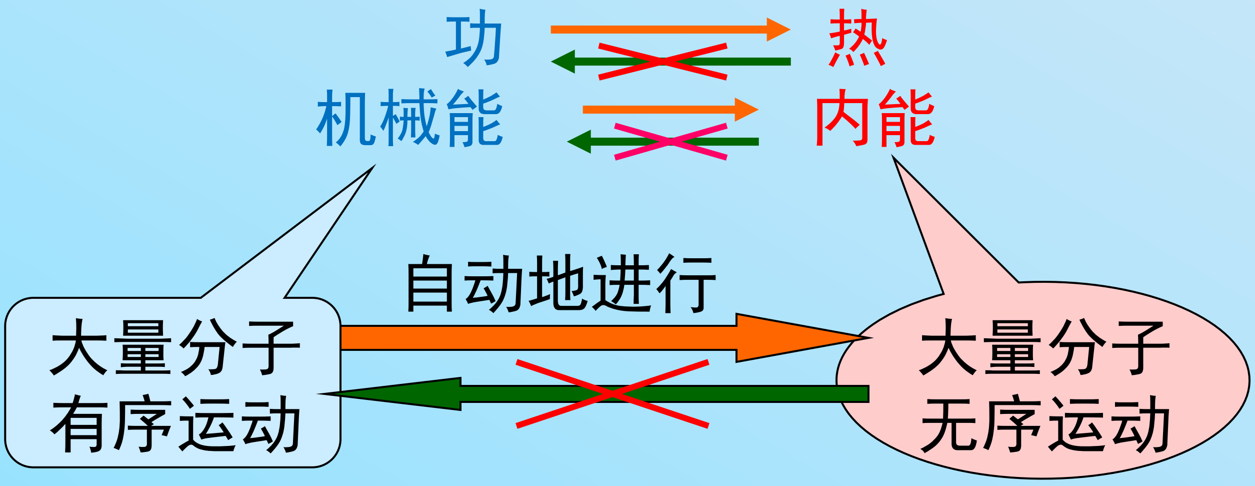
$$Q = \Delta E + A$$

- 热力学第二定律的深刻含意在于它实际上说明了热力学过程方向性的普遍规律。

4. 热力学第二定律的微观解释

从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第二定律给出了变化的规律。

1) 功热转换



结论：功热转换的自动过程总是使大量分子的运动从有序状态向无序状态转化。

2)　热传导

高温 $\xrightarrow[\text{传递Q}]{\text{自动地}}$ 低温

反之　高温 ← ~~自动地 传递Q~~ ← 低温

有序 $\xleftarrow{\text{不可能}}$ 无序

初态：两系统 T 不同、$\bar{\varepsilon}_t$ 不同

两系统可区分

末态：两系统 T 相同、$\bar{\varepsilon}_t$ 相同

两系统变得不可区分

} 热传导使系统的无序性增大

结论：热传导的自然过程总是沿着使大量分子的运动向**更加无序的方向**进行。

3） 气体的自由膨胀

气体自由膨胀 $\Leftrightarrow$ 等价于系统的无序性增加。

热力学第二定律的微观解释：

一切自然过程总是沿着使系统的无序性增大的方向进行。

注意： 该定律是涉及大量分子运动的无序性变化规律，是统计规律，只适用于包含大量分子的系统。

热力学第一定律说明：任何过程必须能量守恒。

热力学第二定律则说明：并非所有的能量守恒过程都能实现。

热力学第二定律反映了自然界实际过程的方向性。

那么，热力学第二定律是否有定量的描述？

第6节　熵

Clausius

1. 卡诺定理

可逆机：做可逆循环的热机和制冷机。

工作在两确定的热源之间的一切可逆卡诺机的效率相等：$\eta_{可逆} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

一切不可逆卡诺机的效率小于可逆热机的效率：$\eta_{不可逆} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\boxed{\eta_C \le 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

对可逆卡诺循环：

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

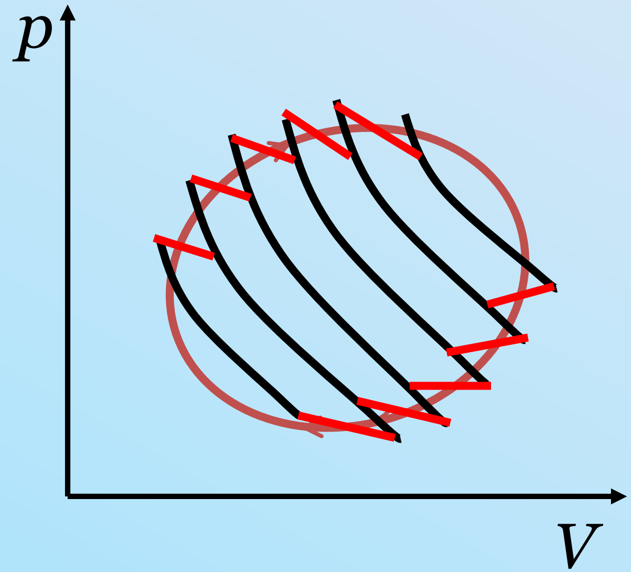
若恢复工质吸热为正，放热为负，则$-Q_2$代替$|Q_2|$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0}$$

