

第一章 基本概念和基本定律

Basic Concepts and Principles

本章内容

- 基本概念
- 热力学第一定律
- 热力学第二定律

1.1 热力系统

Thermodynamic system

1.1.1 系统、环境和边界

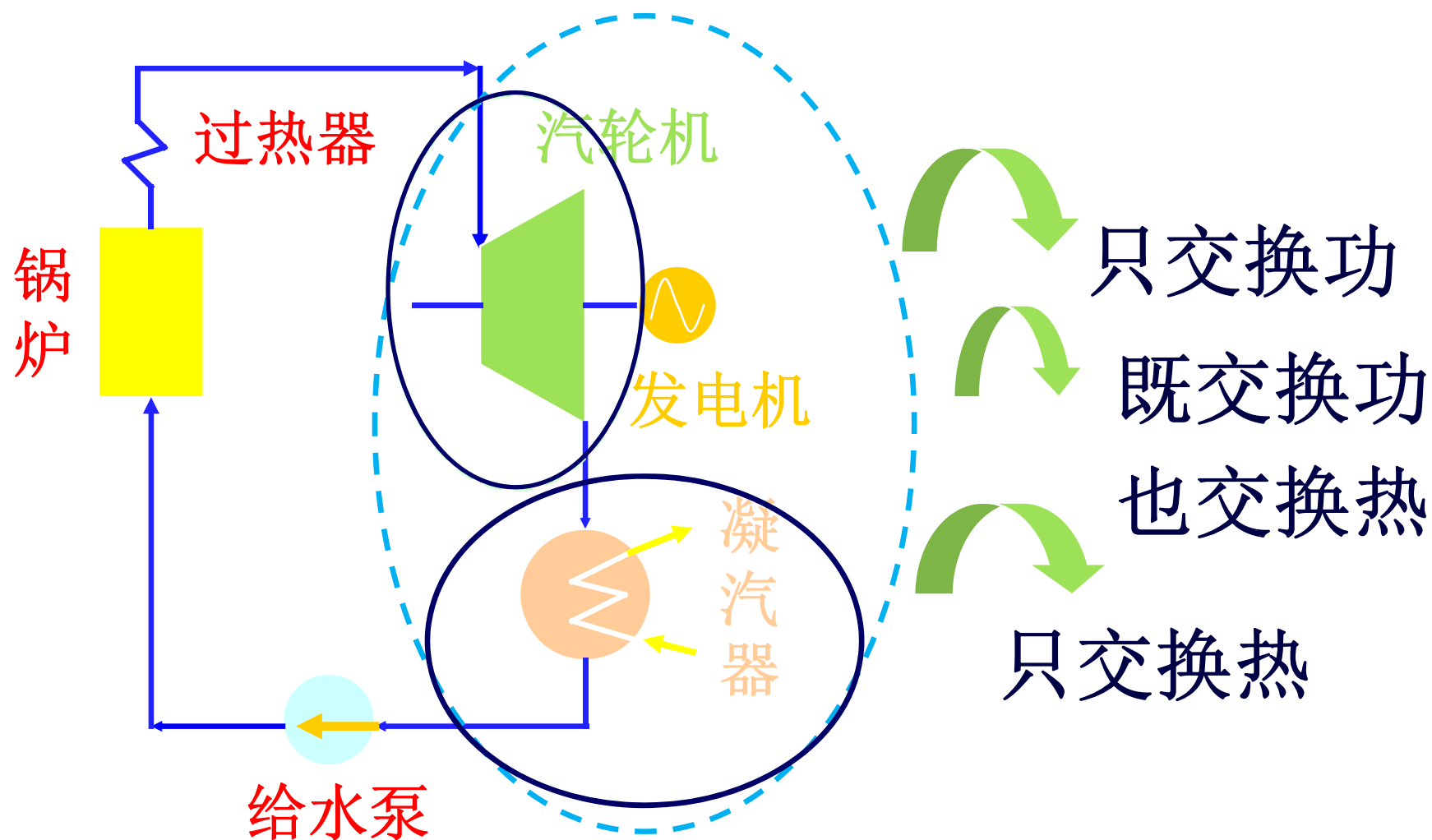
热力系统(热力系、系统) 人为的研究对象
system

外界 系统以外的所有物质
surroundings

边界(界面) 系统与外界的分界面
boundary

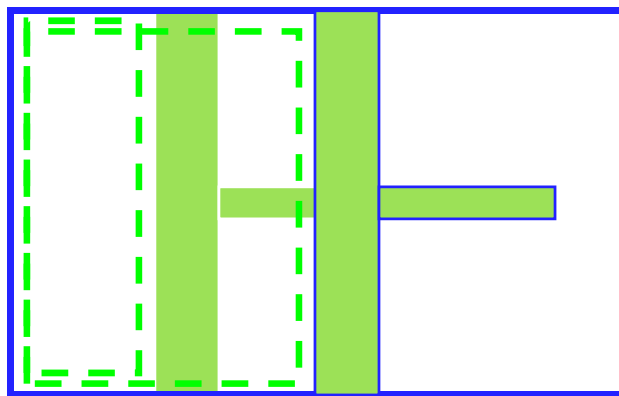
系统与外界的作用都通过边界

1.1.2 热力系统选取的人为性

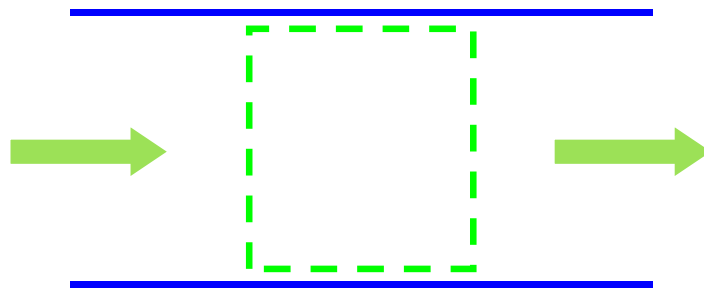


1.1.3 边界特性

固定、活动
fixed、**movable**



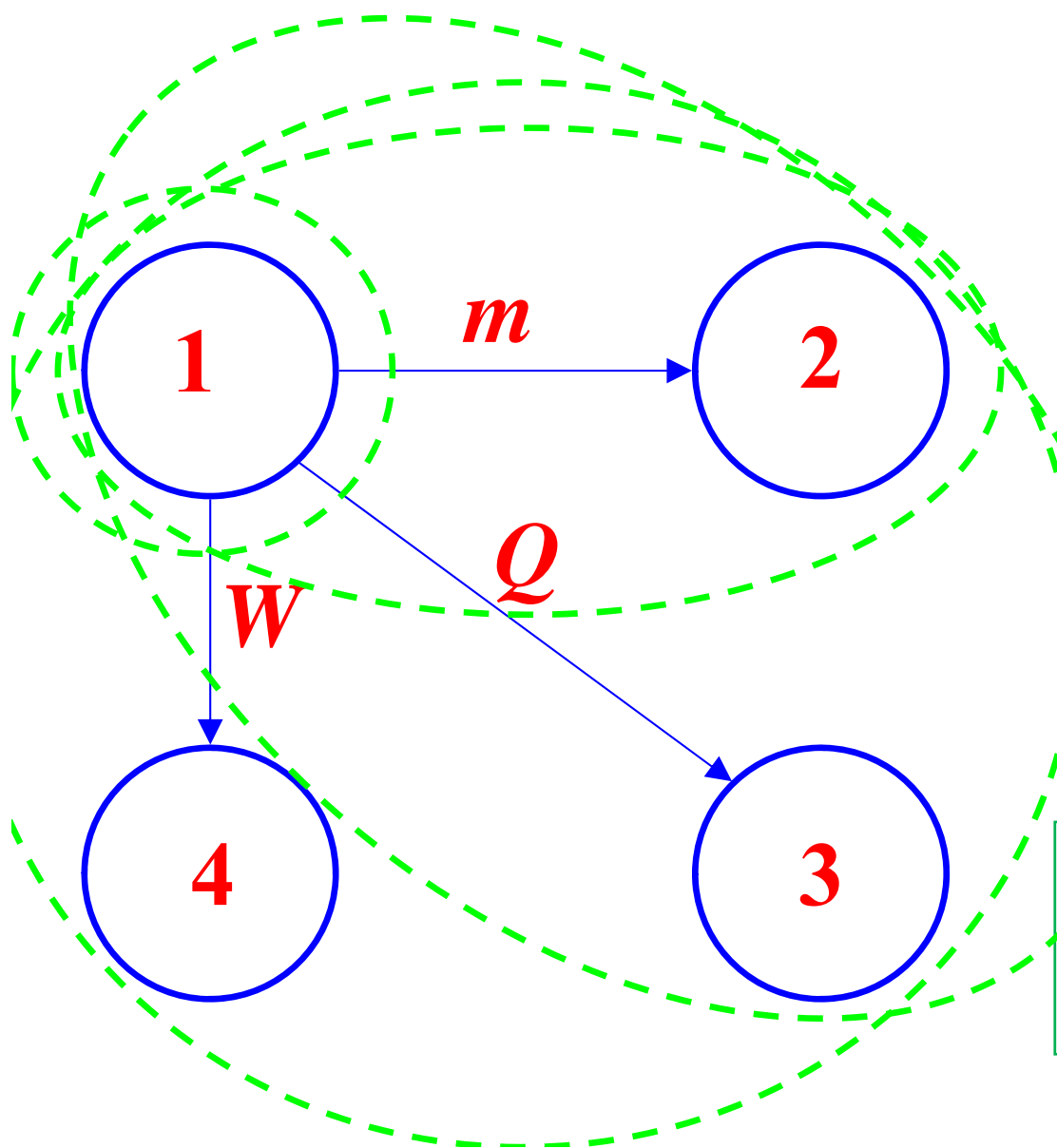
真实、虚构
real、**imaginary**



1.1.4 热力系统分类

以系统与外界关系划分：

	有	无
是否传质	开口系	闭口系
是否传热	非绝热系	绝热系
是否传功	非绝功系	绝功系
是否传热、功、质	非孤立系	孤立系



$1 \Rightarrow$ 开口系

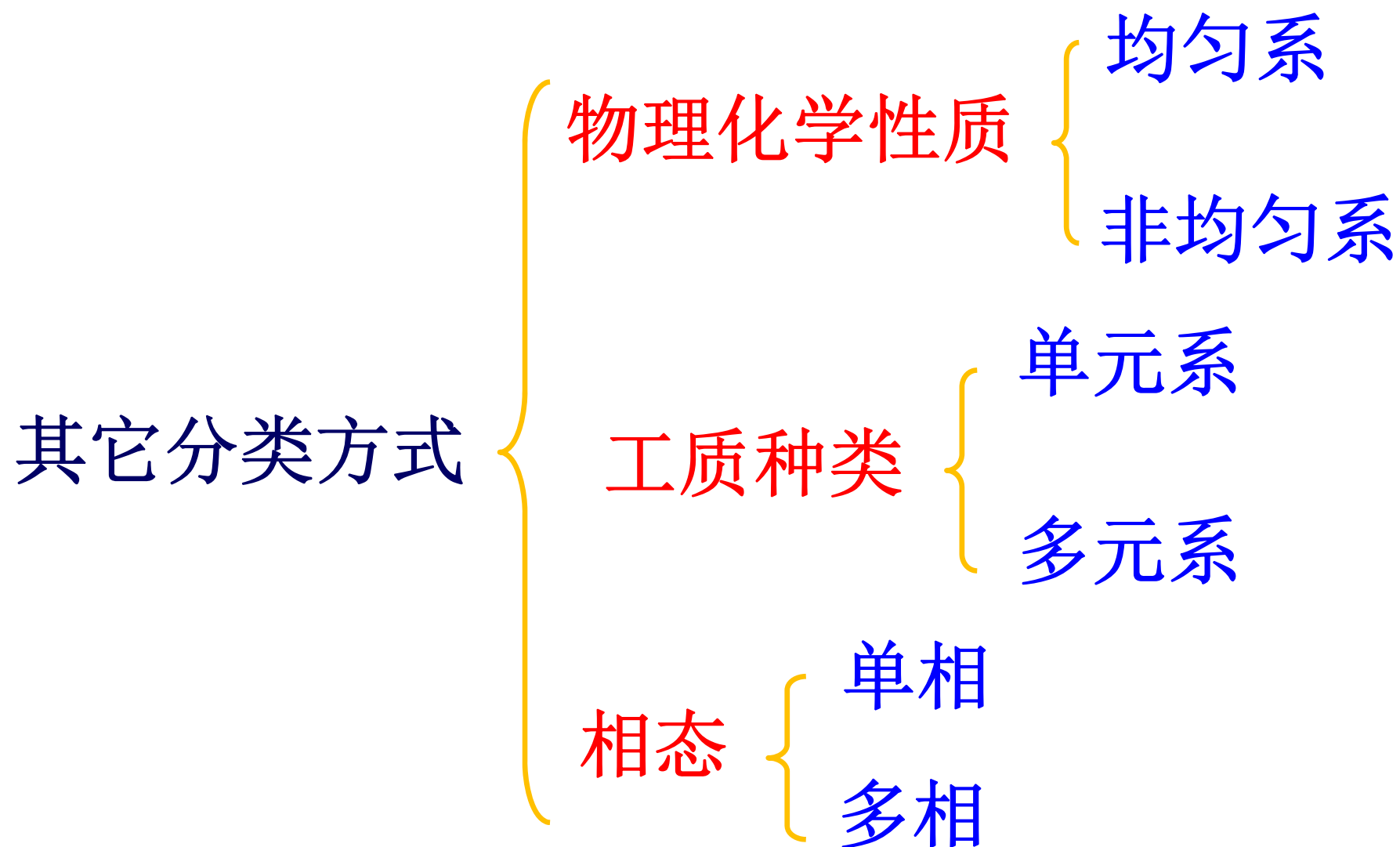
$1+2 \Rightarrow$ 闭口系

$1+2+3 \Rightarrow$ 绝热闭口系

$1+2+3+4 \Rightarrow$ 孤立系

非孤立系 + 相关外界
= 孤立系

1.1.5 热力系统其他分类方式



1.2 状态和状态参数

State and state properties

状态：某一瞬间热力系所呈现的宏观状况

状态参数：描述热力系状态的物理量

状态参数的特征：

- 1、状态确定，则状态参数也确定，反之亦然
- 2、状态参数的积分特征：状态参数的变化量与路径无关，只与初终态有关
- 3、状态参数的微分特征：全微分

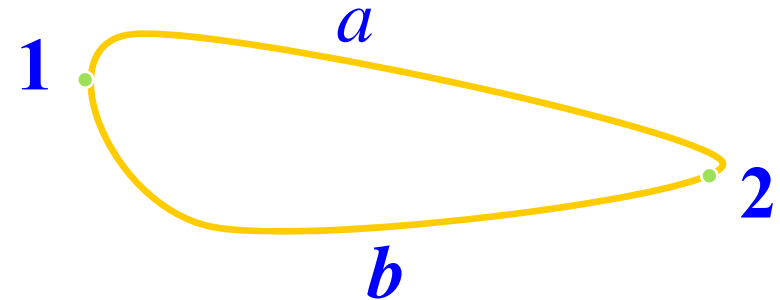
状态参数的积分特征

状态参数变化量与路径无关，只与初终态有关。

数学上：

point function
点函数、态函数

$$\int_1^2 dz = \int_{1,a}^2 dz = \int_{1,b}^2 dz = z_2 - z_1$$



$$\oint dz = 0$$

例：温度变化
山高度变化



状态参数的微分特征

设 $z = z(x, y)$

dz 是全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

**Total
differentials**

充要条件:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

可判断是否
是状态参数

强度参数与广延参数

Intensive properties Extensive properties

强度参数：与物质的量无关的参数

如压力 p 、温度 T

广延参数：与物质的量有关的参数——可加性

如 质量 m 、容积 V 、内能 U 、焓 H 、熵 S

比参数：

$$v = \frac{V}{m}$$

$$u = \frac{U}{m}$$

$$h = \frac{H}{m}$$

$$s = \frac{S}{m}$$

比容

比内能

比焓

比熵

单位：/kg /kmol 具有强度参数的性质

1.3 基本状态参数

Basic state properties

压力 p 、温度 T 、比容 v （容易测量）

1.3.1 压力

物理中压强，单位：**Pa** (Pascal), N/m^2

常用单位Units:

$$1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa} \qquad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa}$$

