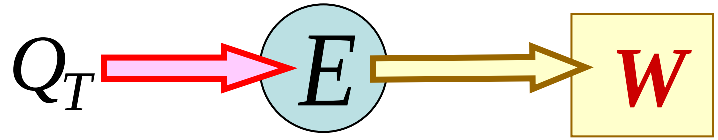
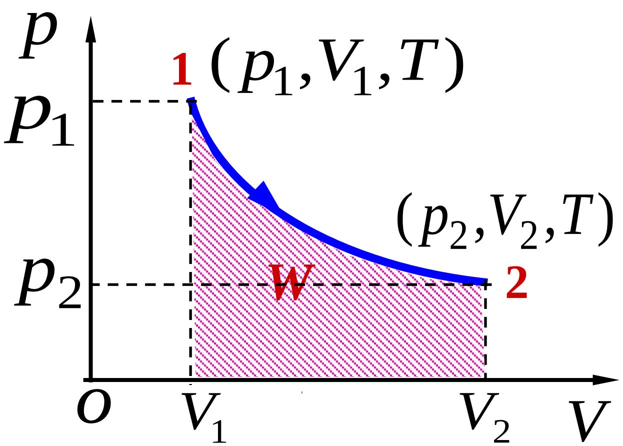
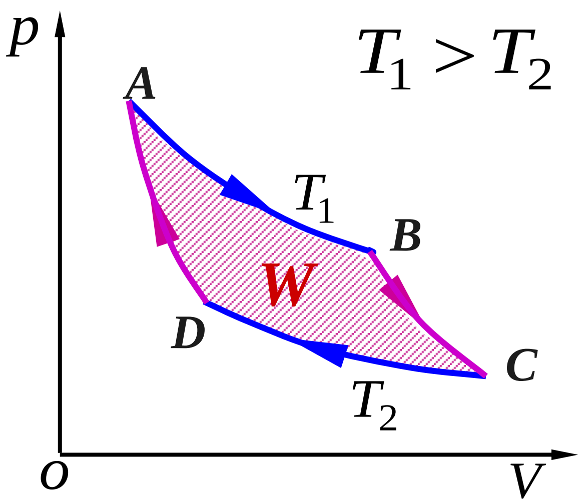
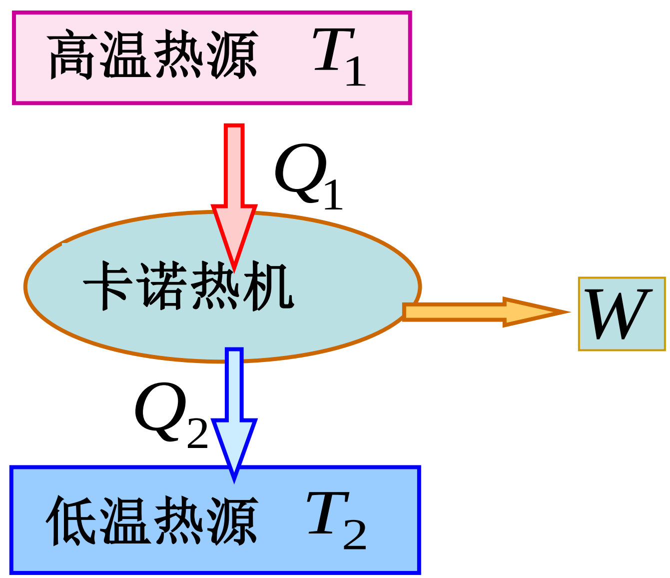
1. 开尔文表述： 不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只使单一热源冷却来做功，而不放出热量给其它物体，或者说不使外界发生任何变化 。





