第四章
热力学第二定律

Second Law of Thermodynamics

本章需掌握内容

基本概念：

① 热二律的表述与实质

② 熵的理解（熵流、熵产、熵变）

知识运用：

① 熵变计算

② 做功能力损失计算

③ 卡诺定理运用

④ 孤立系熵增原理运用

本章作业

4-1

4-3

4-7

4-10

4-13

4-18

§4-1 热力学第二定律的表述与实质

§4-2 卡诺循环与卡诺定理

§4-3 熵

§4-4 关于熵的讨论

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

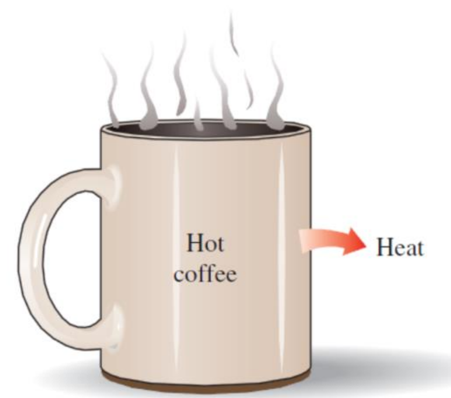
所有满足能量守恒与转换定律的过程是否都能**自发**进行?

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
- 混合过程
- 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

摩擦生热

功量 → **热量**

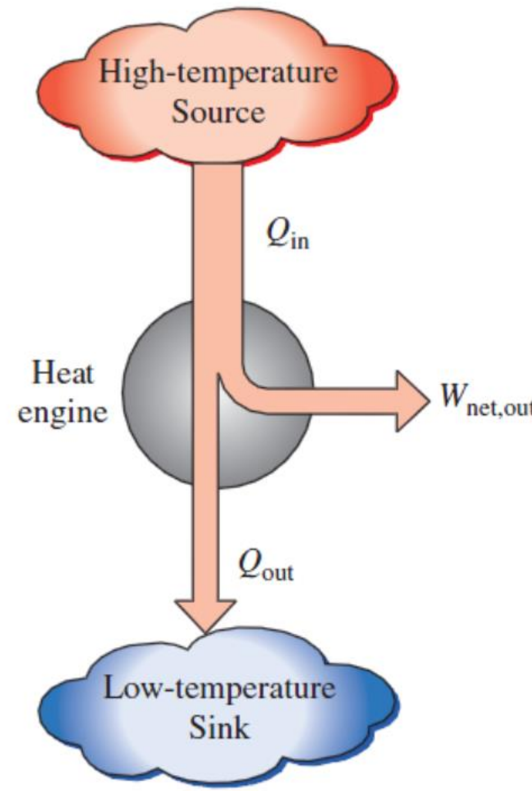
100%

发电厂

功量 ← **热量**

40%

放热



自发过程具有方向性、条件、限度

热力学第二定律的实质

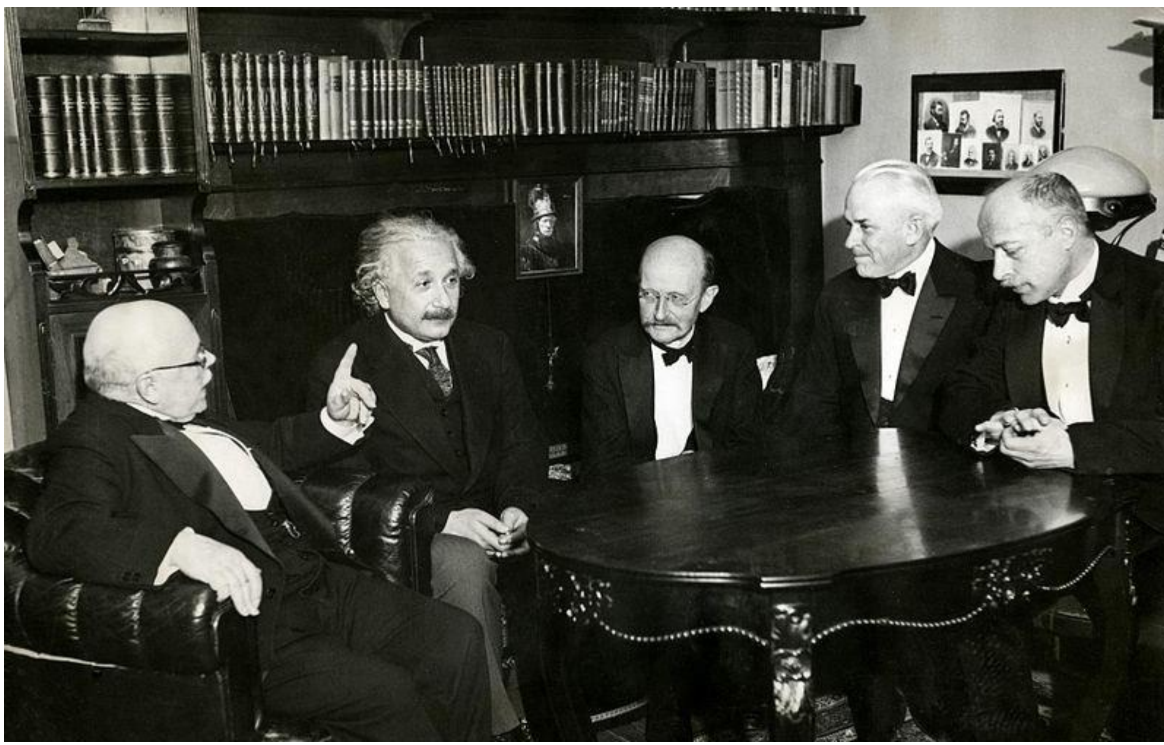
自然界过程的方向性表现在不同的方面

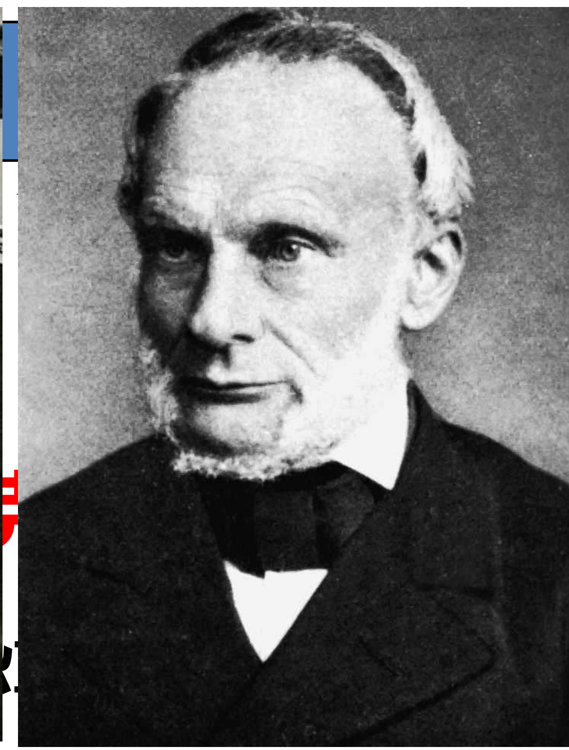
能不能找出共同的规律性?
能不能找到一个判据?

热力学第二定律

§4-1 热二律的表述与实质

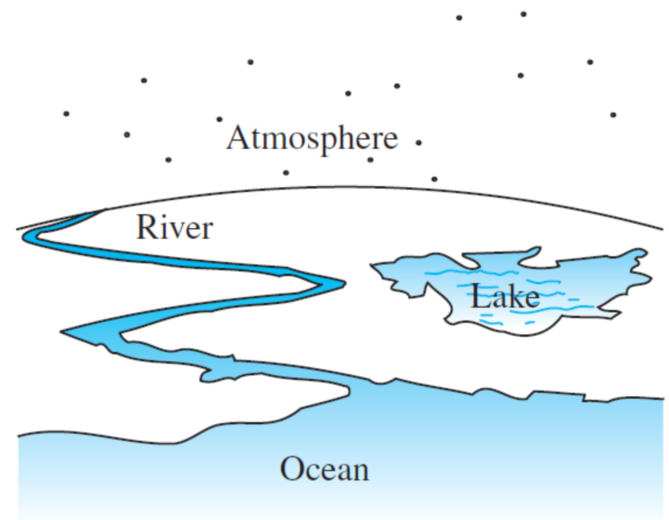
热二律的表述有 60-70 种





开尔文－普朗克表述

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。



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**。

热功转换的特性：通过动力循环使热转化为功，至少要两个热源。

热二律与第二类永动机

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

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<u>不引起其它变化</u>。

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.

热量传递的特性：温差传热不可逆。

克劳修斯表述

不可能将热从低温物体传至高温物体而<u>不引起其它变化</u>。

制冷空调　　**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

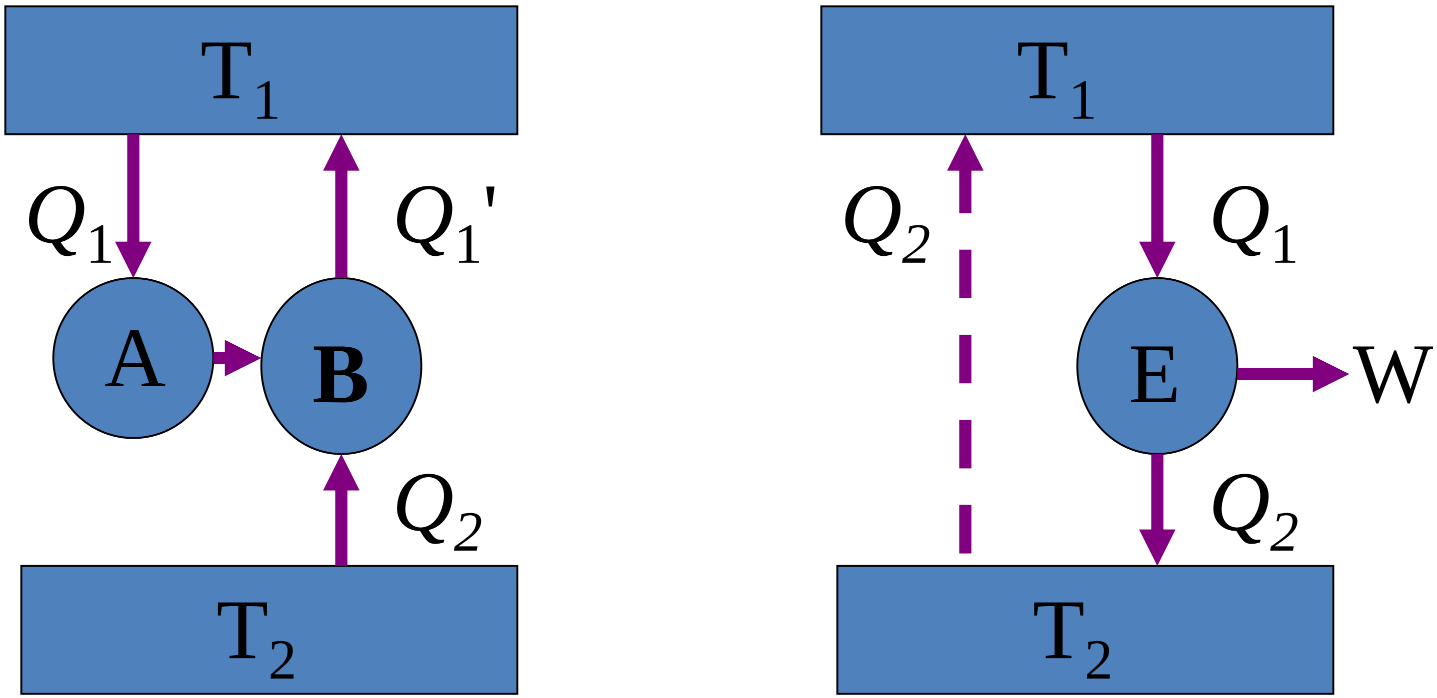
开尔文－普朗克表述

克劳修斯表述

完全等效

违反一种表述,必违反另一种表述

两种表述一致性的证明示意



(a) (b)

思路：违反开氏说法必违反克氏说法；反之亦然。

假定：$T_1>T_2$

(a)设可违反Kelvin说法，热机A从单一热源取热，可全 部转化为功，有：

$$W_A=Q_1$$

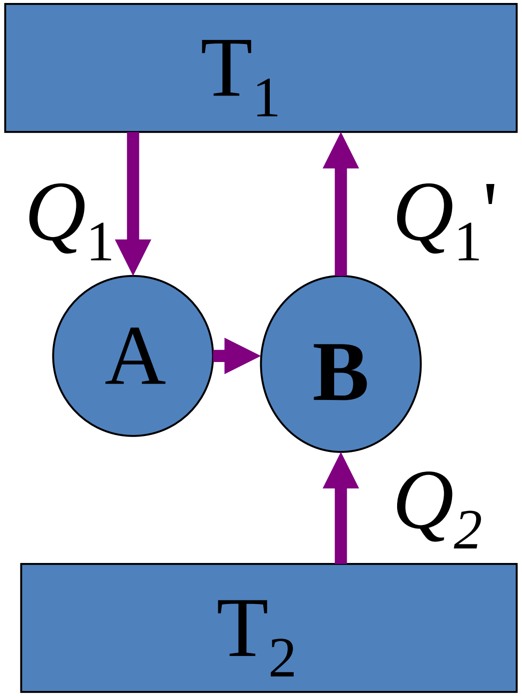
令A拖动制冷机B，则

$$Q'_1=W_A+Q_2=Q_1+Q_2$$

即 $$Q_2=Q'_1-Q_1$$

相当于热量Q_2自发地由低温热源（ T_2 ）传到高温热源（ T_1 ），这违法Clausius说法；

(b)同理可证，违反Clausius说法必违反Kelvin说法。



热力学第二定律的实质

- 2nd Law 揭示了能量传递与转换过程的**方向、条件、限度**
- 在耗散结构中，能量转换是不可逆过程，只能朝着能量降阶（贬质）的方向进行；
- 势差的存在是能量自发传递的根本原因及必要条件，过程朝着消除势差的方向进行，势差消除过程终止。

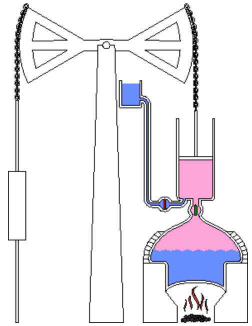
热效率

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?