任意一个可逆循环，都可以看成由无数（N）个卡诺循环所组成：

对其中第 i 个有:
$$\frac{Q_{1i}}{T_{1i}}+\frac{Q_{2i}}{T_{2i}}=0$$



对N个卡诺循环：

$$\sum_{i}^{N}\left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}}+\frac{Q_{2i}}{T_{2i}}\right)=0$$

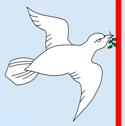
或
$$\sum_{i}^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

若 $N\to\infty$
$$\lim_{N\to\infty}\sum_{i}^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

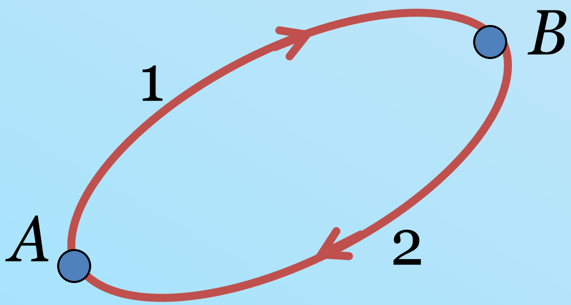
即
$$\oint\frac{đQ}{T}=0$$

其中，T是热源的温度

2. 熵的定义

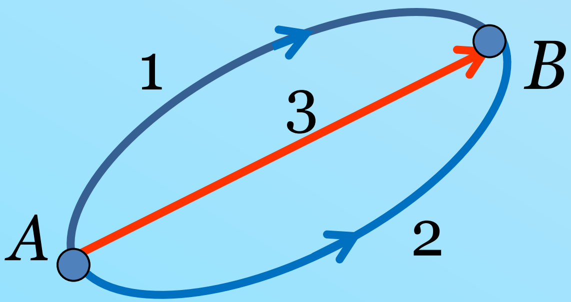


$$\boxed{\oint \frac{\text{đ}Q}{T} = 0}$$



$$\oint_{A1B2A} \frac{\text{đ}Q}{T} = 0 \Longrightarrow \int_{A1B} \frac{\text{đ}Q}{T} + \int_{B2A} \frac{\text{đ}Q}{T} = 0$$

$$\int_{A1B} \frac{\text{đ}Q}{T} = -\int_{B2A} \frac{\text{đ}Q}{T}$$



即 $$\int_{\underline{A1B}} \frac{\text{đ}Q}{T} = \int_{\underline{A2B}} \frac{\text{đ}Q}{T}$$

或 $$\int_{L1} \frac{\text{đ}Q}{T} = \int_{L2} \frac{\text{đ}Q}{T} = \int_{L3} \frac{\text{đ}Q}{T} = \cdots = \int_{A}^{B} \frac{\text{đ}Q}{T}$$

$$\boxed{\int_{L1}\frac{\bar{d}Q}{T}=\int_{L2}\frac{\bar{d}Q}{T}=\int_{L3}\frac{\bar{d}Q}{T}=\cdots=\int_{A}^{B}\frac{\bar{d}Q}{T}}$$

可见 $\int_{A}^{B}\frac{\bar{d}Q}{T}$积分值只由初末态决定,与积分路径无关!

与重力场相似 $\int_{a}^{b} mgdl = E_{pa} - E_{pb}$

一定存在一个态函数,它的增量只与状态有关,而与变化的路径无关。

~~是内能吗？~~

----态函数“熵” 记为“S”

“熵”的定义式(对可逆过程)

$$S_B - S_A = \int_{A}^{B}\frac{\bar{d}Q}{T}$$

S_A: 初态的熵

S_B: 末态的熵

对无限小的可逆过程 $dS = \frac{\bar{d}Q}{T}$

熵

热量与温度之商

克劳修斯熵公式

说明:

(1) 熵是系统的状态参量的函数，是相对量。

系统每个状态的熵值：
$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x} \frac{đQ}{T}$$

(2) 熵的定义式中T是热源的温度，对准静态过程，系统与热源的温度差无限小，T可看做为系统的温度。

(3) 令参考态x_o的熵S_o=0，则任意平衡态的熵值S都是相对于S_o=0的参考态而言的。

(4) 熵的单位：J/K

(5) S与内能E一样，只有熵的变化量才有实际意义。

(6) S与内能E一样是客观存在的物理量，但是ΔS不能直接测量，只能计算。

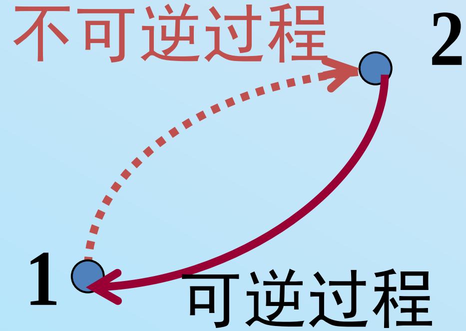
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T}$$

