§5-3 克劳修斯不等式
Clausius inequality

热二律推论之一

卡诺定理给出热机的最高理想

热二律推论之二

克劳修斯不等式反映方向性

定义熵

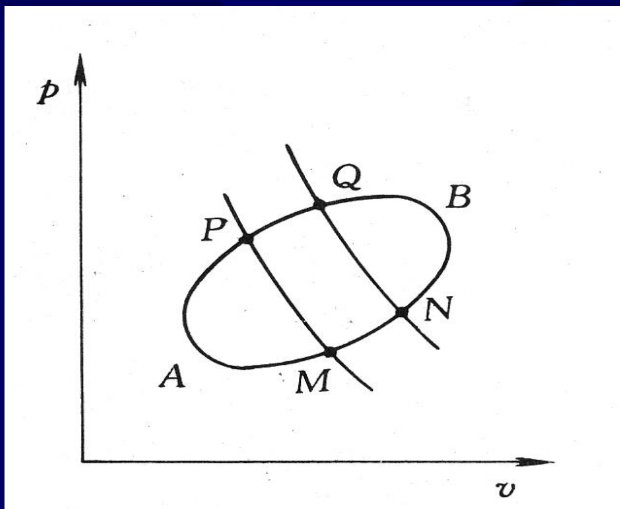
§5-3、 §5-4熵、 §5-5孤立系熵增原理

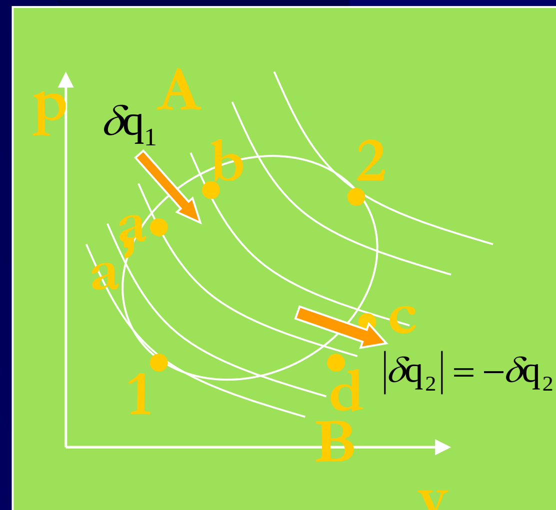
围绕方向性问题，不等式

熵的导出

由卡诺循环得

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \eta_{t,C} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$





考虑Q_2的物理意义，其值为负

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

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

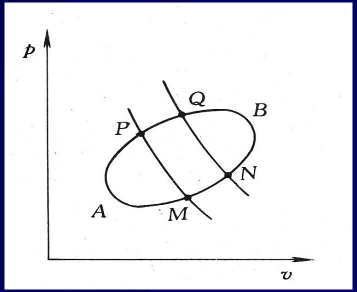
对任意可逆循环PQBNMAP,取任两点两P、Q做定熵线PM和QN，PQ距离无限小，整个循环由无限多个微元卡诺循环组成，对每个循环有

$$\left(\frac{\delta Q_1}{T_1}\right)_i + \left(\frac{\delta Q_2}{T_2}\right)_i = 0$$

$$\sum \frac{\delta Q_1}{T_1}_{(APB)} + \sum \frac{\delta Q_2}{T_2}_{(BMA)} = 0$$

熵的导出

- 求和，中间线相互抵消，最后回归为原来的循环：



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

任取两点A、B，得

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{APB} \frac{\delta Q}{T} + \int_{BMA} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{APB} \frac{\delta Q}{T} = \int_{AMB} \frac{\delta Q}{T}$$

表明 $\frac{\delta Q}{T}$ 是个状态量，克劳修斯定义其为熵

熵的导出

- 对于可逆过程有

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{可逆}$$

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{可逆}$$

克劳修斯不等式

克劳修斯不等式的研究对象是循环

方向性的判据

克劳修斯不等式的推导

- 正循环
- 逆循环
- 可逆循环
- 不可逆循环

克劳修斯不等式

- 据卡诺定理，相同高低温热源间一切不可逆热机的热效率小于可逆热机的热效率

$$\eta_t = 1 + \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1} < \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$$

可逆和不可逆的情况合并，得到克劳修斯不等式

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{不可逆}} < 0$$

热力学第二定律的数学表达式之一

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \leqslant 0$$

克劳修斯不等式例题

Ⓐ 热机是否能实现

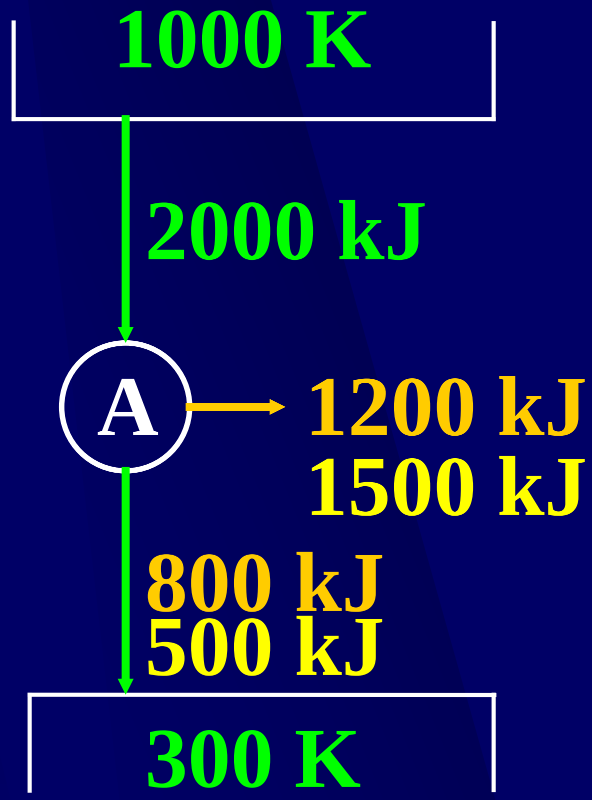
$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)=\frac{2000}{1000}-\frac{800}{300}=-0.667\mathrm{kJ/K}<0$$

可能

如果：W=1500 kJ

$$\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)=\frac{2000}{1000}-\frac{500}{300}=0.333\mathrm{kJ/K}>0$$

不可能



注意：热量的正和负是站在循环的立场上，看工质的吸放热

§5-4 熵Entropy

热二律推论之一

卡诺定理给出热机的最高理想

热二律推论之二

克劳修斯不等式反映方向性

热二律推论之三

熵反映方向性

熵的导出

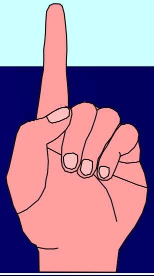
克劳修斯不等式 $\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)\le 0$
= 可逆循环
< 不可逆循环

可逆过程，$\frac{\delta Q}{T},\frac{\delta q}{T}$ 代表某一状态函数。

定义：熵 $dS=\frac{\delta Q_{re}}{T}$

比熵 $ds=\frac{\delta q_{re}}{T}$

小知识



于19世纪中叶首先克劳修斯(R.Clausius)引入，式中**S**从1865年起称为**entropy**，由清华刘仙洲教授译成为“熵”。

熵的物理意义

定义：熵 $dS = \frac{\delta Q_{re}}{T}$

比熵 $ds = \frac{\delta q_{re}}{T}$

热源温度=工质温度

克劳修斯不等式 $\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right) = \cancel{\oint dS} \le 0$

熵的物理意义

可逆时

$dS > 0 \longrightarrow \delta Q > 0$

$dS < 0 \longrightarrow \delta Q < 0$

$dS = 0 \longrightarrow \delta Q = 0$

熵变表示可逆过程中热交换的方向和大小

熵是状态量

$$\oint dS = 0$$

$$\int dS_{可逆} = \int dS_{不可逆} = 0$$

可逆循环

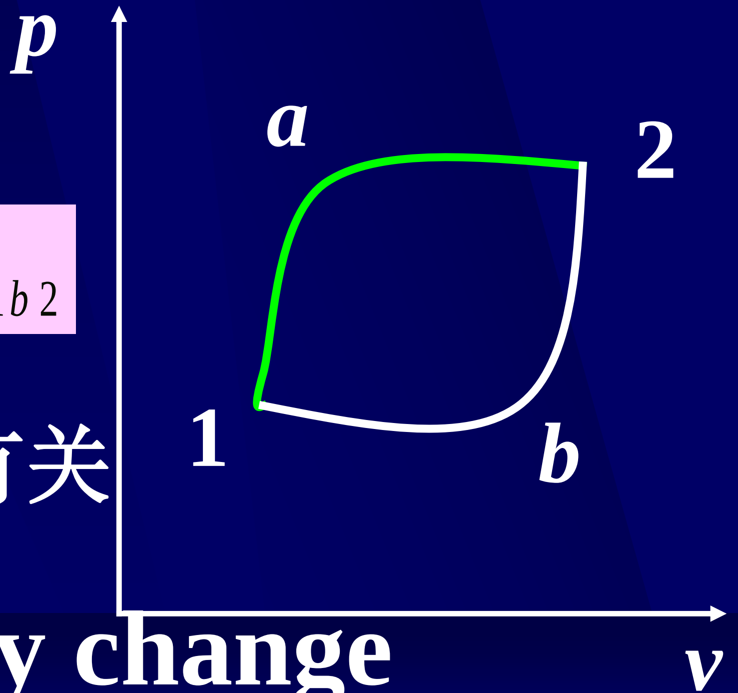
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{1a2} = \Delta S_{1b2}$$



熵变与路径无关,只与初终态有关

$$\Delta S_{21可逆} = \Delta S_{21不可逆}$$

Entropy change

不可逆过程ΔS与传热量的关系

任意不可逆循环

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

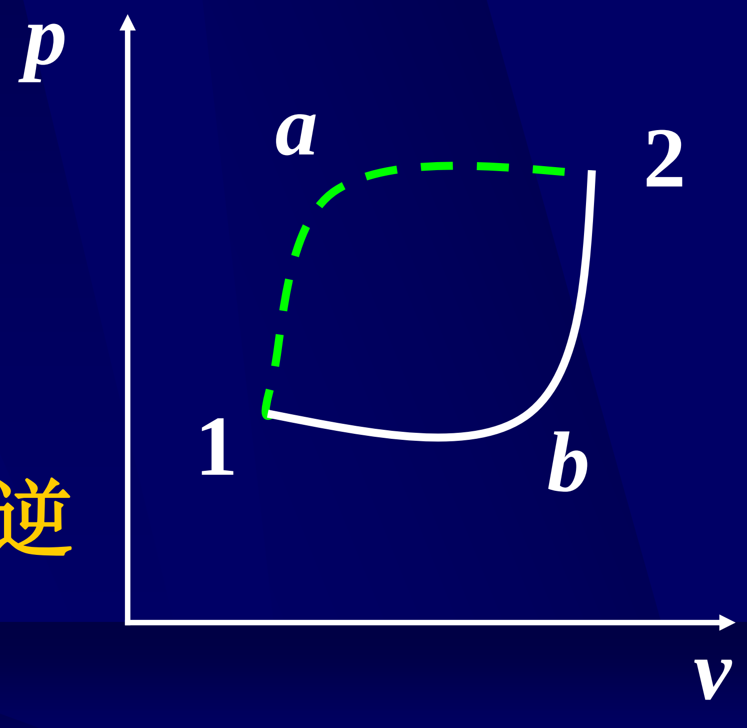
$$\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} < \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{21}$$