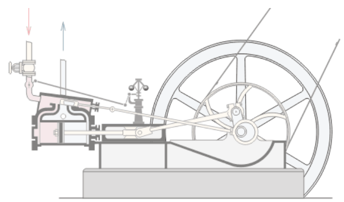
1712年



世界首台蒸汽机—纽可门机

热效率约为0.5%

1769年



瓦特改良冷凝装置

热效率约为3%

……

2020年

潍柴发布全球首款突破**50%热效率**的柴油机

GE 9HA燃气-蒸汽机联合循环**热效率62%**

热机的热效率的极限是多少?

§4-2 卡诺循环与卡诺定理

既然 η_t =100%不可能

热机能达到的最高效率有多少?

法国工程师卡诺 (S. Carnot)，1824年提出

卡诺循环

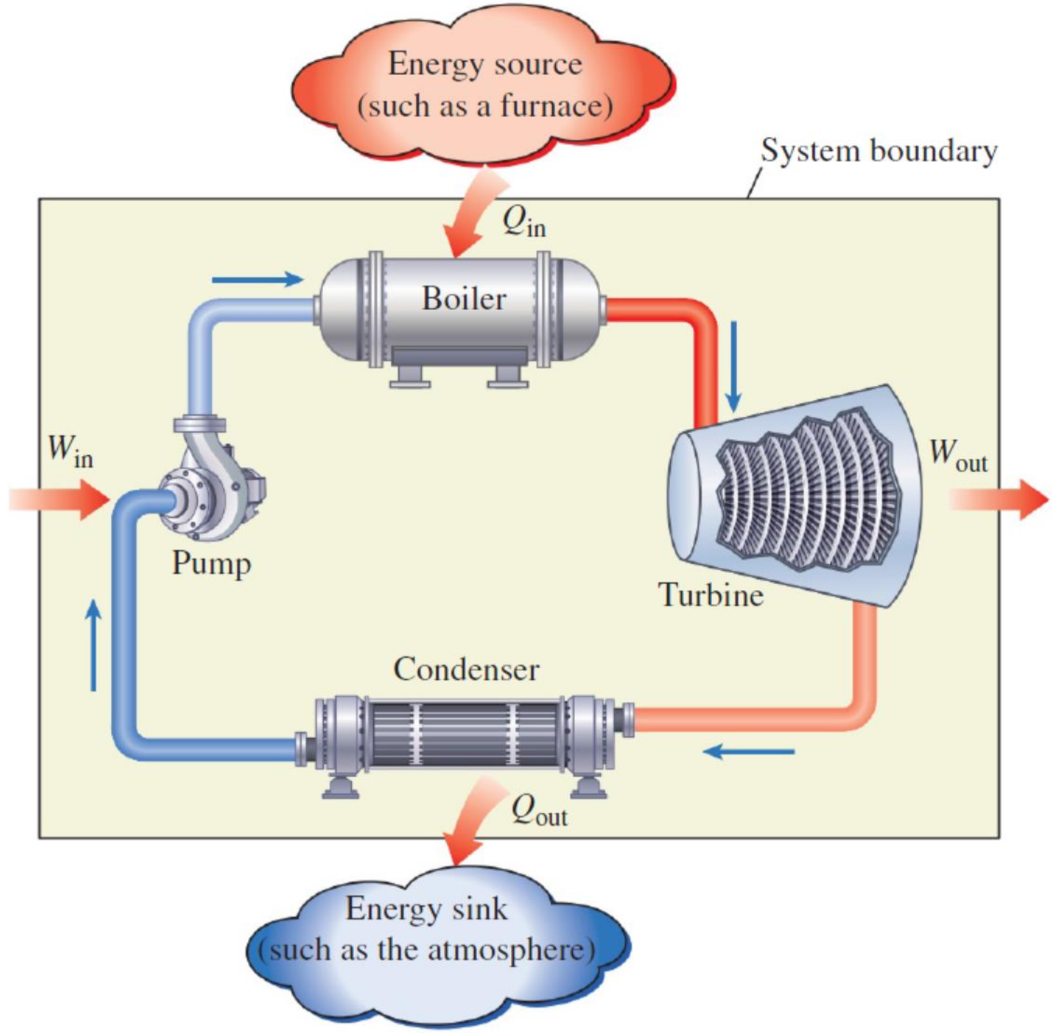
效率最高

Sadi Carnot (1796-1832)

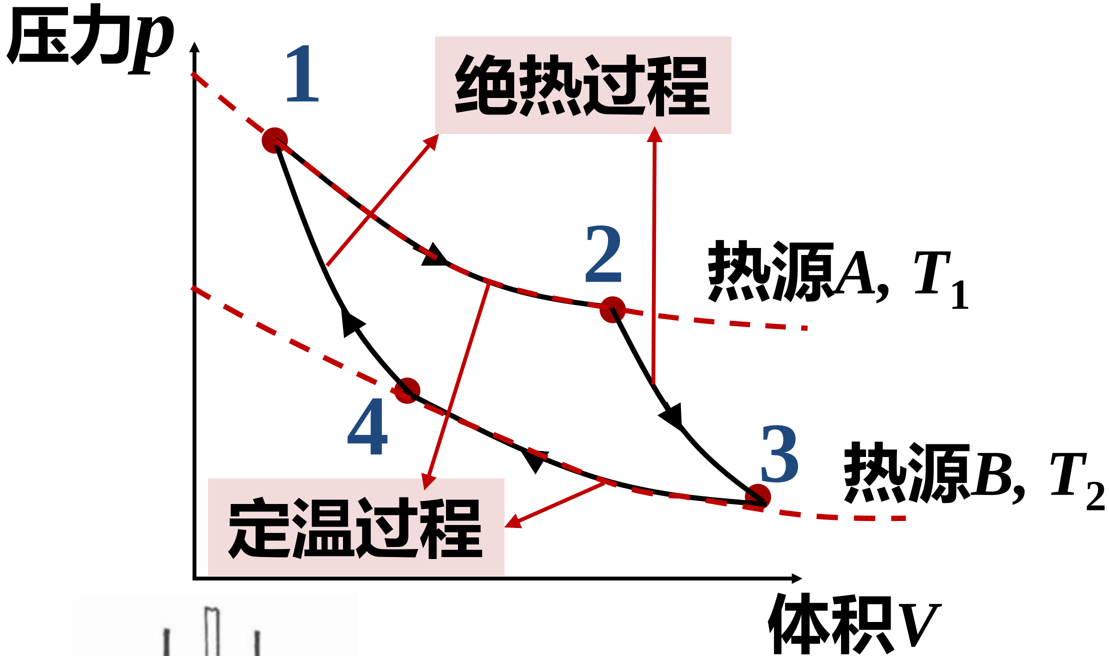
热二律奠基人

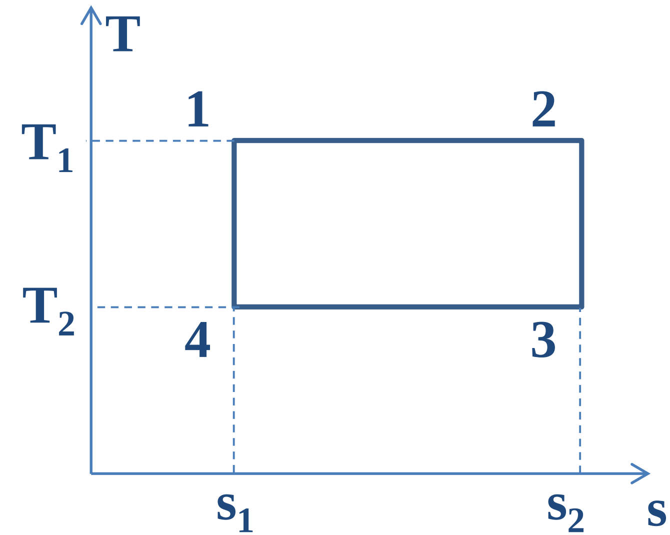
热力循环

- 要使热能**连续不断**地转变为机械能，必须使膨胀后的工质经历某些过程再恢复**到原来的状态**，使其重新具有作功的能力。
- 工质经过一系列的状态变化，重新恢复到原来状态的全部过程称为**热力循环**。



卡诺循环——理想可逆热机循环





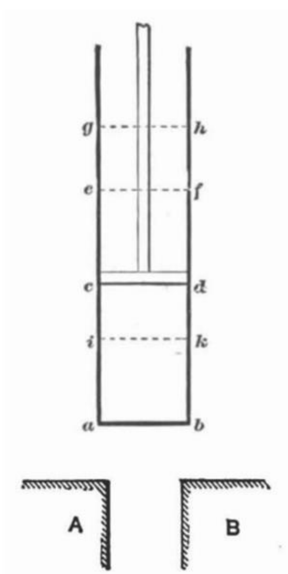


Fig. 1

1-2 **定温吸热**过程

2-3 **绝热膨胀**过程

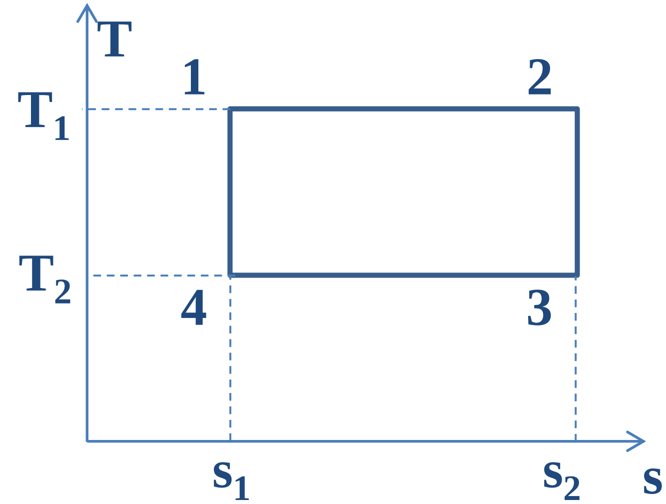
3-4 **定温放热**过程

4-1 **绝热压缩**过程

无温差传热

卡诺循环

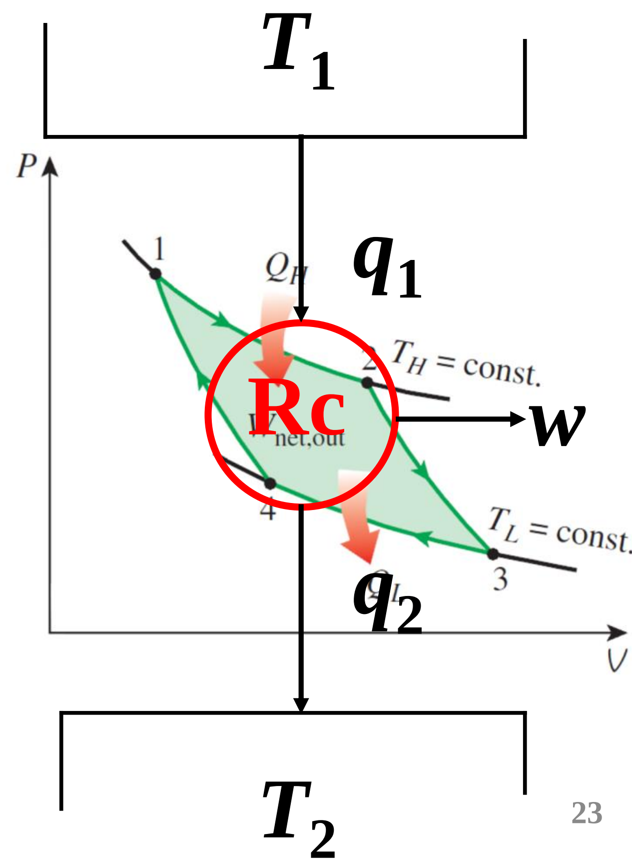
卡诺循环热机效率



$$\eta_{t} = \frac{w}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

卡诺循环热机效率

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



卡诺循环热机效率的说明

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

- ✓ $\eta_{t,c}$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
- ✓ $T_1 \neq \infty$ K, $T_2 \neq 0$ 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