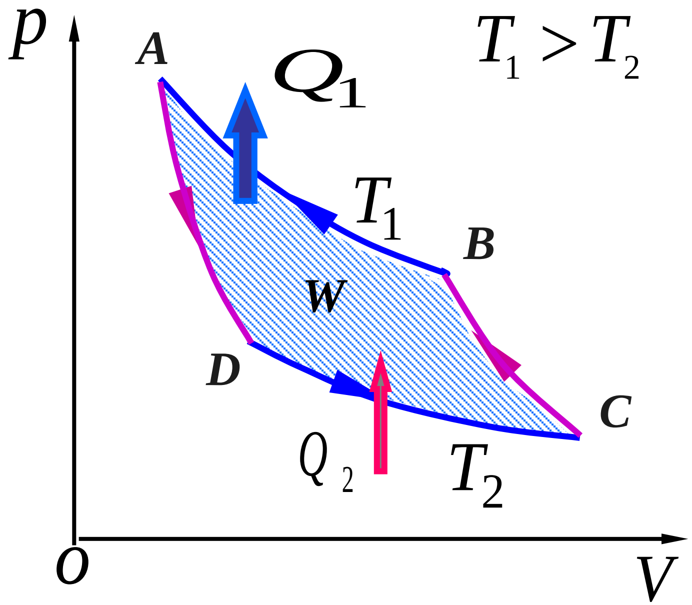
等温膨胀过程是从单一热源吸热作功，而不放出热量给其它物体，但它是非循环过程。

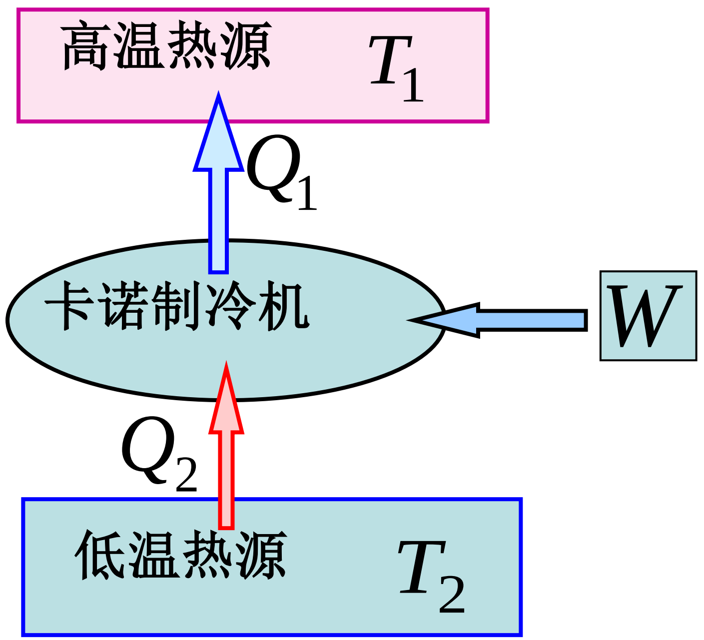




卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化

2. 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 。





虽然卡诺制冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界做功且使环境发生变化

注 意 1. 热力学第二定律是大量实验和经验的总结

2. 热力学第二定律开尔文表述与克劳修斯表述具有等效性

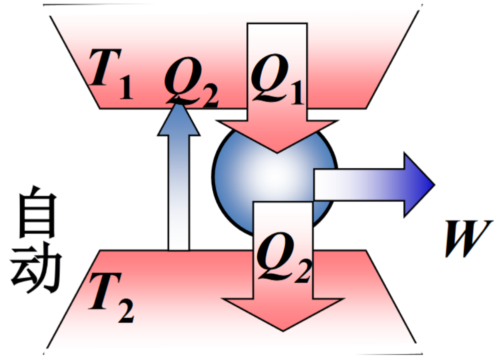
3. 热力学第二定律可有多种说法，每种说法都反映了自然界过程进行的方向性

*两种表述的等效性：

➢ 自然宏观过程的不可逆性相互依存。一种实际过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性。

如果热量能自动从低温物体传到高温物体

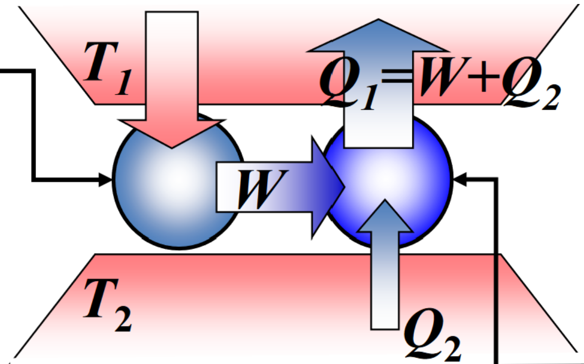
即假设克劳修斯表述不成立



则可制成单热源机

即开尔文表述不成立

如果单热源机能制成



则热量Q_2能从低温热源传到高温热源，其他什么都没改变.

致冷机

即假设开尔文表述不成立

即克劳修斯表述不成立

第二定律与第一定律的联系

- 热力学第一定律主要从数量上说明功和热量的等价性。
- 热力学第二定律却从能量转换的质的方面来说明功与热量的本质区别，从而揭示自然界中普遍存在的一类不可逆过程。
- 热力学中把功和热量传递方式加以区别就是因为热量具有只能自动从高温物体传向低温物体的方向性。

二　可逆过程与不可逆过程

可逆过程：　在系统状态变化过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而且不引起其它变化，这样的过程叫做可逆过程 .

准静态无摩擦过程为可逆过程

不可逆过程：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽能重复但必然会引起其它变化，这样的过程叫做不可逆过程.

