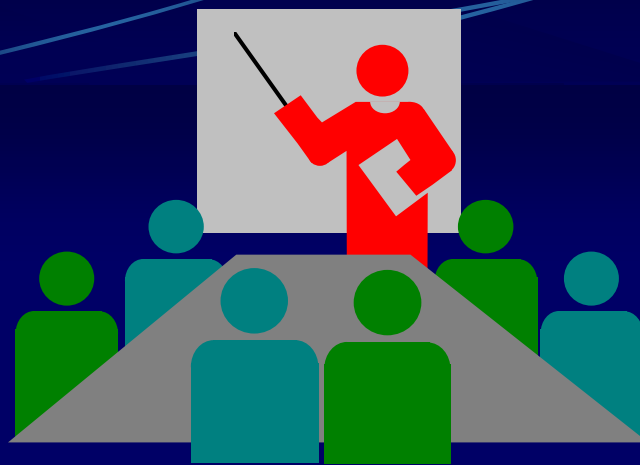


# 第五章

# 热力学第二定律

Second Law of Thermodynamics



# 热力学第一定律



能量守恒与转换定律



能量之间数量的关系

所有满足能量守恒与转换定律  
的过程是否都能自发进行

# 自发过程的方向性

**自发过程：**不需要任何外界作用而自动进行的过程。

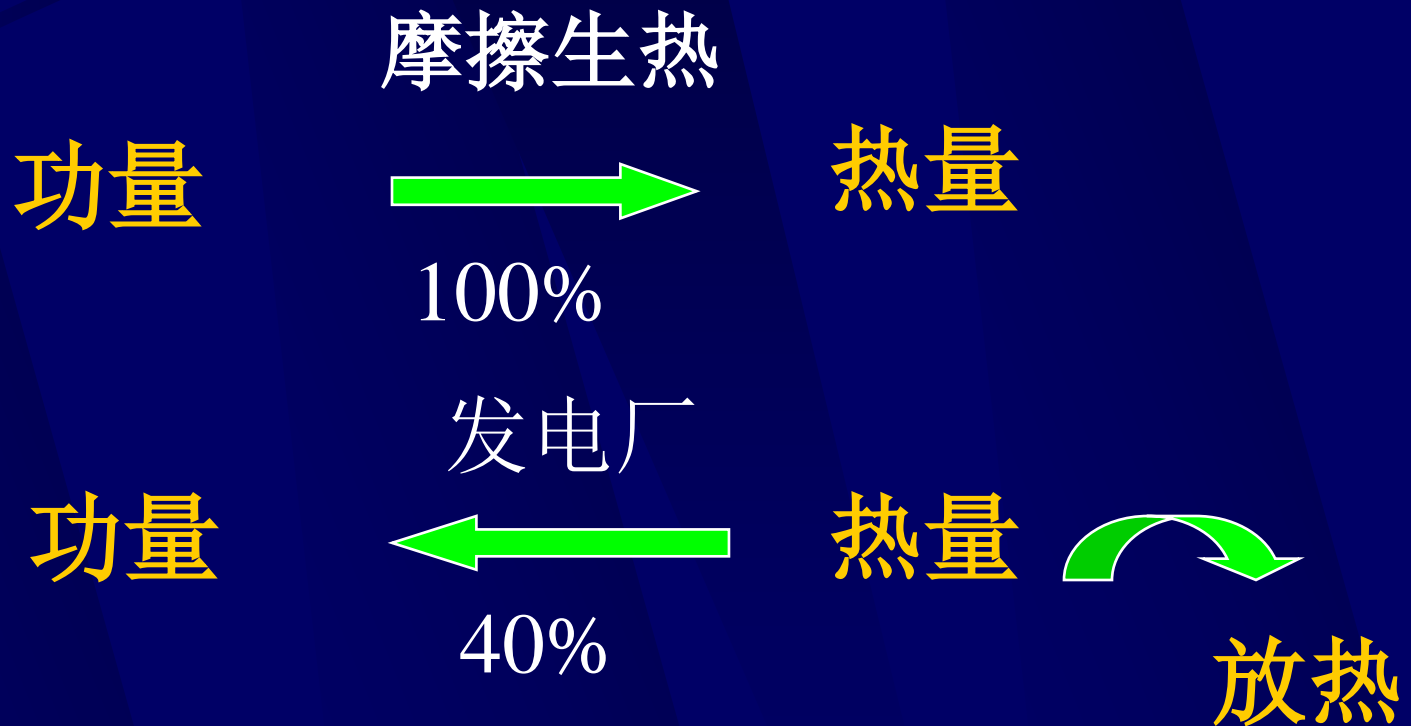
- 热量由高温物体传向低温物体
- 摩擦生热
- 水自动地由高处向低处流动
- 电流自动地由高电势流向低电势



自然界自发过程都具有方向性

# 自发过程的方向性

## Spontaneous process



自发过程具有方向性、条件、限度

# 热力学第二定律的实质

自然界过程的方向性表现在不同的方面

能不能找出共同的规律性？  
能不能找到一个判据？

热力学第二定律

# §5-1 热二律的表述与实质

热二律的表述有 60-70 种

热功转换

1851年

开尔文—普朗克表述

热功转换的角度

传热

1850年

克劳修斯表述

热量传递的角度

# 开尔文 - 普朗克表述

## Kelvin - Planck Statement

不可能从单一热源取热，并使之完全转变为有用功而不产生其它影响。

It is impossible for any device that operates on a cycle to receive heat from a single reservoir and produce a net amount of work.