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 \geq \int_{12} \frac{\delta Q}{T}$$

= 可逆

> 不可逆



ΔS与传热量的关系

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 \geq \int_{12} \frac{\delta Q}{T}$$

= 可逆

> 不可逆

< 不可能

针对过程

热二律表达式之一

对于循环 =0 ⟹ 克劳修斯不等式

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

除了传热,还有其它因素影响熵

不可逆绝热过程 $\delta Q = 0$ $dS > 0$

不可逆因素会引起熵变化 总是熵增

熵流和熵产
Entropy flow and Entropy generation

对于任意微元过程有：$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

=：可逆过程
>：不可逆过程

定义

熵流：$dS_{\mathrm{f}} = \frac{\delta Q}{T}$

熵产：纯粹由不可逆因素引起 $dS_{\mathrm{g}} > 0$ 永远

$dS = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}}$ $\Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$

热二律表达式之一

结论：熵产是过程不可逆性大小的度量。

熵流、熵产和熵变

$$dS = dS_f + dS_g \qquad \Delta S = \Delta S_f + \Delta S_g$$

不易求

任意不可逆过程	$\Delta S \geq 0$ $<$	$\Delta S_f \geq 0$ $<$	$\Delta S_g > 0$
可逆过程	$\Delta S = \Delta S_f \geq 0$ $<$		$\Delta S_g = 0$
不可逆绝热过程	$\Delta S > 0$	$\Delta S_f = 0$	$\Delta S_g > 0$
可逆绝热过程	$\Delta S = 0$	$\Delta S_f = 0$	$\Delta S_g = 0$

熵变的计算方法

理想气体

任何过程

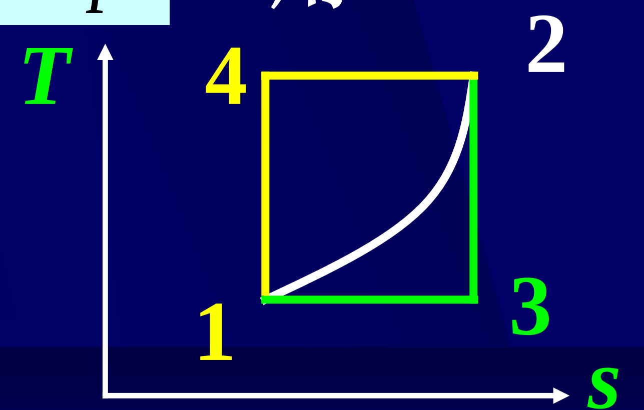
$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_\mathrm{v}\frac{dT}{T}+R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_\mathrm{p}\frac{dT}{T}-R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_\mathrm{p}\frac{dv}{v}+\int_1^2 c_\mathrm{v}\frac{dp}{p}$$

仅可逆过程适用

$$\Delta S_{21}=\Delta S_{41}+\Delta S_{24}=\frac{Q_{24}}{T_2}$$



熵变的计算方法

非理想气体：查图表

固体和液体：　通常 $c_p = c_v = c$　常数

例：水 $c = 4.1868\,\mathrm{kJ/kg.K}$

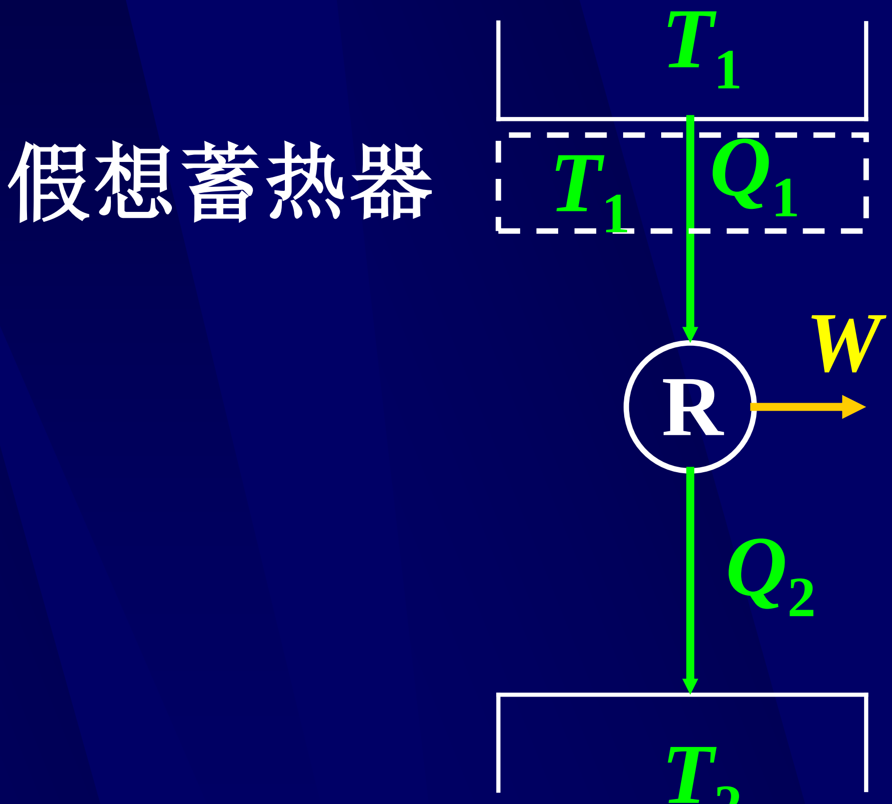
$$\delta Q_{re} = dU + \int p dv = dU = cm dT$$

熵变与过程无关，假定可逆：$$dS = \frac{\delta Q_{re}}{T} = \frac{cm dT}{T}$$

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_2}{T_1}$$

熵变的计算方法

热源（蓄热器）：与外界交换热量，T几乎不变



热源的熵变

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1}$$

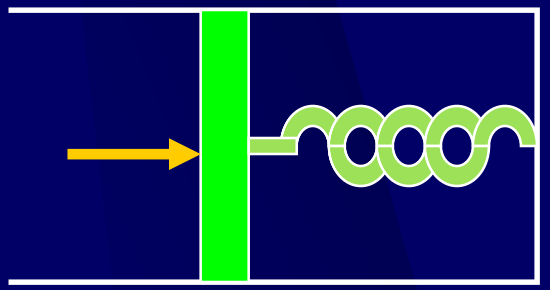
熵变的计算方法

功源（蓄功器）：与只外界交换功

无耗散

功源的熵变

$$\Delta S = 0$$



理想弹簧

§ 5-5 孤立系统熵增原理

孤立系统 $\begin{cases} \text{无质量交换} \\ \text{无热量交换} \\ \text{无功量交换} \end{cases}$

$$dS_f = 0$$

$$dS_{iso} = dS_g \geq 0$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

热二律表达式之一

结论：孤立系统的熵只能增大，或者不变，绝不能减小，这一规律称为<u>孤立系统熵增原理</u>。

Increase of entropy principle

孤立系统熵增原理：孤立系统的熵只能增大，或者不变，绝不能减小。

The entropy of an isolated system during a process always increase or, in the limiting case of a reversible process, remains constant.

为什么用孤立系统？

孤立系统 = 非孤立系统 + 相关外界

$$dS_{\text{iso}} \geq 0$$

=：可逆过程 **reversible**

>：不可逆过程 **irreversible**

<：不可能过程 **impossible**

最常用的热二律表达式

孤立系熵增原理举例(1)

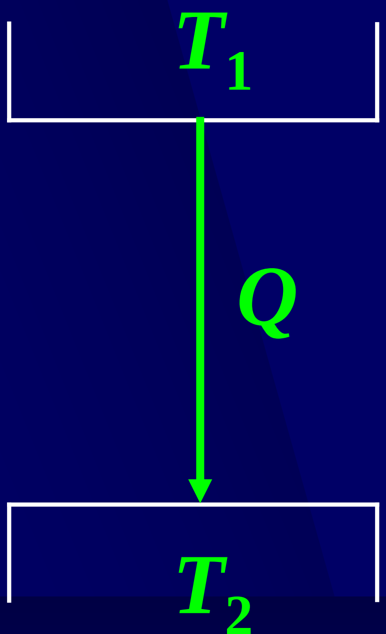
传热方向($T_1>T_2$)

用克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ 没有循环

用 $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$ 不好用

用 $\Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \boxed{\Delta S_{\mathrm{g}}}$ 不知道

用 $\Delta S_{\mathrm{iso}} \geq 0$



孤立系熵增原理举例(1)

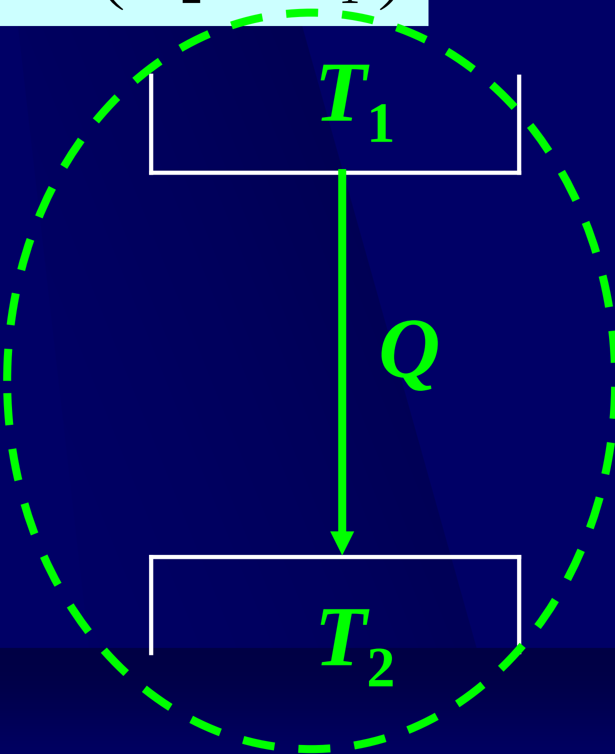
取热源T_1和T_2为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}}=\Delta S_{T_1}+\Delta S_{T_2}=\frac{-|Q|}{T_1}+\frac{|Q|}{T_2}=Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