对不可逆过程，此积分是多少？

可构造一循环

根据卡诺定理， 对不可逆循环过程有: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow \oint \frac{đQ}{T} < 0$

即 $$\oint \frac{đQ}{T} = \int_1^2 \frac{đQ_{不可逆}}{T} + \int_2^1 \frac{đQ_{可逆}}{T} < 0$$



上下限可否交换？

$$\int_1^2 \frac{đQ_{不可逆}}{T} < -\int_2^1 \frac{đQ_{可逆}}{T} = \int_1^2 \frac{đQ_{可逆}}{T} = S_2 - S_1$$

$$\left.\begin{aligned} & S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{đQ_{不可逆}}{T} \\ & \oint \frac{đQ}{T} = 0 \end{aligned}\right\} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{đQ}{T}$$

注：此积分不是熵差

克劳修斯熵不等式

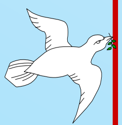
对不可逆过程 $\int_1^2 \frac{đQ_{不可逆}}{T} \neq -\int_2^1 \frac{đQ_{可逆}}{T}$

原因：

对可逆过程，若在某个无限小的过程吸收热量为$đQ$，则在对应的逆过程中吸收热量为-$đQ$。

对不可逆过程dQ，系统一定不可还原，在补充的可逆过程中吸收热量一定不为-$đQ$。

3. 熵增加原理



可逆过程： $S - S_0 = \int_{x_0}^{x} \frac{\text{đ}Q}{T}$　　$dS = \frac{\text{đ}Q}{T}$

不可逆过程： $S - S_0 > \int_{x_0}^{x} \frac{\text{đ}Q}{T}$　　$dS > \frac{\text{đ}Q}{T}$

在绝热（或孤立）系统中：

$$
\text{đ}Q = 0 \begin{cases} \text{可逆过程} \quad \Delta S = 0 \quad \boxed{S = S_0} \\ \text{不可逆过程} \quad \Delta S > 0 \quad \boxed{S > S_0} \end{cases}
$$

熵增加原理：在孤立（或绝热）系统中，
可逆过程系统的熵变为零，
不可逆过程系统的熵值向着熵增加的方向进行。

即：孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$

热力学第二定律的数学表述

4. 熵的计算

基本公式： $S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T}$ $\begin{cases} dS = \frac{đQ}{T} \\ đQ = dE + đA \end{cases}$

注意：在计算熵变时，积分路径必须是连接初末两态的可逆过程。

由于熵是与过程无关的态函数，所以若实际过程是不可逆过程，一般可利用有相同初末态的可逆过程来计算熵变。

比如： $T_B = T_A$ →可逆的等温过程

$P_B = P_A$ →可逆的等压过程

$V_B = V_A$ →可逆的等容过程

注意：不能用可逆的绝热过程（$\Delta S = 0$）代替不可逆绝热过程（$\Delta S > 0$）。

例. 设两个物体A、B的温度分别为T_1和T_2且$T_1>T_2$ 。当它们接触后有热量$đQ >0$由A传向B，将两者看成一个孤立系统，求此系统的熵变。

解： 因$đQ$很小A、B的温度可视为不变，故可认为A、B均经历了一个可逆的等温过程。

$$\therefore dS = \frac{đQ_A}{T_1} = -\frac{đQ}{T_1}$$

$$dS = \frac{đQ_B}{T_2} = \frac{đQ}{T_2}$$

$$dS = dS_A + dS_B = đQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

例. 使理想气体经可逆定压加热过程，从 (T_1, p) 变化到 (T_2, p)，求ΔS 。

解：

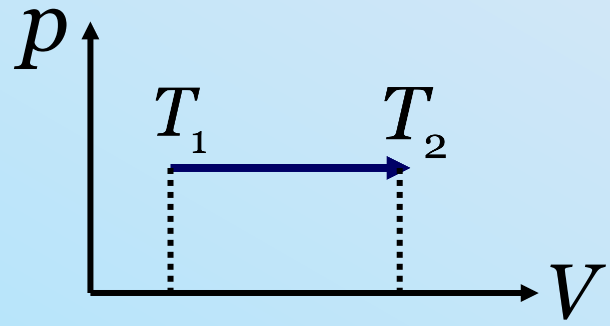
$$\text{đ}Q = \nu C_p dT$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\text{đ}Q}{T}$$

$$= \nu C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$= \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$



