回顾：

热力学第一定律的应用

过程	特征	过程方程	Q	W	ΔE
等容	$\Delta V=0$	$\frac{p}{T}=C$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$	0	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$
等压	$\Delta p=0$	$\frac{V}{T}=C$	$\nu C_{p,\mathrm{m}}\Delta T$	$p\Delta V=\nu R\Delta T$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$
等温	$\Delta T=0$	$pV=C$	$Q=A$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0
绝热	$Q=0$	$pV^{\gamma}=C$ $V^{\gamma-1}T=C$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C$	0	$-\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{(i+2)R/2}{iR/2}=\frac{i+2}{i}>1$$

$$Q=W+\Delta E$$

回顾：

热力学第一定律的应用

过程	特征	过程方程	Q	W	ΔE
等容	$\Delta V=0$	$\dfrac{p}{T}=C$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$	0	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$
等压	$\Delta p=0$	$\dfrac{V}{T}=C$	$\nu C_{p,\mathrm{m}}\Delta T$	$p\Delta V=\nu R\Delta T$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$
等温	$\Delta T=0$	$pV=C$	$Q=A$	$\nu RT\ln\dfrac{p_1}{p_2}$	0
绝热	$Q=0$	$pV^{\gamma}=C$ $V^{\gamma-1}T=C$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C$	0	$\dfrac{p_2V_2-p_1V_1}{1-\gamma}$	$\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{(i+2)R/2}{iR/2}=\frac{i+2}{i}>1$$

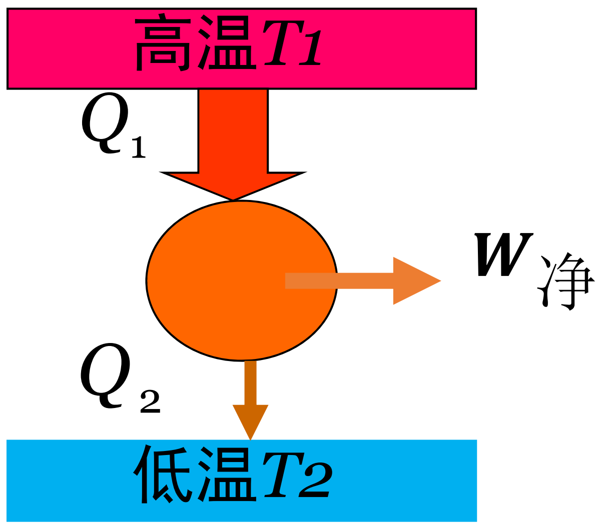
$$Q=W+\Delta E$$

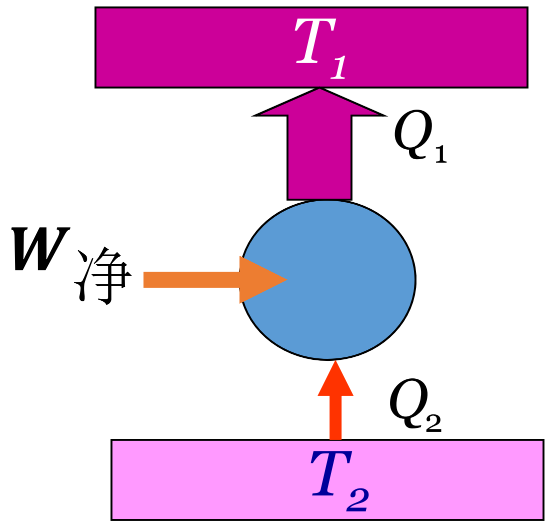
回顾:

热机和循环过程

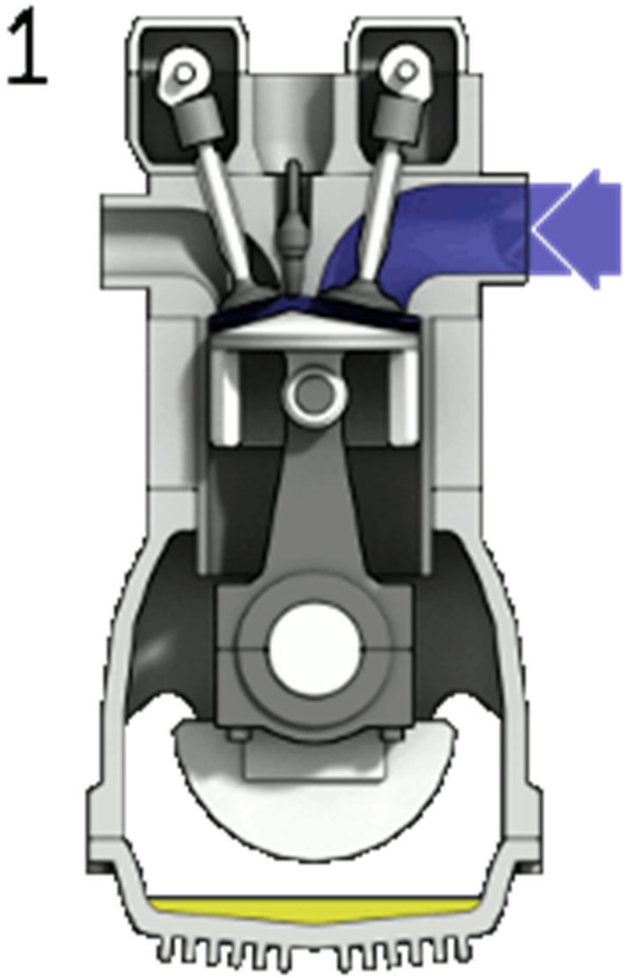
热机效率: $\eta = \dfrac{W_{净}}{Q_{总吸}} = 1 - \dfrac{|Q_2|}{Q_1}$

