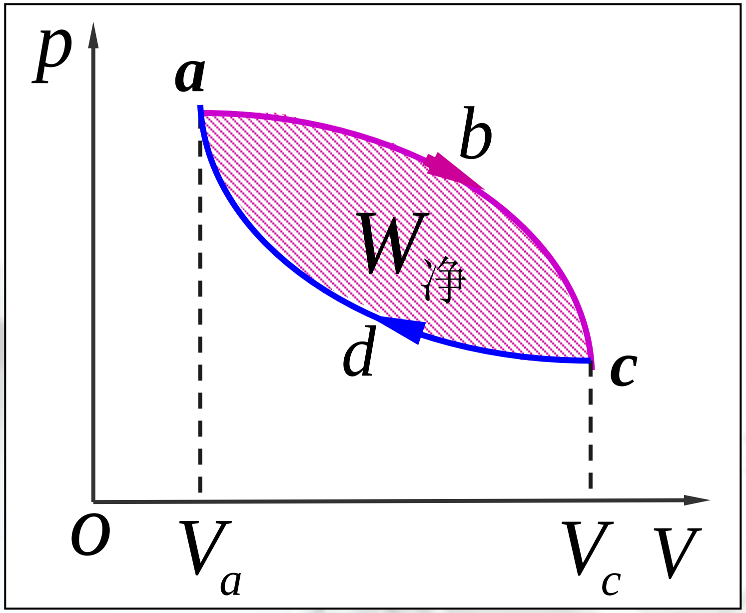
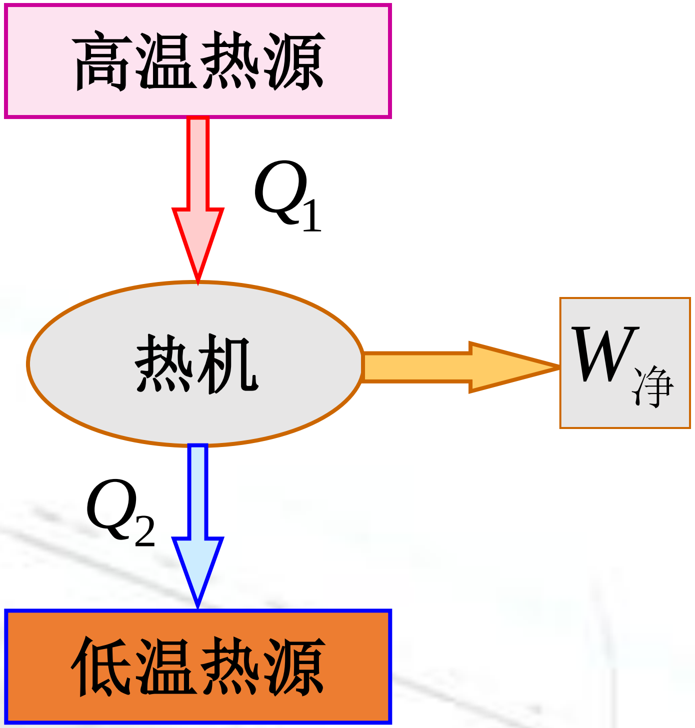
第五章热力学基础

