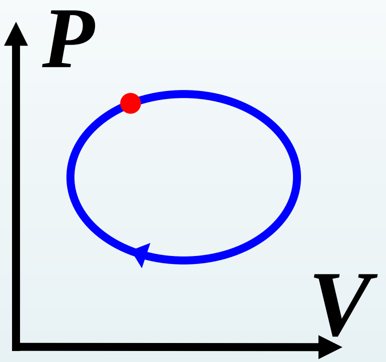
大学物理（一）

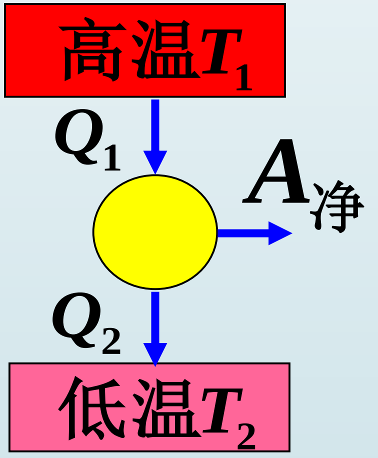
任课老师：蔡林
cailin@hust.edu.cn

●循环过程和热机效率

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 $Q = \Delta E + A$

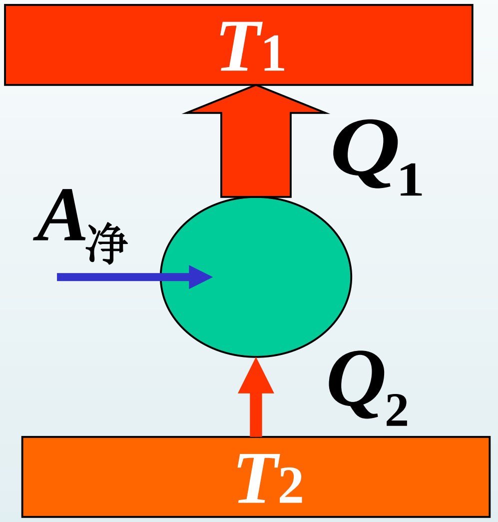
满足热力学第一定律的热力学过程都能实现吗？ 否！

$$Q=\Delta E+A$$

2)致冷系数、卡诺致冷机

将热机的工作过程反向运转

——**致冷机**



从低温热源T_2吸热Q_2，

外界做净功$A_{净}$，

向高温热源T_1放热Q_1。

工质回到初态　$\Delta E=0$　　$|A_{净}|=|Q_1|-Q_2$

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

w 越高越好(**吸取热量Q_2 需要的净功越少致冷的效率越高**)

卡诺致冷机：

工作物质从低温热源吸热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，

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

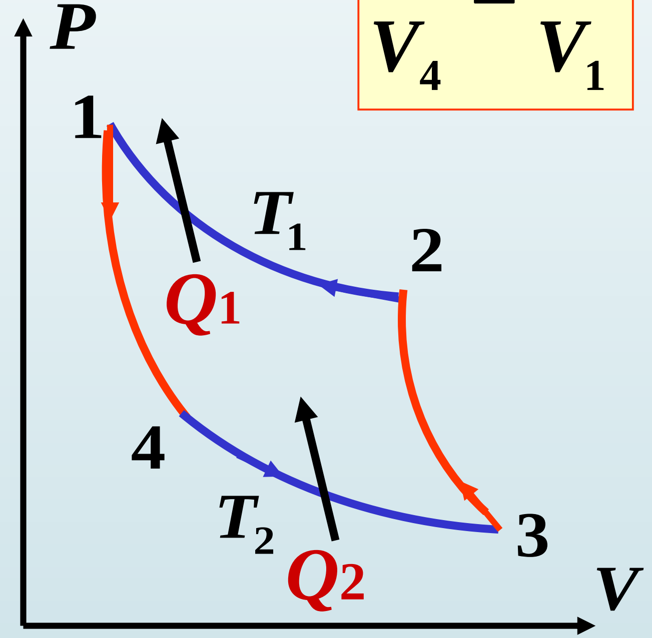
$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

