熱力學第二定律

University Physics

Chapter 16

Key Concepts

- **16-1** 理想氣體的絕熱過程
- **16-2** 熱 機
- **16-3** 可逆循環與理想熱機
- **16-4** 卡諾循環
- **16-5** 熱力學第二定律
- **16-6** 熵

- 熱力學第一定律討論在熱力學過程中的能量守恆，但是這個定律並未保證任何遵守這個定律的過程一定可以發生。
  - 譬如物體運動因為摩擦而停止運動，在這個過程中物體的動能完全轉變為熱能，
  - 可是把熱能百分之百變成有用的功的過程是否可以發生，卻是一個值得深思的問題，
- 熱力學第二定律就是要探討這個可能性。

Slide 3

16-1 理想氣體的絶熱過程

- 對氣體而言，一般常見的熱力學過程為：
  1. 等容過程；
  2. 等壓過程；
  3. 等溫過程，
  這三種過程中系統都會與外界交換熱量。
- 絕熱過程的特點就是在過程中，系統與外界並沒有熱量的交換。在這個情況下，熱力學第一定律 $dU = dQ - dW = dQ - P\,dV$ 為：

$$dU = -P\,dV \qquad (dQ = 0) \qquad \text{(16-1)}$$

Slide 4

16-1 理想氣體的絕熱過程

- 當然世界上並沒有百分之一百的隔熱材料，所以理想的絕熱過程是不存在的。
- 但因為熱的傳導需要時間，如果系統變化非常的快，使得熱量幾乎沒有足夠時間由系統流出，則這樣的過程就非常接近絕熱過程。
- 聲波在空氣中傳播時究竟是一等溫過程還是絕熱過程？牛頓在計算聲音的速度時，因為假設聲波傳遞是等溫過程，所以他得到的聲速無法與實驗數據符合。後來才發現聲波的傳遞過程其實是一個絕熱過程，因此才獲得空氣中正確的聲速。
- 另外一個常用的絕熱過程，就是所有汽機車所用的內燃機。

Slide 5

16-1 理想氣體的絕熱過程

- 如果考慮氣體經過一絕熱的變化，對理想氣體而言，不管經過什麼過程，它的 ***dU*** 永遠可由（**15-14**）式描述：

$$dU = nc_v\, dT$$

與（**16-1**）式比較的結果可得

$$nc_v\, dT = -P\, dV$$

利用狀態方程式 ***PV* = *nRT*** 則

$$nc_v\, dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v}\frac{dV}{V}$$

Slide 6

$\because$ $R = c_p - c_v$ $\gamma \equiv \dfrac{c_p}{c_v}$

➡ $$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}$$ （**16-2**）

（**16-2**）式的兩邊都只有一個獨立的變數，左邊的變數為 ***T***，右邊的變數為 ***V***，對兩邊作積分，即得

$$\ln T = -(\gamma - 1)\ln V + 常數$$

或者

$$\ln T + (\gamma - 1)\ln V = 常數$$

利用 $\ln A + \ln B = \ln(AB)$ 以及 $\alpha \ln A = \ln A^{\alpha}$ 可得

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = 常數$$ ➡ $$\boxed{TV^{\gamma-1} = 常數}$$ （**16-3**）

Slide 7

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = 常數}$$ （**16-3**）

這是一個非常重要的結果，因為可說明絕熱過程中理想氣體溫度與體積的關係。

- （**16-3**）式是說在絕熱過程中理想氣體的溫度 ***T*** 與體積 ***V*** 的次方的乘積永遠保持一個定值。換句話說，如開始時氣體的溫度為 $\boldsymbol{T_1}$，體積為 $\boldsymbol{V_1}$，而經過絕熱過程後，溫度為 $\boldsymbol{T_2}$，體積為 $\boldsymbol{V_2}$，則

➡ $$\boxed{T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}}$$ **(16-4)**

這個關係是絕熱過程的結果，在其他的過程中並不適用。

Slide 8

- 在等壓過程：

  P = 常數，因此由狀態方程式可得

$$P = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{nRT_2}{V_2}$$

因此在等壓過程中

$$\boxed{T_1V_1^{-1} = T_2V_2^{-1}} \qquad (16\text{-}5)$$

- （16-4）式的結果也可以利用理想氣體狀態方程式來改寫成

$$\boxed{P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}} \qquad (16\text{-}6)$$