5.5.1 热机 热机效率

热机的效率



热机（正循环）$W_{净}>0$

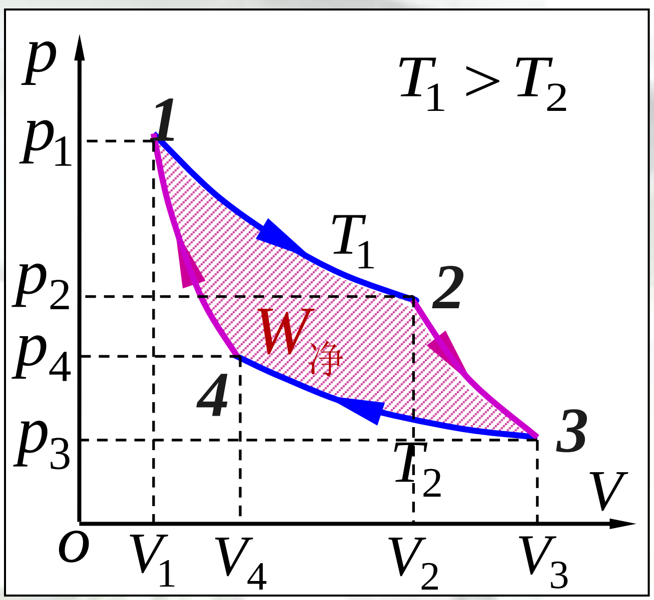


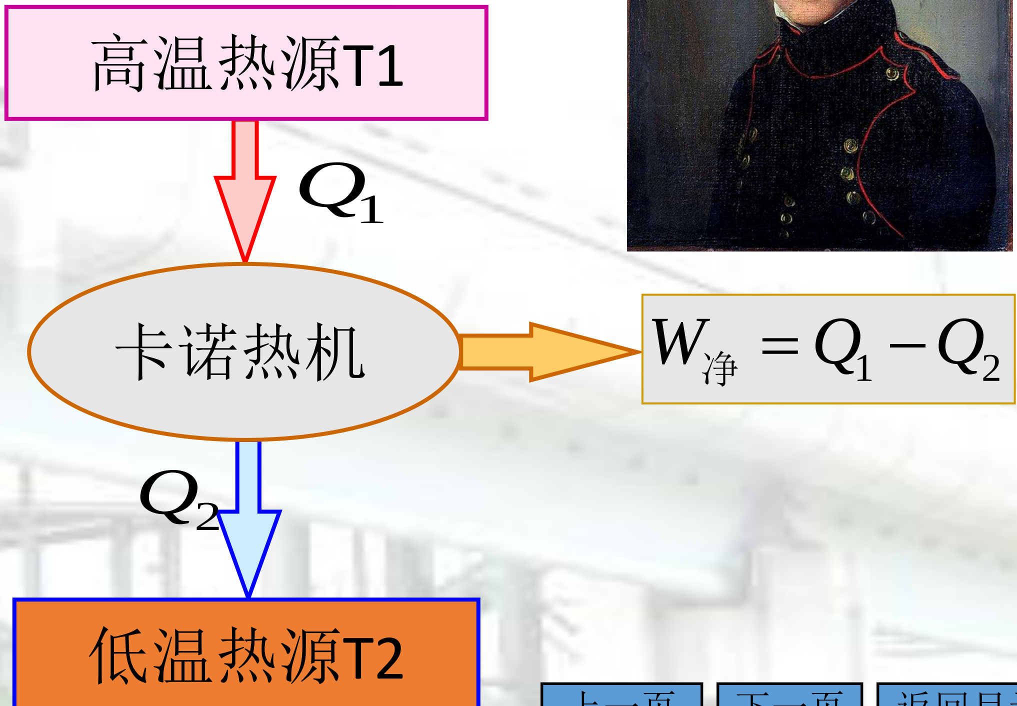
热机效率 $$\eta=\frac{\text{输出功}}{\text{吸收的热量}}=\frac{W_{净}}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}$$

5.5.3 卡诺循环

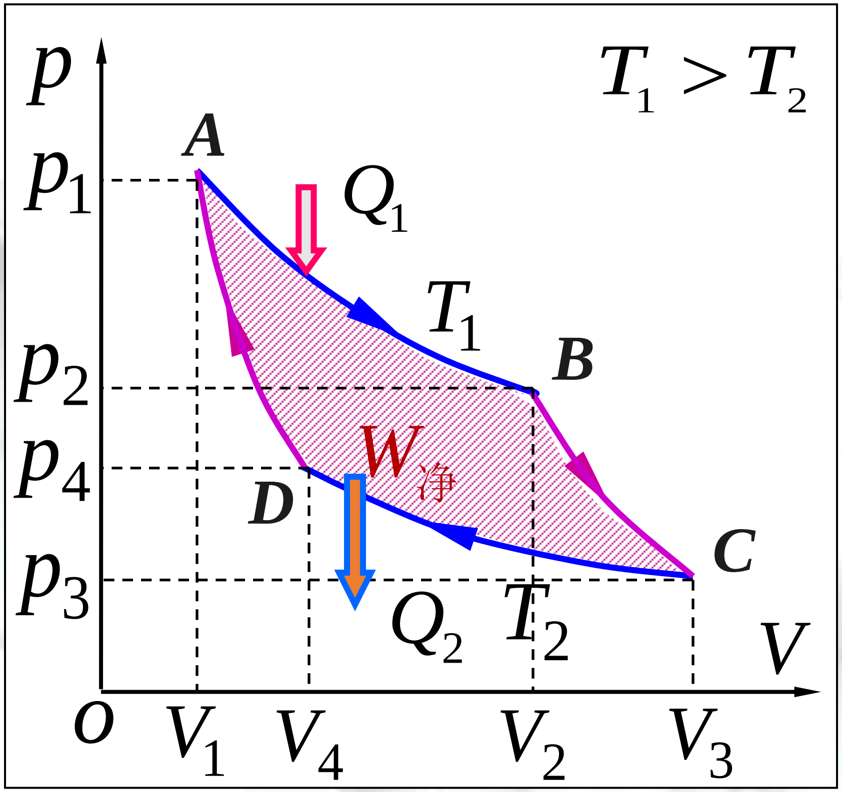
1824年法国的青年工程师卡诺提出一个工作在**两**热源之间的**理想**循环 — **卡诺**循环。给出了热机效率的理论极限值。

$$\text{卡诺循环}\left\{\begin{array}{l}\text{两个准静态等温过程}\\ \text{两个准静态绝热过程}\end{array}\right\}\text{组成}$$





