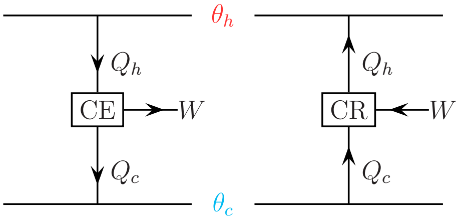
可逆过程

有不同层次上的定义——热力学意义上的可逆是最弱的定义，而力学上的可逆是最强的定义。

- 热力学可逆：设 α（β）为描述系统（外界）的状态参量，系统和外界经历过程 $P:(\alpha_1, \beta_1) \mapsto (\alpha_2, \beta_2)$ 由初态变到末态，如存在过程 $P':(\alpha_2, \beta_2) \mapsto (\alpha_1, \beta_1)$ 使得系统和外界恢复到初态，则称过程 P 为可逆过程。
- 卡诺可逆：过程 $P:(\alpha_1, \beta_1) \mapsto (\alpha_2, \beta_2)$ 是一准静态过程。
- 力学上的可逆。

卡诺热机

卡诺热机 工作于高温热源 θ_h 和低温热源 θ_c 之间的任一可逆热机。有别于其它热机，卡诺热机只与两恒定热源交换热量。其中 θ 表示经验温度。



(a) 图中 CE 代表卡诺热机 (Carnot Engine),对应正循环；CR（或 R）代表卡诺制冷机 (Carnot Refrigerator)，对应负循环。

热力学第二定律

两种表述

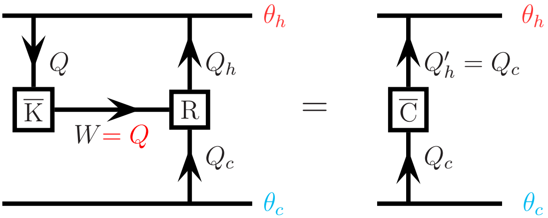
开尔文表述 (Kelvin's statement) No process is possible whose sole result is the complete conversion of heat into work.

克劳修斯表述 (Clausius's statement) No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a colder to a hotter body.

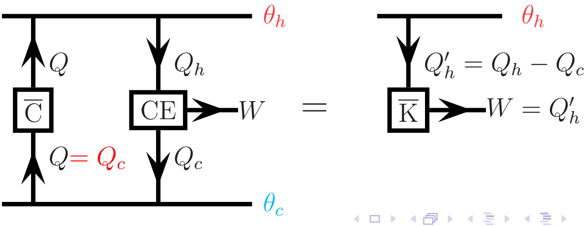
注释 这是热力学第二定律的两种经典表述；二者侧重点不同但是等价的。开尔文表述强调热转化为功的效率性，即热不可能完全转化为功；克劳修斯表述则强调热传递的方向性，即热不可能自发地由低温物体流向高温物体。

两种表述的等价性：反证法

$\overline{\mathrm{K}} \to \overline{\mathrm{C}}$ K 代表 Kelvin，C 代表 Clausius；字符上的短线代表否定。

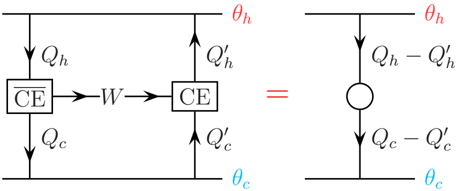


$\overline{\mathrm{C}} \to \overline{\mathrm{K}}$ 同上。



卡诺定理

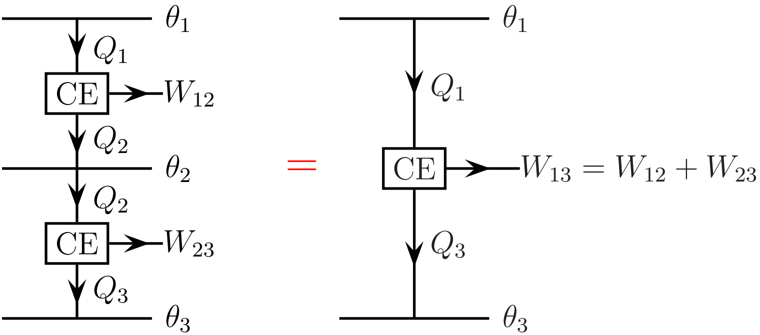
卡诺定理 工作于高温热源 θ_h 和低温热源 θ_c 之间的任一热机效率不大于可逆（卡诺）热机。



