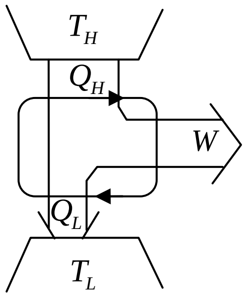
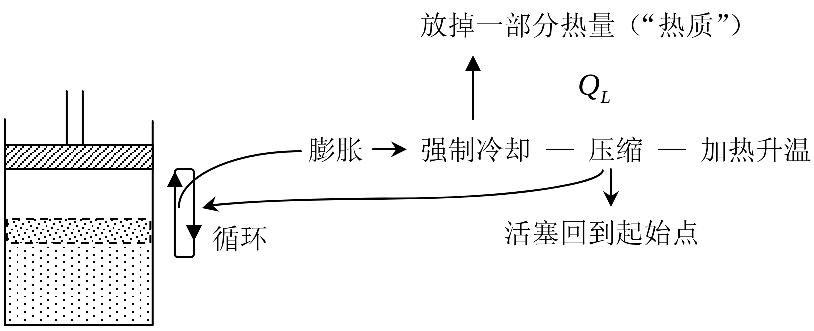
第 31 次课_卡诺热机_卡诺循环_卡诺定理_熵_可逆过程及不可逆过程_热力学第二定律_2007.12.26



卡诺热机：工作在高温和低温两个热源之间的经历卡诺循环的热机

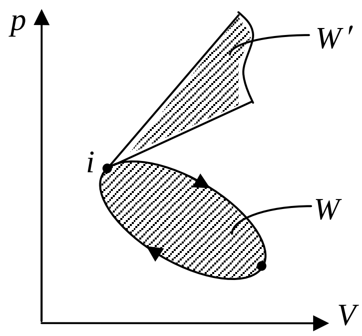
卡诺循环：两个等温过程+两个绝热过程



卡诺说明不能制造出 100%效率的热机 → 热力学第二定律的推论

↓

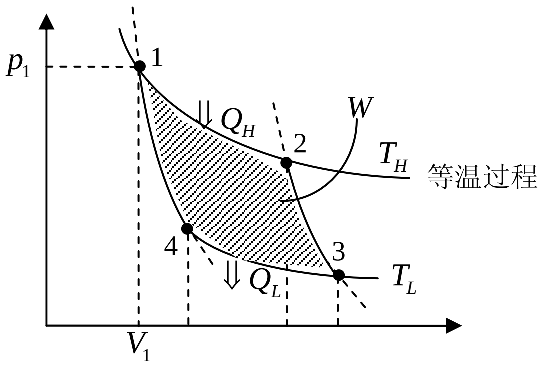
实际上总有如摩擦等损耗



下面要给出 ε 的上限 → 要计算 Q_L ,Q_H → 具体循环过程

↓

卡诺循环



1 点：温度 T_H，体积 V_1，压强 p_1

1 点—2 点：与高温热源 T_H 接触，等温膨胀 → 对外做功　Q_H 热量从高温热源传入气体系统

2 点：温度 T_H，体积 V_2，压强 p_2，这时高温热源与系统分离。

2 点—3 点：没有任何热源接触，绝热膨胀 → 对外做功

3 点：气体冷却到 T_L 温度，开始与低热源接触，活塞开始反方向运动$\rightarrow$压缩气体系统

3 点—4 点:: 等温压缩$\rightarrow$气体压缩产生的热量 $Q_L \longrightarrow$ 传递给低温热源维持温度不变$\rightarrow$系统对外做负功，或外界对系统做正功

4 点：温度 T_L，体积 V_4，撤掉低温热源

4 点—1 点：外界对气体系统做功，进一步压缩气体，绝热压缩，气体压强和体积恢复到初始状态 1 点，完成一个循环后$\rightarrow$再进行 1-2 过程

这就是由两个等温和两个绝热过程组成的卡诺循环。

从高温热源吸收热量，对外做功，多余热量在低温热源放掉。

卡诺循环是一个理想循环,它如果反向运转,将有外界对系统做功 W 可以把低温热源的热量 Q_L 加上功 W（$Q_L + W = Q_H$）的热量 Q_H 在高温热源上释放,这本身是一个可逆循环，即卡诺制冷循环。