理想气体卡诺循环热机效率的计算



卡诺循环

A—B 等温膨胀

B—C 绝热膨胀

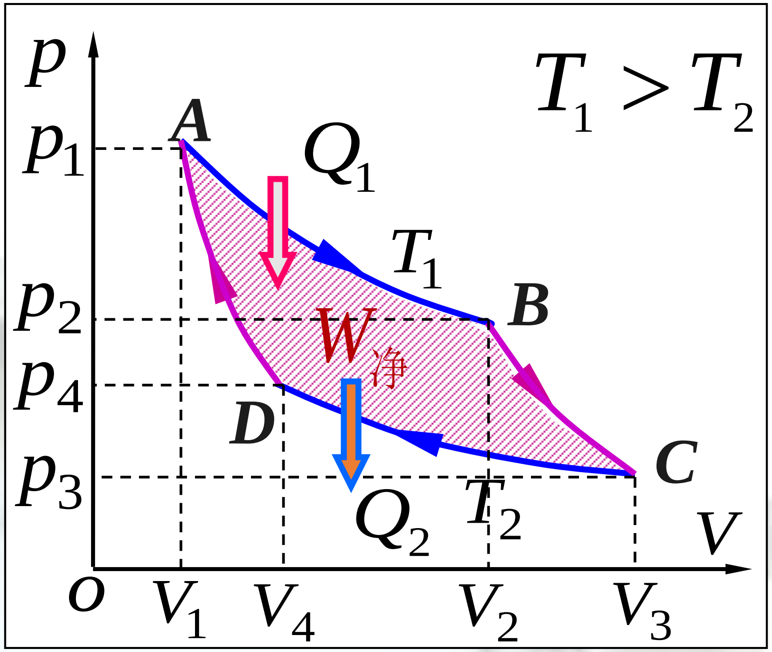
C—D 等温压缩

D—A 绝热压缩

A—B 等温膨胀吸热

$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

5.5.3 卡诺循环



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

两条绝热线

B — C 绝热膨胀

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

C — D 等温压缩放热

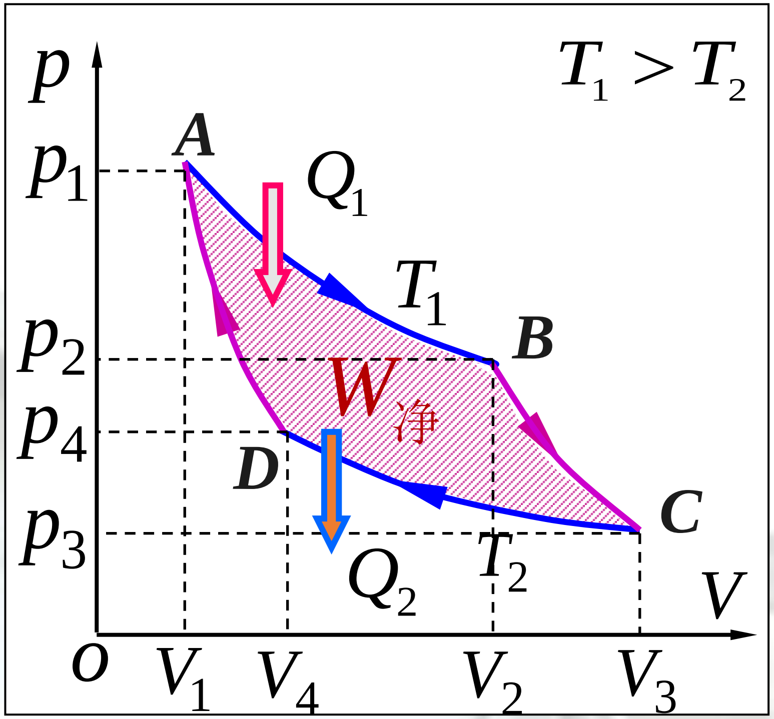
$$Q_2 = \frac{M}{M_{mol}} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

D — A 绝热压缩

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

$$\Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

5.5.3 卡诺循环



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

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

卡诺热机效率

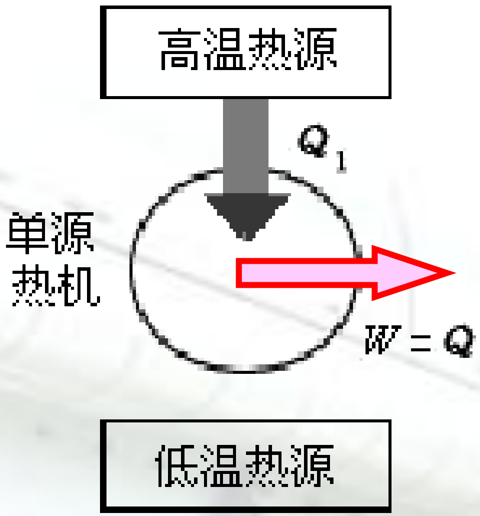
$$\boxed{\eta_{卡} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

5.6 热力学第二定律

热力学第一定律指出了热力学过程中的能量守恒关系。但人们在研究热机工作原理时发现，满足能量守恒的热力学过程不一定都能进行。实际的热力学过程都只能按一定的方向进行，而热力学第一定律并没有阐述系统变化进行的方向。热力学第二定律就是关于自然过程方向性的规律。