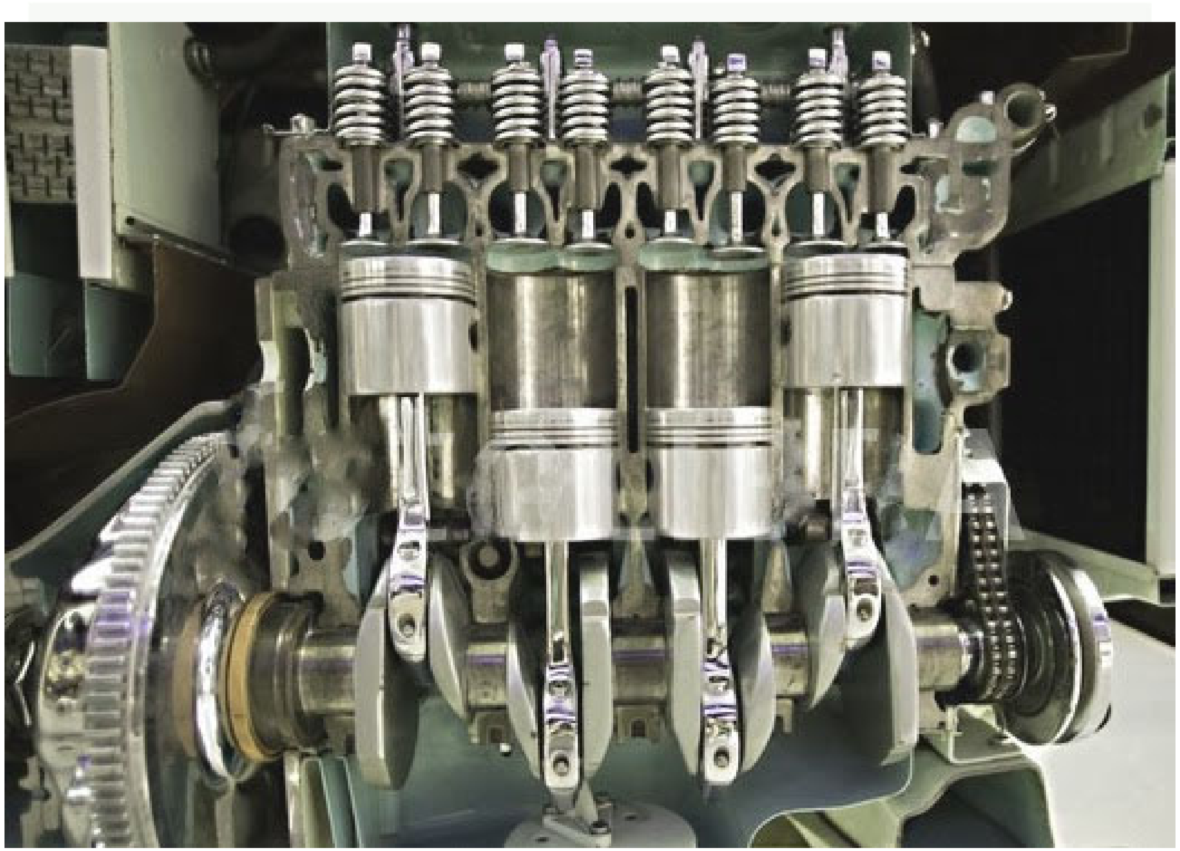
致冷系数: $w = \dfrac{Q_{2吸}}{|W_{净}|} = \dfrac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$



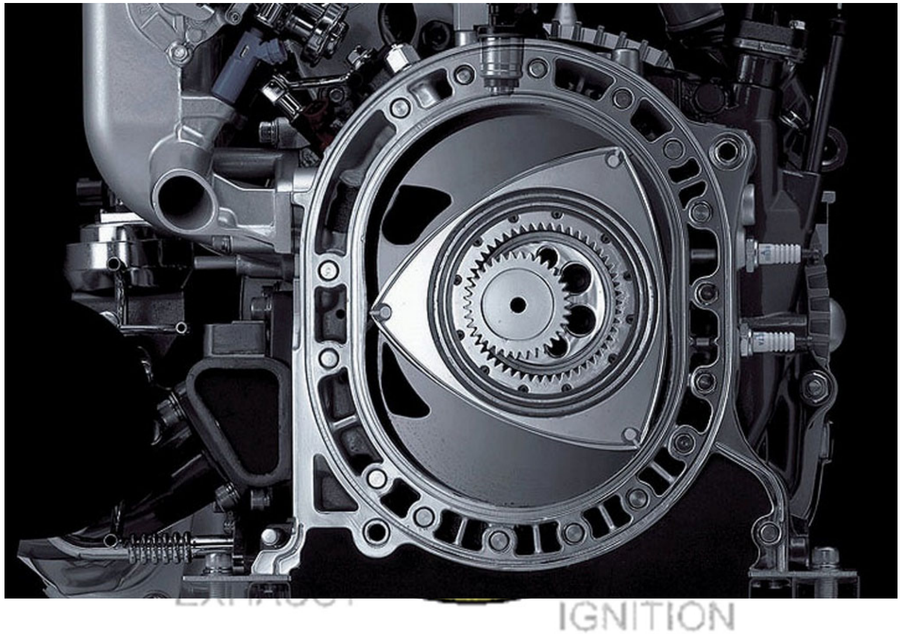


汽油引擎---如：四冲程内燃机





Wankel engine

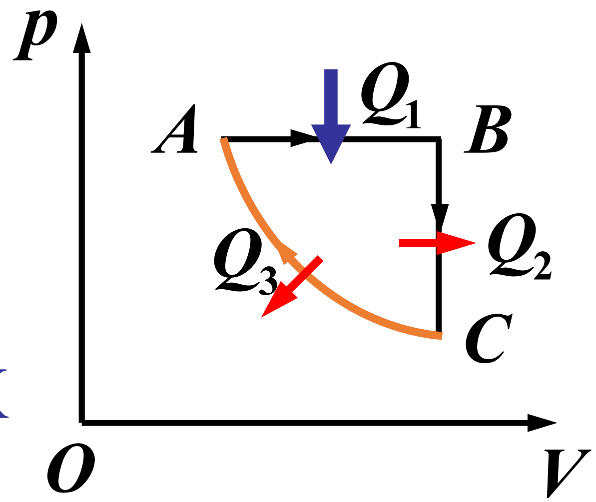


例4　当你打开啤酒瓶的盖子时，经常会发现白色的气雾从内冒出来. 这是为什么？

解　刚打开瓶盖时，由于瓶内的气体压强p较大，故会发生膨胀. 因为时间极短，气体来不及与外界交换热量，所以该过程可视为绝热膨胀. 在此过程中，气体对外做功，内能减少，温度降低. 特别是从冰箱刚取出的啤酒，其温度较低，开瓶的瞬间，瓶内气体的温度再进一步降低，更容易凝结成雾状的小水珠.