# 开尔文 - 普朗克表述

## Kelvin - Planck Statement

不可能从单一热源取热，并使之完全转变为有用功而不产生其它影响。

理想气体  $T$  过程  $\underline{q} = \underline{w}$

气体本身的性质改变了

热机不可能将从热源吸收的热量全部转变为有用功，而必须将某一部分传给冷源。



# Heat reservoirs

**Thermal Energy  
Source**

**Heat**

**Thermal Energy  
Sink**

**冷热源**:容量无限大, 取、放热其温度不变

# perpetual-motion machine of the second kind

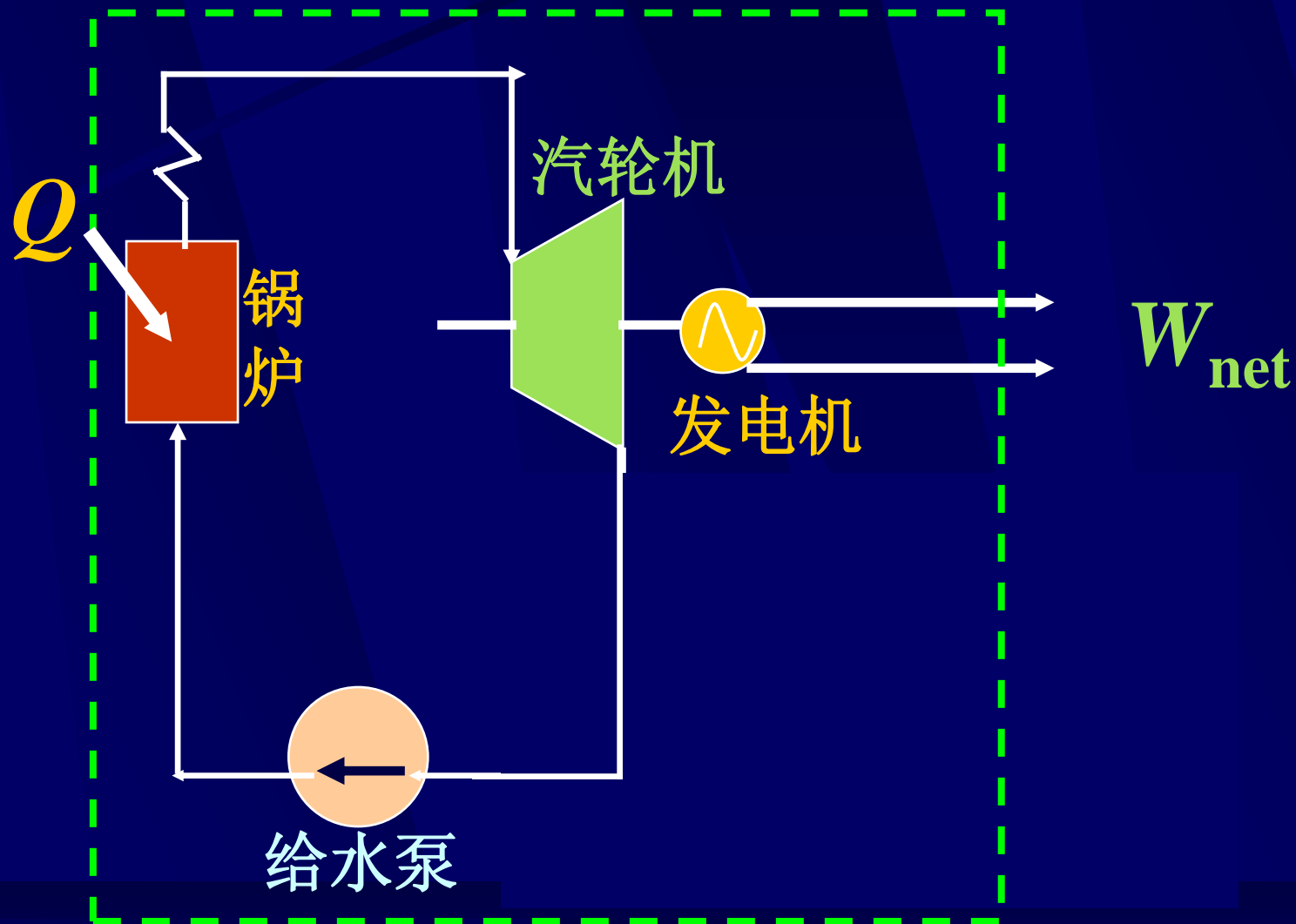
第二类永动机：设想的从**单一热源**取热并使之完全变为功的热机。

这类永动机  
并不违反热力学第一定律

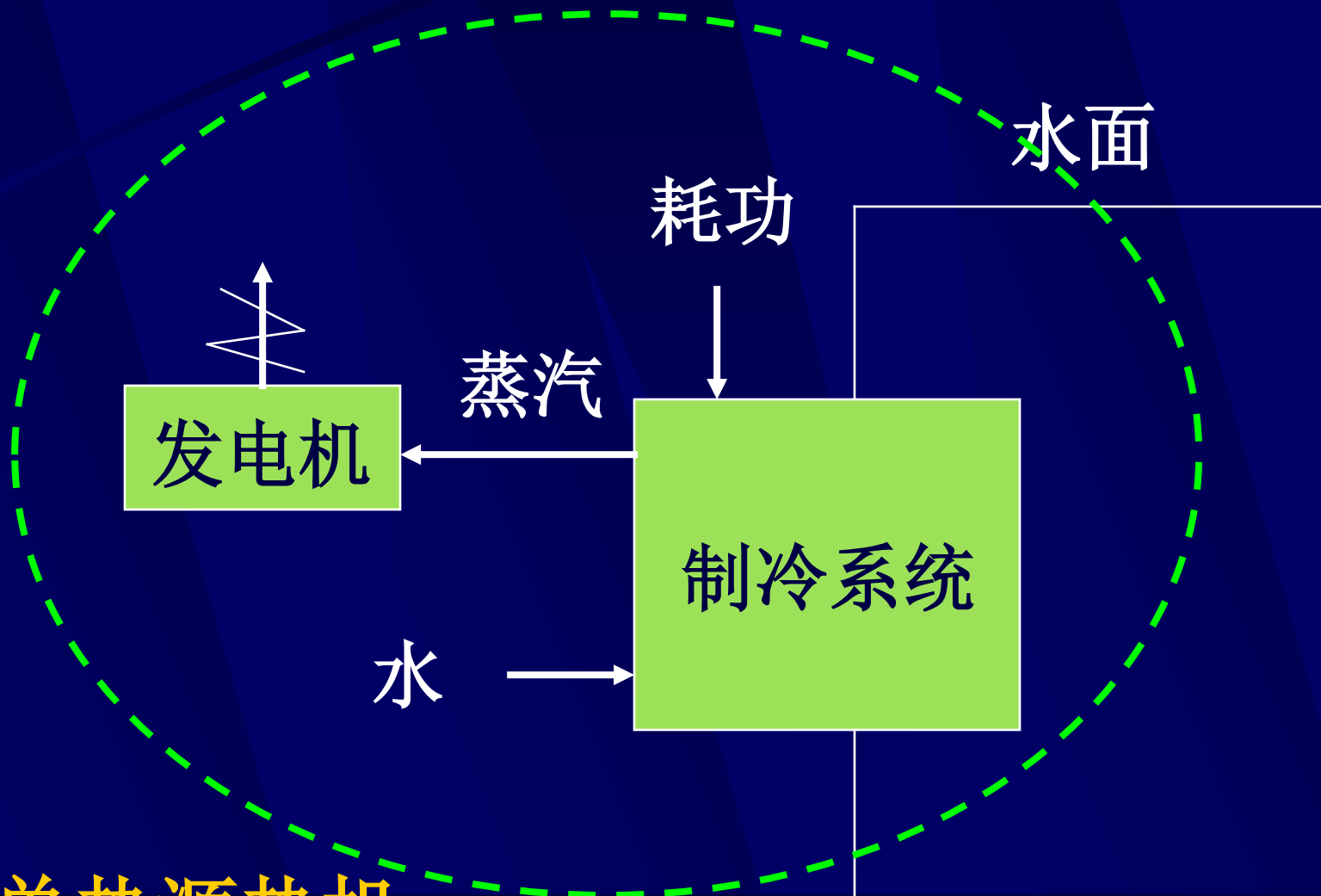
但违反了热力学第二定律

第二类永动机是不可能制造成功的  
环境是个大热源

# Perpetual –motion machine of the second kind



# 第二类永动机???



单热源热机

# 第二类永动机???

如果三峡水电站用降温法发电，使水温降低**5°C**，发电能力可提高**11.7**倍。

设水位差为**180**米

重力势能转化为电能：

$$E = m g h = 1800 m [J]$$

**m**kg水降低**5°C**放热：

$$Q = c m \Delta t = 21000 m [J]$$

$$\frac{Q}{E} = \frac{21000 m}{1800 m} = 11.7$$

# 克劳修斯表述

## Clausius statement

不可能将热从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。

It is impossible to construct a device that operates in a cycle and produces no effect other than the transfer of heat from a lower-temperature body to a higher-temperature body.

# 克劳修斯表述

## Clausius statement

不可能将热从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。

空调,制冷      代价: 耗功

热量不可能自发地、不付代价地从低温物体传至高温物体。

# 两种表述的关系

开尔文—普朗克  
表述

克劳修斯表述:

完全等效!!!

违反一种表述,必违反另一种表述!!!



