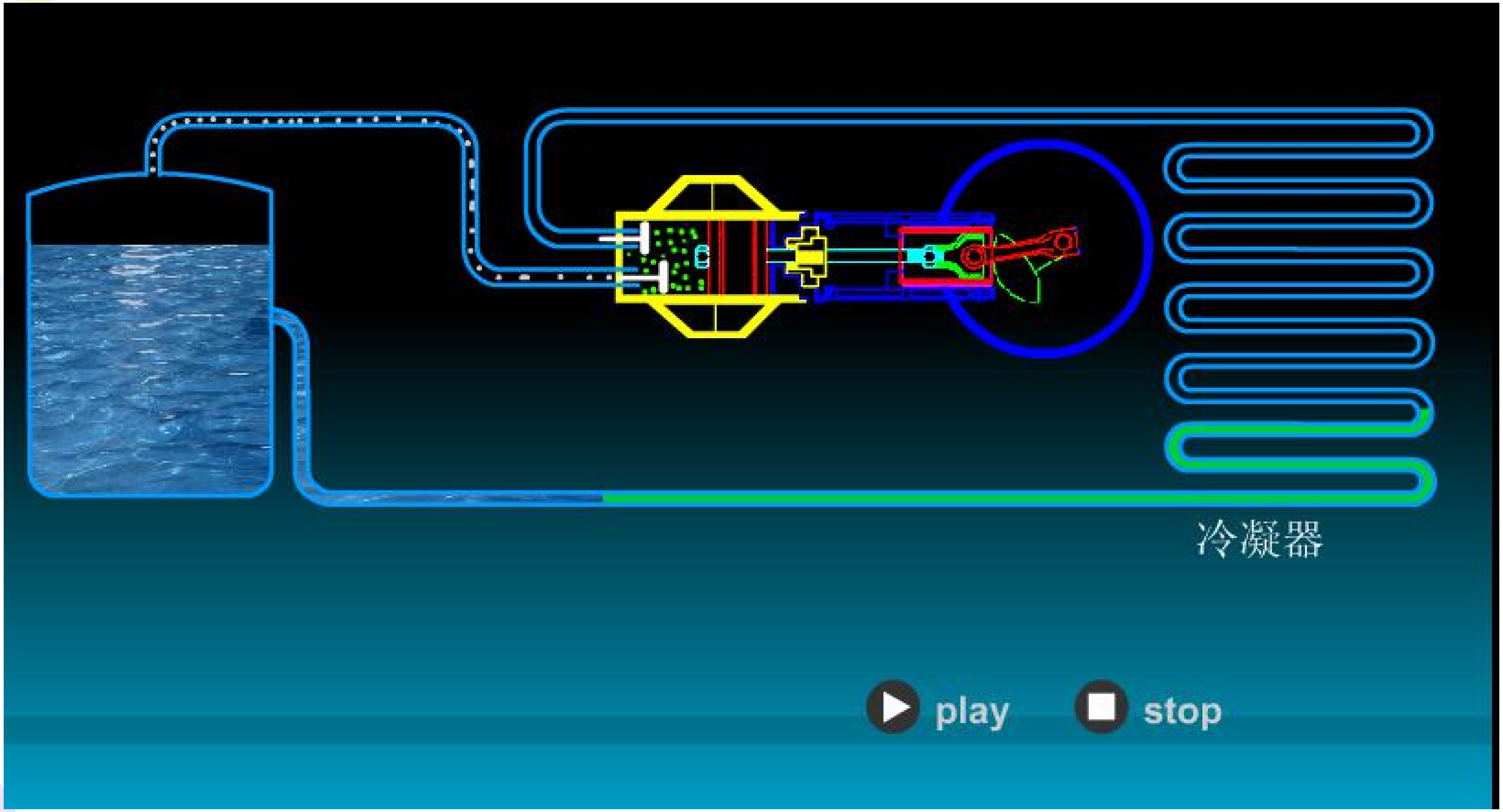
循环过程 cycle process

卡诺循环 Cornot cycle

热机发展简介

1698年萨维利和1705年纽可门先后发明了蒸气机，当时蒸气机的效率极低．1765年瓦特进行了重大改进，大大提高了效率．人们一直在为提高热机的效率而努力，从理论上研究热机效率问题，一方面指明了提高效率的方向，另一方面也推动了热学理论的发展．

热机：持续地将热量转变为功的机器．



工作物质（工质）：热机中被利用来吸收热量并对外做功的物质．

各种热机的效率 $\eta = \dfrac{W}{Q}$

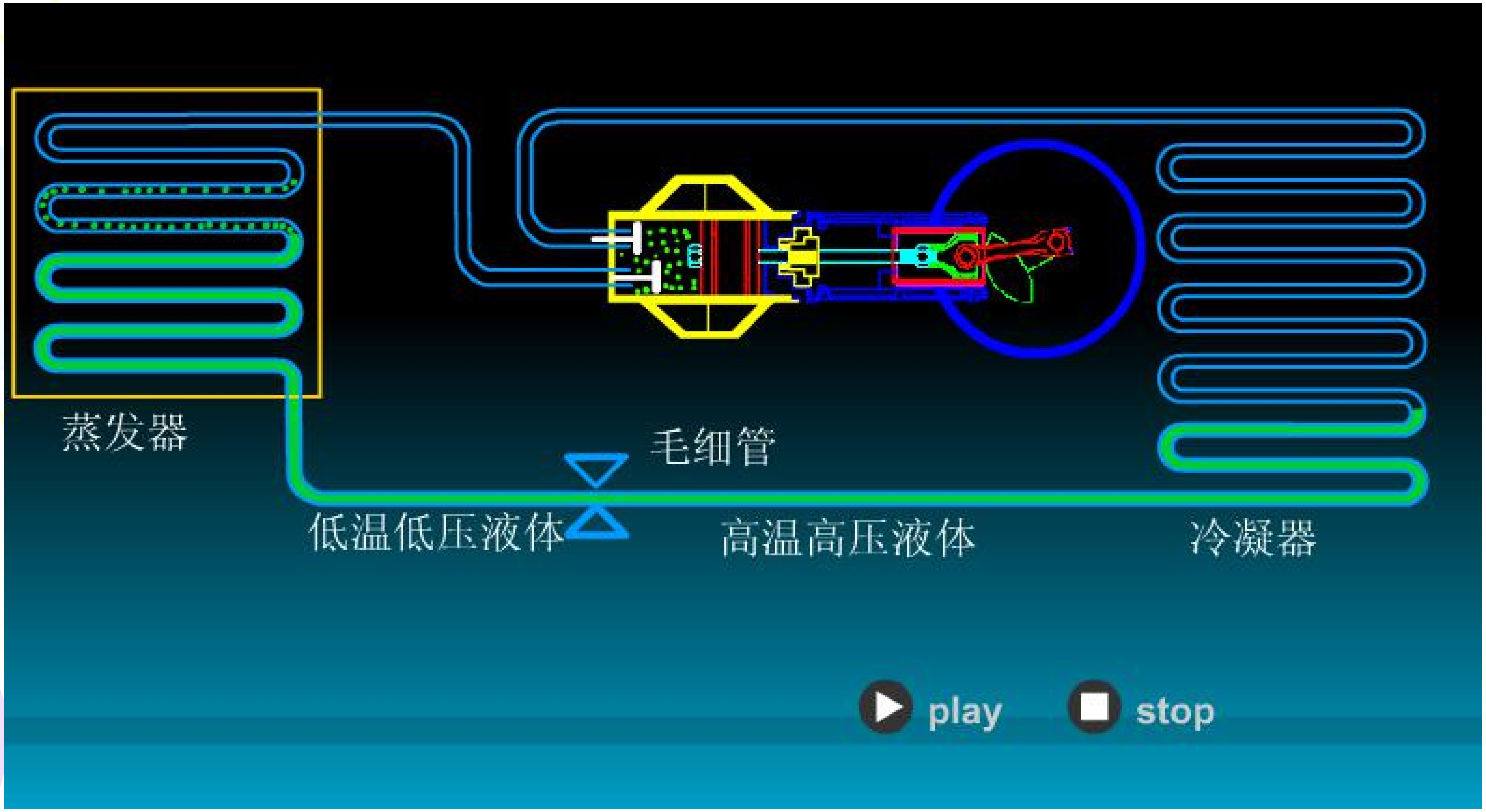
液体燃料火箭 $\eta = 48\%$

柴油机 $\eta = 37\%$

汽油机 $\eta = 25\%$

蒸气机 $\eta = 8\%$

冰箱循环示意图



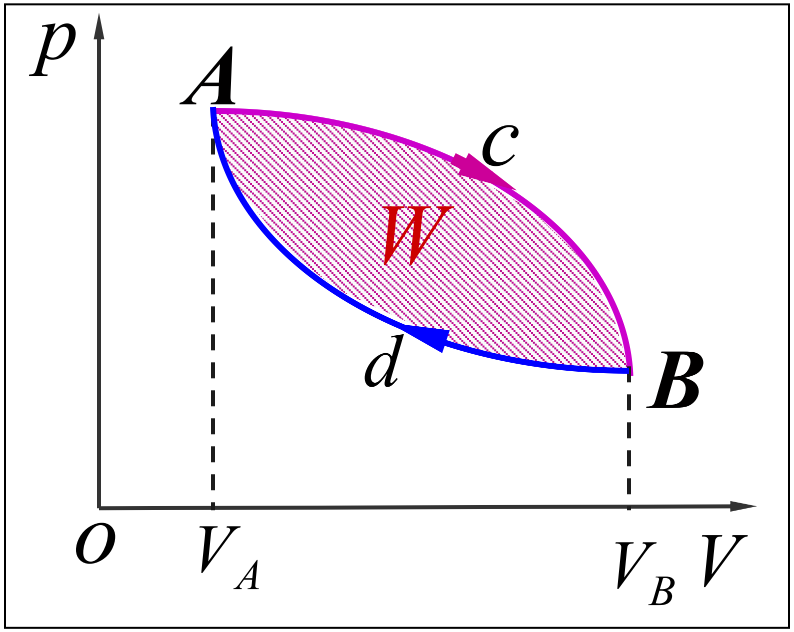
一 循环过程

系统经过一系列变化状态过程后，又回到原来的状态的过程叫热力学循环过程 .