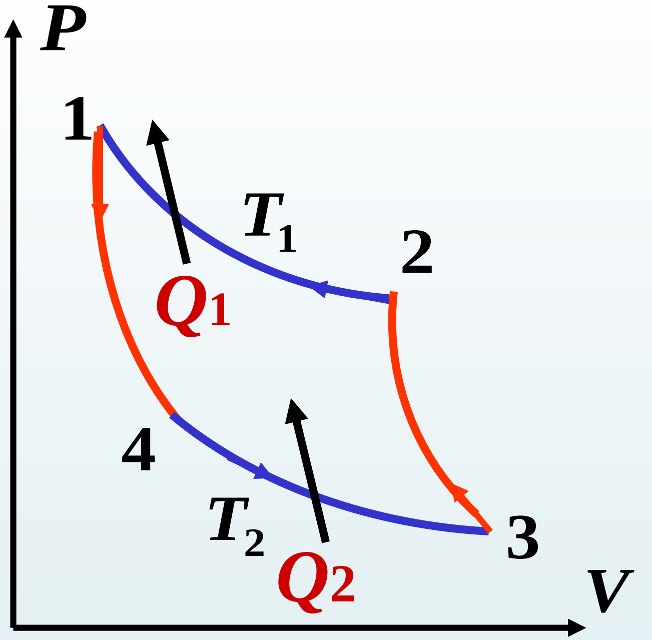
由能量守恒有：

$$Q_2 + |A_{净}| = |Q_1|$$

$$w_C = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



$$w_C = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



物理意义：

（1）T_2越低，使T_1-T_2升高，都导致w_C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: 假定室外温度保持为37.0℃,启动空调使室内温 度始终保持在17.0℃。若每天有2.51×10⁸J的热量通过热传导等方式自室外流入室内,则空调一天耗电多少?(设该空调致冷机的致冷系数为同条件下的卡诺致冷机的致冷系数的60%)

解: 卡诺致冷机的致冷系数 $w_C = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2}$

$$\therefore w = 0.6 w_C = \frac{0.6 T_2}{T_1 - T_2}$$

又 $w = \dfrac{|Q_2|}{A}$

$$Q_2 = -2.51 \times 10^8 \text{ J}$$

$$\therefore A = \frac{|Q_2|(T_1 - T_2)}{0.6 T_2} = 8.0 \text{kW} \cdot \text{h}$$

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

解：致冷系数

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

$$= \frac{273-10}{(273+15)-(273-10)} = \frac{263}{25} = 10.5$$

又 $w = \dfrac{Q_2}{A}$

$$\therefore Q_2 = wA = 10.5 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = \Delta E + A$$

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

讨论:

1) 一条等温线和两条绝热线能否构成一个循环?

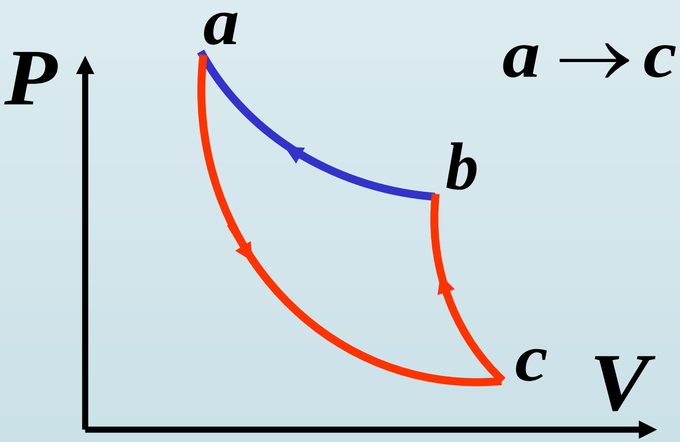
2) *P*-*V*图上一条等温线能否与一条绝热线有两个交点?

3) *P*-*V*图上两条绝热线能否相交?