# 证明1、违反开表述导致违反克表述

反证法：假定违反开表述

热机A从单热源吸热全部做功

$$Q_1 = W_A$$

用热机A带动可逆制冷机B

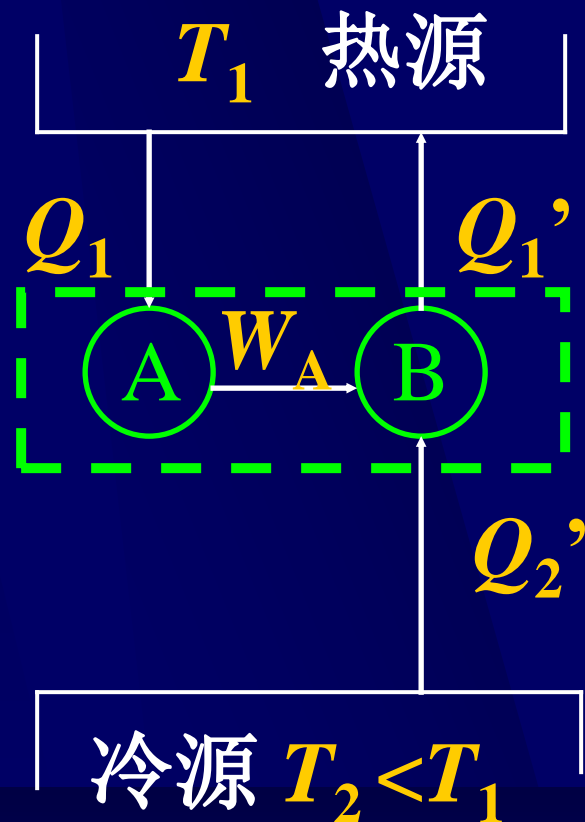
取绝对值

$$Q_1' = W_A + Q_2'$$

$$Q_1' - Q_2' = W_A = Q_1$$

$$Q_1' - Q_1 = Q_2'$$

违反克表述



# 证明2、违反克表述导致违反开表述

反证法：假定违反克表述

$Q_2$  热量无偿从冷源送到热源

假定热机 A 从热源吸热  $Q_1$

对外做功  $W_A$

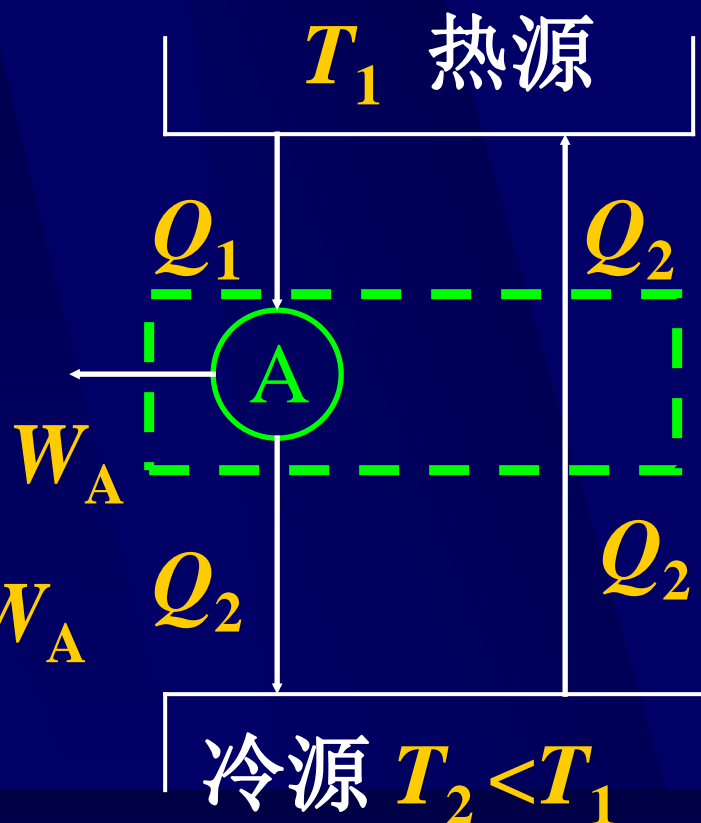
对冷源放热  $Q_2$

$$W_A = Q_1 - Q_2$$

冷源无变化

从热源吸收  $Q_1 - Q_2$  全变成功  $W_A$

违反开表述



# 热二律的实质

- 自发过程都是具有方向性的
- 表述之间等价不是偶然，说明共同本质
- 若想逆向进行，必付出代价

# 热一律与热二律

热一律否定第一类永动机

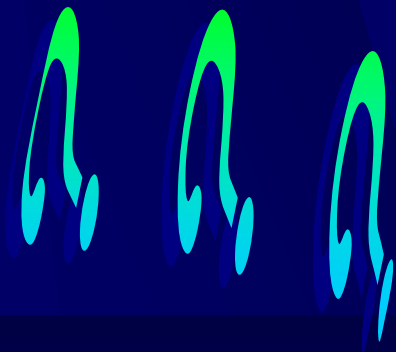


$\eta_t > 100\%$  不可能

热二律否定第二类永动机



$\eta_t = 100\%$  不可能



热机的热效率最大能达到多少？  
又与哪些因素有关？

## § 5-2 卡诺循环与卡诺定理

法国工程师卡诺 (S. Carnot),  
1824年提出  
卡诺循环

热二律奠基人

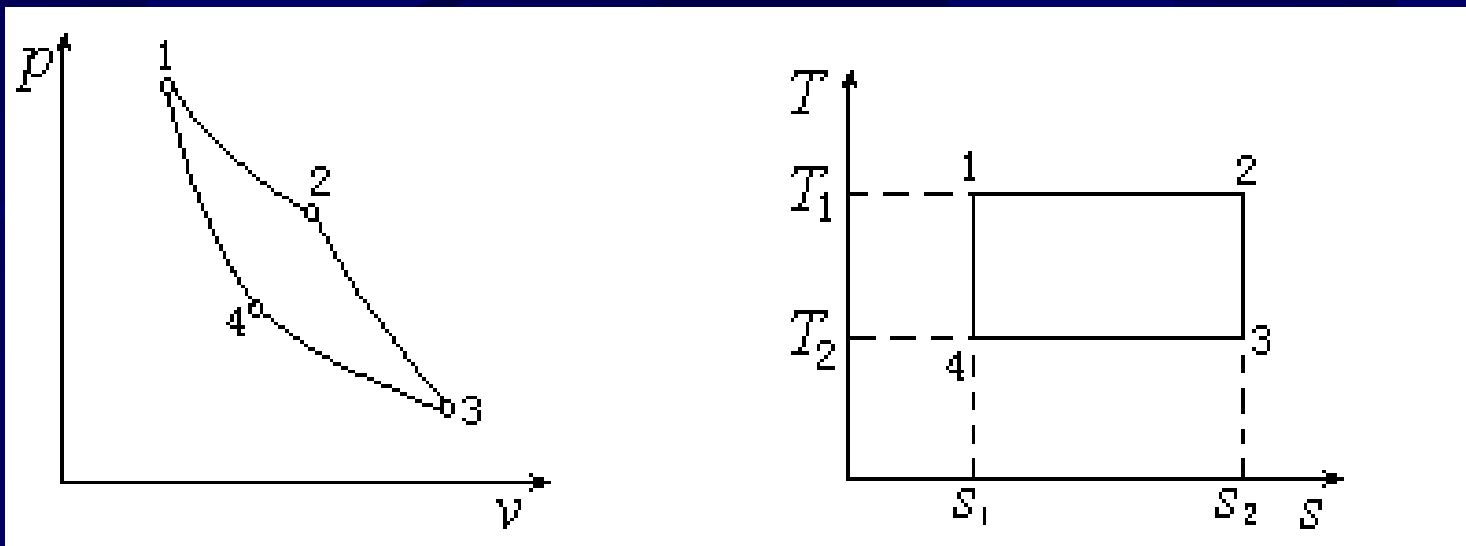
效率最高

**S. 卡诺 Nicolas Leonard Sadi Carnot**  
**(1796-1832) 法国**  
**卡诺循环和卡诺定理,热二律奠基人**



# 卡诺循环——理想可逆热机循环

## Carnot cycle Carnot heat engine



卡诺  
循环  
示意  
图

1-2定温吸热过程,  $q_1 = T_1(s_2 - s_1)$

2-3绝热膨胀过程, 对外做功

3-4定温放热过程,  $q_2 = T_2(s_2 - s_1)$

4-1绝热压缩过程, 对内做功

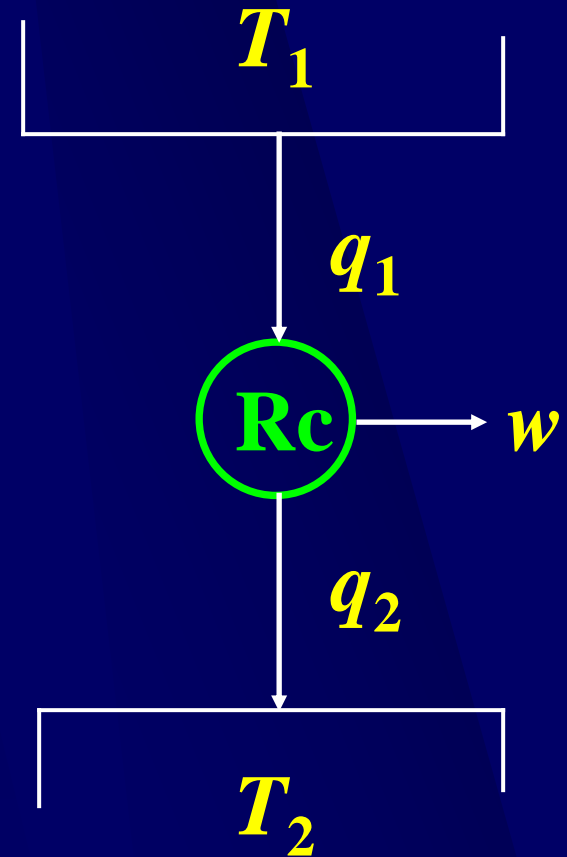