例6　1000 mol空气，$C_{p,m}$=29.2 J/(K·mol)，开始为标准状态A，p_A=1.01×10^5 Pa，T_A=273 K，V_A=22.4 m^3，等压膨胀至状态B，其容积为原来的2倍，然后经如图所示的等容和等温过程回到原态A，完成一次循环。求循环效率。

解：（1）等压膨胀过程 $A\rightarrow B$



$$\frac{V_B}{V_A}=\frac{T_B}{T_A},$$

$$T_B=\frac{V_B}{V_A}T_A=\frac{2V_A}{V_A}\times 273\ \mathrm{K}$$

$$=546\ \mathrm{K}$$

$$\therefore\ Q_1=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_B-T_A)$$

$$=1000\,\mathrm{mol}\times 29.2\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}\times(546-273)\mathrm{K}$$

$$\approx 7.97\times 10^6\ \mathrm{J}$$

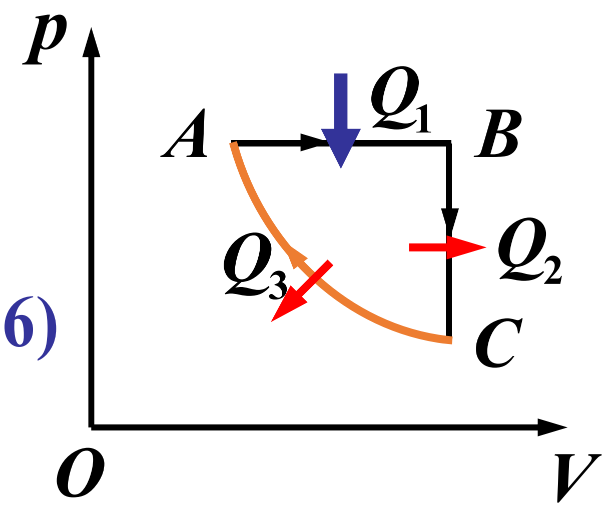
（2）等容降温过程 $B \to C$

$$Q_2 = E_C - E_B = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_C - T_B)$$

$$= \nu(C_{p,\mathrm{m}} - R)(T_C - T_B)$$

$$= 1000 \times (29.2 - 8.31) \times (273 - 546)$$

$$\approx -5.70 \times 10^6 \ (\mathrm{J})$$



（3）等温压缩过程 $C \to A$

$$Q_3 = W_{CA} = \nu R T_A \ln \frac{V_A}{V_C} = \nu R T_A \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$= 1000 \ \mathrm{mol} \times 8.31 \ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 273 \ \mathrm{K} \times \ln \frac{1}{2}$$

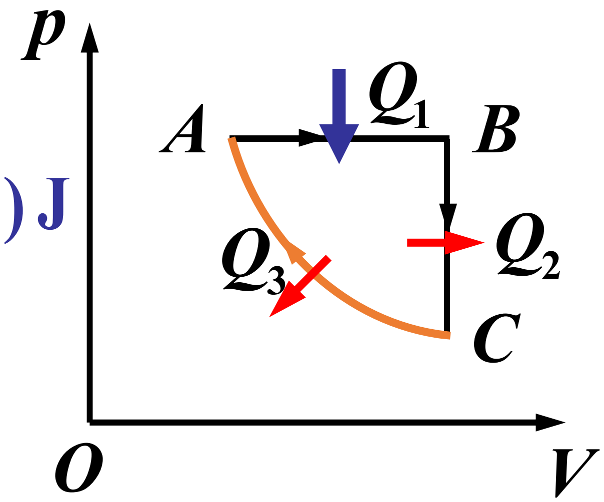
$$\approx -1.57 \times 10^6 \ \mathrm{J}$$

循环过程净功为

$$W_{净}=Q_1-|Q_2|-|Q_3|$$

$$=(7.97\times10^6-5.70\times10^6-1.57\times10^6)\ \mathrm{J}$$

$$=7.0\times10^5\ \mathrm{J}$$



循环过程在高温热源吸热为

$$Q_{吸}=Q_1=7.97\times10^6\ \ (\mathrm{J})$$

循环效率

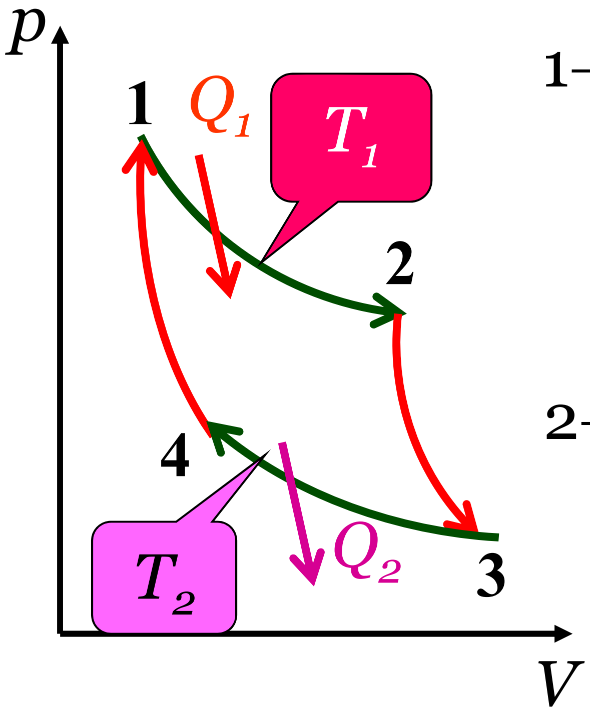
$$\eta=\frac{W_{净}}{Q_1}=\frac{7.0\times10^5\ \mathrm{J}}{7.97\times10^6\ \mathrm{J}}=8.8\%$$