A. 能

B. 否

解: 1) 否。



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

$$Q = \Delta E + A$$

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

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

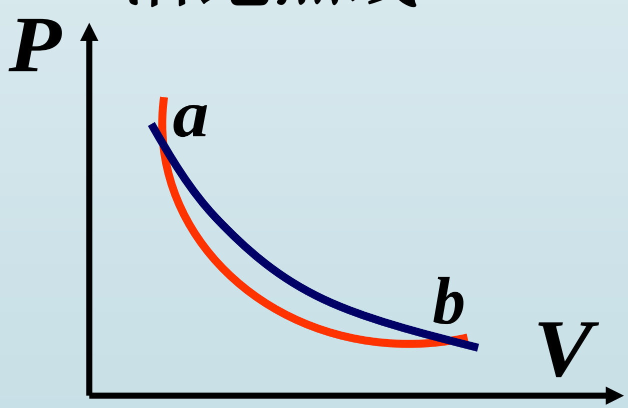
3) *P*-*V*图上两条绝热线能否相交?

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

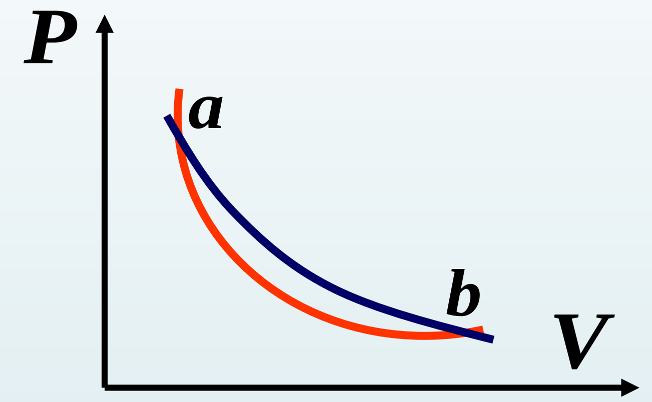


其它分析方法?

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 $PV^{\gamma} = C_2$

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

故, 一条等温线与一条绝热线有且仅有一个交点。
（即由两个方程只能得到一对P、V的解）

讨论:

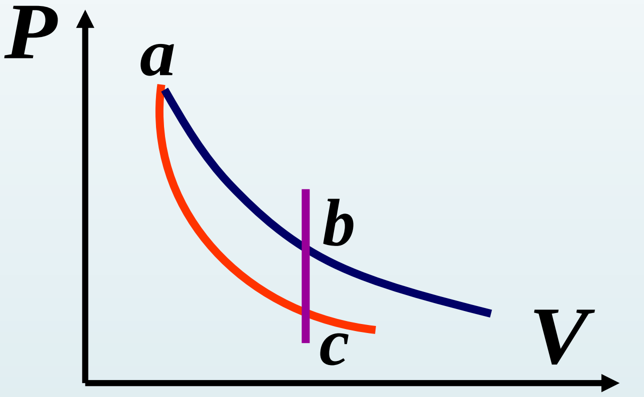
3) P-V图上两条绝热线能否相交?

A. 能

B. 否

解: 3)

亦可利用与1)类似的方法。



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

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

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

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

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

矛盾。

讨论:

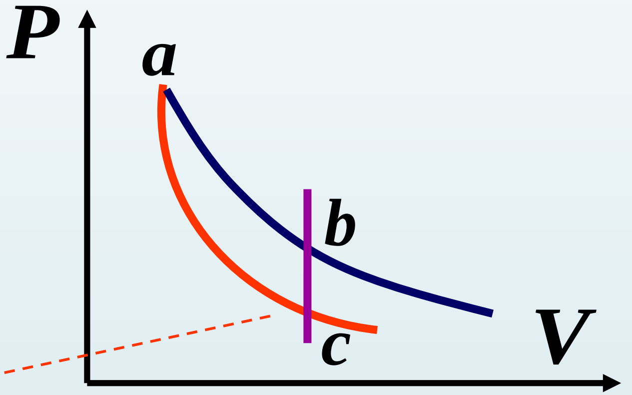
3) P-V图上两条绝热线能否相交?

解: 3) 否.

