

(2) 卡诺定理

所有工作于两个温度一定的热源之间的热机，以可逆热机的热机效率为最大

违反卡诺定理必然违反热力学第二定律

$$\eta > \eta_r \quad Q_1 = Q_{r1}$$

$$-W > -W_r$$

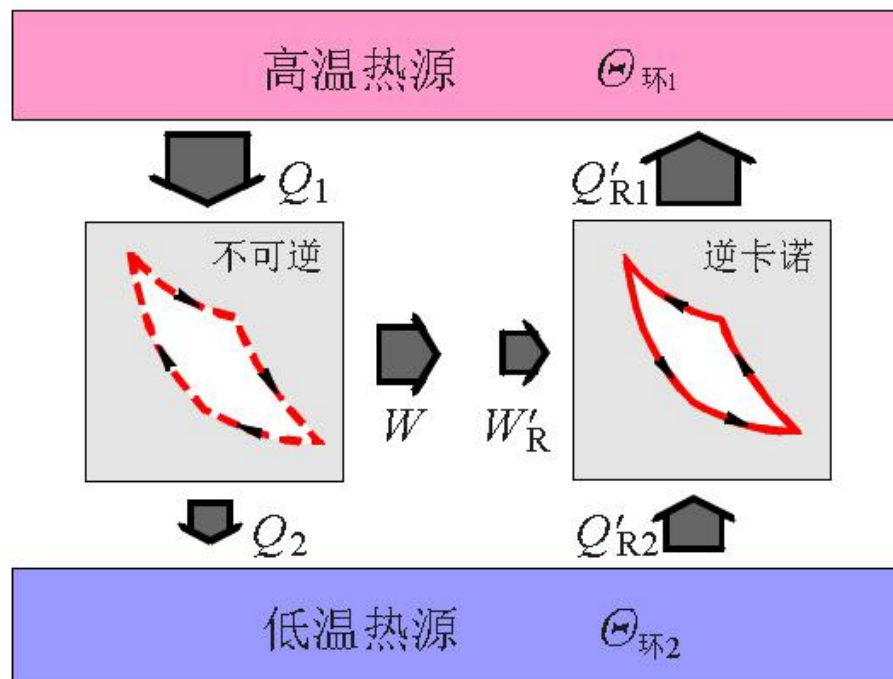
$$W'_r = -W_r$$

$$Q'_{r1} = -Q_{r1} \quad Q'_{r2} = -Q_{r2}$$

$$-(W + W'_r) > 0$$

$$Q_2 + Q'_{r2} > 0$$

不可能



卡诺定理的推论

- ◆ 卡诺热机的效率只决定于两个热源的温度
- ◆ 工作于两个温度一定的热源之间的所有可逆热机的效率相等

$$\text{任意热机: } \eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\text{可逆热机: } \eta_R = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理的意义：（1）引入了一个不等号 $\eta_I < \eta_R$ ，原则上解决了化学反应的方向问题；（2）解决了热机效率的极限值问题。

上次课主要内容

1. 节流膨胀 节流过程是一个恒焓过程

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

2. 热力学第二定律

3. 卡诺定理

$$\text{热机效率: } \eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

§ 3.3 熵 (Entropy)

