热学
第11讲 循环过程

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社
课件下载 https://github.com/zqhuang/SYSU_TD

上讲内容回顾

- 焓和状态方程的关系$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - \left(\frac{\partial V}{\partial \ln T}\right)_p$
- 定压比热$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$
- 节流是等焓的不可逆过程。焦耳-汤姆孙系数$\alpha \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$
- 焦耳-汤姆孙效应：正节流效应($\alpha > 0$)降温和负节流效应$\alpha < 0$升温
- 节流过程液化气体：预冷降温到正节流区α较大的区域，节流液化气体。

本讲内容

- 孤立系统的熵增大原理
- 循环过程
- 卡诺循环
- 为计算做准备：理想气体的熵
- 计算理想气体可逆循环的效率

孤立系统的熵增大原理

假想一个孤立的非热平衡系统Σ，把它划分成很多子系统Σ_1, Σ_2, ..., Σ_N。 每个子系统Σ_i在短时间内可以近似看成处于平衡态，有确定的温度T_i，压强p_i，体积V_i和熵S_i。各个子系统之间保持接触（非孤立）。

假设子系统边界处的分子相互作用可以忽略，系统总熵等于各个子系统熵之和：

$$S = \sum_i S_i$$

孤立系统的熵增大原理(续)

因系统处于非热平衡状态，总有两个互相接触的子系统温度不同，不妨设$T_i > T_j$。我们假设**在宏观尺度上，热量会且只会自发地从高温物体传递到低温物体**，Σ_i对Σ_j传热$Q_{i\to j}$ $(Q_{i\to j} > 0)$。那么系统的总熵变化为

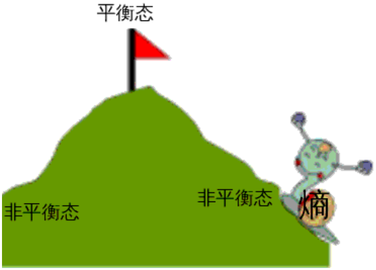
$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_j = -\frac{Q_{i\to j}}{T_i} + \frac{Q_{i\to j}}{T_j} > 0$$

这样的熵增大过程会持续进行，直到系统达到平衡态（这时所有的$T_i = T_j$）后熵不再变化。
孤立系统熵增大是一个不可逆的过程（因为无法使熵减小），熵不变的过程则原则上都可逆。

孤立系统的熵增大原理(续)

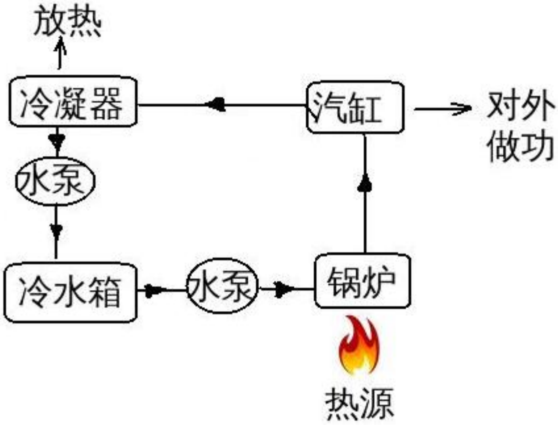
总结一下:

- 孤立的非热平衡系统的熵总是自发地增大，直到达到热平衡态（熵最大的状态）。热平衡态的熵不再发生变化。
- 孤立系统的可逆过程熵不变，不可逆过程熵增大。



下面我们来谈热机和循环过程

蒸汽机



循环过程

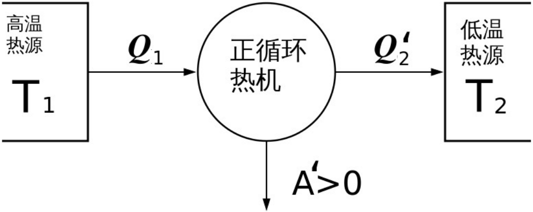
循环过程：一系统由某个状态出发，经过一系列过程，最后回到原状态。

- 因循环过程的内能不变，按照热一律即有$Q + A = 0$。
- 把系统和环境看成一个总的孤立系统。系统回到原状态，熵不变。根据孤立系统的熵增大原理，**循环过程后环境的熵必须增大（如果循环过程对环境造成的影响是不可逆的）或者不变（如果循环过程对环境造成的影响是可逆的）**。