1.3.2 温度 T

传统：冷热程度的度量。感觉，导热，热容量

微观：衡量分子平均动能的量度

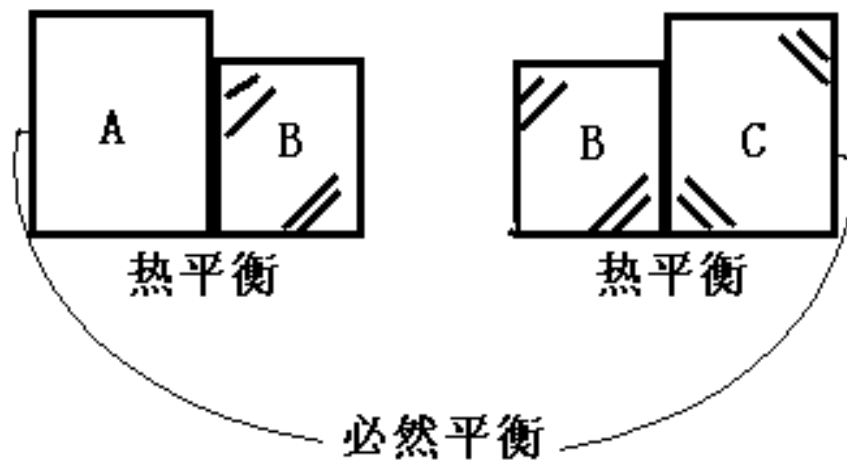
$$T \propto 0.5 m w^2$$

- 1) 同 T , $0.5mw^2$ 不同，如碳固体和碳蒸气
- 2) $0.5mw^2 > 0$, $T > 0$, 1951年核磁共振法对氟化锂晶体的实验发现负的开尔文温度
- 3) $T=0 \Rightarrow 0.5mw^2=0 \Rightarrow$ 分子一切运动停止，零点能

温度的热力学定义

热力学第零定律 (R.W. Fowler in 1931)

如果两个系统分别与第三个系统处于
热平衡，则两个系统彼此必然处于**热平衡**。

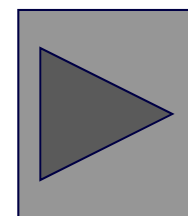


温度测量的
理论基础

B 温度计

为什么叫做热力学第零定律

热力学第零定律	1931年	T
热力学第一定律	1840~1850年	E
热力学第二定律	1854~1855年	S
热力学第三定律	1906年	S 基准



温标Temperature scale

- 热力学温标（绝对温标）**Kelvin scale** (Britisher, L. Kelvin, 1824-1907)
- 摄氏温标**Celsius scale** (Swedish, A. Celsius, 1701-1744)
- 华氏温标**Fahrenheit scale** (German, G. Fahrenheit, 1686-1736)
- 朗肯温标**Rankine scale** (W. Rankine, 1820-1872)

温标的换算

$$T[K] = t[^{\circ}C] + 273.15$$

$$t[^{\circ}C] = \frac{5}{9}(t[F] - 32)$$

$$t[F] = t[R] - 459.67$$

1.3.3 比容 v

$$v = \frac{V}{m} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

$$v = \frac{1}{\rho}$$

工质聚集的疏密程度

物理上常用密度density ρ $[\text{kg}/\text{m}^3]$

1.4 平衡状态

Equilibrium state

1、定义：


在**不受外界影响**的条件下（重力场除外），如果系统的状态参数不随时间变化，则该系统处于平衡状态。

A system in equilibrium experiences no changes when it is isolated from its surroundings.

Many types of Equilibrium

1、热平衡 Thermal equilibrium

If the temperature is the same
throughout the entire




温差 Temperature differential
热不平衡势 Unbalanced potentials

Many types of Equilibrium

2、力平衡 Mechanical equilibrium

If there is no change in pressure at any point of the system with time

The variation of pressure as a result of gravity in most thermodynamic system is relatively small and usually disregarded

 压差 Pressure differential

力不平衡势 Unbalanced potentials

Many types of Equilibrium

3、相平衡Phase equilibrium

When the mass of each phase reaches an equilibrium level and stays there

4、化学平衡Chemical equilibrium

If its chemical composition does not change with time. That is, no chemical reactions occur.

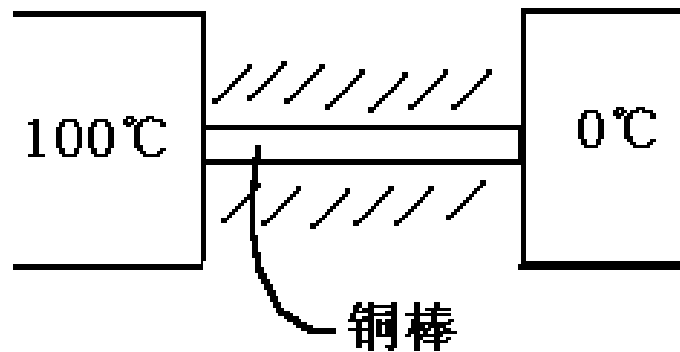
{ 温差 — 热不平衡势
压差 — 力不平衡势
相变 — 相不平衡势
化学反应 — 化学不平衡势

平衡的本质：不存在不平衡势

In an equilibrium state there are no unbalanced potentials

平衡Equilibrium与稳定Steady

稳定：参数不随时间变化



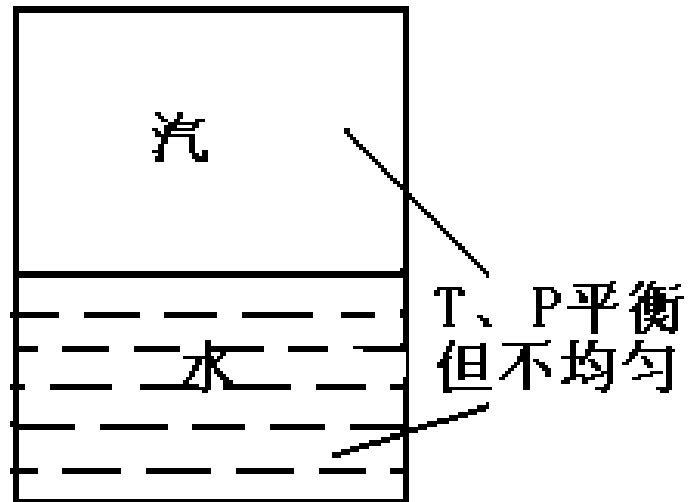
稳定但存在不平衡势差

去掉外界影响，
则状态变化

若以（热源+铜棒+冷源）
为系统，又如何？

稳定不一定平衡，但平衡一定稳定

平衡Equilibrium与均匀Even



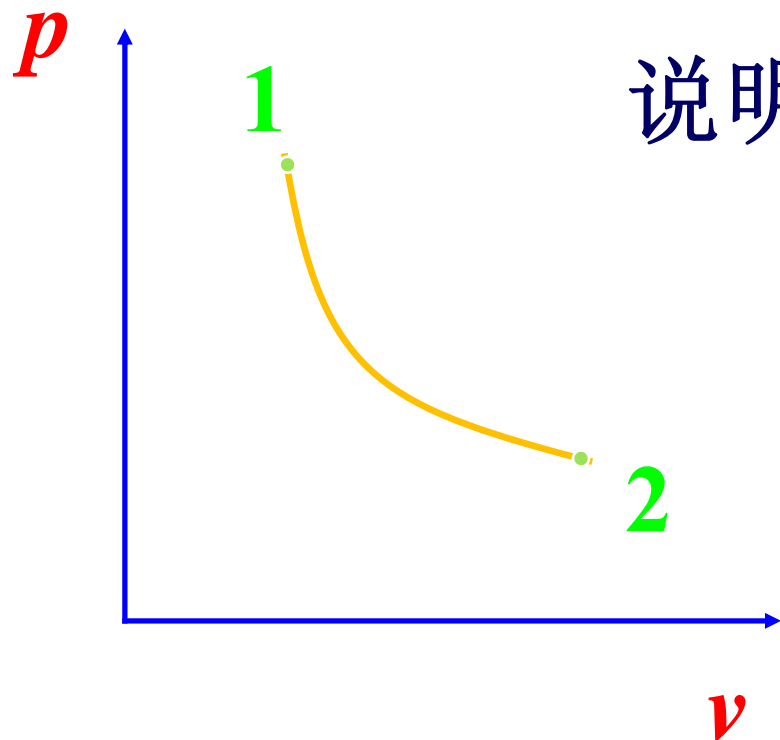
平衡：时间上

均匀：空间上

平衡不一定均匀，单相平衡态则一定是均匀的

1.5 坐标图

平衡状态可用一组状态参数描述其状态
简单可压缩系统 $N=2$ ，平面坐标图



说明：1) 系统任何平衡态可表示在坐标图上

2) 过程线中任意一点为平衡态

3) 不平衡态无法在图上用实线表示

常见 p - v 图和 T - s 图

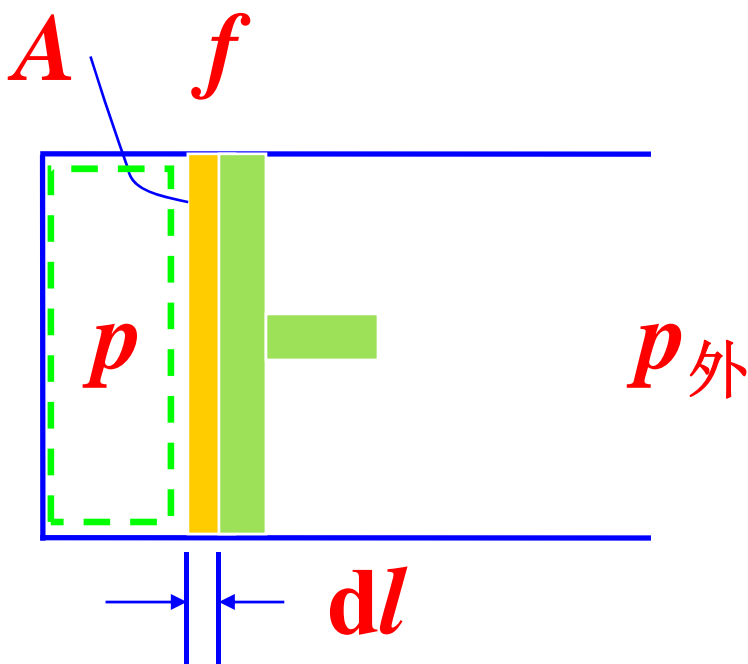
容积变化功

Moving Boundary Work

以汽缸中 $m\text{kg}$ 工质为系统

初始: $p \times A = p_{\text{外}} \times A + f$

如果 $p_{\text{外}}$ 微小 \downarrow dl 很小, 近似认为 p 不变



$m\text{kg}$ 工质发生容积变化对外界作的功

$$\delta W = p \times A \times dl = p dV$$

1kg 工质

$$\delta w = p dv$$

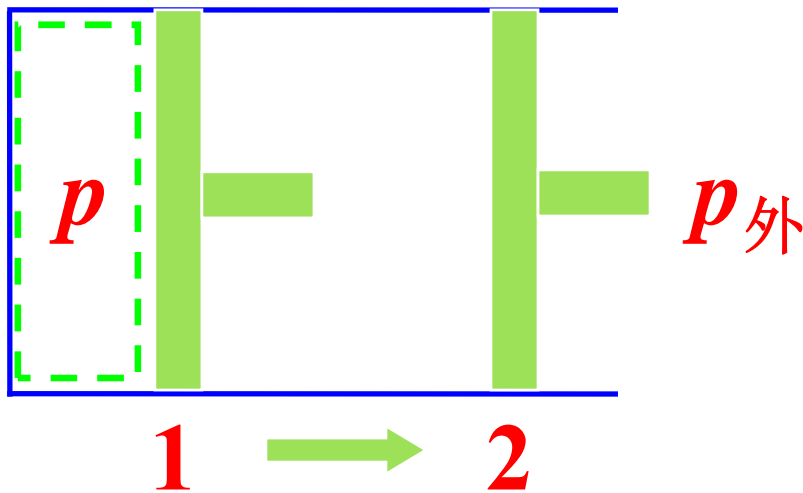
容积变化功

m kg工质: $\delta W = p dV$

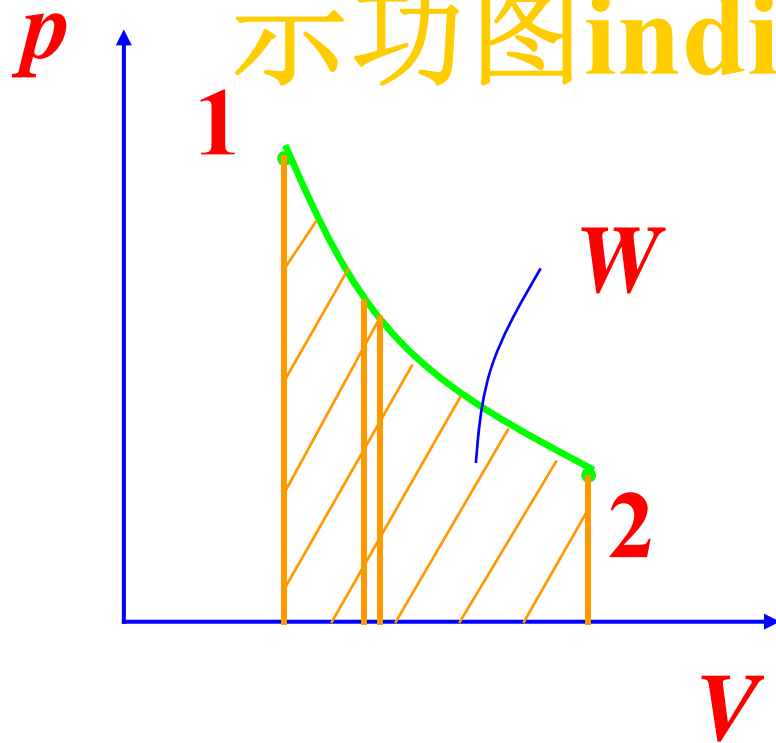
$$W = \int_1^2 p dV$$

1 kg工质: $\delta w = p dv$

$$w = \int_1^2 p dv$$



示功图indicator (p - V) diagram



m kg 工质:

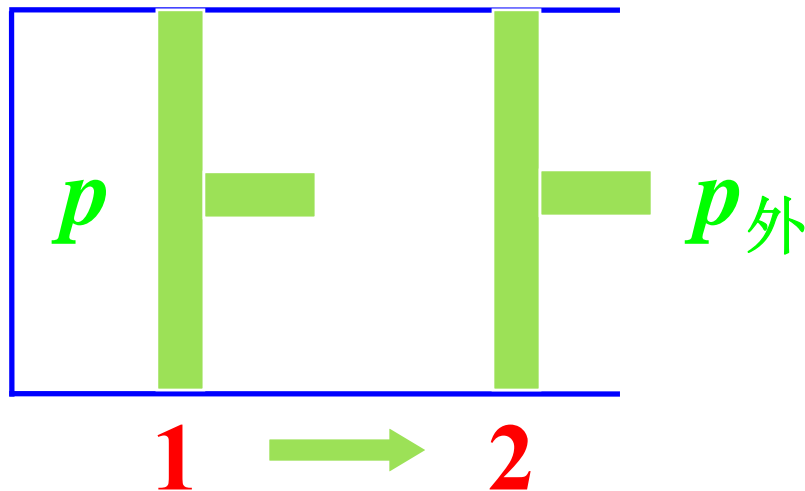
$$\delta W = p dV$$

$$W = \int_1^2 p dV$$

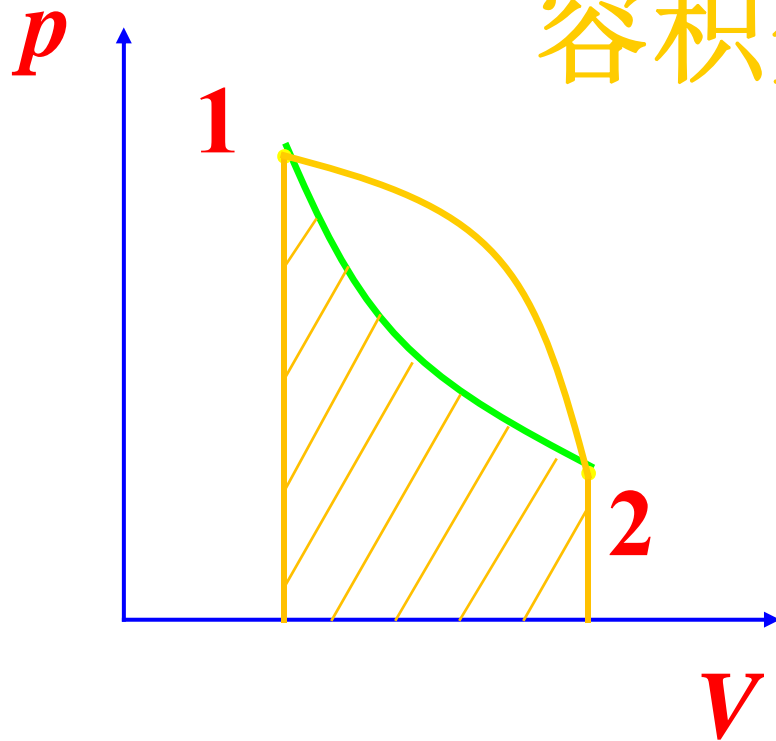
1 kg 工质:

$$\delta w = p dv$$

$$w = \int_1^2 p dv$$



容积变化功的说明



1) 单位为 $\overset{W}{[\text{kJ}]}$ 或 $\overset{w}{[\text{kJ/kg}]}$

2) p - V 图上用面积表示

3) 功的大小与路径有关,
过程量 **Path function**

4) 统一规定: $dV > 0$, 膨胀 对外做功 (正)

$dV < 0$, 压缩 外内做功 (负)

5) 适于任何工质 (一般为流体)

6) 外力无限制, 功的表达式只是系统内部参数

1.6 功量

1、力学定义：力 \times 在力方向上的位移

2、热力学定义

功的热力学定义

功是系统与外界相互作用的一种方式，在力的推动下，通过宏观有序运动方式传递的能量。

Work is an energy interaction between a system and its surroundings, if the energy crossing the boundary of a closed system is not heat, it must be work.

功的表达式

功的一般表达式

$$\delta w = Fdx$$

$$w = \int Fdx$$

热力学最常见的功 — 容积变化功

$$\delta w = p dv$$

$$w = \int p dv$$

其他准静态功：拉伸功，表面张力功，电功等

1.7 热量与熵

热量定义：热量是热力系与外界相互作用的另一种方式，在温度的推动下，以微观无序运动方式传递的能量。

Heat is defined as the form of energy that is transferred between two systems (or its surroundings) by virtue of a temperature difference.

热量如何表达？

热量是否可以用类似于功的式子表示？

？



引入“熵”

热量与容积变化功

能量传递方式	容积变化功	传热量
性质	过程量	过程量
推动力	压力 p	温度 T
标志	dV, dv	dS, ds
公式	$\delta w = p dv$ $w = \int p dv$	$\delta q = T ds$ $q = \int T ds$
条件	可逆	可逆

熵 (Entropy) 的定义

reversible

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T}$$

广延量 [kJ/K]

$$ds = \frac{\partial q_{rev}}{T}$$

比参数 [kJ/kg.K]

ds: 可逆过程 δq_{rev} 除以传热时的 T 所得的商

熵的说明

1、熵是状态参数

2、符号规定

系统吸热时为正 $Q > 0$ $dS > 0$

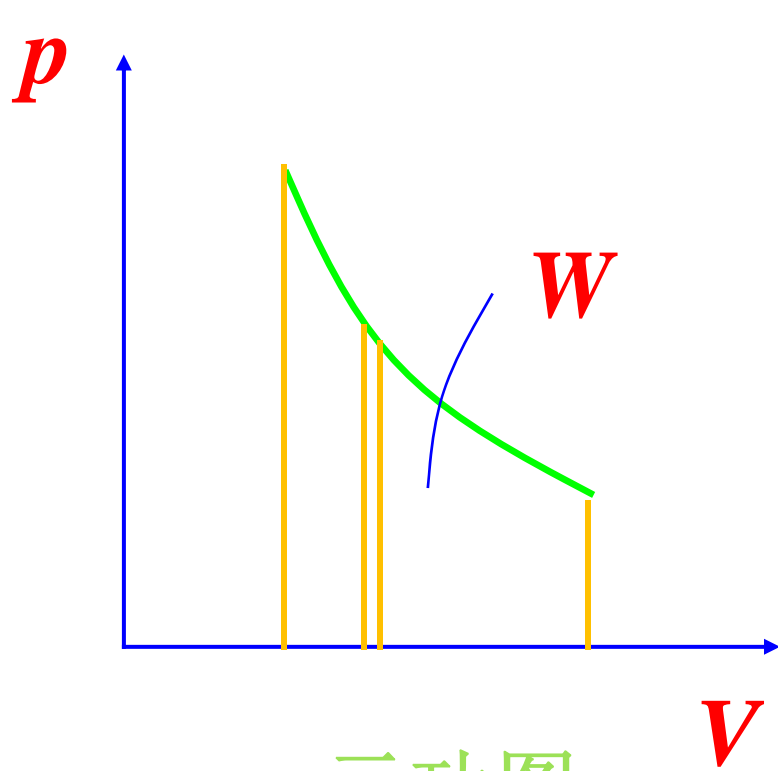
系统放热时为负 $Q < 0$ $dS < 0$

3、熵的物理意义：熵体现了可逆过程
传热的大小与方向

4、用途：判断热量方向

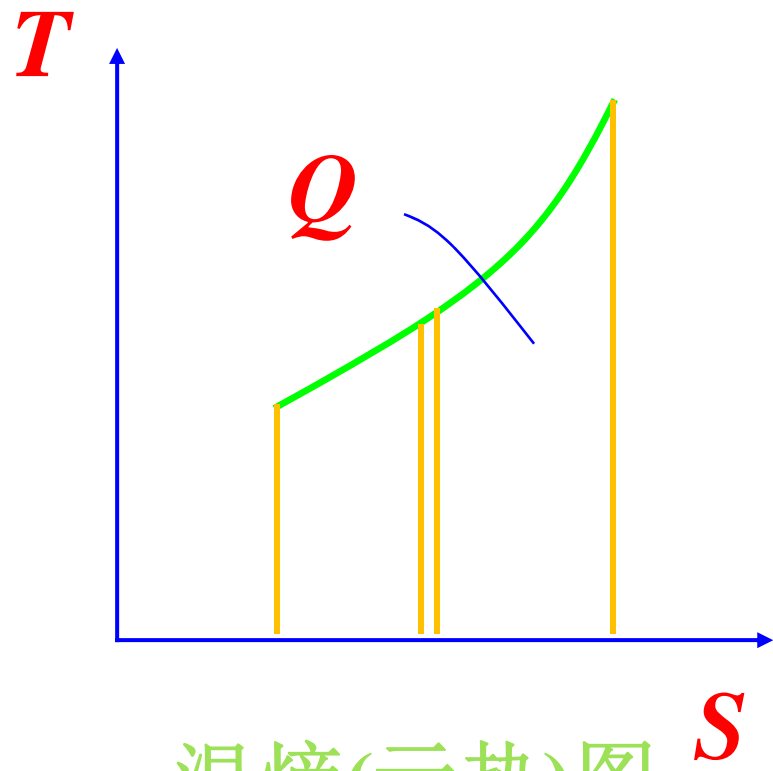
计算可逆过程的传热量

示功图与示热图



示功图

$$W = \int p dV$$



温熵(示热)图

$$Q = \int T ds$$

1.8 热力循环

要实现连续作功，必须构成循环

定义：

热力系统经过一系列变化回到初态，这一系列变化过程称为热力循环。

A system is said to have undergone a cycle if it returns to its initial state at the end of the process

循环和过程 Cycle and process

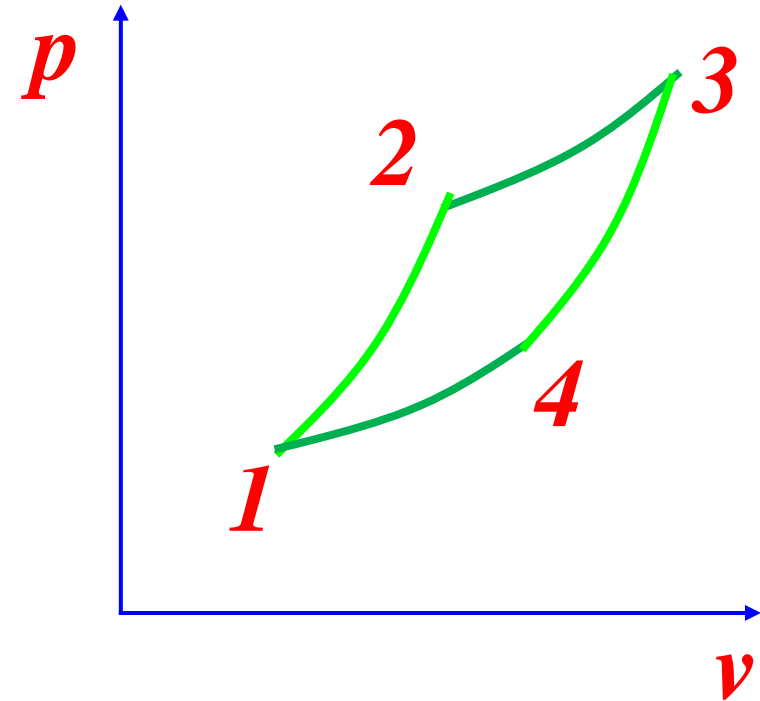
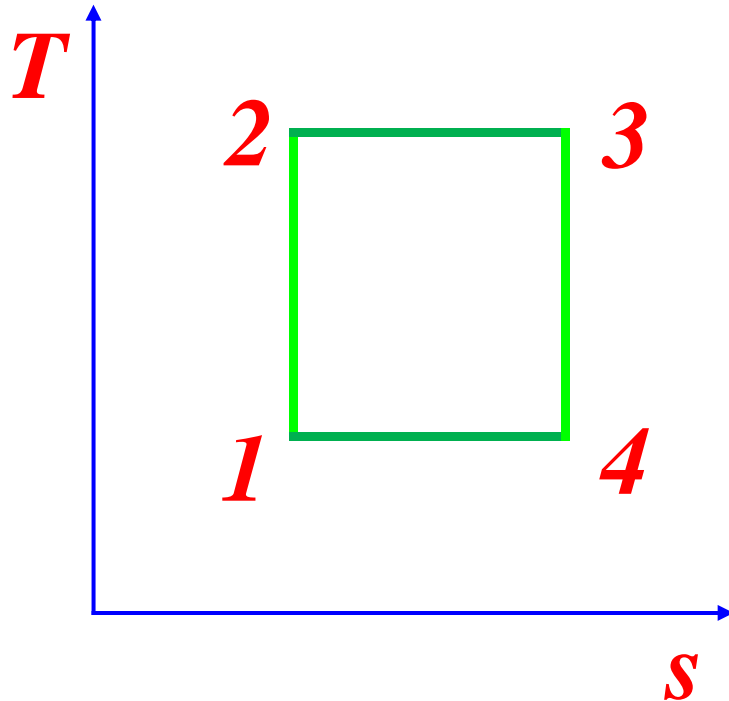
循环由过程构成