1→2→3→4→1 卡诺循环

$$\vartriangle E_{\text{int}} = 0 \quad \Rightarrow W + Q = 0$$

E_{int}状态函数 W Q 过程函数

态函数 ↓ ↓

$$\oint \mathrm{E}_{\text{int}} = 0, \quad \oint p d\mathrm{V} \neq 0 \quad \oint d\mathrm{Q} \neq 0$$

$Q = -W$ 一个循环吸收的热量等于系统对外界做的功。

$$Q = |Q_H| - |Q_L| = |W| \qquad \varepsilon = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

1-2 等温过程 $\Delta E_{\text{int}} = 0,$ $\quad \mathrm{Q_H} = -\mathrm{W} = \int_1^2 p d\mathrm{V} = \int_{\mathrm{V_1}}^{\mathrm{V_2}} \frac{\mathrm{nRT_H}}{\mathrm{V}} d\mathrm{V} = \mathrm{nRT_H} \ln \frac{\mathrm{V_2}}{\mathrm{V_1}}$

3-4 等温过程 $\Delta E_{\text{int}} = 0,$ $\quad \mathrm{Q_L} = -\mathrm{W} = \int_3^4 p d\mathrm{V} = \int_{\mathrm{V_3}}^{\mathrm{V_4}} \frac{\mathrm{nRT_L}}{\mathrm{V}} d\mathrm{V} = -\mathrm{nRT_L} \ln \frac{\mathrm{V_3}}{\mathrm{V_4}}$

2-3 绝热过程 $\mathrm{pV^\gamma} = \frac{\mathrm{nRT}}{\mathrm{V}} \mathrm{V^\gamma} = \mathrm{nRTV^{\gamma-1}} = \mathrm{const} \Rightarrow \mathrm{TV^{\gamma-1}} = \mathrm{const}$

3-4 绝热过程 $\left.\begin{aligned} \mathrm{T_H V_2^{\gamma\text{-}1}} &= \mathrm{T_L V_3^{\gamma\text{-}1}} \\ \mathrm{T_H V_1^{\gamma\text{-}1}} &= \mathrm{T_L V_4^{\gamma\text{-}1}} \end{aligned}\right\} \longrightarrow \frac{\mathrm{V_2}}{\mathrm{V_1}} = \frac{\mathrm{V_3}}{\mathrm{V_4}}$

卡诺热机效率 $\varepsilon = 1 - \frac{\mathrm{T_L}}{\mathrm{T_H}}$ 例 24-5， $\begin{aligned} \mathrm{T_H} &= 520+273=793\mathrm{K} \\ \mathrm{T_L} &= 100+273=373\mathrm{K} \end{aligned}$ ε=53%

从卡诺热机效率$\longrightarrow$总结出:

卡诺定律:1）在相同的高温（T_H）和低温（T_L）热源之间工作的所有可逆热机的效率相等,与

热机工作物质无关（因为ε只取决于T_H和T_L）

2）在相同的高温（T_H）和低温（T_L）热源之间工作的所有不可逆热机的效率总是小于可逆热机的效率。

$$\varepsilon \le 1-\frac{\mathrm{T_L}}{\mathrm{T_H}}$$

$$\text{可逆}\rightarrow \left.\begin{array}{l}\text{无摩擦}\\ \text{无漏气}\\ \text{无散热}\end{array}\right\}\text{等能量损耗的准静态过程}\rightarrow\text{理想过程}$$

卡诺给出了工作在两个热源（T_H和T_L）之间的热机,其效率的最大理想值 $\underbrace{\varepsilon = 1-\frac{\mathrm{T_L}}{\mathrm{T_H}}}$

同时说明$\varepsilon<1$，因为$\mathrm{T_H}$不能迫近∞，

$\mathrm{T_L}$不能接近0。

通常$\mathrm{T_L}$ ~ 常温300K

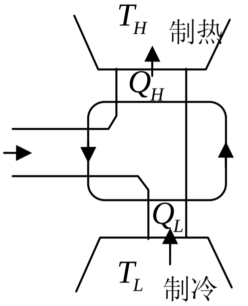
提高ε，必须提升$\mathrm{T_H}$。

问题：说明为什么内燃机效率高于蒸汽机

卡诺制冷机:卡诺循环逆时针循环→将低温热源上热量加上外界做的功输送到高温热源

制冷机效率： $\mathrm{K}=\frac{|\mathrm{Q_L}|}{\mathrm{W}}=\frac{|\mathrm{Q_L}|}{|\mathrm{Q_H}|-|\mathrm{Q_L}|}=\frac{\mathrm{T_L}}{\mathrm{T_H\text{-}T_L}}$