当$T_1>T_2$　$\Delta S_{\text{iso}}>0$　可自发传热

当$T_1<T_2$　$\Delta S_{\text{iso}}<0$　不能传热

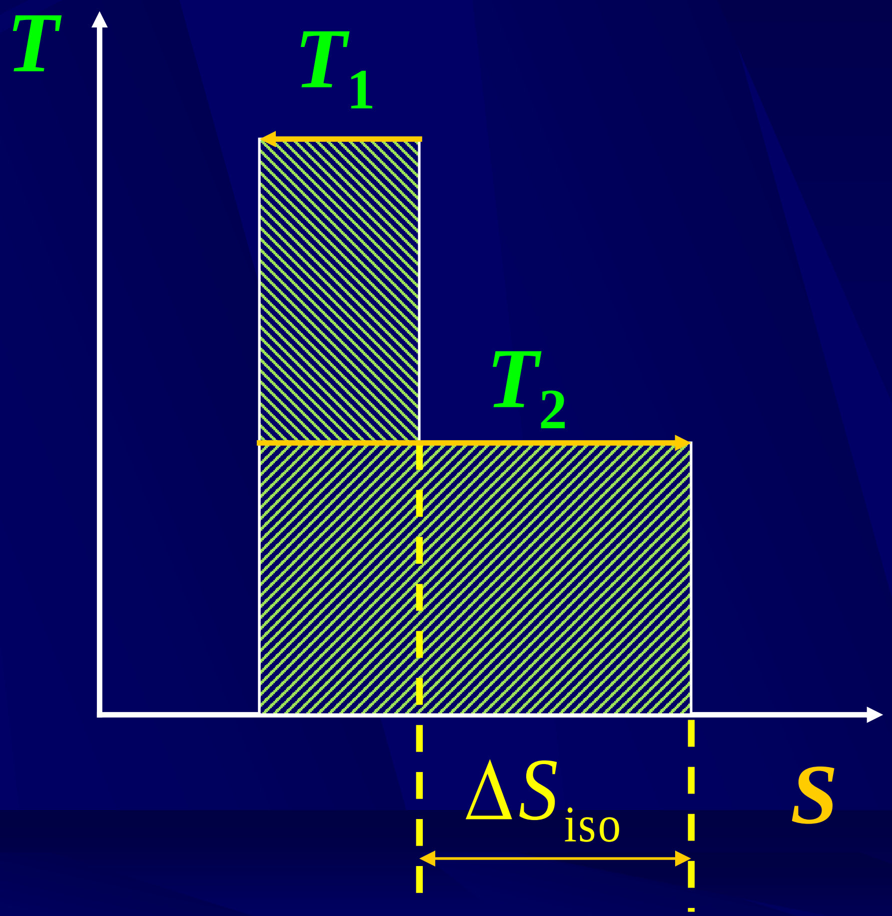
当$T_1=T_2$　$\Delta S_{\text{iso}}=0$　可逆传热

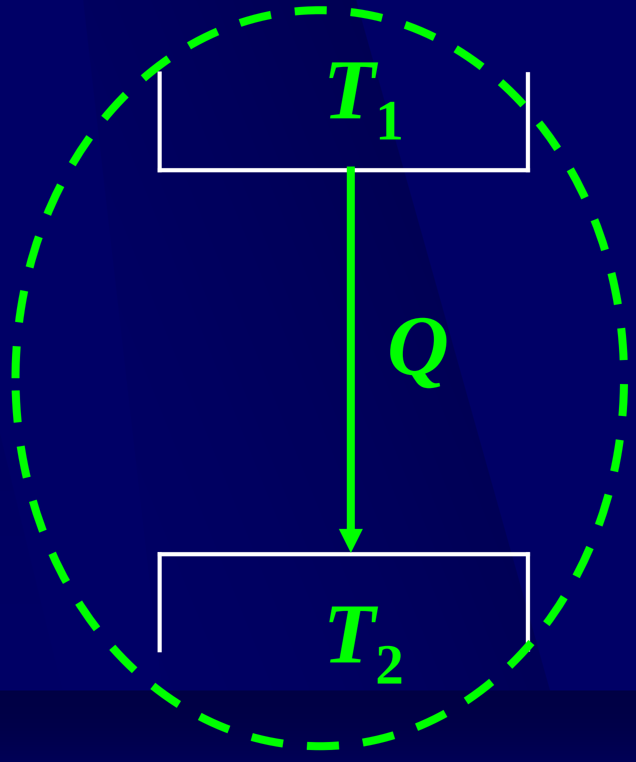


孤立系熵增原理举例(1)

取热源T_1和T_2为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}} = Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$





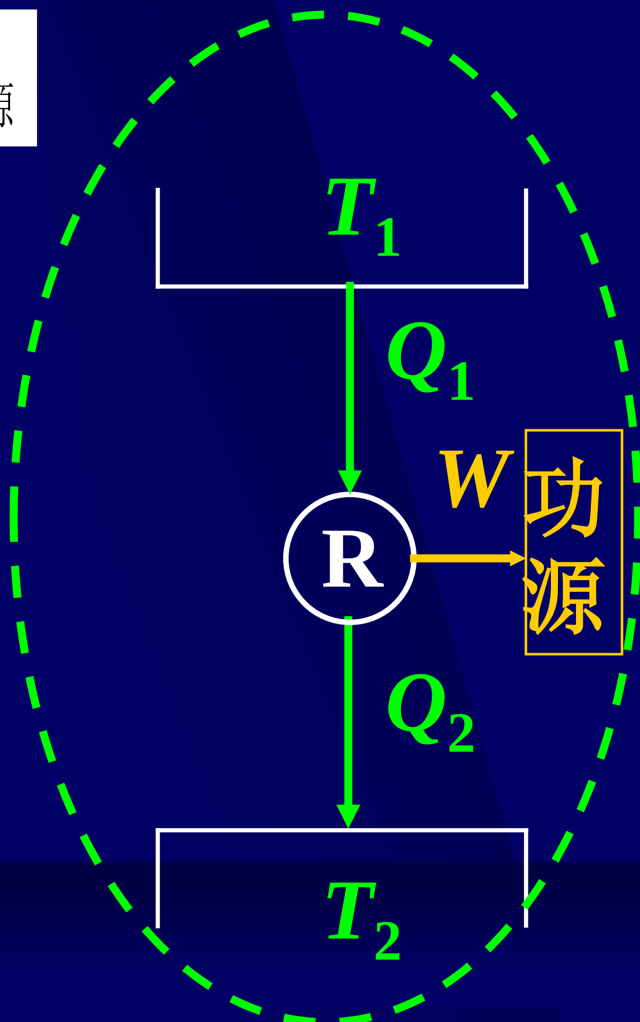
孤立系熵增原理举例(2)

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{iso}=\Delta S_{T_1}+\Delta S_{T_2}+\cancel{\Delta S_{R}}+\cancel{\Delta S_{功源}}$$

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

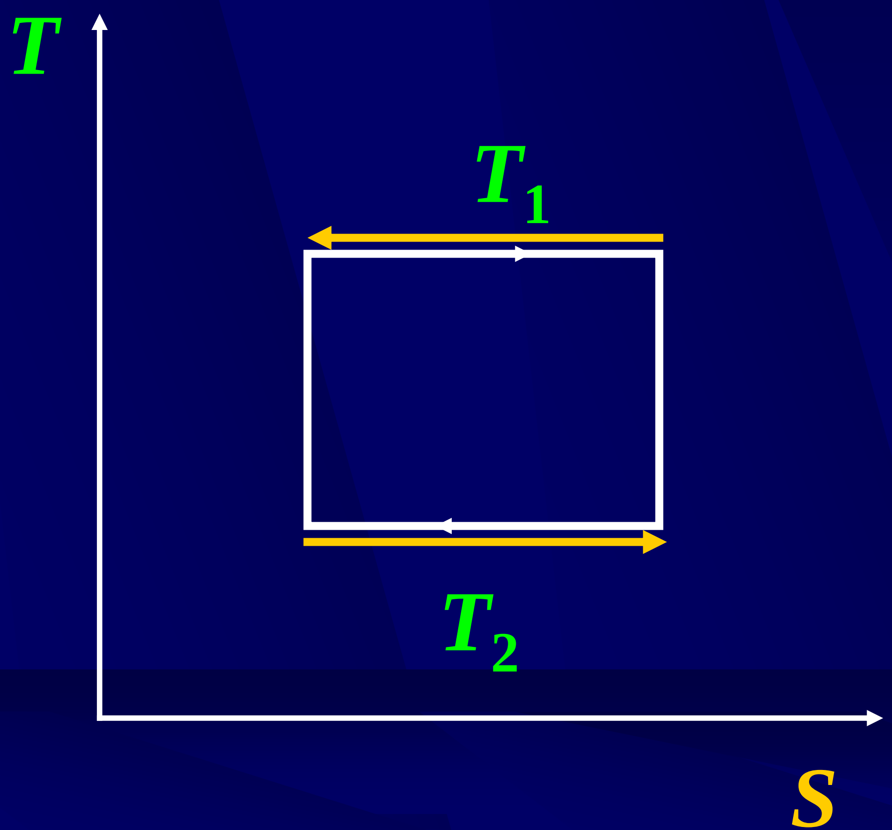
$$\eta_t=\eta_{t,C}=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

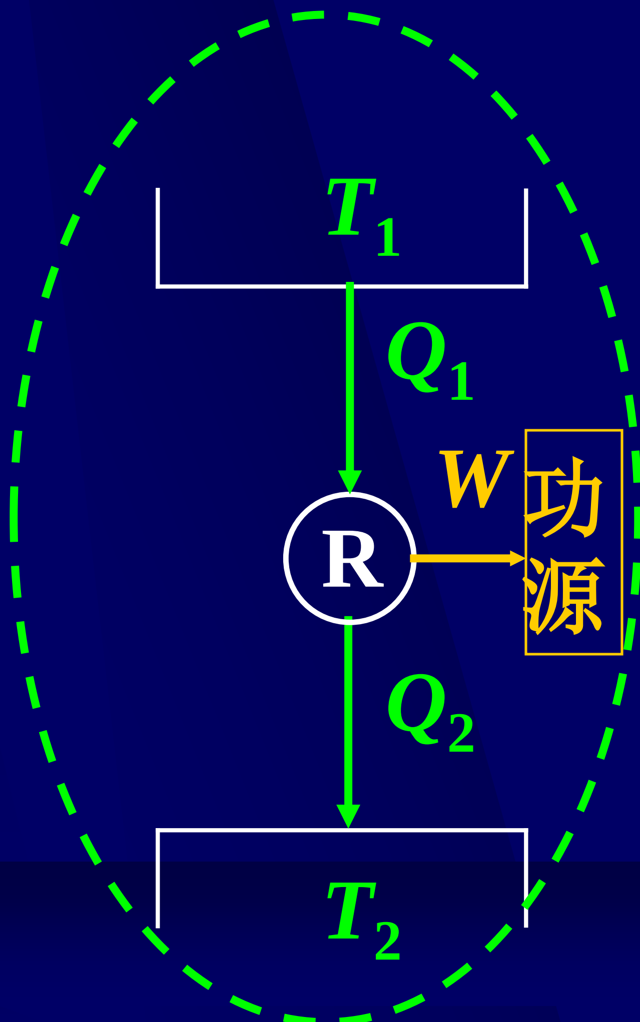


孤立系熵增原理举例(2)