特征 $\Delta E = 0$

由热力学第一定律

$$Q = W$$



净功 $W = Q_1 - \boxed{Q_2} = Q$

总吸热 $\longrightarrow Q_1$

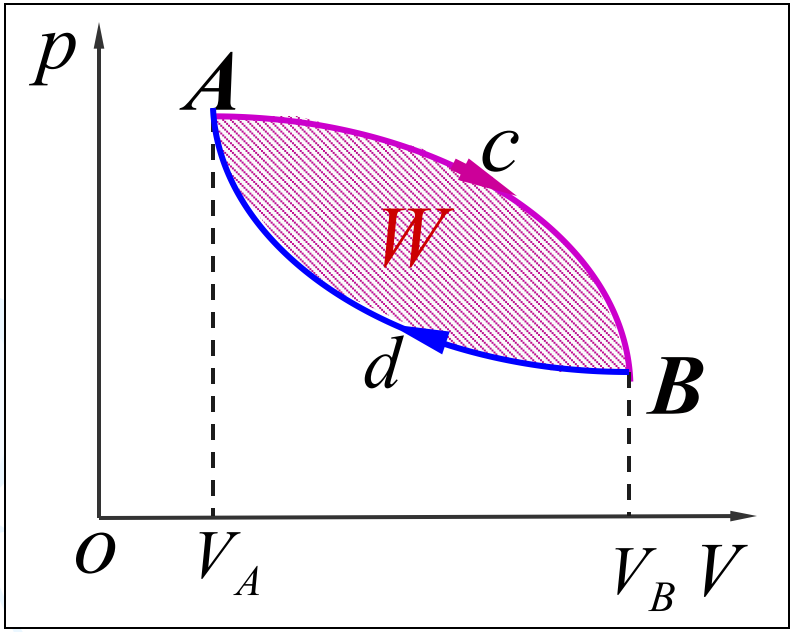
总放热 $\longrightarrow Q_2$ （取绝对值）

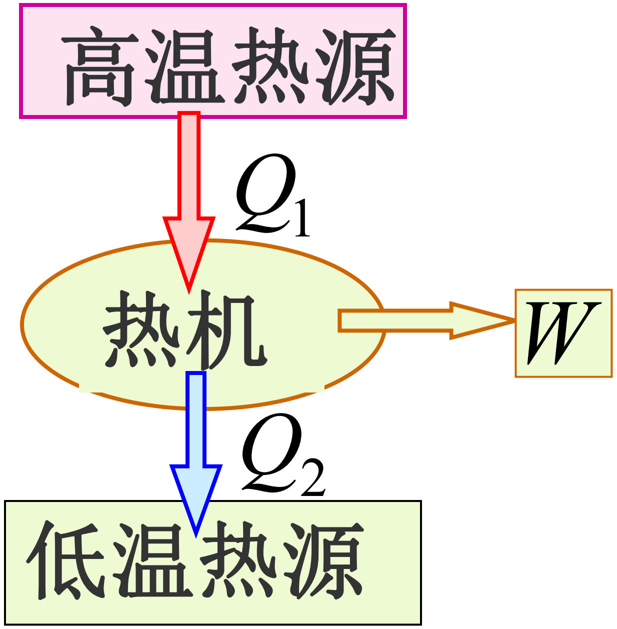
净吸热 $\longrightarrow Q$

二 热机效率和致冷机的致冷系数

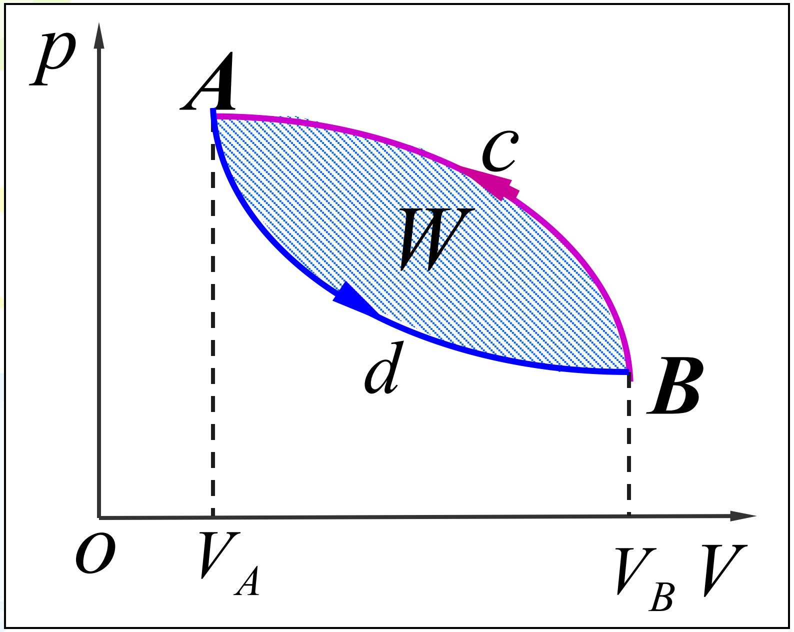
热机（正循环） $W > 0$

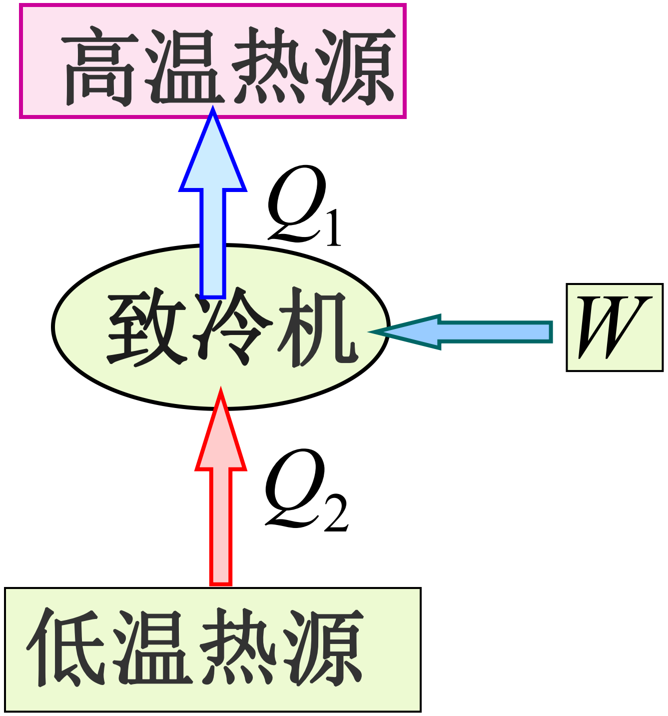
致冷机（逆循环） $W < 0$





热机效率 $\eta = \dfrac{W}{Q_1} = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \dfrac{\boxed{Q_2}}{Q_1}$





致冷机致冷系数

$$e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{\boxed{Q_1} - Q_2}$$

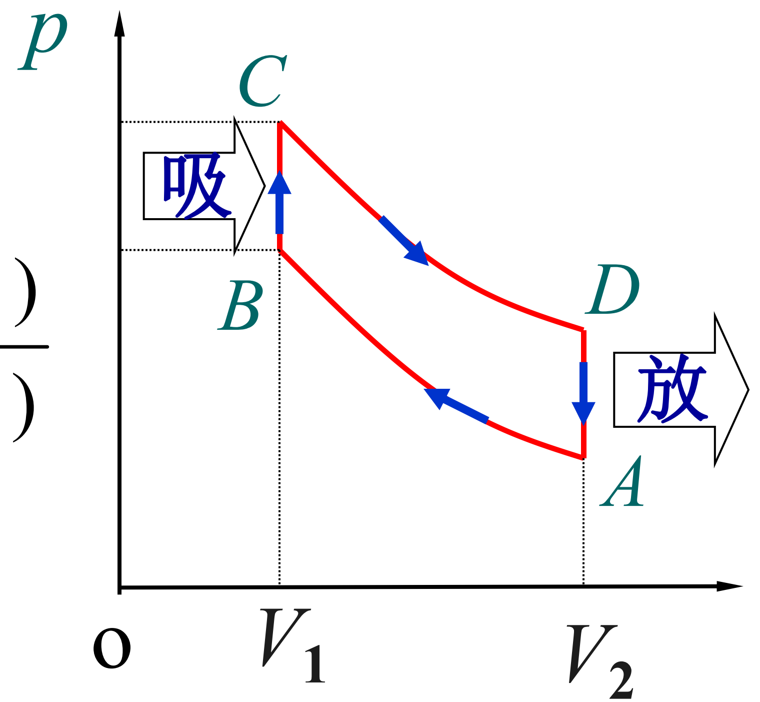
例 1 汽油机可近似看成如图循环过程（Otto循环），其中AB和CD为绝热过程，求此循环效率.

