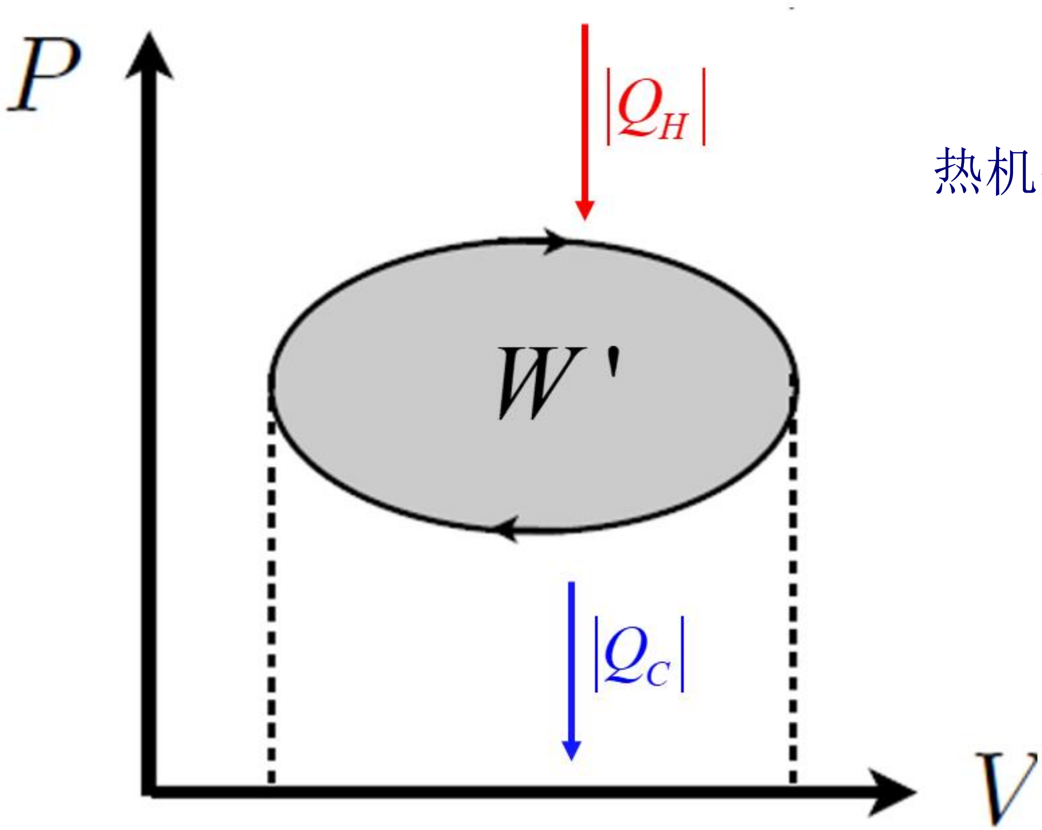
热机

循环过程，T不变 $\Delta U = 0$

$$|Q_H| - |Q_C| = W'$$



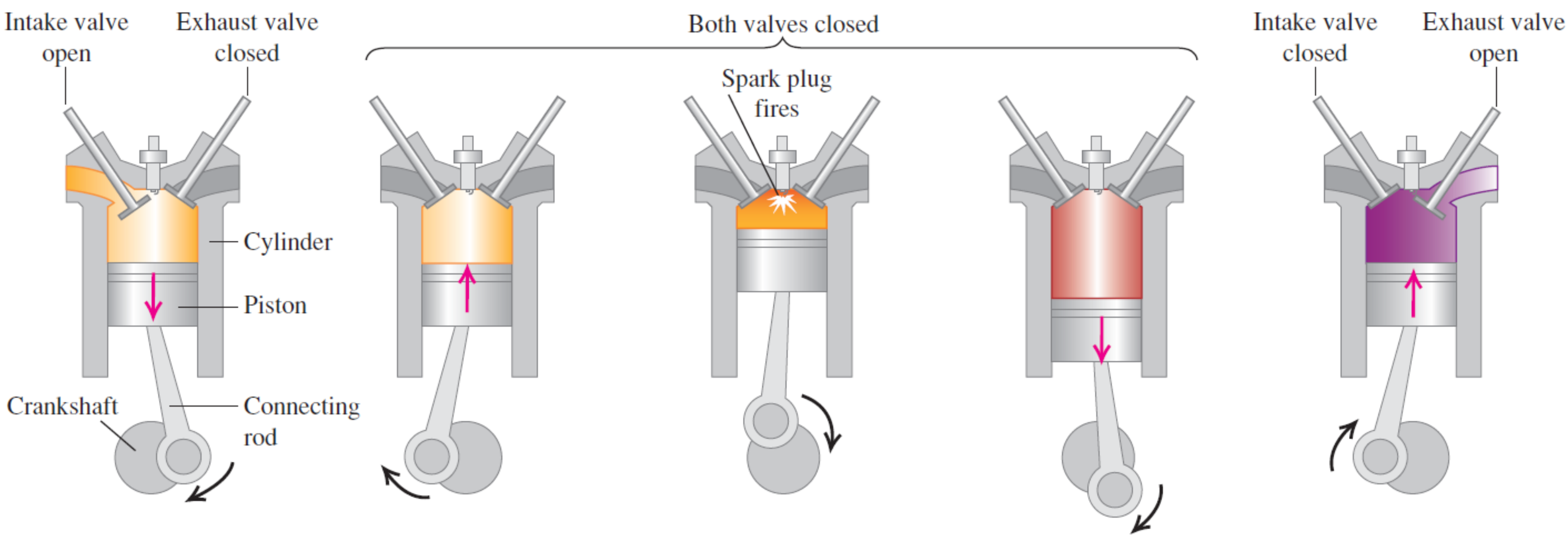
热机效率： $\eta = \dfrac{W'}{Q_H} = 1 - \left|\dfrac{Q_C}{Q_H}\right|$

生物体的效率

骑车运动：

将存储在葡萄糖中的化学键里的能量转换为ATP里的化学键的能量，再转化为肌肉的运动，最后转换成脚踏得运动。这个过程转换效率只有25%， 剩余75%转为人体的热量。

四冲程内燃机的工作



Intake stroke: Piston moves down, causing a partial vacuum in cylinder; gasoline–air mixture enters through intake valve.

Compression stroke: Intake valve closes; mixture is compressed as piston moves up.

Ignition: Spark plug ignites mixture.

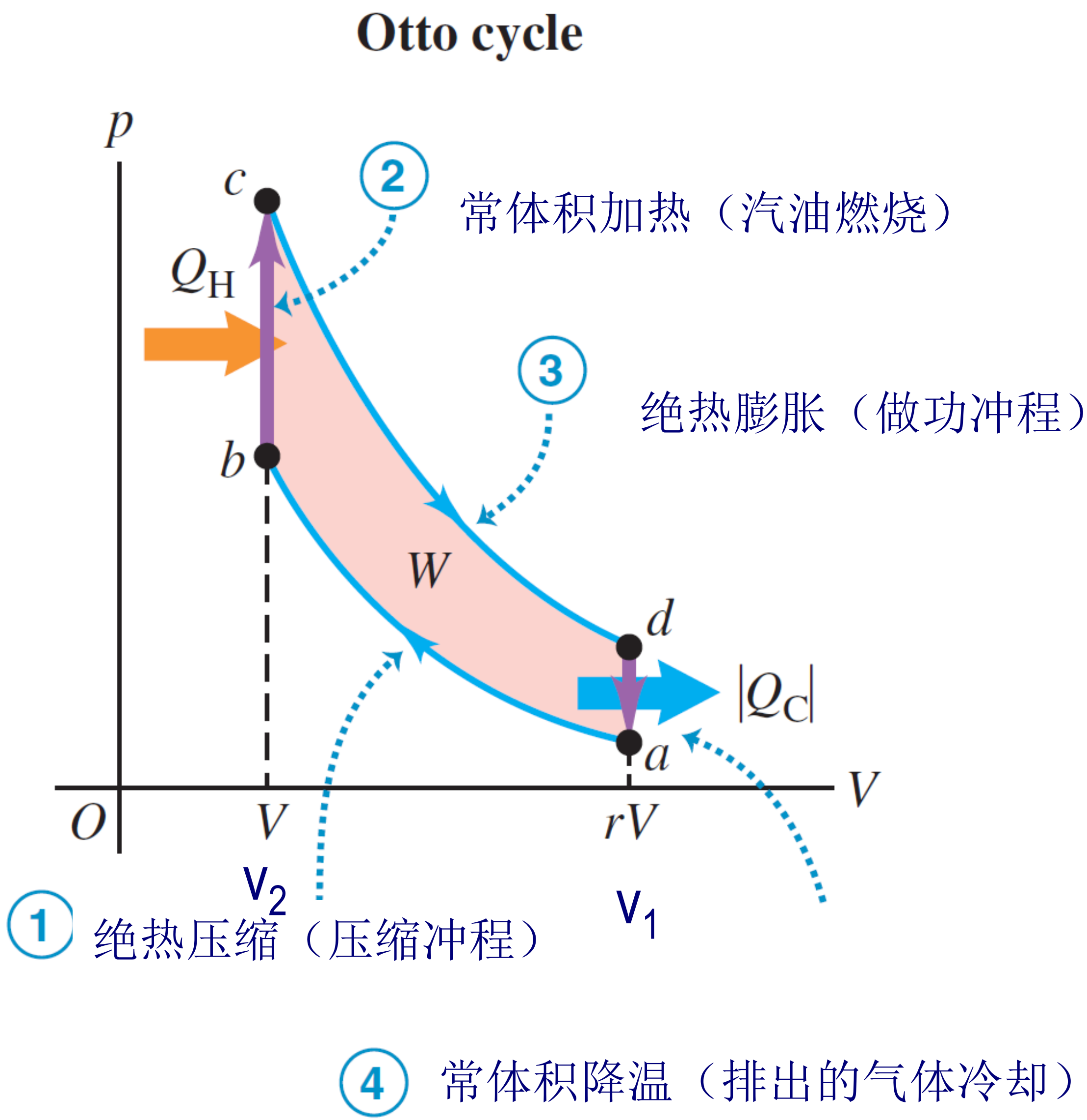
Power stroke: Hot burned mixture expands, pushing piston down.