2. 卡诺循环 --最理想的循环


Nicolas.Léonard.Sadi.Carnot

1.卡诺热机

由两个等温和两个绝热过程组成的正循环。



1→2等温：

系统对外做功 $W_{12} = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$

系统从外吸热 $Q_1 = W_{12} > 0$

2→3绝热：

系统对外做功 $W_{23} = \nu C_V(T_1 - T_2)$

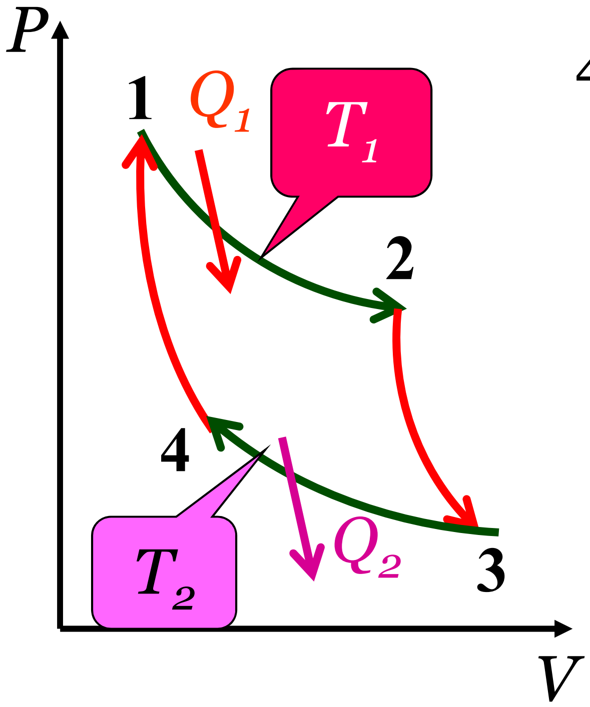
系统从外吸热 $Q = 0$

3→4等温：

外界对系统做功 $W_{34} = \nu RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}$

系统对外放热 $Q_2 = A_{34} < 0$

$$\begin{cases} W_{12} = \nu R T_1 \ln \dfrac{V_2}{V_1} \\ Q_1 = A_{12} \end{cases} \quad \begin{cases} W_{23} = \nu C_V (T_1 - T_2) \\ Q = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} W_{34} = \nu R T_2 \ln \dfrac{V_4}{V_3} \\ Q = 0 \end{cases}$$



4→1绝热：

$$\begin{cases} \text{系统对外做功} \quad W_{41} = -\nu C_V (T_1 - T_2) \\ \text{系统从外吸热} \quad Q = 0 \end{cases}$$

效率：

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

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

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

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

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

物理意义：

(1) 卡诺热机的效率只与T_1、T_2有关，与工作物无关。

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

为提高效率指明了方向！

(2) 热机至少要在两个热源中间进行循环，从高温热源吸热，然后放一部分热量到低温热源去，因而两个热源的温度差才是热动力的真正源泉（选工作物质是无关紧要的）。

从单一热源吸取热量的热机是不可能的！

$\eta = 100\%??????$ → $\boxed{\text{第二类永动机}}$

(3) 效率始终小于1，即$\eta<1$。真实的热力学平衡态系统要达到绝对零度是不可能的。

新式苏-30喷气式战斗机

内燃机式普通摩托车机

内燃机式高速赛车

靠火箭发动机推进的长征 2号火箭

一切实际热机的循环热效率

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

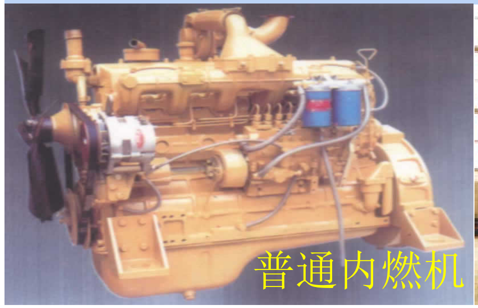
内燃机式航空母舰

内燃机式普通小轿车

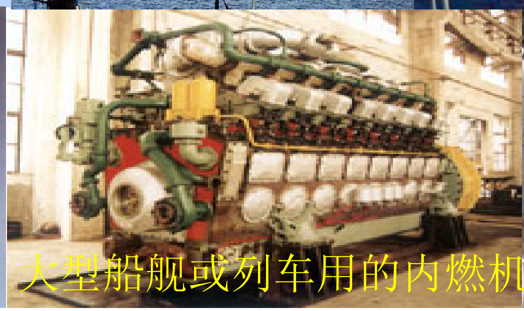
内燃机式或核动力潜艇

内燃机式普通邮轮

内燃机式普列车



普通内燃机



大型船舰或列车用的内燃机

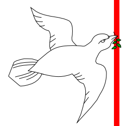
现代蒸汽透平机

现代喷气涡轮发动机

2.卡诺制冷机

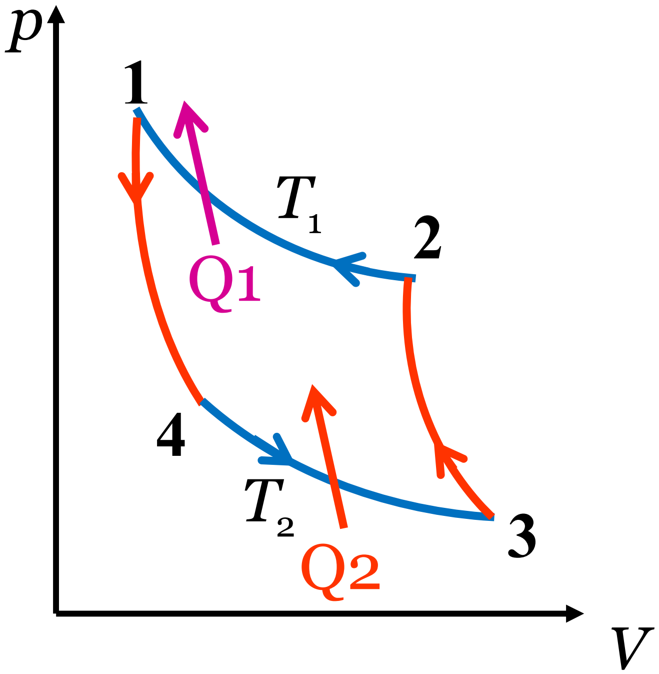
工作物从低温热源吸热Q_2，
又接受外界所做的功$W_{净}<0$，
然后向高温热源放出热量 Q_1，
能量守恒：

$$Q_2+\left|W_{净}\right|=|Q_1|$$



$$Q_1=\nu RT_1\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_2=\nu RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$$