# 卡诺循环热机效率

## Carnot efficiency

$$\eta_t = \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

## 卡诺循环热机效率

$$\eta_{t,C} = 1 - \frac{T_2 (s_2 - s_1)}{T_1 (s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$





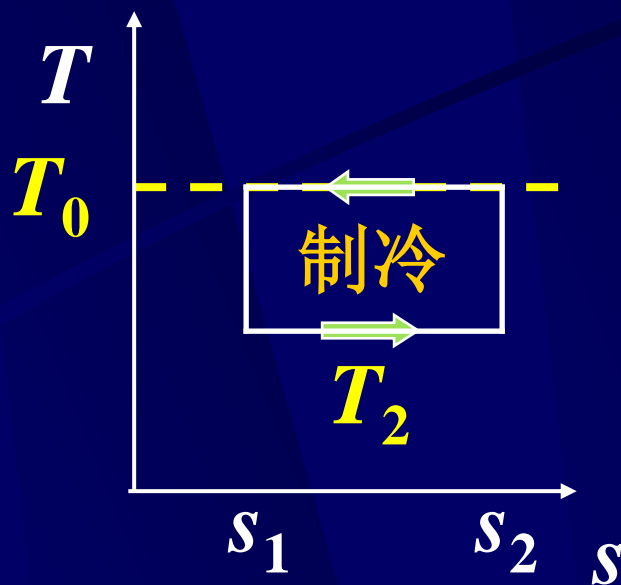
# 卡诺循环热机效率的说明

$$\eta_{t,c} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Constant heat reservoir

- $\eta_{t,c}$ 只取决于恒温热源 $T_1$ 和 $T_2$ 而与工质的性质无关;
- $T_1 \uparrow \eta_{t,c} \uparrow$  ,  $T_2 \downarrow \eta_{t,c} \uparrow$  , 温差越大,  $\eta_{t,c}$ 越高
- $T_1 \neq \infty \text{ K}$ ,  $T_2 \neq 0 \text{ K}$ ,  $\therefore \eta_{t,c} < 100\%$ , 热二律
- 当 $T_1 = T_2$ ,  $\eta_{t,c} = 0$ , 单热源热机不可能

# 卡诺逆循环——卡诺制冷循环

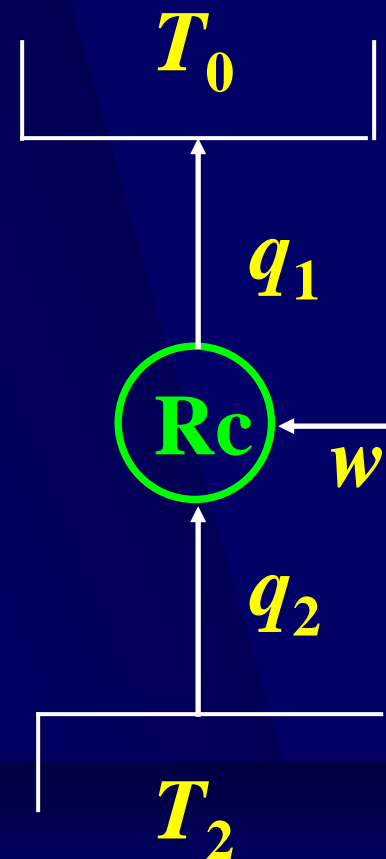


$$\varepsilon_C = \frac{q_2}{w} = \frac{q_2}{q_1 - q_2}$$

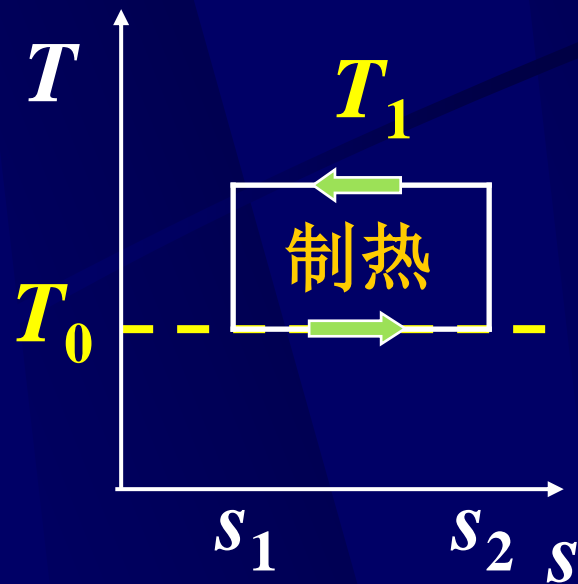
$$= \frac{T_2(s_2 - s_1)}{T_0(s_2 - s_1) - T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2}{T_0 - T_2}$$

$$\begin{matrix} T_0 & \uparrow & \varepsilon_c & \downarrow \\ T_2 & \downarrow & \varepsilon_c & \downarrow \end{matrix}$$

