



第十三章
热力学基础

第6节 《 热力学第二定律的表述 卡诺定理 》

会计算卡诺循环和其它简单循环的效率





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。

热一律.....一切热力学过程都应满足能量守恒。

但满足能量守恒的过程是否一定都能进行？

第一定律指出不可能制造成功效率大于1热机。

？问题： 能否制造成功效率等于一的热机？

（也就是热将全部变功的热机）

功是否可以全部变为热？ 可以

热是否可以全部变为功？ 有条件



◆ 热力学第二定律的提出？

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。

？ 自然过程的方向性

如不

实际的有

又如，生命过程是不可逆的：

是

出生→童年→少年→青年→中年→老年→八宝山
不可逆！

预都



生命过程

“今天的你我
怎能重复
过去的故事！”





自发过程

不需要外功，就能自动进行的变化过程

自发过程	自发方向	驱动力	阻碍
<p>1. 自发过程是自然界自动进行的过程，有一定的方向性和限度；</p>			
<p>2. 要使发生自发过程的系统复原，环境必然留下永久变化的痕迹；</p>			
<p>3. 自发过程是不可逆过程。</p>			
化学变化	? 请思考	$\Delta?$	$\Delta? \rightarrow 0$



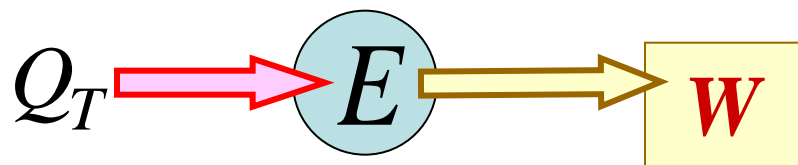
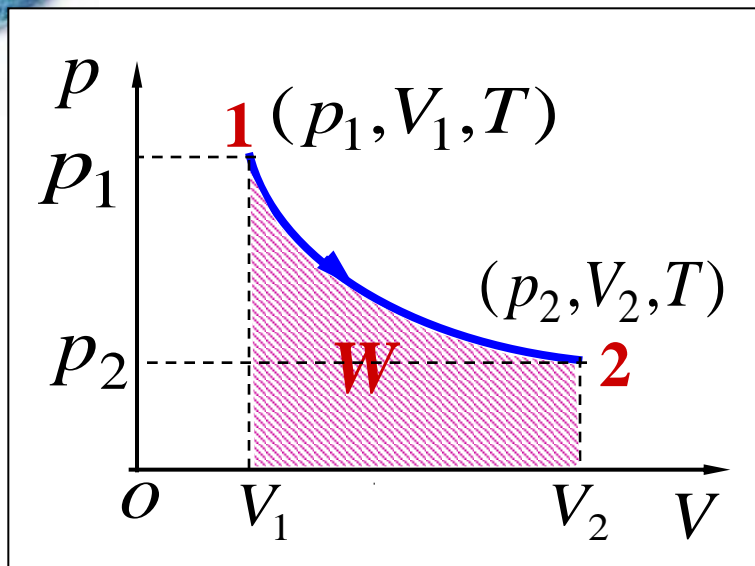


一 热力学第二定律的两种表述

1 开尔文说法

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做功，而**不**放出热量给其它物体，但它是非循环过程。