付出最小量的功$A_{净}$，
吸出尽可能多的热量Q_2，
制冷系数定义为：

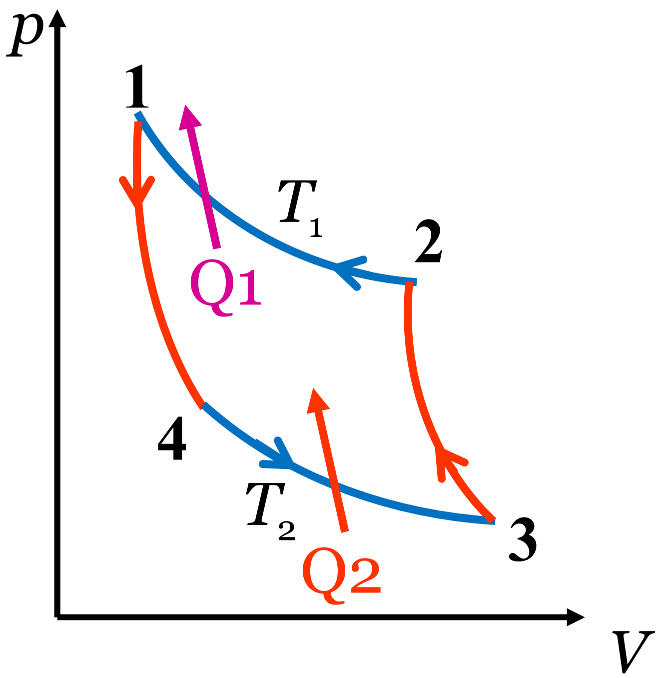
$$w=\frac{Q_2}{\left|W_{净}\right|}=\frac{Q_2}{|Q_1|-Q_2}=\frac{T_2}{T_1-T_2}$$

$$T_1\neq T_2,\quad w_C\neq\infty$$

例. 家用冰箱: 室温 T_1= 300 K， 冰箱内 T_2=273 K。

$$w=\frac{T_2}{T_1-T_2}=\frac{273}{300-273}=9$$ 实际比此要小!

$$w = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



物理意义：

(1) T_2越低，使T_1-T_2升高，都导致w下降，说明要得到更低的T_2，就要花更大的外力功。

(2) 低温热源的热量是不会自动地传向高温热源的，要以消耗外力功为代价。

例7　一卡诺热机，当高温热源的温度为 127 ℃，低温热源的温度为 27 ℃时，其每次循环对外做净功8000 J. 今维持低温热源的温度不变，提高高温热源的温度，使其每次循环对外做净功10000 J. 若两个卡诺循环工作在相同的两条绝热线之间.

求：（1）第二个循环热机的效率η'；

（2）第二个循环高温热源的温度 T_1' .

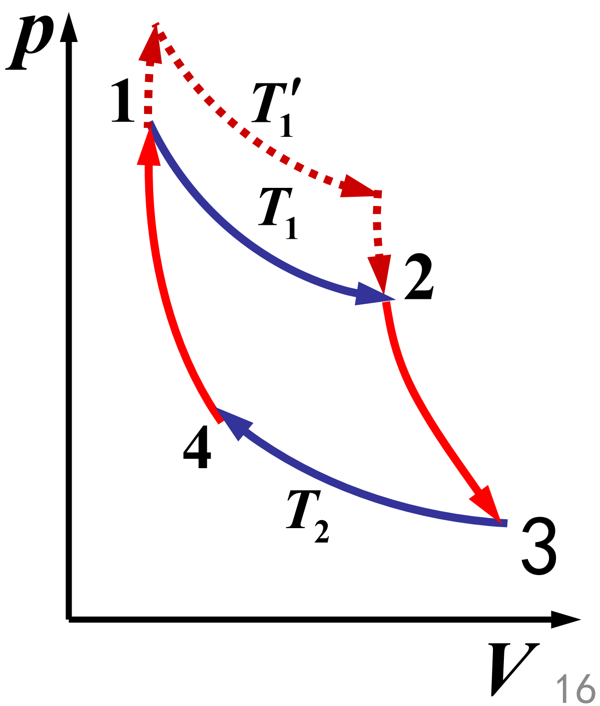
解：$1\rightarrow2$ ，$3\rightarrow4$ 等温

$2\rightarrow3$ ，$4\rightarrow1$ 绝热

对第二个循环：

$T_2' = T_2$ ，$Q_2' = Q_2$,

功 $W' = 10000\ \mathrm{J}$



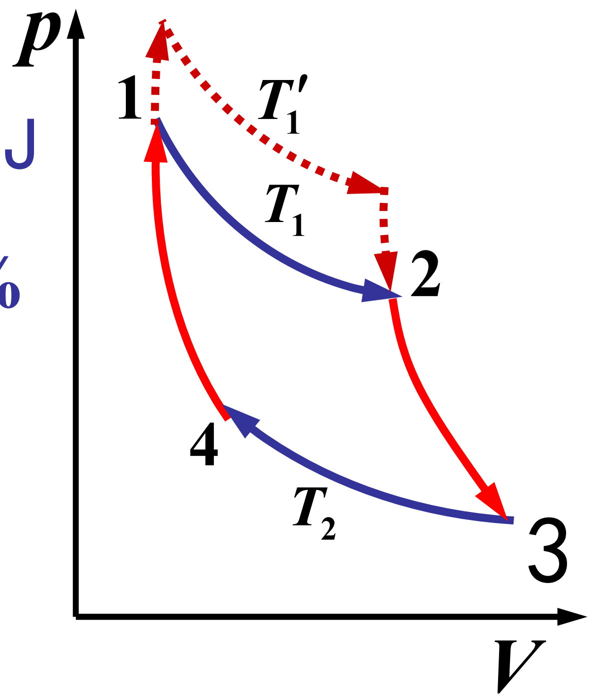
对第一个循环

$T_1 = 400\ \text{K}, \quad T_2 = 300\ \text{K}, \quad W = 8000\text{J}$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300\ \text{K}}{400\ \text{K}} = 0.25 = 25\%$$