（制冷系数、工作系数）



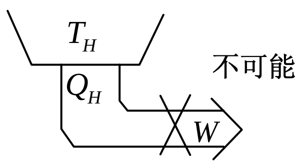
$$W+|Q_L|=|Q_H|$$
$$W=|Q_H|-|Q_L|$$

K越大，说明用很小的功能抽取很大的热量，K反比于高低温热源的温差，温差大，效率越低。说明了为什么在东北很少有用空调制热，因为室内外的温差很大，制热效率下降。

一般真实空调: $\mathrm{K}\approx 2.5$

冰箱: $\mathrm{K}\approx 5$

$\varepsilon=1$ 不违背热力学第一定律,但卡诺定理告诉我们$\varepsilon<1$



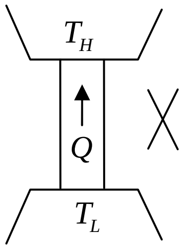
热力学第二定律

1) **开尔文表述**:不可能从单一热源吸收热量使完全转变为有用的功而不产生其它的影响

↓

第二类永动机不可能实现，否则$\varepsilon=\dfrac{W}{Q}=1$　　错误

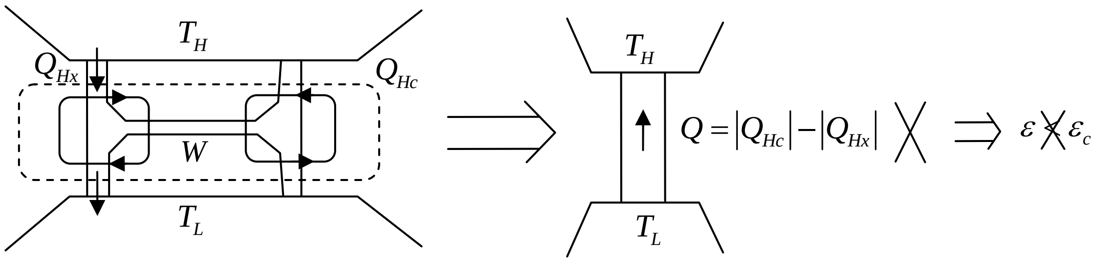
2) **克劳修斯表述**:不可能把热量从低温热源传到高温热源而不引起其他变化.



这两种表述完全等价，一个成立另一个也成立，可以用反证法证明，详见其他参考书

证明 真实热机的效率ε不可能大于卡诺热机的效率ε_c ，反证法:详见教材

如果$\varepsilon>\varepsilon_c$

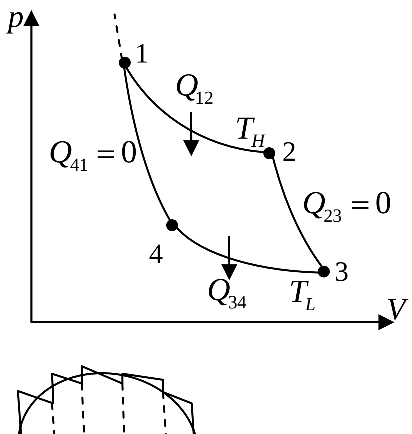


R.克劳修斯(1985)通过对卡诺循环的理论研究，发现或引入了一个与过程无关的状态量熵

卡诺循环：由$\varepsilon=\dfrac{|W|}{|Q_H|}=1-\dfrac{|Q_L|}{|Q_H|}=1+\dfrac{Q_{34}}{Q_{12}}=1-\dfrac{T_L}{T_H}$　得　　$\dfrac{Q_{12}}{T_H}=-\dfrac{Q_{34}}{T_L}$

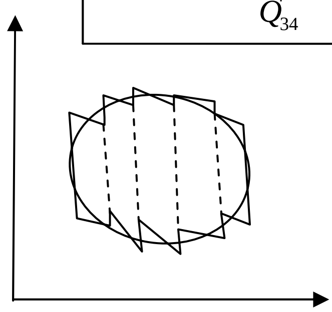
→ 整个循环:$\dfrac{Q_{12}}{T_H}+\dfrac{Q_{34}}{T_L}=0$　　2-3 和 4-1 过程绝热 Q=0