(b) 由克劳修斯表述知：$Q_h - Q'_h \geq 0 \Rightarrow W/Q'_h \geq W/Q_h \Rightarrow \eta' \geq \eta$

推论 工作于高温热源 θ_h 和低温热源 θ_c 之间的一切可逆（卡诺）热机具有相同的效率 $\eta(\theta_h, \theta_c)$。

热力学温标



(c) 图中各热机的效率分别为：$\eta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$、$\eta(\theta_2, \theta_3) = 1 - \frac{Q_3}{Q_2}$ 和 $\eta(\theta_1, \theta_3) = 1 - \frac{Q_3}{Q_1}$；其中 $Q_i > 0$，表示吸热或放热的量值。

热力学温标（续）

定义 $f(\theta_h,\theta_c)=1-\eta(\theta_h,\theta_c)=\frac{Q_c}{Q_h}$

$$\frac{Q_2}{Q_1}=f(\theta_1,\theta_2),\quad \frac{Q_3}{Q_2}=f(\theta_2,\theta_3),\quad \frac{Q_3}{Q_1}=f(\theta_1,\theta_3)$$

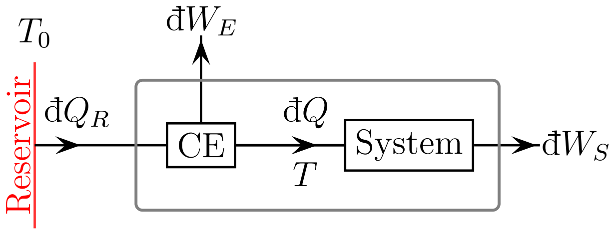
$$\Rightarrow\quad f(\theta_1,\theta_2)=\frac{f(\theta_1,\theta_3)}{f(\theta_2,\theta_3)}=\frac{g(\theta_2)}{g(\theta_1)}=\frac{T_{K2}}{T_{K1}}$$

$$\frac{T_{K2}}{T_{K1}}=\frac{Q_2}{Q_1}=1-\eta=\frac{T_2}{T_1}$$

评注 该式定义了热力学温标（除了有一个正比常数不确定外）；不同于其它经验温标，热力学温标不依赖于工作物质的属性；除了理论上的优势外，热力学温标在实际应用上没有什么特殊的优势。选择水的三相点的温度 $T_K=273.16\text{K}$，则热力学温标 T_K 与理想气体温标 T一致。

克劳修斯定理[2]

克劳修斯定理 对任一循环过程，有 $\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \le 0 \text{ or } \oint \frac{đQ}{T} \le 0}$



$$\text{CE} \Rightarrow đQ_R = T_0 \frac{đQ}{T} \Rightarrow Q_R = T_0 \oint_C \frac{đQ}{T} = W$$

$$\xrightarrow[T_0>0]{\text{Kelvin's statement}} \oint_C \frac{đQ}{T} \le 0$$

[2] 又称为克劳修斯不等式，它是热力学第二定律的数学表述。

克劳修斯定理的推论：

- 对于可逆过程，有 $\oint_C \frac{đQ_{rev}}{T} = 0$

$$\oint_C \frac{đQ_{rev}}{T} = -\oint_C \frac{đQ_{rev}}{T} \Rightarrow \oint_C \frac{đQ_{rev}}{T} = 0$$

- 态函数熵：$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T}$
- 基本公式：$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$
- 熵增加原理：当绝热系统由初态 A 变换到末态 B，则系统熵的变化 $\Delta S = S(B) - S(A) \geq 0$。其中，等号只适用于可逆（绝热）过程。

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} + \int_B^A \frac{đQ_{rev}}{T} \leq 0 \Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{đQ_{rev}}{T} \geq \int_A^B \frac{đQ}{T} = 0$$