过程

{ 可逆
不可逆

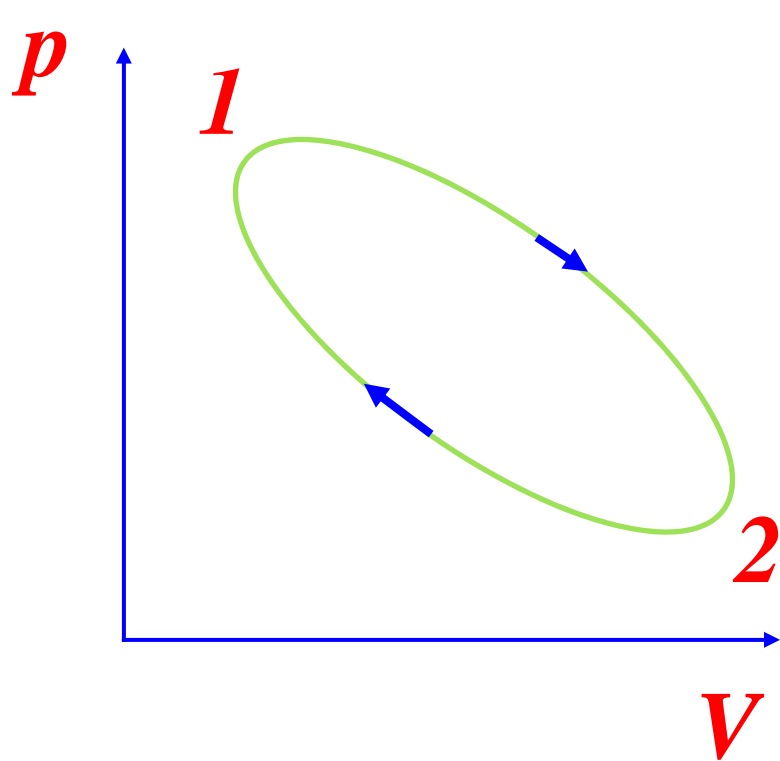
循环

{ 可逆循环
不可逆循环

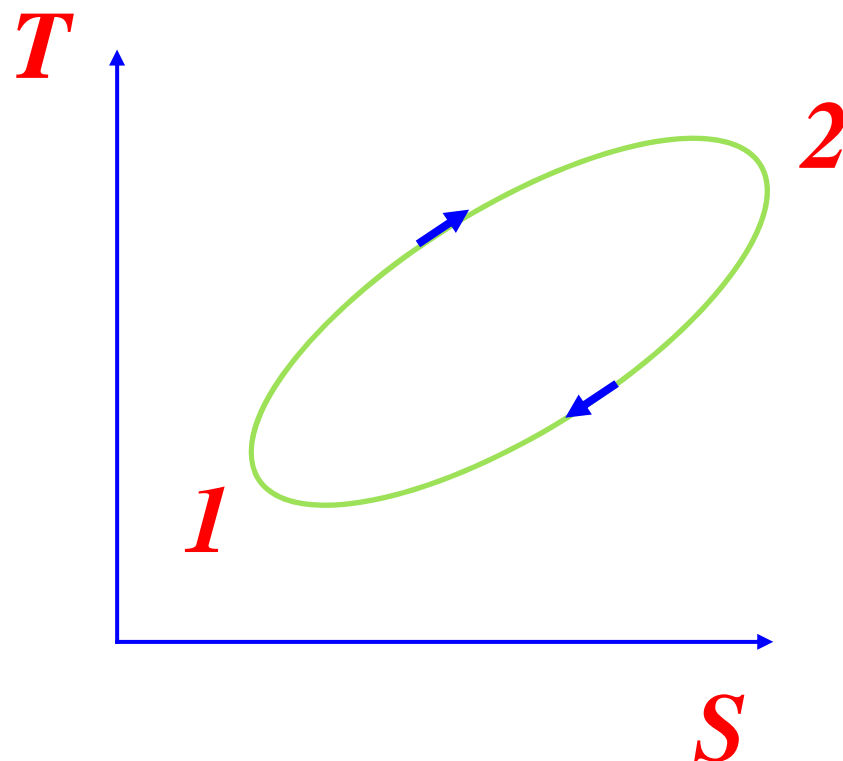


正循环 → 动力循环 Power cycle

顺时针方向



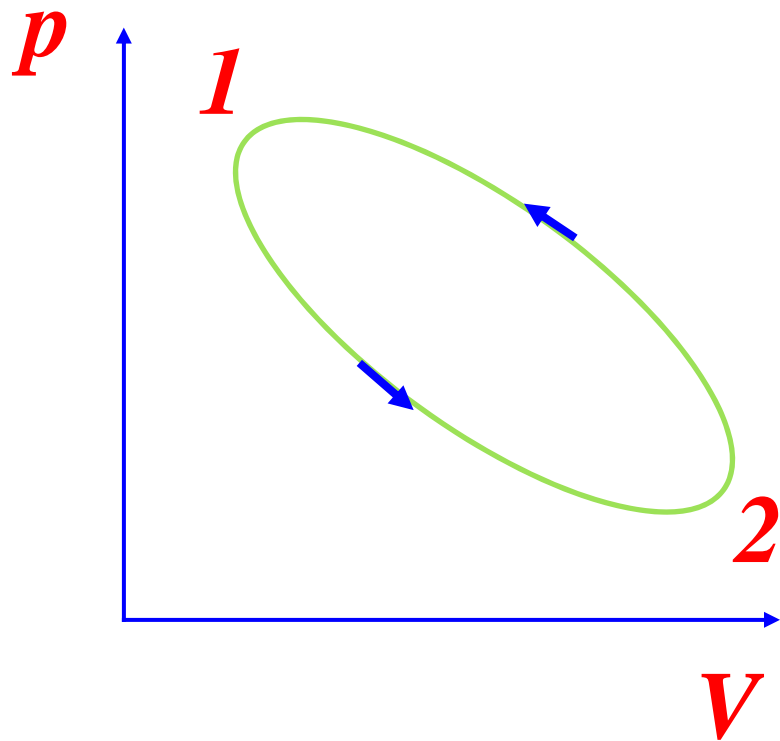
净效应：对外做功



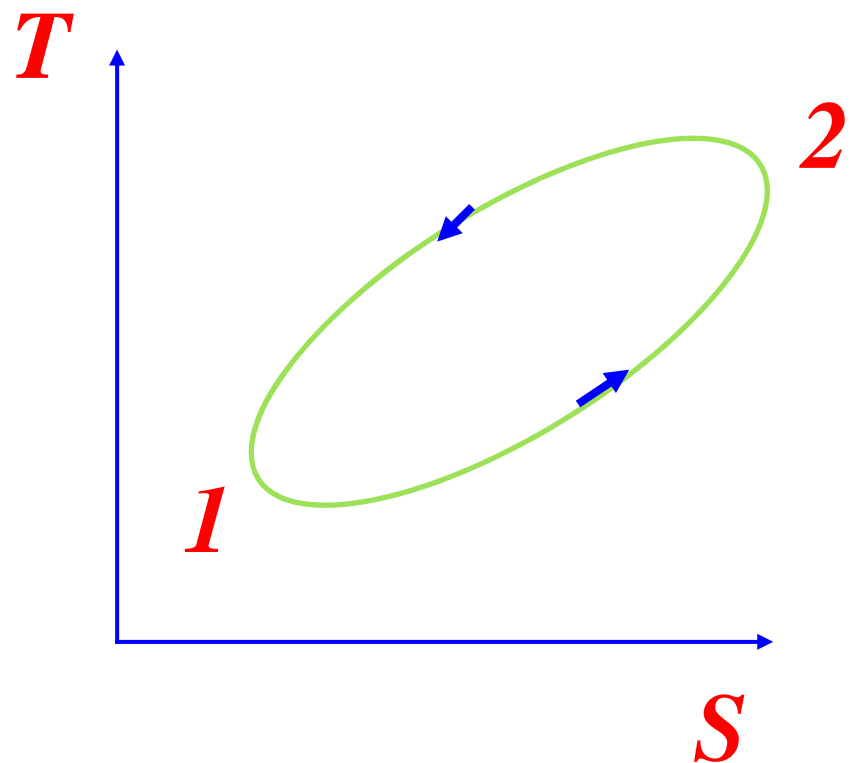
净效应：吸热

逆循环 \longrightarrow 制冷循环
Refrigeration cycle

逆时针方向



净效应：对内做功



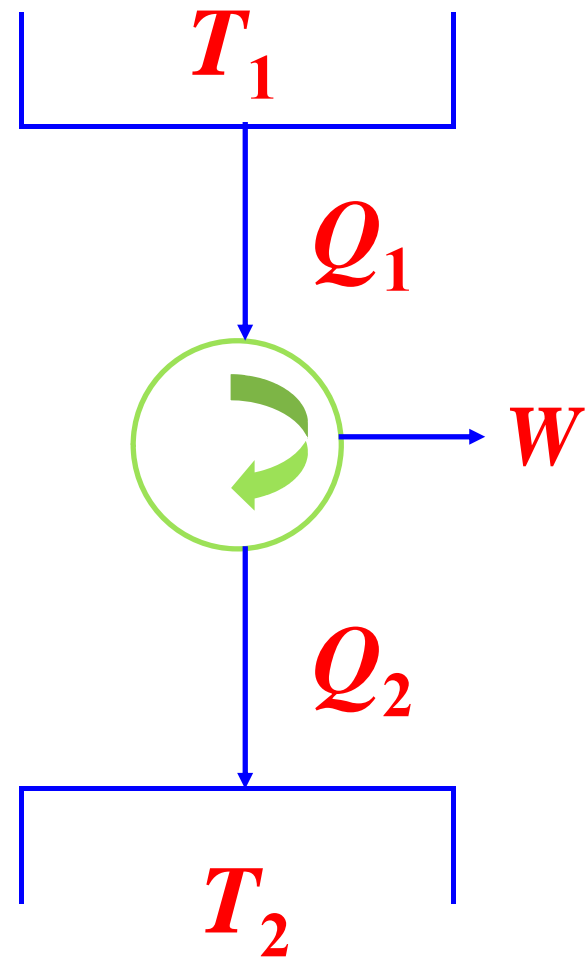
净效应：放热

热力循环的评价指标

正循环：净效应（对外做功，吸热）

动力循环：热效率

$$\eta = \frac{\text{收益}}{\text{代价}} = \frac{\text{净功}}{\text{吸热}} = \frac{W}{Q_1}$$



热力循环的评价指标

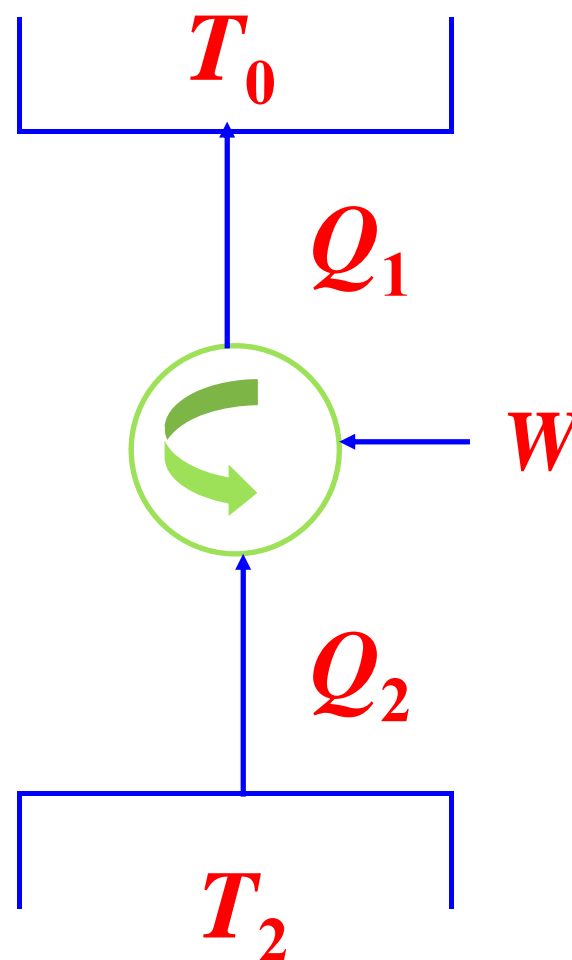
逆循环：净效应（对内做功，放热）

制冷循环：制冷系数

$$\varepsilon = \frac{\text{收益}}{\text{代价}} = \frac{\text{吸热}}{\text{耗功}} = \frac{Q_2}{W}$$

制热循环：制热系数

$$\varepsilon = \frac{\text{收益}}{\text{代价}} = \frac{\text{放热}}{\text{耗功}} = \frac{Q_1}{W}$$



1.9 热力学第一定律的实质

一、第一定律的实质

能量守恒与转换定律在热现象中的应用。

二、第一定律的表述

热是能的一种，机械能变热能，或热能变机械能的时候，他们之间的比值是一定的。

或：

热可以变为功，功也可以变为热；一定量的热消失时必定产生相应量的功；消耗一定量的功时，必出现与之相应量的热。

1.10 热力学能（内能）和总能

一、热力学能(internal energy)

$$U \begin{cases} U_{\text{ch}} \\ U_{\text{nu}} \\ U_{\text{th}} \end{cases} \begin{cases} U_{\text{k}} \begin{cases} \text{平移动能} \\ \text{转动动能} \\ \text{振动动能} \end{cases} f_1(T) \\ U_{\text{p}} - f_2(T, v) \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} U_{\text{ch}} \\ U_{\text{nu}} \\ U_{\text{th}} \end{matrix}} \right\} U = U(T, v)$$

二、总（储存）能(total stored energy of system)

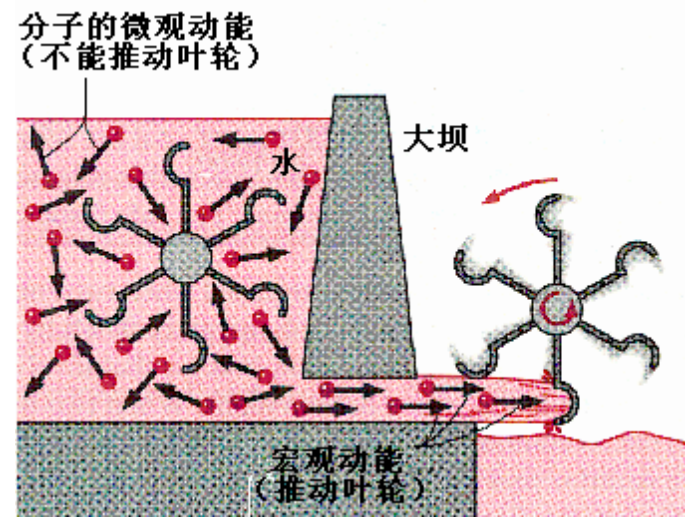
热力学能，内部储存能

$$E = U + E_{\text{k}} + E_{\text{p}} \qquad e = u + e_{\text{k}} + e_{\text{p}}$$