Exhaust stroke: Exhaust valve opens; piston moves up, expelling exhaust and leaving cylinder ready for next intake stroke.

吸气冲程 压缩冲程 点火 做功冲程 排气冲程

OTTO循环（汽油发动机）

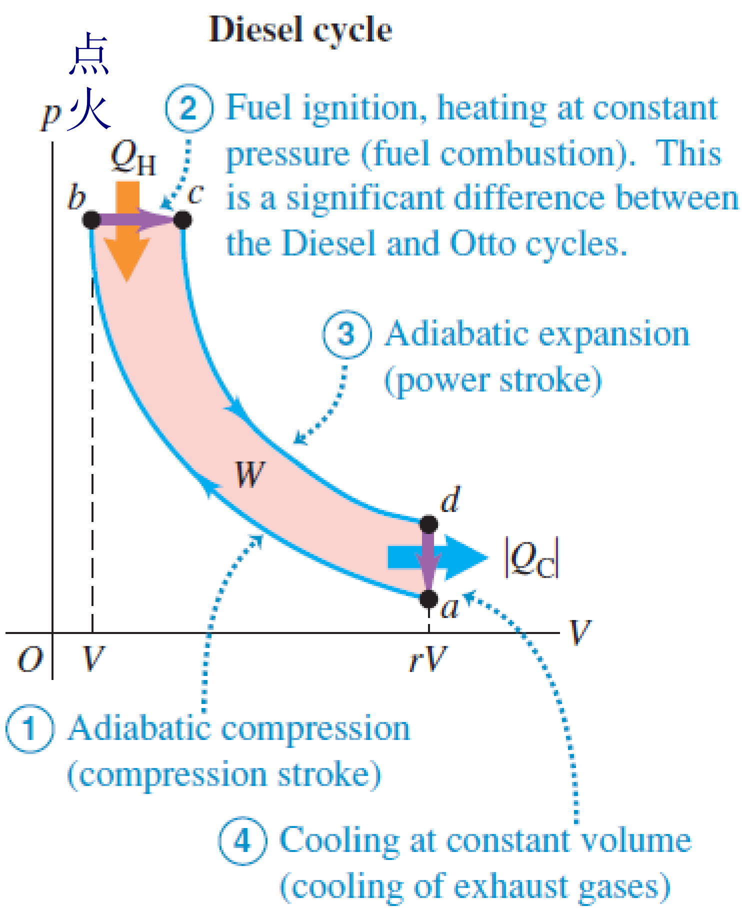
OTTO循环的PV曲线

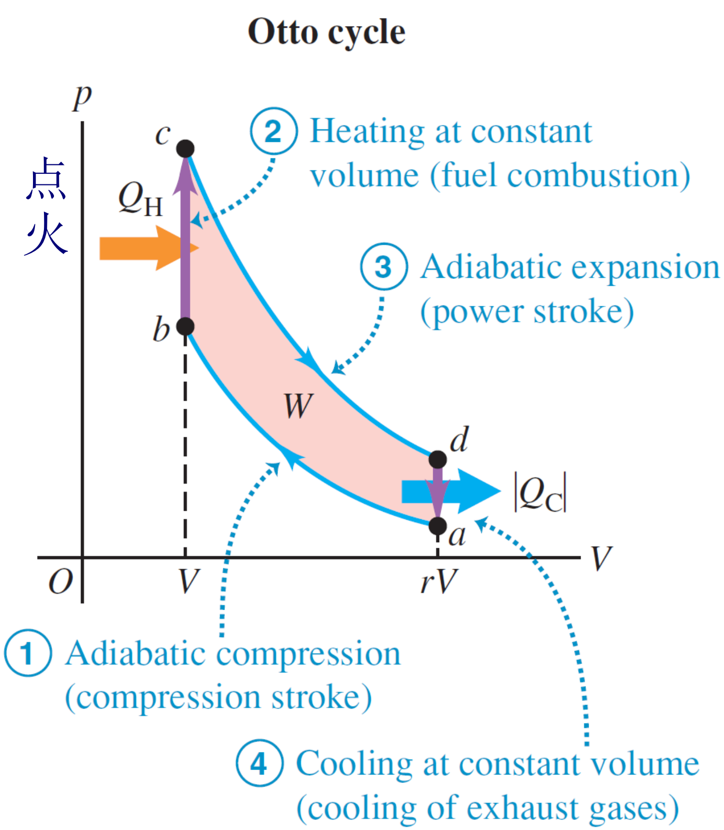


$$\eta = \frac{W'}{Q_H} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b} = 1 - \frac{T_d}{T_c}$$

柴油机的PV曲线



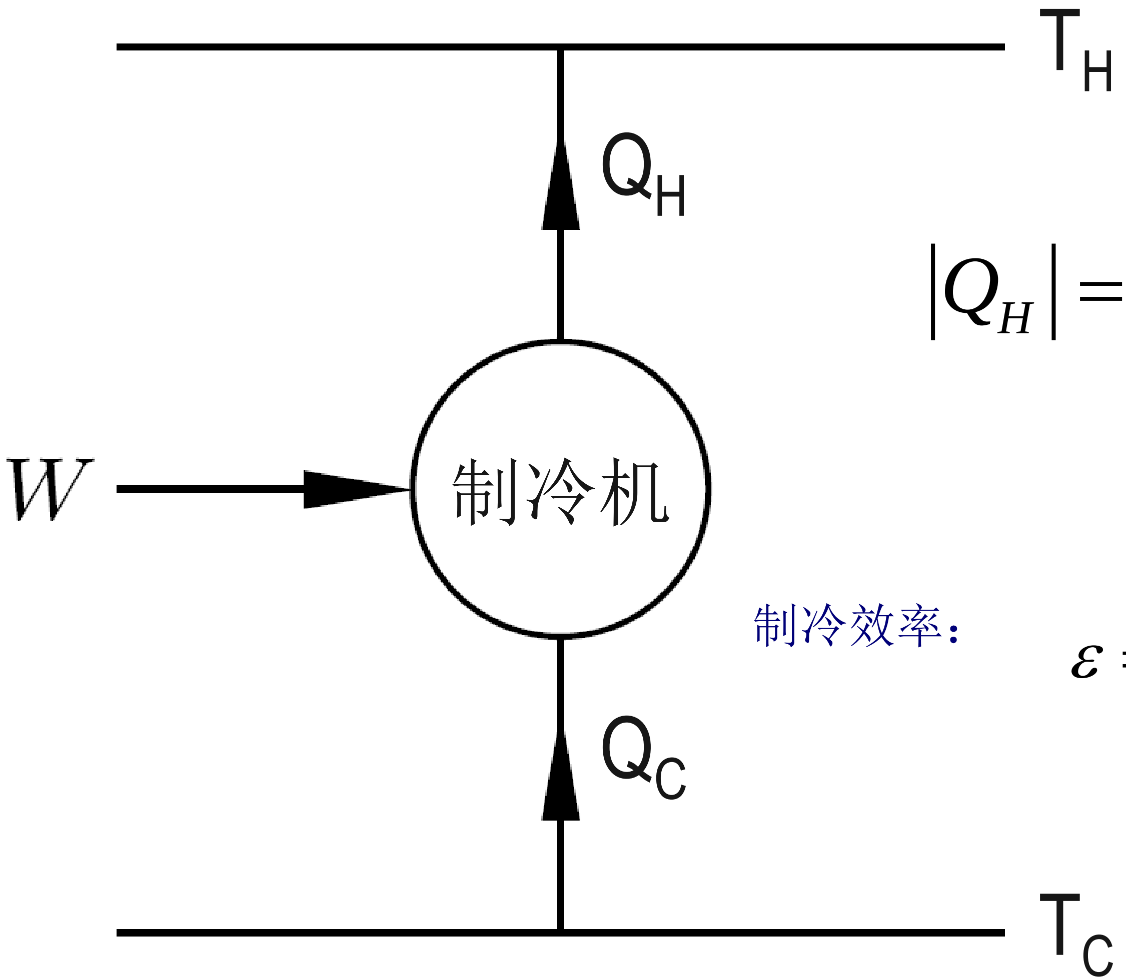


柴油机的循环过程 vs Otto（汽油机）循环

制冷机

制冷机：工质把从低温热源吸收的热量Q_C和外界对它所作的功W以热量Q_H的形式传给高温热源.