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



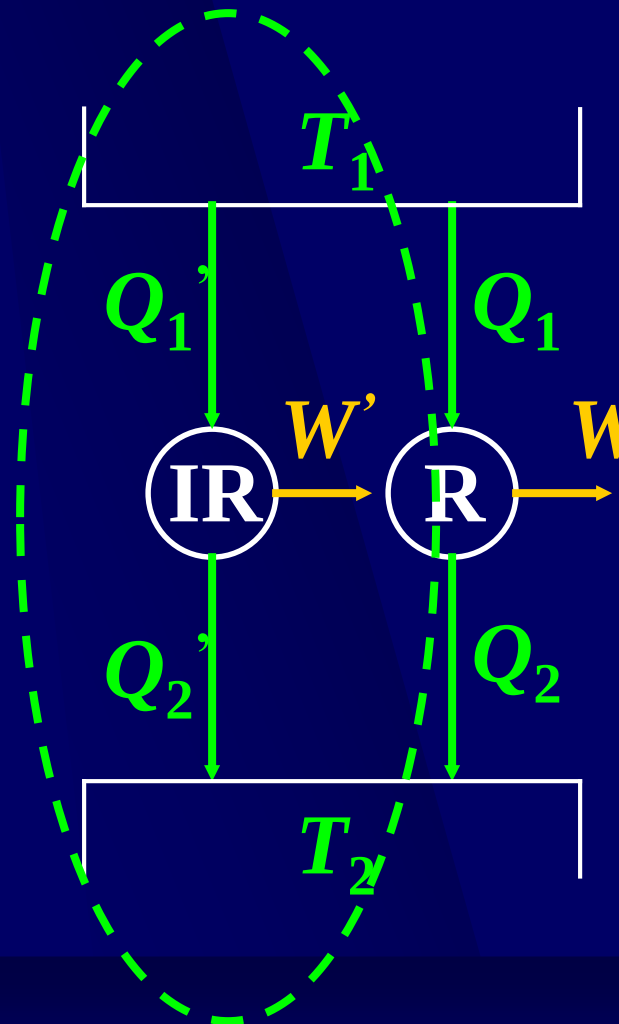


孤立系熵增原理举例(3)

两恒温热源间工作的不可逆热机

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{IR} + \Delta S_{功源}$$

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



假定 $Q_1 = Q_1'$， $\eta_{tIR} < \eta_{tR}$， $W' < W$

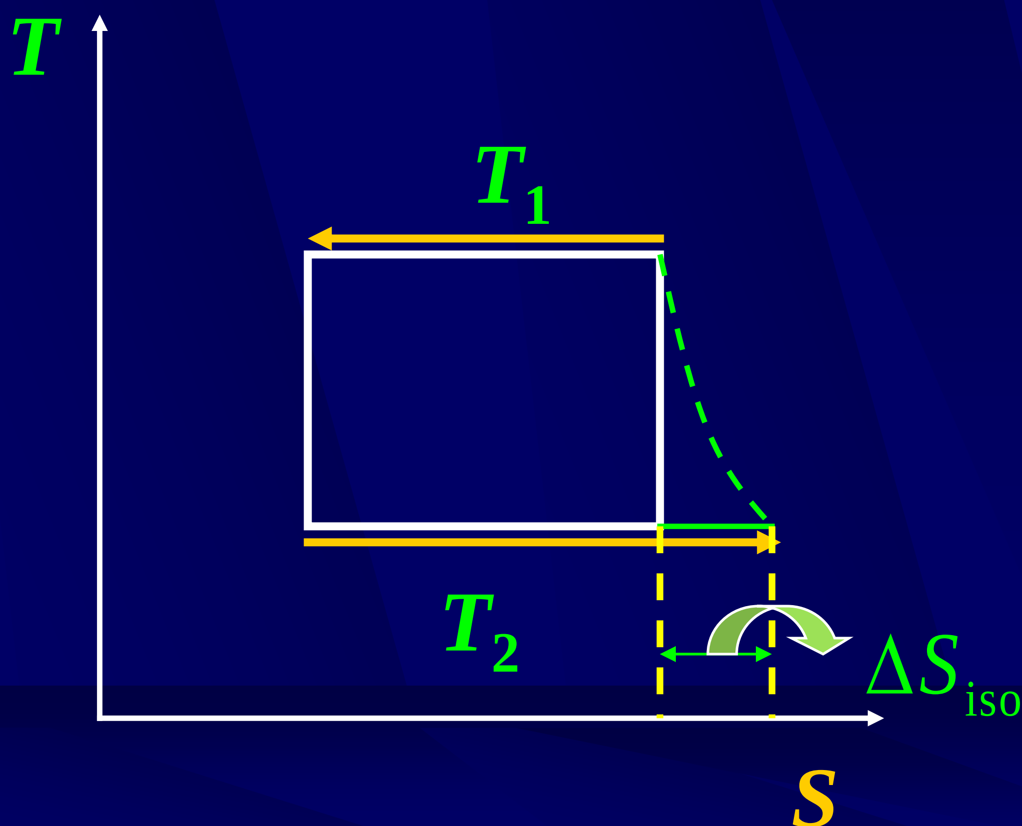
$$|Q_2'| > |Q_2|$$

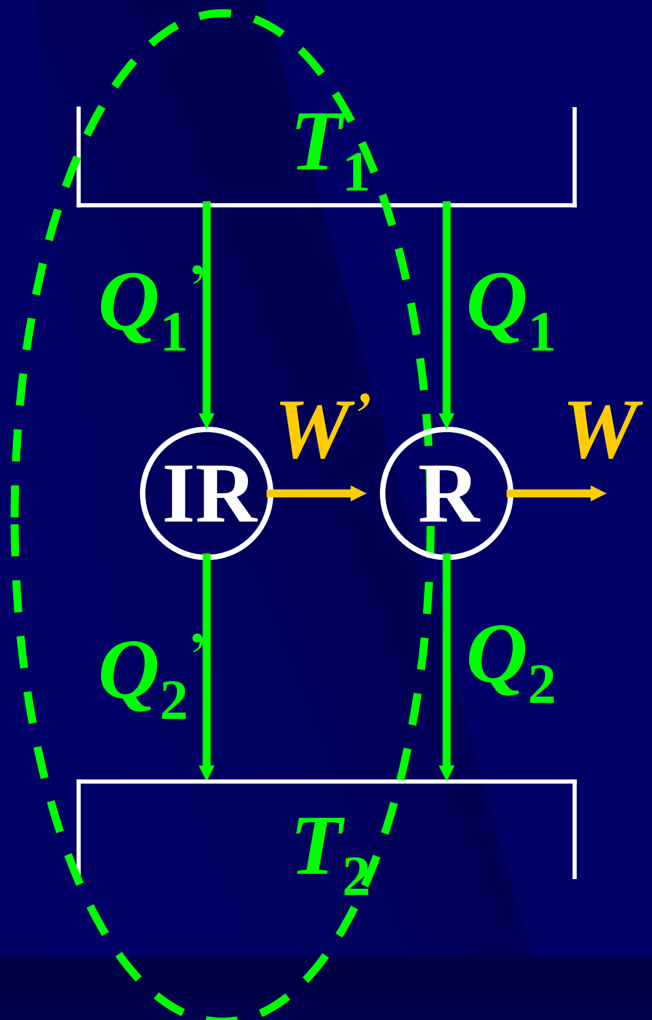
∵可逆时 $$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

孤立系熵增原理举例(3)

两恒温热源间工作的不可逆热机

$$\Delta S_{\text{iso}} = \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} > 0$$





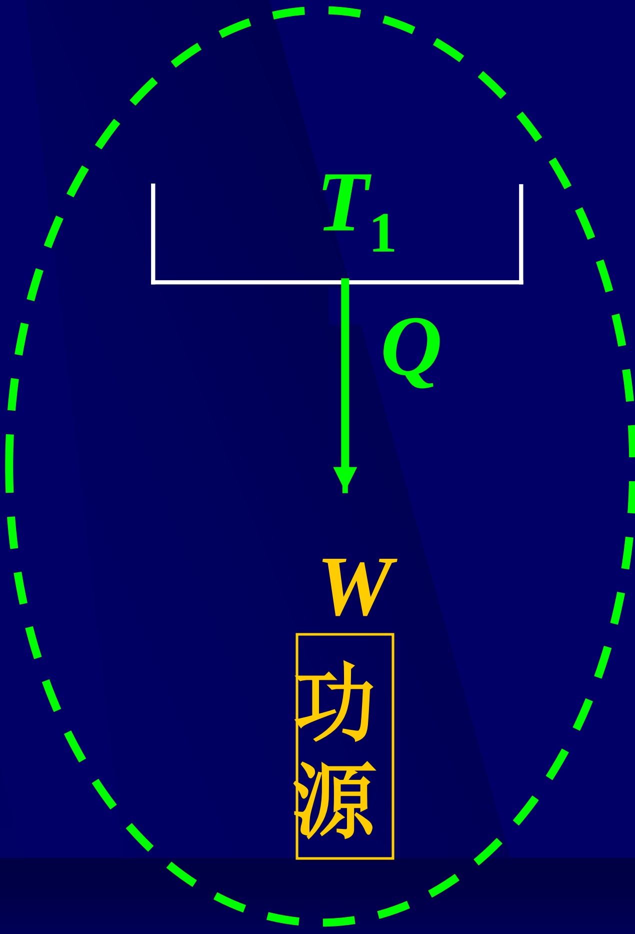
孤立系熵增原理举例(4)

功→热是不可逆过程

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T_1}} + \Delta S_{功源} = \frac{Q}{T_1} > 0$$

单热源取热→功是不可能的

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T_1}} + \Delta S_{功源} = \frac{-Q}{T_1} < 0$$



孤立系熵增原理举例(5)