解

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}}$$

$$= 1 - \frac{\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_D - T_A)}{\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_C - T_B)}$$

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



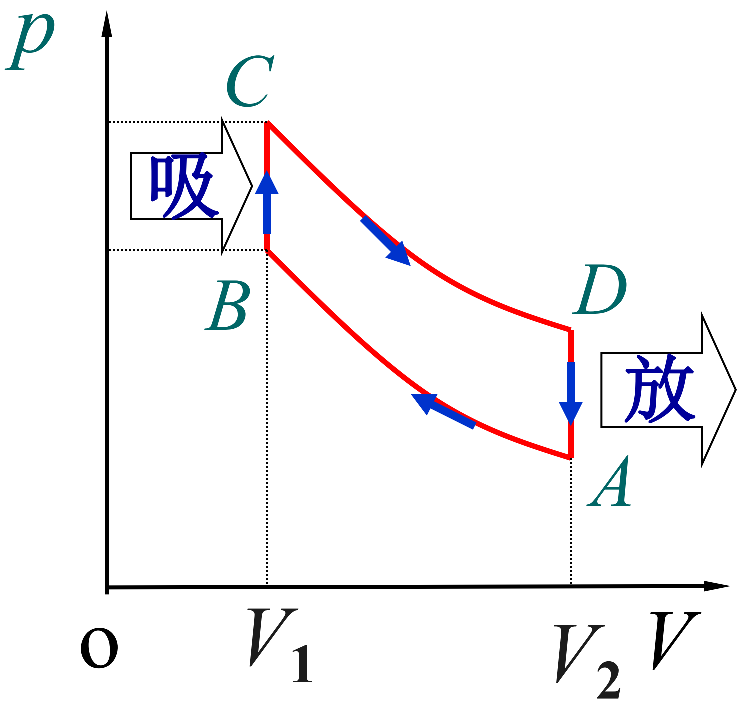
又AB和CD是绝热过程：

$$\frac{T_B}{T_A}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1},\quad \frac{T_C}{T_D}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

所以 $\dfrac{T_B}{T_A}=\dfrac{T_C}{T_D}$

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

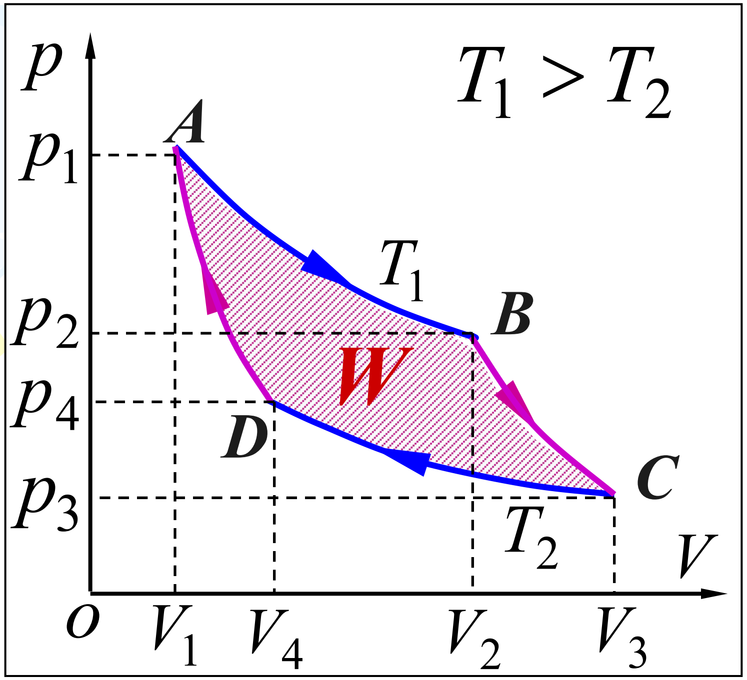
$$=1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

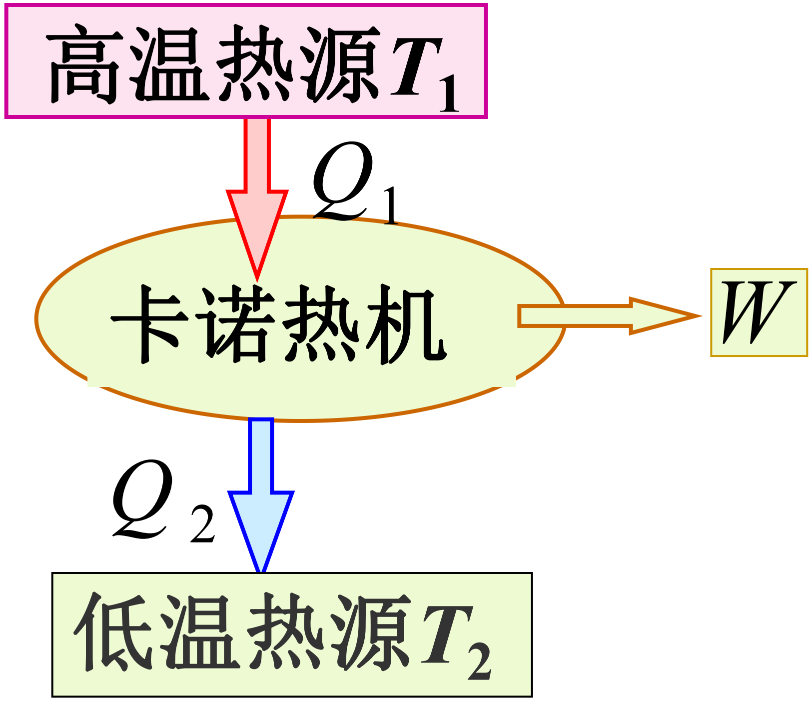


三 卡诺循环

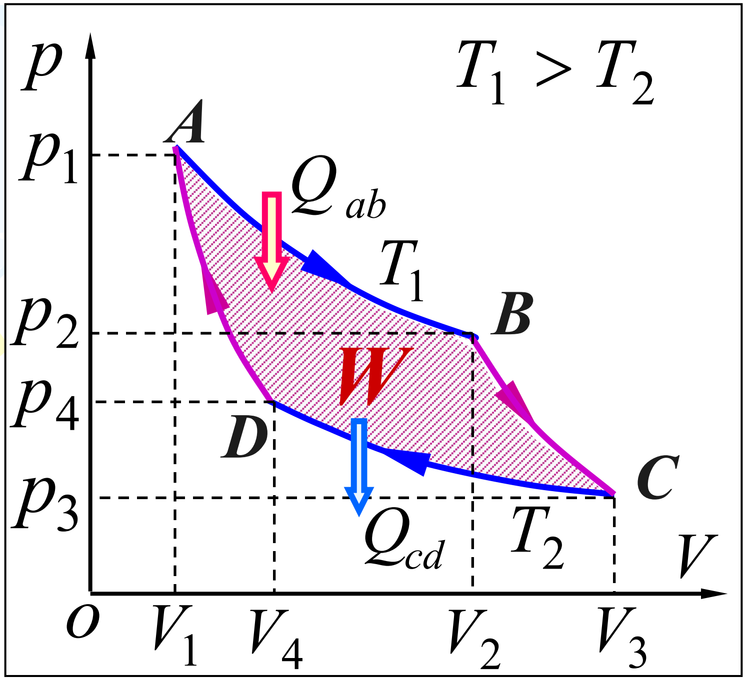
1824 年法国的年青工程师卡诺提出一个工作在两热源之间的理想循环——卡诺循环. 给出了热机效率的理论极限值； 他还提出了著名的卡诺定理.

卡诺循环是由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成.