制冷机

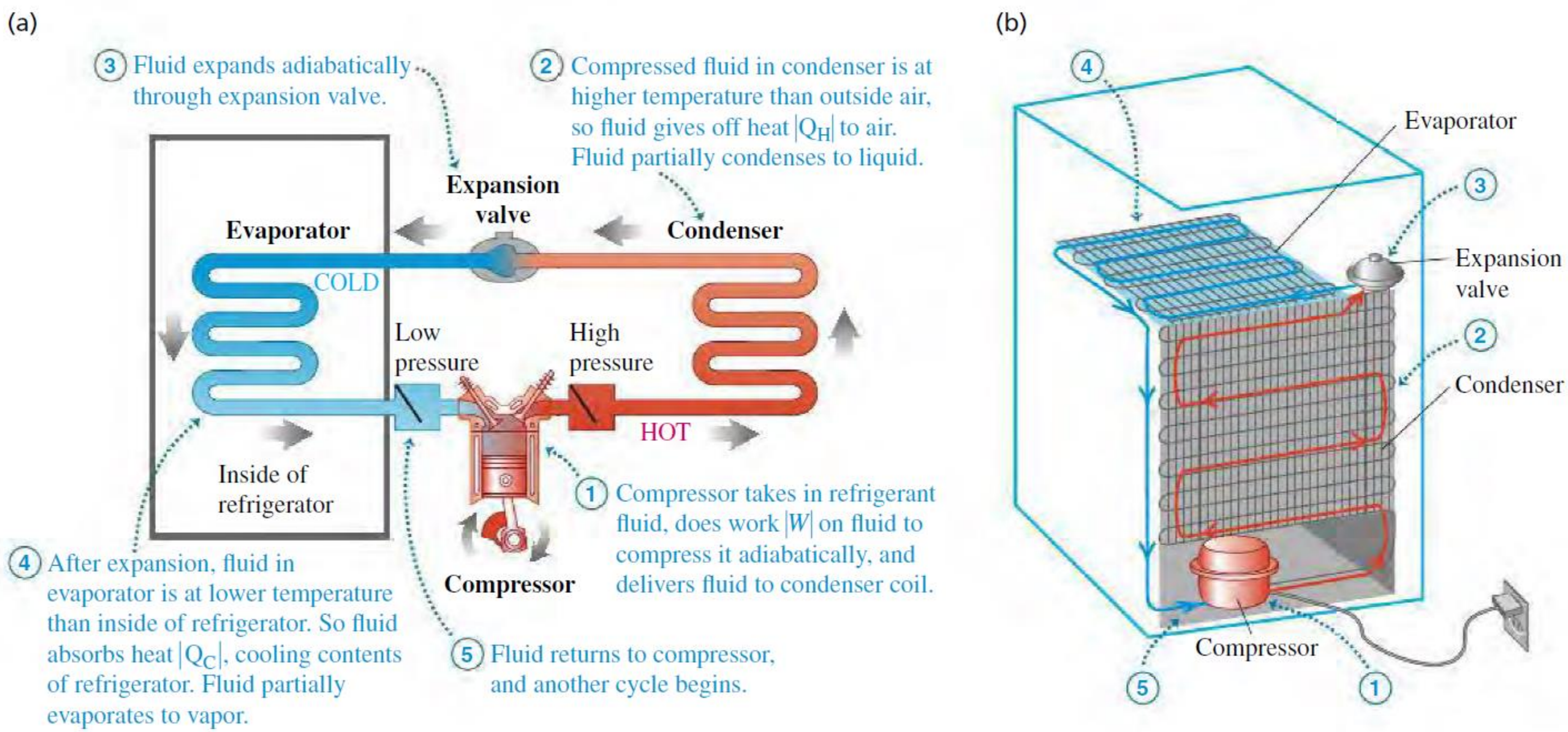


$$|Q_H| = |Q_C| + |W|$$

制冷效率：

$$\varepsilon = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

制冷机

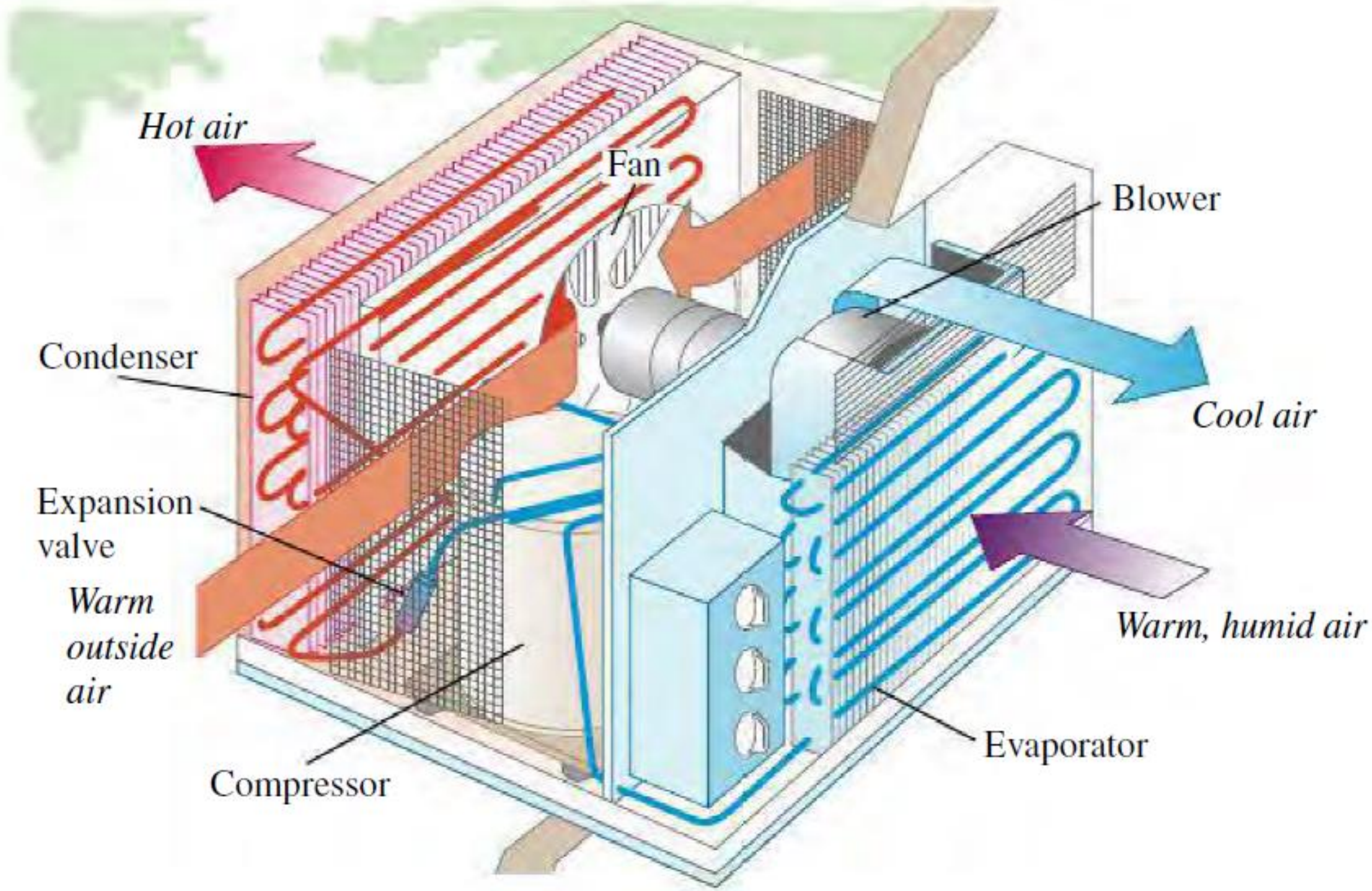


冷的更冷（吸热）

热的更热（放热）

做功的帮助下

空调的结构



Hot air
Fan
Blower
Condenser
Cool air
Expansion
valve
Warm
outside
air
Warm, humid air
Evaporator
Compressor