卡诺定理——热二律的推论

定理一： 在相同的高温热源和低温热源间工作的一切可逆热机具有相同的热效率，与工质的性质无关。

教材上有证明

定理二： 在相同的高温热源和低温热源间工作的一切任何不可逆热机的热效率，都小于可逆机的热效率。

开尔文的证明—反证法

要证明 $\eta_{\mathrm{tIR}} < \eta_{\mathrm{tR}}$

如果 $\eta_{\mathrm{tIR}} > \eta_{\mathrm{tR}}$

$\eta_{\mathrm{tIR}} = \eta_{\mathrm{tR}}$

假定 $Q_1 = Q_1'$ $\quad W_{\mathrm{IR}} = W_{\mathrm{R}}$

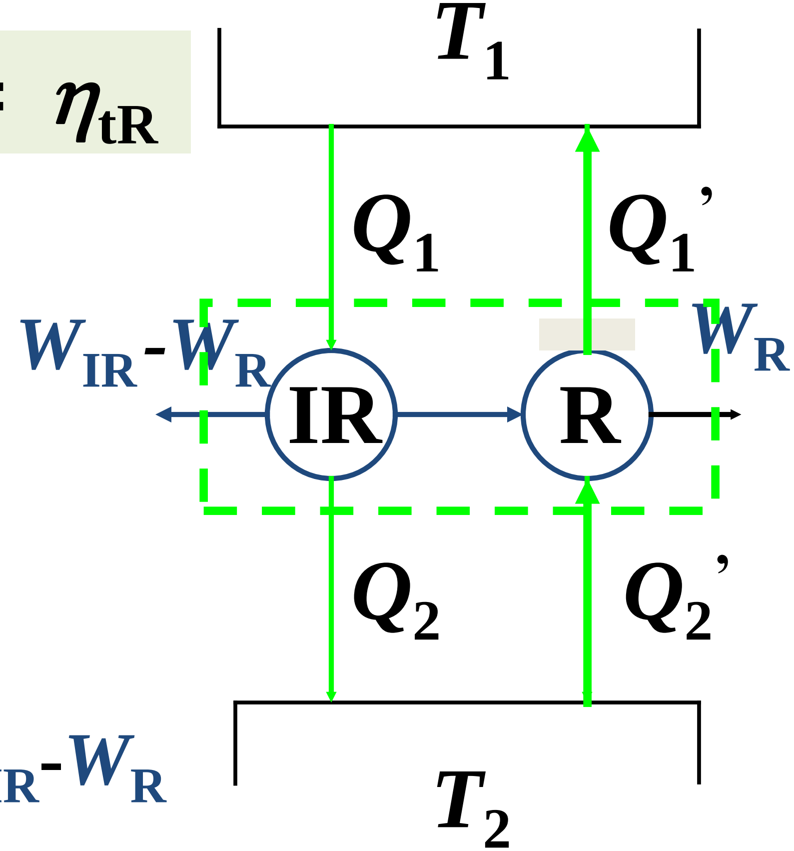
$W_{\mathrm{IR}} = Q_1 - Q_2 \quad W_{\mathrm{R}} = Q_1' - Q_2'$

$W_{\mathrm{IR}} - W_{\mathrm{R}} = Q_2' - Q_2 \geq 0$

T_1无变化

从T_2吸热$Q_2'-Q_2$

对外作功$W_{\mathrm{IR}}-W_{\mathrm{R}}$



把R逆转

违反开表述，单热源热机

开尔文的证明—反证法

要证明 $\eta_{tIR} < \eta_{tR}$

如果 $\eta_{tIR} > \eta_{tR}$

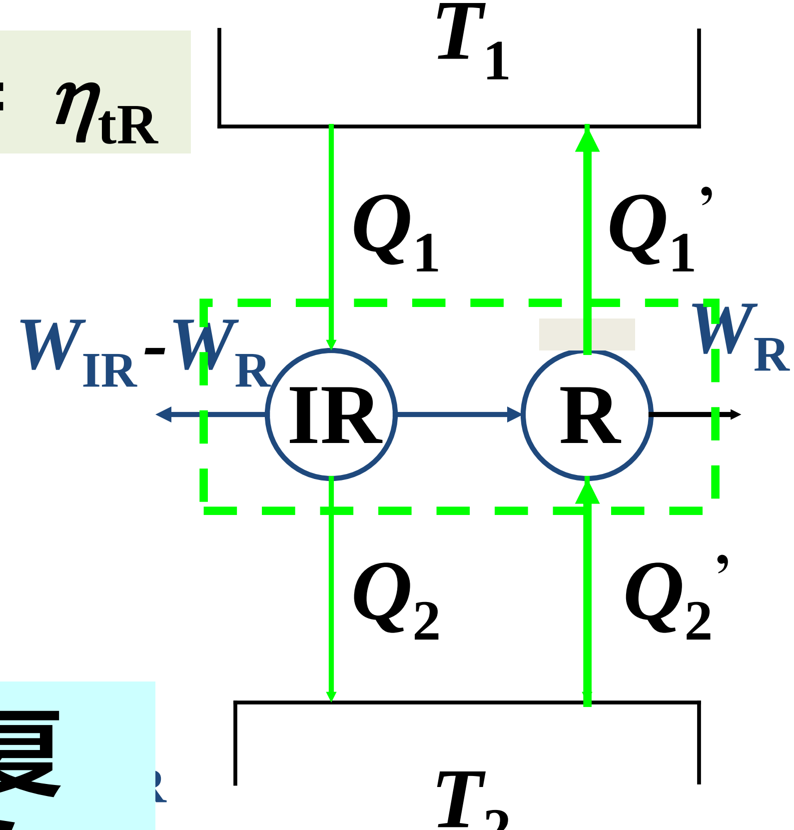
$\eta_{tIR} = \eta_{tR}$

假定$Q_1 = Q_1'$ $W_{IR} = W_R$

$W_{IR} = Q_1 - Q_2$ $W_R = Q_1' - Q_2'$

$W_{IR} - W_R = Q_2' - Q_2 \geq 0$

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。

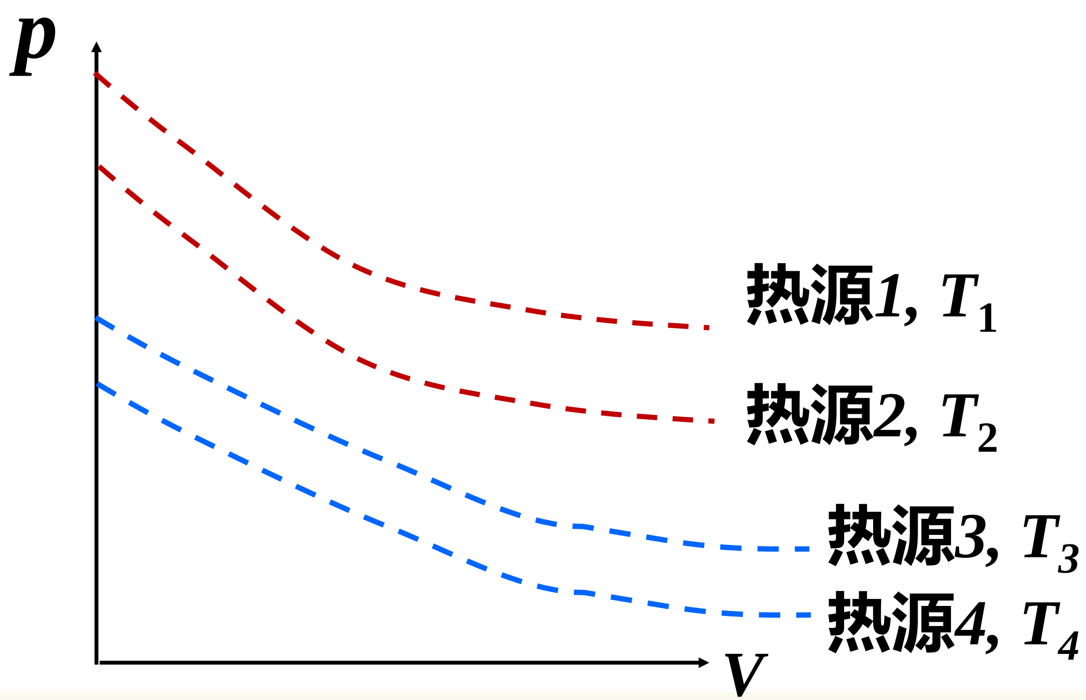


把R逆转

主观题 10分

设置

给定2个高温（用于吸热）2个低温热源（用于放热），试构造可逆热机，并计算热效率



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

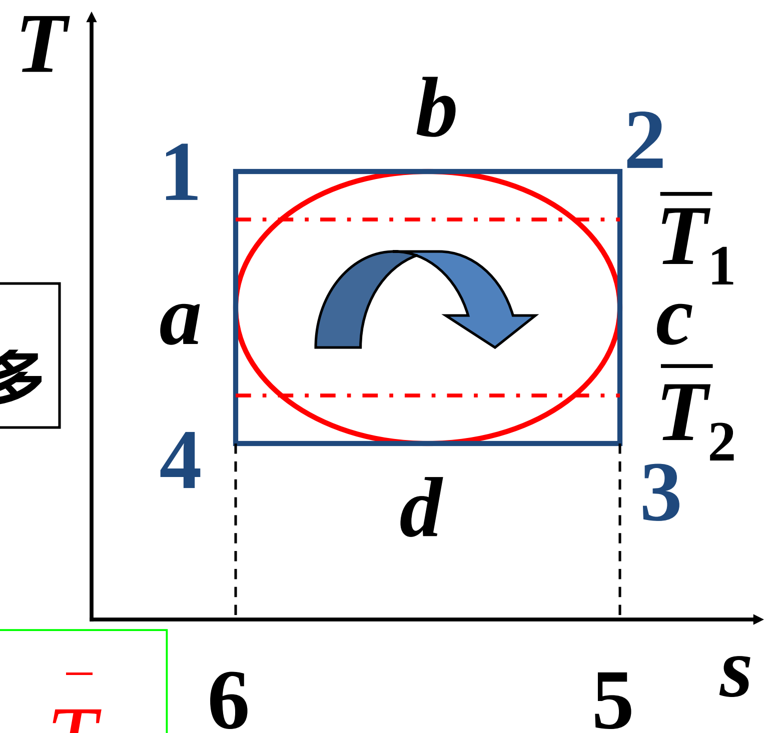
多热源（变热源）可逆机

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?