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

$P_bV_b^{\gamma}=C$

$P_cV_c^{\gamma}=C$



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

$P_b\neq P_c$

矛盾。

类似:绝热线与等容线不可能有两个交点。

六、热力学第二定律

1. 自然宏观过程的方向

1) 功热转换

例：摩擦生热。

功→热的过程自动发生；

热→功的过程不能自动发生。

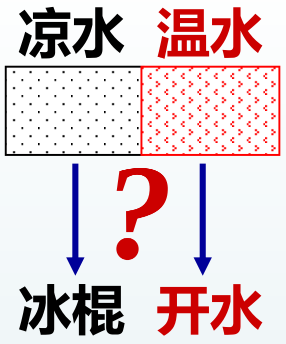
功可以自动转换成热；但热不能自动转换为功。

因此，自然界里功热转换过程具有方向性。

2) 热传导

两物体达到热平衡的过程：

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



因此，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具有方向性。

总之：

一切与热现象有关的实际宏观过程都具有方向性。

2 . 热力学第二定律的表述

1) 定律的两种表述

a) 克劳修斯表述

热量不能自动地从低温物体传向高温物体。


Clausius

b) 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。


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% $\left(\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}\right)$

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。

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。

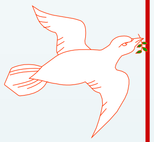
$$Q = \Delta E + A$$

克劳修斯表述：

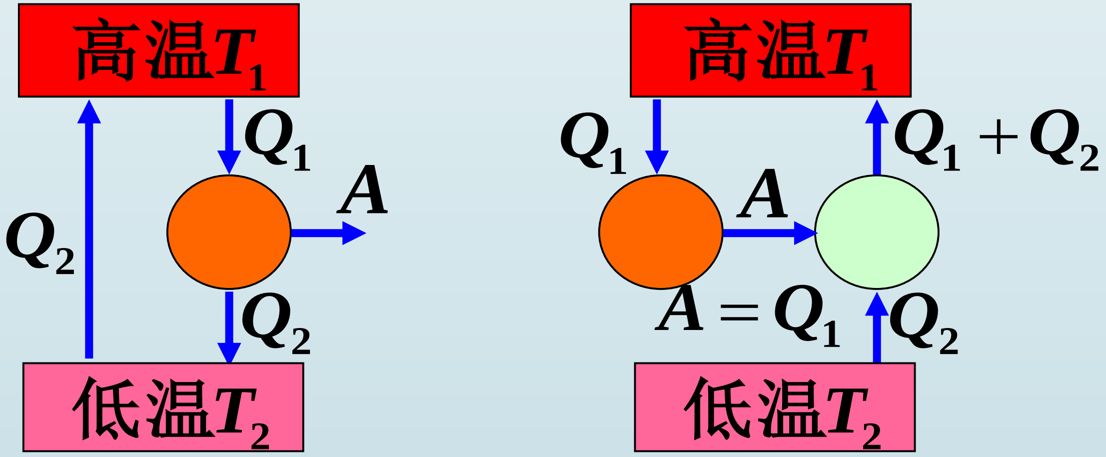
热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