总能 宏观动能 宏观位能

外部储存能

宏观动能与内动能的区别



三、热力学能是状态参数

$$\oint dU = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

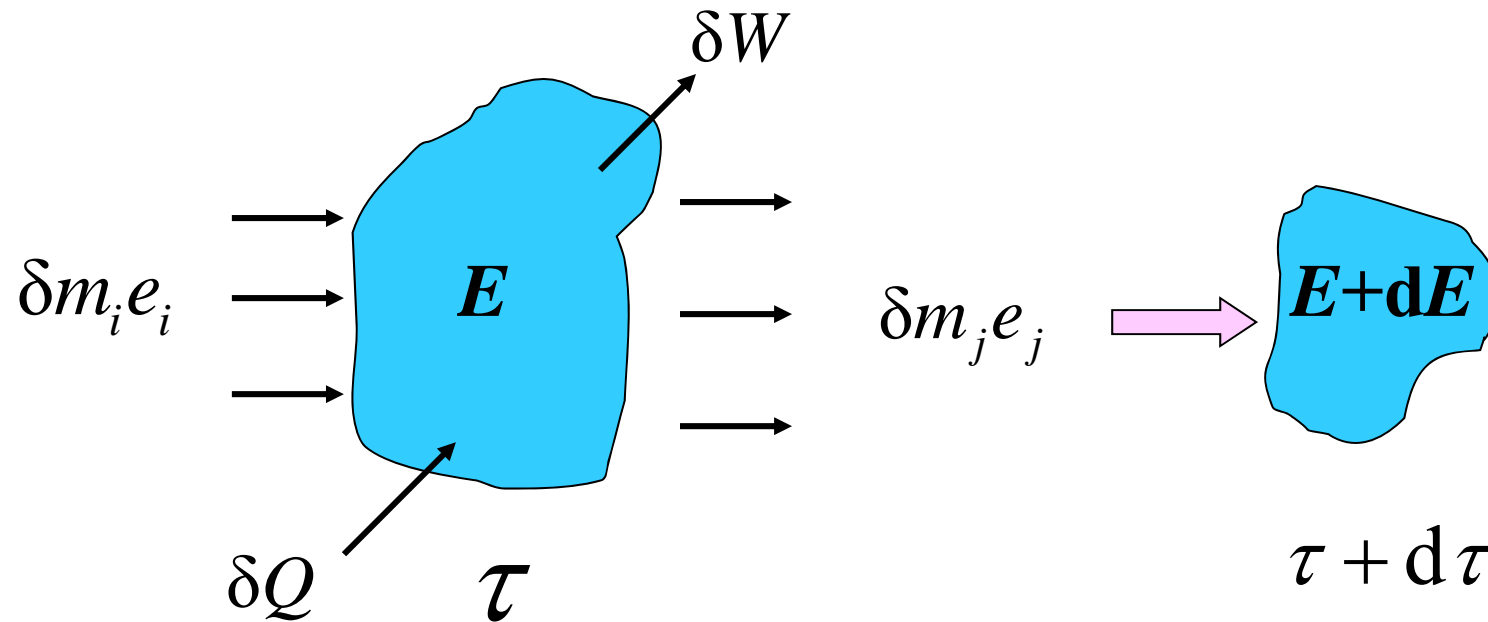
测量 p 、 V 、 T 可求出 ΔU

四、热力学能单位 J kJ

五、工程中关心 ΔU

1.11 热力学第一定律基本表达式

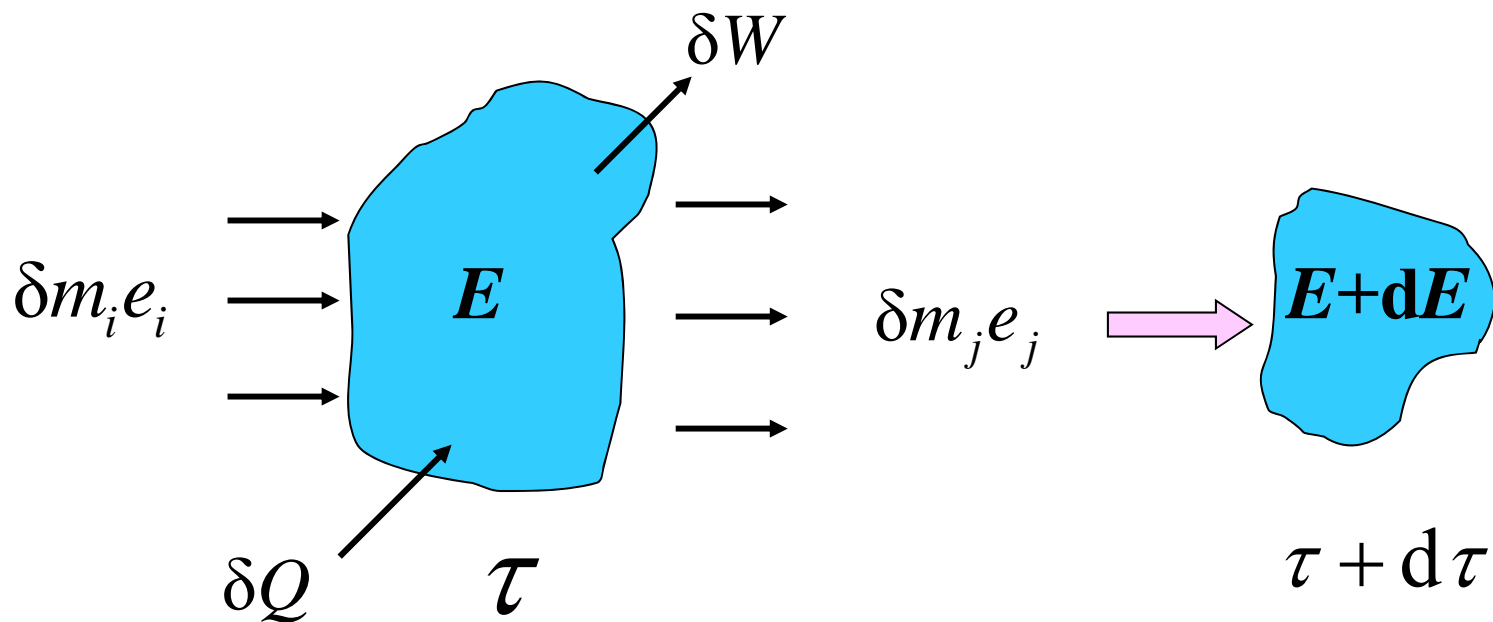
加入系统的能量总和—热力学系统输出的能量总和=
热力学系统总储存能的变化量



流入: $\delta Q + \sum \delta m_i e_i$

流出: $\delta W + \sum \delta m_j e_j$

内部贮能的增量: dE



$$\delta Q = dE + \left[\Sigma(e_j \delta m_j) - \Sigma(e_i \delta m_i) \right] + \delta W_{\text{tot}}$$

或

$$Q = \Delta E + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left[\Sigma(e_j \delta m_j) - \Sigma(e_i \delta m_i) \right] + W_{\text{tot}}$$

$$\Phi = \frac{dE}{d\tau} + \left[\Sigma(e_j q_{mj}) - \Sigma(e_i q_{mi}) \right] + P_{\text{tot}}$$

1.12 闭口系基本能量方程式

$$Q = \Delta E + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left[\Sigma(e_j \delta m_j) - \Sigma(e_i \delta m_i) \right] + W_{\text{tot}}$$

闭口系, $\delta m_i = 0$ $\delta m_j = 0$

忽略宏观动能 U_k 和位能 U_p , $\Delta E = \Delta U$

$$Q = \Delta U + W \quad \delta Q = dU + \delta W$$

$$q = \Delta u + w \quad \delta q = du + \delta w$$

第一定律第一解析式—— 热 \rightarrow 功的基本表达式

讨论:

$$\begin{array}{ll} Q = \Delta U + W & \delta Q = dU + \delta W \\ q = \Delta u + w & \delta q = du + \delta w \end{array}$$

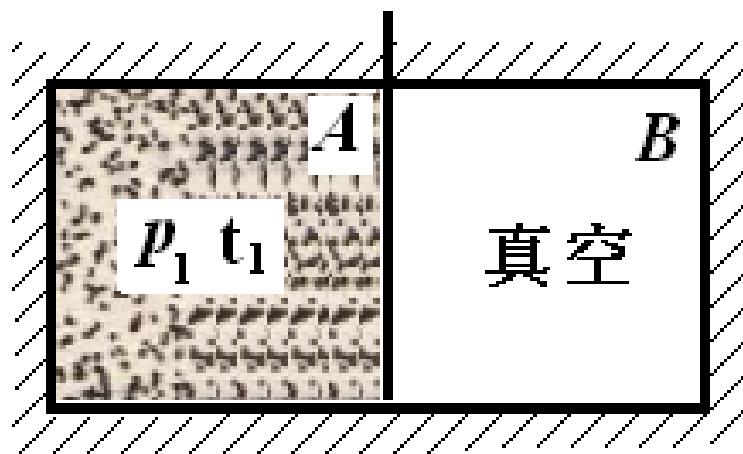
1) 对于可逆过程 $\delta Q = dU + p dV$

2) 对于循环 $\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta W \Rightarrow Q_{net} = W_{net}$

3) 对于定量工质吸热与升温关系, 还取决于 W 的
“+”、“-”、数值大小。

例 自由膨胀

如图，抽去隔板，求 ΔU 解：取气体为热力系
—闭口系？开口系？



$$Q = \Delta U + W$$

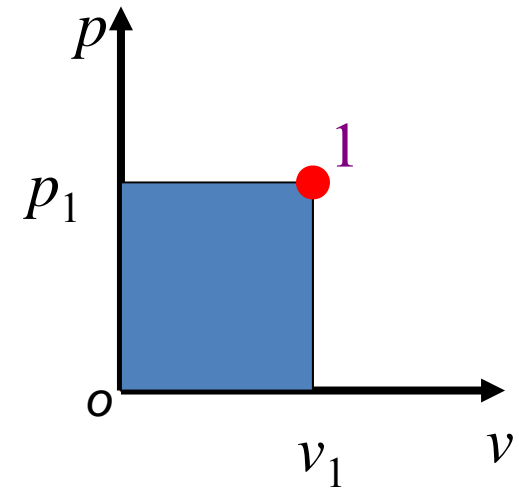
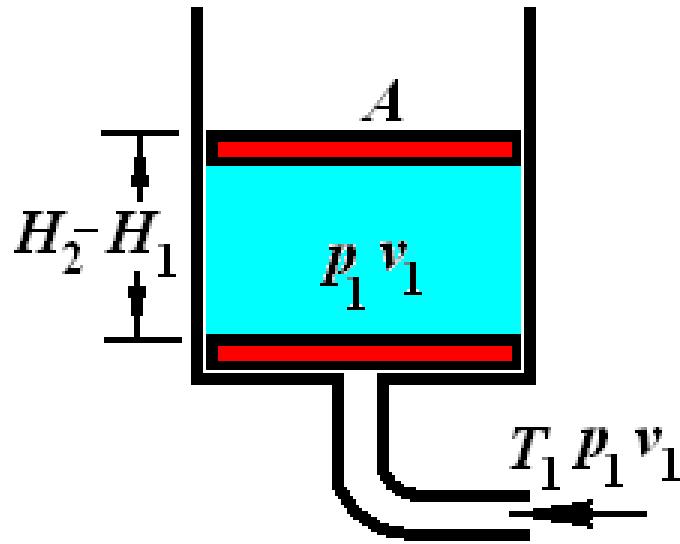
$$Q = 0 \quad W \neq 0$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{即 } U_1 = U_2$$

