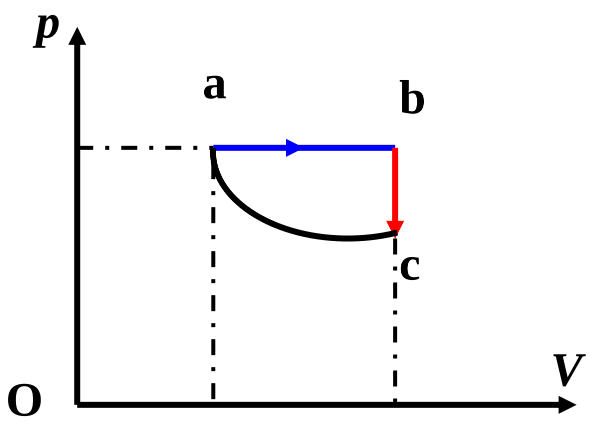
例8：2.5mol的氧气作如图所示的循环过程，其中ab为等压过程，bc为等体过程，ca为等温过程。已知$p_a=4.15*10^5$Pa，$V_a=2.0*10^{-2}$m^3，$V_b=3.0*10^{-2}$m^3，求此循环的效率。



分析：求出各过程中系统交换的热量和对外做的功，然后计算循环的效率。首先要知道各点的状态参量。

解：由理想气体状态方程可以得到：

$$\mathrm{T_a}=\frac{p_aV_a}{\nu R}=\frac{4.15\times10^5\times2.0\times10^{-2}}{2.5\times8.31}=400K$$

由a→b等压过程可以得到，

$$\frac{V_a}{T_a}=\frac{V_b}{T_b}\Rightarrow T_b=\frac{V_b}{V_a}T_a=\frac{3.0\times10^{-2}}{2.0\times10^{-2}}\times400=600K$$

（1）a→b等压过程中，

$$Q_{ab}=\nu C_p(T_b-T_a)=2.5\times\frac{7}{2}\times8.31\times(600-400)=1.45\times10^4 J$$

系统对外做功：

$$A_{ab} = p_a(V_b - V_a) = 4.15\times10^5 \times(3.0\times10^{-2} - 2.0\times10^{-2}) = 4.15\times10^3\,J$$

或者：

$$A_{ab} = \nu R(T_b - T_a) = 2.5\times8.31\times(600-400) = 4.15\times10^3\,J$$

（2）b→c为等体过程：

$$A_{bc} = 0$$

$$Q_{bc} = \nu C_{V,m}(T_c - T_b) = 2.5\times\frac{5}{2}\times8.31\times(400-600) = -1.04\times10^4\,J$$

负号表示b→c的过程是一个放热过程。

（3）c→a过程是一个等温过程：

$$Q_{ca} = A_{ca} = \nu RT\ln\frac{V_a}{V_c} = 2.5\times8.31\times400\times\ln\frac{2}{3} = -3.37\times10^3\,J$$

c→a过程也是一个放热过程，外界对系统做功。

终上所述，在这个循环过程中，系统总吸收热量：

$$Q_1 = Q_{ab} = 1.45 \times 10^4\, J$$

总放热为：

$$|Q_2| = |Q_{bc} + Q_{ca}| = 1.04 \times 10^4 + 3.37 \times 10^3 = 1.377 \times 10^4\, J$$

系统对外做的净功为：

$$A = A_{ab} + A_{ca} = 4.15 \times 10^3 - 3.37 \times 10^3 = 0.78 \times 10^3\, J$$

所以该循环的效率为：

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{0.78 \times 10^3}{1.45 \times 10^4} = 5.0\%$$

或者

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{1.377 \times 10^4}{1.45 \times 10^4} = 5.0\%$$

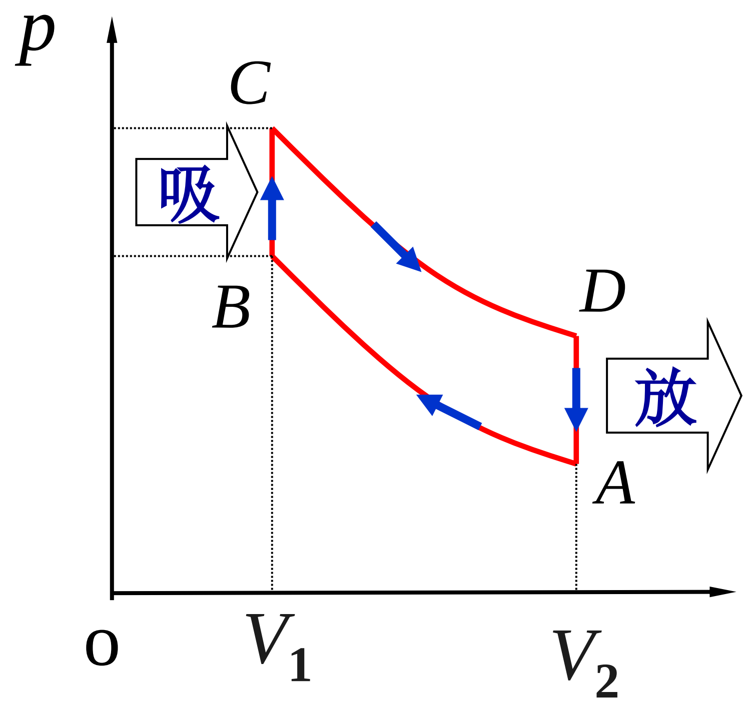
例9： 汽油机可近似看成如图循环过程(Otto循环：由两个等体过程及两个绝热过程组成)，其中AB和CD为绝热过程，求此循环效率。