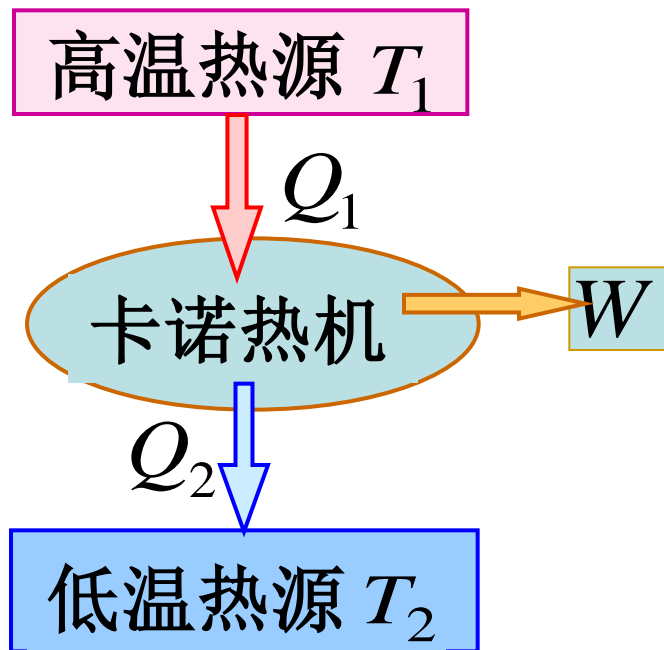
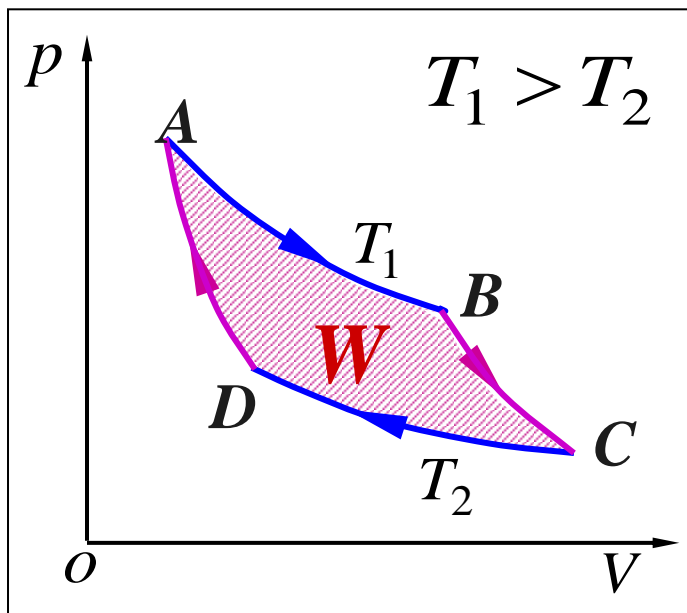
等温膨胀时系统体积增大亦属“其它变化”。此述说明功变热过程的不可逆性。

企图制造单一热源且 $\eta = 100\%$ 的热机称为**第二类永动机**。并不违背热力学第一定律，但违背热力学第二定律。开尔文另一表述为：第二类永动机是不可能造成的。

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$



13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理



卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化。

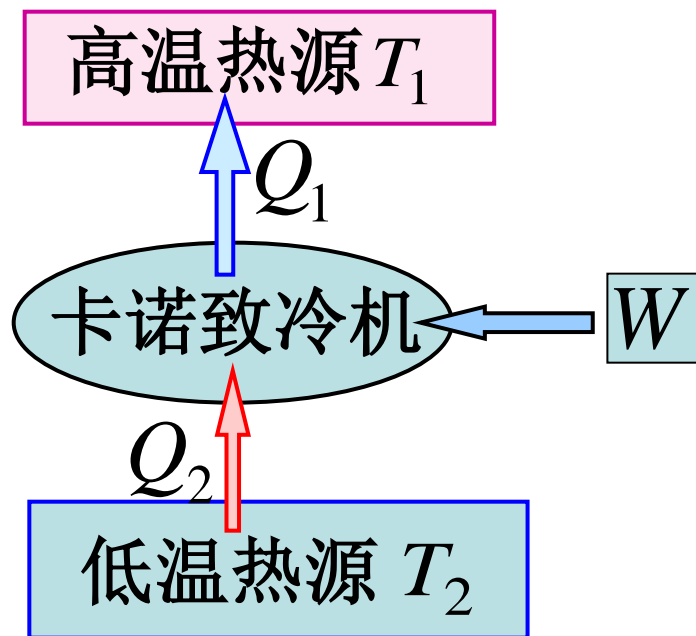
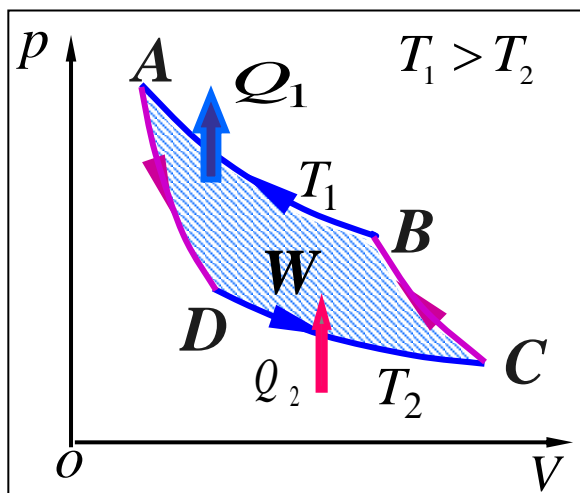