强调：功是通过边界传递的能量。

1.13 开口系基本能量方程式

推动功和流动功

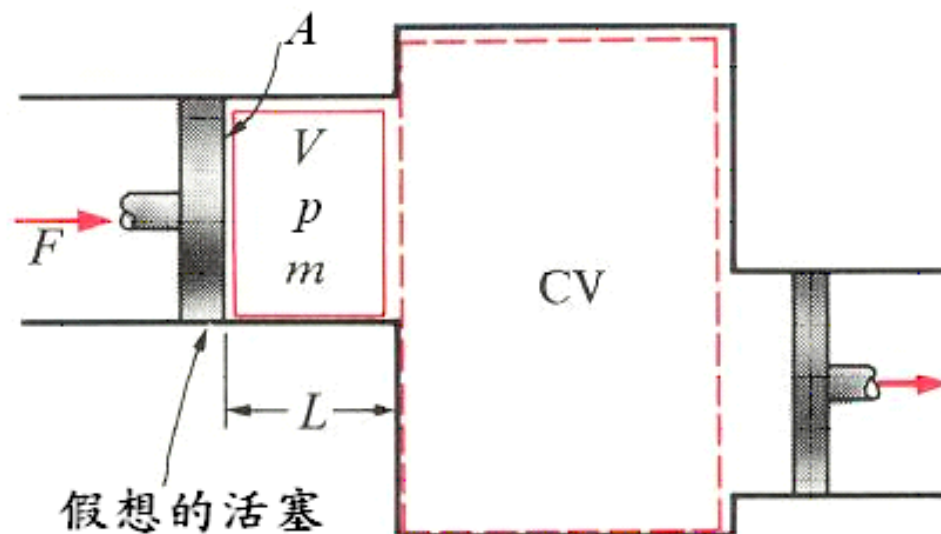


推动功：系统引进或排除工质传递的功量。

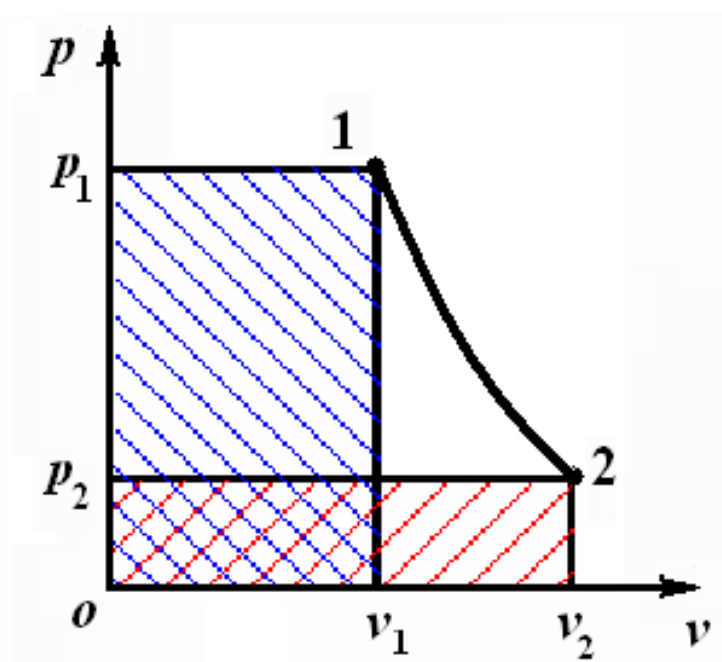
$$pA\Delta H = pv$$

流动功：系统维持流动
所花费的代价。

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 (= \Delta[pv])$$



推动功在 p - v 图上：

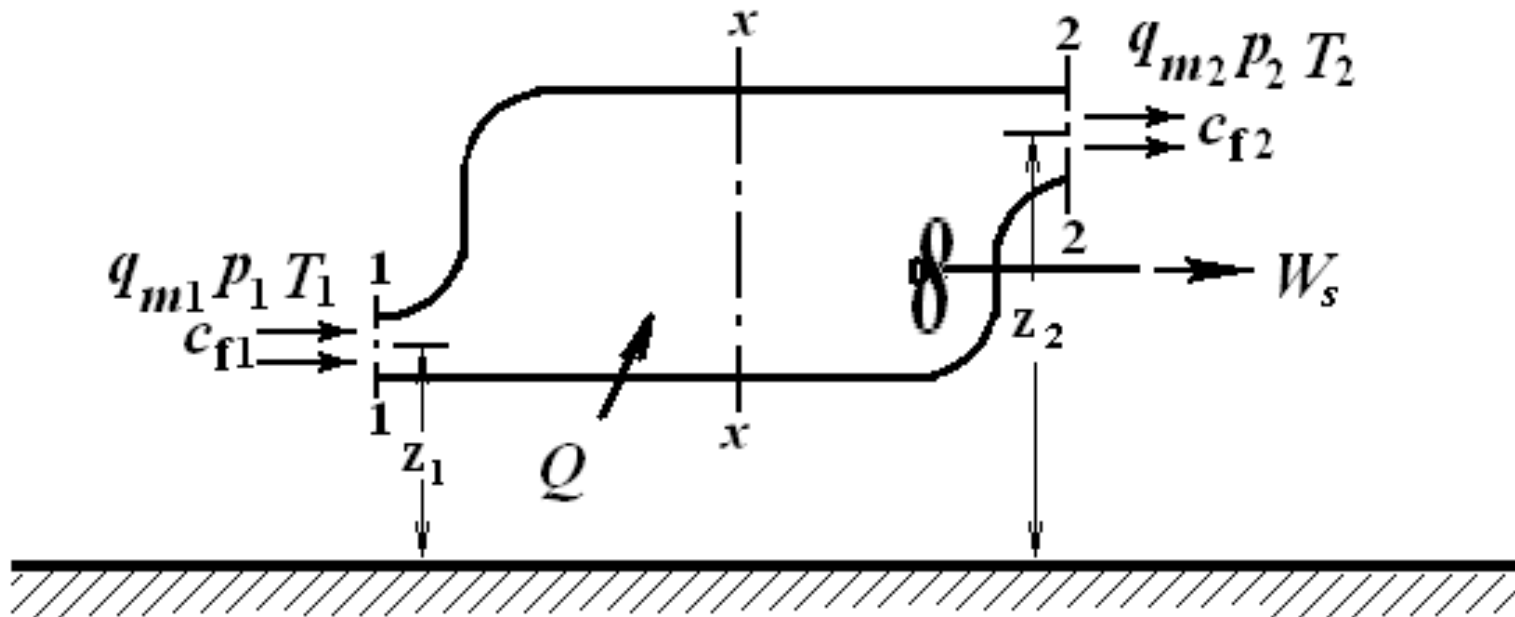


稳定流动能量方程(steady-flow energy equation)

稳定流动特征： 1) 各截面上参数不随时间变化。

$$2) \Delta E_{CV} = 0, \quad \Delta S_{CV} = 0, \quad \Delta m_{CV} = 0 \cdots$$

注意：区分各截面间参数可不同。



流入系统的能量： $Q + q_{m1} \left(u_1 + p_1 v_1 + \frac{c_{f1}^2}{2} + g z_1 \right)$

– 流出系统的能量： $W_s + q_{m2} \left(u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2} c_{f2}^2 + g z_2 \right)$

= 系统内部储能增量： ΔE_{CV}

考虑到稳流特征： $\Delta E_{CV}=0$ $q_{m1}=q_{m2}=q_m$ ；及 $h=u+pv$ 焓 (enthalpy)

$$Q = (H_2 - H_1) + q_m \left(\frac{c_{f2}^2}{2} - \frac{c_{f1}^2}{2} \right) + q_m g (z_2 - z_1) + W_s \quad (A)$$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g (z_2 - z_1) + w_s \quad (B)$$

$$Q = (H_2 - H_1) + q_m \left(\frac{c_{f2}^2}{2} - \frac{c_{f1}^2}{2} \right) + q_m g (z_2 - z_1) + W_s \quad (A)$$


$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g (z_2 - z_1) + w_s \quad (B)$$

讨论：


1) 改写式 (B) 为式 (C)

$$q - \Delta u = w_s + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \left\{ \frac{1}{2} (c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g (z_2 - z_1) \right\} \quad (C)$$


└ 输出轴功



热能转变
成功部分



流动功



机械能增量

2) 技术功(technical work)—

技术上可资利用的功 w_t

$$w_t = w_s + \frac{1}{2} \Delta c_f^2 + g \Delta z$$

由式 (C)

$$q - \Delta u = w_s + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \frac{1}{2} (c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g (z_2 - z_1)$$

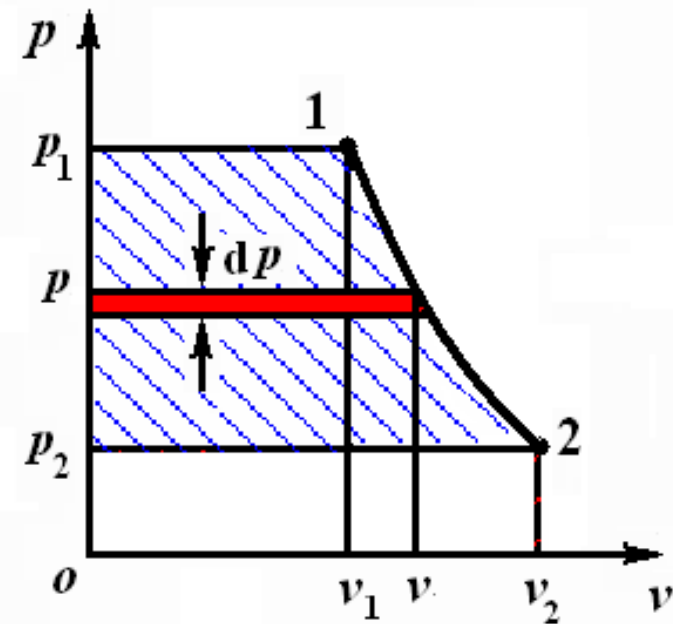
$$q - \Delta u = w_t + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (D)$$

$$w_t = w - p_2 v_2 + p_1 v_1$$

$$\delta w_t = \delta w - d(pv)$$

可逆过程

$$\delta w_t = p dv - d(pv) = -v dp$$



3) 第一定律第二解析式

$$w_t = w_s + \frac{1}{2} \Delta c_f^2 + g \Delta z$$

$$q = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_{f2}^2 - c_{f1}^2) + g (z_2 - z_1) + w_s \quad (B)$$

$$q = \Delta h + w_t$$

可逆

$$q = \Delta h - \int_1^2 v dp$$

$$\delta q = dh + \delta w_t$$

$$\delta q = dh - v dp$$

4) 两个解析式的关系

$$\delta q = dh - v dp = d(u + pv) - v dp$$

$$= du + p dv = du + \delta w_{\text{膨}}$$

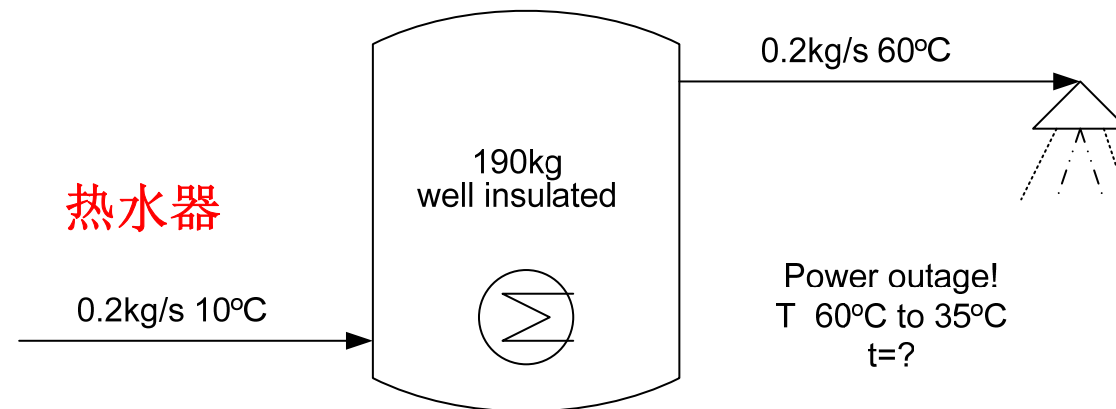
总之：

1) 通过膨胀，由热能 \longrightarrow 功， $w = q - \Delta u$

2) 第一定律两解析式可相互导出，但只有在开系中能量方程才用焓。

EX1.1

p8



Solution:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i m_i \left(H_{m,i} + gz_i + \frac{1}{2} u_i^2 \right) + \sum_i \frac{dQ_i}{dt} + \sum_i \frac{dW_{si}}{dt}$$

$dW/dt=0$; without power supply, $dQ/dt=0$; potential and kinetic energy are negligible:

$$M \frac{dU_m}{dt} = m_1 H_{m1} + m_2 H_{m2} + 0 + 0$$

For liquid water: $dH = dU = C dT$


$$m_1 = m = 0.2 \text{ kg/s}; \quad m_2 = -m$$

$$M \frac{dU_m}{dt} = m(H_{m1} - H_{m2}) + 0 + 0$$

进出口焓差

$$H_1 - H_2 = mC(T_1 - T_2)$$

$$M \frac{CdT}{dt} = mC(T_1 - T)$$


$$dt = -\frac{M}{m} \frac{dT}{(T - T_1)} \quad \int_0^t dt = -\frac{M}{m} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T - T_1} \quad t = -\frac{M}{m} \ln \left(\frac{T - T_1}{T_0 - T_1} \right)$$

$$M = 190 \text{ kg} \quad m = 0.2 \text{ kg/s} \quad T_0 = 60 + 273.15 = 333.15 \text{ K}$$

$$T_1 = 10 + 273.15 = 283.15 \text{ K} \quad T = 35 + 273.15 = 308.15 \text{ K}$$

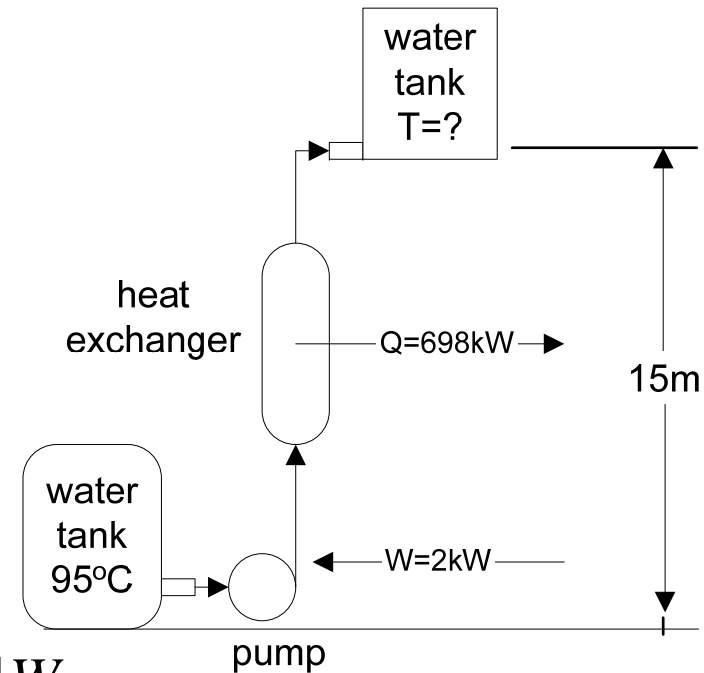
$$t = -\frac{190}{0.2} \ln \left(\frac{308.15 - 283.15}{333.15 - 283.15} \right) = 658.5 \text{ s} \approx 11 \text{ min}$$

Ex. $dW/dt = 2\text{kW}$, $T_1 = 95^\circ\text{C}$,
 $m = 3.5\text{kg/s}$, $dQ/dt = -698\text{kW}$,
 $z_1 = 0$, $z_2 = 15\text{m}$, $T_2 = ?$

Solution :

ΔE_k is negligible small.

$C_{pm} = 4.208\text{kJ}/(\text{kg.K}) (95^\circ\text{C})$



$$m_1 H_{m1} + m_2 (H_{m2} + gz_2) + \sum_i \frac{dQ_i}{dt} + \sum_i \frac{dW_{si}}{dt} = 0$$