解

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}}$$

$$= 1 - \frac{\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_D - T_A)}{\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_C - T_B)}$$

$$= 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$



BC和DA是绝热过程：

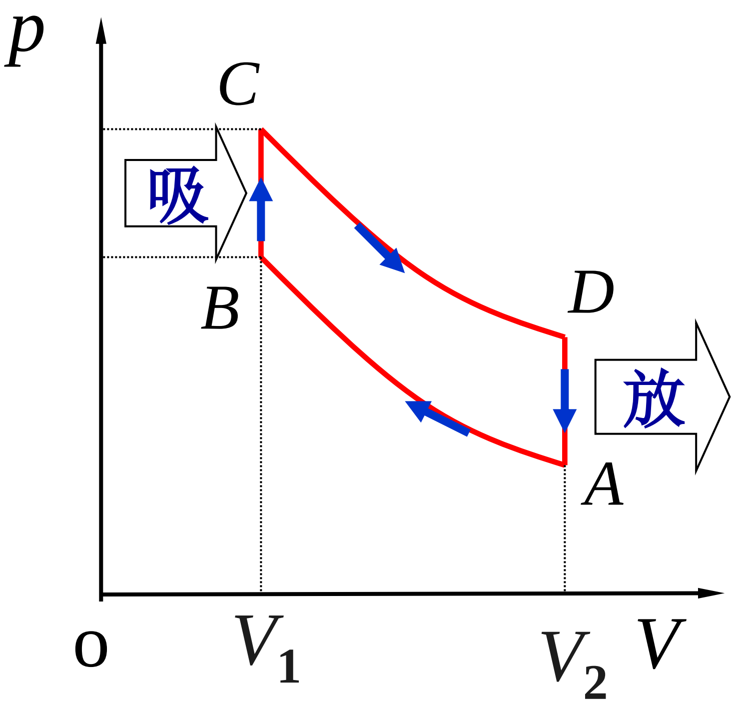
$$\frac{T_B}{T_A}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_C}{T_D}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

所以 $$\frac{T_B}{T_A}=\frac{T_C}{T_D}$$

$$\eta=1-\frac{T_D-T_A}{T_C-T_B}=1-\frac{T_A}{T_B}$$

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

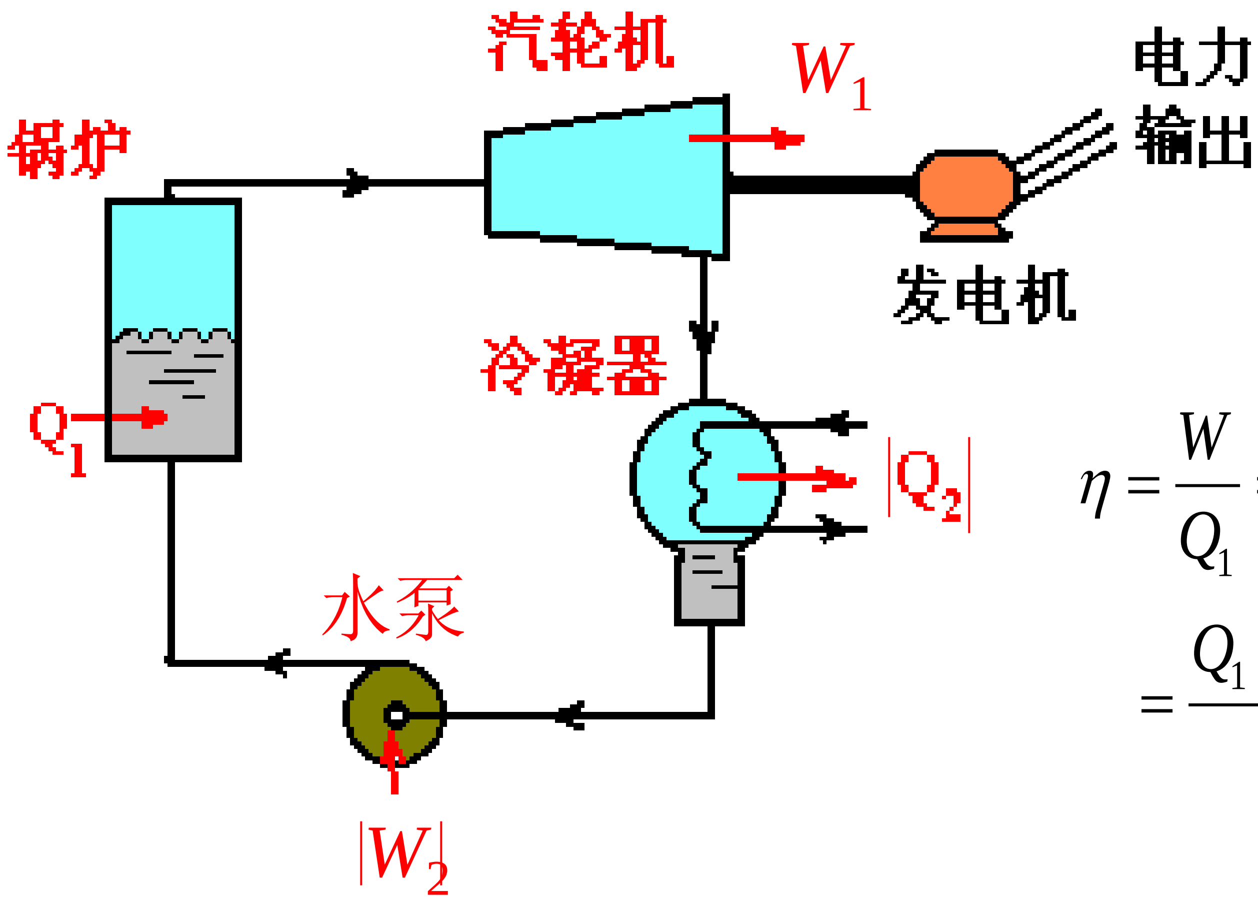
压缩比



火力发电厂

火力发电厂的热力循环四大件:

1 锅炉. 2 汽轮机. 3 冷凝器. 4 水泵.



$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{W_1 - |W_2|}{Q_1}$$

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

三 卡诺循环

1824年，法国的青年工程师卡诺发表了著名的论文《关于“火”的驱动能力的思考》，在文中提出一个工作在两热源之间的理想循环 ——卡诺循环，并给出了热机效率的理论极限值，还提出了著名的卡诺定理。

萨迪·卡诺（Sadi Carnot，1796 ~ 1832），法国青年工程师、热力学的创始人之一。1812年，萨迪·卡诺考入巴黎综合理工大学，在那里受教于泊松、盖·吕萨克、安培和阿拉果等卓有成就的老师，后来潜心于热机理论的研究。卡诺在研究工作中出色地运用了理想模型，揭示了热机中热能向机械能转变的本质。尽管他的论证是以热质观念为基础，但卡诺定理所表达的思想却十分重要；在实践上该定理指明了提高热机效率的途径，在理论上它包含了热力学第二定律的内容。

RÉFLEXIONS

SUR LA

PUISSANCE MOTRICE

DU FEU

ET

SUR LES MACHINES

PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,

CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,

QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.

1824.

Title page of the memoir published in 1824.