$Q_{1C} > Q_{1R多}$ $Q_{2C} < Q_{2R多}$

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$\therefore$ $\boxed{\eta_{tC} > \eta_{tR多}}$



平均温度法:

$$Q_{1R多} = \overline{T}_1(s_c - s_a)$$

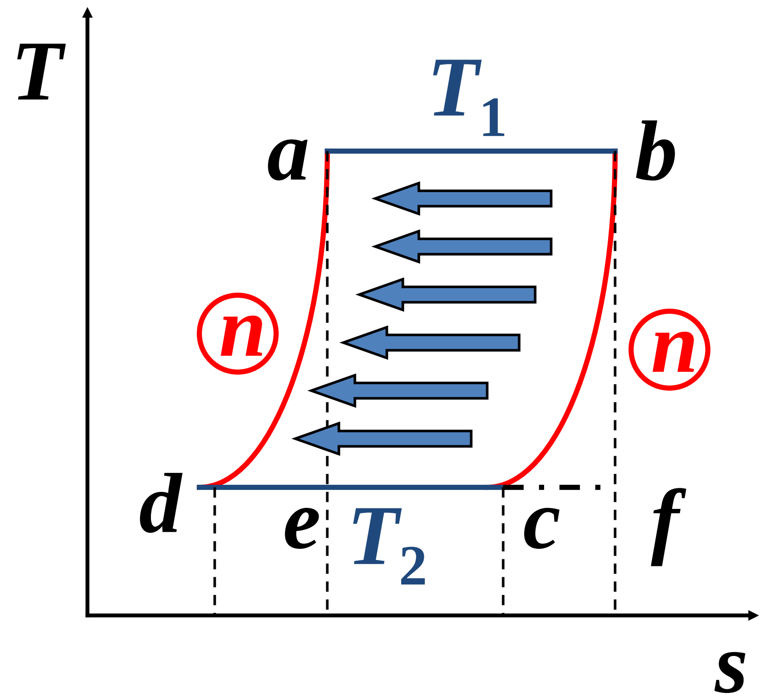
$$Q_{2R多} = \overline{T}_2(s_c - s_a)$$

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

概括性卡诺热机

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

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

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 η_{tC}

3、不可逆热机 $\eta_{tIR} <$ 同热源间工作可逆热机 η_{tR}

$\eta_{tIR} < \eta_{tR} = \eta_{tC}$

∴ 在给定的温度界限间工作的一切热机，

η_{tC}最高 $\longrightarrow$ 热机极限

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

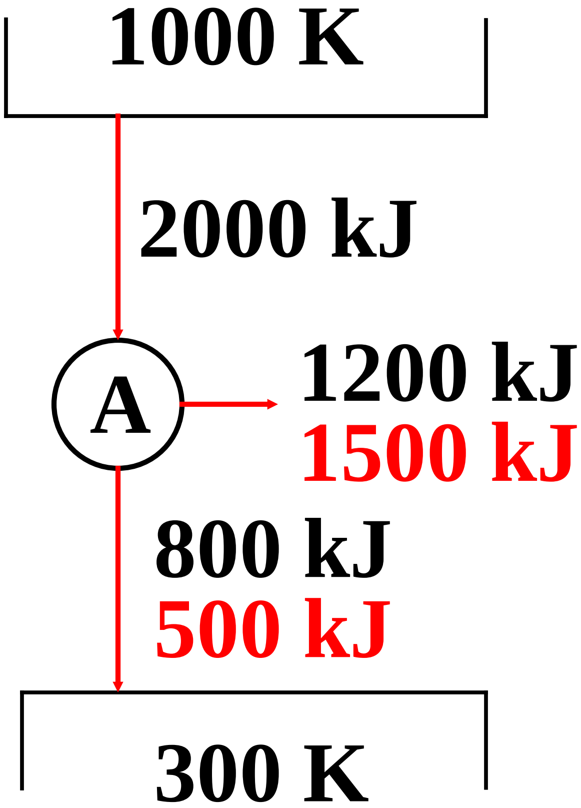
Ⓐ热机是否能实现

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

$$\eta_t=\frac{w}{q_1}=\frac{1200}{2000}=60\%$$ 可能

如果：*W*=1500 kJ

$$\eta_t=\frac{1500}{2000}=75\%$$ 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°C，t_2=300°C

η_{tC} =74.7%　实际 η_t =40%

火力发电 t_1=600°C，t_2=25°C

η_{tC} =65.9%　实际 η_t =40%

回热 η_t 可达50%

§4-3 熵

热二律推论之一

卡诺定理给出热机的最高理想效率

热二律推论之二

克劳修斯不等式

熵

孤立系熵增原理

反映方向性

一、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

克劳修斯不等式的推导

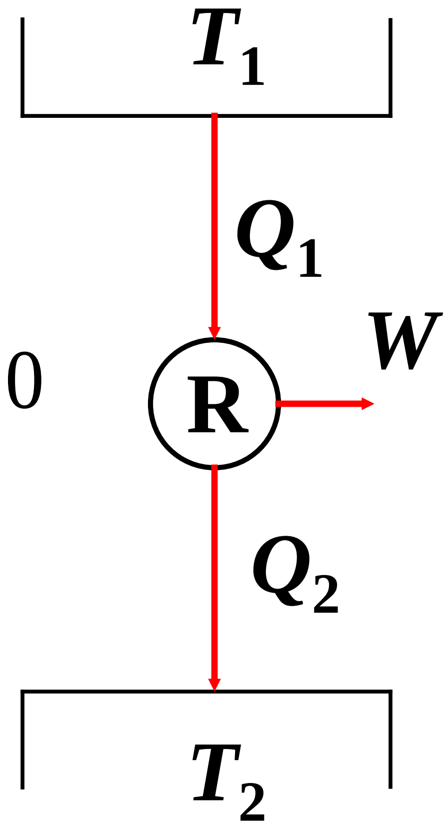
1.正循环（卡诺循环）

（1）可逆循环

$$\oint \delta Q = Q_1 - |Q_2| > 0$$

吸热

$$\eta_t = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



$$\therefore \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

克劳修斯不等式的推导

（2）不可逆循环

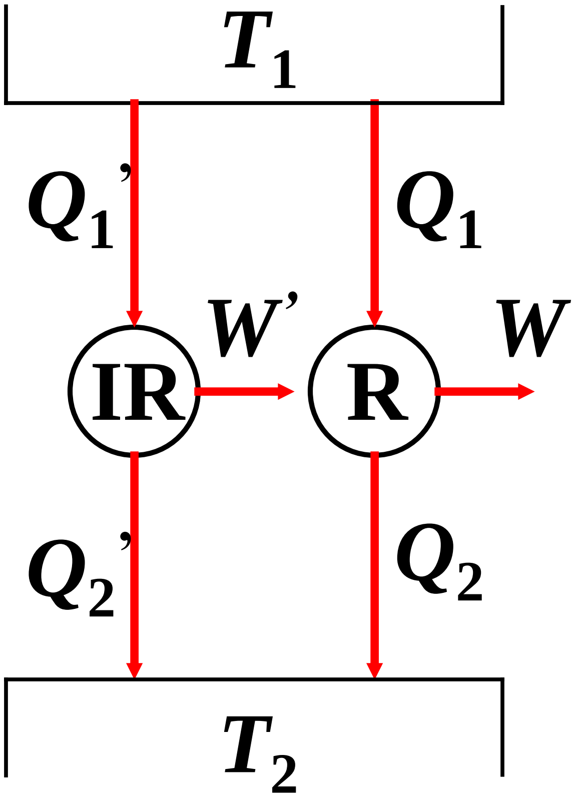
$$\oint \delta Q = Q_1' - |Q_2'| > 0$$ 吸热

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

$$\left|Q_2'\right| > \left|Q_2\right|$$

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

$$\therefore \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_1'}{T_1} - \frac{|\delta Q_2'|}{T_2} < 0$$



克劳修斯不等式推导总结

正循环（可逆、不可逆）

$$\oint \delta Q > 0$$ 吸热

反循环（可逆、不可逆）

$$\oint \delta Q < 0$$ 放热

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

克劳修斯不等式（1865）

=可逆　　<不可逆　　>不可能

二、熵的导出

克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ = 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 $$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{\mathrm{re}}}{T}}$$

比熵 $$\boxed{ds = \frac{\delta q_{\mathrm{re}}}{T}}$$

熵的物理意义

定义：熵 $\boxed{\mathrm{d}S=\frac{\delta Q_{\mathrm{re}}}{T}}$ 比熵 $\boxed{\mathrm{d}s=\frac{\delta q_{\mathrm{re}}}{T}}$

克劳修斯不等式 $\oint\frac{\delta Q}{T}=\cancel{\oint\mathrm{d}s}\leq 0$

熵是状态量

可逆时
$$\left\{\begin{array}{l}\mathrm{d}S>0\longrightarrow\delta Q>0\\ \mathrm{d}S<0\longrightarrow\delta Q<0\\ \mathrm{d}S=0\longrightarrow\delta Q=0\end{array}\right.$$

熵的物理意义

熵变表示可逆过程中热交换的方向和大小

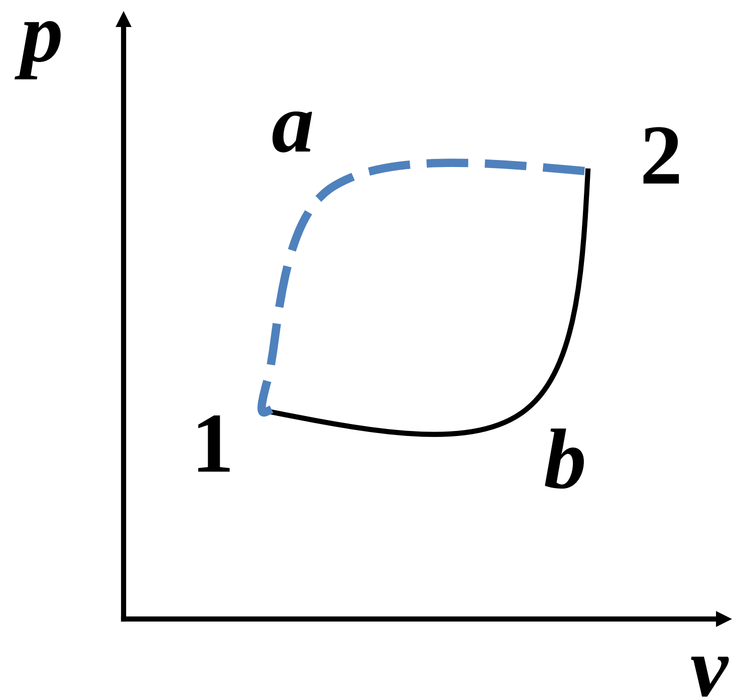
熵是状态量

$$\oint \mathrm{d}s = 0 \qquad \oint \mathrm{d}s_{\text{可逆}} = \oint \mathrm{d}s_{\text{不可逆}} = 0$$

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

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

熵变与路径无关，只与初终态有关



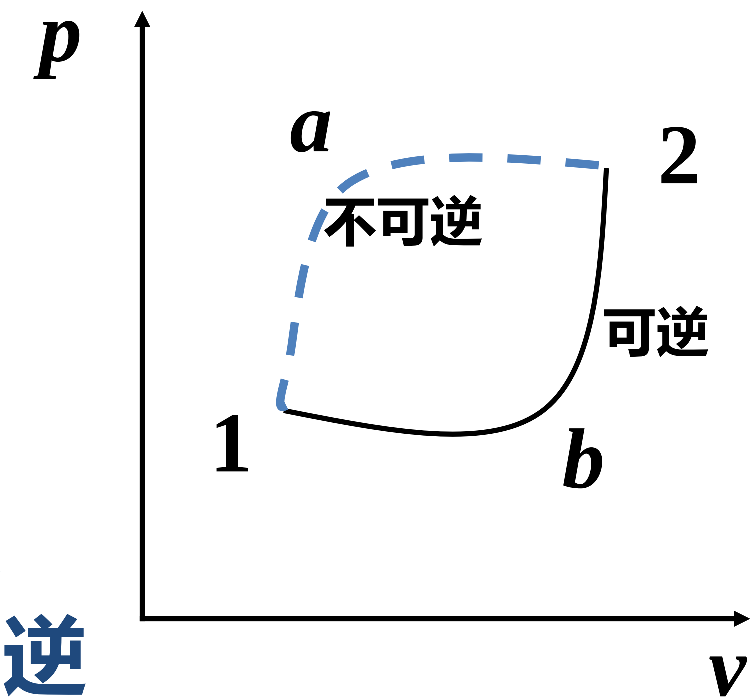
不可逆过程ΔS与传热量的关系

任意不可逆循环

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

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

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



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

= 可逆

> 不可逆

ΔS与传热量的关系

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

= 可逆
>不可逆
<不可能

针对过程

对于循环 =0

克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

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

除了传热,还有其它因素影响熵

不可逆绝热过程 $\delta Q = 0$ $\mathrm{d}S > 0$

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：

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T}$$

=：可逆过程

>：不可逆过程

定义

熵流：热交换引起 $\mathrm{d}S_{\mathrm{f}} = \frac{\delta Q}{T}$

熵产：完全由不可逆因素引起 $\mathrm{d}S_{\mathrm{g}} \geq 0$

永远

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{f}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{g}} \qquad \Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$$

结论：熵产是过程不可逆性大小的度量。

熵变和熵流、熵产

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{f}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{g}} \qquad \Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} + \Delta S_{\mathrm{g}}$$

不易求

任意不可逆过程	$\Delta S \underset{<}{\geq} 0$	$\Delta S_{\mathrm{f}} \underset{<}{\geq} 0$	$\Delta S_{\mathrm{g}} > 0$
可逆过程	$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{f}} \underset{<}{\geq} 0$		$\Delta S_{\mathrm{g}} = 0$
不可逆绝热过程	$\Delta S > 0$	$\Delta S_{\mathrm{f}} = 0$	$\Delta S_{\mathrm{g}} > 0$
可逆绝热过程	$\Delta S = 0$	$\Delta S_{\mathrm{f}} = 0$	$\Delta S_{\mathrm{g}} = 0$