$$m_1 = 3.5\text{kg/s}; \quad m_2 = -3.5\text{kg/s}$$

$$3.5 H_{m1} - 3.5 (H_{m2} + 9.81 \times 15 / 1000) - 698 + 2 = 0$$

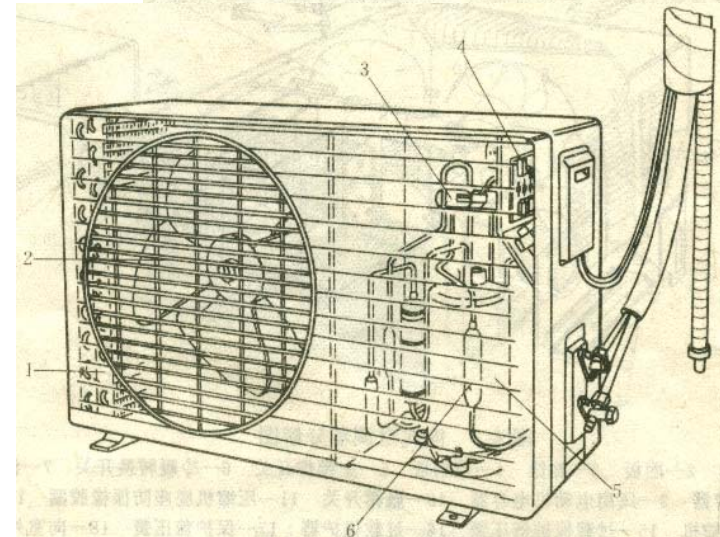
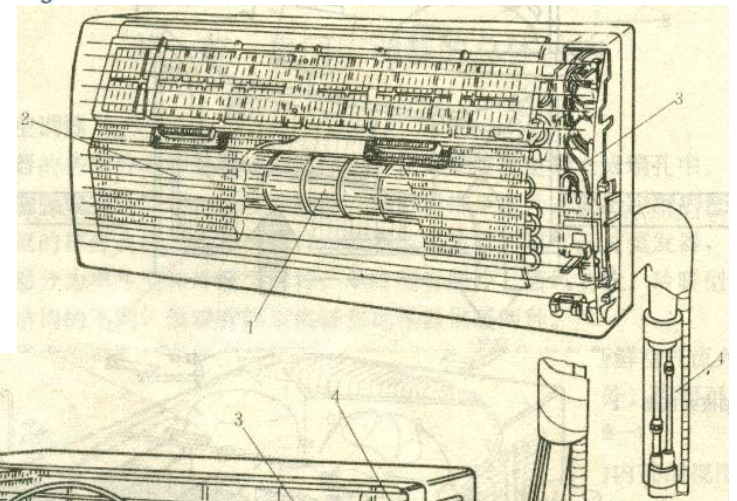
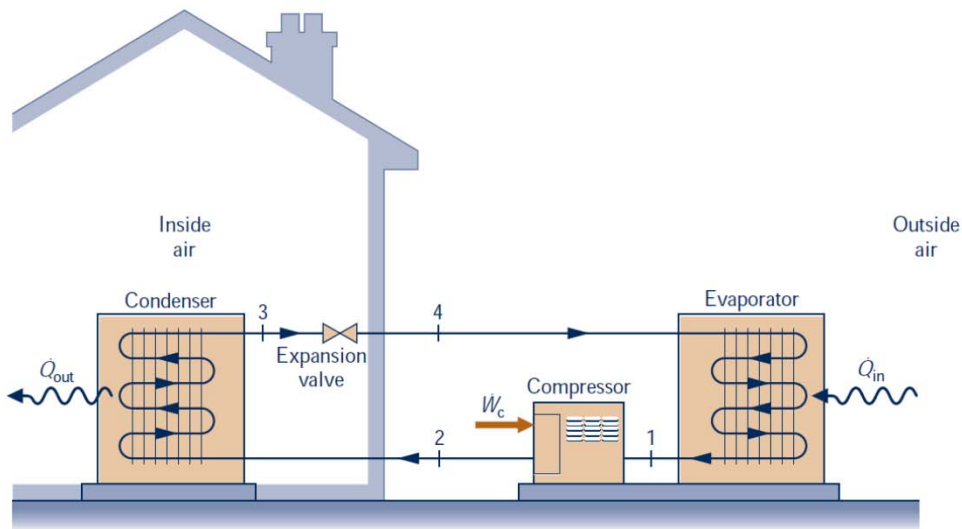
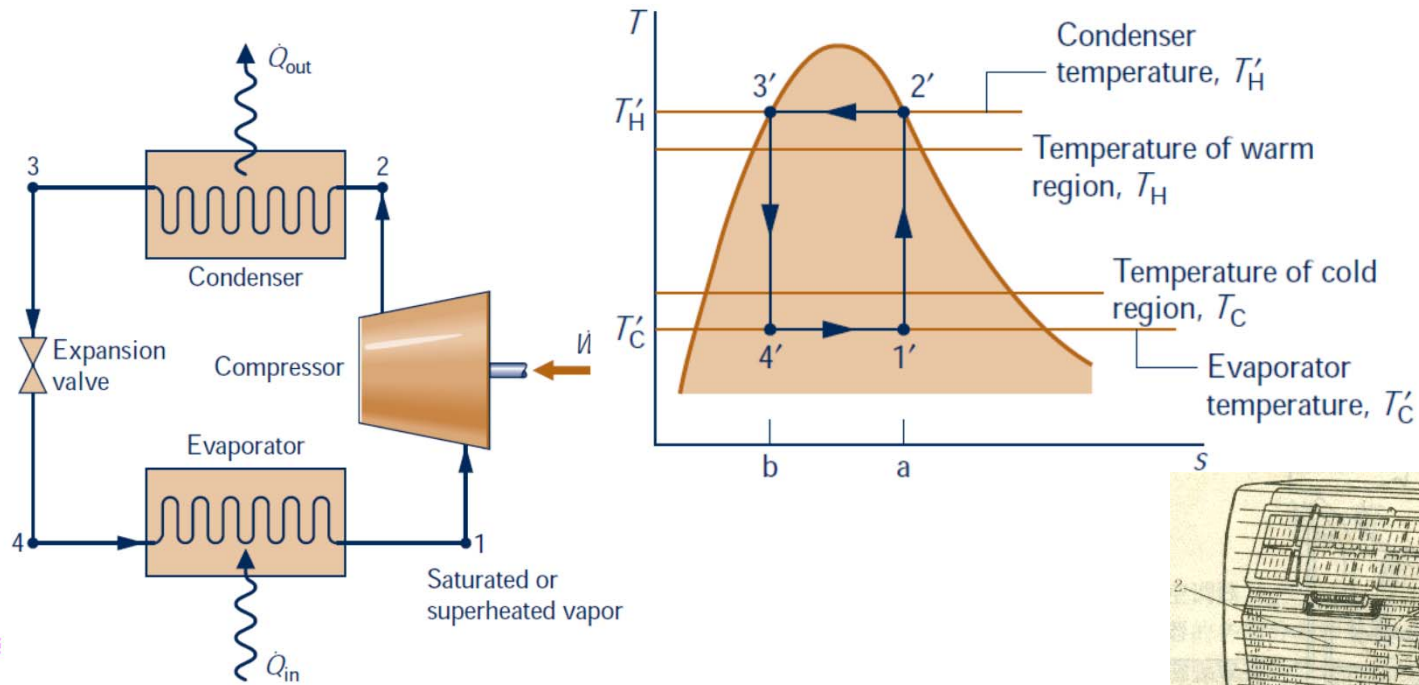
$$\Delta H_m = (-698 + 2) / 3.5 - 9.81 \times 15 / 1000 = -199.00\text{kJ/kg}$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) \quad T_2 = T_1 + \Delta H / C_p = 47.7^\circ\text{C}$$

Home Work

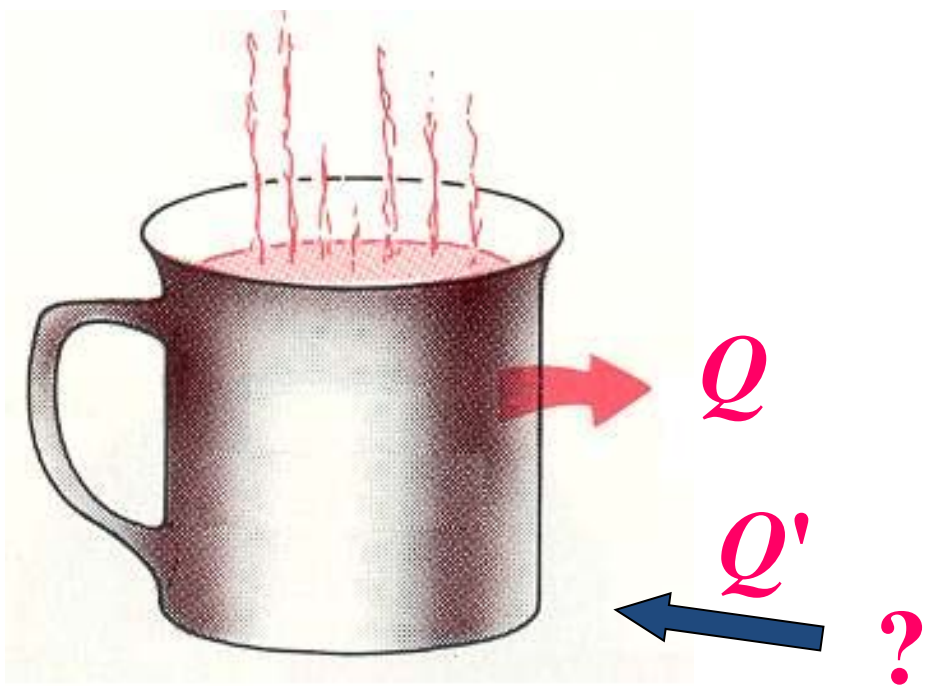
- 6-1, 6-3, 6-5



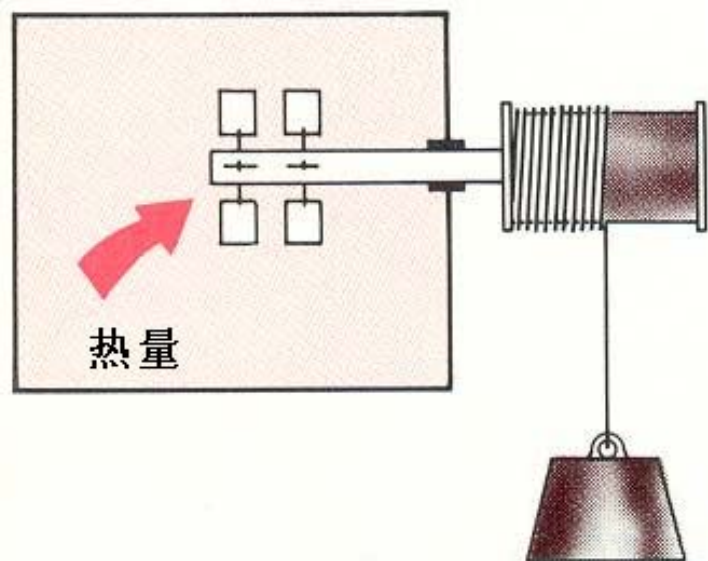


1.14 热力学第二定律

一、自发过程的方向性

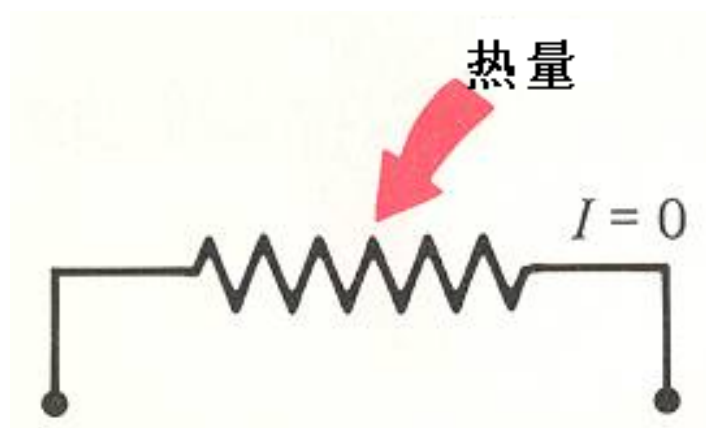


只要 Q' 不大于 Q ，并不违反第一定律



重物下落，水温升高；
水温下降，重物升高？

只要重物位能增加小于等于水降内能减少，不违反第一定律。



电流通过电阻，产生热量

对电阻加热，电阻内产生反向电流？

只要电能不大于加入热能，不违反第一定律。

- 归纳：
- 1) 自发过程有方向性；
 - 2) 自发过程的反方向过程并非不可进行，而是要有附加条件；
 - 3) 并非所有不违反第一定律的过程均可进行。

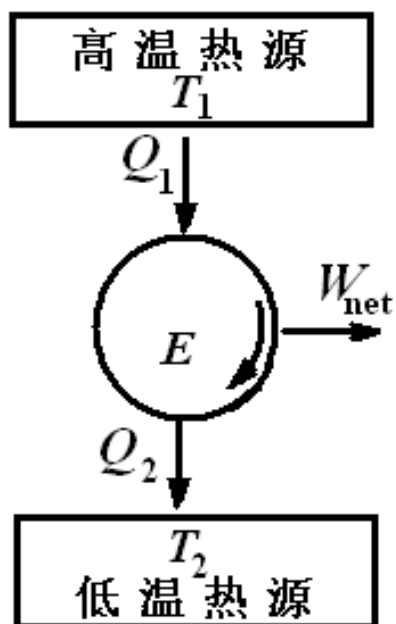
能量转换方向性的
实质是能质有差异

无限可转换能—机械能，电能

部分可转换能—热能 $T \neq T_0$

不可转换能—环境介质的热力学能

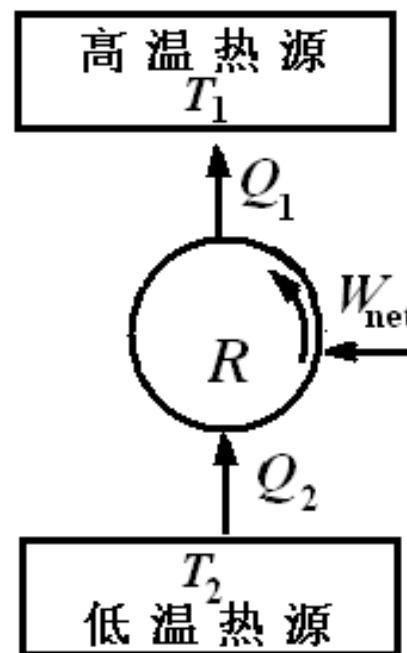
能质降低的过程可自发进行，反之需一定条件—补偿过程，其总效果是总体能质降低。



$$(q_1 - q_2) \rightarrow w_{\text{net}}$$

代价

$$T_1 \xrightarrow{q_2} T_2$$



$$q_2$$

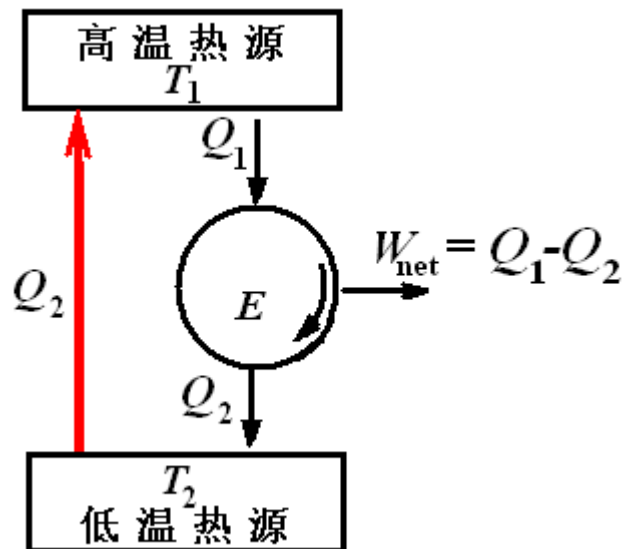
$$T_2 \longrightarrow T_1$$

代价

$$w_{\text{net}} \rightarrow q_1 - q_2$$

二、第二定律的两种典型表述

1. 克劳修斯叙述——热量不可能自发地不花代价地从低温物体传向高温物体。
2. 开尔文-普朗克叙述——不可能制造循环热机，只从一个热源吸热，将之全部转化为功，而不在外界留下任何影响。
3. 第二定律各种表述的等效性