這是絕熱過程中理想氣體壓力與體積的關係。

Slide 9

例 16-1

2.00 莫耳的氧氣（O_2）由 **12.0 L** 膨脹為 **20.0 L**。**(a)** 如果這膨脹過程是等溫過程，設溫度 T = **300 K**，則在 **20.0 L** 時，壓力為多少大氣壓（**atm**）？**(b)** 如果這是一個絕熱過程，假設開始時溫度也是 T = **300 K**，則在 **20.0 L** 時對應的壓力又是多少大氣壓（**atm**）？ 並計算對應的溫度。

Slide 10

SOLUTIONS：

(a) 在等溫過程中 $PV =$ 常數。因此

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \because PV = nRT$$

$$P_1V_1 = nRT = P_2V_2$$

$$P_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{(2.00\,\text{mol})(8.31\,\text{J/mol}\cdot\text{K})(300\,\text{K})}{20.0\times10^{-3}\,\text{m}^3} = 2.49\times10^5\ \text{Pa}$$

而 **1 atm = 1.01×10³ Pa**，所以

$$P_2 = \frac{2.49\times10^5\ \text{Pa}}{1.01\times10^5\ \text{Pa/atm}} = 2.47\ \text{atm}$$

Slide 11

SOLUTIONS：

(b)在絕熱膨脹時 PV^{γ} = 常數。所以

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \qquad (16\text{-}6)$$

由 $P = \frac{nRT}{V}$ 可得在 **300 K** 時的壓力 P_1，

$$P_1 = \frac{(2.00\,\text{mol})(8.31\,\text{J/mol}\cdot\text{K})(300\,\text{K})}{12.0\times10^{-3}\,\text{m}^3} = 4.16\times10^5\ \text{Pa}$$

由（**16-6**）可得

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

因為 O_2 是雙原子氣體，所以它的 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1.4$，
所以

Slide 12

SOLUTIONS：

$$P_2 = (4.16\times10^5\ \text{Pa})(\frac{12.0}{20.0})^{1.4} = 2.03\times10^5\ \text{Pa} = \frac{2.03\times10^5\ \text{Pa}}{1.01\times10^5\ \text{Pa/atm}} = 2.00\,\text{atm}$$

- 比較 **(a)** 與 **(b)** 的結果，可見在同樣的體積變化中絕熱膨脹後的壓力，比等溫膨脹後的低很多。
- 要求對應的溫度當然可用 $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$ 來算。不過用狀態方程式來計算比較簡單。

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{(2.03\times10^5\ \text{N/m}^2)(20.0\times10^{-3}\ \text{m}^3)}{2.00\times8.31} = 244\ \text{K}$$

Slide 13

16-2 熱 機

- 力學系統中無論用做功或者由位能的轉換，都可完全轉換成物體的動能。

- 熱是否可以完全的變成其它形式的能量？
  - 將能量或者功完全轉換為熱是毫無問題的，因為摩擦力就是一個很好的例子。
  - 一個物體在一個有摩擦力的平面上運動，它原來的動能會因摩擦力的緣故到最後全部變成熱，這就是物體最後會停止的原因。
  - 如果熱不能完全轉變為功則表示有一部份的熱會浪費掉，這在資源上是一種浪費，自然也就提高了成本。

Slide 14

16-2 熱 機

➢ 熱力學第二定律
法國工程師卡諾（**N. L. S. Carnot**）所提出。他發現熱不能完全轉變為功，而且他的結論後來就形成了熱力學第二定律（**the second law of thermo-dynamics**）。

➢ 熱機（**heat engine**）
任何可以將熱能轉換為功的機器稱為熱機（**heat engine**）。

Slide 15

16-2 熱 機

➢ 熱效率 η （**thermal efficiency**）
當熱機從外界吸收 ΔQ 熱量而對外做功 ΔW，則可以定義熱效率 η（**thermal efficiency**）（簡稱效率）為：

$$\boxed{\eta \equiv \frac{\Delta W}{\Delta Q}} \qquad \textbf{(16-8)}$$

- ➢ 當然大家都希望 η = **1**，這個情況對應的就是熱量 ΔQ 完全轉換為功 ΔW；可是事與人違。
- ➢ 因為卡諾發現對一個理想熱機而言， η 永遠都小於 **1**。
- ➢ 所謂理想熱機就是指熱機在運轉時，它的每一個過程是可逆過程。