1. 熵的导出

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

$$\eta_{ir} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

ir (irreversible) 不可逆

r (reversible) 可逆

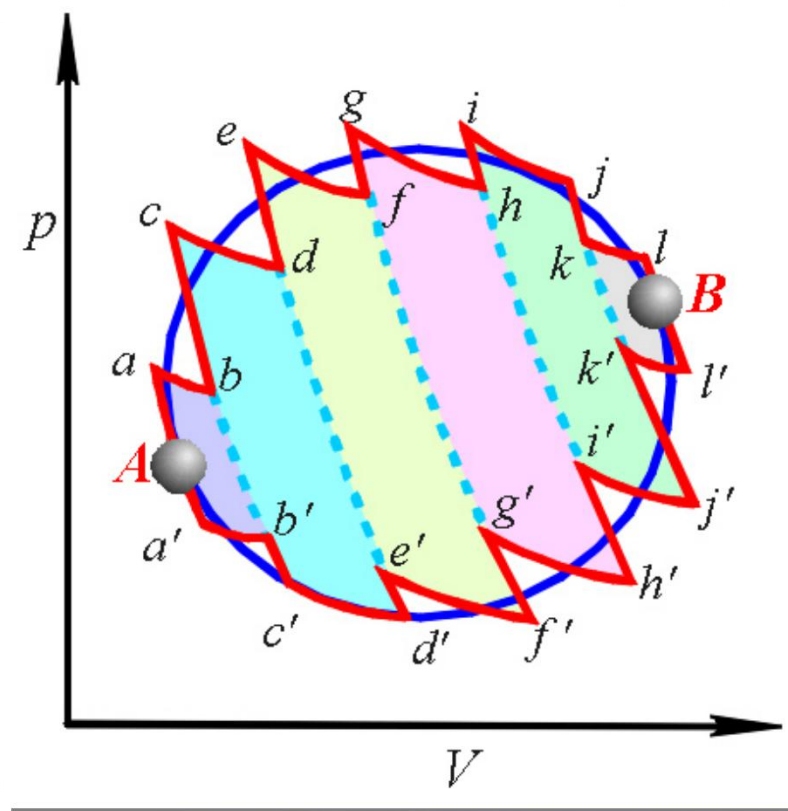
热温商 = 系统吸收或放出的热
相应的环境温度

任意可逆循环的热温商

$$\frac{\mathrm{d}Q_{ab}}{T_{ab}} + \frac{\mathrm{d}Q_{a'b'}}{T_{a'b'}} = 0$$

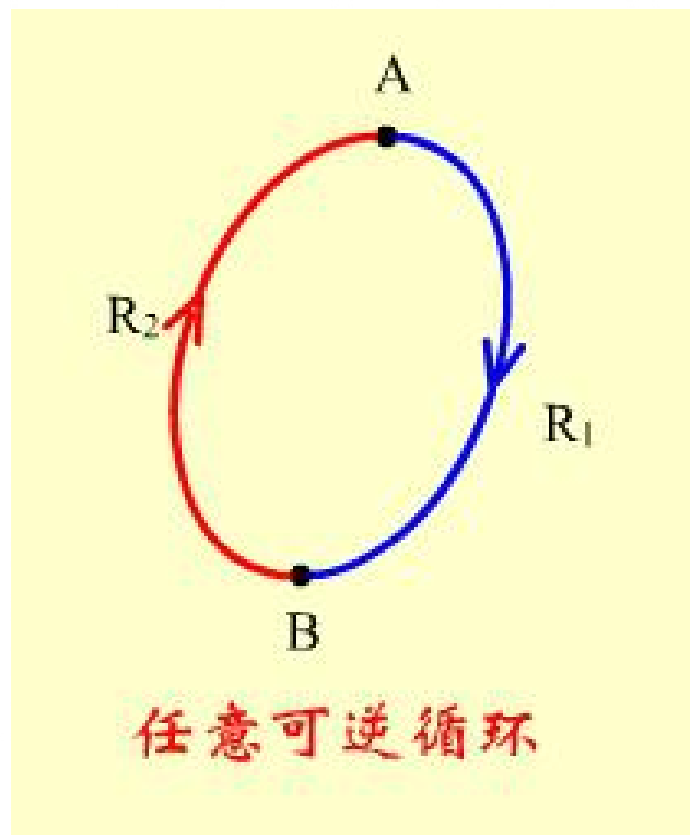
$$\frac{\delta Q_{ab}}{T_{ab}} + \frac{\delta Q_{a'b'}}{T_{a'b'}} + \frac{\delta Q_{cd}}{T_{cd}} + \frac{\delta Q_{c'd'}}{T_{c'd'}} + \dots = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$



$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{A(\text{沿}R1)}^B \frac{\delta Q_r}{T} + \int_{B(\text{沿}R2)}^A \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$$\int_{A(\text{沿}R1)}^B \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{A(\text{沿}R2)}^B \frac{\delta Q_r}{T}$$



可逆过程的热温商只决定于初终态，与过程无关

$\int_A^B (\delta Q_r / T)$ $\Rightarrow$ 与过程无关 $\Rightarrow$ Δ 状态函数 熵

$$\Delta S = S_B - S_A \stackrel{\text{def}}{=} \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

◆ 熵是一个状态函数，是物质的特性

◆ 常用单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

◆ $dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad \oint dS = \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$