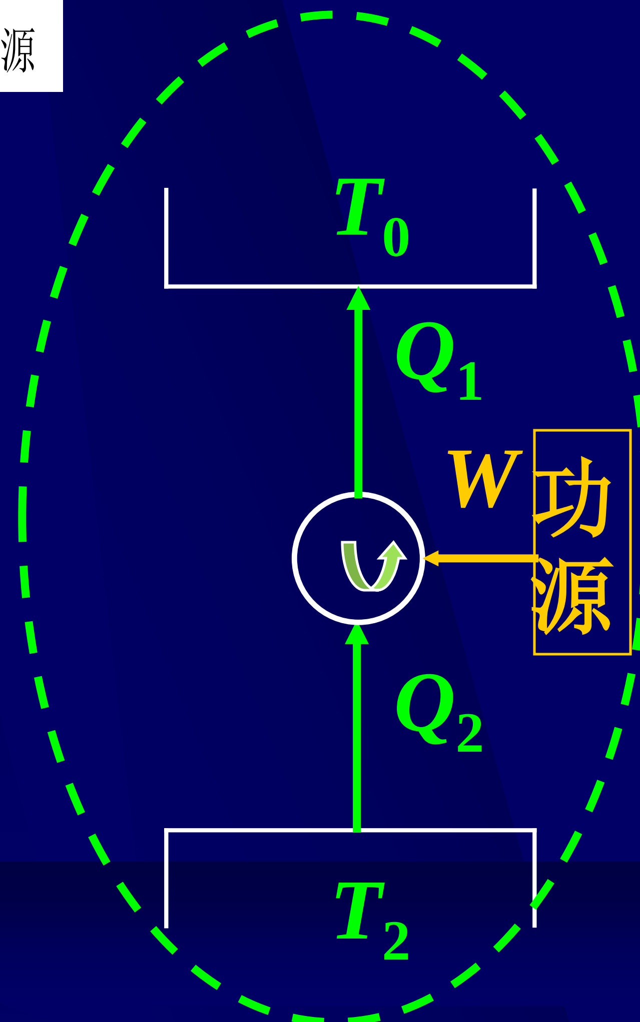
冰箱制冷过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{T_0} + \Delta S_{T_2} + \cancel{\Delta S_{\text{冰箱}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

$$= \frac{Q_1}{T_0} + \frac{-Q_2}{T_2}$$

若想 $\Delta S_{\text{iso}} > 0$

必须加入功*W*,使 $Q_1 > Q_2$



作功能力损失

可逆

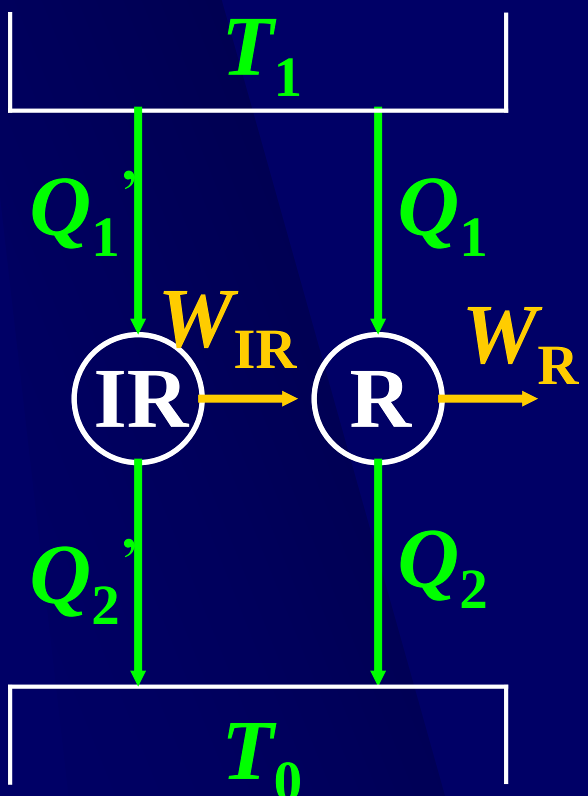
作功能力:以环境为基准,系统可能作出的最大功

卡诺定理 $\eta_{tR} > \eta_{tIR}$

假定 $Q_1 = Q_1'$， $W_R > W_{IR}$

作功能力损失

$$\pi = W_R - W_{IR}$$
$$= Q_1 - Q_2 - (Q_1' - Q_2')$$
$$= Q_2' - Q_2$$



作功能力损失

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_0}$$

假定 $Q_1=Q_1'$， $W_R > W_{IR}$

作功能力损失 $\pi = T_0 \Delta S_{iso}$

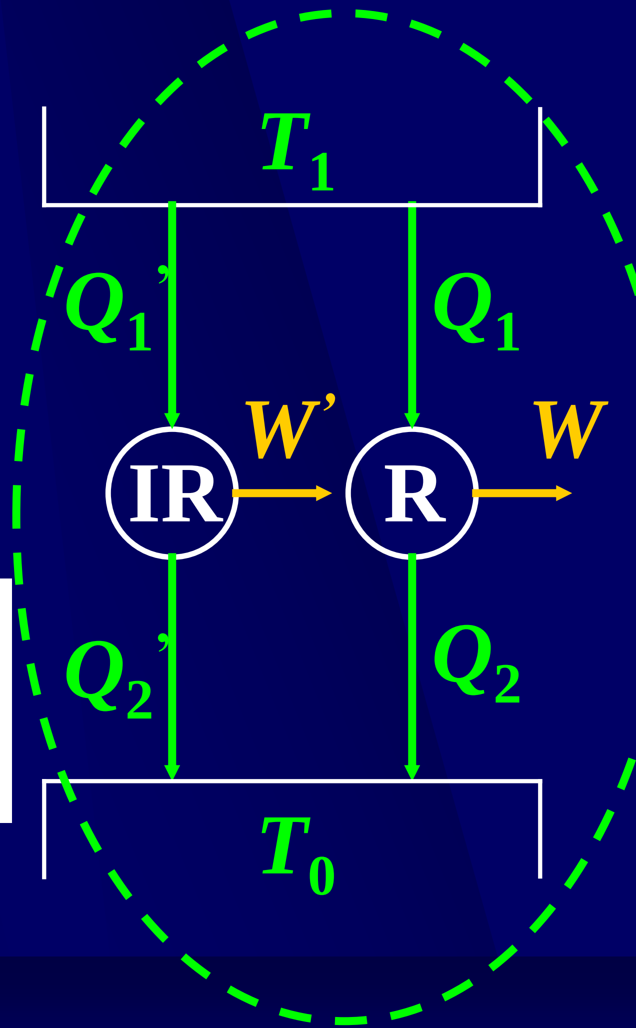
$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{IR} + \Delta S_R$$

$$= \frac{-Q_1'}{T_1} + \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_0} + \frac{Q_2}{T_0}$$

$$= \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2'}{T} = \frac{-Q_1}{T} + \frac{Q_2}{T} - \frac{Q_2}{T_0} + \frac{Q_2'}{T_0}$$

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

$$= \frac{Q_2' - Q_2}{T_0}$$



§ 4-6 熵方程

闭口系 $\Delta S_{21} = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$

开口系 $dS_{\mathrm{cv}} = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}} + \sum_{i=1}^{n} \delta m_{\mathrm{i,in}} s_{\mathrm{i,in}} - \sum_{i=1}^{n} \delta m_{\mathrm{i,out}} s_{\mathrm{i,out}}$

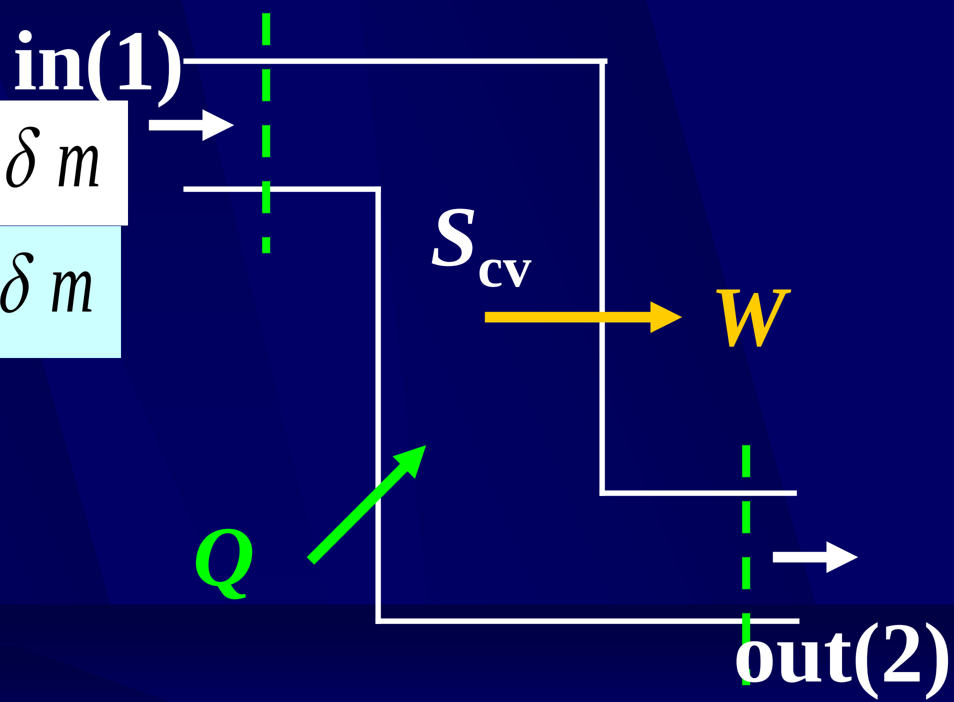
稳定流动 $dS_{\mathrm{cv}} = 0$

$\delta m_{\mathrm{in}} = \delta m_{\mathrm{out}} = \delta m$

$0 = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}} + (s_{\mathrm{in}} - s_{\mathrm{out}})\delta m$

$dS_{21} = dS_{\mathrm{f}} + dS_{\mathrm{g}}$

$\Delta S_{21} = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$



热二律讨论

- 热二律表述(思考题1)

“功可以全部转换为热,而热不能全部转换为功”

理想 T (1)体积膨胀,对外界有影响,

工质状态也发生了变化;

(2)不能连续不断地转换为功

- 温度界限相同的一切可逆机的效率都相等?
- 一切不可逆机的效率都小于可逆机的效率?