Slide 16

16-2 熱 機

- 最簡單的熱機
  - 是一個利用循環過程的系統，系統由一個狀態開始經過一連串的變化又回復到原始的狀態，這就是一個循環過程。
  - 每一個循環中，系統從外界吸收了 ΔQ 熱量，而且也對外界做功 ΔW。
  - 當系統與外界有熱的交換，當然就表示有溫度不一樣的區域，而熱量總是由高溫的地方流到低溫的地方，所以任何一個熱機總會與最少兩個不同溫度的區域做熱接觸。

Slide 17

16-2 熱 機

- 一個最簡單的熱機就可以用圖 16-1 來表示。

在這個圖中，中間的方塊代表一個熱機，它從高溫的熱庫（溫度為 T_1）吸收熱量 ΔQ_1，然後對外做功 ΔW。並把剩餘的熱量

$$\Delta Q_2 = \Delta Q_1 - \Delta W$$

放回溫度較低的熱庫（溫度為 T_2）。

- 這是所有熱機的基本工作條件。

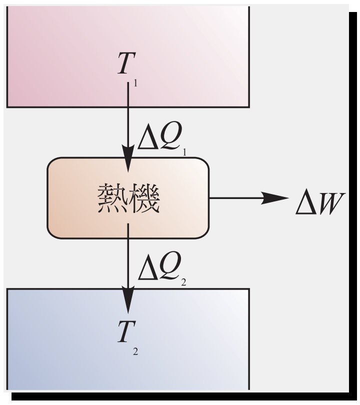


圖16-1 簡單的熱機

Slide 18

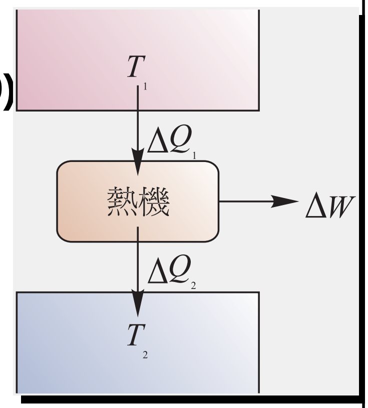
16-2 熱 機

➢ 因此熱效率 η 又可寫為：

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad \textbf{(16-9)}$$

❖ 這個結果很明顯的指出 $\eta = 1$ 的條件就等於求 $\Delta Q_2 = 0$。而 $\Delta Q_2 = 0$ 就是 $\Delta W = \Delta Q_1$。

❖ 因此當 $\eta = 1$ 時，則表示（圖 16-1）中的 T_2 熱庫就不需要了，因為熱庫的功能只是用來吸收 ΔQ_2 的熱量而已。



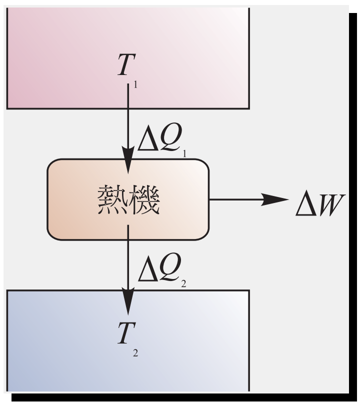
⌛圖16-1 簡單的熱機

16-2 熱 機

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad \textbf{(16-9)}$$

❖ 一旦 $\Delta Q_2 = 0$，則這個低溫熱庫就沒有存在的必要。所以 $\eta = 1$ 就等價於要求一個熱機在單一溫度中運轉，把熱完全變成功！

❖ 卡諾的工作就是證明 $\eta = 1$ 是不可能發生的。



⌛圖16-1 簡單的熱機

16-2 熱 機

- 在實際的情況中有兩種熱機循環常常被廣泛用在汽車以及其它動力系統：
  - 一種是所謂的鄂圖循環（Otto cycle），而
  - 另一種則是狄塞耳循環（Diesel cycle）。
  - ❖ 下圖就是循環的 ***PV*** 圖。