13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

永动机的设想图



2 克劳修斯说法：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。



虽然卡诺致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。



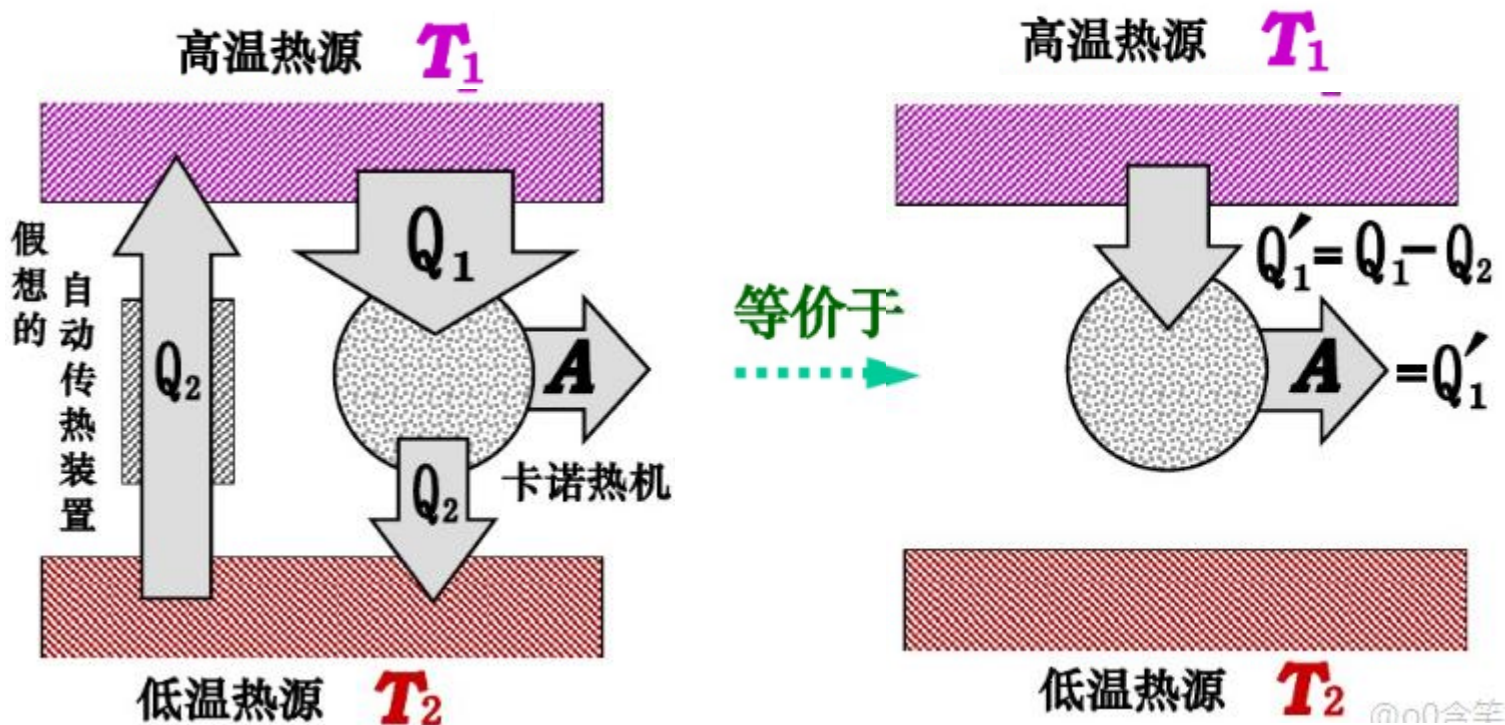
注意

- 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说法与克劳修斯说法具有等效性.
- 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.



13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

举一个反证例子： 假如热量可以自动地从低温热源传向高温热源，就有可能从单一热源吸取热量使之全部变为有用功而不引起其它变化。



克氏表述不成立 \longrightarrow 开氏表述不成立



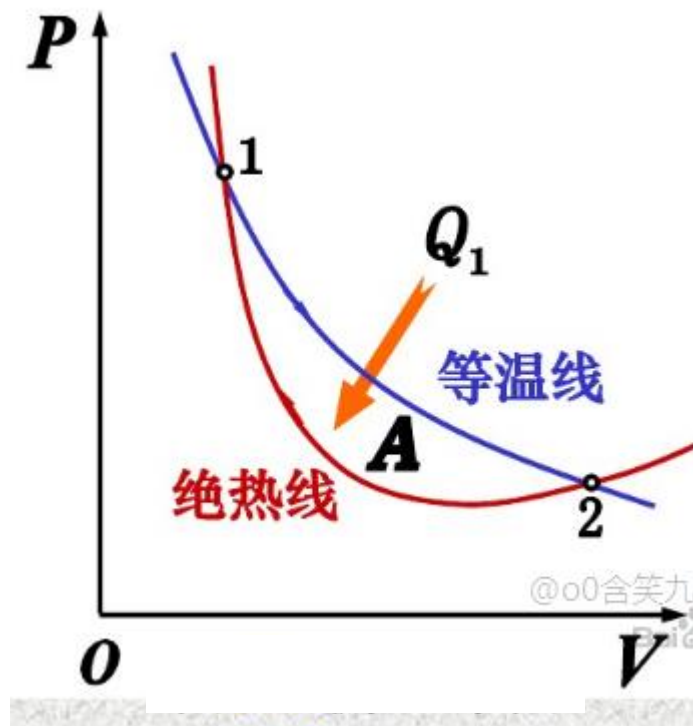
13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