T_1 失去 $Q_1 - Q_2$

T_2 无得失

热机净输出功 $W_{\text{net}} = Q_1 - Q_2$

1.15 卡诺循环与卡诺定理

一、卡诺循环及其热效率

1. 卡诺循环

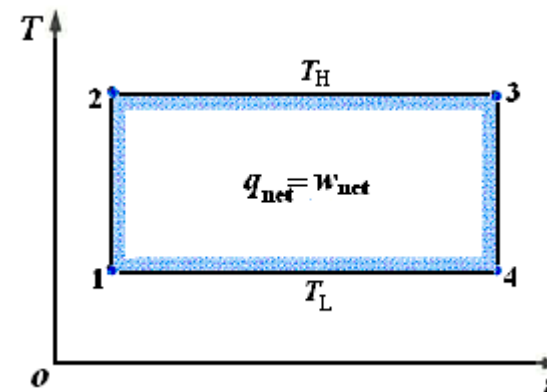
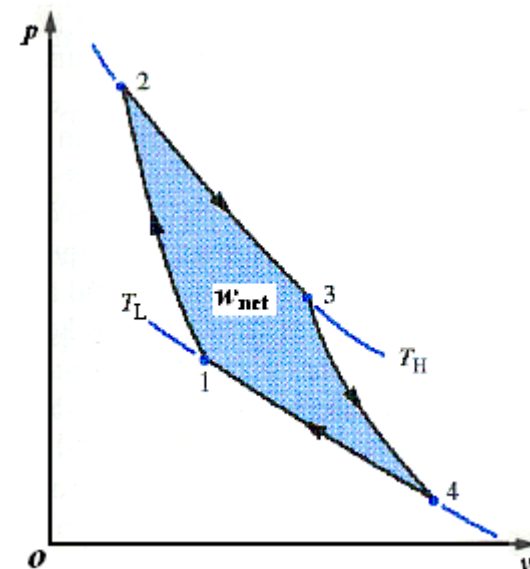
1 $\xrightarrow{\text{绝热压缩}}$ 2

2 $\xrightarrow{\text{等温吸热}}$ 3

3 $\xrightarrow{\text{绝热膨胀}}$ 4

4 $\xrightarrow{\text{等温放热}}$ 1

是**两个**热源的**可逆**循环



2. 卡诺循环热效率

$$\eta_t = \frac{w_{\text{net}}}{q_1}$$

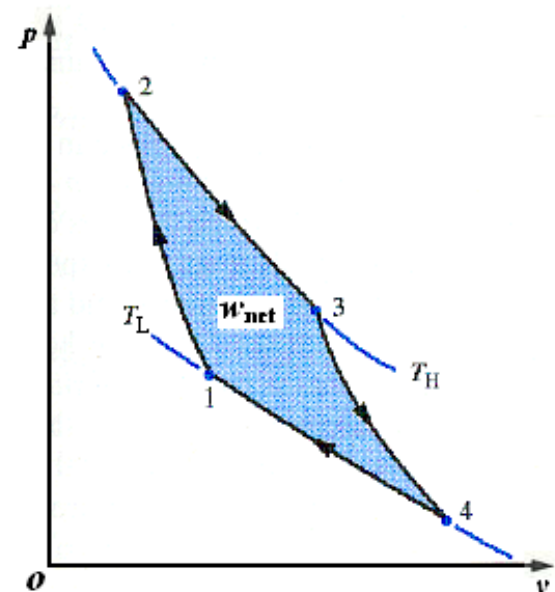
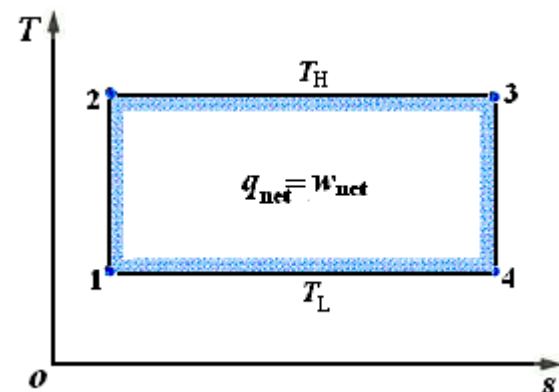
$$q_2 (= q_{\text{放}}) = q_{4-1} = T_L (s_1 - s_4)$$

$$q_1 (= q_{\text{吸}}) = q_{2-3} = T_H (s_3 - s_2)$$

$$q_{\text{net}} = q_1 - q_2$$

$$= (T_H - T_L) \Delta s_{23} = w_{\text{net}}$$

$$\eta_c = \frac{(T_H - T_L) \Delta s_{23}}{T_H \Delta s_{23}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



讨论:

1) $\eta_c = f(T_H, T_L)$ $T_H \uparrow, T_L \downarrow \Rightarrow \eta_c \uparrow$

2) $T_L \neq 0, T_H \neq \infty$ $\eta_c < 1$ $\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

即 $w_{\text{net}} < q_1$ 循环净功小于吸热量, 必有放热 q_2 。

3) 若 $T_L = T_H, \eta_c = 0 \Rightarrow$ 第二类永动机不可能制成。

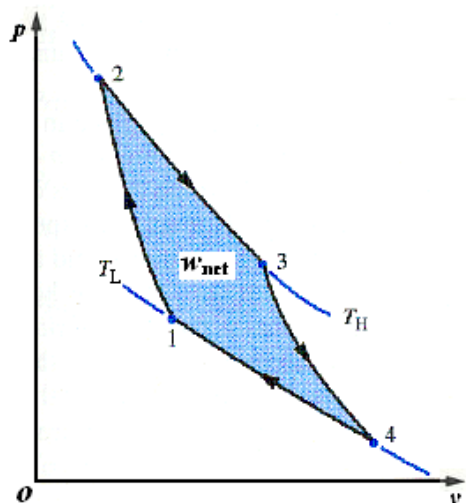
4) 实际循环不可能实现卡诺循环, 原因:

a) 一切过程不可逆;

b) 气体实施等温吸热, 等温放热困难;

c) 气体卡诺循环 w_{net} 太小, 若考虑摩擦, 输出净功极微。

5) 卡诺循环指明了一切热机提高热效率的方向。



四、卡诺定理

定理1：在相同温度的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆循环，其热效率都相等，与可逆循环的种类无关，与采用哪种工质也无关。

定理2：在同为温度 T_1 的热源和同为温度 T_2 的冷源间工作的一切不可逆循环，其热效率必小于可逆循环热效率。

理论意义：

- 1) 提高热机效率的途径：可逆、提高 T_1 ，降低 T_2 ;
- 2) 提高热机效率的极限。

1.16 熵和热力学第二定律的数学表达式

一、熵是状态参数

熵参数的导出

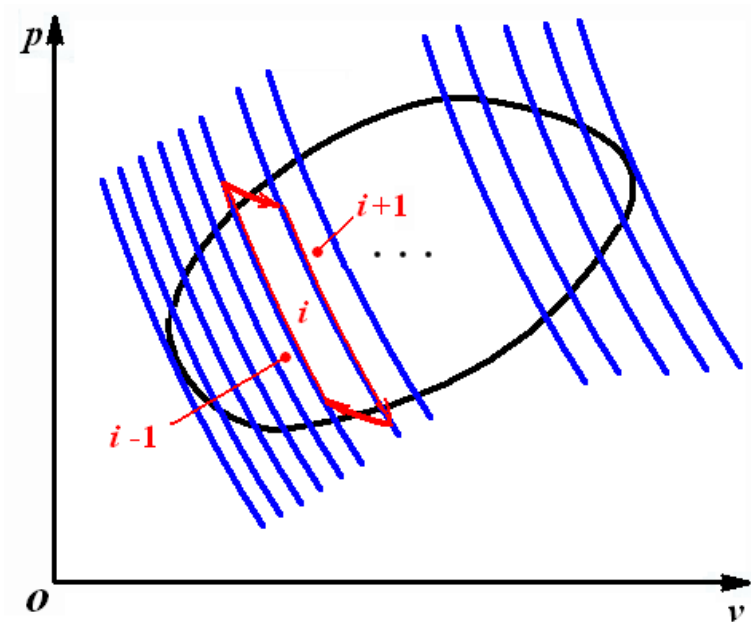
$$\eta_{t,i} = 1 - \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}} = 1 - \frac{\delta q_{2i}}{\delta q_{1i}}$$

$$\frac{\delta q_{2i}}{T_{L,i}} = \frac{\delta q_{1i}}{T_{H,i}}$$

$$\frac{\delta q_{1i}}{T_{H,i}} - \frac{\delta q_{2i}}{T_{L,i}} = 0$$

$$\Rightarrow \sum \frac{\delta q_i}{T_{r,i}} = 0$$

$$\Rightarrow \sum \frac{q}{T_r} = 0$$



令分割循环的可逆绝热线→无穷大，且任意两线间距离→0
则

$$\oint \frac{\delta q}{T_r} = 0 \quad \rightarrow \quad \oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

令 $ds = \left. \frac{\delta q}{T} \right|_R \longrightarrow s \text{ 是状态参数}$

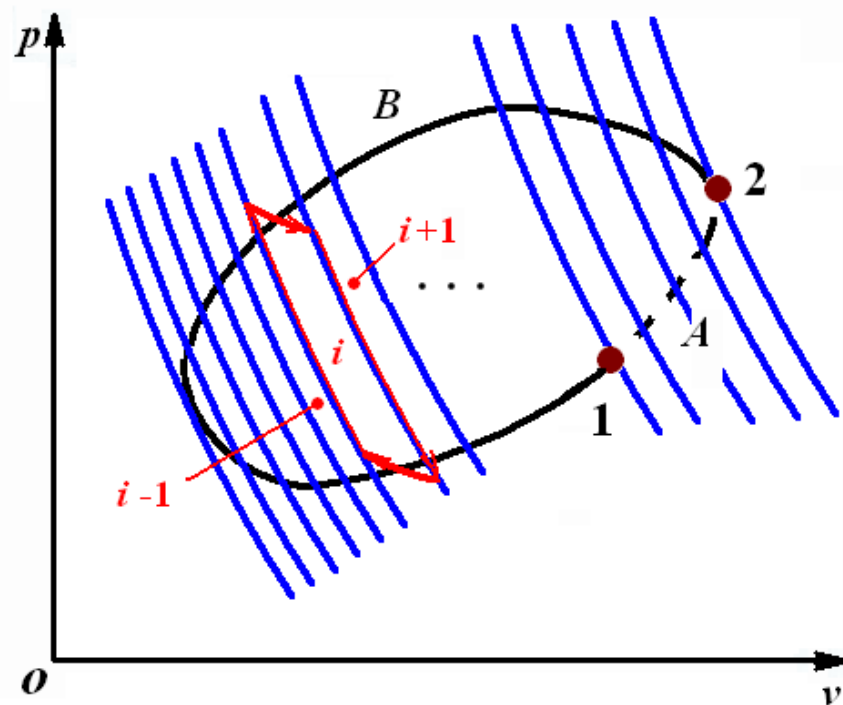
讨论：

- 1) 因证明中仅利用卡诺循环，故与工质性质无关；
- 2) 因 s 是状态参数，故 $\Delta s_{12} = s_2 - s_1$ 与过程无关；
- 3) 克劳修斯积分等式， $\oint \frac{\delta q}{T_r} = 0$ (T_r —热源温度)

二、克劳修斯积分不等式

用一组等熵线分割循环

可逆小循环
不可逆小循环



可逆小循环部分: $\sum \frac{q}{T_r} = 0$

不可逆小循环部分:

$$1 - \frac{q_{2,i}}{q_{1,i}} < 1 - \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}}$$

$$\frac{q_{2,i}}{q_{1,i}} > \frac{T_{L,i}}{T_{H,i}} \Rightarrow \frac{q_{1,i}}{T_{H,i}} - \frac{q_{2,i}}{T_{L,i}} < 0$$

$$\Rightarrow \sum \frac{q}{T_r} < 0$$

可逆部分+不可逆部分

$$\Sigma \frac{q}{T_r} < 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_r} < 0 \quad \text{克劳修斯不等式}$$

结合克氏等式，有

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T_r} \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{可逆 “=”} \\ \text{不可逆 “<”} \end{array} \right.$$

注意： 1) T_r 是热源温度；
2) 工质循环，故 q 的符号以工质考虑。

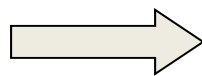
三、热力学第二定律的数学表达式

$$\oint \frac{\delta q}{T_r} < 0 \Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} + \int_{2B1} \frac{\delta q}{T_r} < 0$$

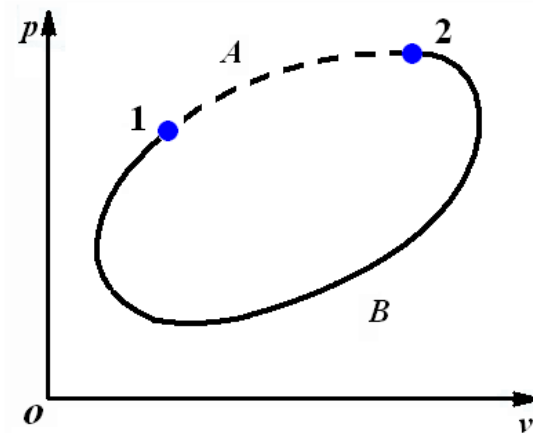
$$\Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < -\int_{2B1} \frac{\delta q}{T_r} \Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < \int_{1B2} \frac{\delta q}{T_r}$$

$$\Rightarrow \int_{1A2} \frac{\delta q}{T_r} < \int_{1B2} \frac{\delta q}{T} \Big|_R = s_2 - s_1$$

$$\Delta s_{12} = \int_1^2 ds > \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r}$$



$$ds > \frac{\delta q}{T_r}$$



所以

$$\left\{ \begin{array}{l} s_2 - s_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \\ ds \geq \frac{\delta q}{T_r} \\ \oint \frac{\delta q}{T_r} \leq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{可逆 “=”} \\ \text{不可逆，不等号} \end{array}$$

第二定律数学表达式

- 讨论：
- 1) 违反上述任一表达式就可导出违反第二定律；
 - 2) 热力学第二定律数学表达式给出了热过程的方向判据。

Considering both the reversible and irreversible process:

$$s_2 - s_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r}$$

Clausius inequality
克劳修斯不等式



For a small change: $dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$ or $dS \geq \frac{dQ}{T}$

For adiabatic process, $dQ=0$, then:

$dS \geq 0$ or $\Delta S \geq 0$ The Principle of entropy increasing
熵增原理

For a isolated system :

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} \geq 0$$

Ex. A 40 kg steel casting, $C_p=0.5\text{kJ/kg.K}$, 450°C
Quenched into 150kg oil, $C_p=2.5\text{kJ/kg.K}$, 25°C .
No heat losses. $\Delta S_{\text{steel}}=?$ $\Delta S_{\text{oil}}=?$ $\Delta S_t=?$

Solution : heat balance:

$$40 \times 0.5(450 - t) = 150 \times 2.5(t - 25)$$

$$t = 46.52^\circ\text{C}$$

Then

$$\Delta S_{\text{steel}} = M_{\text{steel}} \int \frac{C_{p,\text{steel}} dT}{T} = 40 \times 0.5 \ln \frac{46.52 + 273.15}{450 + 273.15} = -16.33 \text{ kJ} / \text{K}$$

$$\Delta S_{\text{oil}} = M_{\text{oil}} \int \frac{C_{p,\text{oil}} dT}{T} = 150 \times 2.5 \ln \frac{46.52 + 273.15}{25 + 273.15} = 26.13 \text{ kJ} / \text{K}$$

$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{steel}} + \Delta S_{\text{oil}} = -16.33 + 26.13 = 9.80 \text{ kJ} / \text{K} \quad \text{Irreversible!}$$

Home Work

- 6-23, 6-25, 6-27