2. 克劳修斯不等式和熵增原理

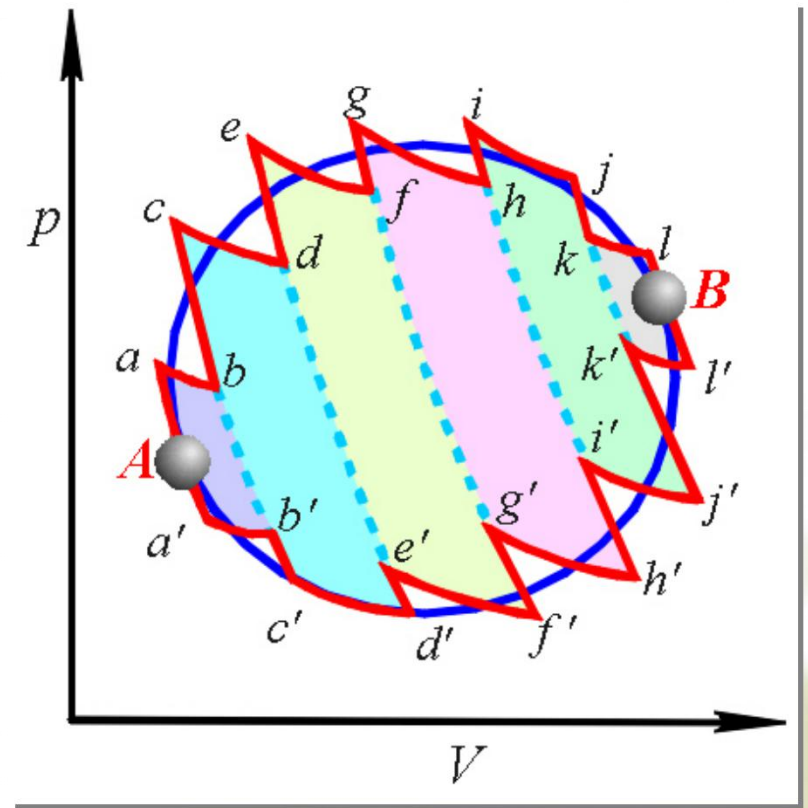
(1) 克劳修斯不等式

$$\frac{\delta Q_{ab}}{T_{ab}} + \frac{\delta Q_{a'b'}}{T_{a'b'}} < 0$$

$$\frac{\delta Q_{ab}}{T_{ab}} + \frac{\delta Q_{a'b'}}{T_{a'b'}} + \frac{\delta Q_{cd}}{T_{cd}}$$

$$+ \frac{\delta Q_{c'd'}}{T_{c'd'}} + \dots < 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_{ir}}{T} < 0$$



$$\left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R < 0$$

$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = S_A - S_B$$

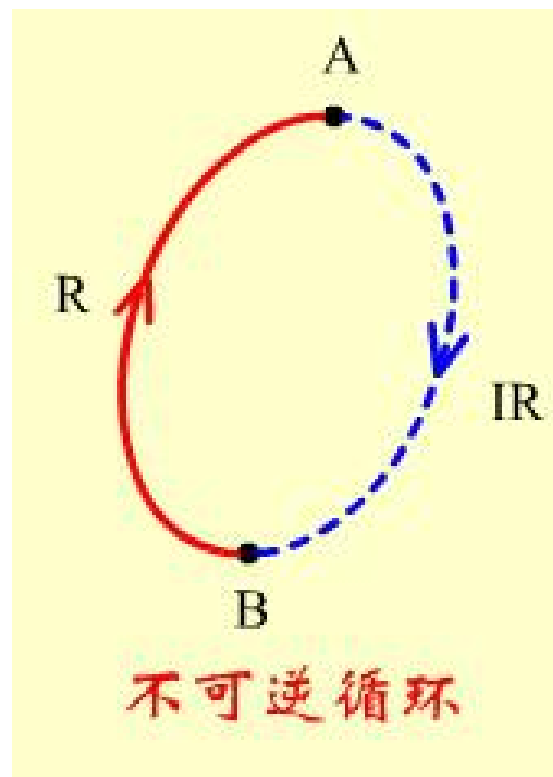
$$S_B - S_A > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B}$$

或 $\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} > 0$

如 $A \rightarrow B$ 为可逆过程 $\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{R, A \rightarrow B} = 0$

将两式合并得 Clausius 不等式:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$



$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

δQ 是实际过程的热效应， T 是环境温度。若是不可逆过程，用“>”号，可逆过程用“=”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化：

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为 Clausius 不等式，也可作为热力学第二定律的数学表达式。