熵变的计算方法

理想气体

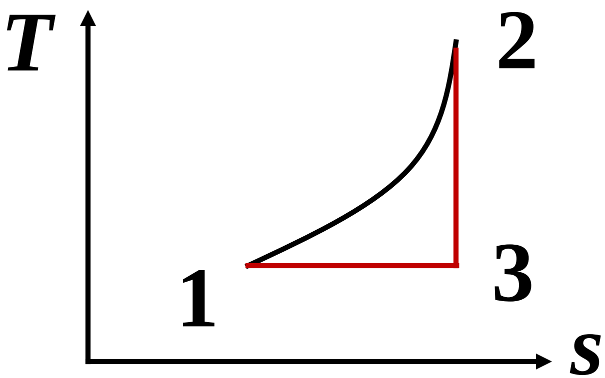
$$\Delta S_{21}=\int_1^2 c_{\mathrm{v}}\frac{dT}{T}+R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

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

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

任何过程适用

$$\Delta S_{21}=\Delta S_{31}+\Delta S_{23}=\frac{Q_{13}}{T_1}$$



熵变的计算方法

非理想气体：查图表

固体和液体： 通常 $c_{\mathrm{p}} = c_{\mathrm{v}} = c$ **常数**

例：水 $c = 4.1868\mathrm{kJ/kg.K}$

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}v = \mathrm{d}U = cm\mathrm{d}T$$

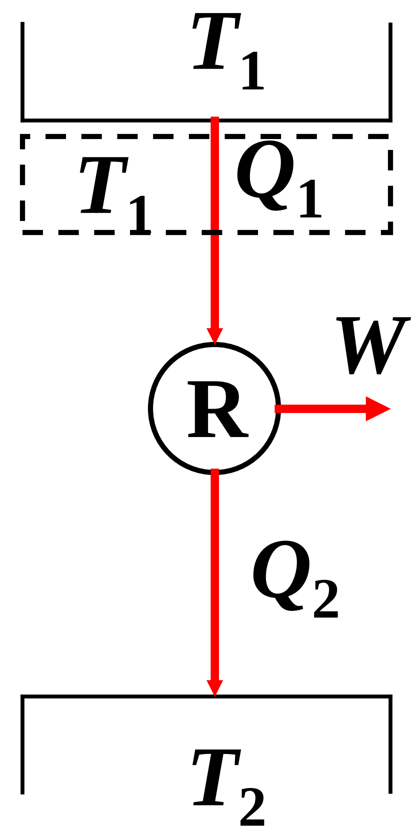
熵变与过程无关，假定可逆： $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T} = \dfrac{cm\mathrm{d}T}{T}$

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

熵变的计算方法

热源（蓄热器）：与外界交换热量，*T*几乎不变

假想蓄热器



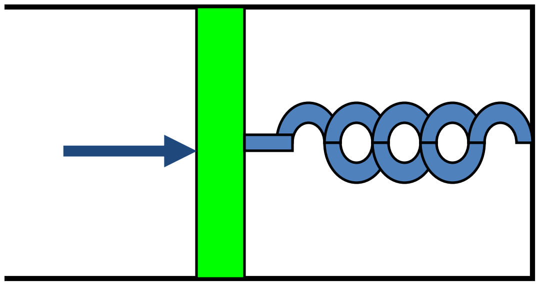
热源的熵变

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

熵变的计算方法

功源（蓄功器）：只与外界交换功

无耗散



功源的熵变

$$\Delta S = 0$$

理想弹簧

三、孤立系统熵增原理

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

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{f}} = 0$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{iso}} = \mathrm{d}S_{\mathrm{g}} \geq 0$$

=：可逆过程

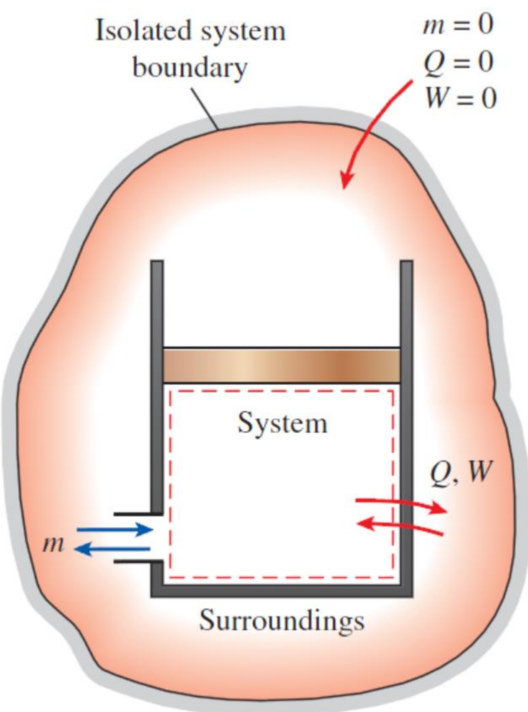
>：不可逆过程

<：不可能

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>。

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

>： 不可逆过程

最常用的热二律表达式

孤立系熵增原理举例(1)

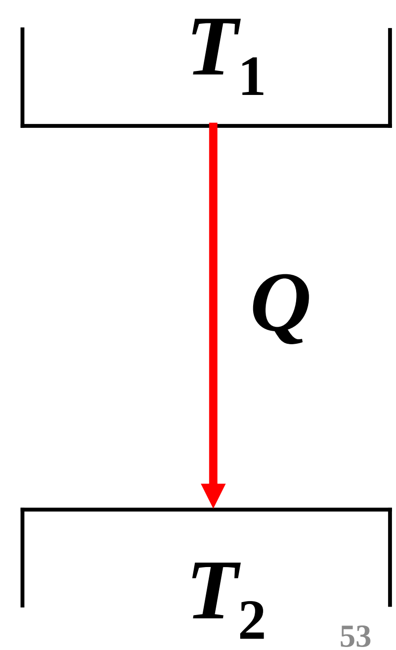
传热方向($T_1 > T_2$)

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

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

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

用 $\Delta S_{\mathrm{iso}} \ge 0$



孤立系熵增原理举例(1)

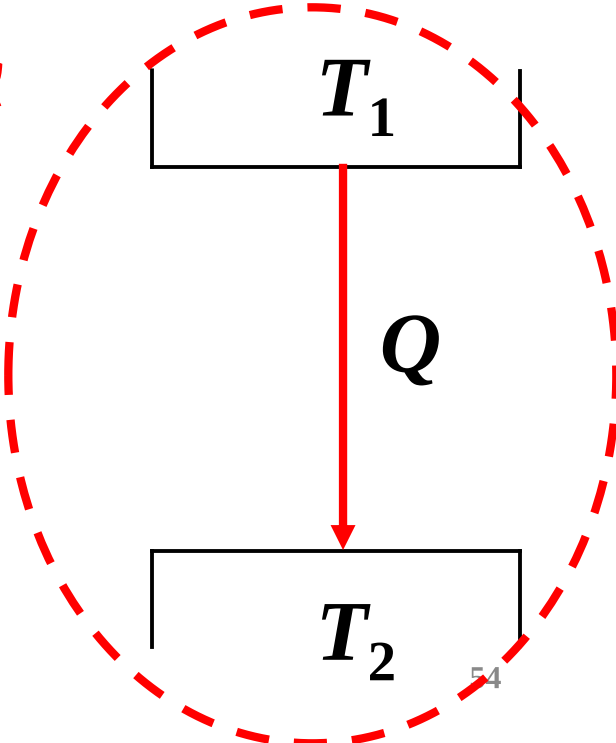
取热源T_1和T_2为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}}=\Delta S_{\mathrm{T}_1}+\Delta S_{\mathrm{T}_2}=\frac{-|Q|}{T_1}+\frac{|Q|}{T_2}=Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

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



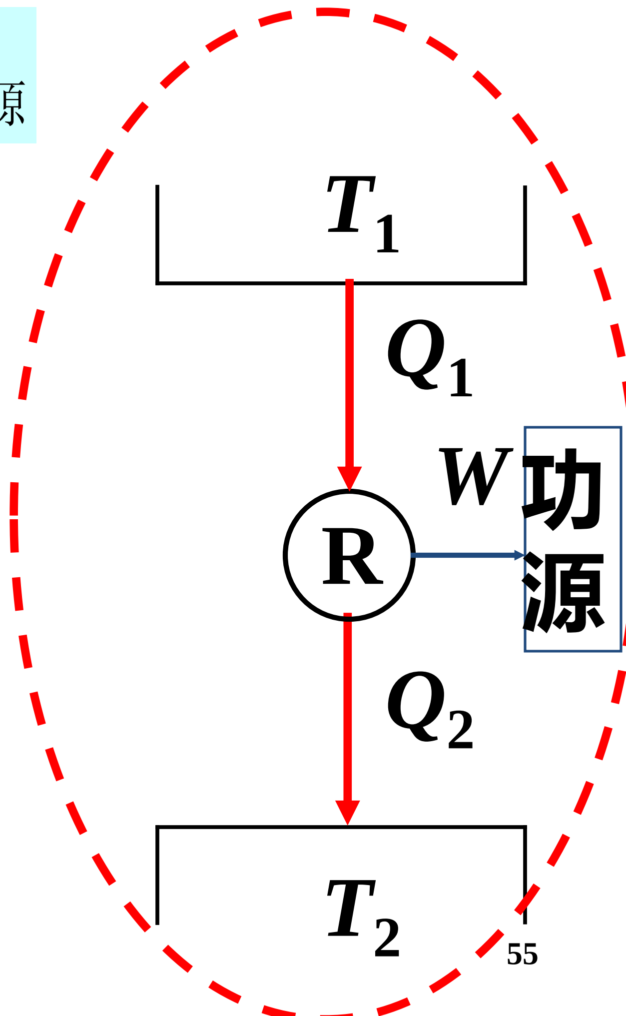
孤立系熵增原理举例(2)

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{T}_1} + \Delta S_{\text{T}_2} + \cancel{\Delta S_{\text{R}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

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

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

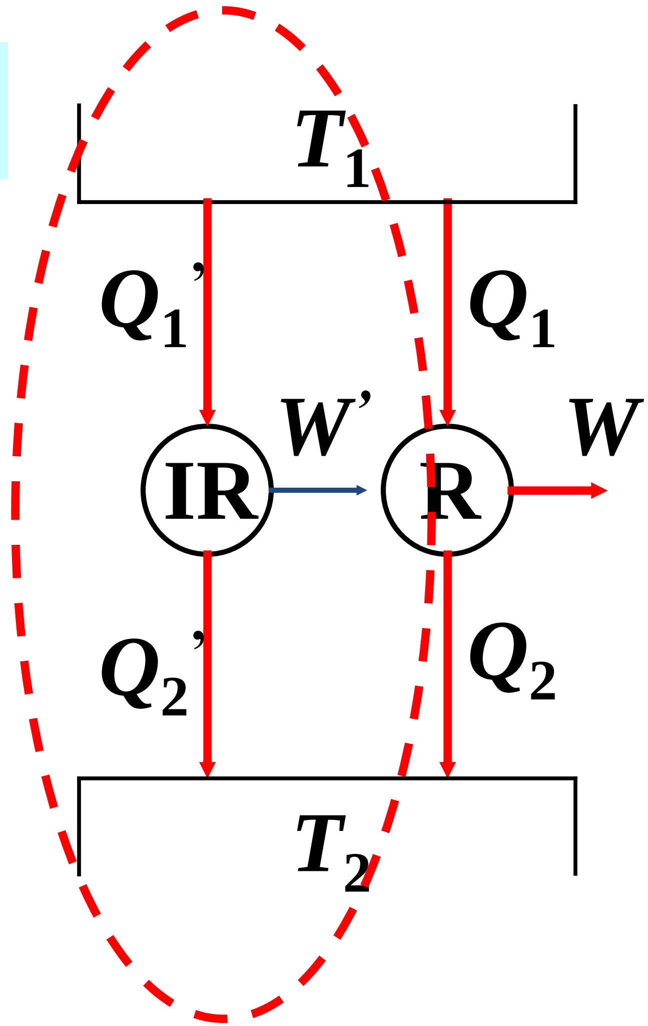


孤立系熵增原理举例(3)