$$\eta_C = \frac{W_{净}}{Q_1} = 0.25 \qquad \therefore\ Q_1 = 32000\ \text{J}$$

$$|Q_2| = Q_1 - W_{净} = 24000\ \text{J} = |Q_2'|$$



对第二个循环 $Q'_1 = W' + |Q_2| = 34000\ \text{J}$

又因为 $$\eta'_C = \frac{W'}{Q'_1} = 1 - \frac{T_2}{T'_1} = \frac{10000\ \text{J}}{34000\ \text{J}} = \frac{5}{17} = 29\%$$

由上式解得 $T'_1 = 425\ \text{K}$

例8　一台冰箱工作时，其冷冻室的温度为−10°C，室温为15°C。若按理想卡诺制冷循环计算，则此制冷机每消耗10^3 J的功，可以从冷冻室中吸出多少热量？

解：制冷系数

$$w_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{(273-10)\,\mathrm{K}}{(273+15)\,\mathrm{K}-(273-10)\,\mathrm{K}} = 10.52$$

又因为　$w_C = \dfrac{Q_2}{|W_{净}|}$

$$\therefore \quad Q_2 = w_C W_{净} = 10.52\times10^3\ \mathrm{J}$$

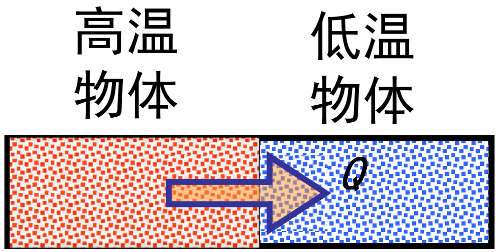
热力学第二定律引言

违背热力学第一定律的过程都不可能发生。

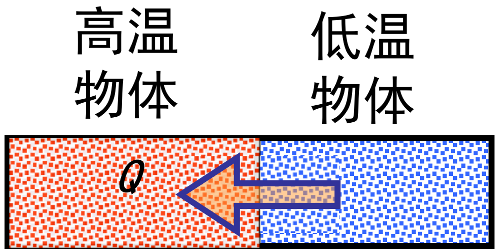
不违背热力学第一定律的过程不一定都可以发生。

自然过程是按一定方向进行的。

第1个例子



会自动发生



不会自动发生

热力学第二定律引言

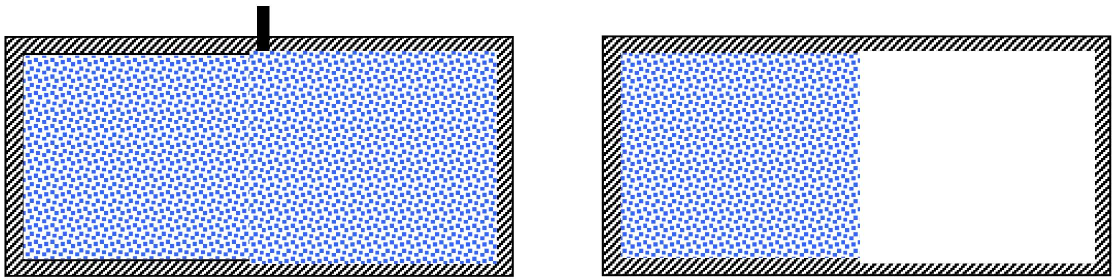
违背热力学第一定律的过程都不可能发生。

不违背热力学第一定律的过程不一定都可以发生。

自然过程是按一定方向进行的。

第2个例子

气体自由膨胀



气体自动收缩

会自动发生　　不会自动发生

第5节　热力学第二定律

1. 可逆过程与不可逆过程

1) 可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如能使系统由 b 态回到 a 态，且周围一切也各自恢复原状，那么 ab 过程称为可逆过程。