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。



（3）克劳修斯表述与开尔文表述是等价的。



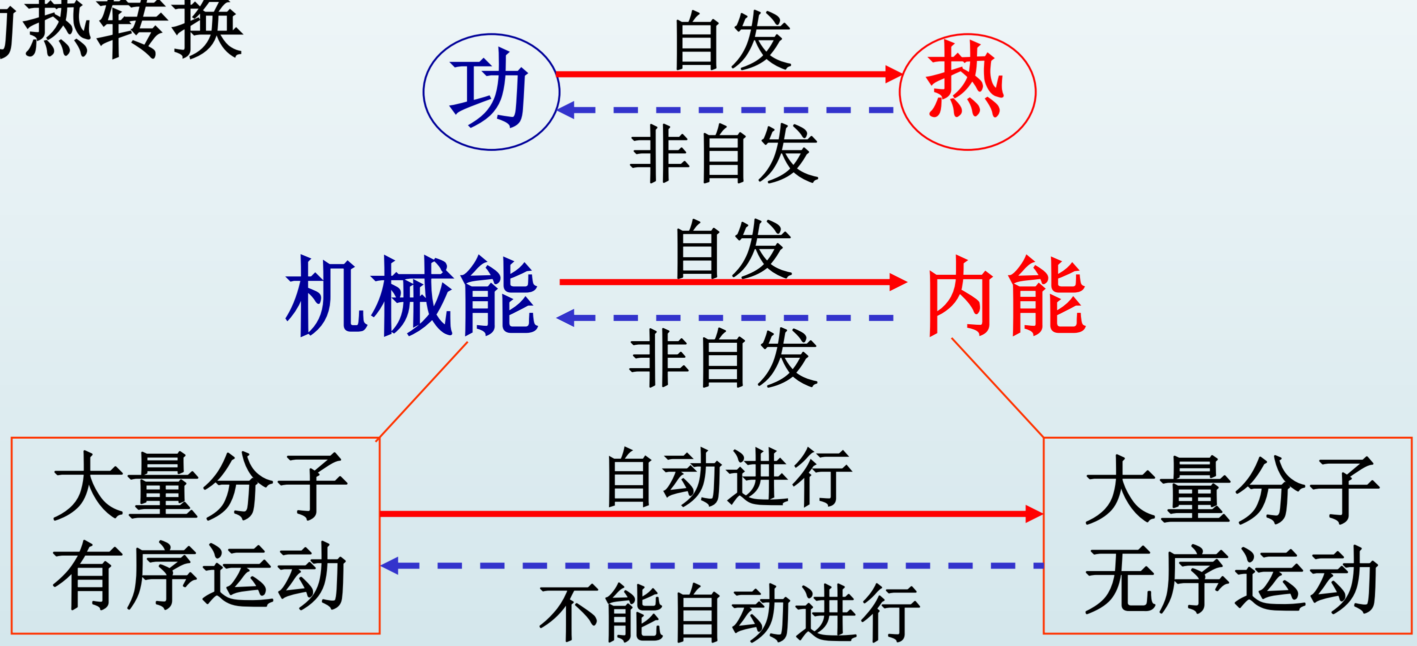
克氏表述成立则开氏表述成立；开氏表述成立则克氏表述亦成立。

克氏表述不成立则开氏表述也不成立；开氏表述不成立则克氏表述也不成立。

2) 热力学第二定律的微观解释

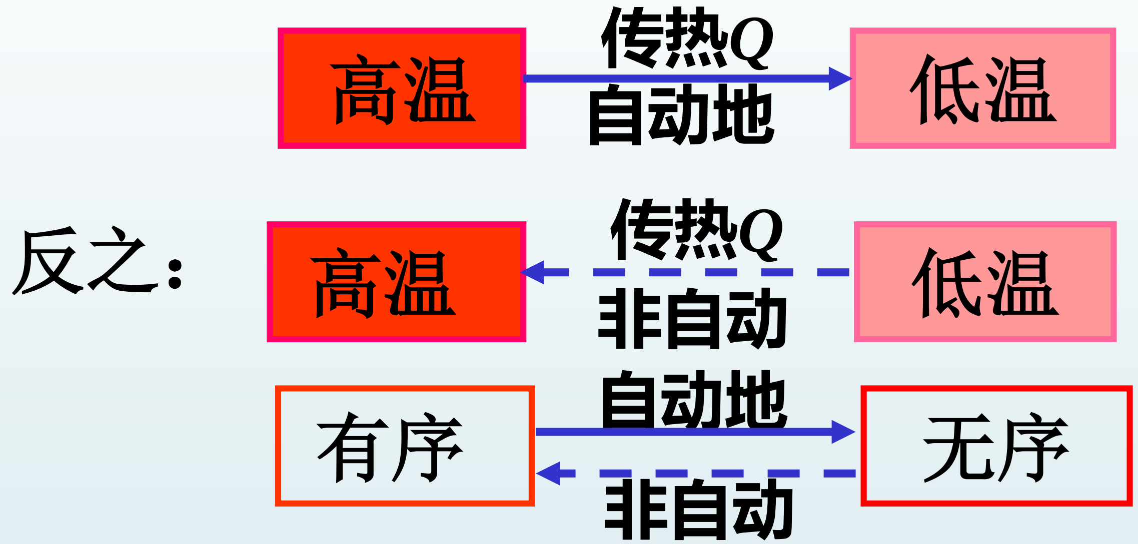
从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第二定律阐明了变化的规律。

a. 功热转换



结论：功热转换的自发过程总是使大量分子的运动从有序状态向无序状态转化。

b. 热传导



初态：两系统 *T* 不同

两系统可区分

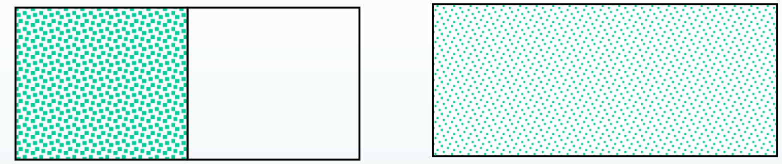
末态：两系统 *T* 相同

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。

c. 气体的自由膨胀



使系统的无序性增加。

热力学第二定律的微观解释：

一切自然宏观过程总是沿着使系统的无序性增大的方向进行。

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

热力学第一定律指出：**任何过程能量必须守恒。**

热力学第二定律指出：**能量守恒的过程并非都能实现。**

（**热力学第二定律反映了自然界实际宏观过程的方向性**）

物理量?