用热力学第二定律证明绝热线与等温线不能相交于两点

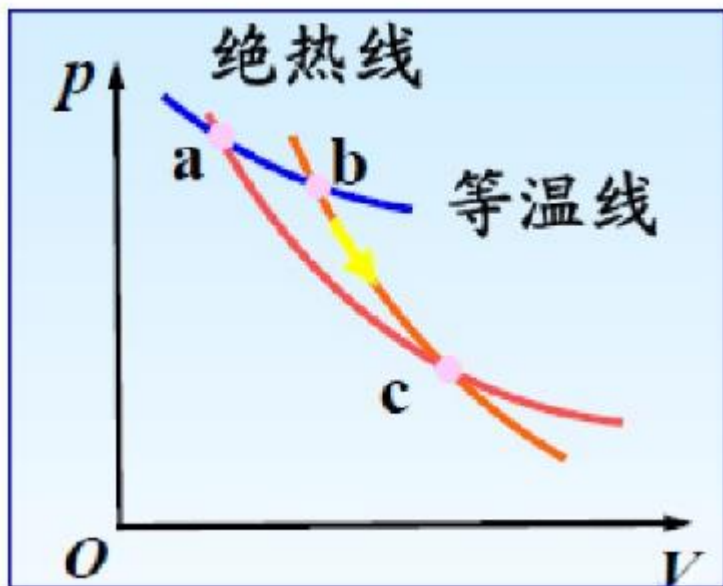
若 $P-V$ 图上绝热线与等温线相交于两点
则可作一个由等温膨胀和绝热压缩准静态过程组成的循环过程。

系统只从单一热源（等温过程接触的恒定热源）吸热 Q_1 。

完成一个循环系统对外作的净功为 $A = Q_1$ ，并一切恢复原状。这违背热力学第二定律的开尔文表述，故绝热线与等温线不能相交于两点。



例 用热力学第二定律证明：在 p - V 图上任意两条绝热线不可能相交。



用反证法.

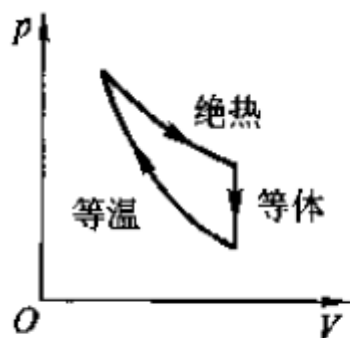
两条绝热线如果能相交,再加上一条等温线就可以组成一个循环(闭合曲线).这个循环只在等温过程从单一热源吸热,然后对外做功,显然违反了热力学第二定律.

所以,两条绝热线不可能相交.

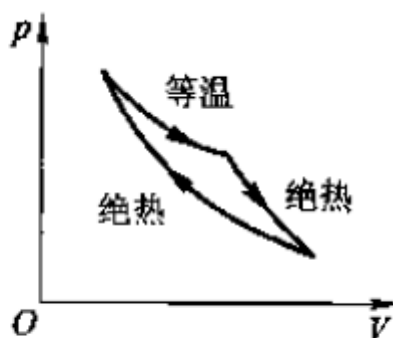


13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

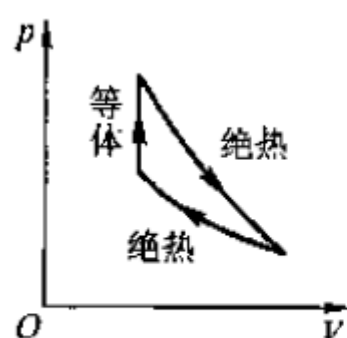
有人想像了四个理想气体的循环过程,则在理论上可以实现的为



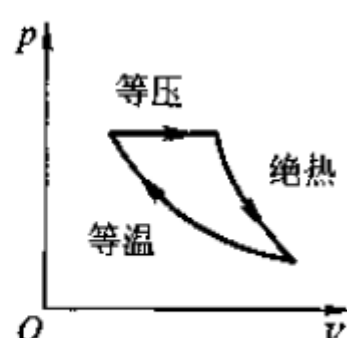
(A)



(B)



(C)



(D)

分析与解 由绝热过程方程 $pV^\gamma = \text{常量}$, 以及等温过程方程 $pV = \text{常量}$, 可知绝热线比等温线要陡, 所以(A)过程不对, (B)、(C)过程中都有两条绝热线相交于一点, 这是不可能的. 而且(B)过程的循环表明系统从单一热源吸热且不引起外界变化, 使之全部变成有用功, 违反了热力学第二定律. 因此只有(D)正确.