◆ 理想气体卡诺循环热机效率的计算



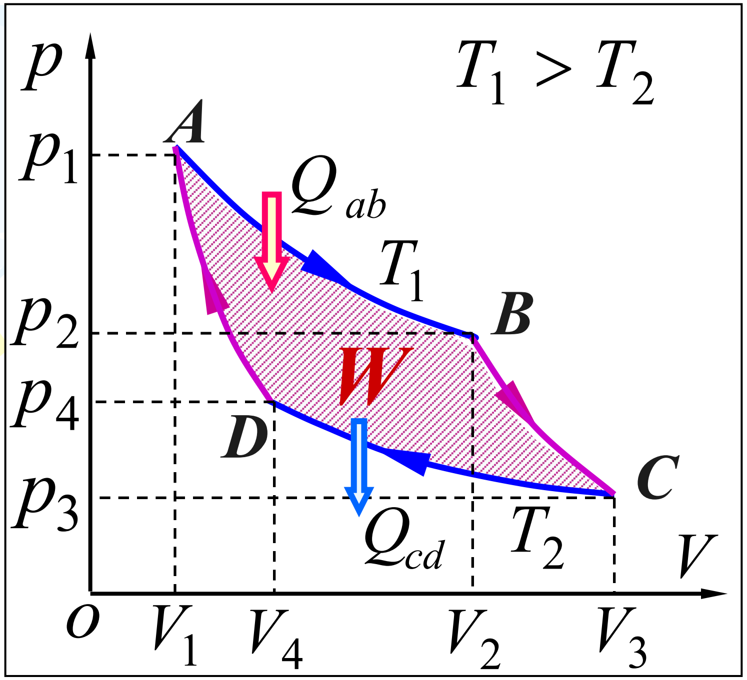
卡诺循环

A—B 等温膨胀

B—C 绝热膨胀

C—D 等温压缩

D—A 绝热压缩

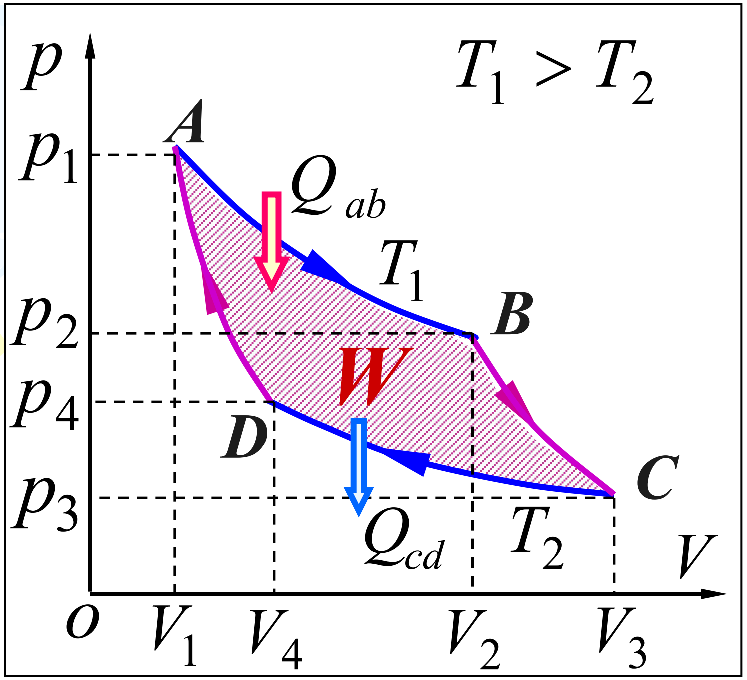


A — B 等温膨胀吸热

$$Q_1 = Q_{ab} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

C — D 等温压缩放热

$$Q_2 = \left|Q_{cd}\right| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$



B — C 绝热过程

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

D — A 绝热过程

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

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

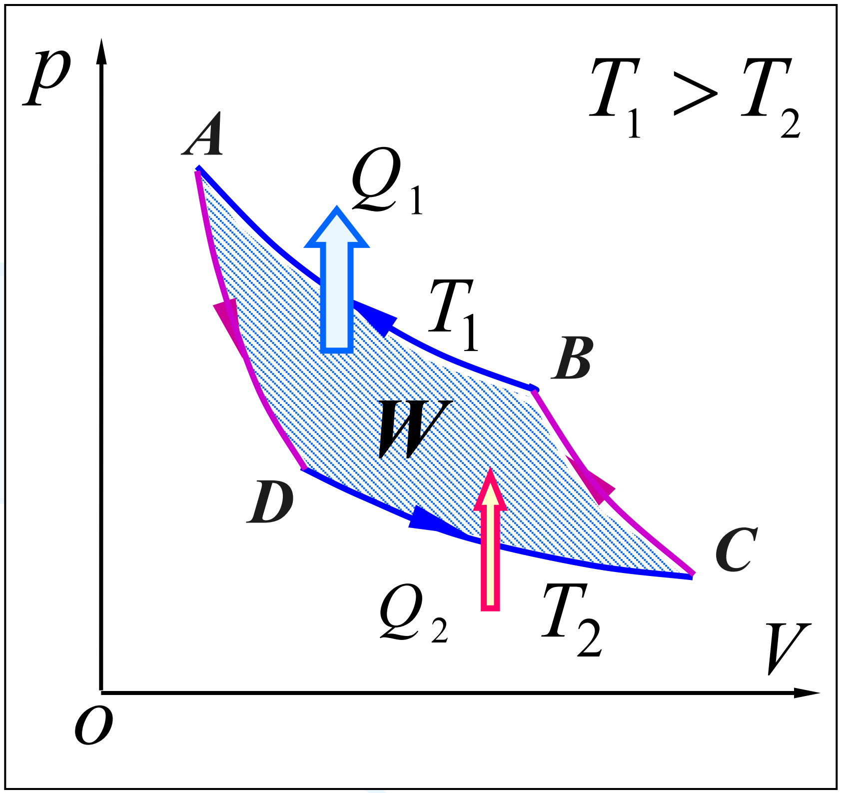
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}\frac{\ln\frac{V_3}{V_4}}{\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

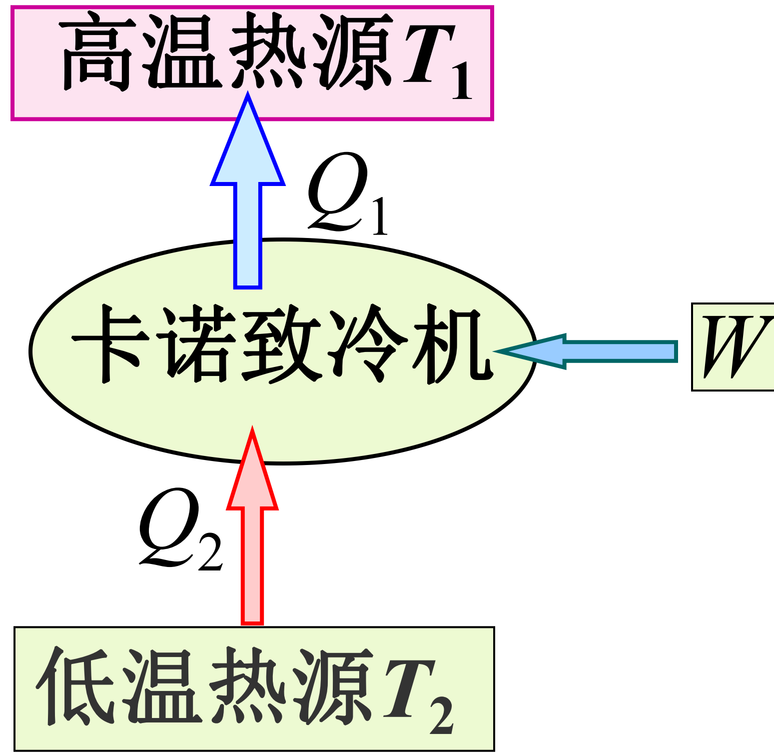
- 卡诺热机效率

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

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的温度有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高 .