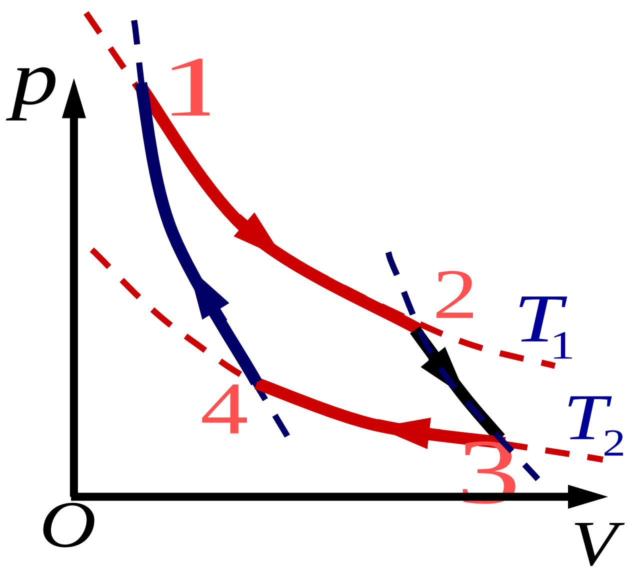
哪种热机的效率最高？

卡诺：
法国工程师
1796 - 1832

卡诺循环

将功（机械能）转换成热，是一个不可逆的过程（如书本在桌上滑行，摩擦将动能转换成热）。热机是部分的逆转这个过程。为提高效率，要尽量的减少不可逆过程。

热从高温流向低温，是一个不可逆的自发过程。因此在卡诺循环里，要避免这一过程。



1-2：等温过程

2-3：绝热过程

3-4：等温过程

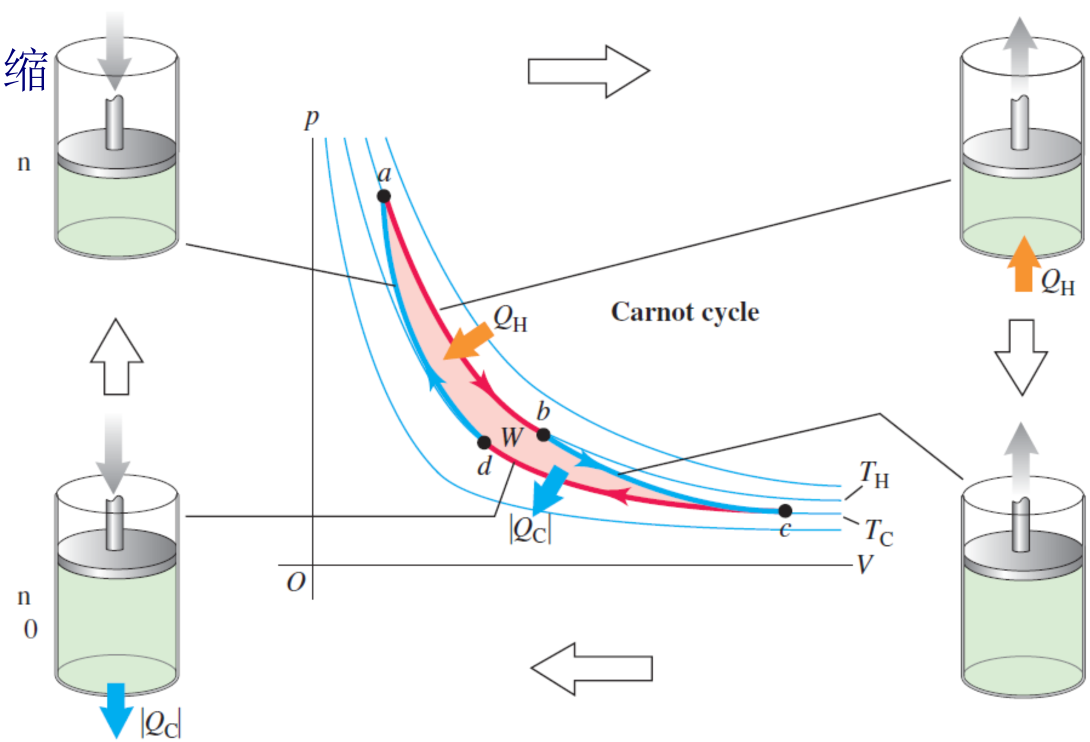
4-5：绝热过程

卡诺循环

卡诺循环：由两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程组成的循环。卡诺循环是准静态循环，只和两个恒温热源交换热量

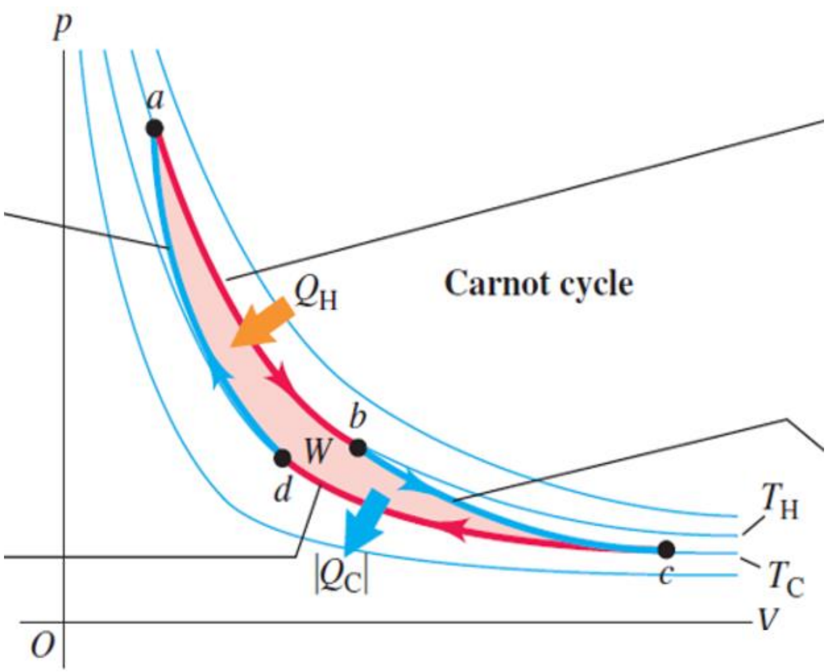
4. d-a绝热压缩（升温）
$Q=0,W>0$

1. a-b 等温膨胀
$Q=Q_H$, $W<0$



2. 绝热膨胀(降温）
$Q=0,W<0$

等温压缩
$Q=Q_c<0$
$W>0$



卡诺循环

从a到b: 等温膨胀（吸收热量）

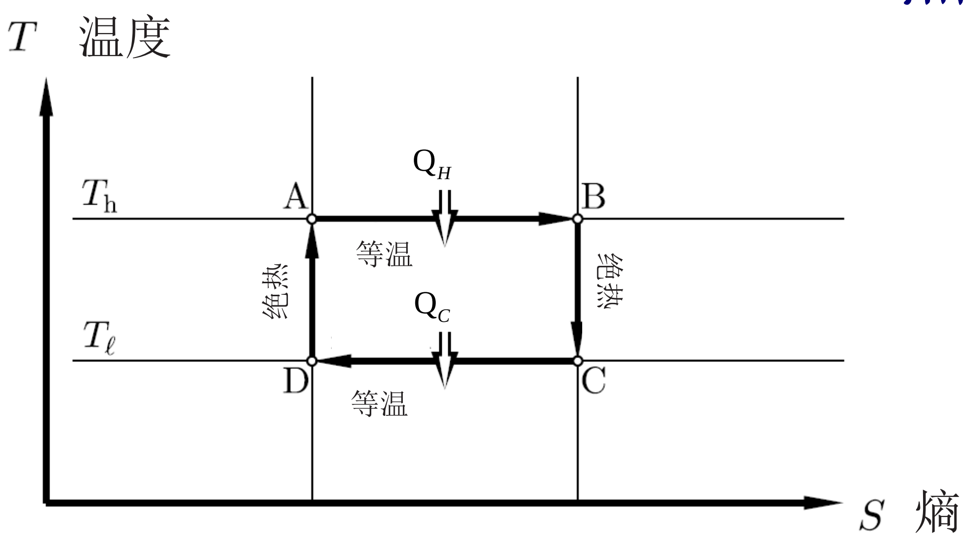
$$Q_H = -W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}$$

从c到d: 等温压缩（释放热量）

$$Q_C = W_{cd} = nRT_c \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_c \ln \frac{V_c}{V_d}$$

热输入和输出的比例

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -(\frac{T_C}{T_H}) \frac{\ln(V_c / V_d)}{\ln(V_b / V_a)}$$



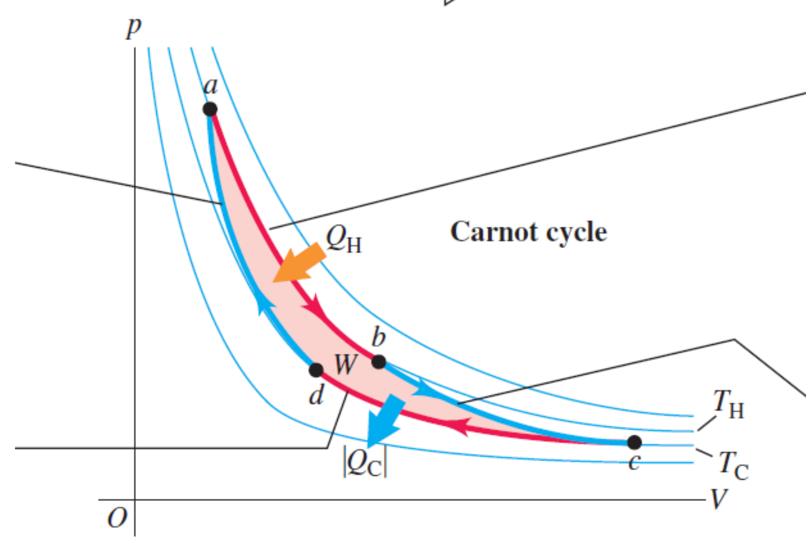
卡诺循环　效率取决于温差

根据两个绝热过程：

bc:绝热膨胀　da: 绝热压缩

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$ 以及

$$T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$



两者相除：

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

以及

因此：$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_c}{T_H}$　或者　$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_c}{T_H}$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

卡诺循环

说明：(1) 完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温和低温热源

(2) 卡诺循环的效率只与两个热源温度有关

(3) 卡诺循环效率总小于1

(4) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切热机中，卡诺循环的效率最高。

总结

热机的效率：

$$\eta = \frac{W'}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left|\frac{Q_C}{Q_H}\right|$$