REFLECTIONS ON THE MOTIVE POWER OF FIRE AND ON MACHINES FITTED TO DEVELOP THAT POWER

BY SADI CARNOT

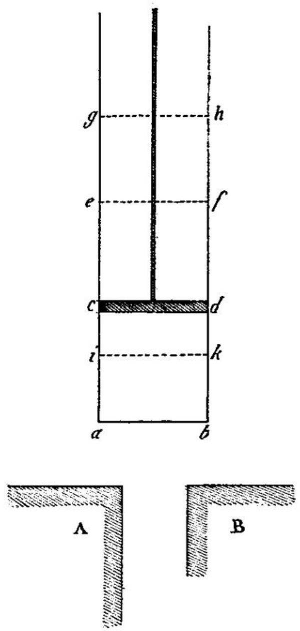
one-time pupil of the

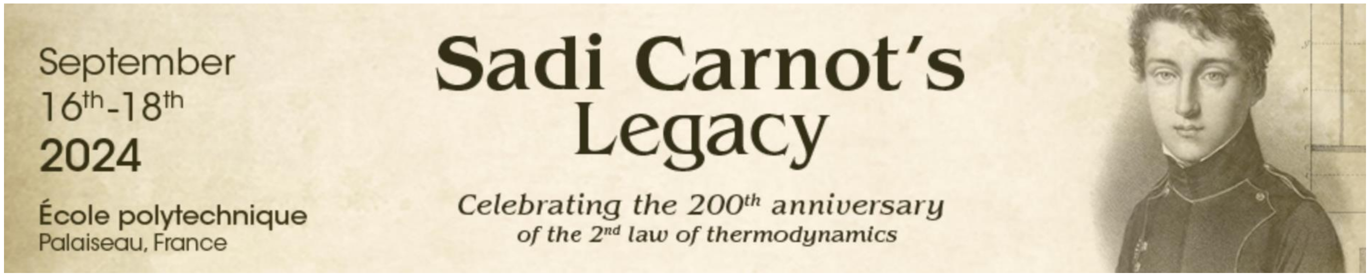
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