5.6.1 开尔文表述

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

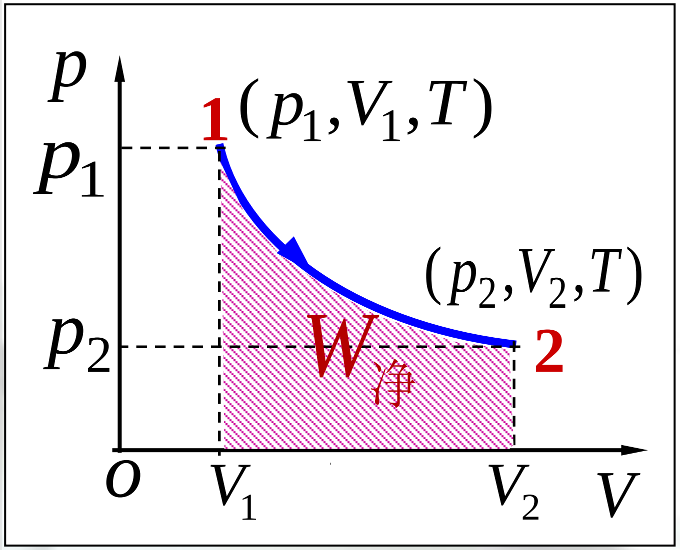


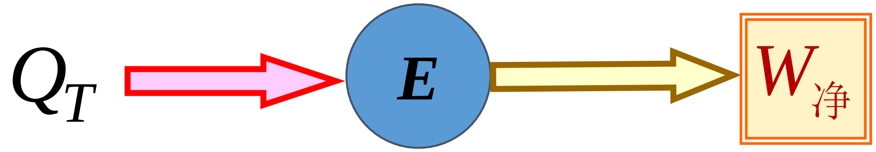
$\eta = 100\%$ 热机工作示意图

不可能制成一种循环动作的热机，它只从一个单一温度的热源吸取热量，并使其全部变为有用功，而不引起其它变化。这就是热力学第二定律的开尔文表述。

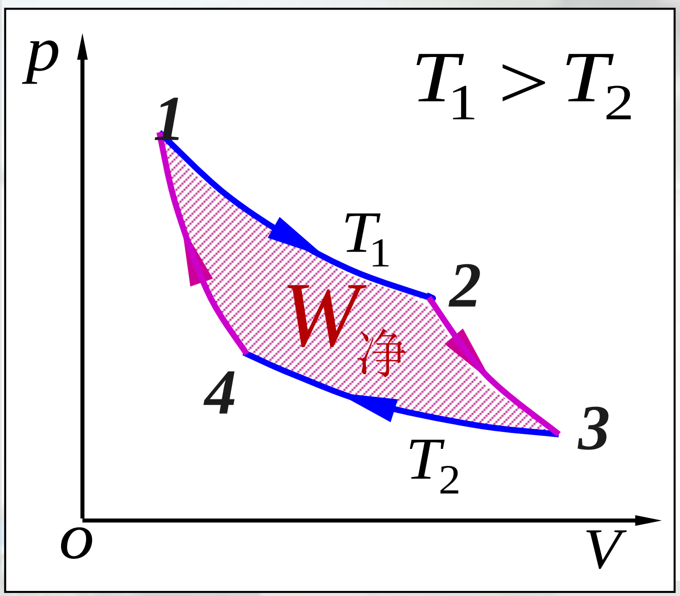
上一页 下一页 返回目录