闭合路径 —→ 有状态函数 S　　$\Delta S_{卡诺}=0$



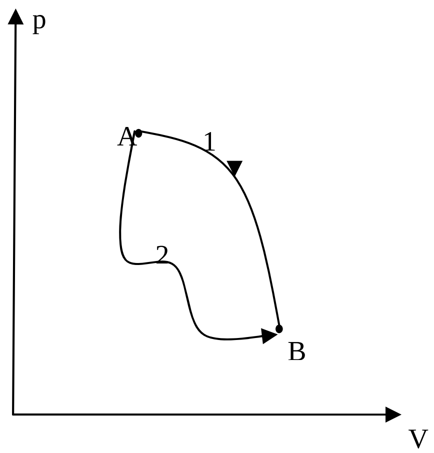
对于任意可逆循环，可由 N 个小的卡诺循环近似构成，

对于第 i 个卡诺循环　$\dfrac{\Delta Q_{iH}}{T_{iH}}+\dfrac{\Delta Q_{iL}}{T_{iL}}=0$



所有卡诺循环： $\sum_{i=1}^{2N}\frac{\Delta Q_j}{T_j}=0$

$\Delta Q_j \to 0$ 无限小的卡诺循环 $\longrightarrow$ $\oint\frac{dQ}{T}=0=\Delta S$



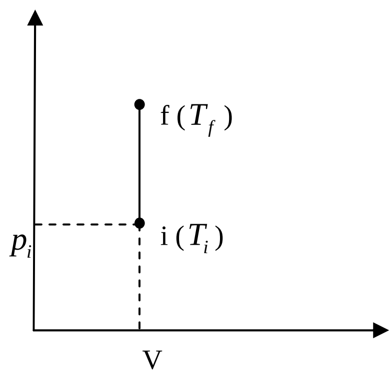
$$\int_A^B\frac{dQ}{T}+\int_B^A\frac{dQ}{T}=0$$

$$\int_A^B\frac{dQ}{T}=-\int_B^A\frac{dQ}{T}=\int_A^B\frac{dQ}{T}$$

路径 1　　　　　路径 2

可逆过程熵变： $\Delta S=S_B-S_A=\int_A^B\frac{dQ}{T}$　　不依赖于路径

熵： S 状态函数 $\frac{dQ}{T}$ 热 温 比　熵

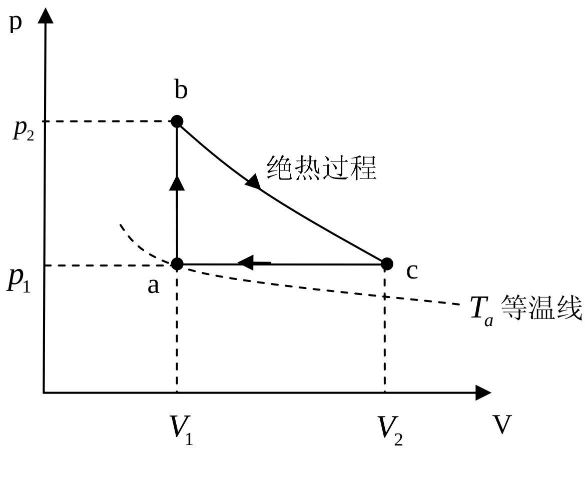


1） 等容过程熵变： $\Delta S=\int_{T_i}^{T_f}\frac{dQ}{T}=\int_{T_i}^{T_f}\frac{dE_{int}-dW}{T}$

$$=\int_{T_i}^{T_f}\frac{nC_v dT}{T}=nC_v\ln\frac{T_f}{T_i}$$

2） 证明下图中可逆循环过程中的 i) 熵变 $\Delta S=0$

ii) 热机效率 $\varepsilon=1-\gamma\left(\frac{V_2}{V_1}-1\right)\Big/\left(\frac{p_2}{p_1}-1\right)$



i）ΔS

1)　a-b 过程：$\Delta S_{ab}=nC_V\ln\frac{T_b}{T_a}$

2)　b-c 过程：$Q=0$　$\Delta S_{bc}=0$

3)　c-a 过程：$\Delta S_{ca}=\int_{T_c}^{T_a}\frac{dQ}{T}=\int_{T_c}^{T_a}\frac{nC_p dT}{T}=nC_p\ln\frac{T_c}{T_a}$

$$\triangle S_{可逆} = \Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{ca} = nC_v \ln\frac{T_b}{T_a} + nC_P \ln\frac{T_a}{T_c} = nC_V\left(\ln\frac{T_b}{T_a} + \gamma\ln\frac{T_a}{T_c}\right)$$

$$= nC_V\left(\ln\frac{p_2}{p_1} + \ln\frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma}\right) = nC_v\left(\ln\frac{p_2V_1^\gamma}{p_1V_2^\gamma}\right) = 0$$