1824

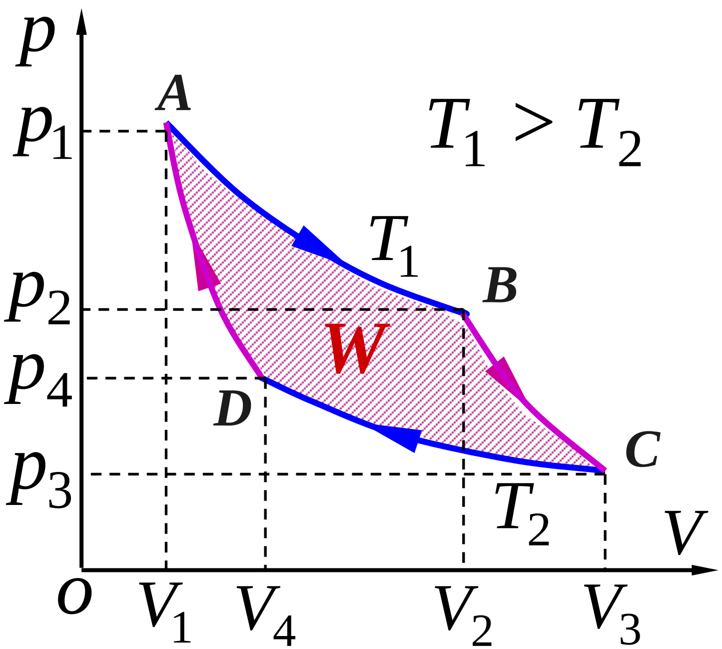
Translated and edited by

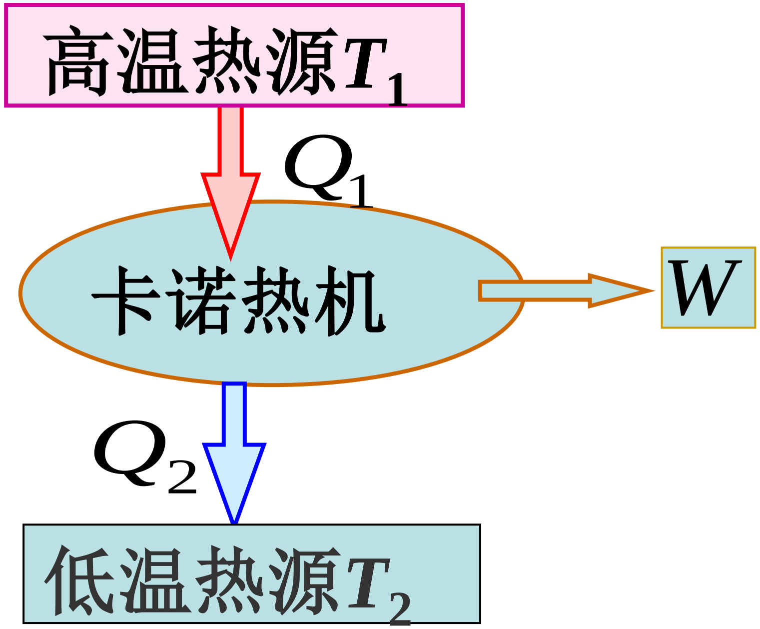
R. H. THURSTON





卡诺循环是由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成。





$A \rightarrow B$

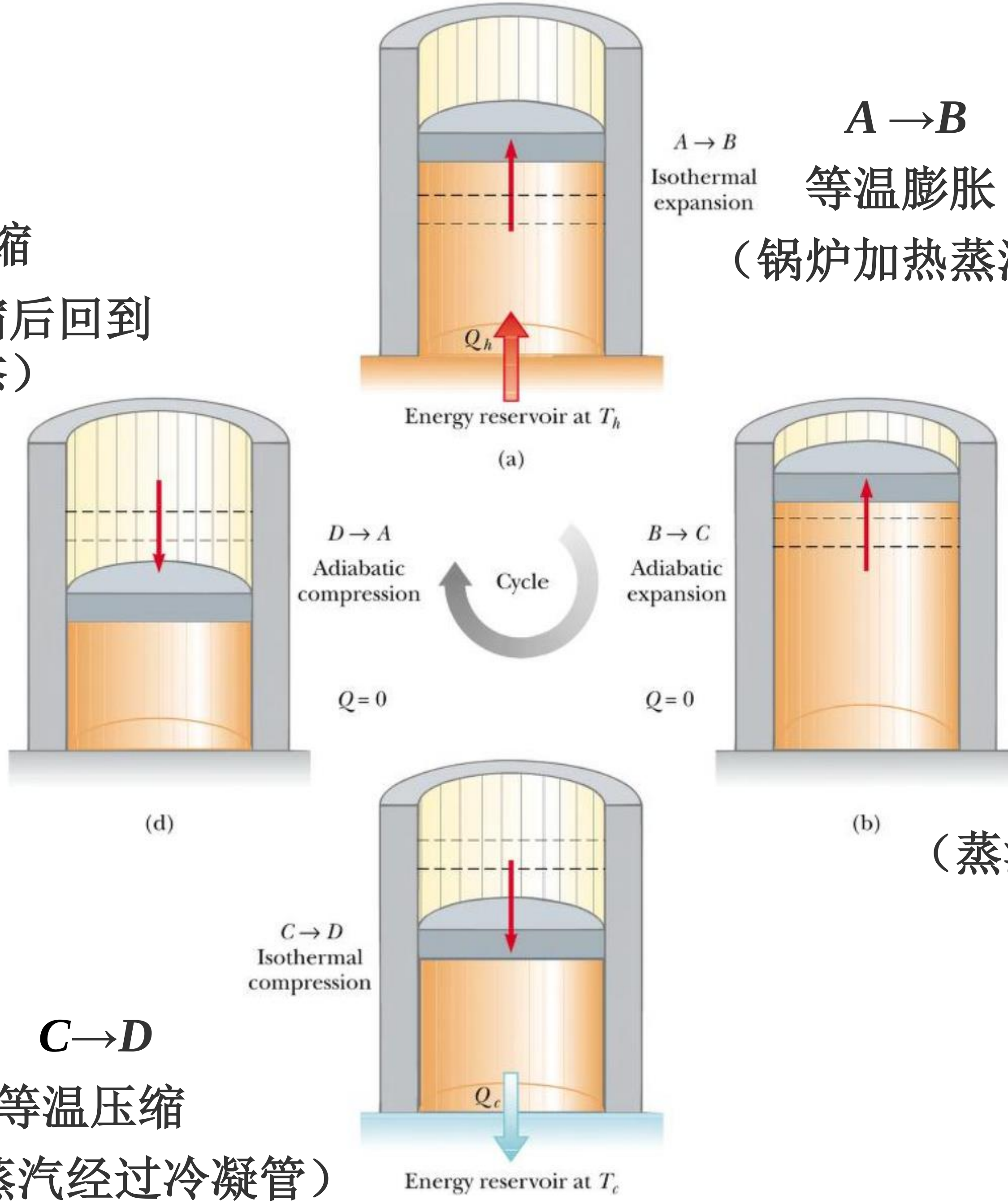
等温膨胀

（锅炉加热蒸汽）

$D \rightarrow A$

绝热压缩

（蒸汽被压缩后回到初始状态）



$B \rightarrow C$

绝热膨胀

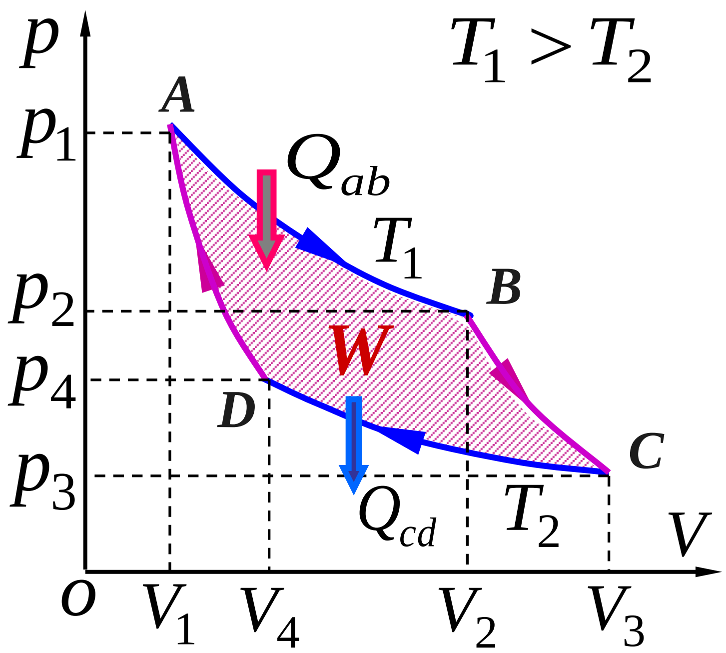
（蒸汽推动活塞做功）

$C \rightarrow D$

等温压缩

（剩余蒸汽经过冷凝管）

理想气体卡诺循环热机效率的计算



卡诺循环

A — B 等温膨胀

B — C 绝热膨胀

C — D 等温压缩

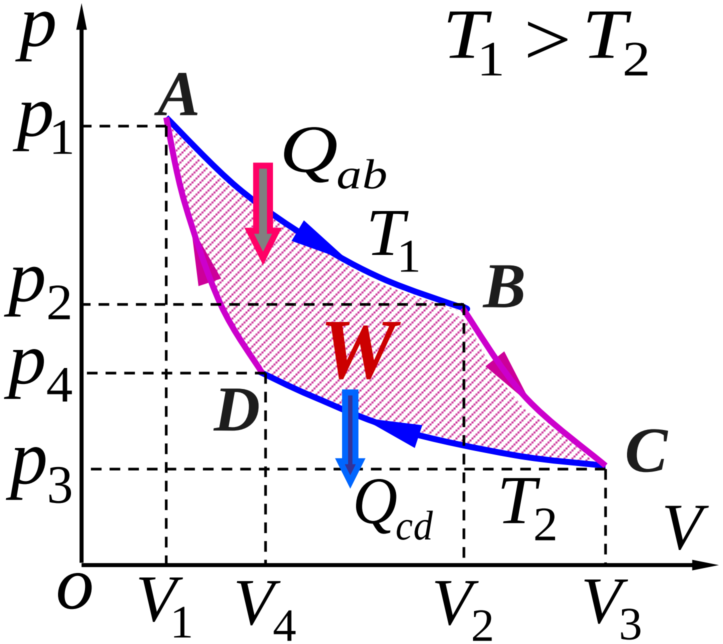
D — A 绝热压缩

A — B 等温膨胀吸热

C — D 等温压缩放热

$$Q_1 = Q_{ab} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = \left| Q_{cd} \right| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$