那么，热力学第二定律是否有定量的表述?

七、熵

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. 卡诺定理

工作在两确定热源之间的一切可逆卡诺热机的效率相等： $\eta_{可}=1-\dfrac{T_2}{T_1}$

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

$$\left.\begin{array}{l}\eta_{可}=1-\dfrac{T_2}{T_1}\\[2ex]\eta_{不可}<1-\dfrac{T_2}{T_1}\end{array}\right\}\ \eta_C\le 1-\frac{T_2}{T_1}$$

对可逆卡诺循环：

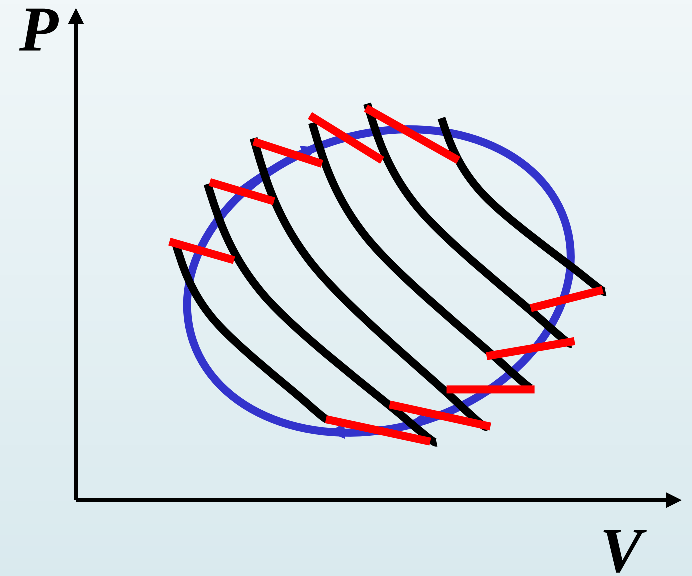
$$\eta_C=1-\frac{|Q_2|}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}\ \longrightarrow\ \frac{Q_1}{T_1}=\frac{|Q_2|}{T_2}$$

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

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：

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

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：

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

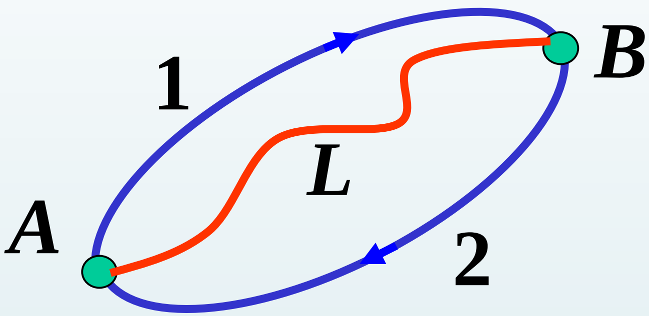
或 $$\sum_i^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

若 $N\to\infty$ $$\lim_{N\to\infty}\sum_{i=1}^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

即：$\oint\frac{\text{đ}Q}{T}=0$ 其中，T是热源的温度。

3. 熵的定义

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} = 0$$



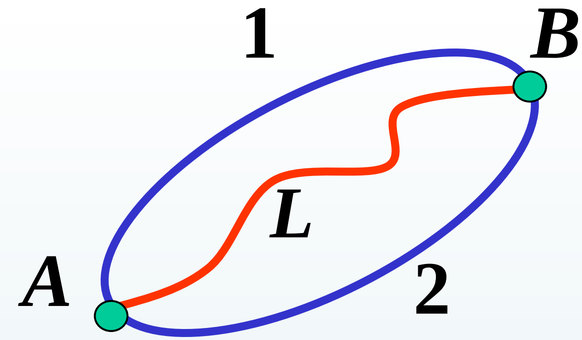
$$\oint_{A1B2A} \frac{\text{đ}Q}{T} = 0 \longrightarrow \int_{A1B} \frac{\text{đ}Q}{T} + \int_{B2A} \frac{\text{đ}Q}{T} = 0$$