热机吸收热量，转换为功。

热力学第一定律告诉我们，由于能量守恒，因此热机的效率最高为1（Q_C=0）。

热力学第二定律即将告诉我们，热机的实际效率要小于1。

热力学第二定律

开尔文表述：

不可能制成一种循环动作的热机，只从一个热源吸收热量，使之全部变为有用的功，而不产生其他影响。

功全部变成热： 简单 - 一块石头拿到高处，扔下去。功全部变为热。

但是热转为功： 困难- 热没法全部变成功。

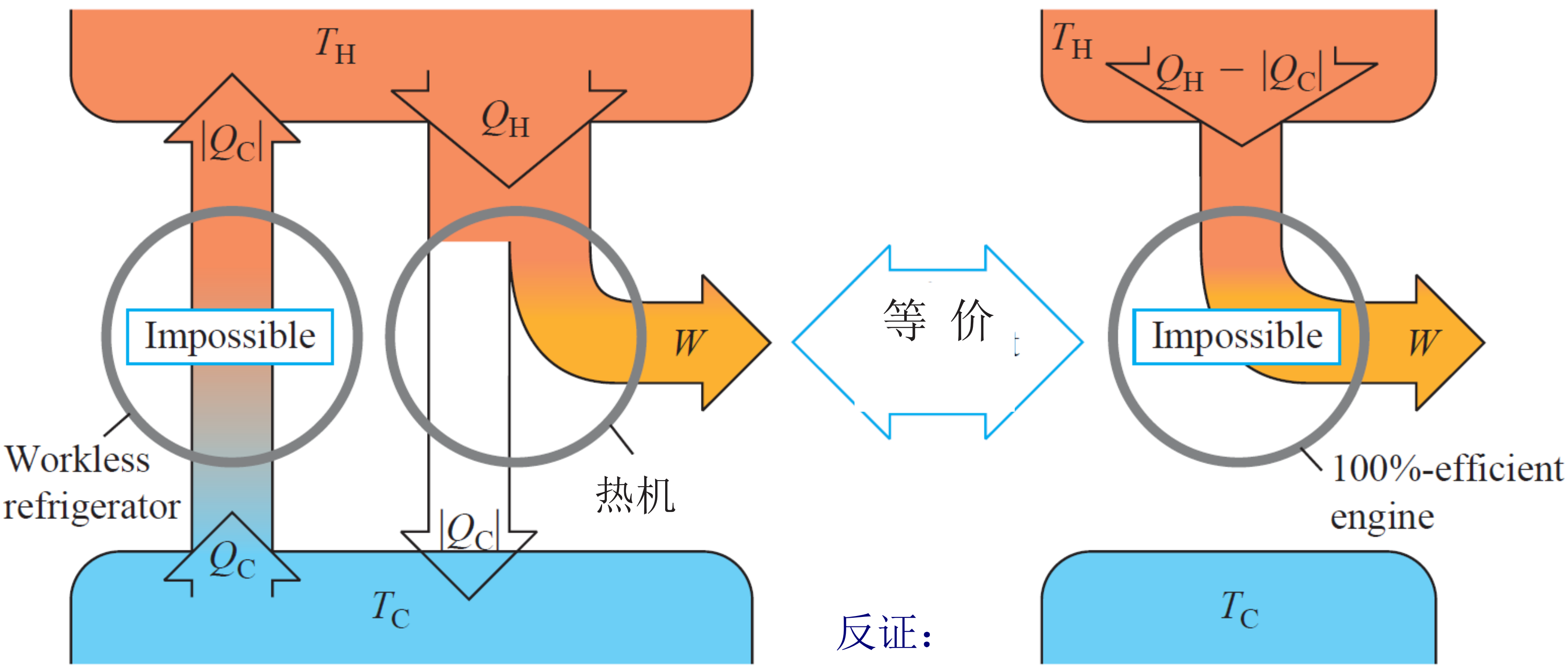
克劳修斯表述：

热量不可能自动的从低温物体传向高温物体。

两种表述等价性

- 开尔文表述（1851）：
  不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

- 克劳修斯表述（1850）：
  不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。



反证：

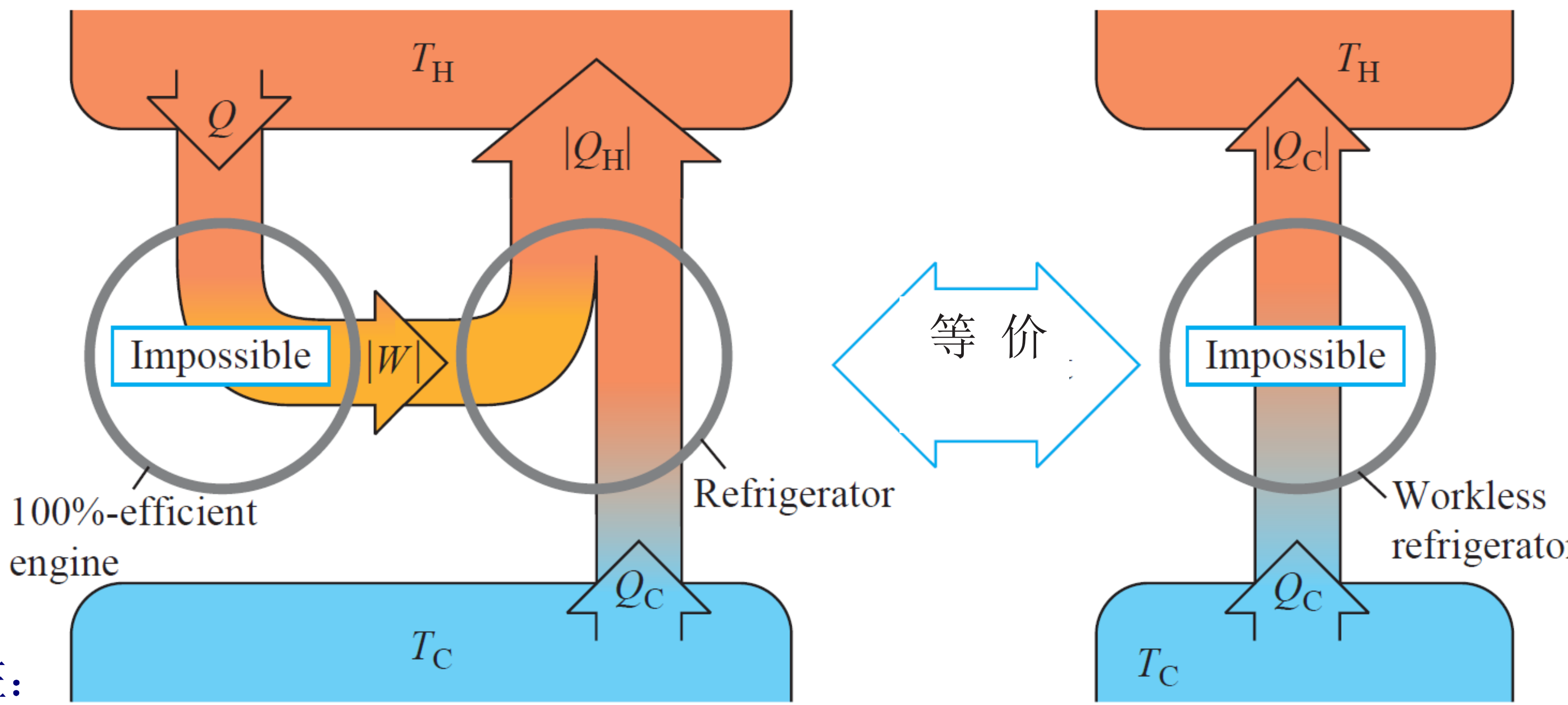
则有可能从单一热源…

假如能够把热量…

两种表述等价性

- 开尔文表述（1851）：
  不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

- 克劳修斯表述（1850）：
  不可能把热量从低温物体转到高温物体而不引起其他变化。



反证：

假如有可能从单一热源... → 则有可能把热量...

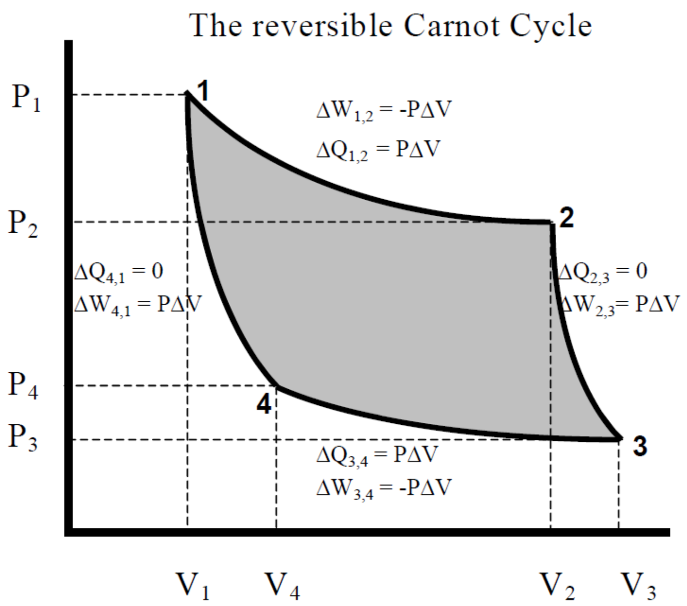
热机的效率

Newcomen: 燃煤蒸汽机

瓦特：效率增加25%

Arthur Woolf in 1804: 增加7.5%

Richard Trevithick， 高压蒸汽 15%



效率无限增加至1？

卡诺： 最高的效率为卡诺循环

卡诺循环只包含可逆过程

$$\eta_C = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

1824 年 卡诺 发现提高热机效率，避免不可逆过程的重要性。

开尔文温标

热机的效率 $\eta = 1 - \left|\dfrac{Q_C}{Q_H}\right|$

卡诺循环的效率 $\eta_C = 1 - \dfrac{T_C}{T_H}$

$$\frac{T_C}{T_H} = \left|\frac{Q_C}{Q_H}\right|$$

开尔文温标：利用卡诺循环吸收和放出的热量定义温度。（卡诺循环的效率完全独立于工作介质）

选择水的三相点为273.16K.