$$= \frac{1}{\frac{T_0}{T_2} - 1}$$



# 卡诺逆循环——卡诺制热循环

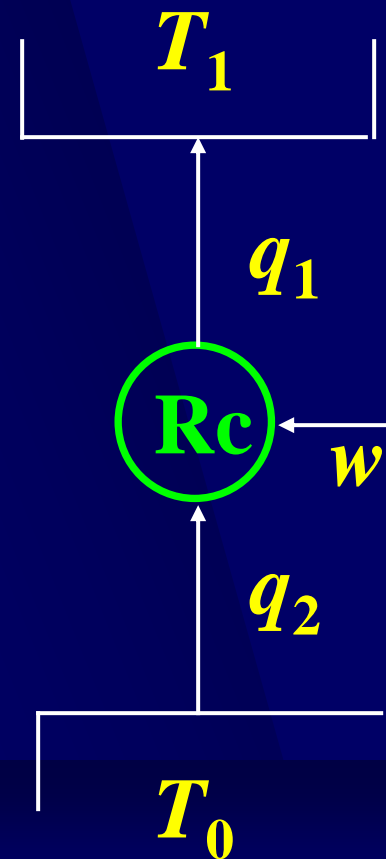


$$\varepsilon' = \frac{q_1}{w} = \frac{q_1}{q_1 - q_2}$$

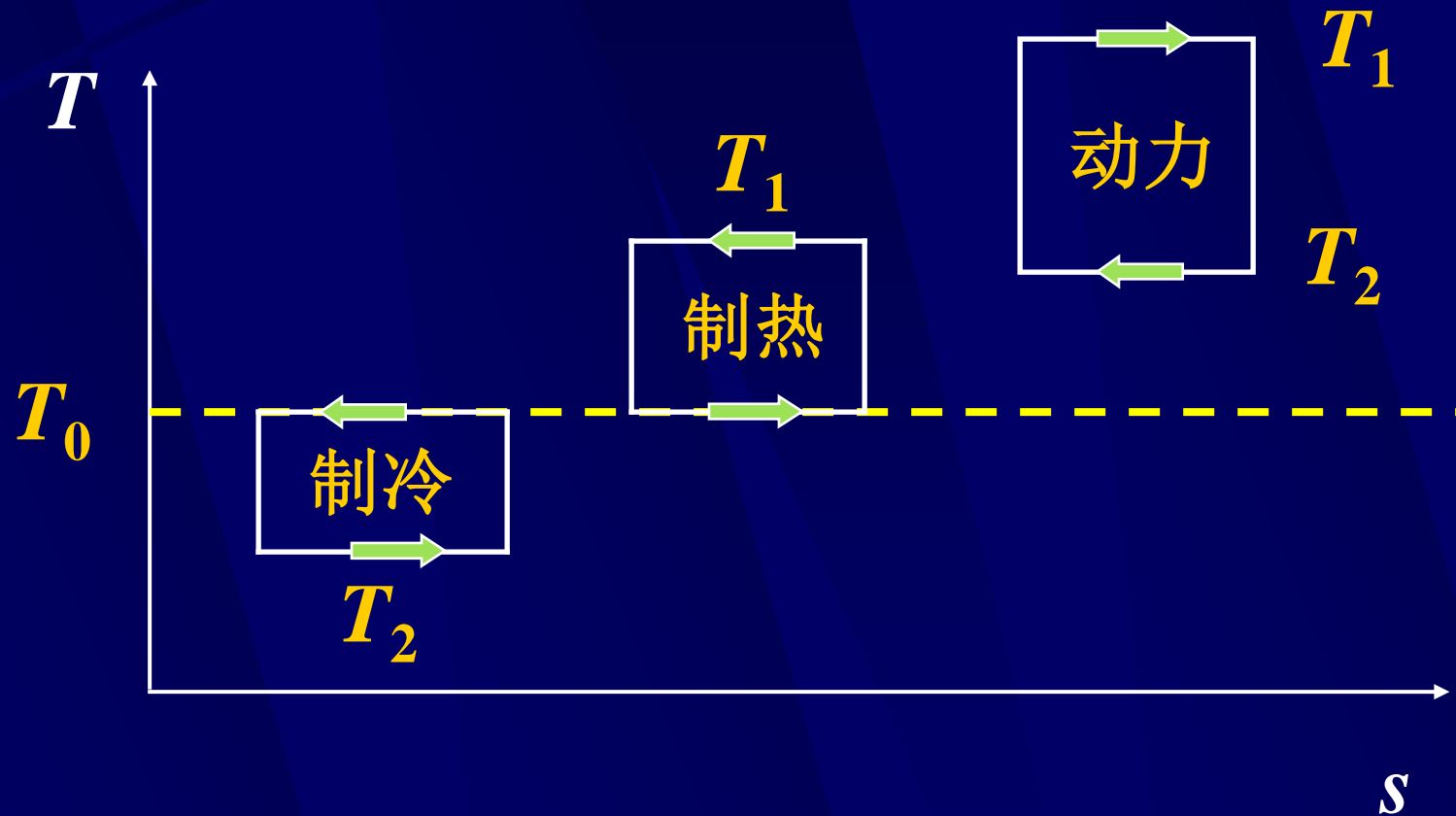
$$= \frac{T_1(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1) - T_0(s_2 - s_1)} = \frac{T_1}{T_1 - T_0}$$

$$\begin{matrix} T_1 \uparrow & \varepsilon' \downarrow \\ T_0 \downarrow & \varepsilon' \downarrow \end{matrix}$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{T_0}{T_1}}$$



# 三种卡诺循环

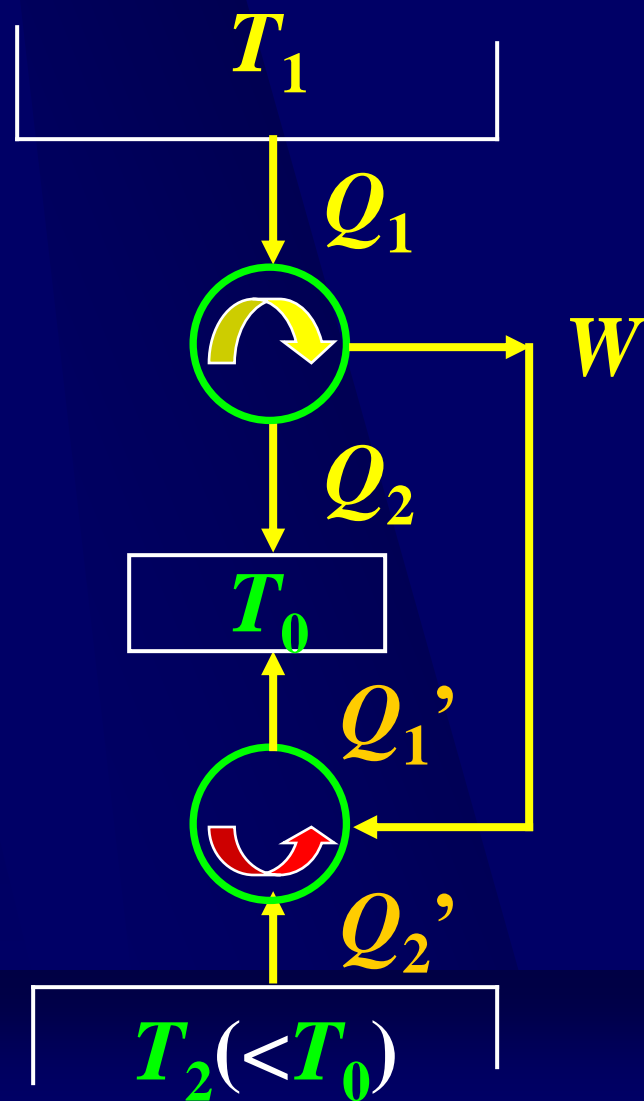


# 例题

有一卡诺热机,从 $T_1$ 热源吸热 $Q_1$ ,向 $T_0$ 环境放热 $Q_2$ ,对外做功 $W$ 带动另一卡诺逆循环,从 $T_2$ 冷源吸热 $Q_2'$ ,向 $T_0$ 放热 $Q_1'$

试证: 当 $T_1 \gg T_0$  则

$$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$



# 例题

试证:

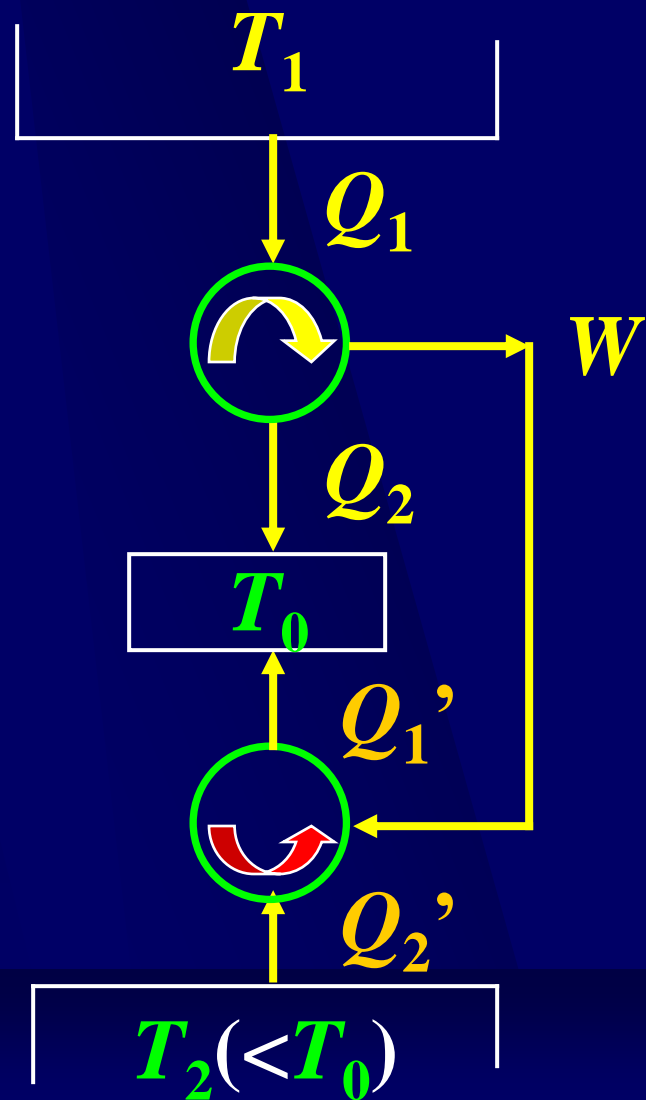
当  $T_1 \gg T_0$

$$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$

解:

$$w_C = \eta_{tC} Q_1 = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q_1$$

$$w_C = \frac{Q_2'}{\varepsilon_C} = \frac{Q_2'}{\frac{T_2}{T_0 - T_2}}$$



# 例题

试证:

当  $T_1 \gg T_0$

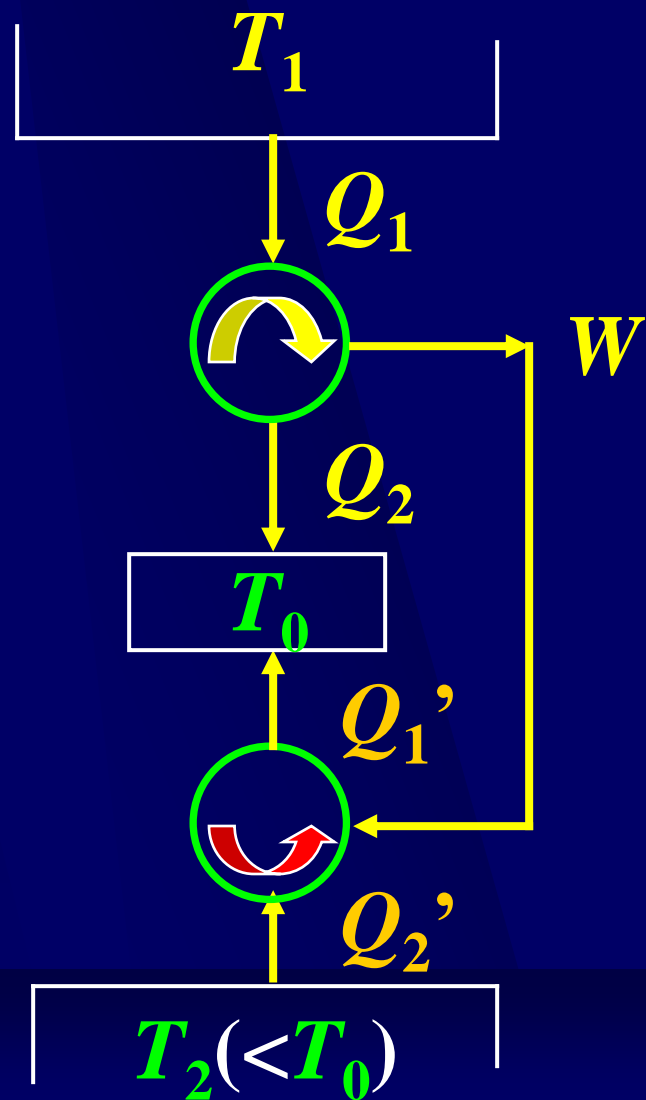
$$\frac{Q_2'}{Q_1} \approx \frac{T_2}{T_0 - T_2} = \varepsilon_C$$

解:

$$w_C = \frac{Q_2'}{\varepsilon_C} = \frac{Q_2'}{T_2} = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q_1$$