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

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

连接*A*、*B*两个状态的任意路径

$$\int_{A1B}\frac{đQ}{T}=\int_{A2B}\frac{đQ}{T}=\int_{L}\frac{đQ}{T}$$



可见 $\int_A^B \frac{đQ}{T}$ 积分值只由初末态决定,与积分路径无关!

与重力场相似： $\int_a^b mg\mathrm{d}l = E_{pa} - E_{pb}$

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?** **否!**

——态函数“**熵**”(记为 S)

“**熵**”的定义式(对可逆过程)：

$$S_\mathrm{B} = S_\mathrm{A} + \int_\mathrm{A}^\mathrm{B} \frac{đQ}{T}$$

S_A: **初态的熵**

S_B: **末态的熵**

entropy

熵

对无限小的可逆过程： $\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T}$

热量与温度之商

“熵”这个词的中文译名是我国物理学家胡刚复教授确定的。

1923年5月25日, 德国物理学家R·普朗克在南京东南大学作《热力学第二定律及熵之观念》的报告, 胡刚复为普朗克作翻译时译成“熵”。

因为熵这个概念太复杂, 胡刚复从它是温度去除热量变化即求商数出发, 把”商”字加”火”字旁,译成了“熵”。

据王竹溪教授说, 克劳修斯曾创造了很多词, 只有德文的“熵”(entropie)这个词流传了下来。

熵：entropy（英语)

问题：

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} = 0$$

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

在熵的定义式中, T是哪里的温度？

热源的！

对准静态过程，系统与热源的温度差无限小，

故可认为在熵的定义式中T就是系统的温度。

熵的单位：J/K

“熵”的定义式(对可逆过程)：

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$$

S_A: 初态的熵

S_B: 末态的熵

entropy

熵

对无限小的可逆过程：
$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T}$$

热量与温度之商

说明:

（1）熵是系统的状态参量的函数，是**相对量**。

系统任意状态B的熵值：$S_B = S_A + \int_A^B \frac{đQ}{T}$

若令A态的熵S_A=0，则任意平衡态B的熵值S_B都是相对于S_A=0的A态而言的。

（2）S 与内能 E 一样是客观存在的物理量，但是ΔS无法直接测量，只能计算得到。

"熵"的定义式(对可逆过程)：

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{đQ}{T}$$

$\begin{cases} S_A\text{: 初态的熵} \\ S_B\text{: 末态的熵} \end{cases}$

entropy

熵

对无限小的可逆过程：$$dS = \frac{đQ}{T}$$

热量与温度之商

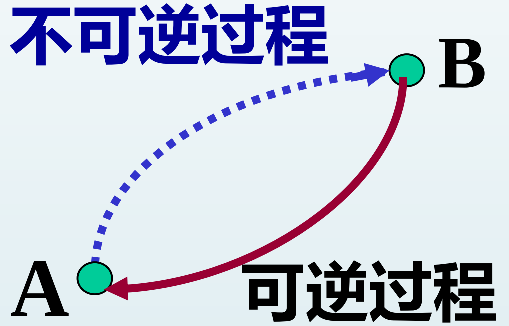
对不可逆过程，此积分的值?

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$$

(A到B是可逆过程)

可构造一循环。

根据卡诺定理，对不可逆循环过程有： $\oint \frac{\text{đ}Q}{T} < 0$



即： $\oint \frac{\text{đ}Q}{T} = \underset{\text{不可逆}}{\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}} + \underset{\text{可逆}}{\int_B^A \frac{\text{đ}Q}{T}} < 0$

$$\underset{\text{不可逆}}{\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}} < -\underset{\text{可逆}}{\int_B^A \frac{\text{đ}Q}{T}} = \underset{\text{可逆}}{\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}} = S_B - S_A$$

上下限可否交换？

A. 能

B. 否

$$S_B - S_A > \underset{\text{不可逆}}{\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}}$$