如果**循环过程对环境造成的影响是可逆**的，我们称之为**可逆循环**。否则称之为不可逆循环。

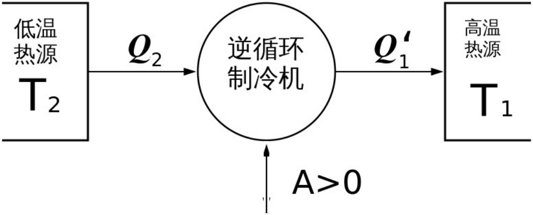
正循环热机

系统对外界做功($A' > 0$)的循环为正循环。



逆循环制冷机

外界对系统做功($A > 0$)的循环为逆循环。逆循环热机也叫制冷机。



思考题

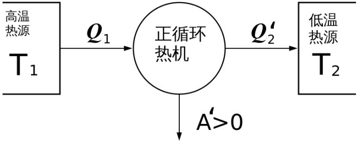
下列过程是正循环还是逆循环?

- 蒸汽机的一个循环
- 制冷机的一个循环
- 净吸热量$Q > 0$的循环
- 净放热量$Q' > 0$的循环
- p-V图上顺时针的闭合曲线
- p-V图上逆时针的闭合曲线
- T-S图上顺时针的闭合曲线
- T-S图上逆时针的闭合曲线

骨灰级难度思考题

逆循环可不一定是可逆循环;
逆循环也许可以是可逆循环;
逆循环也可以不是可逆循环;
逆循环也可以是不可逆循环;
逆循环也可不是不可逆循环;
可逆循环也许可以是逆循环;
可逆循环也可以不是逆循环;
可逆循环可不一定是逆循环;
可逆循环必不是不可逆循环;
不可逆循环必不是可逆循环;
不可逆循环可以不是逆循环;
不可逆循环未必不是逆循环;
不可逆循环也可以是逆循环。
那么问题来了——
如果逆循环是可逆循环，那么逆循环的逆循环是逆循环吗?

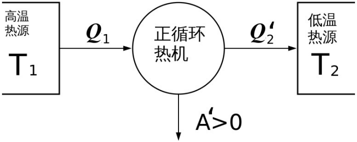
正循环热机的效率



正循环把热量转化为机械功。设正循环热机从高温热源1吸热Q_1，对外做功A'，并对低温热源2放热Q_2'。**热量转化为机械能的百分比称为正循环热机的效率，记作**η。

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

恒温热源间的正循环的效率



$$\eta=\frac{Q_1-Q_2'}{Q_1}=1-\frac{T_2|\Delta S_2|}{T_1|\Delta S_1|}$$

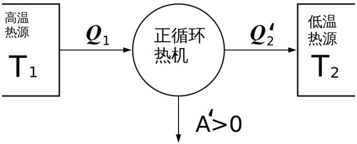
其中$|\Delta S_1|$为高温热源的熵减少量，$|\Delta S_2|$为低温热源的熵增加量。
如果整个循环过程**可逆**，则环境的总熵不变：$|\Delta S_1|=|\Delta S_2|$。

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

如果整个循环过程**不可逆**，则环境总熵增大：$|\Delta S_2|>|\Delta S_1|$，即

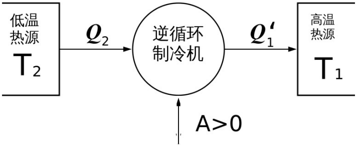
$$\eta<1-\frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理



在温度为T_1的高温热源和温度为T_2的低温热源之间工作的热机：可逆循环$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$，不可逆循环$\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1}$，这称为卡诺**(Carnot)**定理。

逆循环热机的效率



逆循环利用外界提供的机械功从低温热源吸热制冷。设外界对逆循环热机做功A，使它从低温热源2吸热Q_2，并对高温热源放热Q_1'。**制冷量Q_2与外功A之比称为逆循环热机的制冷系数，记作ε。**

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

恒温热源间的逆循环的制冷效率

设外界对热机做功A，使热机从温度恒为T_2的低温热源2吸热Q_2，并对温度恒为T_1的高温热源1放热Q_1'。则

$$\varepsilon = \frac{1}{Q_1'/Q_2 - 1} = \frac{1}{\frac{T_1|\Delta S_1|}{T_2|\Delta S_2|} - 1}$$