无摩擦的准静态过程都是可逆的，即p-V 图上的过程。

可逆过程是一种理想情况，实际上散热、摩擦等情况总是存在的，并且实际过程也不可能“无限缓慢地进行”。

2) 不可逆过程

若在某过程中系统由 a 态变化到 b 态。如果系统恢复不了原态，ab 就是不可逆的；若系统恢复了原态却引起了外界的变化，ab 也是不可逆的。

比如：

(1) 功变热的过程

(2) 热量自动从高温物体传到低温物体的过程

(3) 气体的自由膨胀过程

2. 自然过程的方向

1. 功-热转换

功→热的过程，如：摩擦生热

热→功的过程，如：热机

热→功的同时产生了其他效果

--将Q_2热量传给T_2

自动过程

~~唯一效果~~

又如：理想气体的等温膨胀 $Q = W$

但也产生了其他效果 --体积增加

即：唯一效果是一定量热全变成功的过程不可能发生。

结论：自然界里功热转换过程具有方向性。

2. 热传导

两物体达热平衡过程：

是热从高温物体 $\xrightarrow{\text{自动地}}$ 低温物体

结论：自然界里热传导过程具有方向性。

3. 气体的自由膨胀

显然气体的自由膨胀过程也是不可逆的

总之：

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

3. 热力学第二定律

1. 定律的两种表述

(1) 克劳修斯表述

热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

Clausius

(2) 开尔文表述

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

Kelvin

等价说法：第二类永动机是不可能制成的！

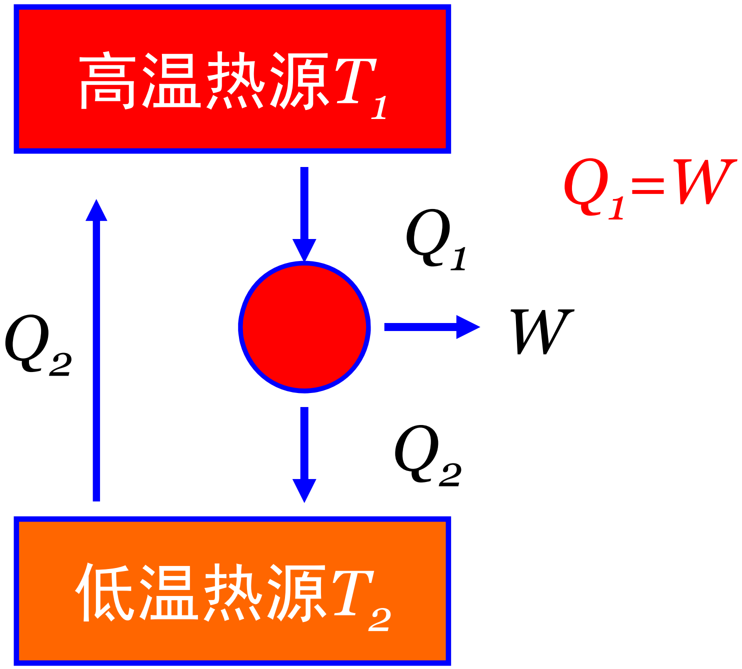
第二类永动机：效率为100% $(\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1})$

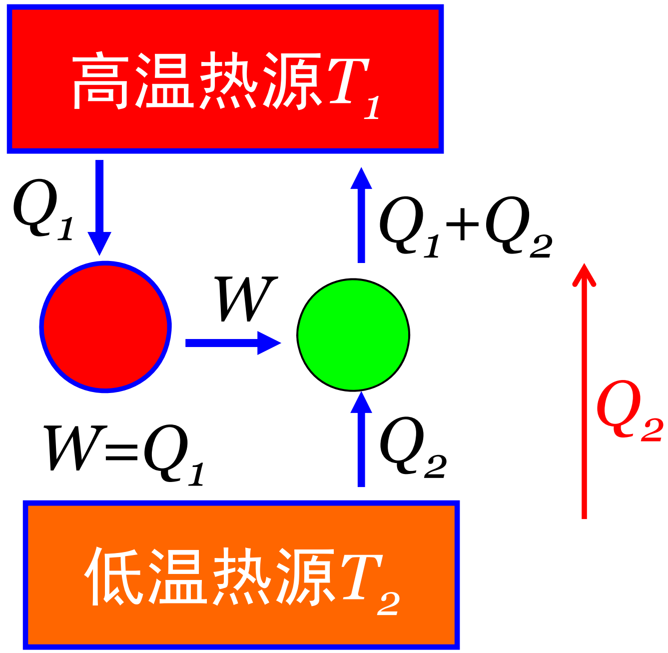
无数实验证明：效率为100%的循环动作的热机是不可能制成的。(它并不违反热力学第一定律)

克劳修斯表述：热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

开尔文表述：不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

2.两种表述的等价性





克氏不成立则开氏不成立。

开氏不成立则克氏不成立。

结论：两种表述具有等价性。

克劳修斯表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体

开尔文表述：

不可能制成一种循环动作的热机，只从单一热源吸取热量，使之完全变为有用的功而不产生其它任何变化。

注意：

1^{o} 若不是“循环动作”的热机，只从单一热源吸热，使之完全变为有用的功而不放热，是可以实现的。

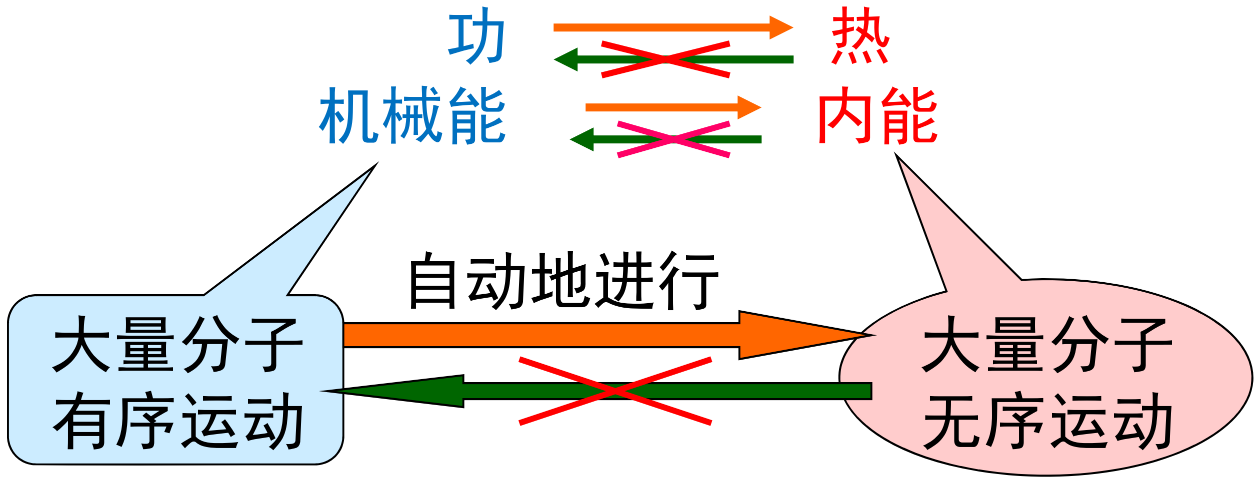
2^{o} 注意“自动地”几个字。热量自动地由低温物体传到高温物体,不违反热力学第一定律，但违背了热力学第二定律。

3^{o} 热力学第二定律的深刻含意在于它实际上说明了热力学过程方向性的普遍规律。

3. 热力学第二定律的微观解释

从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第二定律给出了变化的规律。

1) 功热转换



结论：功热转换的自动过程总是使大量分子的运动从有序状态向无序状态转化。

2) 热传导

$\boxed{\text{高温}} \xrightarrow[\text{传递Q}]{\text{自动地}} \boxed{\text{低温}}$

反之 $\boxed{\text{高温}} \cancel{\xleftarrow[\text{传递Q}]{\text{自动地}}} \boxed{\text{低温}}$

$\boxed{\text{有序}} \xleftarrow{\text{不可能}} \boxed{\text{无序}}$

初态：两系统 T 不同、$\bar{\varepsilon}_t$ 不同

两系统可区分

末态：两系统 T 相同、$\bar{\varepsilon}_t$ 相同

两系统变得不可区分

热传导使系统的无序性增大

结论： 热传导的自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行。

3) 气体的自由膨胀

气体自由膨胀 $\Leftrightarrow$ 等价于系统的无序性增加。

热力学第二定律的微观解释:

一切自然过程总是沿着使系统的无序性增大的方向进行。

注意: 该定律是涉及大量分子运动的无序性变化规律, 是统计规律, 只适用于包含大量分子的系统。

热力学第一定律说明: 任何过程必须能量守恒。

热力学第二定律则说明: 并非所有的能量守恒过程都能实现。

热力学第二定律反映了自然界实际过程的方向性。

那么, 热力学第二定律是否有定量的描述?