注意：此积分不是熵

$$S_B - S_A = \underset{\text{可逆}}{\int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}}$$

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$$

4. 熵增加原理

可逆过程：$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$ $\quad dS = \frac{\text{đ}Q}{T}$

不可逆过程：$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T}$ $\quad dS > \frac{\text{đ}Q}{T}$

在绝热（或孤立）系统中：

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

熵增加原理：**孤立（或绝热）系统在可逆过程中熵变为零，在不可逆过程中熵值增加。**

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达式

5. 熵的计算

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

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。

$$S_B-S_A=\int_A^B\frac{đQ}{T}$$

$$\mathrm{d}S=\frac{đQ}{T}$$

$$\therefore \mathrm{d}S_A=\frac{đQ_A}{T_1}=\frac{-đQ}{T_1}$$

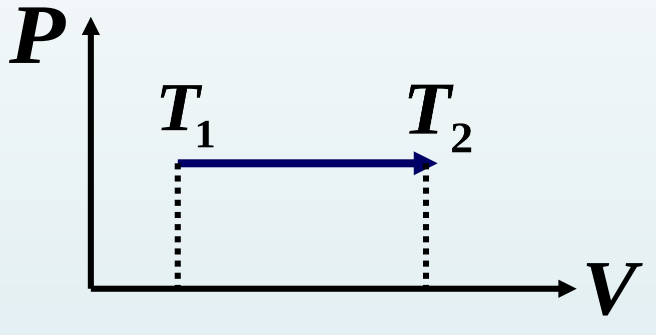
$$\mathrm{d}S_B=\frac{đQ_B}{T_2}=\frac{đQ}{T_2}$$

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d}S_A+\mathrm{d}S_B=đQ\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)>0$$

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:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{đQ}{T}$$



$$đQ = \nu C_P \, \mathrm{d}T$$

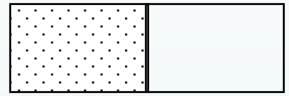
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{đQ}{T}$$

$$\Delta S = \nu C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

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

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T}$$

例: 计算ν mol理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设$V \rightarrow 2V$) 

$$\boxed{\Delta S = \int_{可逆} \frac{đQ}{T}}$$

以下正确的是（ B ）。

(A) $-\nu R\ln 2$　　(B) $\nu R\ln 2$

(C) $\nu C_V \ln 2$　　(D) $\nu C_P \ln 2$

(E) 0　　(F) 无法确定

例: 计算ν mol理想气体绝热自由膨胀的熵变。

(设$V \to 2V$)

$$PV=\nu RT$$

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

可设计一个可逆等温膨胀过程连接初末态,

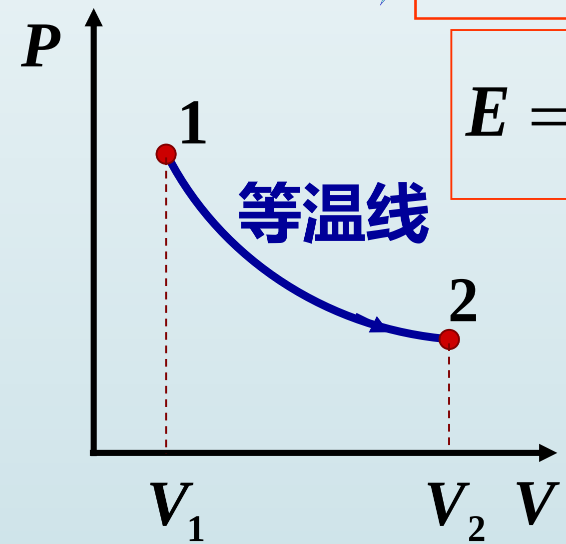
$$Q=\Delta E+A$$

此等温过程的熵变:

$$E=\frac{i}{2}\nu RT$$

$$\Delta S=\int\frac{đQ}{T}=\int\frac{P\mathrm{d}V}{T}$$

$$=\int\frac{\nu RT\mathrm{d}V}{TV}=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$



$$\Delta S=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}=\nu R\ln 2>0$$

理想气体绝热自由膨胀过程的熵增加。

$$đQ=\mathrm{d}E+đA$$