

最大功

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

* 什么情况下系统可获得最大有用功?

对外做功 (热一律) $dW' = dQ - dU$

(1.11.1) 式. 而
 $ds \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ 即

$$dQ \leq T_e \cdot ds$$

T_e 为热源
温度

$$dW' \leq T_e ds - dU$$

$$dW'_{\max} = dW'_R = T ds - dU$$

\uparrow 可逆

可逆过程输出功最大

$$T = T_e$$

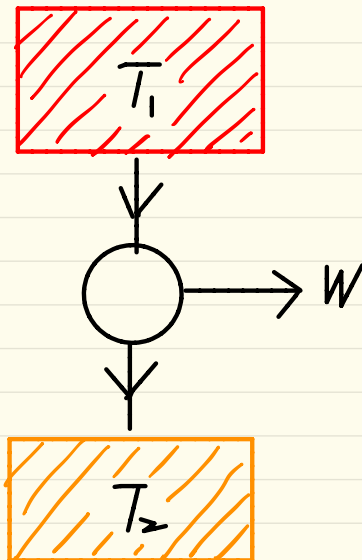
初态一定, 终态不同 的情形

三种情况

① 直接热接触

② 直接热机做功

③ 以上两种情况都有
的混合情况.



设系统达热平衡后温度 T_f

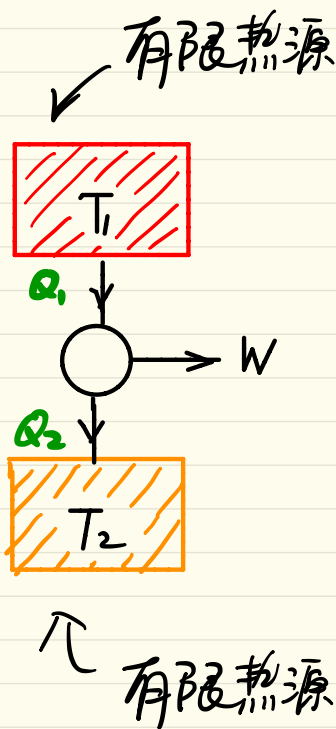
a) 从 T_1 热源吸热

$$Q_1 = C_V(T_1 - T_f)$$

向 T_2 热源放热

$$Q_2 = C_V(T_f - T_2)$$

* 假设两热源热容相等(均为 C_V)



对整个系统

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{热机}}$$

↑ 热源 T_1 的熵变

热机是循环机

熵是态函数

$$\rightarrow \Delta S_{\text{热机}} = 0$$

绝热

系统熵增

原理

$$\Delta S \geq 0$$

即

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$$

对两热源, 熵的变化

$$dQ_1 = C_v dT$$
$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_f}{T_1} < 0$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_f}{T_2} > 0$$

前面有

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$$

即

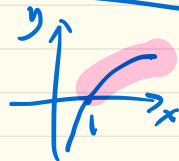
$$C_v \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0$$

$$\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 1$$

或

$$T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

$$\ln a + \ln b = \ln(ab)$$



再利用热一律

$$W' = C_V (T_1 + T_2 - 2T_f)$$

利用前面关系

$$W' \leq C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$
$$= C_V (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

若 $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \Rightarrow W' = 0$

最大功 $W'_{\max} = C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$

自由能

热二律

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

对等温过程

$$T \cdot \Delta S \geq Q$$

$$Q = \Delta U - W$$

即

$$T \Delta S \geq \Delta U - W$$

$$T(S_2 - S_1) \geq U_2 - U_1 - W$$

即对等温过程

$$W \geq U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1)$$

或 $(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)$

即可定义自由能

$$F \equiv U - TS$$

有

$$W' \leq -\Delta F$$

$$W' = -W$$

$$W_{\max} = -\Delta F$$

$$\Delta F = F_2 - F_1$$

等温过程自由能永不增加

吉布斯函数

约束条件: 等温等压.

等压过程外界对系统做功

$$W = -p \Delta V$$

$$dW = -p dV$$

若有其他形式做功 W_1 (例如: 电磁功)

总的做功 $W = W_1 - p \Delta V$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

自由能有关系 $F_2 - F_1 + p(V_2 - V_1) = W_1$

即 $(F_2 + P_2 V_2) - (F_1 + P_1 V_1) \leq W_1$

可引入新的辅助态函数

$$\underline{G \equiv F + PV} = U - TS + PV$$

即有 $\Delta G \leq W_1$

对外做非膨胀功 $W_1' \leq -\Delta G$

最大膨胀功 $W_{\max} = -\Delta G$

若无膨胀功: $\Delta G \leq 0$

等温等压

过程吉布斯

函数永不增加