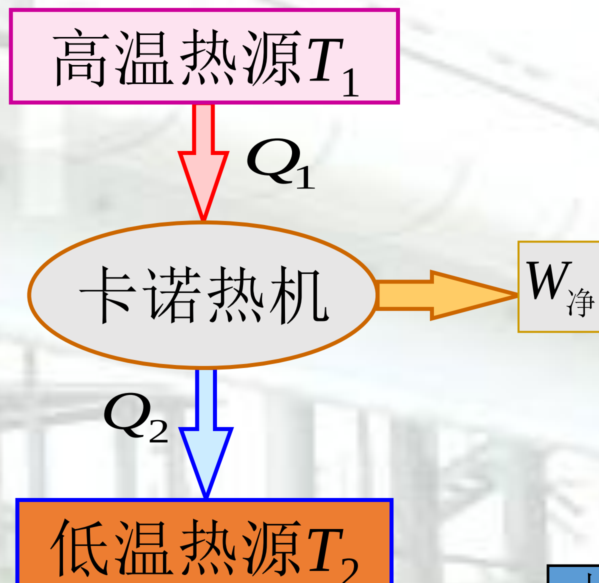
5.6.1 开尔文表述





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，但它不是循环过程。





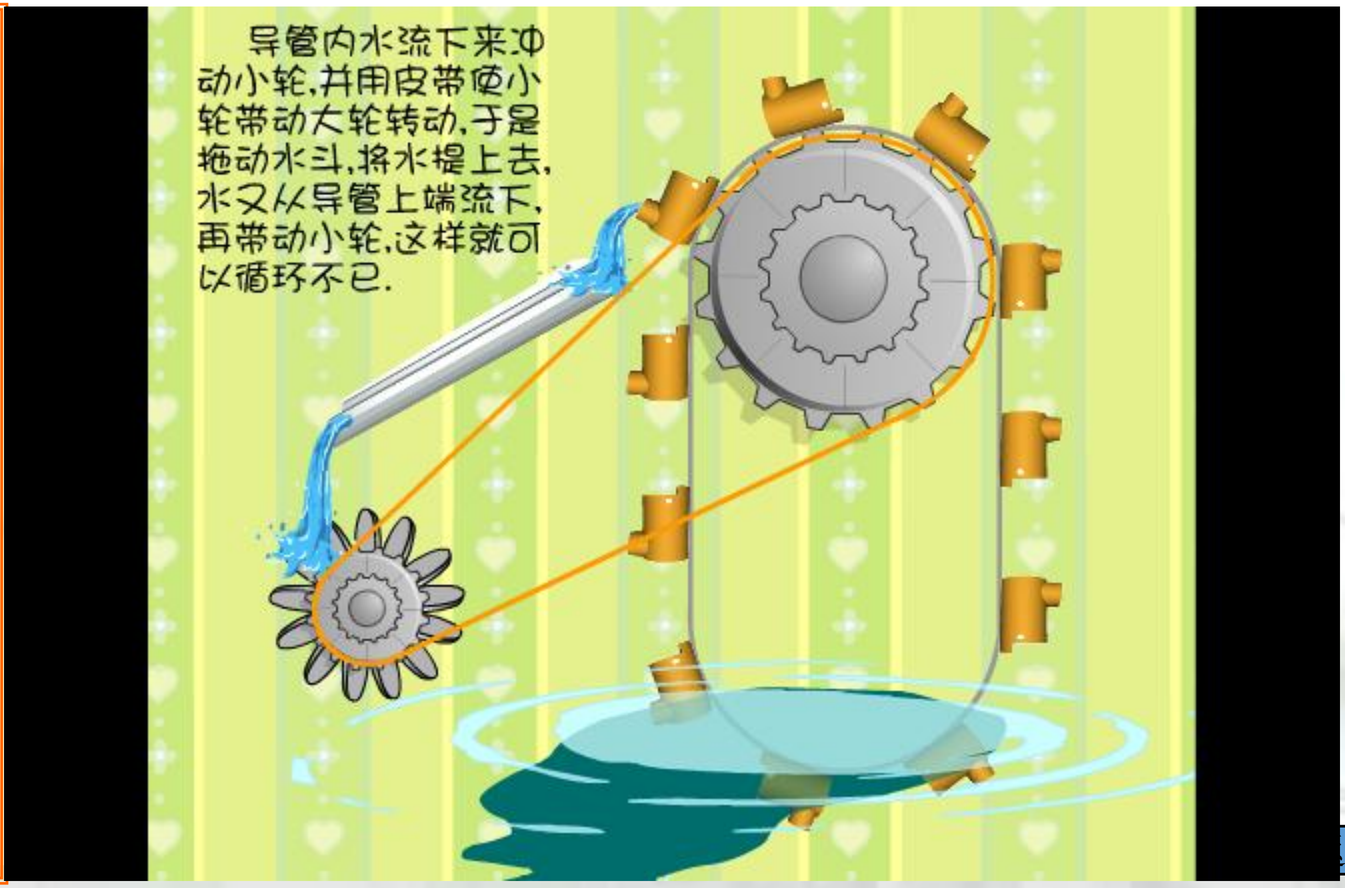
卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化。

上一页 下一页 返回目录

5.6.1 开尔文表述

只从单一热源吸收热量，并使之全部转化为机械功；它不需要冷源，也没有释放出热量。这种热机被称为第二类永动机。所以热力学第二定律亦可表达为：第二类永动机是不可能实现的。