两恒温热源间工作的不可逆热机

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

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



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

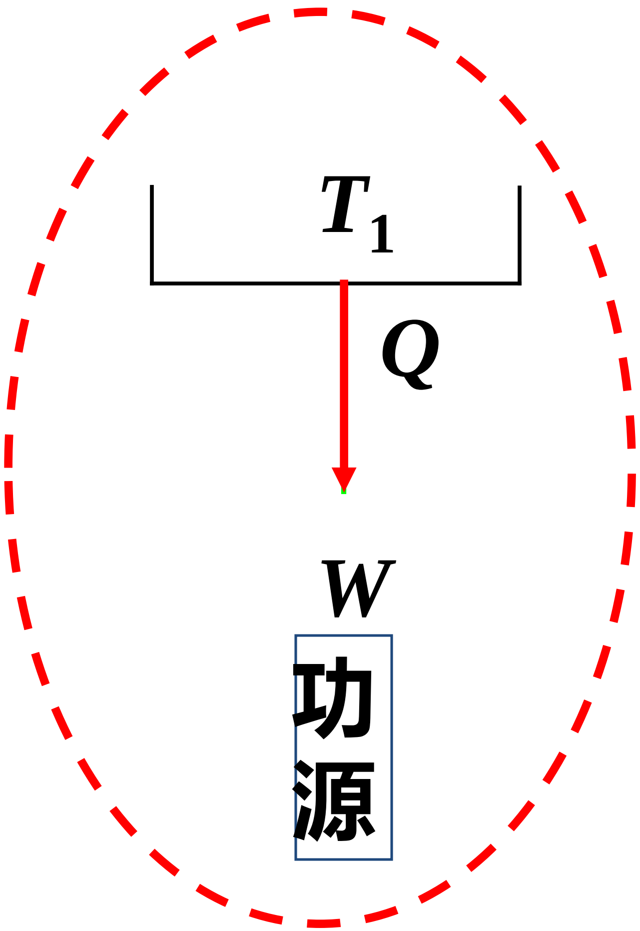
$$\left|Q_2'\right| > \left|Q_2\right|$$

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

孤立系熵增原理举例(4)

功→热是不可逆过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{T}_1} + \Delta S_{\text{功源}} = \frac{Q}{T_1} > 0$$



单热源取热→功是不可能的

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{T}_1} + \Delta S_{\text{功源}} = \frac{-Q}{T_1} < 0$$

孤立系熵增原理举例(5)

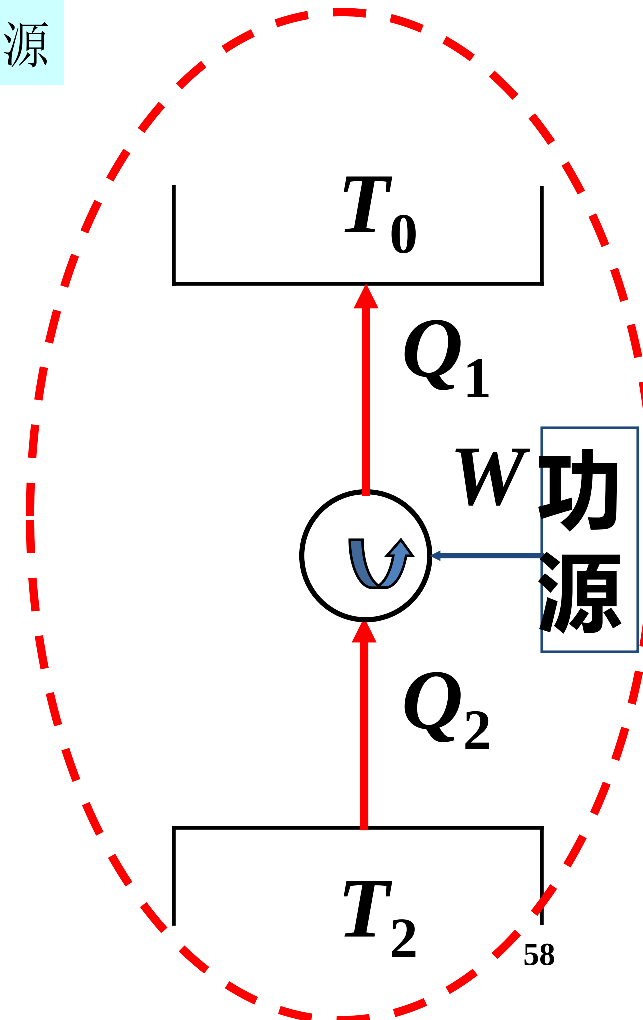
冰箱制冷过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{T}_0} + \Delta S_{\text{T}_2} + \cancel{\Delta S_{\text{冰箱}}} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}}$$

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

若想 $\Delta S_{\text{iso}} > 0$

必须加入功*W*,使 $Q_1 > Q_2$



例题（用卡诺定理）

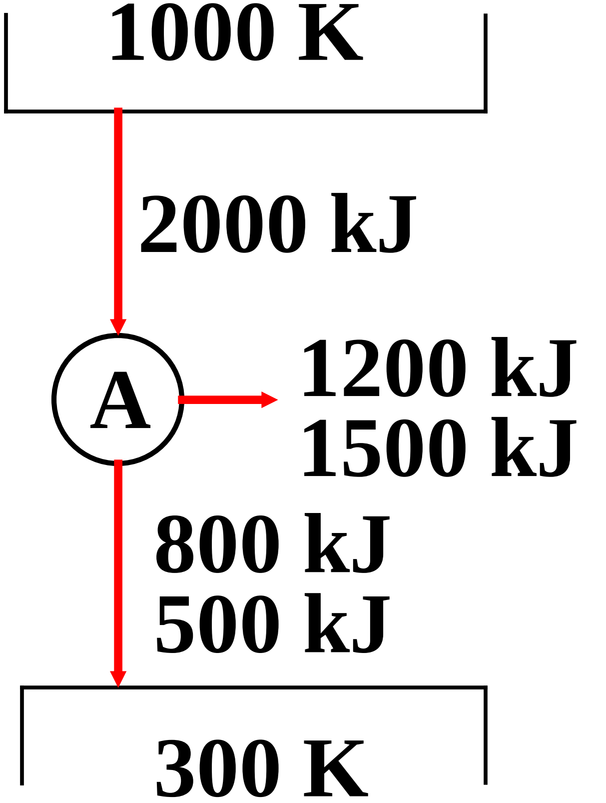
Ⓐ热机是否能实现

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

$$\eta_t = \frac{w}{q_1} = \frac{1200}{2000} = 60\%$$ **可能**

如果：W=1500 kJ

$$\eta_t = \frac{1500}{2000} = 75\%$$ **不可能**



例题（用孤立系熵增原理）

Ⓐ热机是否能实现

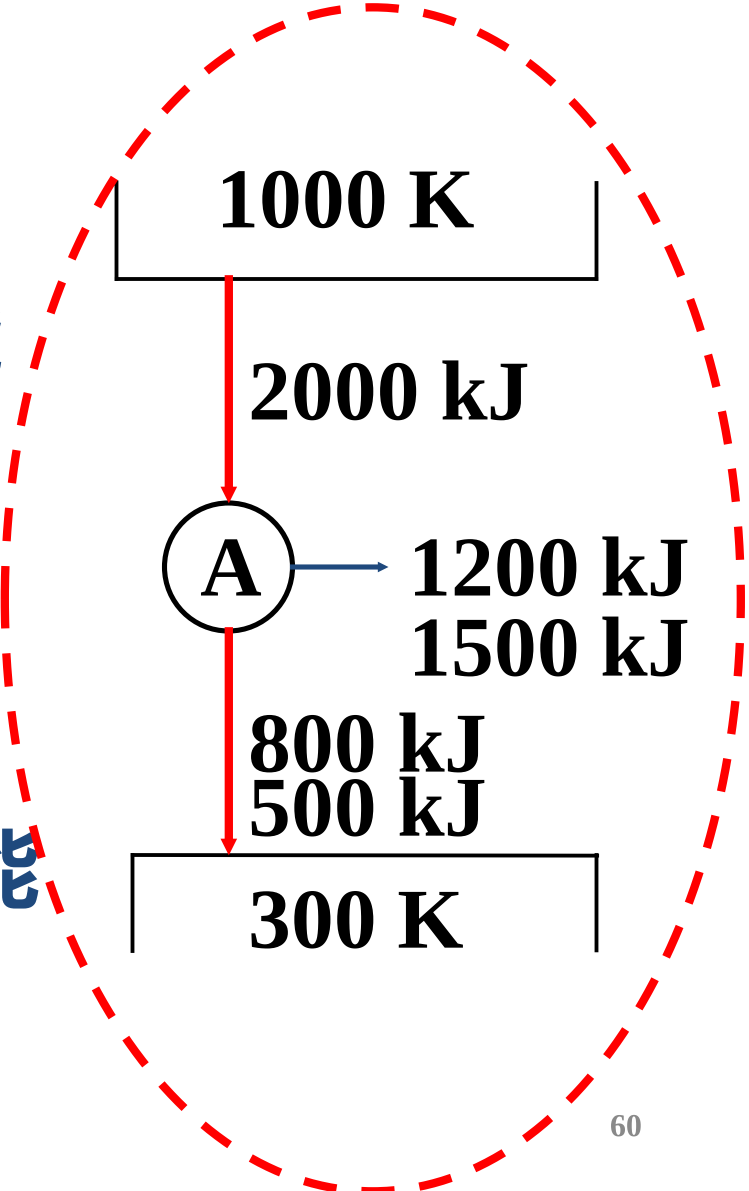
$$\Delta S_{iso} = \frac{-2000}{1000} + \frac{800}{300} = 0.667\text{kJ/K} > 0$$

可能

如果：W=1500 kJ

$$\Delta S_{iso} = \frac{-2000}{1000} + \frac{500}{300} = -0.333\text{kJ/K} < 0$$

不可能

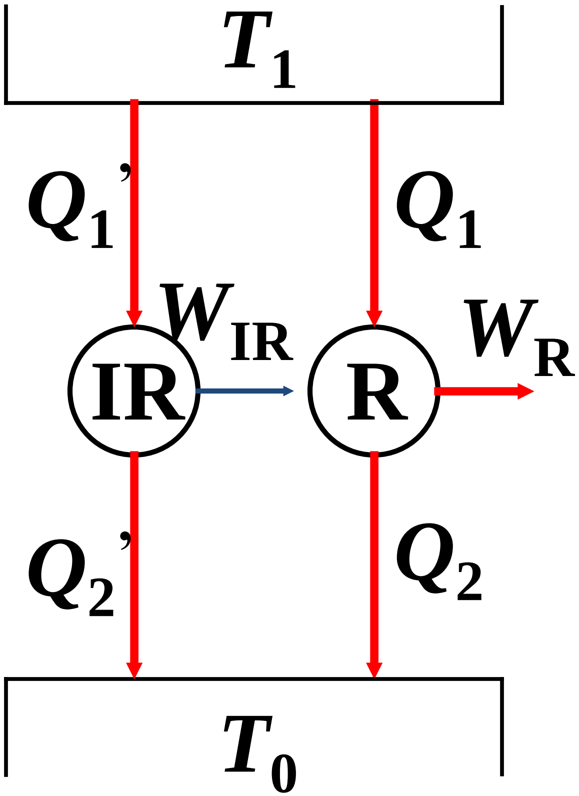


作功能力损失

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

$$\begin{aligned}\pi &= W_R - W_{IR} \\ &= Q_1 - Q_2 - (Q_1' - Q_2') \\ &= Q_2' - Q_2\end{aligned}$$

作功能力损失

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

假定 $Q_1 = Q_1'$， $W_R > W_{IR}$

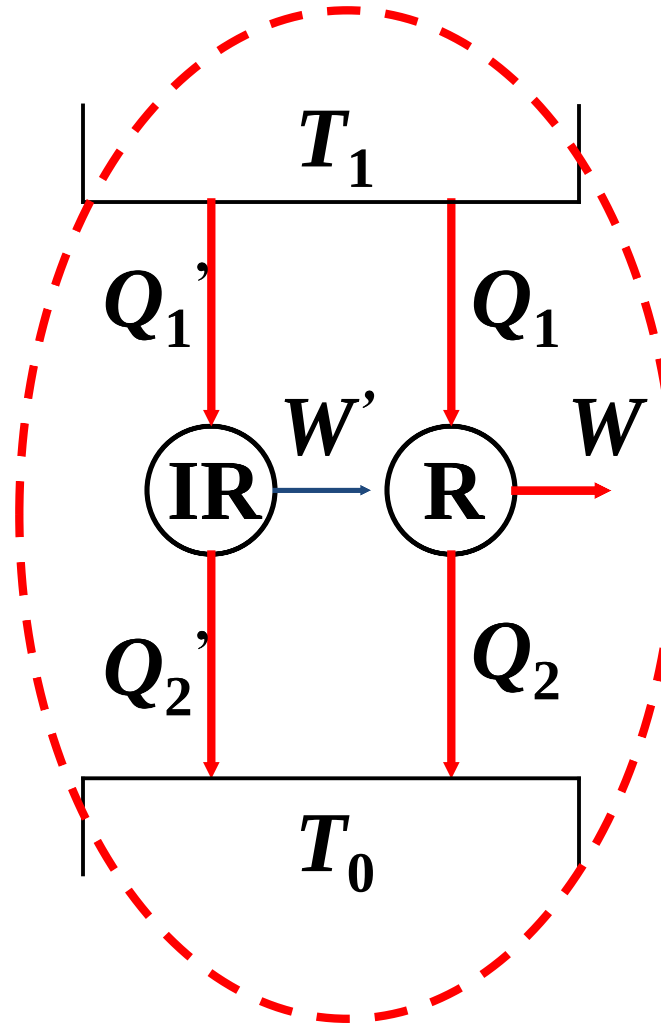
作功能力损失 $\pi = \boxed{T_0 \Delta S_{iso}}$