其中$|\Delta S_1|$为高温热源的熵增加量，$|\Delta S_2|$为低温热源的熵减少量。如果整个循环过程**可逆**，则环境的总熵不变：$|\Delta S_1| = |\Delta S_2|$。

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

如果整个循环过程**不可逆**，则环境总熵增大：$|\Delta S_2| < |\Delta S_1|$，即

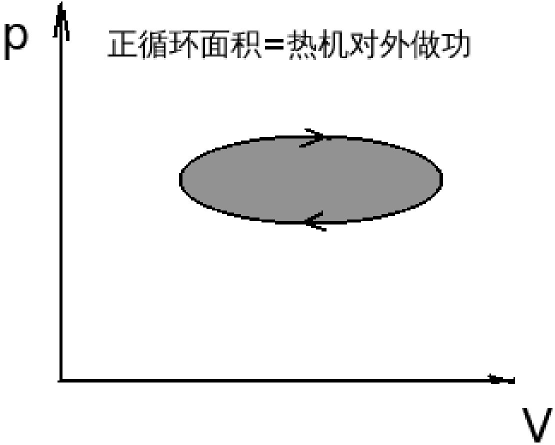
$$\varepsilon < \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

环保常识: 空调温度别开太低

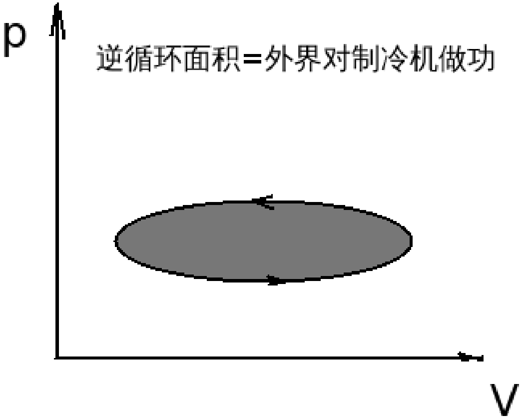
设夏天室外温度为30°C。把空调近似看成可逆热机。试估算制冷温度分别为28°C和20°C时空调制冷效率之比。

下面我们以理想气体为例讨论一些准静态循环（即可逆循环）。这些循环的中间过程都有明确的态函数p, V, T, S。

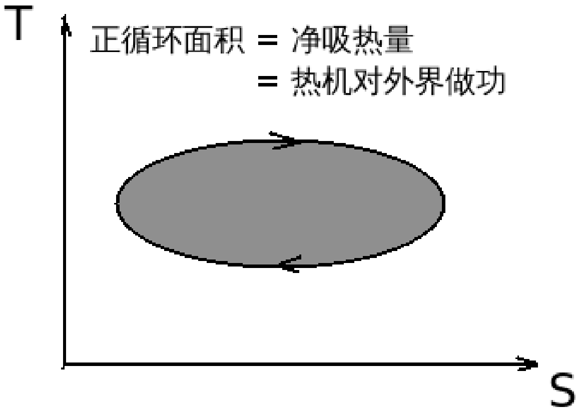
正循环p-V图



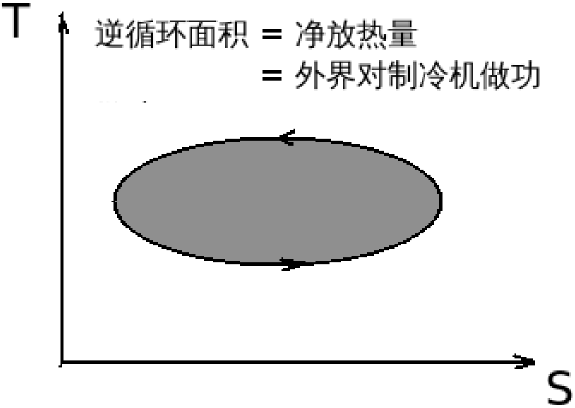
逆循环p-V图



正循环T-S图



逆循环 T-S 图

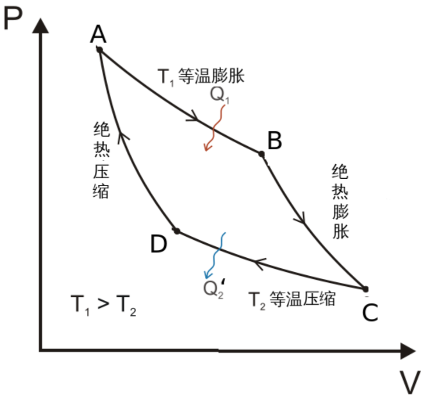


dalao也有长得帅的

Nicolas Léonard Sadi Carnot

卡诺循环(Carnot Cycle)