◆ 卡诺致冷机（卡诺逆循环）

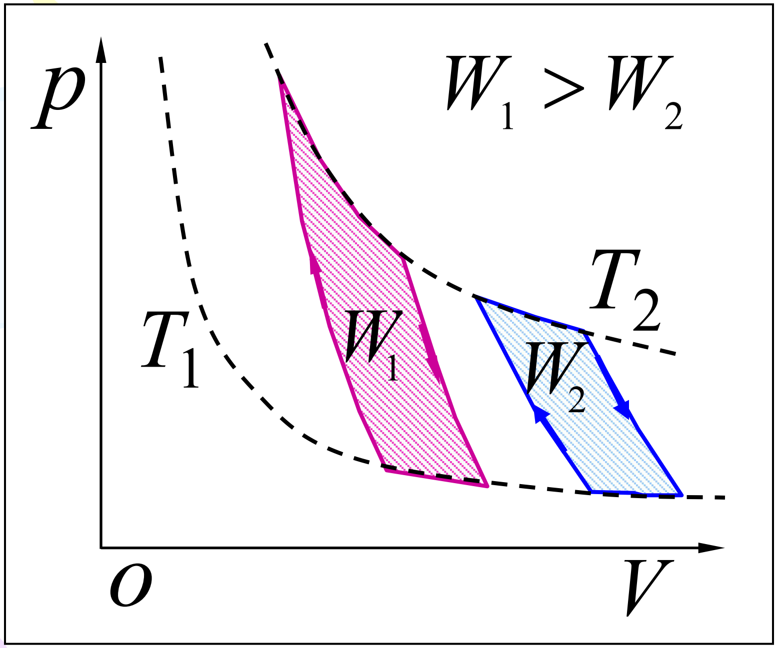


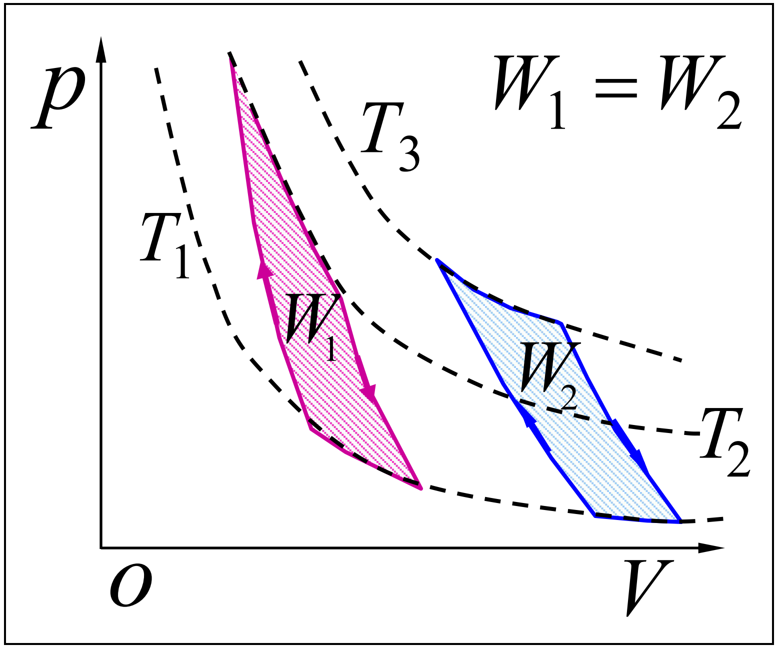


卡诺致冷机致冷系数 $e=\dfrac{Q_2}{W}=\dfrac{Q_2}{Q_1-Q_2}=\dfrac{T_2}{T_1-T_2}$

讨 论

图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗？

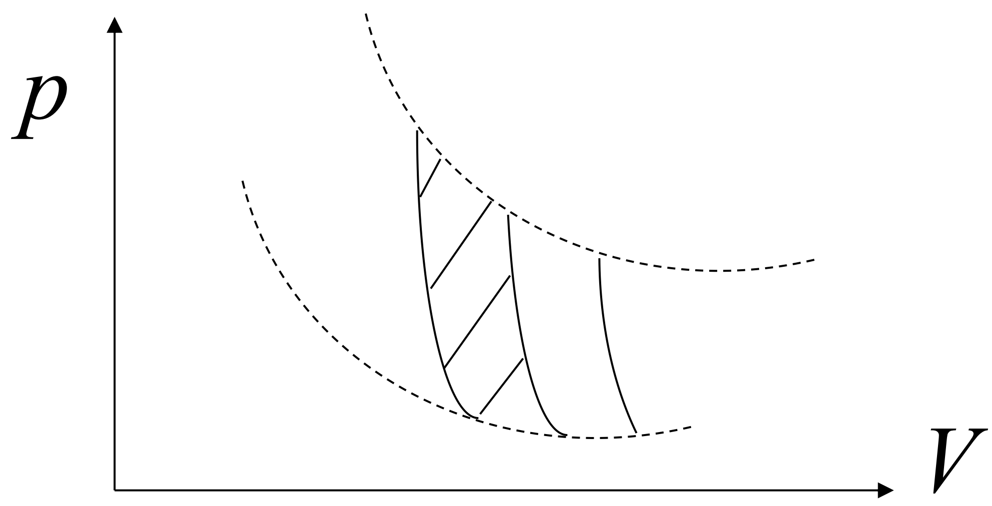




$$\eta_1 = \eta_2 \qquad\qquad \eta_1 < \eta_2$$

讨 论

p-V图中循环过程曲线所包围的面积, 代表热机在一个循环中所作的净功, 如图. 如果体积膨胀得大些, 面积就大了, 所作得净功就多了, 因此热机的效率也就可以提高了, 这种说法对吗? 为什么?



讨 论

在卡诺热机的一个循环过程中，从高温热源吸收的热量为 Q_1，若高温热源的温度是低温热源温度的n倍，那么传递给低温热源的热量为：

(A) nQ_1 ；　(B) $(n-1)Q_1$ ；

(C) Q_1/n ；　(D) $(n+1)Q_1/n$.

例2 一电冰箱放在室温为 $20^{\circ}\mathrm{C}$ 的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在 $5^{\circ}\mathrm{C}$ ．现每天有 $2.0\times10^{7}\,\mathrm{J}$ 的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需作多少功，其功率为多少？设在 $5^{\circ}\mathrm{C}$ 至 $20^{\circ}\mathrm{C}$ 之间运转的冰箱的致冷系数是卡诺致冷机致冷系数的 55%．

解

$$e = e_{卡} \times 55\% = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \times \frac{55}{100} = 10.2$$

由 $e=\dfrac{Q_2}{Q_1-Q_2}$ 得 $Q_1=\dfrac{e+1}{e}Q_2$

房间传入冰箱的热量 $Q'=2.0\times10^7\ \mathrm{J}$

热平衡时 $Q'=Q_2$

$$Q_1=\frac{e+1}{e}Q_2=\frac{e+1}{e}Q'=2.2\times10^7\ \mathrm{J}$$

保持冰箱在 5°C 至 20°C 之间运转，每天需作功

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 - Q' = 0.2\times 10^7 \text{ J}$$

功率 $$P = \frac{W}{t} = \frac{0.2\times 10^7}{24\times 3600}\text{ W} = 23 \text{ W}$$

热力学第二定律

Second law of thermodynamics

◆ 第二定律的提出

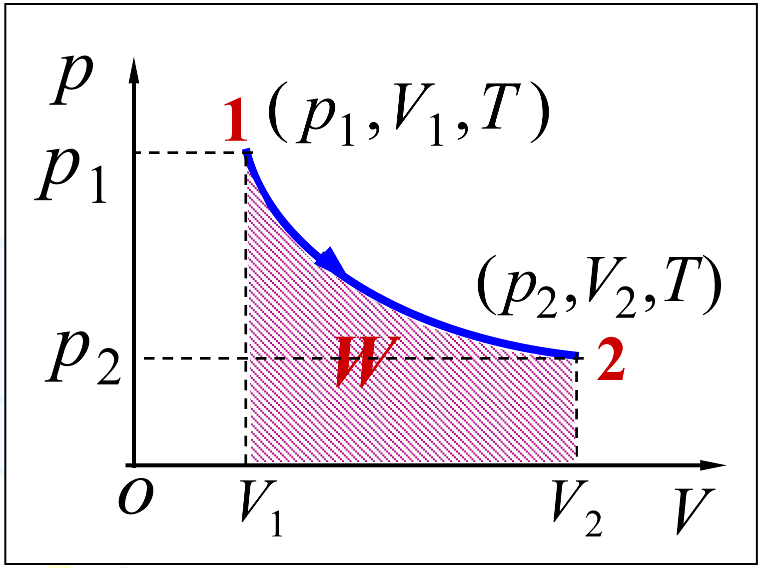
1 功热转换的条件，第一定律无法说明.

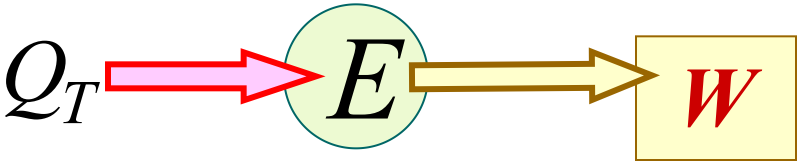
2 热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题，第一定律无法说明.

热力学第二定律的两种表述

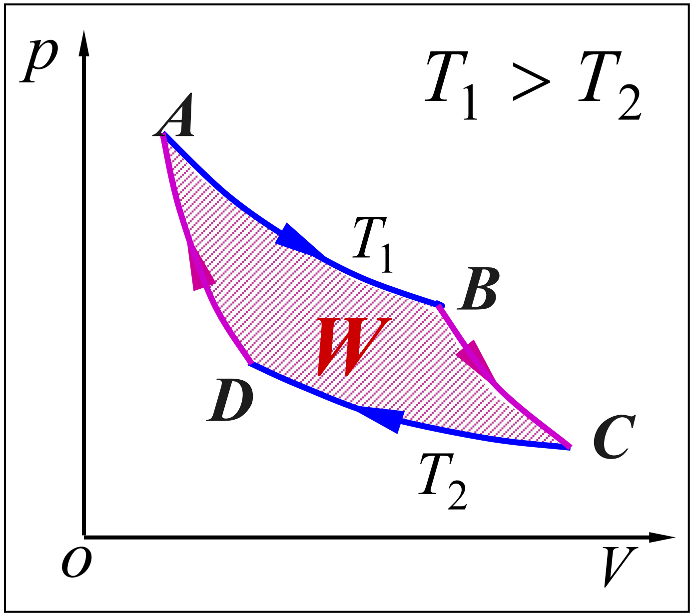
1 开尔文说法 *Kelvin-principle*

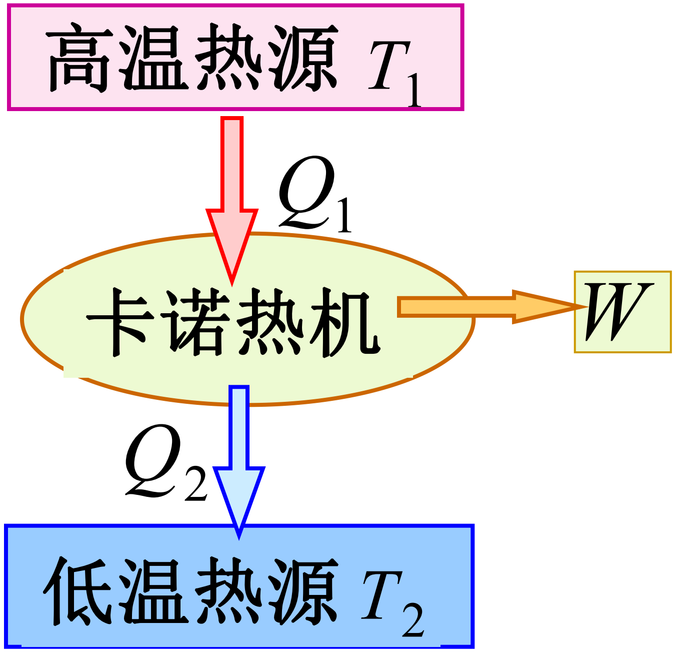
不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只使单一热源冷却来做功，而不放出热量给其它物体，或者说不使外界发生任何变化.