第6节　熵

Clausius

1. 卡诺定理

工作在两确定的热源之间的
一切可逆卡诺机的效率相等：$\eta_{可逆} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

一切不可逆卡诺机的效率
小于可逆热机的效率：$\eta_{不可逆} < 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

$$\boxed{\eta_C \le 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

对可逆卡诺循环：

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

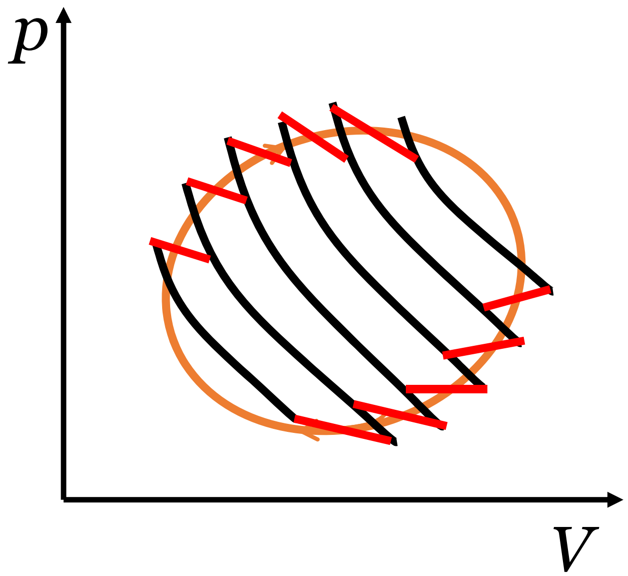
若恢复工质吸热为正，放热为负，则$-Q_2$代替$|Q_2|$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0}$$

任意一个可逆循环，都可以看成由无数（N）个卡诺循环所组成：

对其中第 i 个有：
$$\frac{Q_{1i}}{T_{1i}}+\frac{Q_{2i}}{T_{2i}}=0$$



对N个卡诺循环：

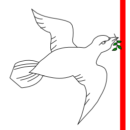
$$\sum_i^N\left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}}+\frac{Q_{2i}}{T_{2i}}\right)=0$$

或
$$\sum_i^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

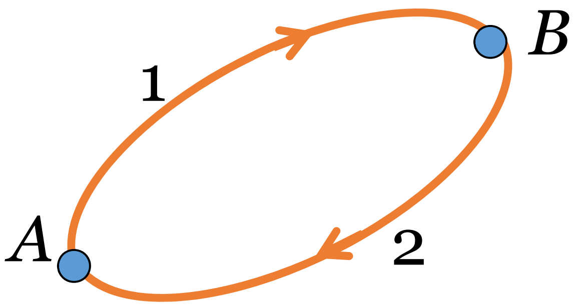
若 $N\to\infty$
$$\lim_{N\to\infty}\sum_i^{2N}\frac{Q_i}{T_i}=0$$

即
$$\oint\frac{đQ}{T}=0$$
其中，T是热源的温度

2. 熵的定义

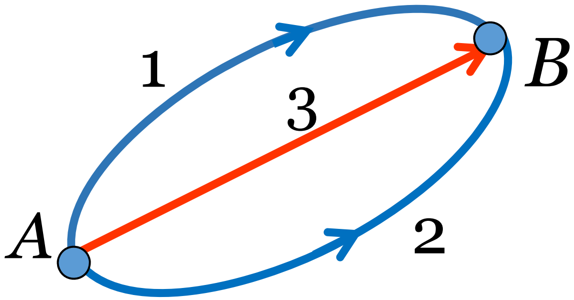


$$\boxed{\oint \frac{đQ}{T} = 0}$$



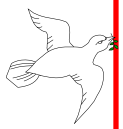
$$\oint_{A1B2A} \frac{đQ}{T} = 0 \;\Rightarrow\; \int_{A1B} \frac{đQ}{T} + \int_{B2A} \frac{đQ}{T} = 0$$

$$\int_{A1B} \frac{đQ}{T} = -\int_{B2A} \frac{đQ}{T}$$



即 $$\int_{\underline{A1B}} \frac{đQ}{T} = \int_{\underline{A2B}} \frac{đQ}{T}$$

或 $$\int_{L1} \frac{đQ}{T} = \int_{L2} \frac{đQ}{T} = \int_{L3} \frac{đQ}{T} = \cdots = \int_{A}^{B} \frac{đQ}{T}$$



$$\boxed{\int_{L1}\frac{đQ}{T}=\int_{L2}\frac{đQ}{T}=\int_{L3}\frac{đQ}{T}=\cdots=\int_{A}^{B}\frac{đQ}{T}}$$

可见 $\int_{A}^{B}\frac{đQ}{T}$积分值只由初末态决定,与积分路径无关!

与重力场相似 $\int_{a}^{b} mgdl = E_{pa}-E_{pb}$

一定存在一个态函数,它的增量只与状态有关,而与变化的路径无关。

~~是内能吗?~~

----态函数“熵” → 记为“S”

“熵”的定义式(对可逆过程)

$$S_B - S_A = \int_{A}^{B}\frac{đQ}{T} \quad \begin{cases} S_{\mathrm{A}}:\text{初态的熵} \\ S_{\mathrm{B}}:\text{末态的熵} \end{cases}$$

熵

对无限小的可逆过程 $dS=\frac{đQ}{T}$

热量与温度之商