理想气体的可逆卡诺循环p-V图

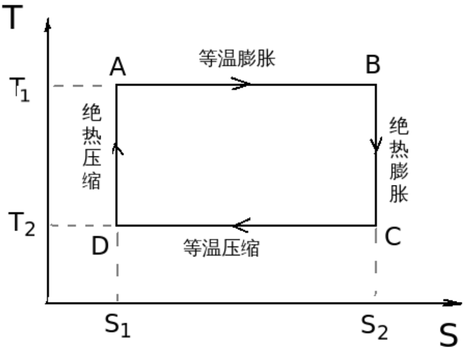


思考题：对理想气体计算可逆卡诺循环的效率（设C_V仅是温度的函数，等温过程的T_1，T_2已知）。

猜一猜

刚才算出理想气体可逆卡诺循环的效率为$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$，这个结果对非理想气体成立吗?

可逆卡诺循环的T-S图



在这个图里计算热机效率特别容易（和工作物质无关）：

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

下面的学习计划

理想气体的熵 $\rightarrow$ 循环的效率

理想气体的熵

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{C_V dT + pdV}{T} = C_V d\ln T + \nu R d\ln V$$

因理想气体定体热容只是温度的函数，积分即得

$$\Delta S = \int \frac{C_V}{T} dT + \nu R \Delta \ln V$$

如果热容C_V是常数，则$\nu R = (\gamma - 1) C_V$，易从上式得到

$$\Delta S = C_V \Delta \left[\ln\left(TV^{\gamma-1}\right)\right] = C_V \Delta \left[\ln\left(pV^{\gamma}\right)\right] = C_p \Delta \left[\ln\left(Tp^{\frac{1}{\gamma}-1}\right)\right]$$

由此易得理想气体绝热方程。

思考题

教材习题3-19

思考题

某理想气体定体热容在一定范围内($200\,\mathrm{K} < T < 500\,\mathrm{K}$)可以写成

$$C_V = \left[\frac{3}{2} + \frac{T}{T_0}\right]\nu R$$

其中$T_0 = 300\,\mathrm{K}$。该气体从温度为$T_1 = 450\,\mathrm{K}$时准静态绝热膨胀，体积变为原来4倍。求末态温度T_2。

参考解答

由$dS=\frac{C_V}{T}dT+\frac{\nu R}{V}dV=0$积分得到

$$\frac{3}{2}\nu R\ln\frac{T_2}{T_1}+\frac{\nu R}{T_0}(T_2-T_1)=-\nu R\ln 4$$

令$x=\ln\frac{T_2}{T_1}$，则

$$x+e^x=1-\frac{2}{3}\ln 4=0.075804$$

定义$f(x)\equiv x+e^x$，则$f'(x)=1+e^x$， 先做近似$e^x=1+x$得到零级近似解$x_0=-0.4621$，然后用牛顿迭代法:

一级近似$x_1=x_0+\frac{0.075804-f(x_0)}{f'(x_0)}=-0.5186$

二级近似$x_2=x_1+\frac{0.075804-f(x_1)}{f'(x_1)}=-0.5192$

末态温度$T_2=e^xT_1=267.7\,\mathrm{K}$。

参考解答：方法2

在$T = 450\,\mathrm{K}$时，定体热容$C_V = 3\nu R$，$C_p = C_V + \nu R = 4\nu R$，$\gamma = C_p/C_V = \frac{4}{3}$
取γ不变的近似，则$T \propto V^{1-\gamma}$，即零级近似

$$T_2 \approx 4^{1-4/3} T_1 = 283.5\,\mathrm{K}$$

然后考虑修正，在$T = 283.5\,\mathrm{K}$时，$\gamma = 1.4090$，在整个过程中取平均$\gamma \approx \frac{1.4090+1.3333}{2} = 1.3712$，即得到一级近似