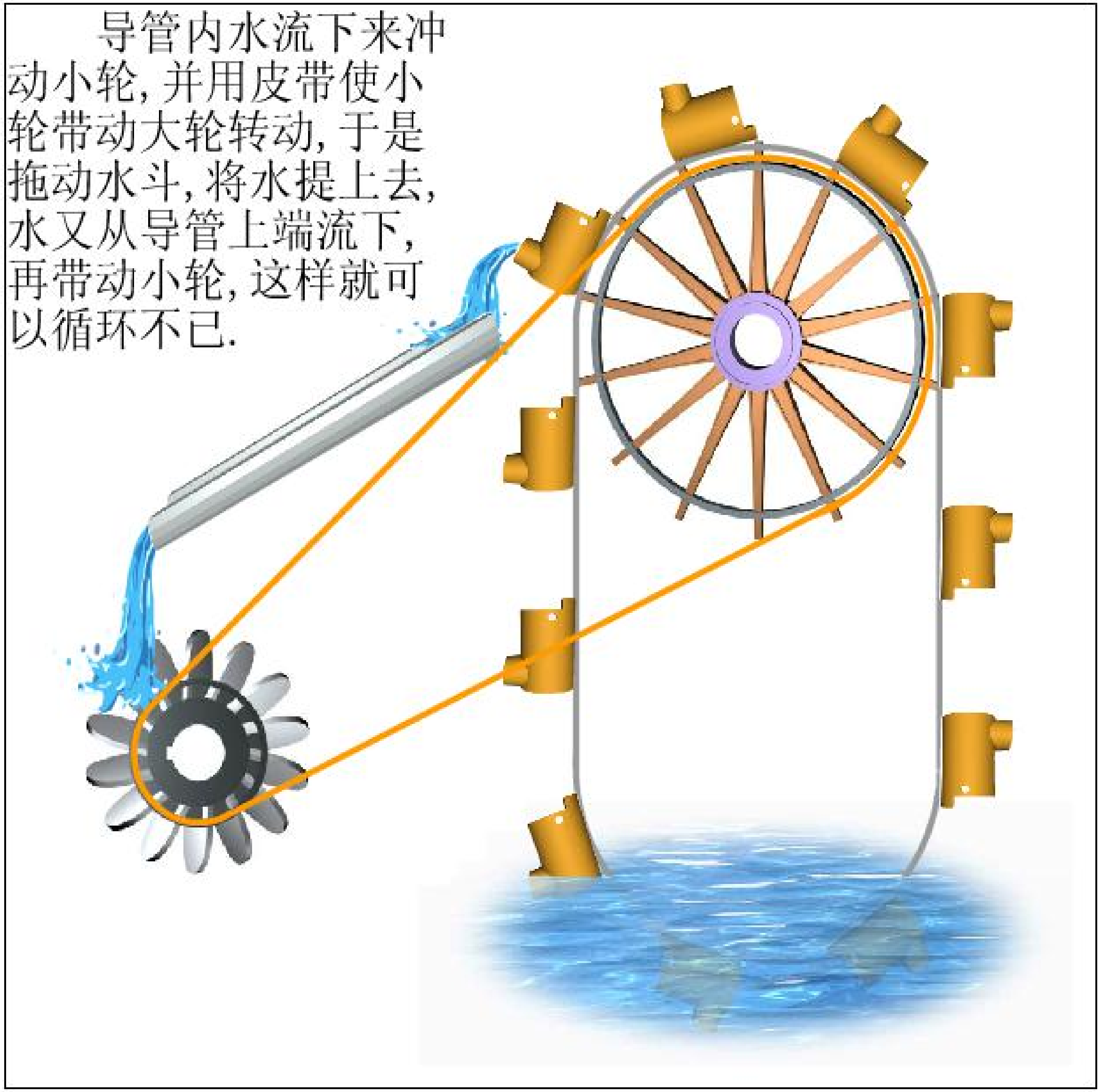
等温膨胀过程是从单一热源吸热作功，而不放出热量给其它物体，但它是非循环过程.





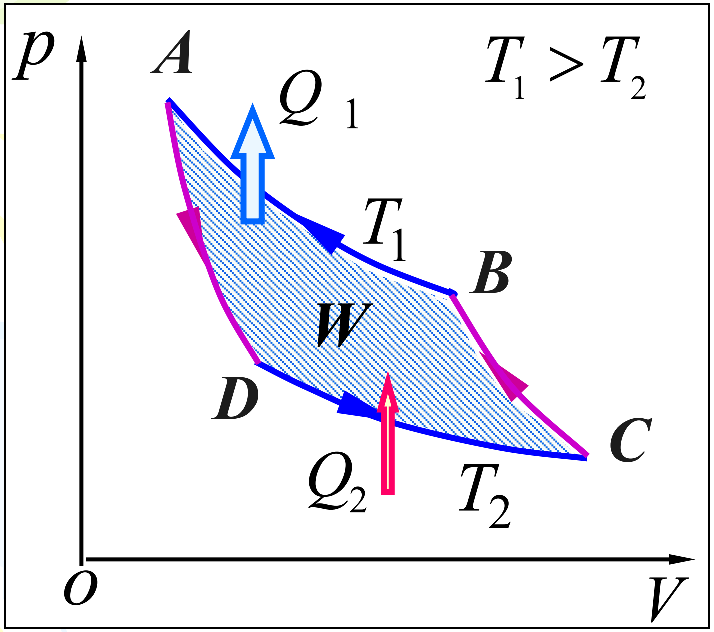
卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化.

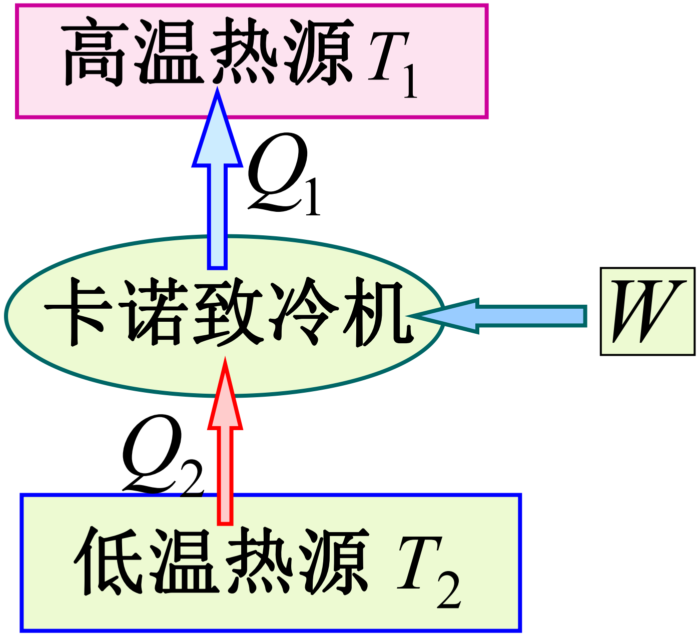
永动机的设想图


导管内水流下来冲动小轮，并用皮带使小轮带动大轮转动，于是拖动水斗，将水提上去，水又从导管上端流下，再带动小轮，这样就可以循环不已.

2 克劳修斯说法 *Clausius-principle*

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，但需外界作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 .

讨 论

根据热力学第二定律, 下列哪种说法是正确的

(A) 热量能从高温物体传向低温物体, 但不能从低温物体传向高温物体；

(B) 功可以全部变为热, 但热不能全部转为功;

(C)气体能够自由膨胀, 但不能自动收缩;

(D) 有规则运动的能量能够变成无规则运动的能量, 但无规则运动的能量不能变成有规则运动的能量.

讨 论

关于热功转换和热量传递，有下面的叙述：

(1) 功可以全部变为热，但热不能全部转为功；

(2)一切热机的效率都只能小于1；

(3) 热量不能从低温物体向高温物体传递.

(4)热量从高温物体向低温物体传递是不可逆的.

以上叙述中，

(A)只有2,4正确；　(B) 只有2,3,4正确；

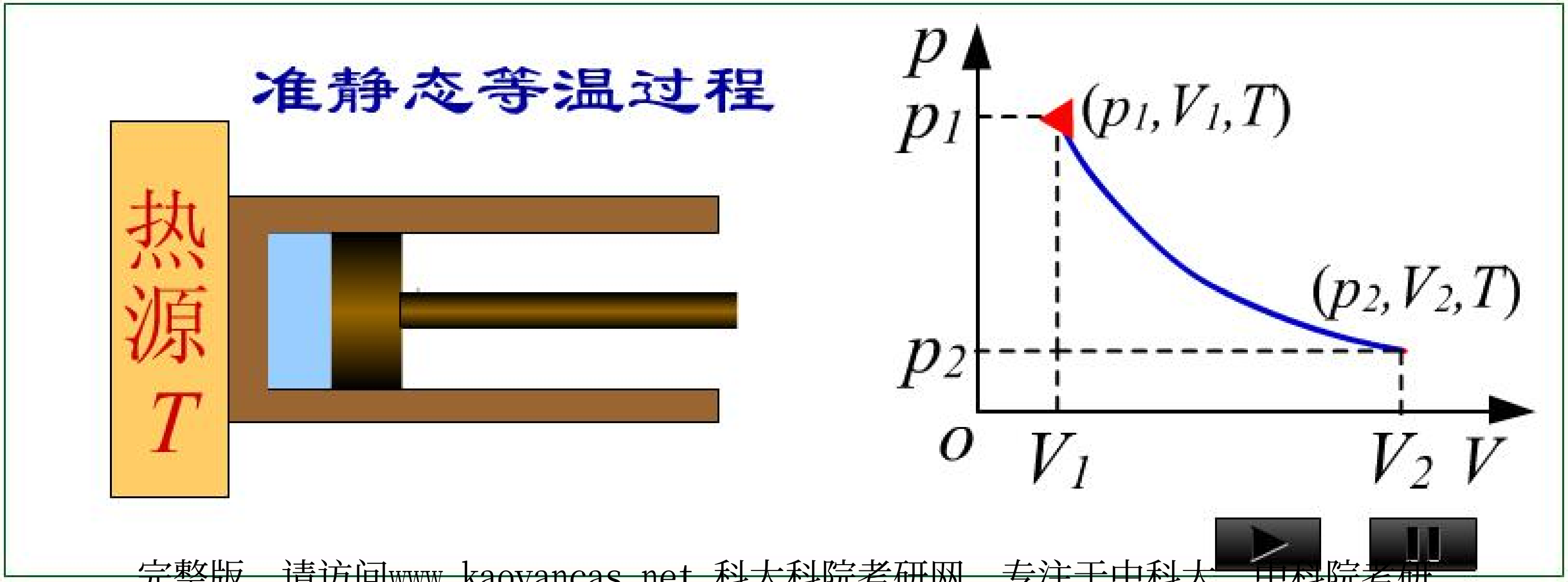
(C)只有1,3,4正确；　(D) 全部正确.