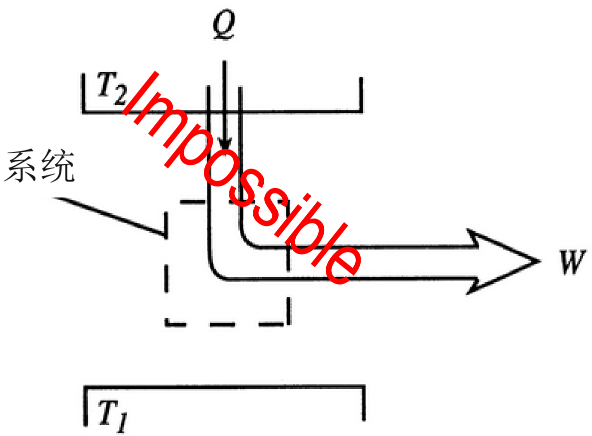
热力学第二定律

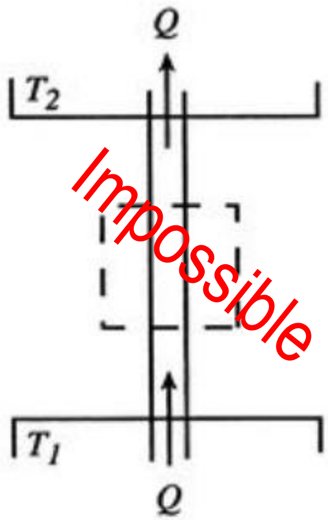
- 开尔文表述（1851）

不可能从某一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

- 克劳修斯表述（1850）

不可能将热从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。(热不会自发的由低温物体流向高温物体。）





轮船不可能从海水吸收热量而开动，并不产生其他影响。（第二类永动机）

卡诺定理

1) 工作与相同温度的高温热源（T_1）和相同温度的低温热源（T_2）之间的一切**可逆热机**的**效率相等**，与工作物质无关。

2) 工作与相同温度的高温热源（T_1）和相同温度的低温热源（T_2）之间的一切**不可逆热机**，其效率**不可能大于**可逆热机的效率。

$$\eta \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可逆循环：=

不可逆循环：<

卡诺定理指出了提高热机效率的途径：

a. 使热机尽量接近可逆机；

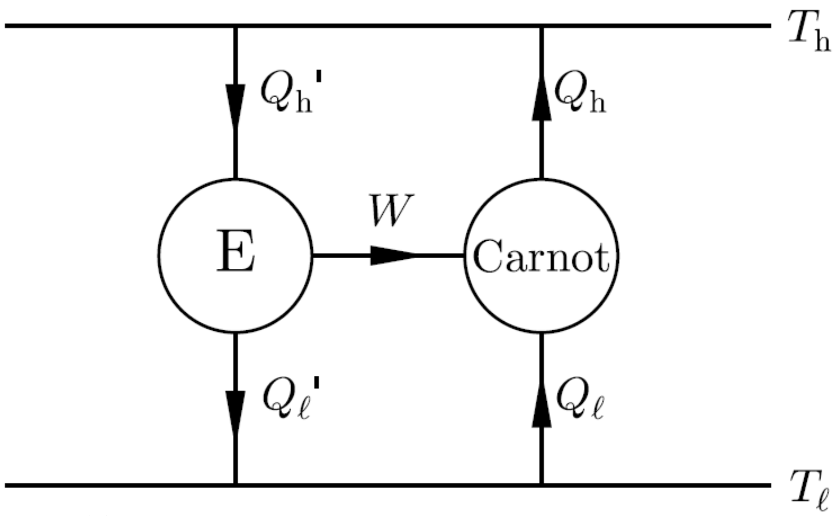
b. 尽量提高两热源的温度差。

喷气引擎：高工作温度

超过1000度高温，
需要耐高温材料。

为什么卡诺热机的效率最高？

卡诺热机各个过程可逆，整个循环可逆。因此倒过来为卡诺制冷机。



如果我们有一台超级效率的热机E，和一台卡诺制冷机联用，因此将会将热量Δ完全转换为功而无需向低温源放热，违反了热力学第二定律。

证明

假设$\eta_E > \eta_{carnot}$,则$\dfrac{W}{Q_{h'}} > \dfrac{W}{Q_h}$

因此：$Q_h > Q'_h$

因为：Q_h-Q'_h,为正数，所以Q_l-Q'_l也为正

由热力学第一定律可知：

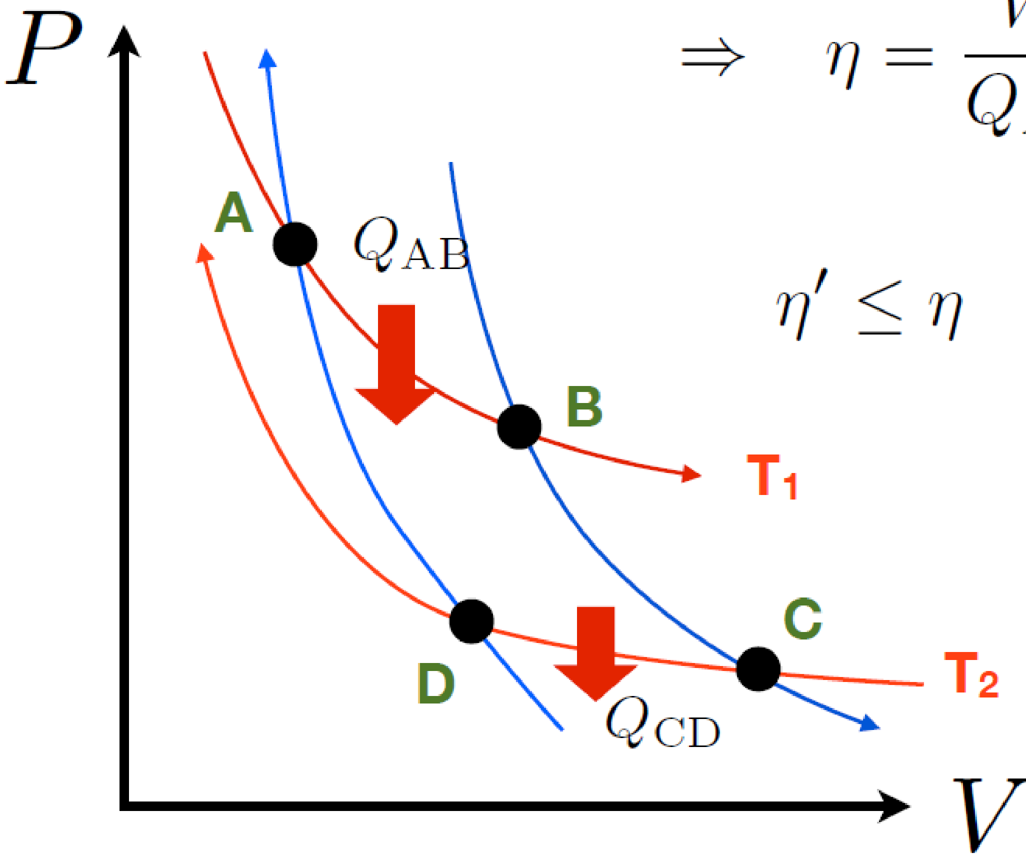
$W = Q'_h - Q'_l = Q_h - Q_l$

因此：$Q_h - Q'_h = Q_l - Q'_l$

从整个系统看，净热量$Q_l - Q_{l'}$(或者$Q_h - Q_h$')由低温热源流到高温热源，违反了热力学第二定律。

卡诺循环

$$\frac{Q_{\mathrm{AB}}}{T_1}+\frac{Q_{\mathrm{CD}}}{T_2}=0$$



$$\Rightarrow \quad \eta=\frac{W}{Q_{\mathrm{AB}}}=1-\frac{|Q_{\mathrm{CD}}|}{Q_{\mathrm{AB}}}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta' \le \eta \quad \Rightarrow \quad 1-\frac{|Q_{\mathrm{CD}}|}{Q_{\mathrm{AB}}} \le 1-\frac{T_2}{T_1}$$

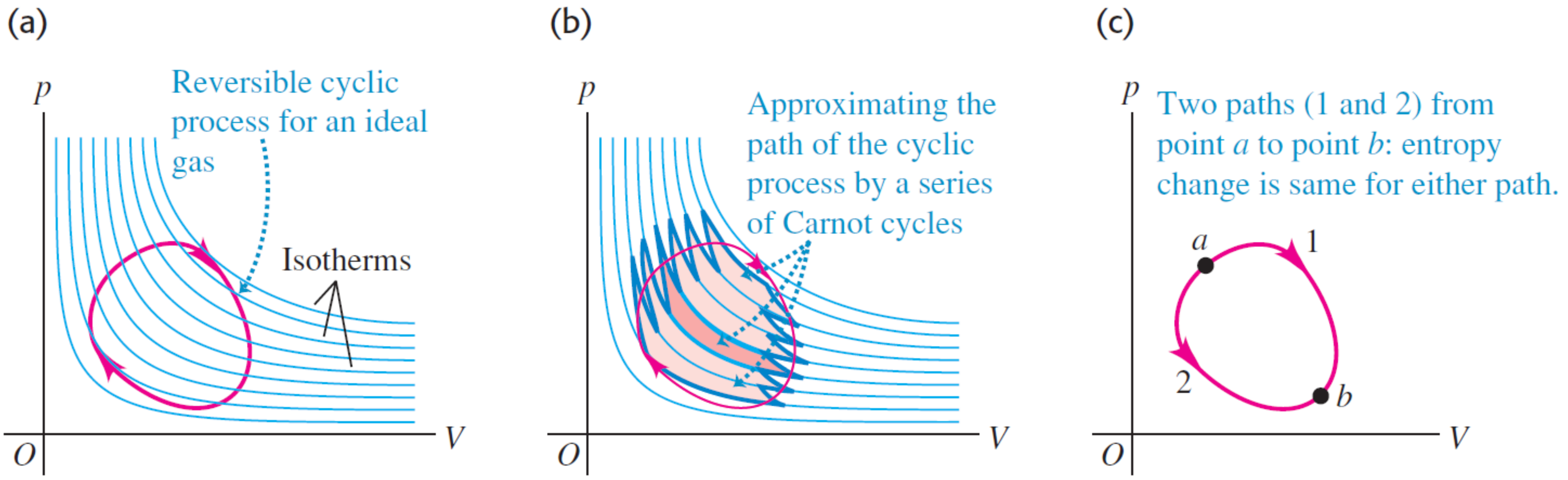
$$\Rightarrow \quad \frac{Q_{\mathrm{AB}}}{T_1}+\frac{Q_{\mathrm{CD}}}{T_2} \le 0$$