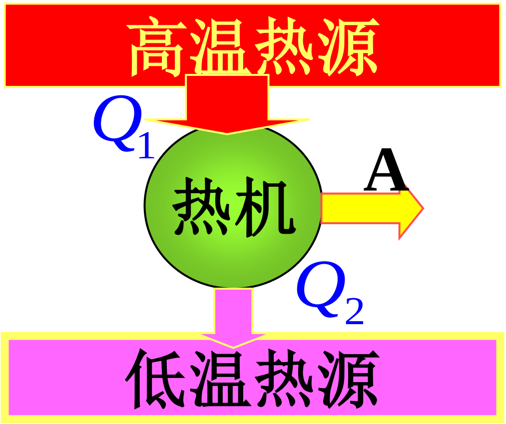
非准静态过程为不可逆过程

可逆过程的条件：准静态过程，且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程.

例:不计阻力的单摆运动

单纯的无耗散（无摩擦）的机械运动是可逆过程。

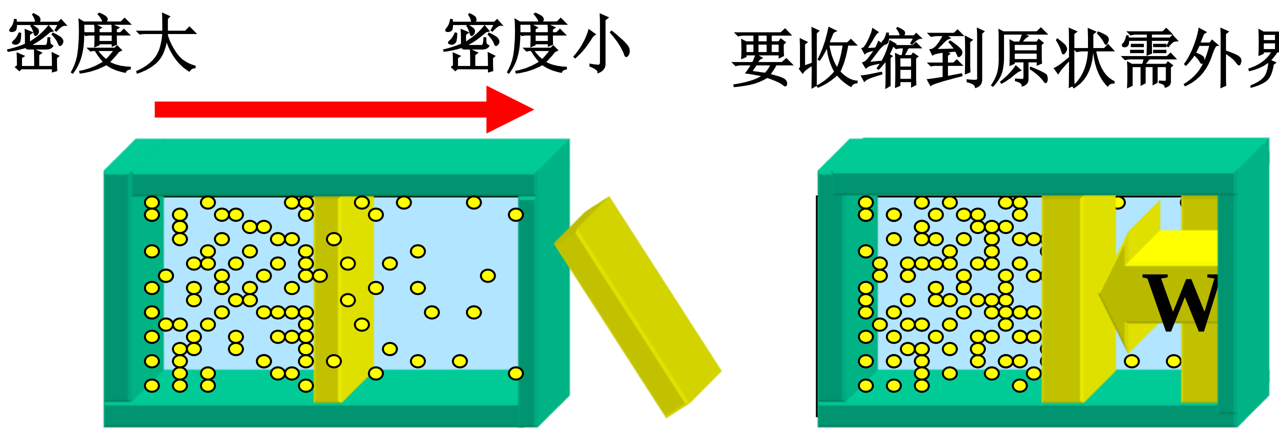
例:功、热的转换---不可逆过程



功变热可以百分之百

热转变为功将产生对外界影响---向低温热源传递热量。

例: 气体在真空中的自由膨胀—不可逆过程



要收缩到原状需外界作功

例: 分析理想气体等温膨胀的可逆性

1、无摩擦、准静态（无限缓慢）

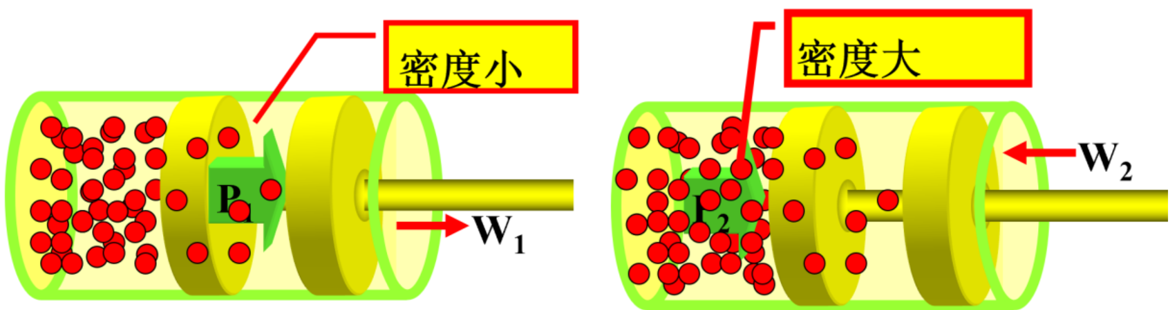
等温膨胀时：$\Delta E = 0$ $\Delta A = \Delta Q = \dfrac{M}{\mu} RT \ln \dfrac{V_2}{V_1}$