可逆与不可逆过程

reversible and irreversible process

◆ **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．

- 热功转换

功 $\xrightarrow{\text{完全}}$ 热

热 $\xrightarrow{\text{不完全}}$ 功

有序 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 无序

- 热传导

高温物体 $\xrightarrow{\text{自发传热}}$ 低温物体

低温物体 $\xrightarrow{\text{非自发传热}}$ 高温物体

非均匀、非平衡 $\xrightarrow{\text{自发}}$ 均匀、平衡

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

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

讨 论

在温度分别为327C和27C的高温热源和低温热源之间工作的热机, 理论上最大效率为:

(A) 25% ; (B) 50% ;

(C) 75 ; (D) 90% .

讨 论

关于可逆过程和不可逆过程，有下面的叙述：

(1) 可逆热力学过程一定是平衡过程；

(2)平衡过程一定是可逆过程；

(3) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程；

(4)凡有摩擦的过程，一定是不可逆过程.

以上叙述中，正确的是

(A)只有1,2,3正确；　(B) 只有1,2,4正确；

(C)只有2,4正确；　(D) 只有1,4正确.

熵

Entropy

一 熵概念的引进

如何判断孤立系统中过程进行的方向？

可逆卡诺机 $\eta = \dfrac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ 吸热为正

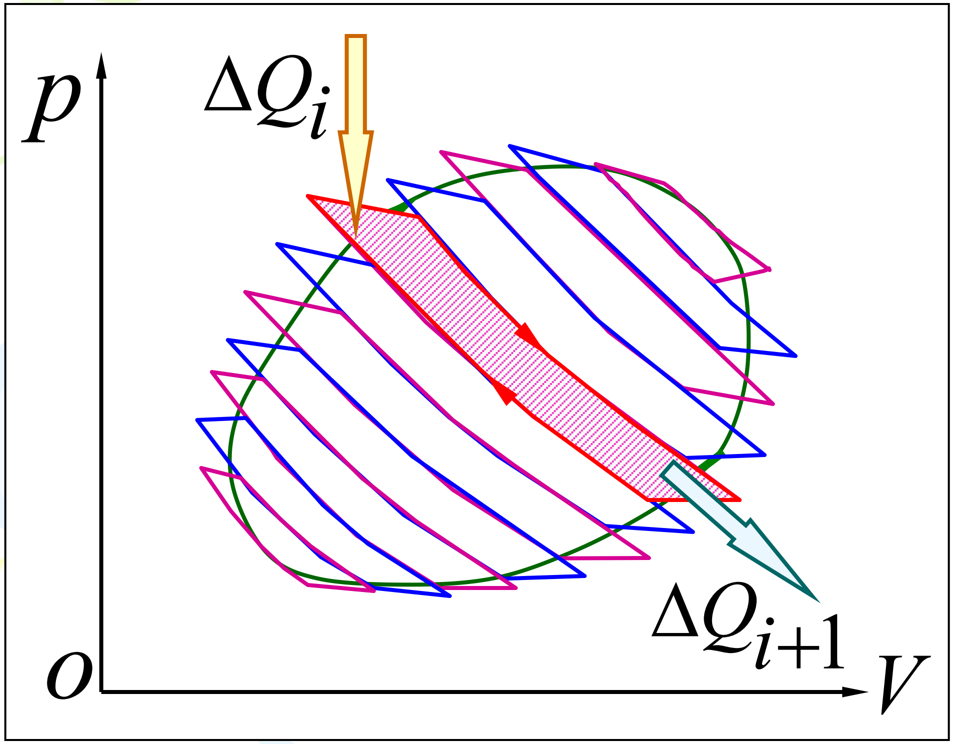
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

热温比 $\dfrac{Q}{T}$

等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比 .

◆ **结论：** 可逆卡诺循环中，热温比总和为零 .

- 任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成



任一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i}+\frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}}=0$$

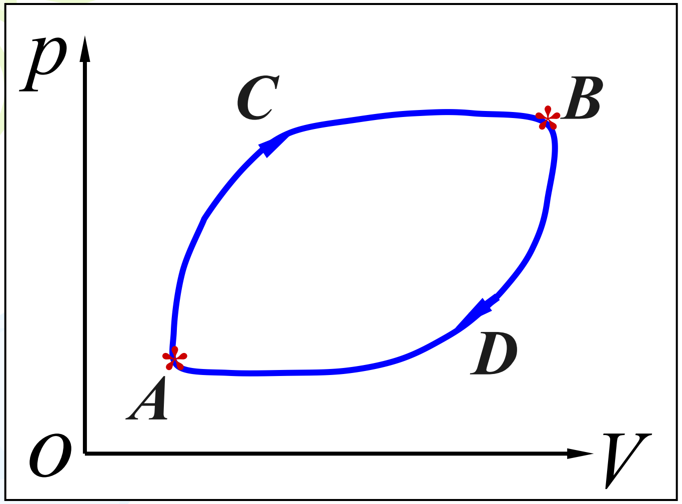
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}=0$$

当 $i \to \infty$ 时，则 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T}=0$

- 结论：对任一可逆循环过程，热温比之和为零．

二 熵是态函数



$$\oint\frac{dQ}{T}=\int_{ACB}\frac{dQ}{T}+\int_{BDA}\frac{dQ}{T}=0$$

可逆过程 $$\int_{BDA}\frac{dQ}{T}=-\int_{ADB}\frac{dQ}{T}$$

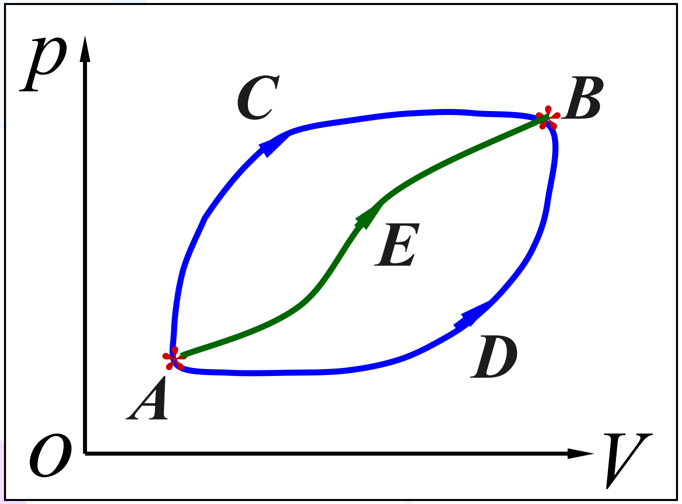
$$\int_{ACB}\frac{dQ}{T}=\int_{ADB}\frac{dQ}{T}$$

可逆过程 $$S_B-S_A=\int_A^B\frac{dQ}{T}$$

◆ 在可逆过程中，系统从状态A改变到状态B，其热温比的积分只决定于始末状态，而与过程无关. 据此可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称熵.

物理意义

热力学系统从初态 A 变化到末态 B，系统**熵的增量**等于初态 A 和末态 B 之间任意一可逆过程热温比（ $\mathrm{d}Q/T$ ）的积分.



可逆过程 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$

无限小可逆过程 $\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}}$

- 熵的单位 $\boxed{\mathrm{J/K}}$

三 熵变的计算

1）熵是态函数，当始末两平衡态确定后，系统的熵变也是确定的，与过程无关．因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变．

2）当系统分为几个部分时，各部分的熵变之和等于系统的熵变．

例1 计算不同温度液体混合后的熵变．质量为 0.30 kg、温度为 90°C 的水，与质量为 0.70 kg、温度为20°C 的水混合后，最后达到平衡状态. 试求水的熵变. 设整个系统与外界间无能量传递．

解 系统为孤立系统，混合是不可逆的等压过程. 为计算熵变，可假设一可逆等压混合过程.

设 平衡时水温为 T'，水的定压比热容为

$$c_p = 4.18\times10^3\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$$

由能量守恒得

$$0.30\times c_p(363\mathrm{K}-T') = 0.70\times c_p(T'-293\mathrm{K})$$

$$T' = 314\mathrm{K}$$

$$m_1 = 0.3\text{kg} \qquad m_2 = 0.7\text{kg}$$

$$T_1 = 363\text{K} \qquad T_2 = 293\text{K} \qquad T' = 314\text{K}$$

各部分热水的熵变

$$\Delta S_1 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

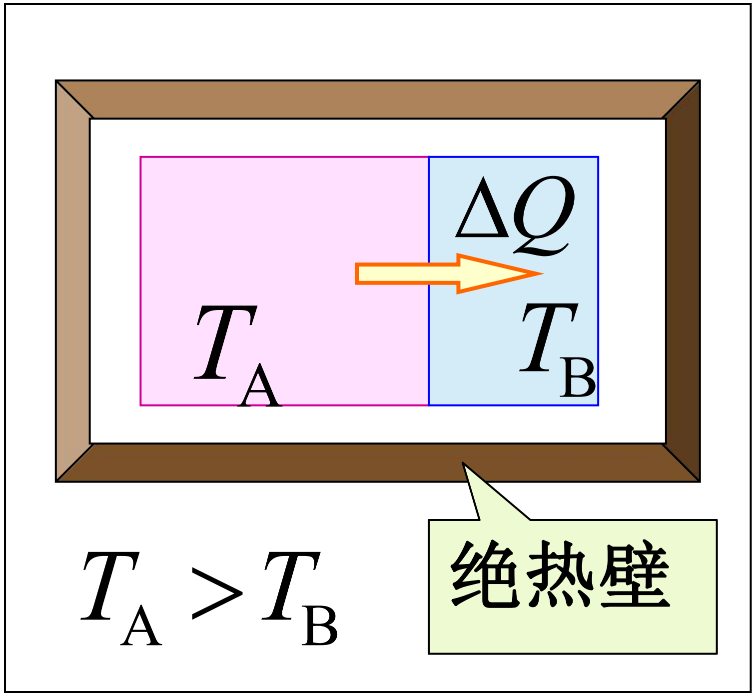
$$\Delta S_2 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = m_2 c_p \int_{T}^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

显然孤立系统中不可逆过程熵是增加的 .