可逆循环：=

不可逆循环：<

可逆循环

可逆循环：近似用很多的小的卡诺循环代替



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

任意循环

$$\eta' \leq \eta \quad \Rightarrow \quad 1 - \frac{|Q_{\mathrm{CD}}|}{Q_{\mathrm{AB}}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{Q_{\mathrm{AB}}}{T_1} + \frac{Q_{\mathrm{CD}}}{T_2} \leq 0$$

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

可逆循环：=

不可逆循环：<

克劳修斯不等式

克劳修斯不等式 ： $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

可逆循环：=

不可逆循环：<

自然现象中的可逆与不可逆过程

自然现象中的可逆与不可逆过程

可逆过程和不可逆过程：

一个系统由某一状态出发，经过某一过程到达另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为**可逆过程**。反之，则原来的过程称为**不可逆过程**。

典型不可逆过程：

摩擦

扩散

热传导

化学反应

扩散过程

不可逆过程

硬币在盒子里开始全部正面朝上　　不可逆过程　　摇晃后随机分布

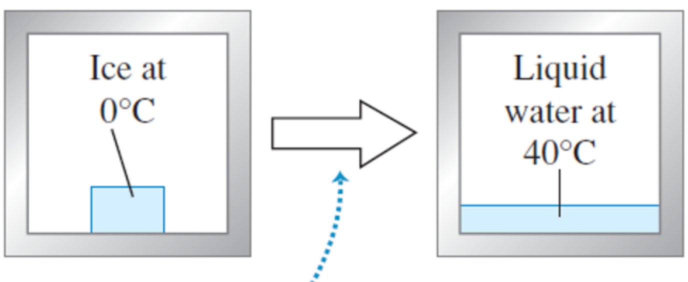
微观态的数目有关

可逆与不可逆过程

热力学中， 过程的可逆与否和系统经历的中间状态是否为平衡态相关。只有过程进行的无限缓慢，没有摩擦等引起的机械能的耗散，由一系列无限接近于平衡态的中间状态所组成的准静态过程，才为可逆过程。

不可逆过程

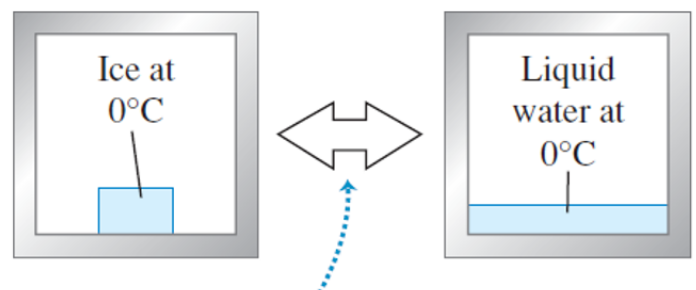
0℃的冰在70℃的盒子中融化　　盒子和水40℃



Heat flows from the box into the ice and water, never the reverse.

可逆过程

0℃的冰在0℃的盒子中融化　　盒子和水0℃

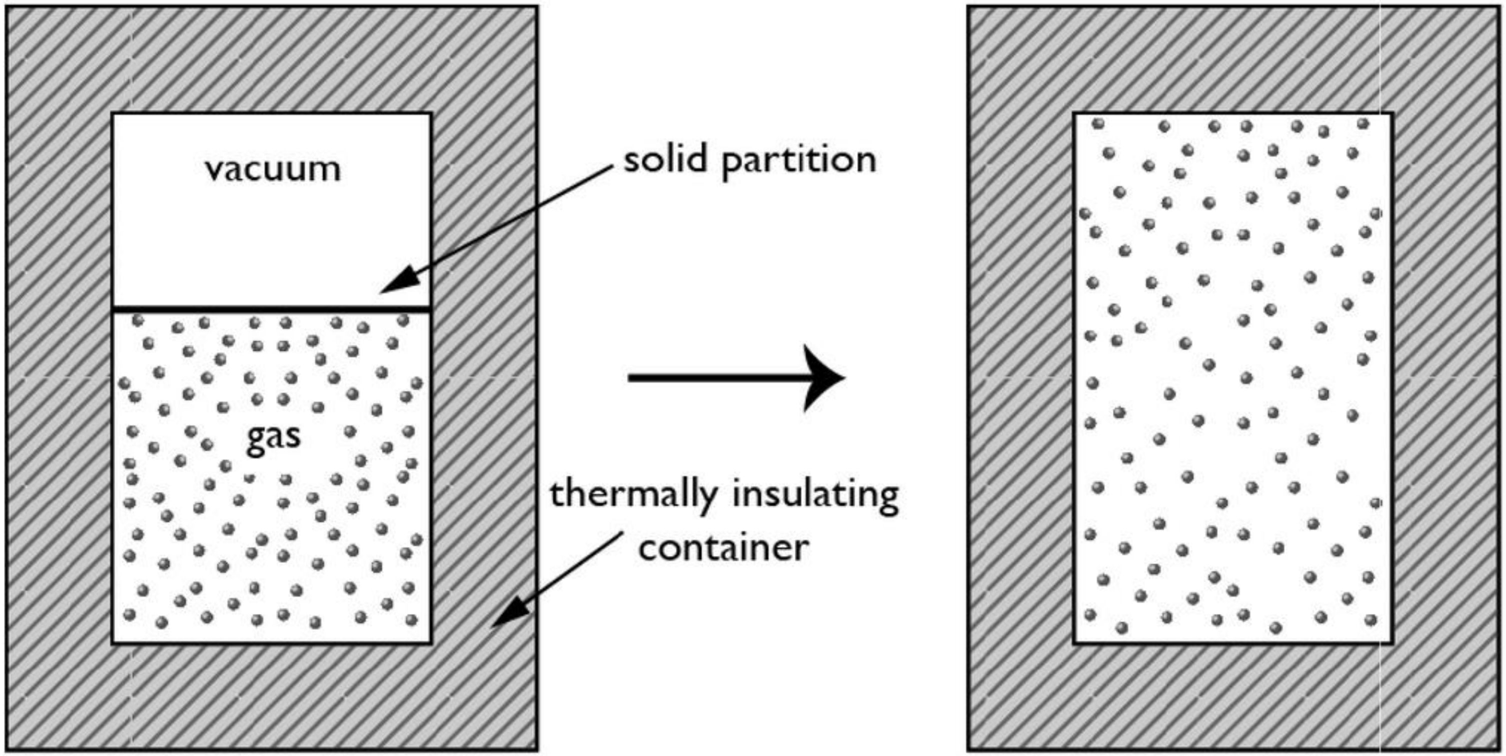


By infinitesimally raising or lowering the temperature of the box, we can make heat flow into the ice to melt it or make heat flow out of the water to refreeze it.

可逆过程为平衡态过程

可逆与不可逆过程

绝热自由膨胀： 每一个状态都是非平衡态，所以是不可逆过程。



无序和热力学过程

热力学过程的方向和导致的状态的无序度有关。

宏观状态的动能和有序的分子的运动有关，但是热的输运包含了能量的随机，无序的分子的运动。机械能转换为热包含了随机或者无序的增加。

熵提供了定量的测量无序

熵和无序度

准静态的等温膨胀， 保持温度不变，分子内能不变。
输入热量dQ, 对外做功dW’

$$dU = 0 = dQ + dW = dQ - dW'$$

$$dQ = dW' = pdV = \frac{nRT}{V}dV$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