等温压缩时：$\Delta E' = 0$ $\Delta A' = \Delta Q' = \dfrac{M}{\mu} RT \ln \dfrac{V_2}{V_1}$

$$\Delta A = \Delta A' \qquad \Delta Q = \Delta Q'$$

无摩擦、准静态过程是可逆过程

2、非准静态过程（迅速膨胀）



$P_1 < P_2$， $|W_1| < |W_2|$， $P_2\Delta V - P_1\Delta V > 0$

非静态过程是不可逆过程

热力学第二定律的实质

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的

- 热功转换

功 —完全→ 热

热 —不完全→ 功

有序 —自发→ 无序

- 热传导

高温物体 —自发传热→ 低温物体

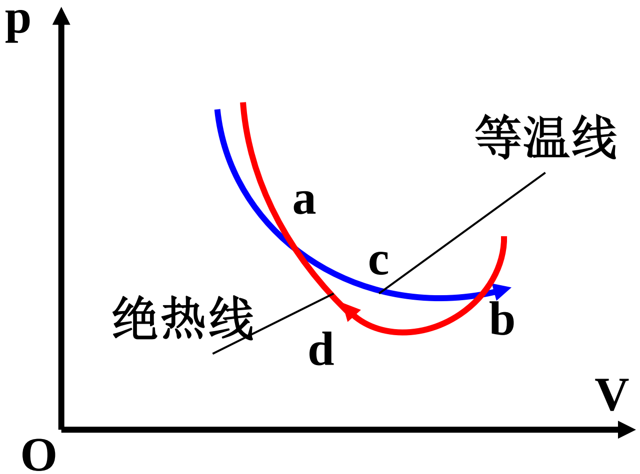
低温物体 —非自发传热→ 高温物体

非均匀、非平衡 —自发→ 均匀、平衡

例12：用热力学第二定律证明：

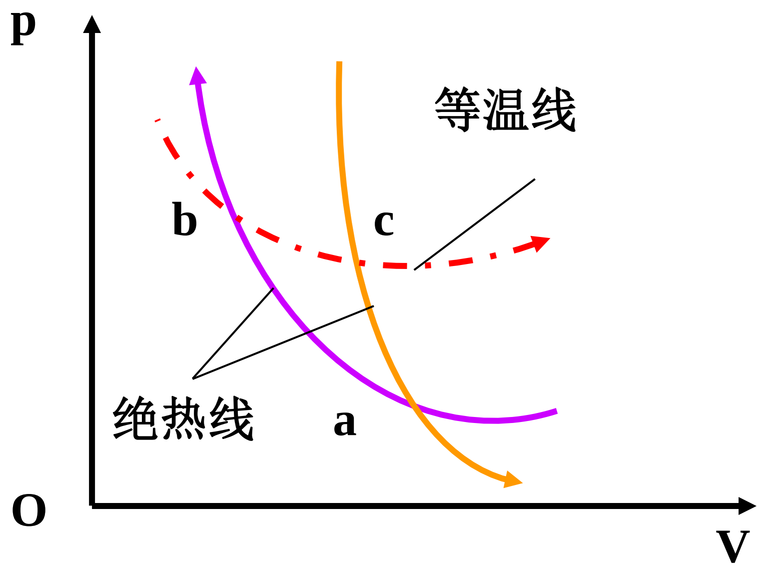
（1）一条等温线与一条绝热线不可能有两个交点；

（2）两条绝热线不可能相交。



分析：这类问题一般可以用反证法证明。假定一条等温线与一条绝热线有两个交点，则构成一个循环，分析这个循环是否符合热力学第二定律，同样的方法可以证明第二个命题。

解：（1）如图所示，设acb为等温线，adb为绝热线，它们相交与a、b两点，于是构成一个循环过程。这个循环过程可以由初态从等温过程（热源）吸收热量，对外界做功，再通过绝热过程又回到初态。这种单一热源工作的循环是违背热力学第二定律（开尔文表述）的，因此绝热线与等温线不可能有两个交点。



（2）假设两条绝热线相交于a点，如图所示。另外作一条等温线与两条绝热线分别相交于b、c两点，从而形成一个循环abca，这个循环也是由单一热源工作的循环，显然违背了热力学第二定律（开尔文表述）的，所以两条绝热线不可能相交。