B — C 绝热过程

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

D — A 绝热过程

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

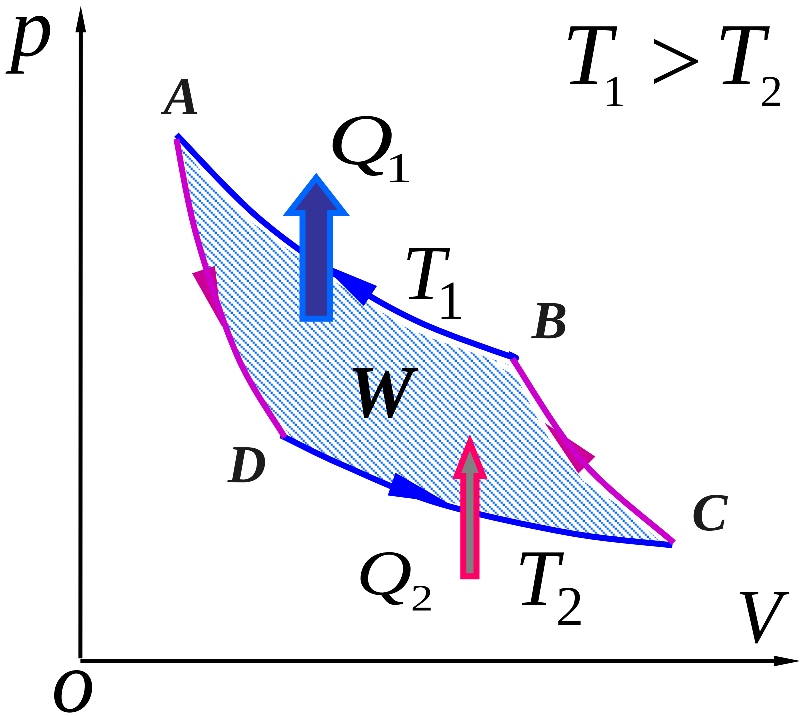
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

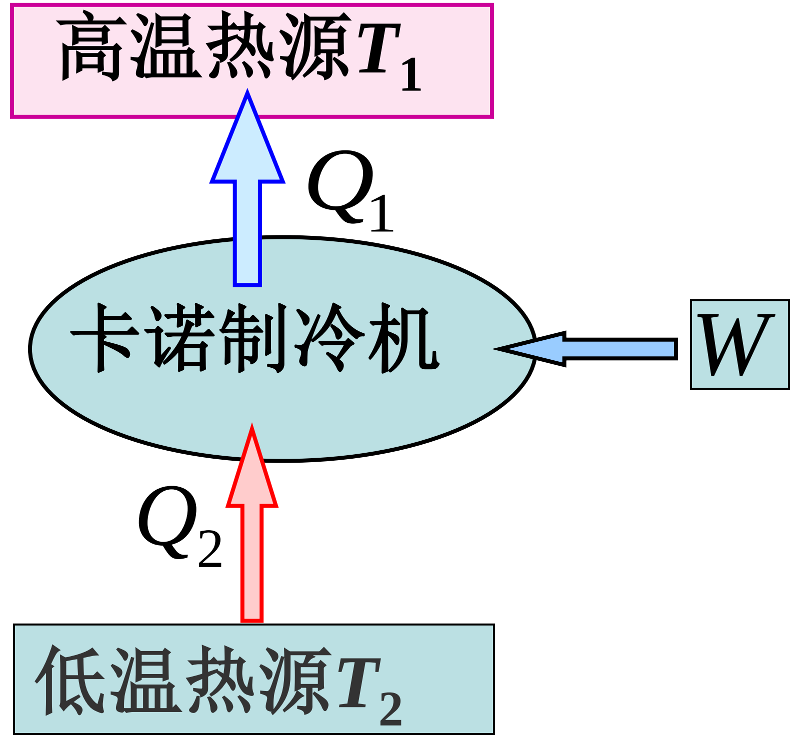
卡诺热机效率

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

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的温度有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高。

卡诺制冷机（卡诺逆循环）

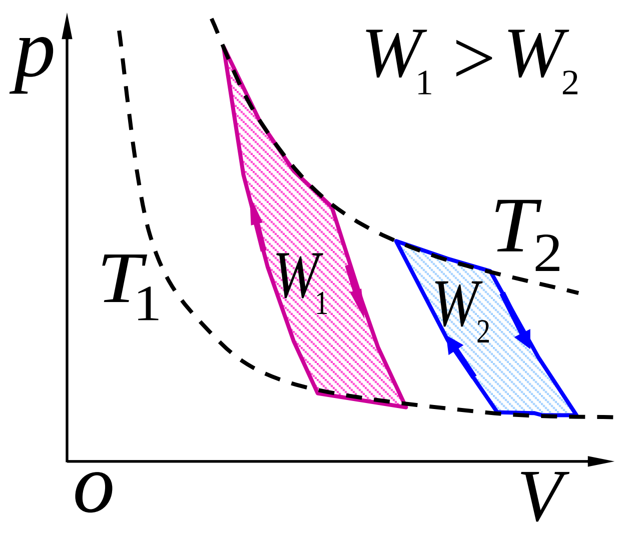




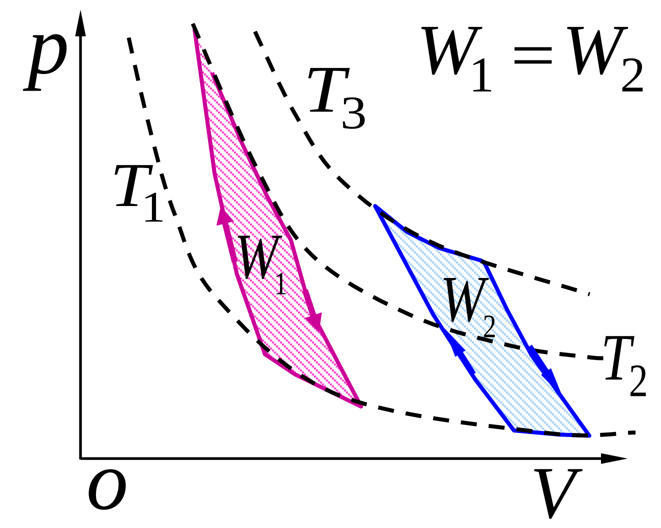
卡诺制冷机制冷系数

$$e = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

讨论：图中两卡诺循环 $\eta_1 \; ? \; \eta_2$



$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$

现代“标准火力发电厂”：

$$t_1 = 580^0 C \rightarrow T_1 = 853K \qquad t_2 = 30^0 C \rightarrow T_2 = 303K$$

$$\eta_C = 1 - \frac{303}{853} = 65\% \qquad \Rightarrow \eta_{实} \approx 36\,\%$$

原因：实际循环非卡诺循环，非两热源、非准静、非无摩擦、

例10: 冰箱放在室温为 $20^\circ\mathrm{C}$ 的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在 $5^\circ\mathrm{C}$. 现每天有 $2.0\times10^7\,\mathrm{J}$ 的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需做多少功，其功率为多少？设在 $5^\circ\mathrm{C}$ 至 $20^\circ\mathrm{C}$ 之间运转的冰箱的制冷系数是卡诺制冷机制冷系数的 55% .