气体膨胀后，分子在更大的空间活动，分子运动变得更加无序，$\frac{dV}{V}$ 代变无序度增加
表示，并正比于 $\frac{dQ}{T}$

熵和无序度

引入：

系统的熵为S,则在温度T时，在无限小的可逆过程的熵的变化为

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

可逆等温过程中：　$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$

熵和无序度

引入：

系统的熵为S,则在温度T时，在无限小的可逆过程的熵的变化为

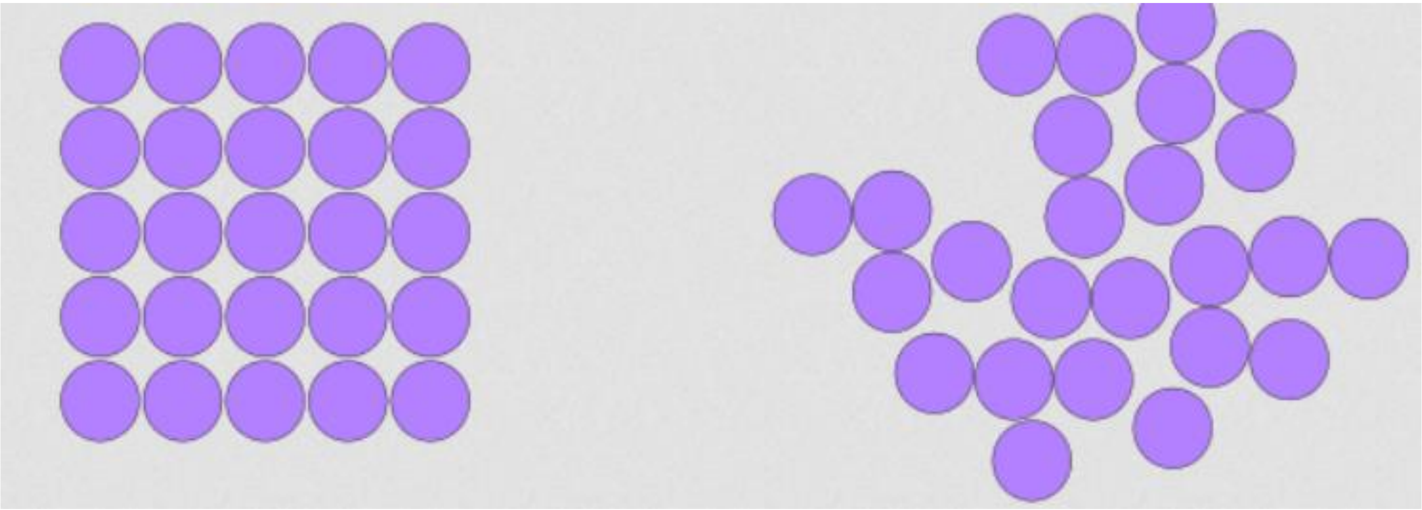
$$\mathrm{dS}=\frac{d\mathrm{Q}}{T}$$

可逆等温过程中：　$\Delta \mathrm{S}=\mathrm{S}_2-S_1=\frac{Q}{T}$

熵

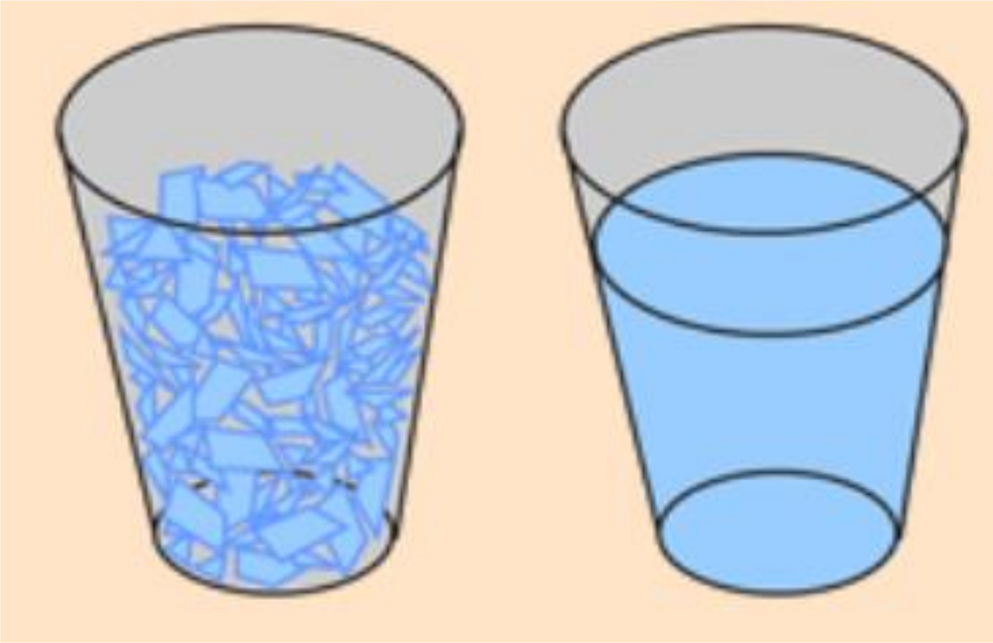
熵： 描述无序度

熵



低熵　高熵

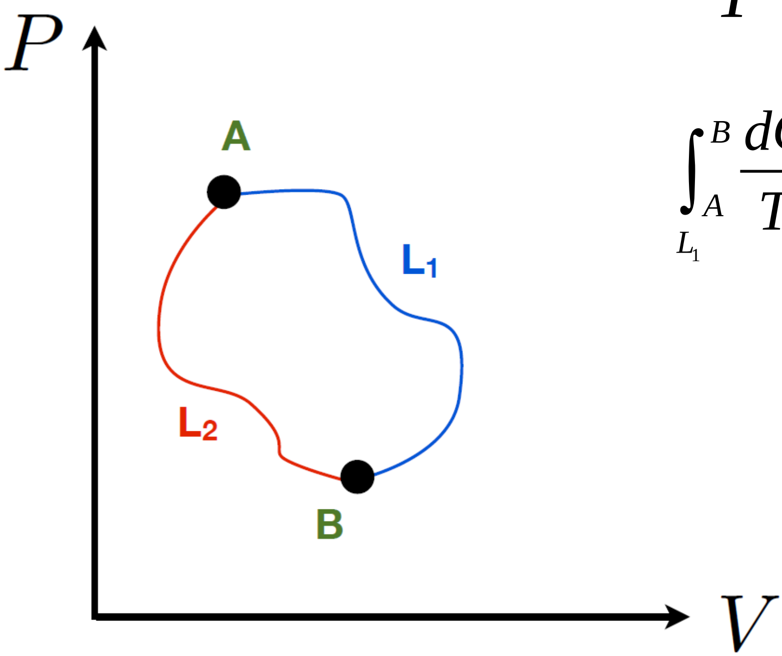
熵



一杯随机取向的冰块和一杯水，哪个熵值高?

态函数-熵

$$\oint \frac{dQ}{T} = \underset{L_1}{\int_A^B} \frac{dQ}{T} + \underset{L_2}{\int_B^A} \frac{dQ}{T} \le 0$$



$$\underset{L_1}{\int_A^B} \frac{dQ}{T} \le \underset{L_2}{\int_A^B} \frac{dQ}{T}$$

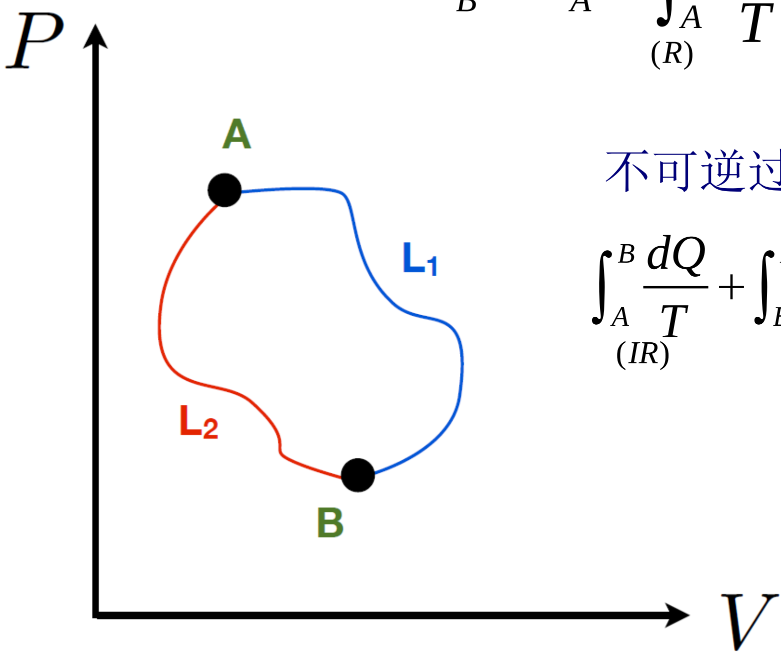
可逆循环 $$\underset{(R_{L1})}{\int_A^B} \frac{dQ}{T} = \underset{(R_{L2})}{\int_A^B} \frac{dQ}{T}$$

因此连接A和B的所有可逆循环，吸收温度和热量的比值的积分和路径无关。因此存在只与状态有关的函数S：熵

$$\underset{(R_{L1})}{\int_A^B} \frac{dQ}{T} = \underset{(R_{L2})}{\int_A^B} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

熵是态函数，单位J/K

态函数-熵



可逆过程中

$$S_B - S_A = \int_{A\,(R)}^{B} \frac{dQ}{T}$$

无穷小过程：

$$ds = \left(\frac{dQ}{T}\right)_R$$

不可逆过程L_1：

$$\int_{A\,(IR)}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{B\,(R)}^{A} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{A\,(IR)}^{B} \frac{dQ}{T} < \int_{A\,(R)}^{B} \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{A\,(IR)}^{B} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

任意过程：

$$\int_{A}^{B} \frac{dQ}{T} \le S_B - S_A$$

无穷小过程：

$$dS \ge \frac{dQ}{T}$$

熵

$$dS=\frac{dQ}{T}$$（在无限小的准静态的可逆过程中，定义熵, 和无序度相关）

可逆等温过程： $$\Delta S=S_2-S_1=\frac{Q}{T}$$

$\frac{Q}{T}$ 描述热流入系统时无序度的增加

例: 1公斤的冰在0° C时可逆的融化成水，熵的变化是多少？冰的融化热为L_f=3.34 x 10^5 J/kg.

分析：这是等温可逆过程

$$Q=mL_f=3.34\times10^5\text{J}$$

$$\Delta S=S_2-S_1=\frac{Q}{T}=\frac{3.34\times10^5 J}{273K}=1.22\times10^3 J/K$$