$$T_2 \approx 4^{1-1.3712} T_1 = 269.0\,\mathrm{K}$$

可见，即使在温度范围比较大的时候，常数γ近似往往很便捷且误差不大。但这个解法的缺点是只能求解到一级近似，无法逼近精确解。

思考题

设理想气体定体热容C_V为常数。证明多方指数为n的准静态多方过程的热容为

$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

其中γ为定压热容与定体热容之比。

思考题

设理想气体定体热容C_V为常数。在多方指数为n $(n \neq \gamma)$的准静态多方过程中，证明温度T正比于熵S的指数函数：

$$T \propto e^{\frac{S}{C_n}}$$

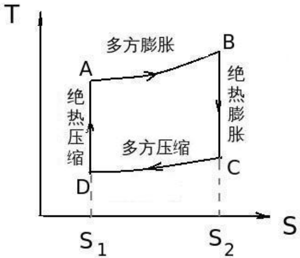
其中C_n为多方热容。

有了理想气体的熵的知识

我们来计算理想气体更一般的可逆循环的效率

定体热容固定的理想气体的（可逆）多方循环

对定体热容固定的理想气体，把卡诺循环中的两个等温过程换成多方指数为n的多方过程，如图所示



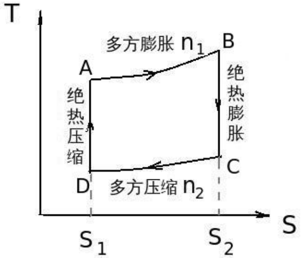
由于多方过程中$T \propto e^{S/C_n}$，两个多方过程的温度成正比关系，也就是说曲线CD下的面积(Q_2')和曲线AB下的面积(Q_1)之比为$Q_2'/Q_1 = T_D/T_A = T_C/T_B$。热机效率为

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

也就是说卡诺循环的效率计算公式仍然成立。利用AD过程（或BC过程）的绝热方程很容易把上式中的温度比转化成体积比或者压强比。

定体热容固定的理想气体的的（可逆）广义多方循环

广义多方循环由两个绝热过程和两个多方指数不同的多方过程组成，设多方膨胀的多方指数为n_1，多方压缩的多方指数为n_2：



不妨设$S_1 = 0$，$S_2 = S$。多方膨胀过程中$T = T_A e^{S/C_{n_1}}$，多方压缩过程中$T = T_D e^{S/C_{n_2}}$。积分求出

$$Q_2' = T_D \int_0^S e^{S/C_{n_2}} dS = T_D C_{n_2} \left(e^{S/C_{n_2}} - 1 \right)$$

$$Q_1 = T_A \int_0^S e^{S/C_{n_1}} dS = T_A C_{n_1} \left(e^{S/C_{n_1}} - 1 \right)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{T_D}{T_A} \frac{C_{n_2}}{C_{n_1}} \frac{e^{S/C_{n_2}} - 1}{e^{S/C_{n_1}} - 1}$$

定体热容固定的理想气体的的广义多方循环(续)

若$n_1 = n_2$则回到前面讨论的结果。若$n_1 \neq n_2$，则由$T_B = T_A e^{S/C_{n_1}}$以及$T_C = T_D e^{S/C_{n_2}}$得到

$$\frac{T_B T_D}{T_A T_C} = e^{S\left(\frac{1}{C_{n_1}} - \frac{1}{C_{n_2}}\right)}$$

即

$$e^S = \left(\frac{T_B T_D}{T_A T_C}\right)^{\frac{C_{n_1} C_{n_2}}{C_{n_2} - C_{n_1}}}$$

记绝热压缩温度比$r_c = \frac{T_D}{T_A}$，绝热膨胀温度比$r_e = \frac{T_C}{T_B}$，则

$$e^S = \left(\frac{r_c}{r_e}\right)^{\frac{C_{n_1} C_{n_2}}{C_{n_2} - C_{n_1}}}$$

记$\lambda = \frac{C_{n_2}}{C_{n_2} - C_{n_1}}$，代入前面的结果得到

$$\eta = 1 - \frac{\lambda}{\lambda - 1} \frac{r_c^\lambda r_e - r_e^\lambda r_c}{r_c^\lambda - r_e^\lambda}$$

第十一周作业（序号接第十周）

27 教材习题3-8

28 教材习题4-1

29 教材习题3-18