问：以上计算中，T是哪里的温度？

例. 将 ν mol的理想气体从 (T_1,V_1) 到 (T_2,V_2) 经过：

(1)可逆定容加热到 (T_2, V_1)，然后经可逆等温到 (T_2,V_2)；

(2)可逆等温膨胀到 (T_1,V_2)， 然后经可逆定容到 (T_2,V_2)。

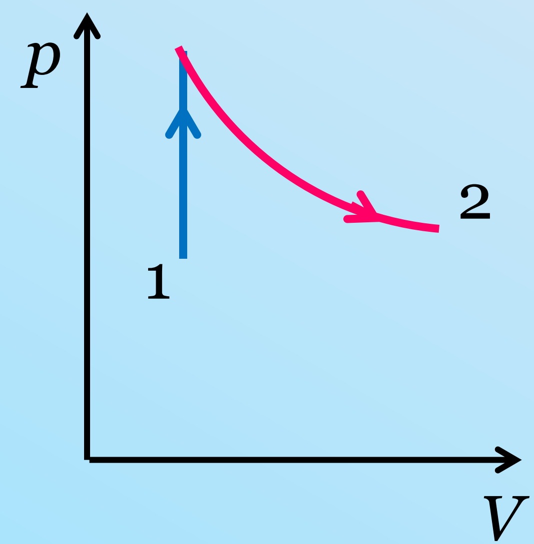
求熵增量 ΔS.

$$\boxed{\text{đ}Q = \nu C_V dT}$$

$$\boxed{Q=A}$$

解: (1) 等容 $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\text{đ}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T}$

$$= \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$



等温 $\Delta S_2 = \int \frac{\text{đ}Q}{T} = \int \frac{p dV}{T}$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

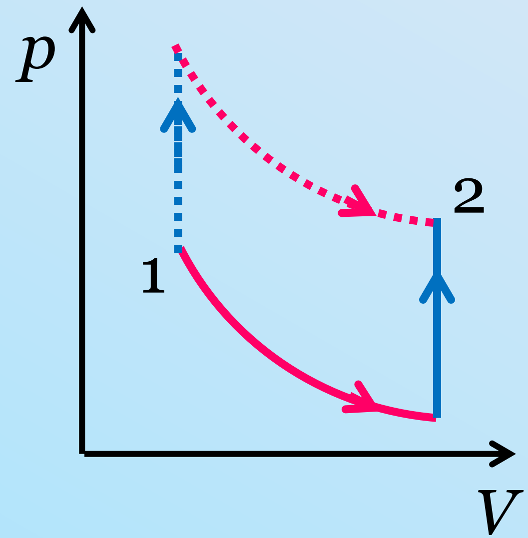
$$\Delta S^{(1)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\boxed{\Delta S^{(1)} = \nu C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

(2)可逆等温膨胀到(T_1,V_2), 然后经可逆定容到(T_2,V_2)

(2) 等温 $\Delta S_1 = \int\frac{\text{đ}Q}{T} = \int\frac{pdV}{T}$

$$= \int_{V_1}^{V_2}\frac{\nu RdV}{V} = \nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$



等容 $\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\text{đ}Q}{T} = \int\frac{\nu C_V dT}{T}$

$$= \nu C_V \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S^{(2)} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu R\ln\frac{V_2}{V_1} + \nu C_V \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\Delta S^{(1)} = \Delta S^{(2)}}$$

例. 计算ν mol理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设$V \to 2V$)

解：对该过程有 $Q = 0 \quad A = 0 \quad \Delta E = 0 \quad \to T_1 = T_2$

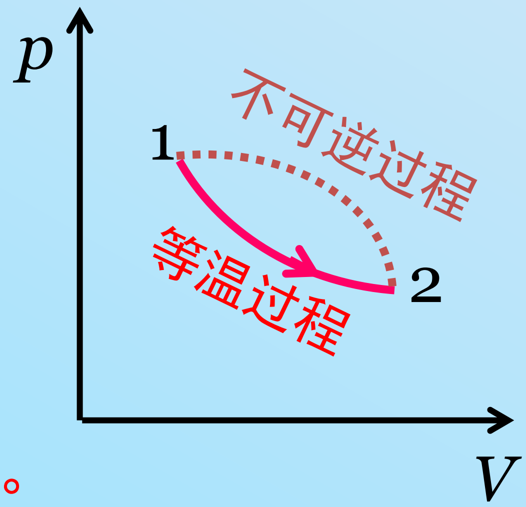
假定经历一等温过程，其熵变:

$\boxed{pV = \nu RT}$

$$\Delta S = \int \frac{đQ}{T} = \int \frac{pdV}{T}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\triangle S = \nu R \ln \frac{2}{1} = \nu R \ln 2 \quad > 0$$



理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加。