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。

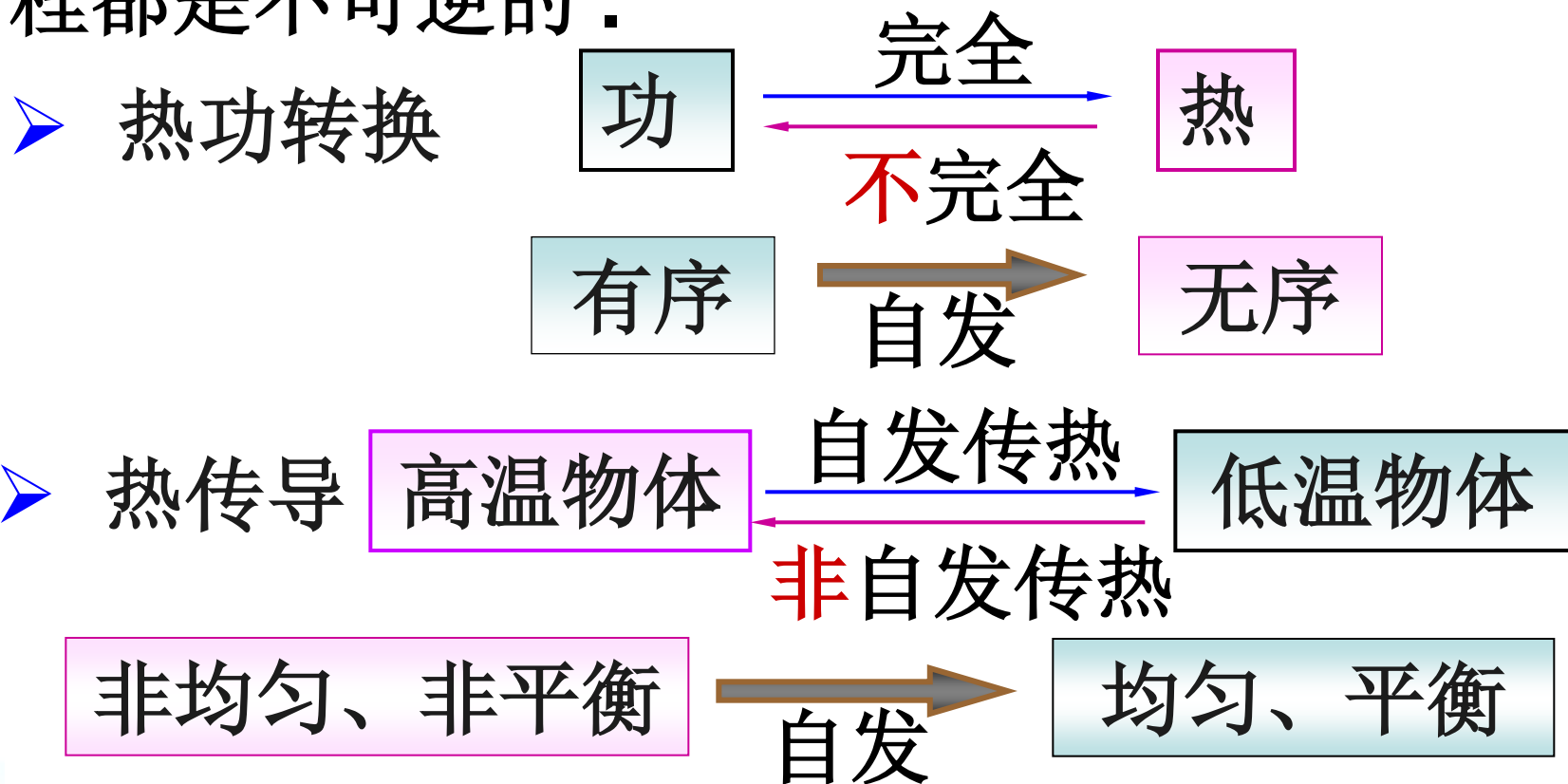


◆ 可逆过程的条件

准静态过程（无限缓慢的过程），且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程。



◆ 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。



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。



以卡诺机为例，有

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{ (不可逆机) } \\ = \text{ (可逆机) } \end{array} \right.$$