三 卡诺定理

（1）在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率．

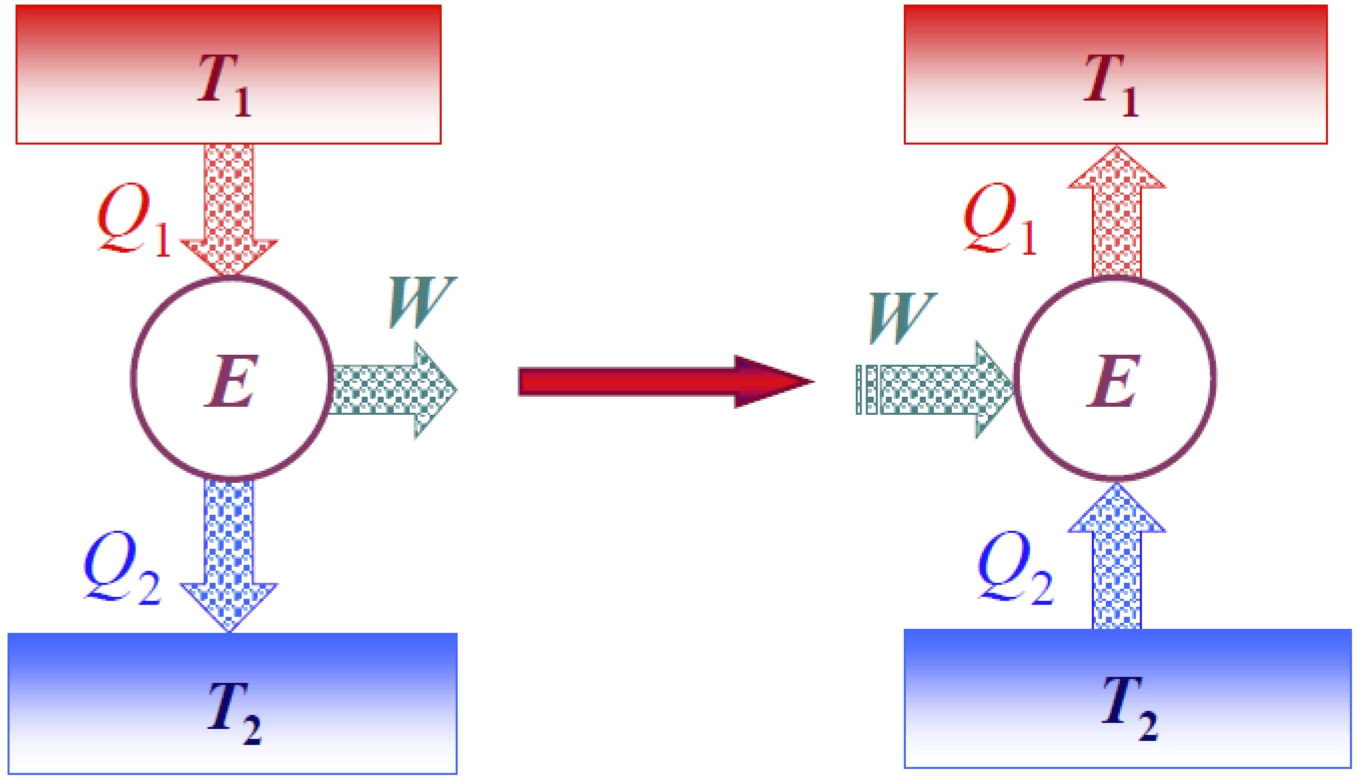
（2）工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率．

可逆卡诺机 $\eta=\dfrac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\dfrac{T_1-T_2}{T_1}$