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

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

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

$$\eta_t = \eta_{t,} = \frac{Q_2' - Q_2}{T_0} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$



作功能力损失举例

当$T_1 > T_2$

$$\Delta S_{\mathrm{iso}} = \frac{-|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$$

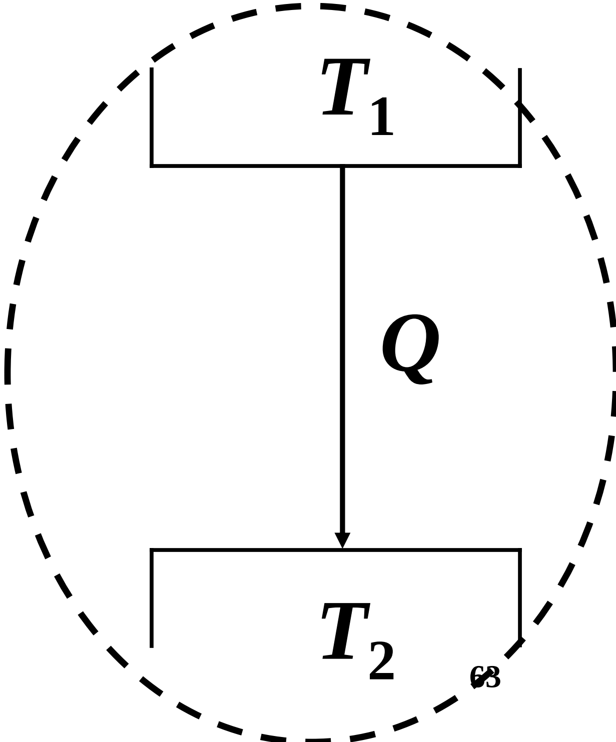
作功能力损失

$$\pi = T_0 \Delta S_{\mathrm{iso}} = T_0 \Delta S_{\mathrm{g}}$$

自发过程 $\Delta S_{\mathrm{g}} > 0$

作功能力总减少

可逆与不可逆的深层区别



§4-4 关于熵的讨论

一、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。

二、熵的表达式的联系

- 可逆过程传热的大小和方向 $$\mathrm{d}s=\frac{\delta q_{re}}{T}$$
- 不可逆程度的量度 Δs_{g} $\Delta s=\Delta s_{\mathrm{f}}+\Delta s_{\mathrm{g}}$

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

三、孤立系熵增原理和克劳修斯不等式

–孤立系统熵增原理 $dS_{\mathrm{iso}} = dS_{\mathrm{g}} \geq 0$

–克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

均为热力学第二定律表达式，二者等效。

孤立系熵增原理与克劳修斯不等式等效

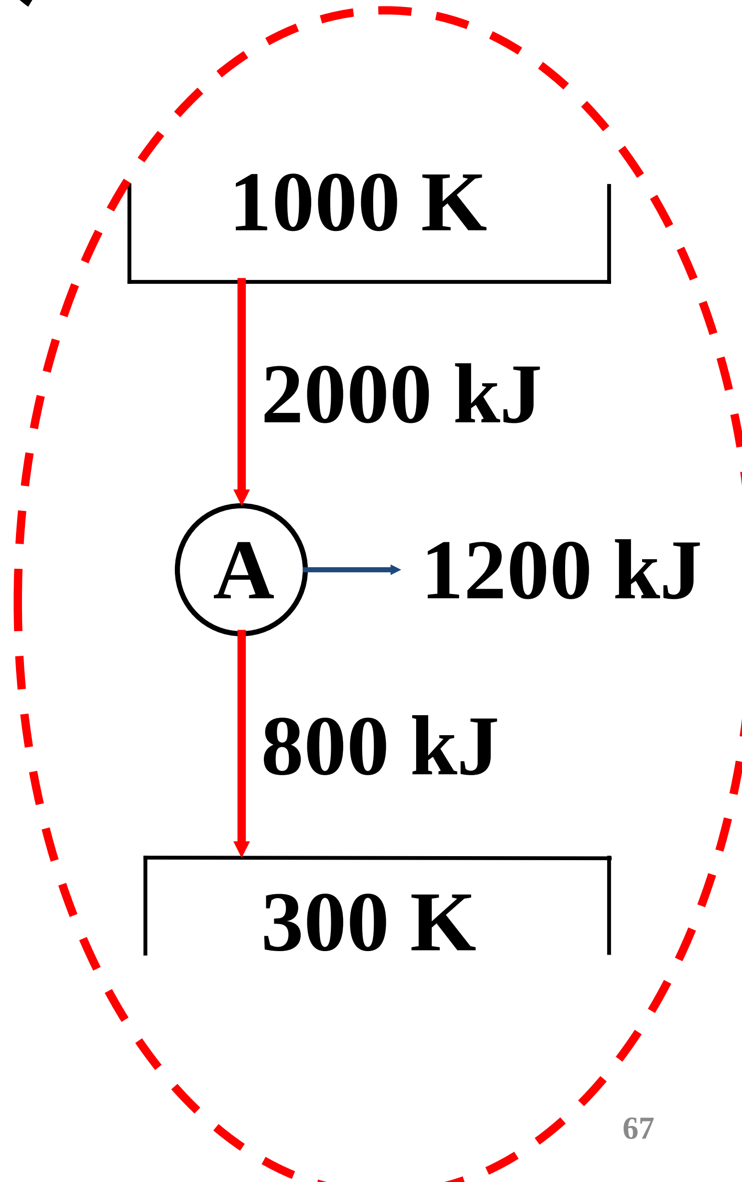
$$\Delta S_{iso} = \frac{-2000}{1000} + \frac{800}{300} = 0.667\text{kJ/K} > 0$$

可能

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2000}{1000} + \frac{-800}{300}$$

$=-0.667\text{kJ/K}<0$

可能



四、熵产与能量有效利用

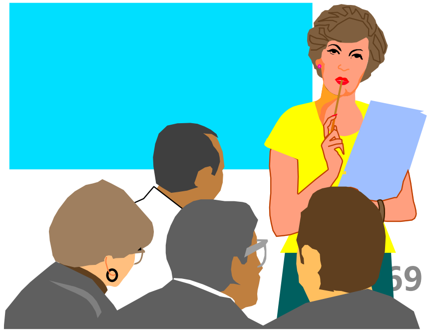
熵流 ΔS_f 熵产 ΔS_g 熵变 ΔS

过程量　　　　　　　　状态参数

- 熵产是过程不可逆的结果 → 自发过程的属性；
- 计算熵产是热力系统第二定律分析的主要内容之一
  → 找出改进的方向；
- 耗散系中有限势差过程必然伴随有熵产 →
  能量降阶；
- 热力学第二定律指导下的能量利用原则应是：**能量分级（梯级）利用。**

第四章　小 结

- 热二律的表述与实质
- 热二律的表达式
- 熵的理解
- 孤立系熵增原理熟练应用



第四章习题课

熵的判断题

- 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 ×
- 任何系统的熵永远增大不会变小 ×

分析题

① 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?

② 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?

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?

分析题（1）

- 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

$$\Delta s_{\mathrm{IR}} > \int \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta s_{\mathrm{R}} = \int \frac{\delta q}{T}$$

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

相同初态 s_1 相同

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

分析题（2）

- 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

$$\delta q_{\mathrm{R}} > \delta q_{\mathrm{IR}}$$

热源 T 相同

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

相同

$$w_{\mathrm{R}} > w_{\mathrm{IR}}$$

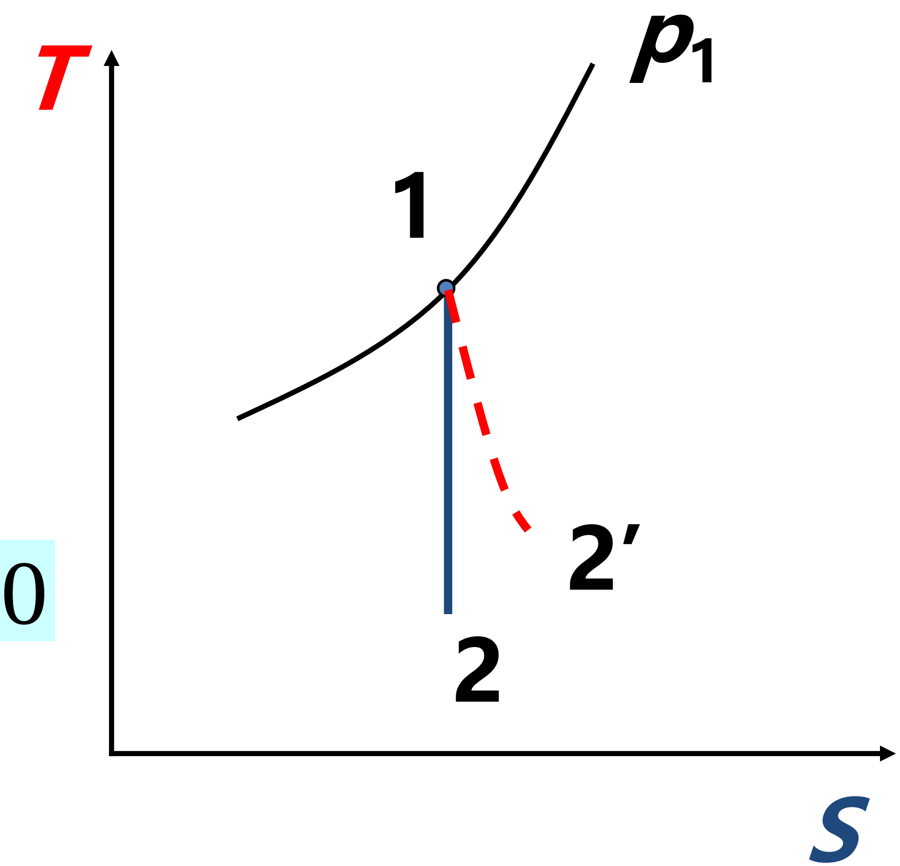
分析题（3）

- **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?**

$$\Delta s = \cancel{\Delta s_{\mathrm{f}}} + \Delta s_{\mathrm{g}}$$

可逆绝热 $\Delta s = 0$

不可逆绝热 $\Delta s > 0$



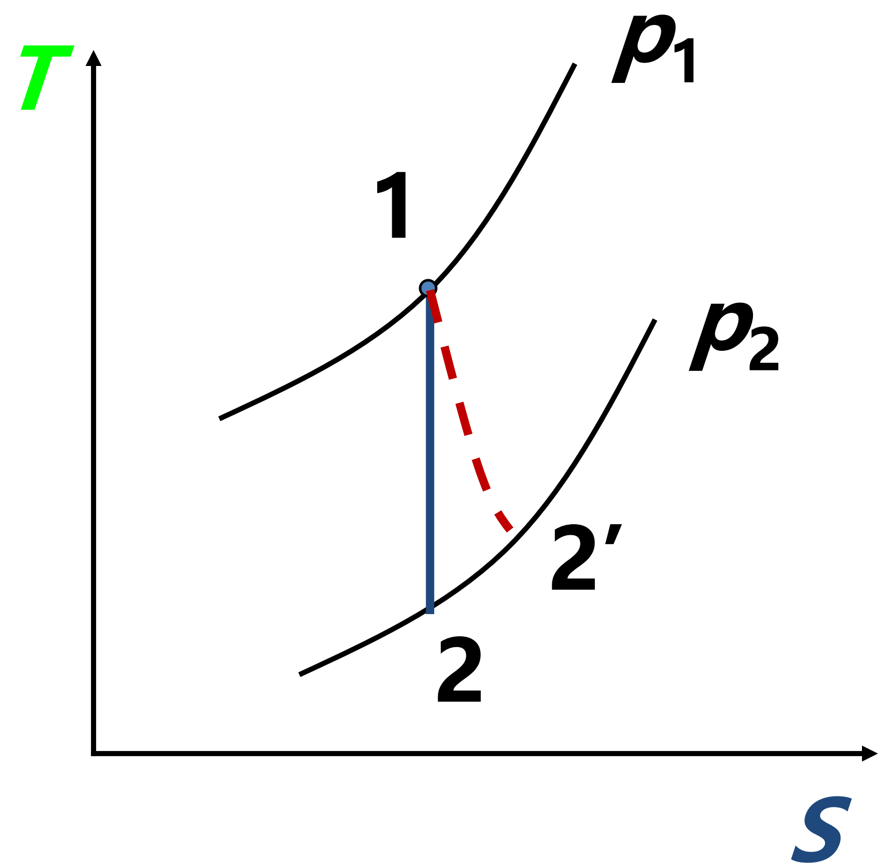
若工质从同一初态出发，分别经历可逆绝热过程与不可逆绝热过程膨胀到相同的终压力，两过程终态的熵哪个大？对外作的功哪个大？