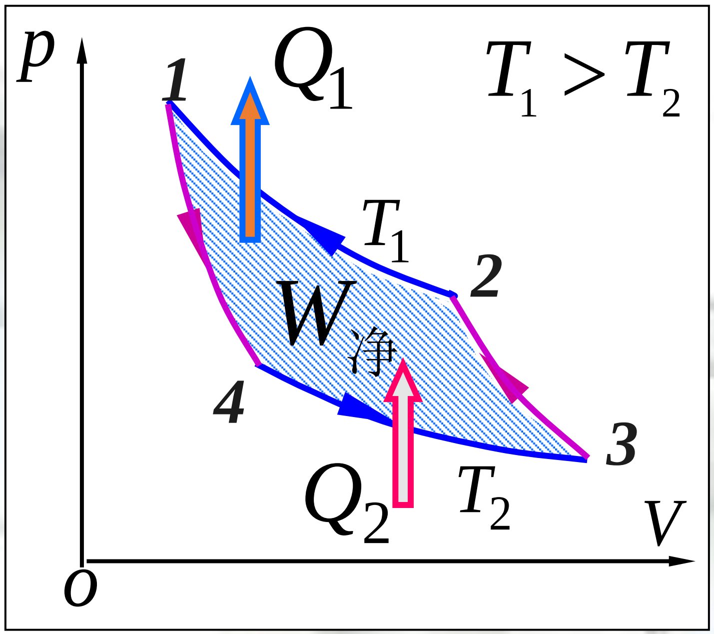
永动机的设想图

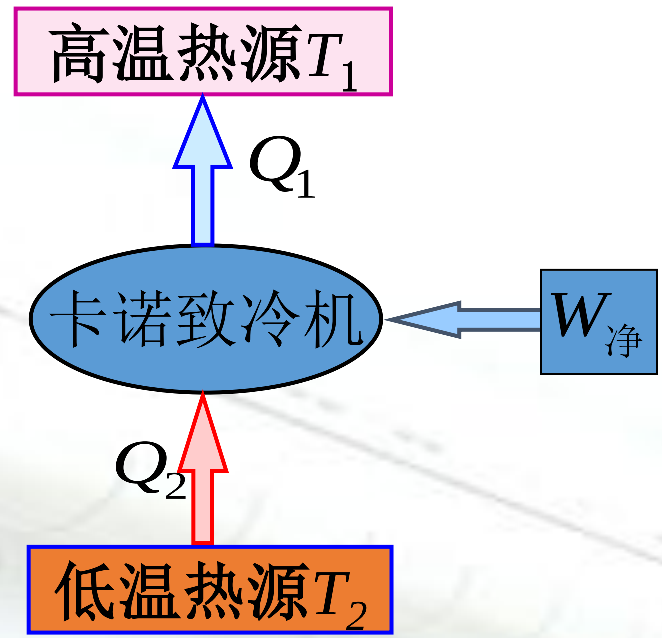


返回目录

5.6.2 克劳修斯表述

热量不可能自动地从低温物体传向高温物体，即热力学第二定律的克劳修斯表述。



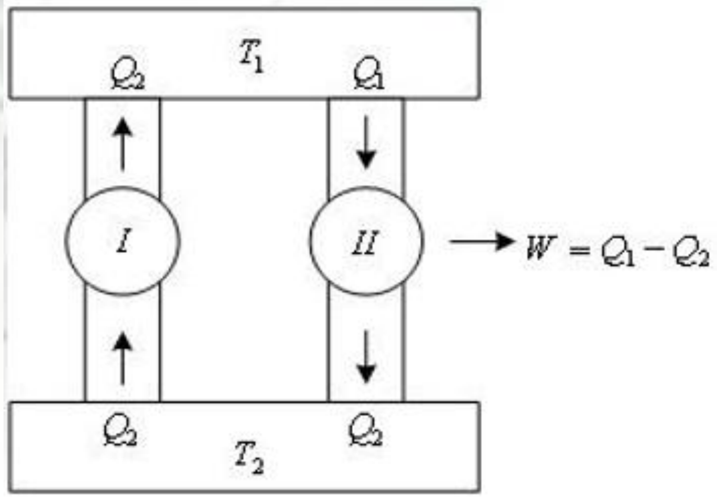


虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界作功且使环境发生变化 。

上一页 下一页 返回目录

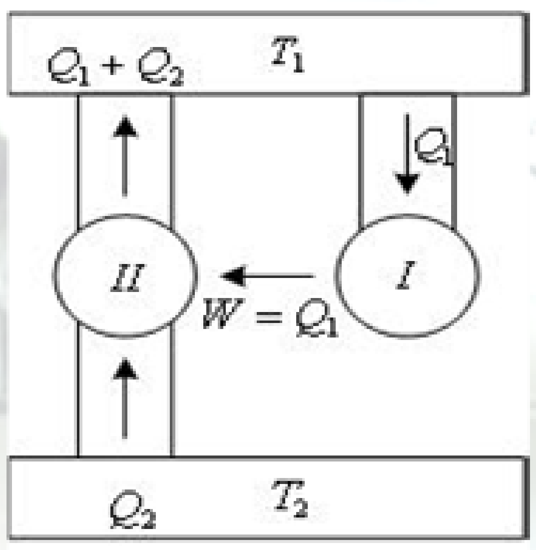
5.6.2 克劳修斯表述

热力学第二定律的开尔文与克劳修斯表述完全等价。先证**违背克劳修斯表述，必然违背卡尔文表述**。假设克劳修斯表述不成立，即允许有一种装置I，能使热量Q_2自动地从低温热源流向高温热源，而不引起其它变化。这时把违背克劳修斯表述装置I与一部卡诺热机II组成复合机，在一次循环中，低温热源没有变化；从高温热源放热Q_1-Q_2，对外做功$W_{净}=Q_1-Q_2$，其效果是从单一热源吸热完全变为有用功，而没产生其它影响，显然这违背了开尔文表述。



5.6.2 克劳修斯表述

违背开尔文表述，必然违背克劳修斯表述。假设开尔文表述不成立，即允许有一种装置I，能从单一热源T_1吸收Q_1，并完全变为功$W_{净}$而不产生其它影响。这时可在热源T_1（高温热源）和T_2（低温热源）之间设计一卡诺致冷机II，把I与II看成联合机。致冷机II接受装置I对外做的功$W_{净}$，从低温热源吸热Q_2，向高温热源放热Q_1+Q_2，则在一次循环中，低温热源放热Q_2，高温热源吸热Q_2；即相当于热量Q_2自动从低温热源传到高温热源，显然违背克劳修斯描述。



5.6.3 自然过程的方向性

在一个不受外界影响的孤立系统内自动进行的过程叫自然过程。热力学第二定律表明与热现象有关的宏观自然过程都按一定的方向进行。

✓功热转换的过程是有方向性的（单摆）

✓热传导过程也具有方向性,热量只能自发地由高温处向低温处传递，相反的过程不能自动地发生;