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) T_2}{T_0 - T_2}$$

0



# 卡诺定理——热二律的推论之一

## Carnot principles

定理：在两个不同温度的恒温热源间工作的所有热机，以可逆热机的热效率为最高。

$$\text{即在恒温 } T_1、T_2 \text{ 下 } \eta_{t,\text{任}} > \eta_{t,\text{R}}$$

卡诺提出：卡诺循环效率最高

结论正确，但推导过程是错误的

当时盛行“热质说”：认为热是一种无质量、无体积的流质，叫热质或热素

1850年开尔文，1851年克劳修斯分别重新证明



# 卡诺的证明—反证法

假定  $Q_1 = Q_1'$

要证明  $\eta_{t,IR} > \eta_{t,R}$

如果  $\eta_{t,IR} = \frac{W}{Q_1} > \eta_{t,R} = \frac{W'}{Q_1'}$

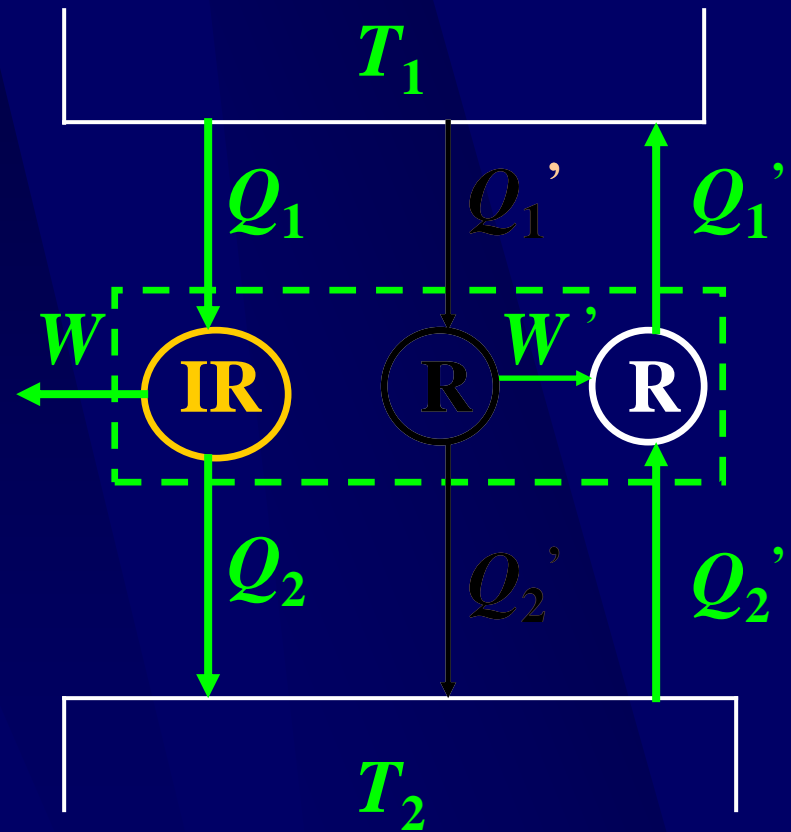
$\because Q_1 = Q_1' \therefore W > W'$

“热质说”，水，高位到低位，  
做功，流量不变

热经过热机做功，高温到低温，  
热量不变

$Q_2 = Q_1$      $Q_2' = Q_1'$      $Q_2 = Q_2'$

$T_1$  和  $T_2$  无变化，作出净功  $W - W'$ ，违反热一律



把R逆转

# 卡诺证明的错误

- 热质说
- 用第一定律证明第二定律

恩格斯说卡诺定理头重脚轻

- 开尔文重新证明
- 克劳修斯重新证明

# 开尔文的证明—反证法

要证明  $\eta_{\text{tIR}} \not> \eta_{\text{tR}}$

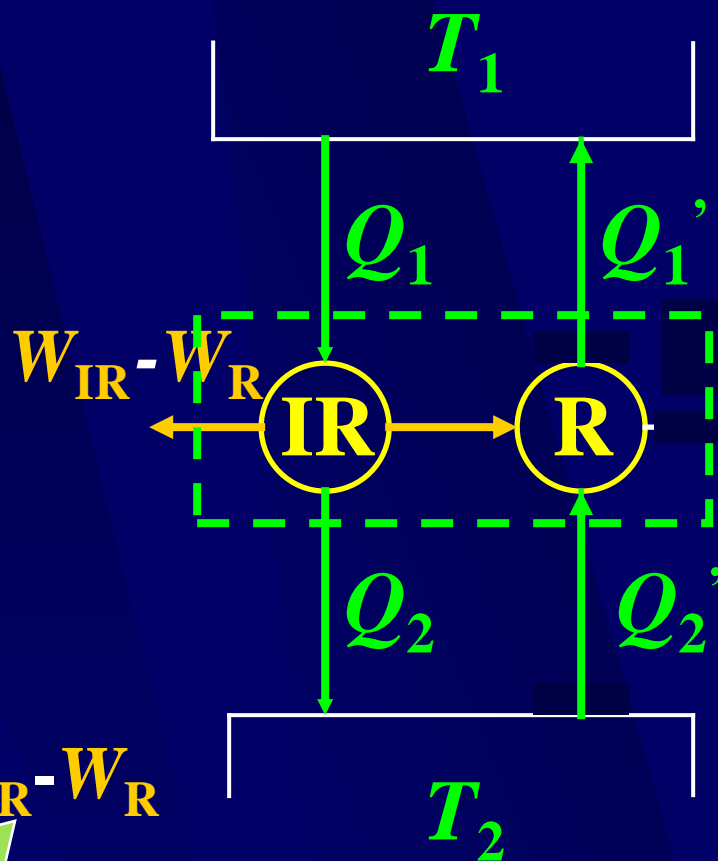
若  $\eta_{\text{tIR}} > \eta_{\text{tR}}$

假定  $Q_1 = Q_1'$      $W_{\text{IR}} > W_{\text{R}}$

$$W_{\text{IR}} = Q_1 - Q_2 \quad W_{\text{R}} = Q_1' - Q_2'$$

$$W_{\text{IR}} - W_{\text{R}} = Q_2' - Q_2 > 0$$

$T_1$  无变化  
从  $T_2$  吸热  $Q_2' - Q_2$  } 对外做功  $W_{\text{IR}} - W_{\text{R}}$



把R逆转

违反开表述，单热源热机

# 克劳修斯的证明—反证法

要证明  $\eta_{\text{tIR}} > \eta_{\text{tR}}$

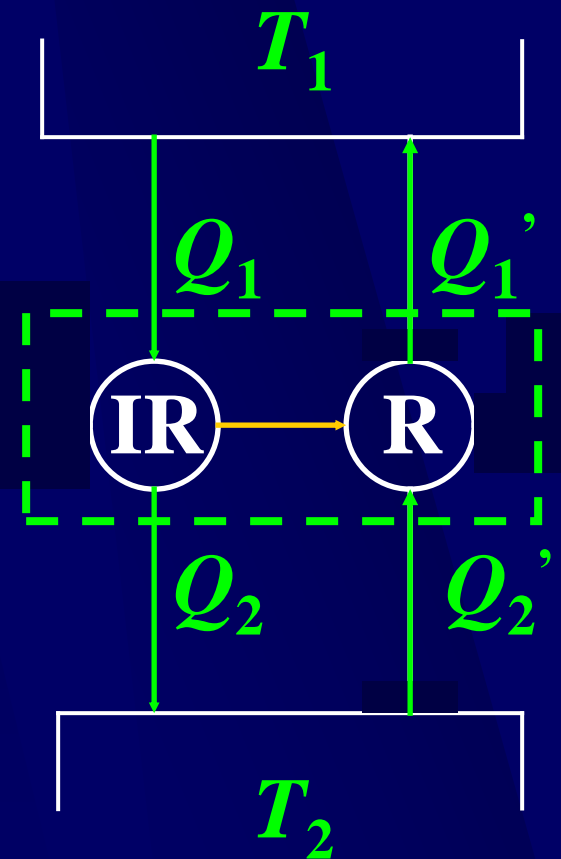
假定:  $W_{\text{IR}} = W_{\text{R}}$

若  $\eta_{\text{tIR}} > \eta_{\text{tR}} \quad \frac{W_{\text{IR}}}{Q_1} > \frac{W_{\text{R}}}{Q_1'}$

$$Q_1 < Q_1' \quad Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2' \\ Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2 > 0$$

从  $T_2$  吸热  $Q_2' - Q_2$  } 不付代价  
向  $T_1$  放热  $Q_1' - Q_1$  }

违反克表述



把R逆转

# 卡诺定理推论一

在两个不同温度的恒温热源间工作的一切可逆热机，具有相同的热效率，且与工质的性质无关。

求证：  $\eta_{tR1} = \eta_{tR2}$

由卡诺定理

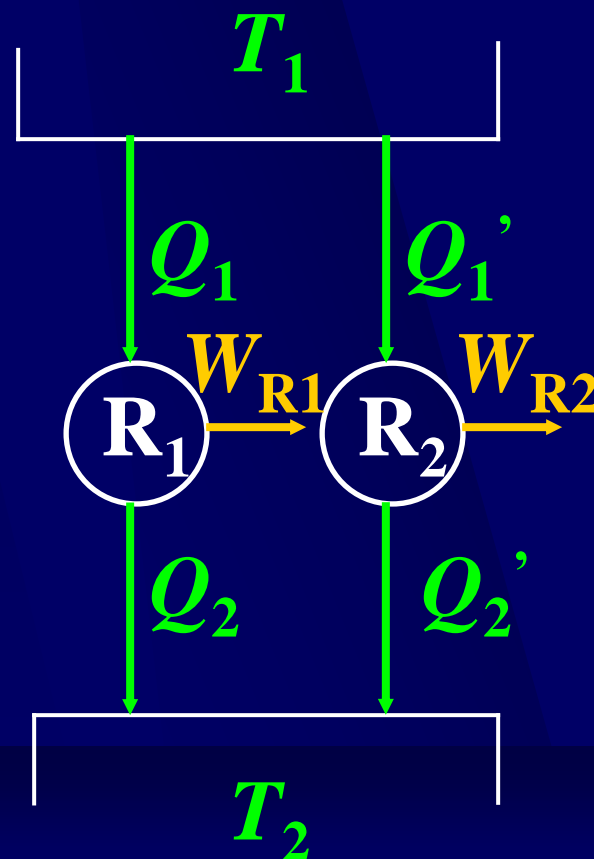
$\eta_{tR1} > \eta_{tR2}$

$\eta_{tR2} > \eta_{tR1}$

只有：  $\eta_{tR1} = \eta_{tR2}$

$$\eta_{tR1} = \eta_{tR2} = \eta_{tC}$$

与工质无关



# 卡诺定理推论二

在两个不同温度的恒温热源间工作的任何不可逆热机，其热效率总小于这两个热源间工作的可逆热机的效率。

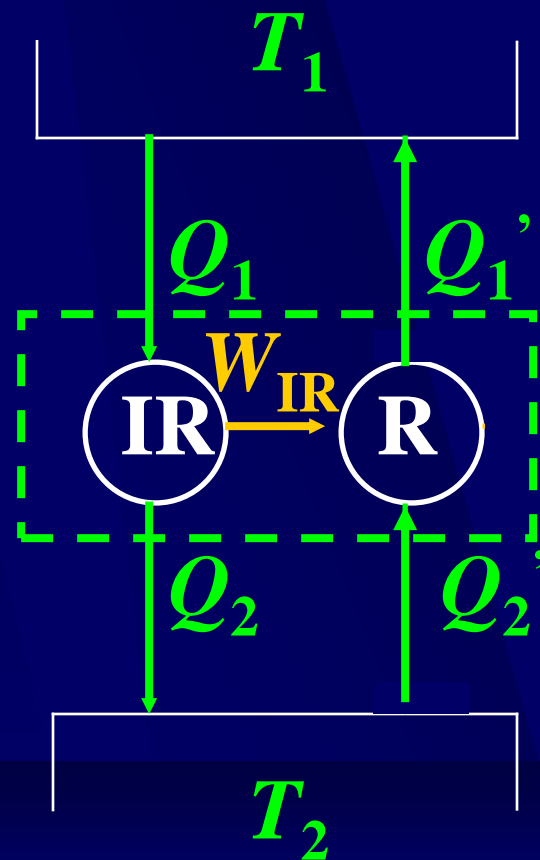
已证： $\eta_{\text{tIR}} > \eta_{\text{tR}}$  证明  $\eta_{\text{tIR}} \neq \eta_{\text{tR}}$