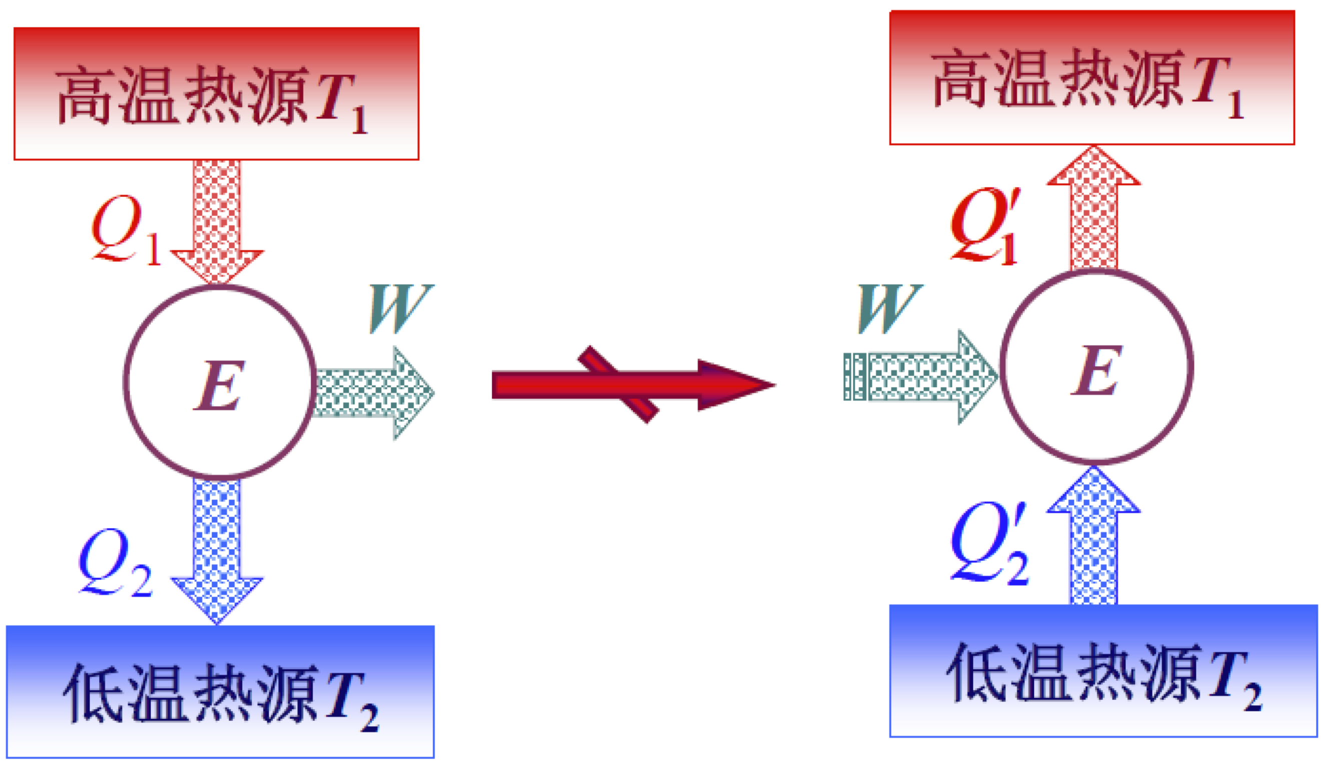
一般热机

$$\boxed{\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}\leq\frac{T_1-T_2}{T_1}}\quad\begin{cases}<\text{（不可逆机）}\\=\text{（可逆机）}\end{cases}$$

- 可逆热机：



- 不可逆热机：



$$(Q'_1 \neq Q_1 \quad Q'_2 \neq Q_2)$$

例13：用热力学第二定律证明卡诺定理

1）在相同高温热源（T_1）和低温热源（T_2）之间工作的一切可逆机，不论用什么工作物质，其效率都等于可逆卡诺热机的效率。即 $$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$	**2）在相同的高低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率，不可能高于可逆机的效率。** **即：** $$\eta \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