熵的性质和计算

- 熵是状态参数，状态一定，熵有确定的值；
- 熵的变化只与初、终态有关，与过程的路径无关
- 不可逆过程的熵变可以在给定的初、终态之间任选一可逆过程进行计算。
- 熵是广延量

熵的表达式的联系

- 可逆过程传热的大小和方向 $ds = \frac{\delta q_{re}}{T}$
- 不可逆程度的量度 Δs_g $\Delta s = \Delta s_f + \Delta s_g$

  作功能力损失 $\pi = T_0 \Delta s_{iso} = T_0 \Delta s_g$
- 孤立系 $\Delta s_{iso} \ge 0$ $\Delta s_g \ge 0$
- 过程进行的方向 $\Delta s \ge \int \frac{\delta q}{T}$
- 循环 $\Delta s = 0$ $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ 克劳修斯不等式

熵的问答题

- 任何过程，熵只增不减 ×
- 若从某一初态经可逆与不可逆两条路径到达同一终点，则不可逆途径的ΔS必大于可逆过程的ΔS ×
- 可逆循环ΔS为零，不可逆循环ΔS大于零 ×
- 不可逆过程ΔS永远大于可逆过程ΔS ×

判断题（1）

- 若工质从同一初态，分别经可逆和不可逆过程，到达同一终态，已知两过程热源相同，问传热量是否相同？

$$\Delta s \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

相同初终态，Δs相同

热源T相同

$$\delta q_R > \delta q_{IR}$$

$$q = \boxed{\Delta u} + w$$

相同

$$w_R > w_{IR}$$

判断题（2）

- 若工质从同一初态出发，从相同热源吸收相同热量，问末态熵可逆与不可逆谁大？

$$\Delta s \geq \int \frac{\delta q}{T}$$

=：可逆过程
>：不可逆过程

相同热量，热源T相同

$$\Delta s_{\mathrm{IR}} > \Delta s_{\mathrm{R}}$$

相同初态s_1相同

$$s_{2,\mathrm{IR}} > s_{2,\mathrm{R}}$$

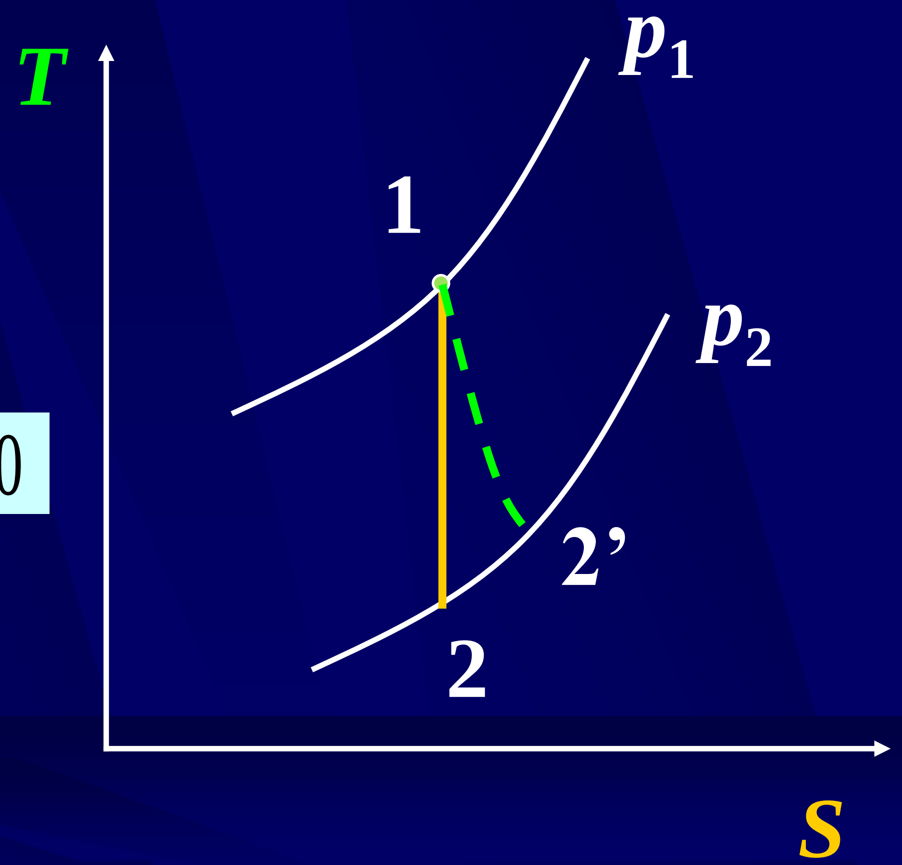
判断题（3）

- 若工质从同一初态出发，一个可逆绝热过程与一个不可逆绝热过程，能否达到相同终点？

$$\Delta s = \cancel{\Delta s_f} + \Delta s_g$$

可逆绝热 $\Delta s = 0$

不可逆绝热 $\Delta s > 0$



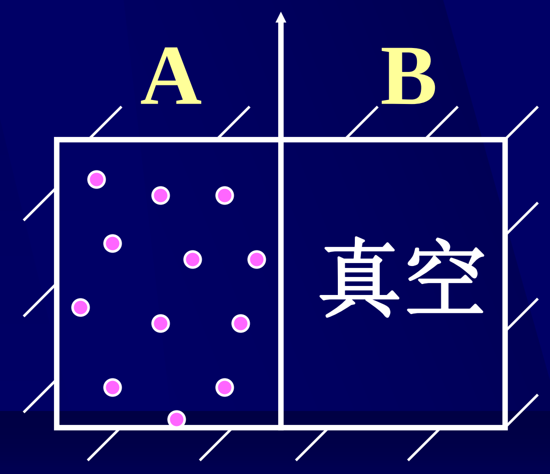
判断题（4）

- 理想气体绝热自由膨胀，熵变?

$$\Delta S_{\text{iso}} = S_2 - S_1 = m\left(c_{\text{v}}\cancel{\ln\frac{T_2}{T_1}} + R\ln\frac{v_2}{v_1}\right) \boxed{> 0}$$

$\boxed{\Delta U = 0}$　　$\boxed{\Delta T = 0}$

典型的不可逆过程



可逆与不可逆讨论(例1)

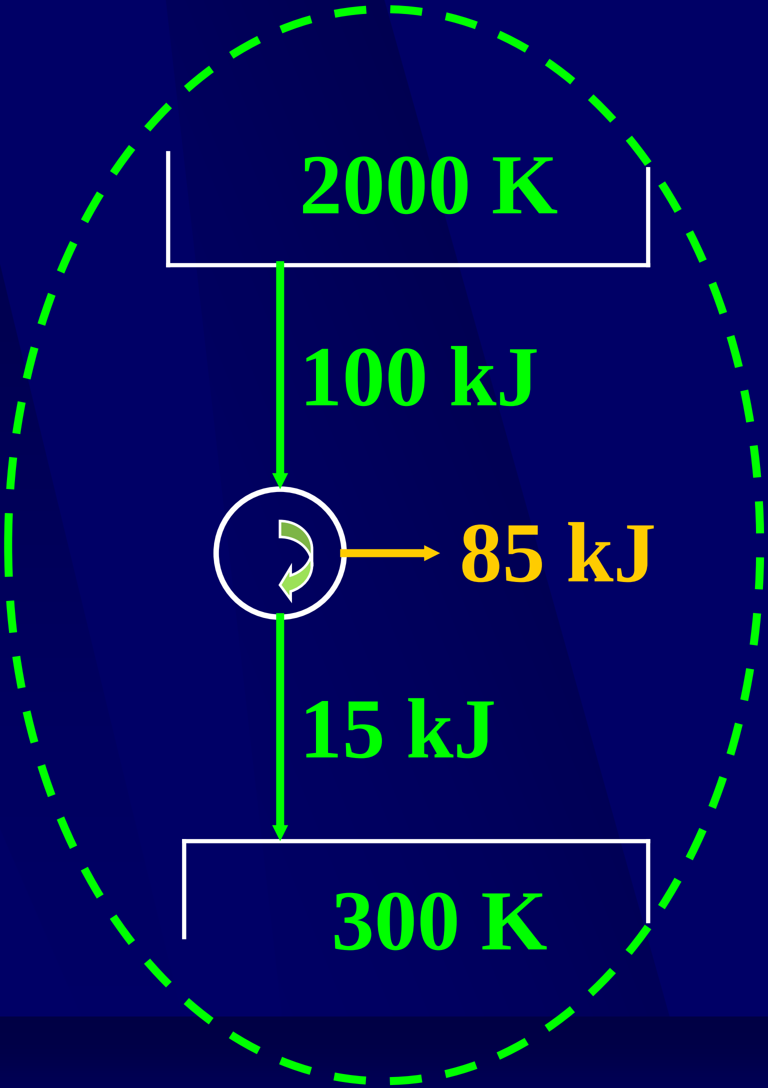
可逆热机

$$\eta_{\mathrm{t}} = 1 - \frac{300}{2000} = 0.85$$

$$W = \eta_{\mathrm{t}} Q_1 = 0.85 \times 100 = 85 kJ$$

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \Delta S_{\mathrm{T_1}} + \Delta S_{\mathrm{cycle}} + \Delta S_{\mathrm{T_2}}$$

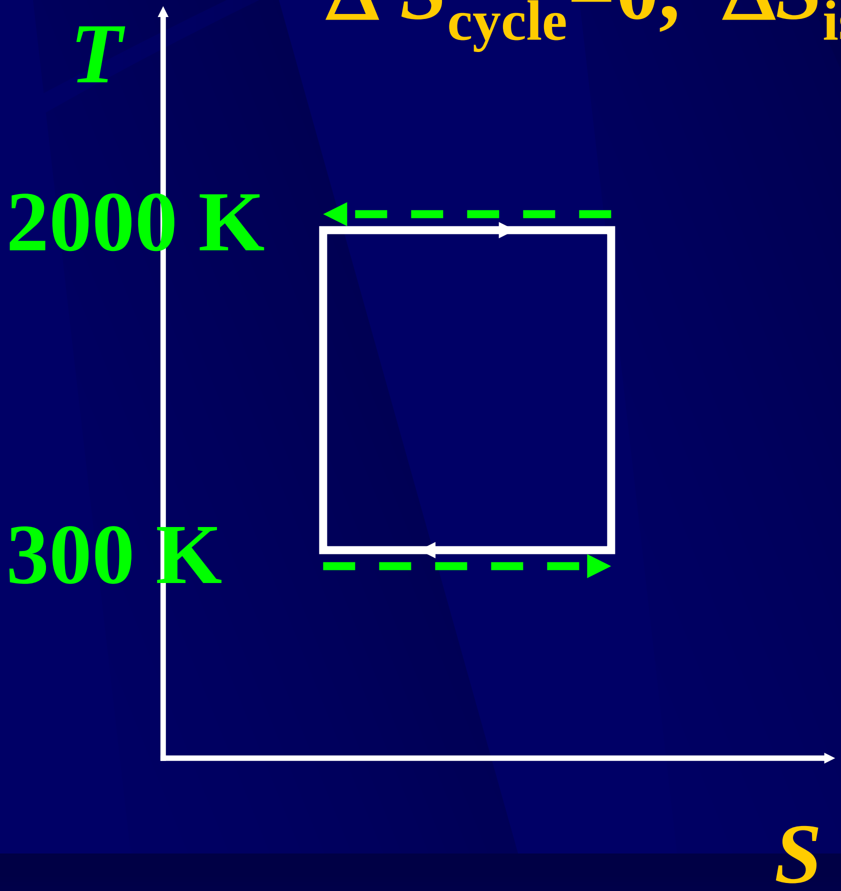
$$= \frac{-100}{2000} + 0 + \frac{15}{300} = 0$$