例2 求热传导中的熵变

设在微小时间 Δt 内，
从 A 传到 B 的热量为 ΔQ.



$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \qquad \therefore \Delta S > 0$$

同样，此孤立系统中不可逆过程熵亦是增加的．

四 熵增加原理：孤立系统中的熵永不减少.

$$\boxed{\Delta S \geq 0} \quad \begin{cases} \text{孤立系统不可逆过程} & \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程} & \Delta S = 0 \end{cases}$$

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加．

平衡态 A $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$ 平衡态 B（熵不变）

非平衡态 $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$ 平衡态（熵增加）

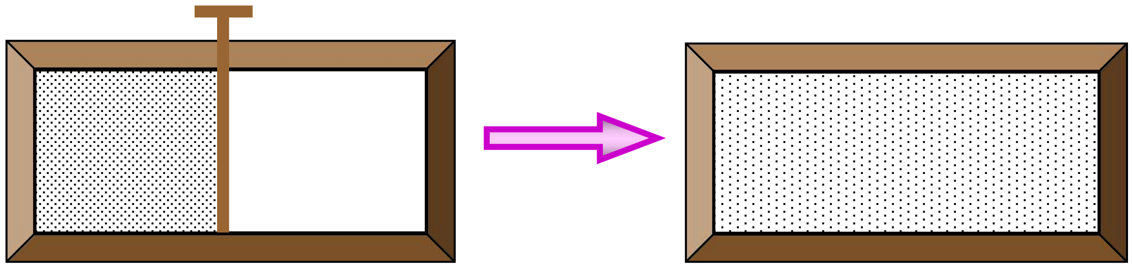
◆ 熵增加原理成立的条件：孤立系统或绝热过程.

◆ 熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判椐 .

五 熵增加原理与热力学第二定律

热力学第二定律亦可表述为： 一切自发过程总是向着熵增加的方向进行 .

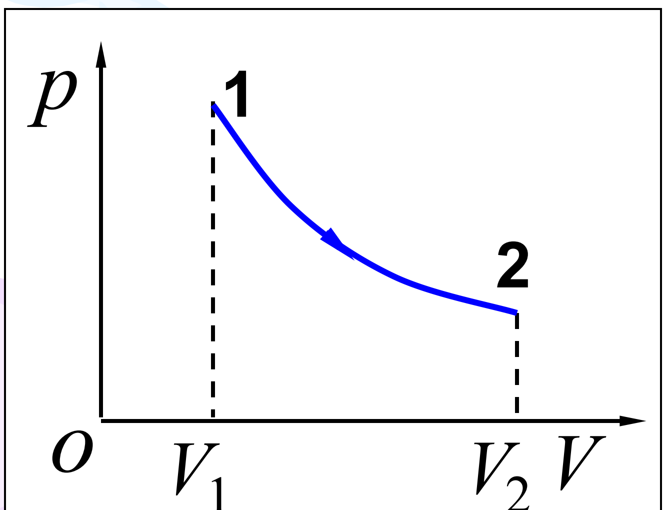
证明 理想气体真空膨胀过程是不可逆的 .



(p_1, V_1, T) (p_2, V_2, T)

$$\because Q = 0,\quad W = 0,\quad \therefore \Delta E = 0,\quad \Delta T = 0$$

在态1和态2之间假设一可逆等温膨胀过程



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

不可逆

熵与热力学第二定律

一 熵与无序

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 .

热功转换 功 $\xrightarrow{\text{完全}}$ 热

功 $\xleftarrow{\text{不完全}}$ 热

有序 ⟶ 无序

热传导 高温物体 $\xrightarrow{\text{自发传热}}$ 低温物体

低温物体 $\xrightarrow{\text{非自发传热}}$ 高温物体

非均匀、非平衡 ⟹ 均匀、平衡

扩散过程 $V \xrightarrow{\text{自发}} V+\Delta V$

$V+\Delta V \xrightarrow{\text{外力压缩}} V$

二 无序度和微观状态数

- 不可逆过程的本质

系统从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态进行的过程．

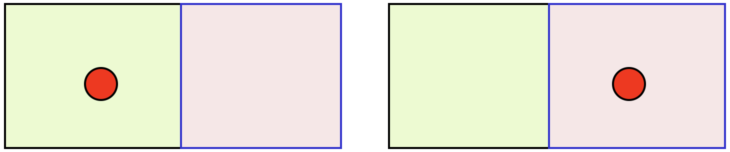
- 一切自发过程的普遍规律

概率小的状态 $\longrightarrow$ 概率大的状态

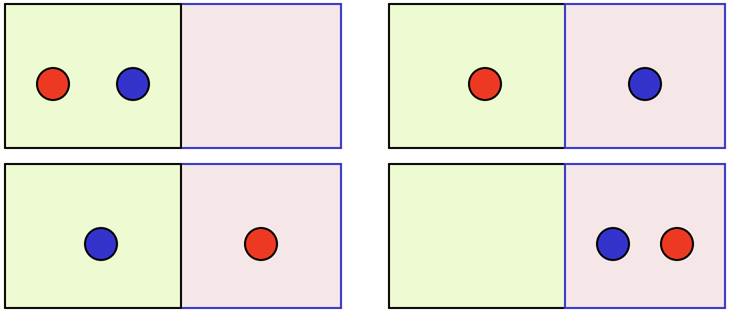
- 讨论 N 个粒子在空间的分布问题

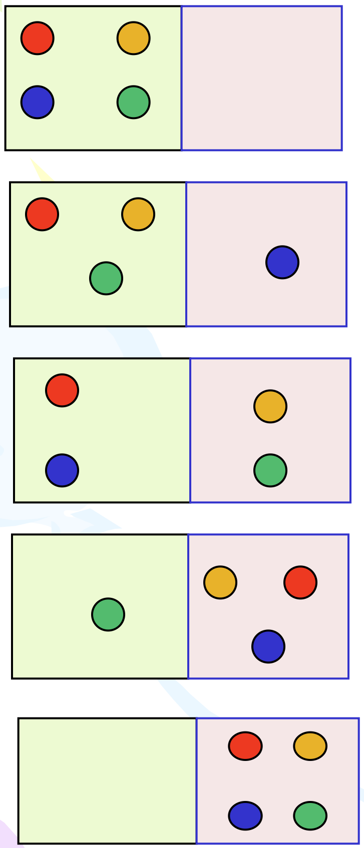
可分辨的粒子集中在左空间的概率

$N = 1$， $W = 1/2$



$N = 2$， $W = 1/4$





$n_1 = 1$

$n_2 = 4$

$n_3 = 6$

$n_3 = 4$

$n_5 = 1$

可分辨粒子总数 $N = 4$

第 i 种分布的可能状态数 n_i

各种分布的状态总数 $\sum_i n_i = 16$

粒子集中在左空间的概率

$$W = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$$

粒子均匀分布的概率

$$W' = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

N	1	2	4	N	∞
W（左）	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2^2}$	$\frac{1}{2^4}$	$\frac{1}{2^N}$	0

三 熵与热力学概率 玻耳兹曼关系式

熵 $$\boxed{S = k\ln W}$$

W 热力学概率（微观状态数）、无序度、混乱度.

（1）熵的概念建立，使热力学第二定律得到统一的定量的表述．

（2）熵是孤立系统的无序度的量度.（平衡态熵最大.）（*W* 愈大，*S* 愈高，系统无序度愈高.）

玻耳兹曼的墓碑

为了纪念玻耳兹曼给予熵以统计解释的卓越贡献，他的墓碑上寓意隽永地刻着 $S = k\ln W$

这表示人们对玻耳兹曼的深深怀念和尊敬.

耗 散 结 构

（1）宇宙真的正在走向死亡吗？

实际宇宙万物，宇宙发展充满了无序到有序的发展变化 .

（2） 生命过程的自组织现象

生物体的生长和物种进化是从无序到有序的发展.

（3） 无生命世界的自组织现象

云、雪花、太阳系、化学实验、热对流、激光等.

（4）开放系统的熵变

（和外界有能量交换和物质交换的系统叫开放系统）

开放系统熵的变化 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{e}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{i}}$

$\mathrm{d}S_e$ ⟶ 系统与外界交换能量或物质而引起的熵流

$\mathrm{d}S_i$ ⟶ 系统内部不可逆过程所产生的熵增加

孤立系统 $\mathrm{d}S_i \geq 0$, $\mathrm{d}S \geq 0$

开放系统 $\mathrm{d}S_i \geq 0$, $\mathrm{d}S_e < 0$

$\mathrm{d}S_i \leq \left| dS_e \right|$, $\mathrm{d}S < 0$

循环过程
卡诺循环

热力学第二定律

可逆与不可逆过程
卡诺定理

熵
第二定律的统计意义

三 理解循环的意义和循环过程中的能量转换关系，会计算卡诺循环和其它简单循环的效率．

四 了解可逆过程和不可逆过程，了解热力学第二定律和熵增加原理．