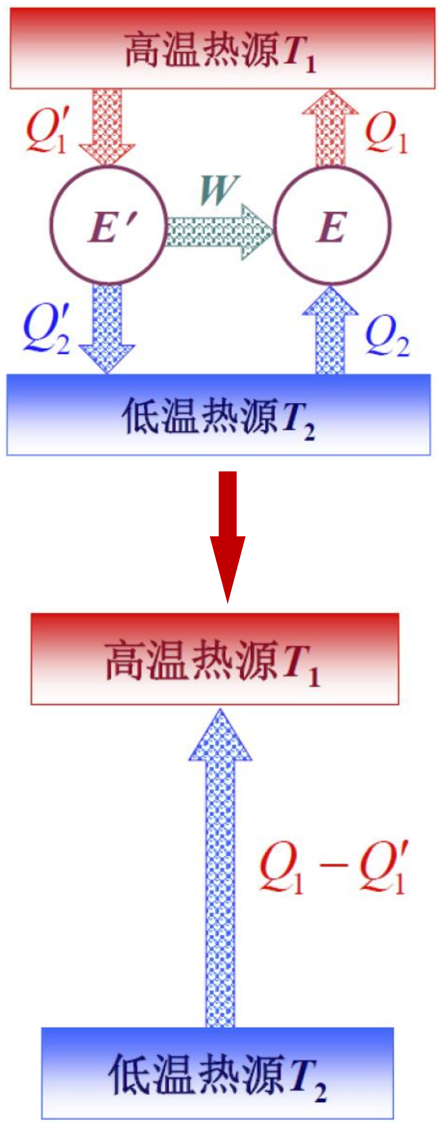
说明 **(1) 热源—温度均匀的恒温热源**

(2) 只有两个热源—这样的可逆热机必为卡诺热机

(3) 卡诺热机 (卡诺循环) 的效率是一切热机效率的最高极限。

证明：一卡诺理想可逆热机E与另一可逆热机E'（不论什么工作物质）

设法调节使两热机做相同的功*W*：



反证法：先假设 $\eta' > \eta$ 即 $\dfrac{W}{Q_1'} > \dfrac{W}{Q_1}$

可知 $Q_1 > Q_1'$

因为 $W = Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2'$

所以 $Q_2 > Q_2'$

对复合机 $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1'$

违反克劳修斯说法 $\longrightarrow$ $\eta' > \eta$ 不可能

类似可以推得：$\eta' < \eta$ 也不可能

因此：$\boxed{\eta' = \eta}$

用不可逆热机E”代替可逆热机E’，使E”推动E逆向运转

同样方法可以证明 $\eta'' > \eta$ 不可能

但由于E”机不可逆，无法在原路线反向运行

所以无法证明 $\eta > \eta''$ 不可能

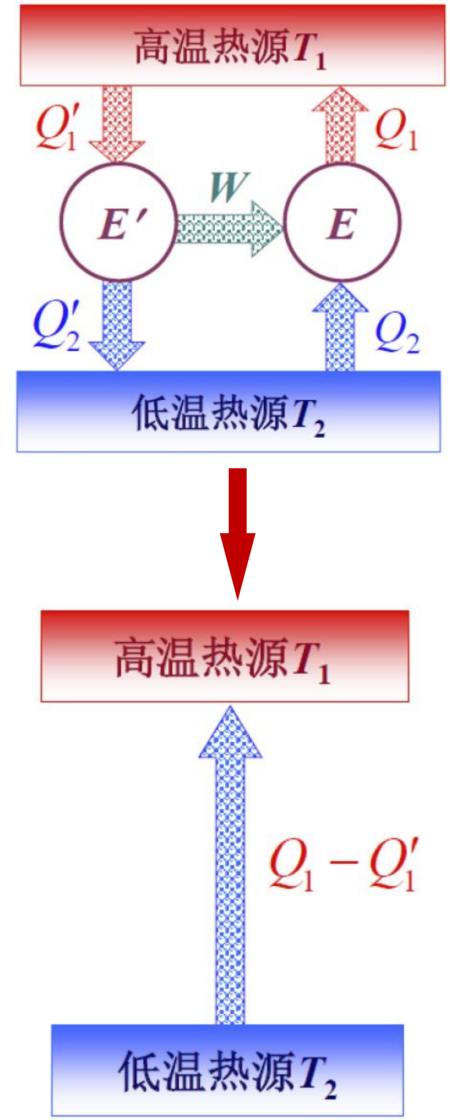
结论：

（可逆热机）$\eta \ge \eta''$（不可逆热机）

即不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率

可逆的卡诺热机效率最高

（可逆热机）$\eta > \eta''$（不可逆热机）



四 能量品质

热力学第二定律指出：

循环工作的热机从高温热源吸收的能量只有一部分可以利用来做宏观功。

这部分能量为‘有用能’（或可资利用能）

能量中‘可利用能’越多，能量的品质越好。

提高热机的效率就是提高能量品质的一种有效手段

13-7 熵 熵增加原理

一　熵（克劳修斯熵或热力学熵）

1 熵概念的引入

如何判断孤立系统中过程进行的方向？

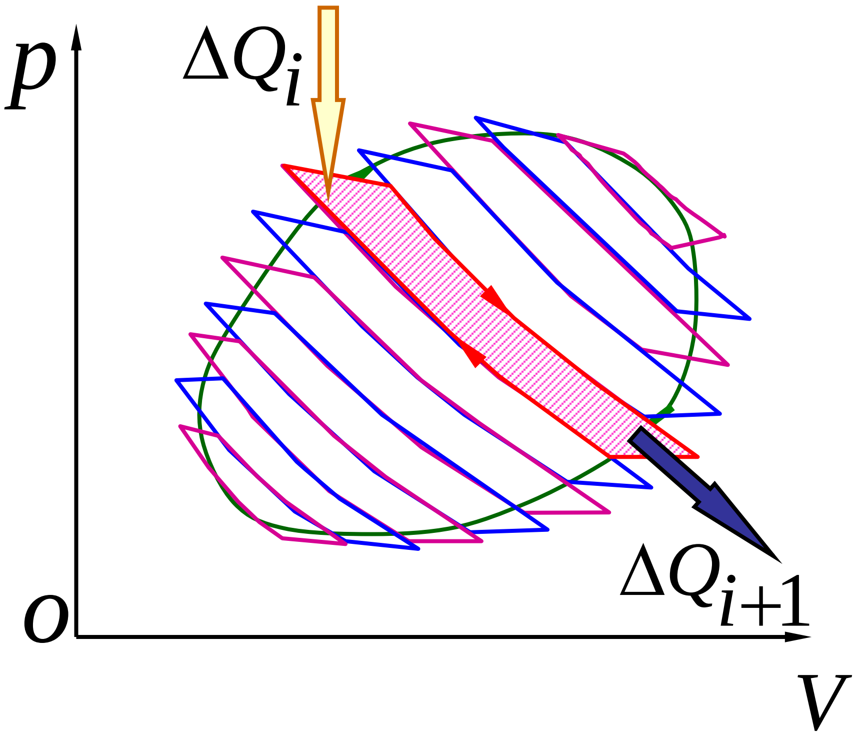
可逆卡诺机　$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$ 恢复Q的正负号 $$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{\boxed{Q_2}}{T_2} = 0$$