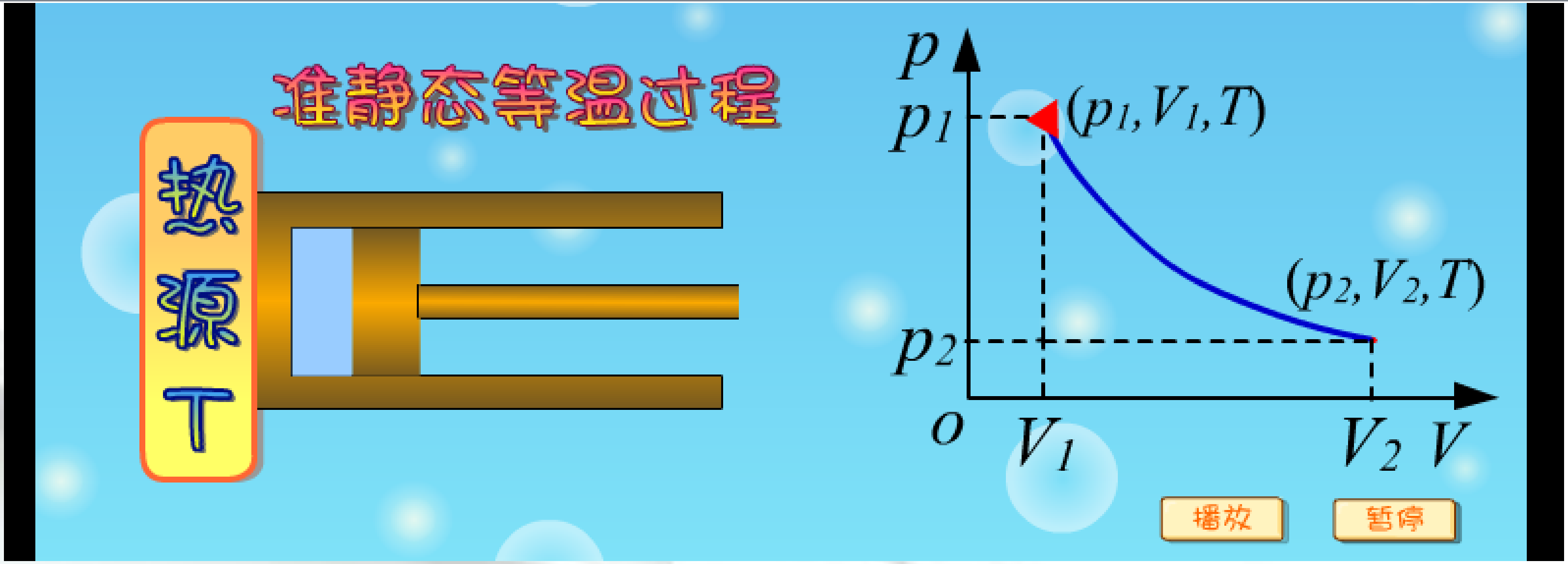
✓气体向真空中绝热自由膨胀的过程是有方向性的,气体只能自发地由高压处向低压处流动，相反的过程不能自动地发生

✓水只能自发地由高处向低处流，相反的过程不能自动地发生

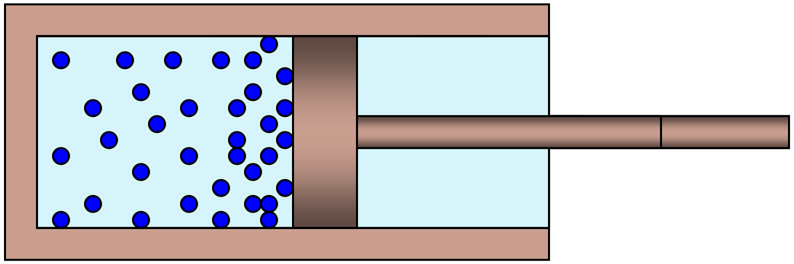
5.6.4 可逆过程和不可逆过程

设有一个过程，使系统从某个状态1经过一系列的中间状态，最后变化到另一个状态2。如果使系统进行逆向变化，由状态2经历与原过程完全一样的那些中间状态，恢复到原状态1；并且在逆向变化的过程中，原过程对外界所产生的一切影响逐步地被一一消除，在外界不留丝毫痕迹，则由状态1到状态2的过程，称为可逆过程。反之，如果系统不能逆向恢复到1，或当系统在恢复到初状态1的逆向过程中，引起外界的变化，在外界留下了痕迹，使外界不能恢复原状，则由状态1到状态2的过程，称为不可逆过程。

5.6.4 可逆过程和不可逆过程



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。

5.6.5 卡诺定理

卡诺定理

① 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关。

② 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率。

$$\boxed{\eta = 1-\frac{Q_2}{Q_1} \leq 1-\frac{T_2}{T_1}} \quad \begin{cases} < \text{（不可逆机）} \\ = \text{（可逆机）} \end{cases}$$