解

$$e=e_{卡}\times55\%=\frac{T_2}{T_1-T_2}\times\frac{55}{100}=10.2$$

由 $e=\dfrac{Q_2}{Q_1-Q_2}$ 得 $Q_1=\dfrac{e+1}{e}Q_2$

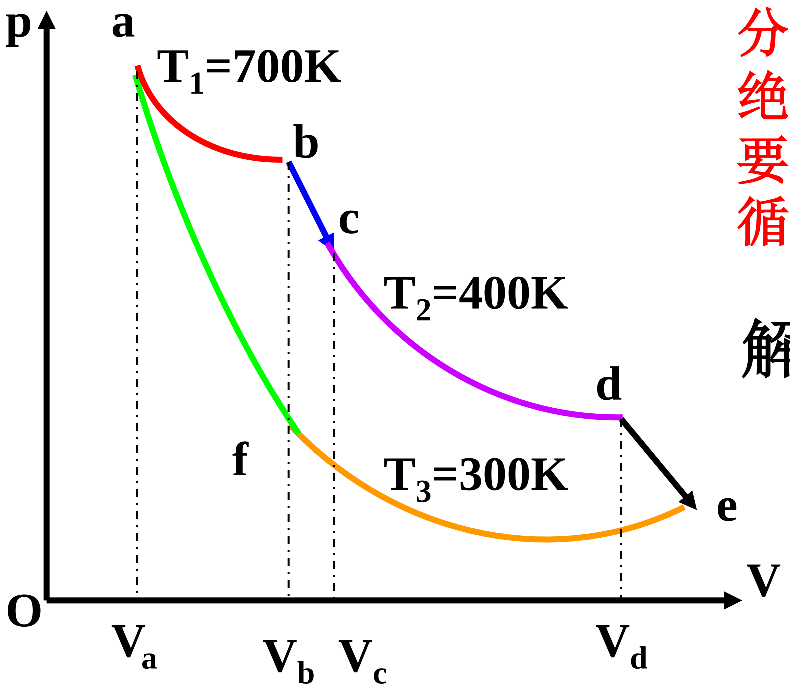
房间传入冰箱的热量 $Q'=2.0\times10^7\,\mathrm{J}$

热平衡时 $Q'=Q_2$

$$Q_1=\frac{e+1}{e}Q_2=\frac{e+1}{e}Q'=2.2\times10^7\,\mathrm{J}$$

$$W=Q_1-Q_2=Q_1-Q'=0.2\times10^7\,\mathrm{J}\qquad P=\frac{W}{t}=\frac{0.2\times10^7}{24\times3600}\,\mathrm{W}=23\,\mathrm{W}$$

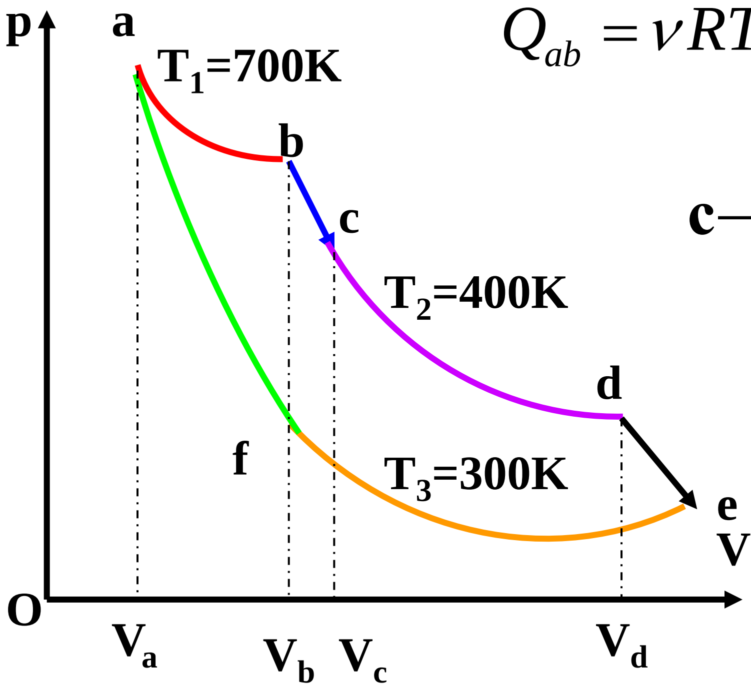
例11：一定量的氮气（视为理想气体），经历如图所示的循环过程，其中ab,cd,ef都是等温过程，温度分别为700K，400K和300K；bc,de,fa都是绝热过程；而$V_b=4V_a$，$V_d=2V_c$。求该循环的效率。



分析：这个循环过程其实就是经历了等温和绝热过程，在绝热过程中没有热量交换，只要算出等温过程中交换的热量，就可以得到循环的效率。

解法一：a→b过程气体吸收热量，

$$Q_{ab}=\nu RT_1\ln\frac{V_b}{V_a}=\nu R\times 700\times\ln\frac{4V_a}{V_a}=1400\nu R\ln 2$$



$$Q_{ab}=\nu RT_1\ln\frac{V_b}{V_a}=\nu R\times 700\times\ln\frac{4V_a}{V_a}=1400\nu R\ln 2$$

c→d过程气体也是吸收热量：

$$Q_{cd}=\nu RT_2\ln\frac{V_d}{V_c}=\nu R\times 400\times\ln\frac{2V_c}{V_c}=400\nu R\ln 2$$

e→f过程气体放出热量为：

$$\left|Q_{ef}\right|=\left|\nu RT_3\ln\frac{V_f}{V_e}\right|=\left|\nu R\times 300\times\ln\frac{V_f}{V_e}\right|=\nu R\times 300\times\ln\frac{V_e}{V_f}$$