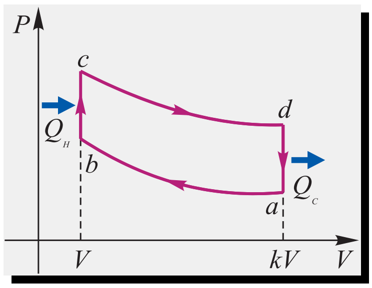


圖16-2 鄂圖循環

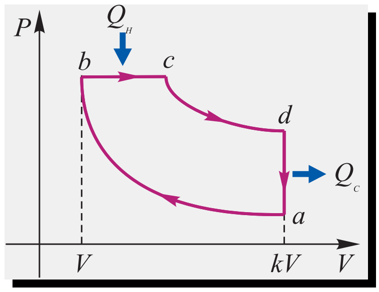


圖16-3 狄塞耳循環

Slide 21

鄂圖循環（Otto cycle）

- 圖 16-2 就是鄂圖循環的 ***PV*** 圖。
  - 在 ***a*** 點時汽油與空氣的混合物進入汽缸內，則混合物在汽缸內被絕熱壓縮，體積由 ***kV*** 變小為 ***V*** $(k > 1)$，這絕熱過程上為 ***a→b*** 過程。
  - 在 ***b*** 點油氣混合物因為溫度升高而燃燒，所以有熱量被釋放出來；這就等於系統從外界吸收熱量 Q_H，因為這段時間很短，所以氣體保持一樣的體積，但是壓力增加，對應在圖 16-2 上為 ***b→c*** 過程。

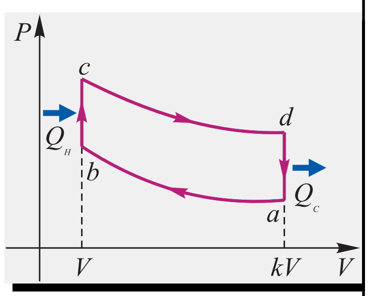


圖16-2 鄂圖循環

Slide 22

鄂圖循環（Otto cycle）

- 然後氣體因壓力高而將活塞推開，這是絕熱膨脹過程（$c \to d$ 過程）。
- 接著氣體由 d 狀態變回 a 狀態並且放出 ΔQ_C 熱量。這樣子就完成了鄂圖循環過程。

在此過程中 ΔQ_H 與 ΔQ_C 都是在等容過程中進行，

$$\Delta Q_H = nc_v(T_c - T_b)$$
$$\Delta Q_C = nc_v(T_d - T_a)$$

n 為混合物的莫耳數，c_v 為氣體的定容比熱。

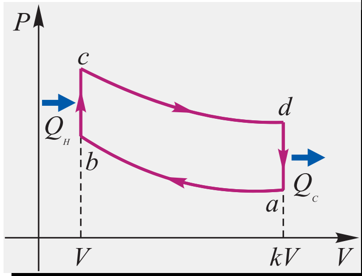


圖16-2 鄂圖循環

鄂圖循環（Otto cycle）

- 因為 $T_c > T_b$，$T_d > T_a$，所以 ΔQ_H 與 ΔQ_C 都是正值。由於 ab 與 cd 過程都是絕熱過程，所以並沒有熱量的轉移，因此系統吸收的熱量為 ΔQ_H，而排放的熱量為 ΔQ_C，則效率為：

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_H} = \frac{\Delta Q_H - \Delta Q_C}{\Delta Q_H} = \frac{T_c - T_b + T_a - T_d}{T_c - T_b} \qquad (16\text{-}10)$$

用（16-4）式求出：

$$T_a V_a^{\gamma-1} = T_a (kV)^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1} = T_b V^{\gamma-1}$$
$$T_d V_d^{\gamma-1} = T_d (kV)^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1} = T_c V^{\gamma-1} \qquad (16\text{-}11)$$