5.7.1 热力学熵

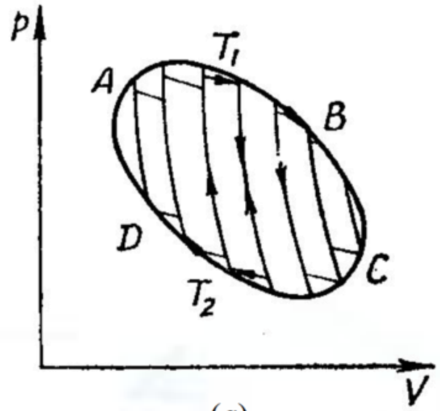
根据卡诺定理可知，任何一个热机效率不能大于工作在两个相同热源之间的可逆热机的效率

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad \begin{cases} < & (\text{不可逆机}) \\ = & (\text{可逆机}) \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

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

5.7.1 热力学熵



(a)

闭合曲线*ABCD*代表一个任意的可逆循环，其可以分为一系列微小的可逆卡诺循环的组合，在闭合曲线内可画出一系列等温线和绝热线。每一个小卡诺循环满足

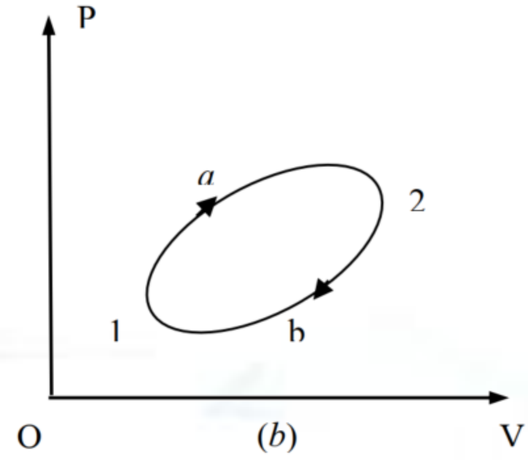
$$\frac{dQ_i}{T_i}+\frac{dQ_{i+1}}{T_{i+1}}=0$$

所有小卡诺循环之和

$$\sum_{i=1}^{2n}\frac{dQ_i}{T_i}=0 \xRightarrow{n\to+\infty} \oint\frac{dQ}{T}=0$$

克劳修斯等式：对于任意的可逆循环，热温比的积分为零

5.7.1 热力学熵



系统的两个平衡态1、2，用可逆过程1*a*2与2*b*1连接起来，两段可逆过程组成一个可逆循环1*a*2*b*1，有

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1a2} \frac{dQ}{T} + \int_{2b1} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} = \int_{1b2} \frac{dQ}{T}$$

积分值与过程无关，只与初末状态有关，引入态函数——**熵**，符号为S，单位为J/K

5.7.1 热力学熵

若S_1和S_2分别为在状态1和状态2时的熵，系统沿可逆过程由状态1变到状态2时的熵增量为

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{12} \frac{dQ}{T}$$

系统由状态1经任一可逆过程达到状态2，在过程中各段吸入的热量与相应温度比值的极限之和，等于系统的熵的增加。

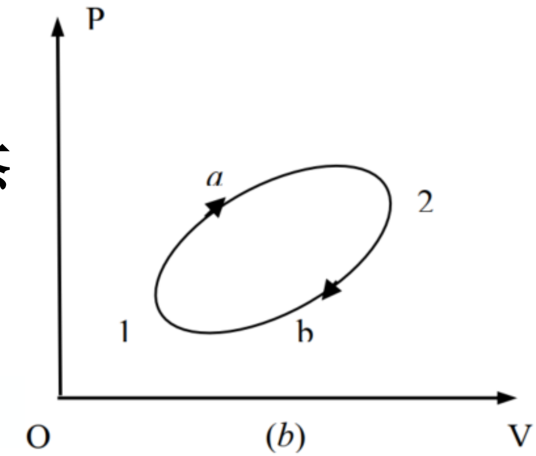
对于无限小的可逆过程

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

在一个可逆循环中，系统的熵变为零。熵的绝对值往往没有实际意义，熵变才有实际意义。

5.7.2 熵增加原理

若状态1到状态2不可逆，状态2到状态1可逆，则整个过程不可逆，则



$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0\text{或}\int_{12\text{不可逆}}\frac{dQ}{T}+\int_{21\text{可逆}}\frac{dQ}{T}<0$$

$$\Downarrow$$

$$\int_{12\text{不可逆}}\frac{dQ}{T}<S_2-S_1$$

对于无限小过程，有

$$dS>\frac{dQ}{T}$$

克劳修斯不等式：不可逆过程中熵变的情况

5.7.2 熵增加原理

将可逆过程与不可逆过程用一个式子表达

$$\int_{12}\frac{dQ}{T}\leq S_2-S_1$$

对于无限小过程

$$dS\geq\frac{dQ}{T}$$

对于绝热和孤立过程，***dQ=0***

$$dS\geq 0$$

熵增原理： 在绝热系统中发生的不可逆过程和在孤立系统中发生的自发过程，系统的熵总是增加的。

作业

课后习题：5.11　5.12　5.13　5.14　5.15