答：初态为1，由于是可逆绝热膨胀，所以温度与压力都下降，变为状态2；由于是不可逆绝热过程，熵增，所以变化状态2’。

$$q = \Delta u + w = 0$$

$$\Delta u_{可逆} > \Delta u_{不可逆}$$

$$\Delta w_{可逆} > \Delta w_{不可逆}$$



例 题

例4-1 在等压条件下将1.00 kg的水从 T_1 = 273K 加热到 T_2 = 373 K，求熵的变化。已知水的定压比热 c = 4.20 J/(g·K)。

解: 计算熵变可以假定是一个可逆过程:

$$\delta Q_{\mathrm{re}} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}v = \mathrm{d}U = cm\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{re}}}{T} = \frac{cm\mathrm{d}T}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc\,\mathrm{d}T}{T} = mc\int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$= mc\ln\frac{T_2}{T_1} \approx 1.31\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

例4-2 将质量都为m、温度分别为T_1和T_2的两桶水在等压、绝热条件下混合，求熵变。

解：两桶水混合后的温度T可由第一定律求出：

$$mc(T-T_1)+mc(T-T_2)=0 \Rightarrow T=\frac{T_1+T_2}{2}$$

$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T}\frac{\delta Q}{T}=\int_{T_1}^{T}\frac{mc\mathrm{d}T}{T}=mc\ln\frac{T_1+T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2=\int_{T_2}^{T}\frac{\delta Q}{T}=\int_{T_2}^{T}\frac{mc\mathrm{d}T}{T}=mc\ln\frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

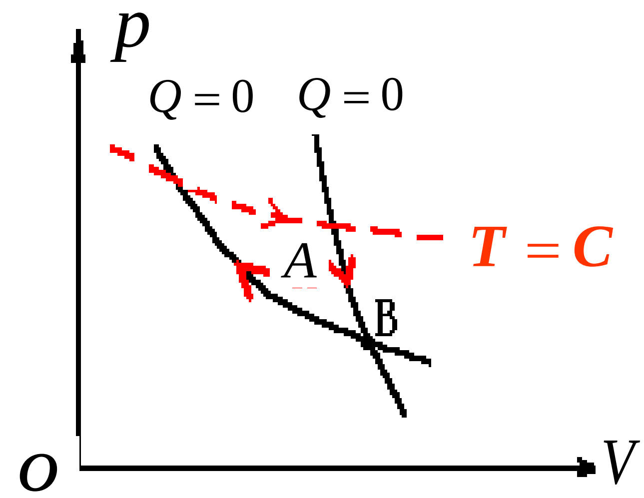
总的熵变：$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=mc\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$

混合过程绝热，熵产$\Delta S_g=\Delta S>0$。表明水在等压绝热条件下混合的过程是不可逆过程。

例4-3 运用热力学第二定律的证明方法：反证法

（1）证明两条绝热线不相交

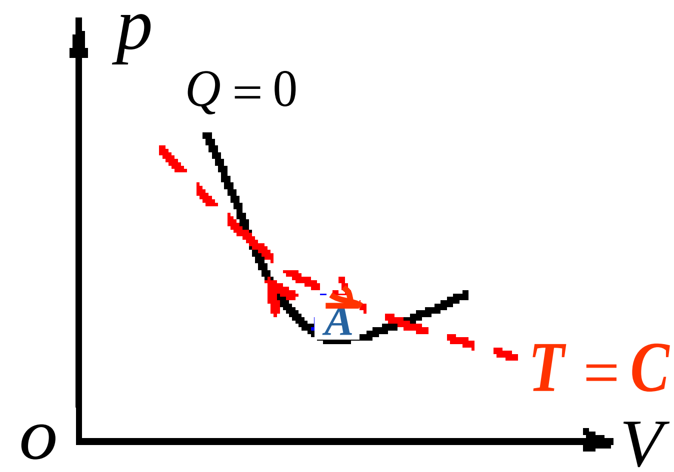
设两个绝热线交于 B， 可作一等温线与两条绝热线构成一循环，形成单热源热机，违反热力学第二定律。



$\therefore$ **原假设不成立，两绝热线不能相交。**

（2）证明一条等温线和一条绝热线不能有两个交点

设等温线与绝热线有两个交点，则形成单热源热机，违反热力学的二定律。



例4-4 1kg理想气体经历了体积从$V_1 \to 2V_1$的可逆等温膨胀，求：(1)气体的熵变；(2)包括热源在内的孤立系统总熵变；(3)如果同样的膨胀是自由膨胀，结果又如何?

解： ①等温膨胀——可逆过程

气体：$\Delta S_1 = R_g \ln \frac{V_2}{V_1} = R_g \ln 2$

热源：$\Delta S_1' = \frac{1}{T}(-R_g T \ln \frac{V_2}{V_1}) = -R_g \ln 2$

系统：$\Delta S_{iso} = \Delta S_g = \Delta S_1 + \Delta S_1' = 0$

②自由膨胀—不可逆过程

$Q=0 \quad W=0 \quad \Delta E=0 \quad T_1=T_2$

对气体：同上

$$\Delta S_2 = R_g \ln 2$$

对热源：$Q=0 \qquad \Delta S_2'=0$

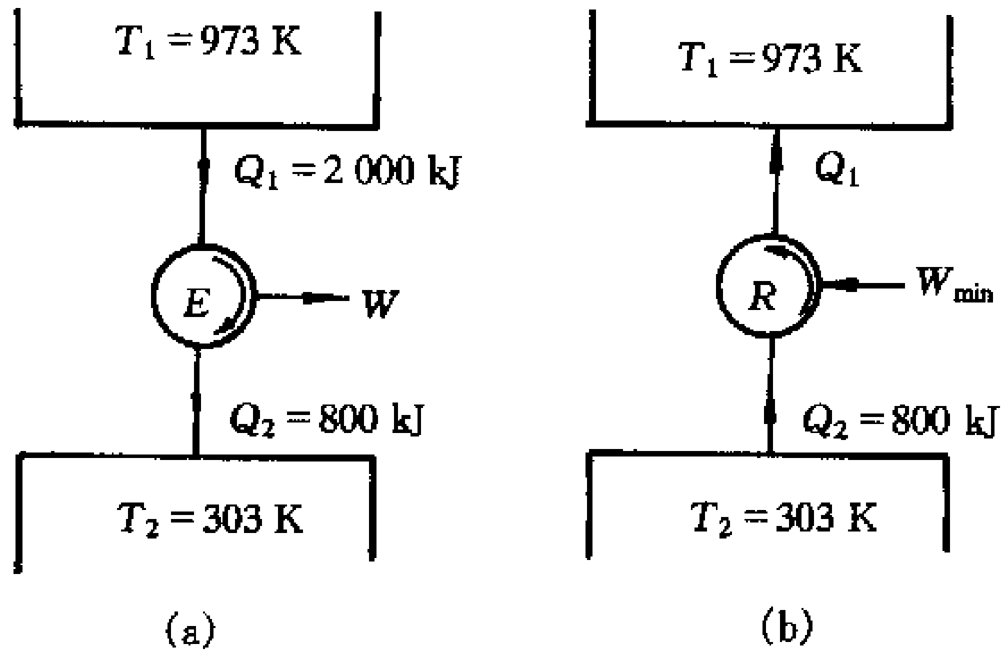
对系统：$\Delta S_{iso} = \Delta S_g = \Delta S_2 + \Delta S_2' = R_g \ln 2 > 0$

$\therefore$ **孤立系统经历不可逆过程熵增加，经历可逆过程熵不变。**

例4-5 **欲设计一热机，使之从973K的高温热源吸热2000kJ，并向温度为303K的低温热源放热800kJ。**

（1）此循环能否实现?

（2）若将此热机逆向运行做制冷机，能否向高温热源放热2000kJ?欲使此制冷机吸热800kJ，至少需耗多少功?



解：（1）

- 方法1：利用Clausius不等式判定。

$$\oint \frac{\delta Q}{T_r} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{2000}{973} - \frac{800}{303} = -0.585kJ/K < 0$$

所以，此循环能实现，且为不可逆循环。

- 方法2：孤立系统熵增原理。

$$\Delta S_{iso} = \underbrace{\Delta S_H}_{\text{高温热源}} + \underbrace{\Delta S_L}_{\text{低温热源}} + \underbrace{\cancel{\Delta S_C}}_{\text{循环工质}}$$

0

$$\Delta S_H = -\frac{|Q_1|}{T_1} = -\frac{2000}{973} = -2.055kJ/K$$

$$\Delta S_L = \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{800}{303} = 2.640kJ/K$$

$$\Delta S_{iso} = 0.585 > 0$$

可实现，为不可逆循环。

- 方法3：利用卡诺定理判断。工作于上述热源及冷源间的卡诺热机的效率为：

$$\left.\begin{aligned}\eta_c &= 1-\frac{T_2}{T_1} = 1-\frac{303}{973} = 0.689 \\ \eta_t &= 1-\frac{Q_2}{Q_1} = 1-\frac{800}{2000} = 0.60\end{aligned}\right\}$$

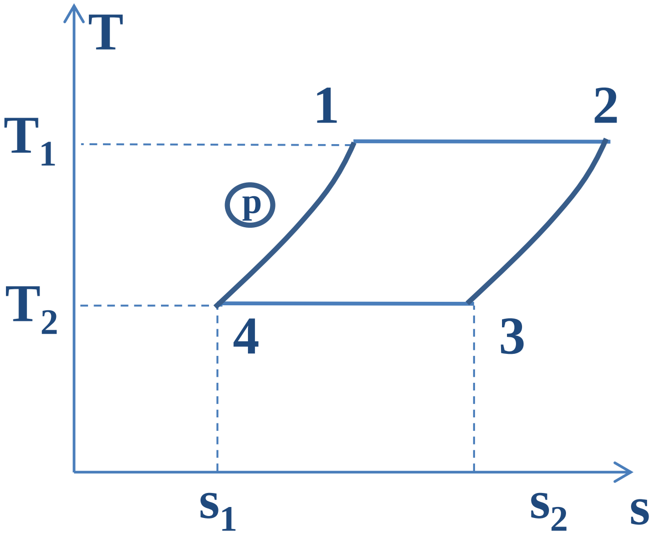
$\eta_t < \eta_c$

可实现，为不可逆循环。

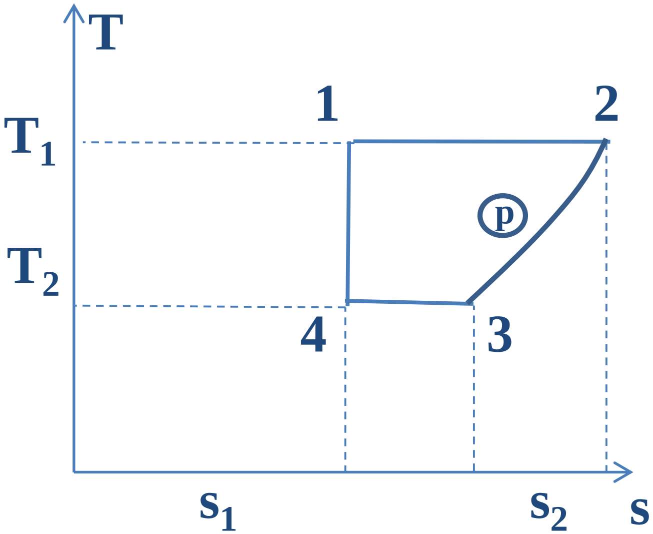
（2）不可行（判断方法同上）。欲从低温热源吸热800kJ，由高低温热源及循环组成的孤立系统应满足熵增原理，即$\Delta S_{iso} > 0$ or $\Delta S_{iso} = 0 \longrightarrow W_{min}$

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

$$W_{\min} = 1769kJ$$



T
1
2
T_1
p
T_2
4
3
s_1
s_2
s



T
1
2
T_1
p
T_2
4
3
s_1
s_2
s