反证法,假定： $\eta_{\text{tIR}} = \eta_{\text{tR}}$

令  $Q_1 = Q_1'$  则  $W_{\text{IR}} = W_{\text{R}}$

$\therefore Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2 = 0$

工质循环、冷热源均恢复原状，  
外界无痕迹，只有可逆才行，  
与原假定矛盾。



# 多热源（变热源）可逆机

多热源可逆热机与相同温度界限的卡诺热机相比，热效率如何？

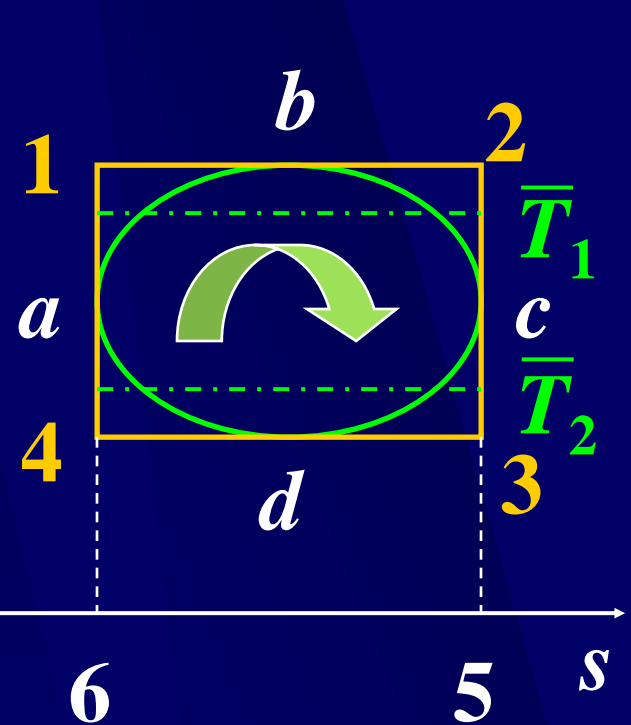
$$Q_{1C} > Q_{1R多} \quad Q_{2C} < Q_{2R多}$$
$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \therefore \boxed{\eta_{tC} > \eta_{tR多}}$$

平均温度法：

$$Q_{1R多} = \bar{T}_1(s_c - s_a)$$

$$Q_{2R多} = \bar{T}_2(s_c - s_a)$$

$$\boxed{\eta_{tR多} = 1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}}$$



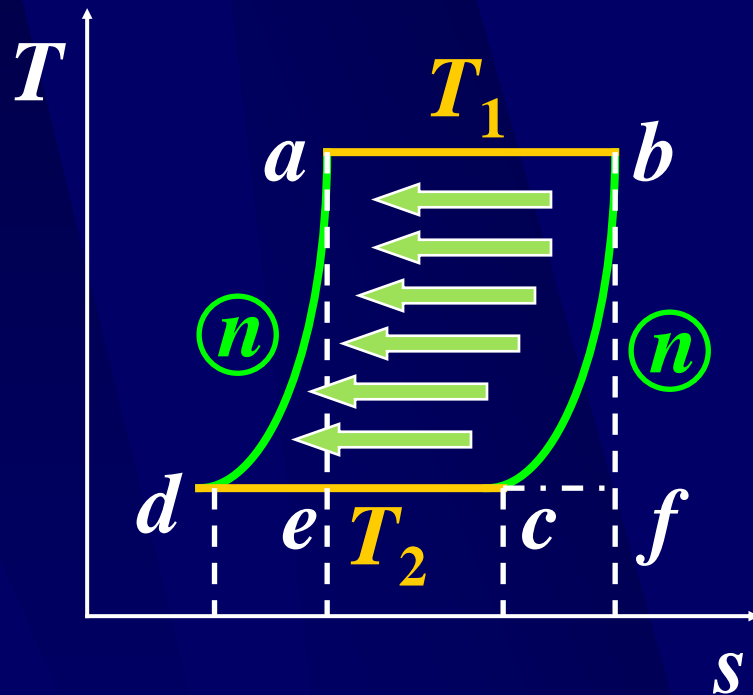
# 概括性卡诺热机 Ericsson cycle

如果吸热和放热的多变指数相同

$$\therefore \overline{ab} = \overline{cd} = \overline{ef}$$

完全回热

$$\eta_{\text{tR概括}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{tC}}$$



这个结论提供了一个提高热效率的途径



# 卡诺定理小结

- 1、在两个不同  $T$  的恒温热源间工作的一切可逆热机  $\eta_{tR} = \eta_{tC}$
- 2、多热源间工作的一切可逆热机  $\eta_{tR多} <$  同温限间工作卡诺机  $\eta_{tC}$
- 3、不可逆热机  $\eta_{tIR} <$  同热源间工作可逆热机  $\eta_{tR}$   
 $\eta_{tIR} < \eta_{tR} = \eta_{tC}$

∴ 在给定的温度界限间工作的一切热机，

$\eta_{tC}$  最高  热机极限

# The Carnot Principles

- 1、 The efficiency of an irreversible heat engine is always less than the efficiency of a reversible one operating between the same two reservoirs.
- 2、 The efficiencies of all reversible heat engines operating between the same two reservoirs are the same.

# 卡诺定理的意义

从理论上确定了通过热机循环实现热能转变为机械能的条件，指出了提高热机热效率的方向，是研究热机性能不可缺少的准绳。

对热力学第二定律的建立具有重大意义。

# 卡诺定理举例

## Ⓐ 热机是否能实现

$$\eta_{\text{tC}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{1000} = 70\%$$

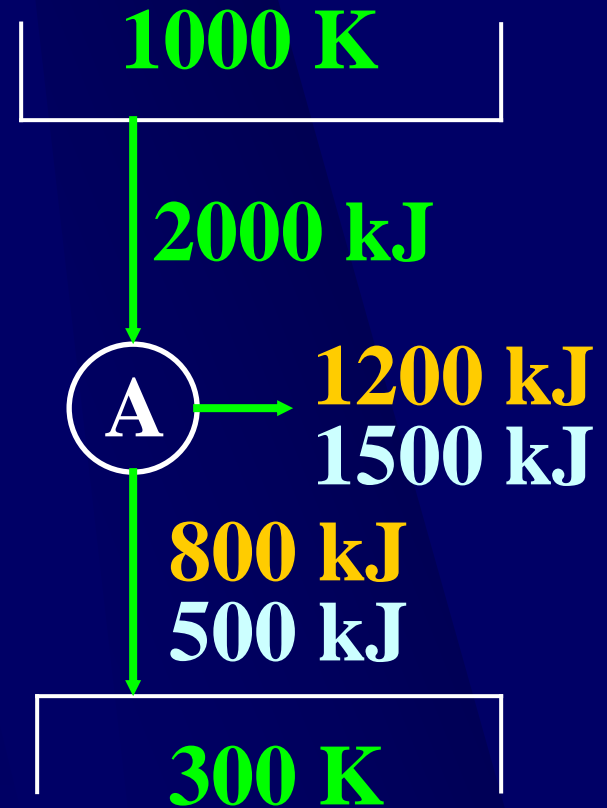
$$\eta_{\text{t}} = \frac{w}{q_1} = \frac{1200}{2000} = 60\%$$

可能

如果:  $W=1500 \text{ kJ}$

$$\eta_{\text{t}} = \frac{1500}{2000} = 75\%$$

不可能



# 实际循环与卡诺循环

卡诺热机只有理论意义，最高理想

实际上  $(T)(s)$  很难实现

内燃机  $t_1=2000^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=300^{\circ}\text{C}$

$\eta_{tC}=74.7\%$  实际  $\eta_t=30\sim40\%$

火力发电  $t_1=600^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=25^{\circ}\text{C}$

$\eta_{tC}=65.9\%$  实际  $\eta_t=40\%$

回热和联合循环  $\eta_t$  可达  $50\%$