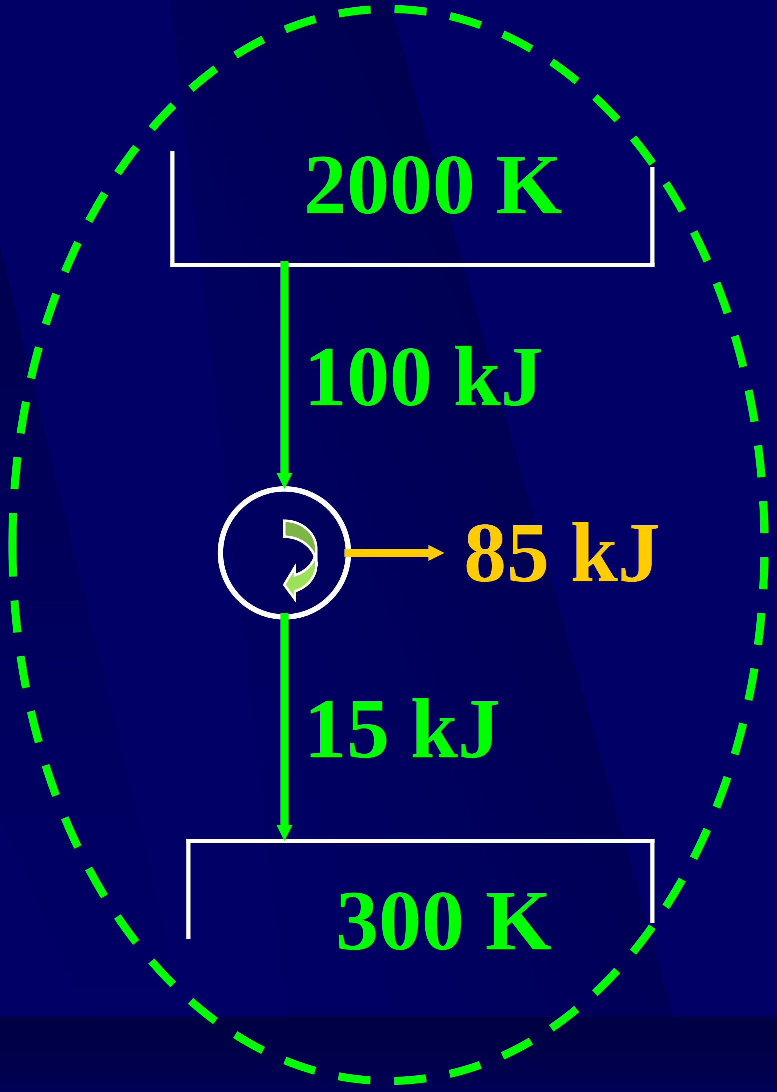


可逆与不可逆讨论(例1)

可逆热机

$\Delta S_{cycle}=0$, $\Delta S_{iso}=0$





可逆与不可逆讨论(例2)

不可逆热机

由于膨胀时摩擦

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{cycle} + \Delta S_{T_2}$$

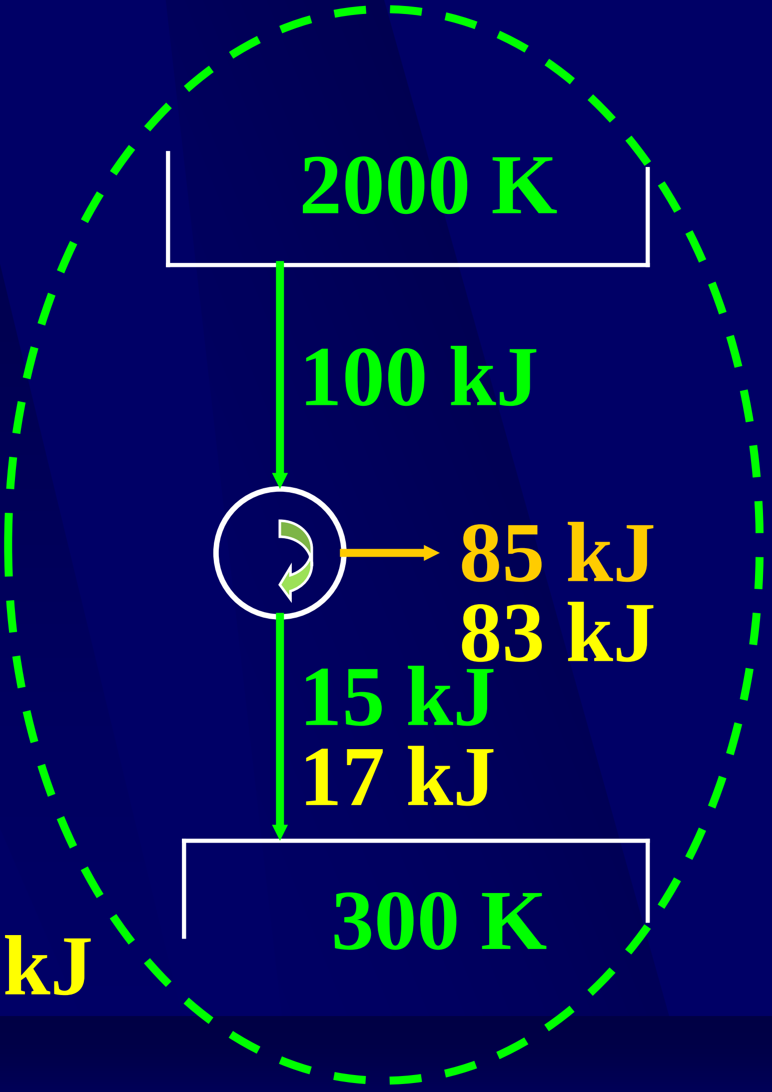
$$= \frac{-100}{2000} + 0 + \frac{17}{300}$$

$$= 0.0067\text{kJ/K} > 0$$

摩擦耗功 2kJ

当T_0=300K

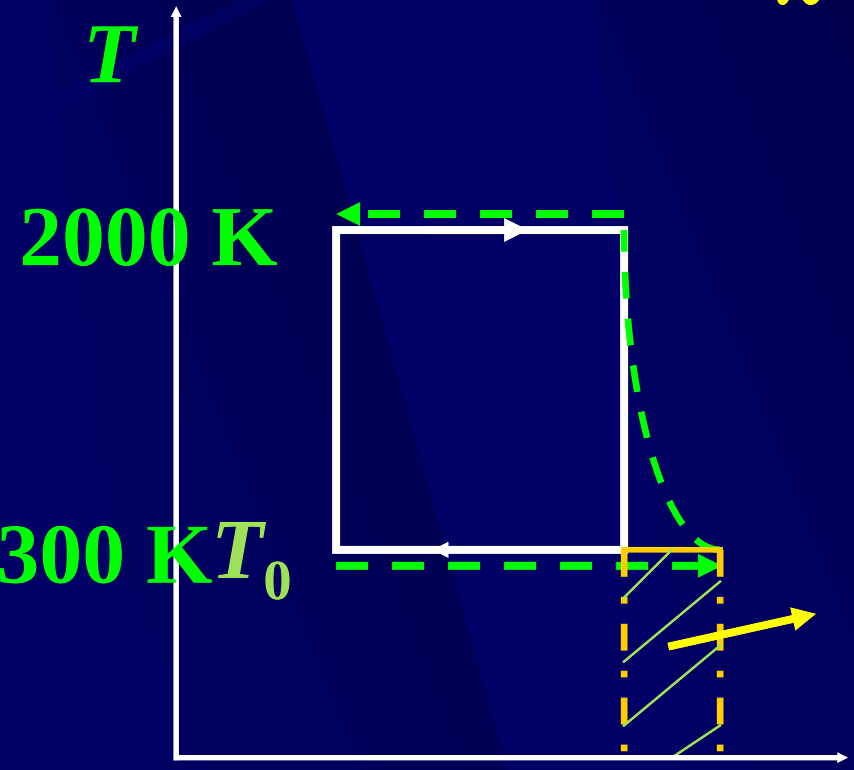
作功能力损失$\pi = T_0 \times \Delta S_{iso}$= 2kJ

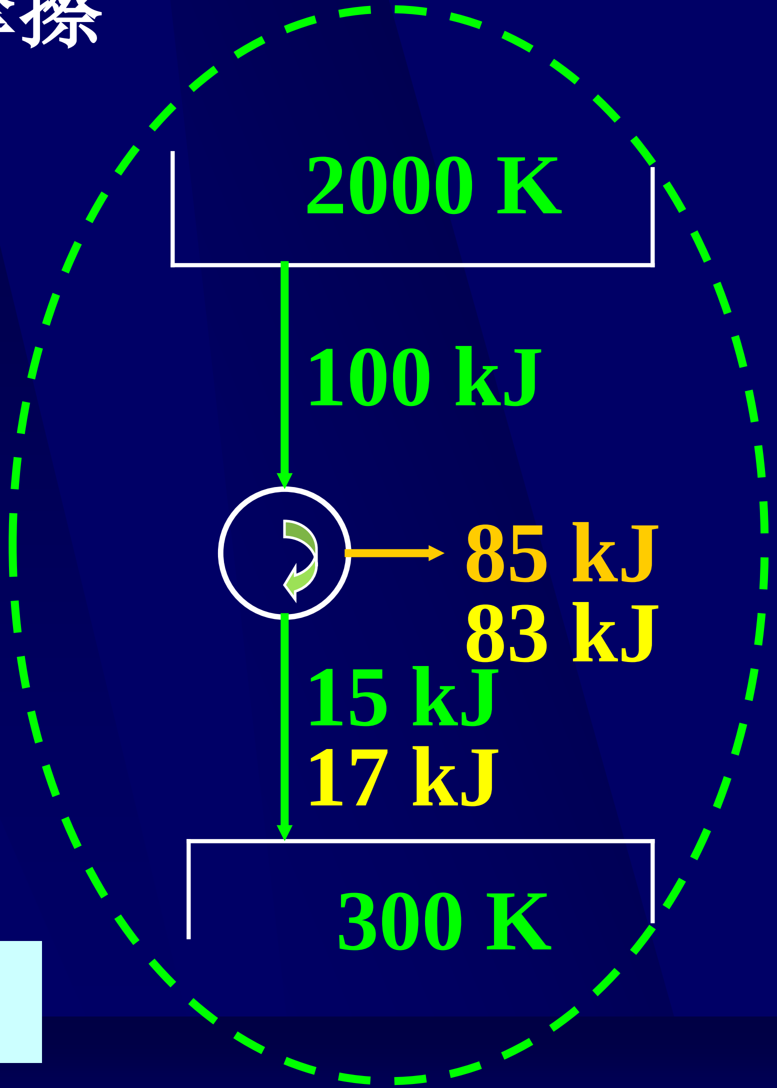


可逆与不可逆讨论(例2)

不可逆热机　由于膨胀时摩擦

π= 2kJ





$\Delta S_{cycle}=0$

$\Delta S_{iso}=0.0067$

可逆与不可逆讨论(例3)