$p_2V_1^\gamma = p_1V_2^\gamma$　同一绝热线上

ii) 一个循环，$\triangle E_{int} = 0 \to Q = -W$ 吸热

（1）a-b 过程：$Q_{ab} = \triangle E_{int} = nC_v(T_b - T_a) = nRC_v(p_2V_1 - p_1V_2)$

吸热

（2）b-c 过程：$Q_{bc} = 0$

（3）c−a 过程：
$$Q_{ca} = \Delta E_{int} - W = nC_v(T_a - T_c) + p_1(V_1 - V_2)$$
$$= n(C_v + R)(T_a - T_c) = nC_p(T_a - T_c)$$

放热

$$\varepsilon = \frac{|W|}{|Q_{ab}|} = \frac{|Q_{ab}| - |Q_{ca}|}{|Q_{ab}|} 1 - \frac{|Q_{ac}|}{|Q_{ab}|} = 1 - \frac{nC_p(T_c - T_a)}{nC_V(T_b - T_a)} = 1 - \gamma\frac{p_1V_2 - p_1V_1}{p_2V_1 - p_1V_1}$$

$$= 1 - \gamma\frac{\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)}{\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)}$$

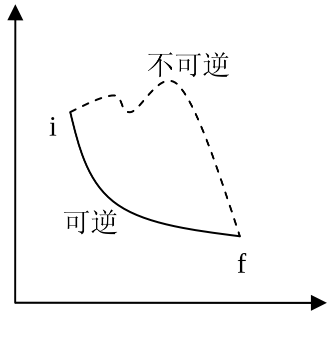
以上是一些可逆过程的熵变，对一个不可逆过程求其熵变？？

不可逆循环的熵变:

可逆过程 — 建立在准静态过程上的理想化过程，在 p-V 图上可画出一条实线路径
不可逆过程：初态 i 和末态 f 是平衡态,i→f 过程是经历了非平衡的过程,无法在 p-V 图画出一条实线路径.

↓

熵变？？



熵是一态函数，是由 i 和 f 两状态确定，则两状态的熵确定，熵变确定。

计算不可逆过程的熵变 $\Delta S_{可逆}$ 可以

1)找一个联络 i 和 f 态的可逆过程,如图的实线表示
2)计算可逆过程的熵变

详见教材上许多不可逆过程熵变 ΔS 的计算

自然界发生的现象(自发过程)大多数不可逆的——它不能自发的返回原来的状态

1） 摩擦生热 — 机械功转化为热
2） 高处下落的物体到达地面
3） 有摩擦的斜坡
4） 气体在真空中的自由膨胀
5） 生老病死
6） 热水自然冷却
7） 生米煮成熟饭
8） ……

这些与热量传递有关的自发的热力学过程都是不可逆过程，而与热量传递无关的机械或电磁过程可以是不可逆过程。

这些过程不能自发地逆转回到初始状态(不可逆过程)

↓

自然界的过程有方向性

↓

谁决定了自然界自发过程的方向性

↓

不是能量,因为自发过程的逆过程并不违反能量守恒

↓

是”熵”→自然界的女主人

↓

熵增加原理

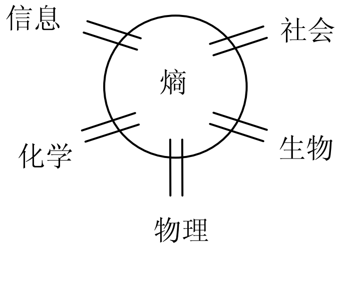
自然过程中的庞大工厂里

↓

能量—会计—财务平衡—能量守恒
熵—总经理—决定方向—熵增加原理

封闭体系中不可逆过程
系统的熵一直在增加 $\Delta S>0$

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} =0 & 可逆过程 \\ >0 & 不可逆过程 \end{cases}$$



熵是无序度的量度。

			物理量	
热力学	第零定律	$\longrightarrow$	T 温度	
	第一定律	$\longrightarrow$	内能 E_{int}	能量守恒
	第二定律	$\longrightarrow$	熵	
	第三定律	……		

热力学与统计物理中将进一步深入研究这些概念及介绍新的概念。