由绝热方程TV$^{\gamma-1}$=恒量可以得到：

$$T_1V_b^{\gamma-1}=T_2V_c^{\gamma-1}$$

$$T_2V_d^{\gamma-1}=T_3V_e^{\gamma-1}$$

$$T_1V_a^{\gamma-1}=T_3V_f^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1} \\ T_2 V_d^{\gamma-1} = T_3 V_e^{\gamma-1} \\ T_1 V_a^{\gamma-1} = T_3 V_f^{\gamma-1} \end{cases}$$

于是可以得到： $\dfrac{V_e}{V_f} = \dfrac{V_b}{V_a} \bullet \dfrac{V_d}{V_c}$

所以e→f过程气体放出热量为：

$$\left|Q_{ef}\right| = \nu R \times 300 \times \ln \frac{V_e}{V_f} = \nu R \times 300 \times \ln(\frac{V_b}{V_a} \bullet \frac{V_d}{V_c}) = \nu R \times 300 \times \ln(\frac{4V_a}{V_a} \bullet \frac{2V_c}{V_c})$$

$$= \nu R \times 300 \times \ln 8 = \nu R \times 900 \ln 2$$

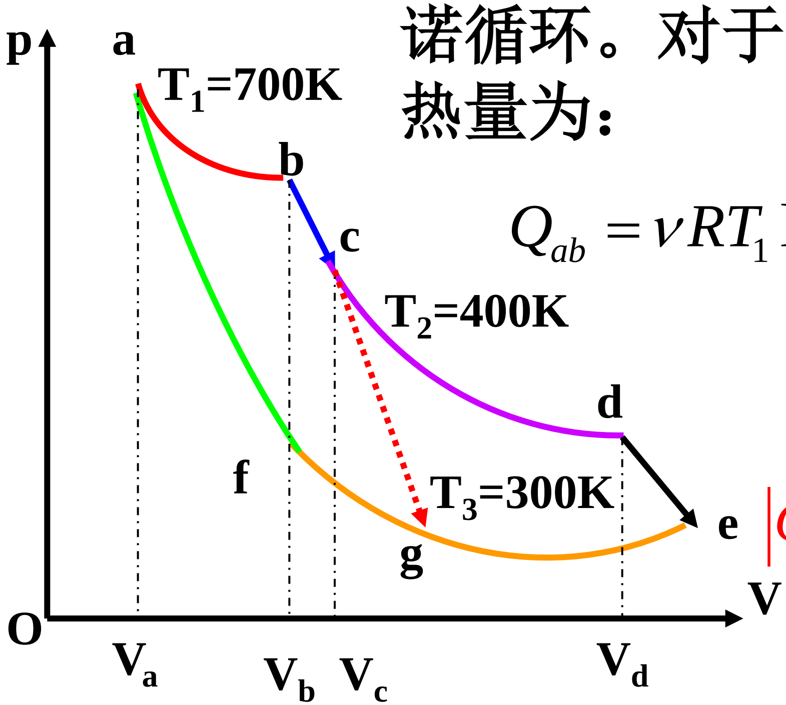
所以在整个循环过程中吸收热量为： $Q_1 = Q_{ab} + Q_{cd}$

放出热量为： $\left|Q_2\right| = \left|Q_{ef}\right|$

所以该循环的效率为：

$$\eta = 1 - \frac{\left|Q_2\right|}{Q_1} = 1 - \frac{\nu R \times 900 \ln 2}{(1400 + 400)\nu R \ln 2} = 50\%$$

解法二：分析：如果把绝热线 bc 延长与等温线 ef 相交与g点，这样就可以把这个循环看成由两个卡诺循环组成。



将绝热线bc延长交等温线ef于g点。构成两个卡诺循环。对于卡诺循环abgfa，过程a→b吸收的热量为：

$$Q_{ab}=\nu RT_1\ln\frac{V_b}{V_a}=\nu R\times700\times\ln\frac{4V_a}{V_a}=1400\nu R\ln 2$$

过程g→f放出热量为：

$$\left|Q_{gf}\right|=\frac{T_3}{T_1}Q_{ab}=\frac{300}{700}\times1400\nu R\ln 2=600\nu R\ln 2$$

对于卡诺循环cdegc，过程c→d吸收热量：

$$Q_{cd}=\nu RT_2\ln\frac{V_d}{V_c}=\nu R\times400\times\ln\frac{2V_c}{V_c}=400\nu R\ln 2$$

过程e→g放出热量：$$\left|Q_{eg}\right|=\frac{T_3}{T_2}Q_{cd}=\frac{300}{400}\times400\nu R\ln 2=300\nu R\ln 2$$

所以该系统在整个循环过程中吸收的热量为：

$$Q_1 = Q_{ab} + Q_{cd} = 1800\nu R\ln 2$$

放出的热量为：

$$\left|Q_2\right| = \left|Q_{gf} + Q_{eg}\right| = 900\nu R\ln 2$$

所以，该循环的效率为：

$$\eta = 1 - \frac{\left|Q_2\right|}{Q_1} = 1 - \frac{900\nu R\ln 2}{1800\nu R\ln 2} = 50\%$$