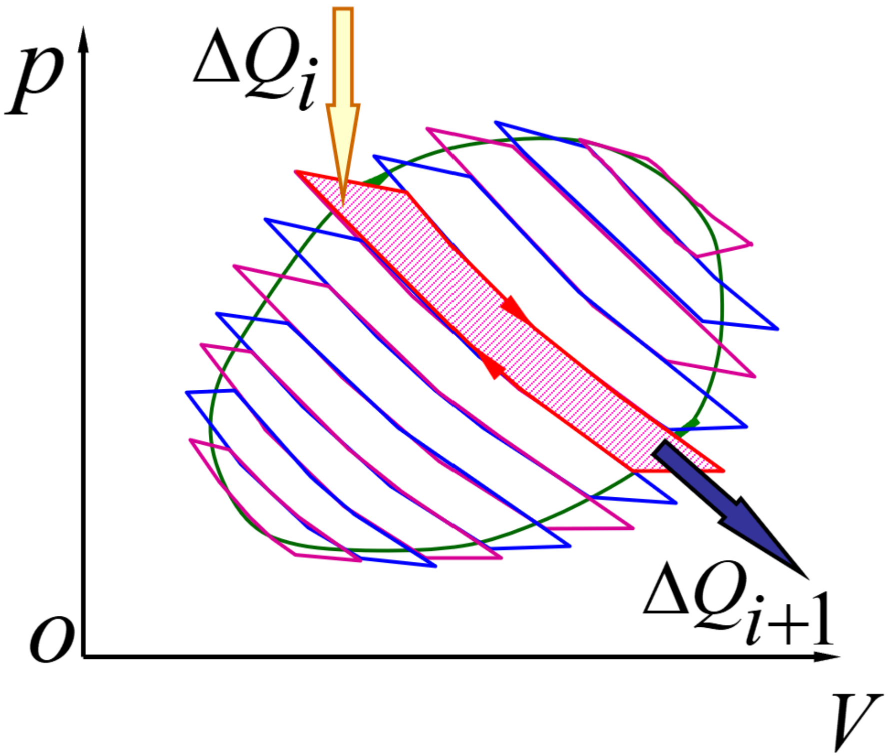
热温比 $\frac{Q}{T}$　等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比

结论：可逆卡诺循环中，热温比总和为零

任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成



- 相邻两个卡诺循环的绝热过程曲线重合方向相反，互相抵消。这一连串微小的卡诺循环的总效果就是图中所示锯齿形包络线所表示的循环过程。
- 当卡诺循环数无限增加时，锯齿形过程曲线无限接近于用绿色线表示的可逆循环。



一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i}+\frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}}=0$$

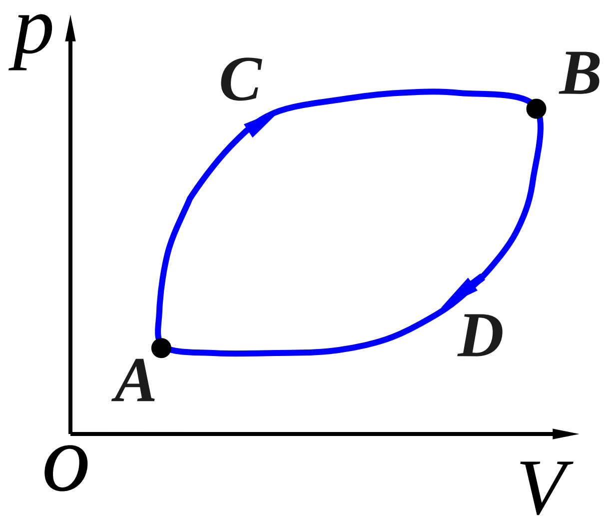
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}=0$$

$i\to\infty$ 时，则 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$

结论：对任一可逆循环过程，热温比之和为零

2 熵：状态函数



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

可逆过程 $$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

可逆过程 $$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

在可逆过程中，系统从状态*A*变化到状态*B*，其热温比的积分只决定于初末状态而与过程无关. 可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称为熵(符号为*S*）.

可逆过程 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$

物理意义

热力学系统从初态 A 变化到末态 B，系统熵的增量等于初态 A 和末态 B 之间任意一可逆过程热温比（$\mathrm{d}Q/T$）的积分.

无限小可逆过程 $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$

熵的单位 J/K

熵是相对量，一般取 T = 0K时系统的熵为零——“绝对熵”

二　熵变的计算

（1）熵是态函数，与过程无关．因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变

（2）当系统分为几个部分时， 各部分的熵变之和等于系统的熵变．

可逆过程 $$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

*计算不可逆过程熵变的方法：

A、设计一个连接同样始末态的任意可逆过程计算

B、利用状态参量，代入熵的表达式中计算。

强调：仅对可逆过程， $\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 积分才与路径无关。可逆过程和不可逆过程所引起的系统状态变化一样，但外界的变化是不同的

理想气体可逆过程的熵变

（1）绝热过程：因为dQ=0，所以 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0$

（2）等体过程：

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_V}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$(\delta Q)_V = \nu C_{V,m} dT$$

（3）等压过程：

$$(\delta Q)_p = \nu C_{p,m} dT$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_p}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

（4）等温过程： $(\delta Q)_T = \nu RT \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_T}{T} = \frac{Q_T}{T} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

不可逆过程的熵变

在不可逆过程的始末两种状态之间设计一个可逆过程，然后再利用已知的可逆过程的熵变公式就可以计算出不可逆过程的熵变。注意：积分一定要沿连接态1和态2的任意的可逆过程进行！