有温差传热的可逆热机

$$\eta_t = 1 - \frac{300}{1875} = 0.84$$

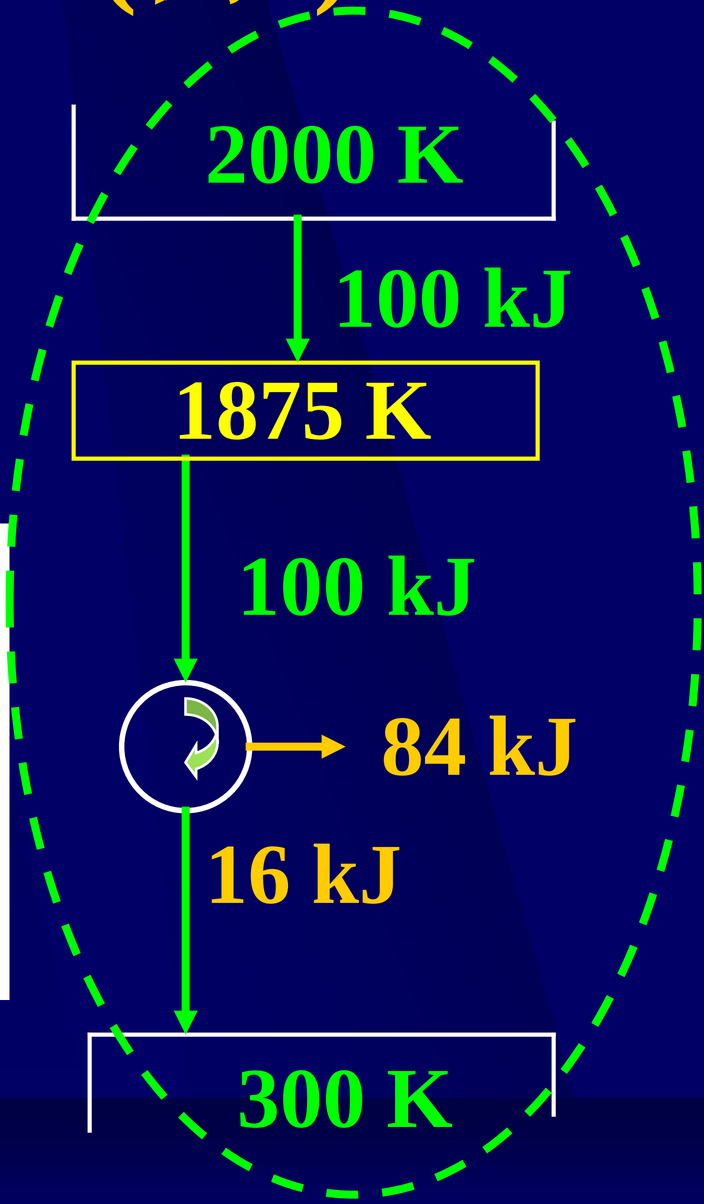
$$W = \eta_t Q_1 = 84kJ$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_3} + \Delta S_{cycle} + \Delta S_{T_2}$$

$$= \frac{-100}{2000} + \frac{100}{1875} + \frac{-100}{1875} + 0 + \frac{16}{300}$$

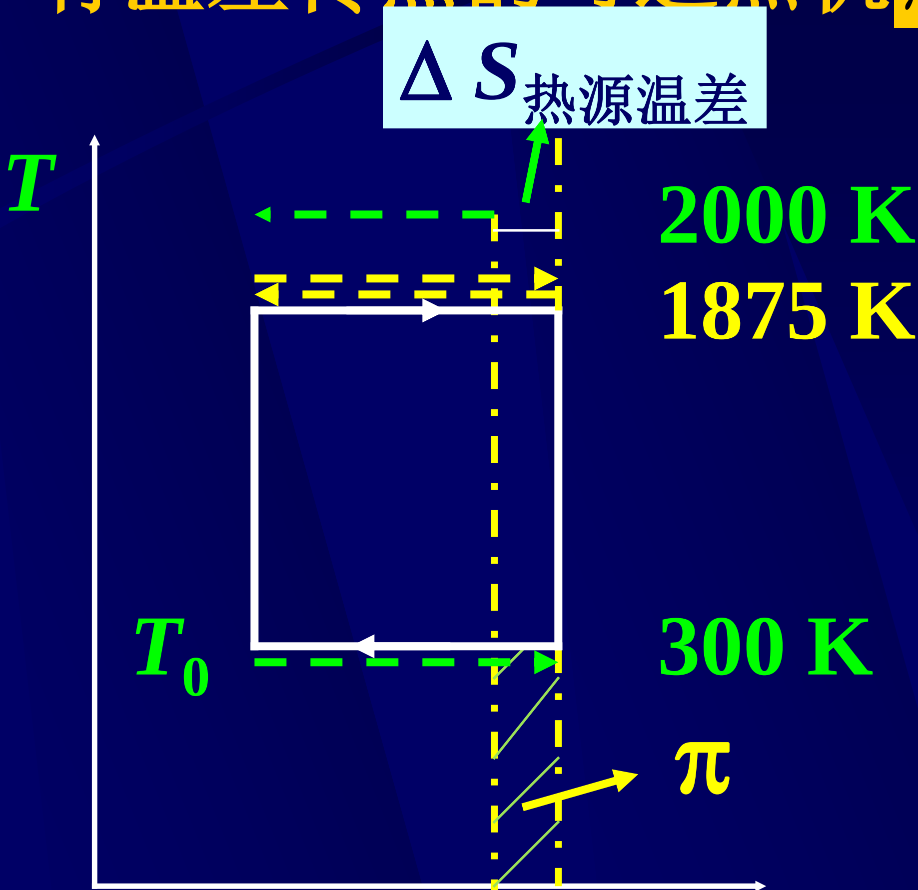
$$= 0.0033kJ / K > 0$$

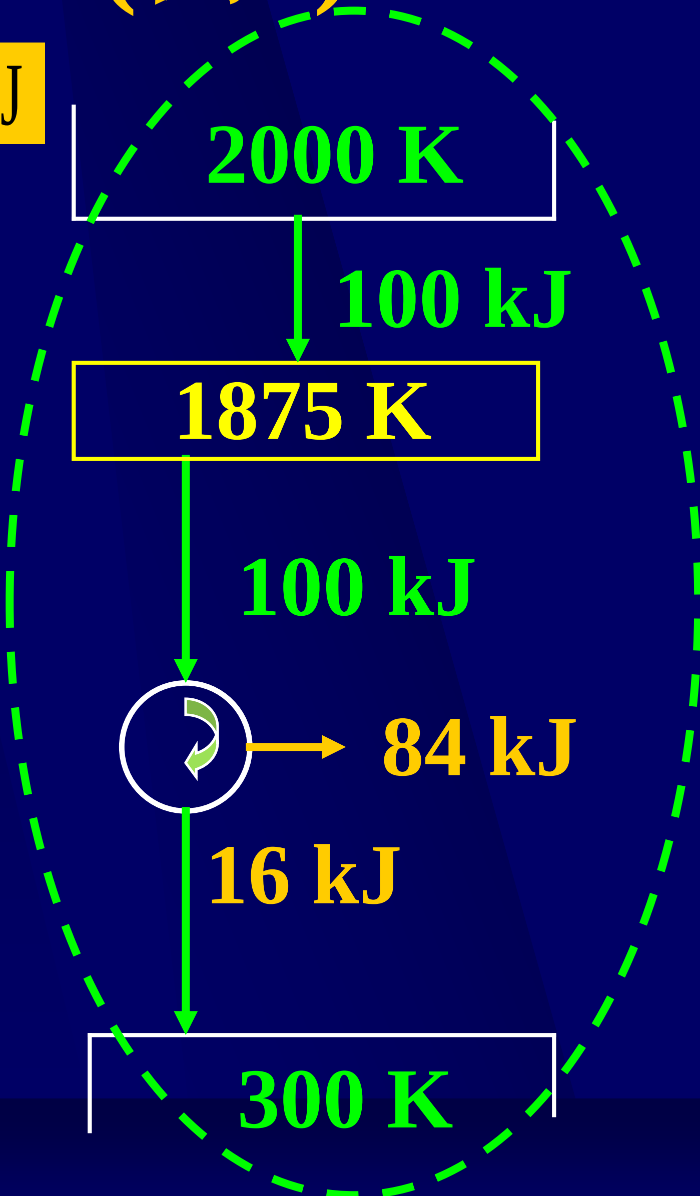
$$\pi = T_0 \Delta S_{iso} = 1kJ$$



可逆与不可逆讨论(例3)

有温差传热的可逆热机 $\pi = 1\text{kJ}$





$\Delta S_{cycle}=0$

$\Delta S_{iso}=0.0033$

可逆与不可逆讨论(例4)

某热机工作于T_1=800K和T_2=285K两个热源之间，q_1=600kJ/kg，环境温度为285K，

试求：

（1）热机为卡诺机时，循环的作功量及热效率

（2）若高温热源传热存在50K温差，绝热膨胀不可逆性引起熵增0.25kJ/kg.K，低温热源传热存在15K温差，这时循环作功量、热效率、孤立系熵增和作功能力损失。

Ex与An（火用和火无）

Ex作功能力

Ex的定义

当系统由一任意状态可逆地变化到与给定环境相平衡的状态时，理论上可以无限转换为任何其它能量形式的那部分能量，称为Ex

功

100%相互转换

能量中除了 Ex 的部分，就是 An

三种不同品质的能量

1、可无限转换的能量　（*Ex*）

理论上可以完全转换为功的能量 —— 高级能量

如：机械能、电能、水能、风能

2、不能转换的能量　（*An*）

理论上不能转换为功的能量

如：环境（大气、海洋）

3、可有限转换的能量　（*Ex*+*An*）

理论上不能完全转换为功的能量 ——低级能量

如：热能、焓、内能

Ex ——作功能力

环境一定，能量中最大可能转换为功的部分

1000 K

100 kJ

$$W_{\max} = \left(1 - \frac{293}{1000}\right) \times 100 = 70.7kJ$$

T_0**=293 K**

500 K

100 kJ

$$W_{\max} = \left(1 - \frac{293}{500}\right) \times 100 = 41.4kJ$$

T_0**=293 K**

热一律和热二律的*Ex*含义

热一律：

一切过程，*Ex*+*An*总量恒定

热二律：

由*An*转换为*Ex*不可能

在可逆过程中，*Ex*保持不变

在不可逆过程中，部分*Ex*转换为*An*

*Ex*损失、作功能力损失、能量贬值

任何一孤立系，*Ex*只能不变或减少，不能增加——孤立系*Ex*减原理

本章作业

- 课后习题：5、6、8、10、26

第五章　　完
End of Chapter Five