13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

- 热力学第一定律：能量守恒定律。
- 但是，满足能量守恒的过程是否一定都能实现？

热力学第二定律的提出

1. 功热转换的条件，第一定律无法说明

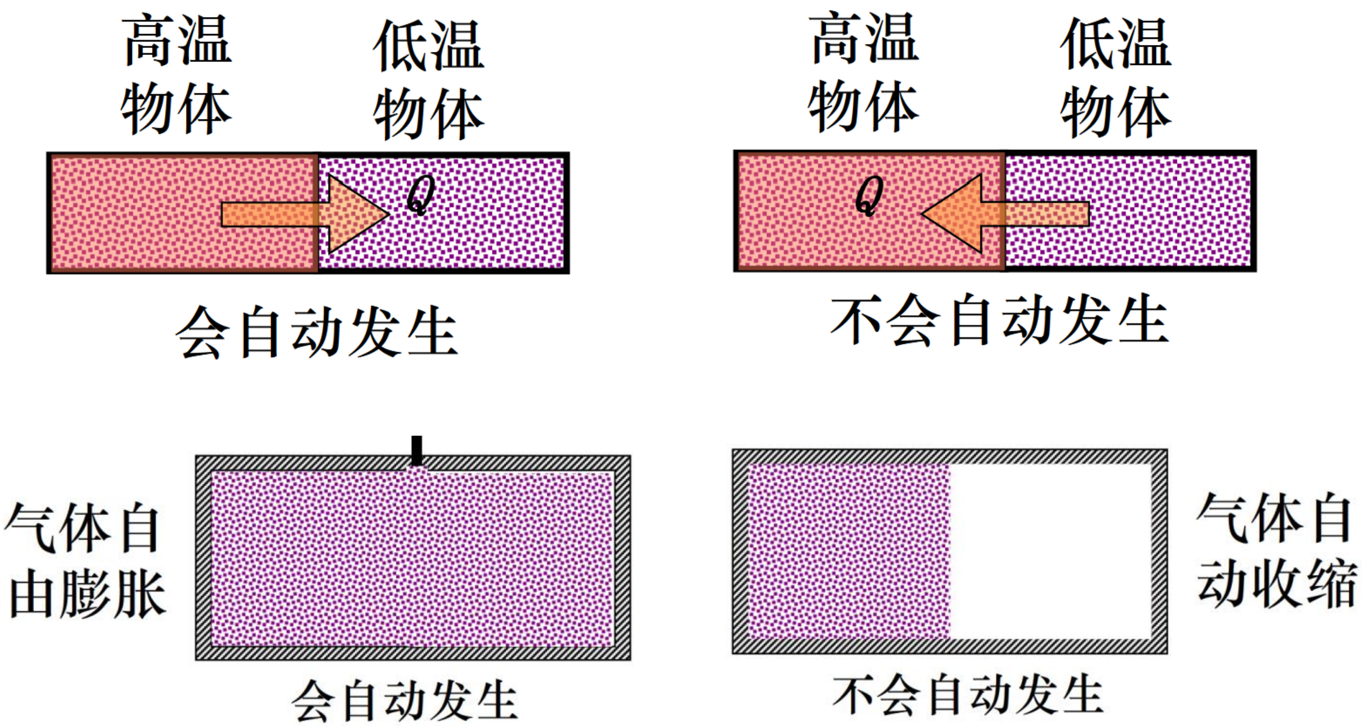
卡诺认为，不可能在单一温度下取出热能。换句话说，如果整个世界处于同一温度下，那么我们就不可能将任何热能转变为功：在一个给定的温度下，使功转变为热的过程是可以发生的，但不能把它反过来再得到这些功。

刹车摩擦生热。

烘烤车轮，车不开。

热自动地全部转换为功 → 不可能

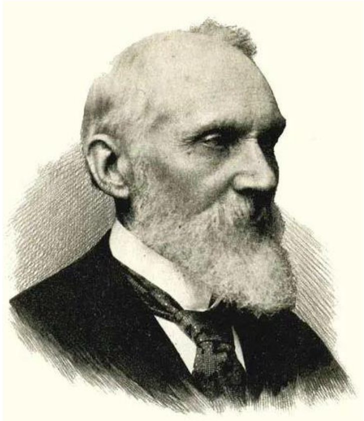
2. 热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题，第一定律无法说明



大量事实表明， 自然界中许多过程，虽然不违背热力学第一定律，但不会自动地发生。自然界中自发发生的过程(自然过程）都具有方向性： 热量不会自动地由低温热源传向高温热源；生命过程都是不可逆等……

一　热力学第二定律的两种表述

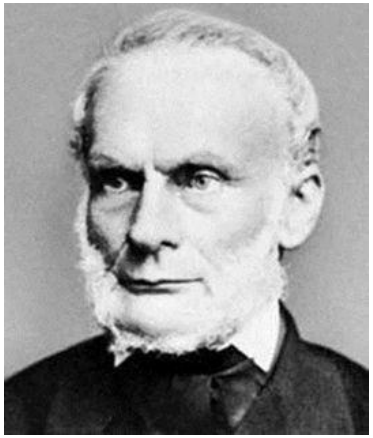
➢ 开尔文表述：不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只使单一热源冷却来做功，而不放出热量给其它物体，或者说不使外界发生任何变化。（功变热的不可逆性）



开尔文

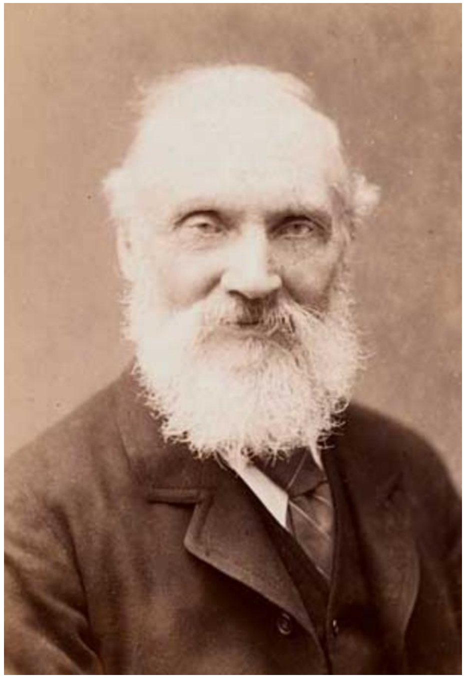
（Kelvin，1851）

➢ 克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体自动传到高温物体而不引起外界的变化 。（热传导的不可逆性）



克劳修斯

（Clausius，1850）



威廉·汤姆森（William Thomson，1824 － 1907），第一代开尔文男爵（Baron/Lord Kelvin），英国物理学家、工程师。出生于爱尔兰贝尔法斯特，10岁时成为格拉斯哥大学最年轻的学生，后进入剑桥大学学习。于21岁毕业剑桥大学，22岁时回到格拉斯哥大学，成为物理学教授，任职长达53年。27岁当选为英国皇家学会院士和瑞典皇家科学院外籍院士，是热力学的主要奠基人之一，并在电磁学/光学等领域有着深入的研究。1856年，开尔文担任了大西洋电报公司装设横跨大西洋海底电缆工程的首席顾问，并成功地装设了横跨英法两国的海底电缆。

鲁道夫·克劳修斯（Rudolf Clausius，1822－1888），德国物理学家和数学家，热力学的主要奠基人之一。于1850年发表论文《论热的动力以及由此导出的关于热本身的诸定律》，重新陈述了卡诺定律，首次明确指出关于热力学第二定律的基本概念。此外，他还于1858年发表《关于气体分子的平均自由程》论文，1865年引入了熵的概念，即克劳修斯熵。