熵增原理

对于绝热系统， $\delta Q = 0$ ，所以Clausius 不等式为

$$dS \geq 0$$

等号表示绝热可逆过程，不等号表示绝热不可逆过程。熵增加原理可表述为：在绝热条件下，趋向于平衡的过程使体系的熵增加。或者说在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程。

如果是一个孤立系统，环境与体系间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：
一个孤立系统的熵永不减少。

Clausius 不等式的意义

Clausius 不等式引进的不等号，在热力学上可以作为变化方向与限度的判据。

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

“>” 号为不可逆过程

“=” 号为可逆过程

$$dS_{\text{iso}} \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为处于平衡状

态
因为隔离体系中一旦发生一个不可逆过程，则一定是自发过程。

有时把与体系密切相关的环境也包括在一起，
用来判断过程的自发性，即：

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为可逆过程

❖ 对熵的理解:

- ❖ 1、 S 是状态函数，广度性质
- ❖ 2、可用Clausius 不等式判断过程的可逆性
- ❖ 3、在任意隔离系统中一切可能进行的自发过程都引起熵的增大。若系统已处于平衡状态，则其中发生的任何过程一定可逆。

熵变的计算

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$$

§ 3.4 单纯pVT变化的熵变

$$\delta Q_r = dU - \delta W_r = dU + p dV$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} \quad \text{封闭系统, 可逆, } W' = 0$$

1、恒温过程

例1: 1.00mol $N_2(g)$ 初态为273K、100.00kPa, 经过一个等温可逆过程膨胀到压力为10.00kPa, 求此过程中 $N_2(g)$ 的熵变。如果该气体自由膨胀到同样的终态, $N_2(g)$ 的熵变又是多少?

解:

$\text{N}_2(\text{g})$
 $T_1=273\text{K}$
 $P_1=100.0\text{kPa}$

(1)等温可逆膨胀

(2) 自由膨胀

$\text{N}_2(\text{g})$
 $T_2=273\text{K}$
 $P_2=10.00\text{kPa}$

$$(1)\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{Q_r}{T}$$

$$Q_r = -W_r = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1 = 19.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体恒温过程

$$(2)\Delta S_2 = \Delta S_1 = 19.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

凝聚系统常压、恒温下 $\Delta S = 0$

2、恒容及恒压过程

恒压过程: $\delta_p Q_r = d_p H = nC_{p,m} dT$

$$\Delta_p S = n \int_1^2 \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT$$

当 $C_{p,m}$ 为常数时 $\Delta_p S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

恒容过程: $\delta_v Q_r = d_v U = nC_{v,m} dT$

$$\Delta_v S = n \int_1^2 \left(\frac{C_{v,m}}{T} \right) dT$$

当 $C_{v,m}$ 为常数时 $\Delta_v S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

适用于气、液、固系统

3、pVT同时改变的过程

例2: 在273.2K和1.0MPa压力下, 10dm³理想气体, 用下列几种不同方式膨胀到最后压力为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$, (1)绝热可逆膨胀, (2)在外压恒定为 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 下绝热膨胀。试计算上述各过程 ΔS 。已知 $C_{V,m}=12.47 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

解:

$n=4.403 \text{mol}$
 $T_1=273.2 \text{K}$
 $P_1=1.0 \times 10^6 \text{kPa}$

(1)绝热可逆膨胀

$n=4.403 \text{mol}$
 $T_2=108.7 \text{K}$
 $P_2=1.0 \times 10^5 \text{kPa}$

(2)绝热恒外压膨胀

$$(1) \Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$n=4.403 \text{mol}$
 $T_2'=174.8 \text{K}$
 $P_2'=1.0 \times 10^5 \text{kPa}$

(2)

$n=4.403\text{mol}$
 $T_1=273.2\text{K}$
 $P_1=1.0\times 10^6\text{kPa}$

绝热恒外压膨胀

ΔS

$n=4.403\text{mol}$
 $T_2'=174.8\text{K}$
 $P_2'=1.0\times 10^5\text{kPa}$

等温可逆

$\Delta_1 S$

$n=4.403\text{mol}$
 $T_1=273.2\text{K}$
 $P_2'=1.0\times 10^5\text{kPa}$

等压可逆

$\Delta_2 S$

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S$$

$$= nR \ln \frac{p_1}{p_2'} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2'}{T_1}$$

$$= 43.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

对于pVT同时改变的任意过程（理想气体）

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}\end{aligned}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$$