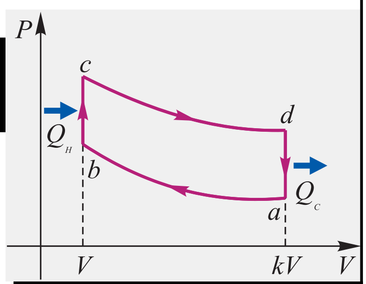


圖16-2 鄂圖循環

鄂圖循環（Otto cycle）

$$\eta = 1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}}$$

所以一個實際內燃機的效率 η 的確會小於 **1**。

壓縮比就是 $\frac{1}{k}$，如果 $\frac{1}{k} = \frac{1}{15}$ 則

$$\eta = 1 - \frac{1}{15^{\gamma-1}}$$

如果取 γ = **1.4**（空氣的 γ 值）則 η = **0.66**。當壓縮比越小則 η 越接近 **1**。

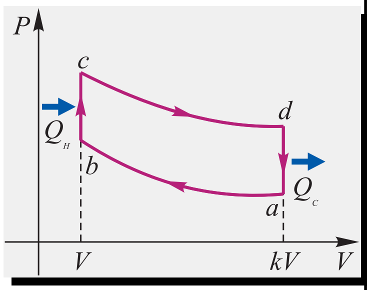


圖**16-2** 鄂圖循環

Slide 25

狄塞耳循環（Diesel cycle）

- 狄塞耳循環的運作過程可以參考圖**16-3**。
  - 在這種循環中空氣由 ***a*** 點開始被絕熱壓縮到狀態 ***b***，然後再等壓加熱到 ***c*** 狀態。
  - 在這個過程中系統吸收 ΔQ_H 的熱量，然後系統再經過絕熱膨脹到達 ***d*** 狀態
  - 再經過一個等容過程，系統對外界放出 ΔQ_C 熱量再回到狀態 ***a***。

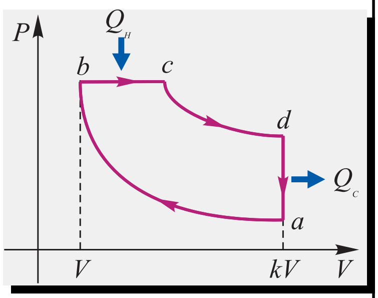


圖**16-3** 狄塞耳循環

Slide 26

狄塞耳循環（Diesel cycle）

- 狄塞耳循環中汽油是在 **b** 點才加入，其優點是可以避免在$a \rightarrow b$的壓縮過程中太早引起燃燒而降低效率，這就是它比鄂圖循環的效率更高的原因。

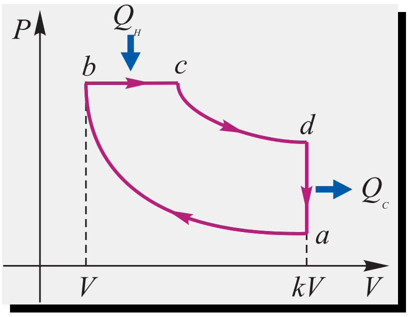


圖16-3 狄塞耳循環

Slide 27

16-3 可逆循環與理想熱機

- 一般而言，當一個系統的狀態改變是一個不可逆過程時，通常都有能量損耗的情形發生，最簡單的例子就是有摩擦力存在時，過程都是不可逆的，因此，

- 任何一個高效率的熱機所經過的熱力過程必須是可逆過程，也就是說在整個過程中變化都是非常緩慢，而且沒有損耗，因此一個理想熱機都是靠一個可逆循環過程來產生有用的功。

Slide 28

16-3 可逆循環與理想熱機

- 最簡單的理想熱機 ***A*** 是與兩個不同溫度的熱庫的連結來建構的，這可以用圖**16-1** 來表示，為了方便起見，把它重現於圖 **16-4**。

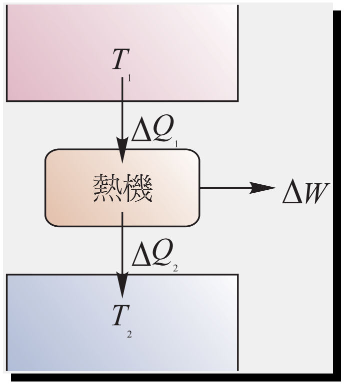


圖**16-1** 簡單的熱機

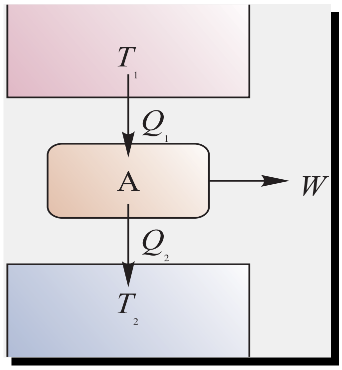


圖**16-4** 簡單的熱機

Slide 29

16-3 可逆循環與理想熱機

- 圖 **16-1**。從高溫 $\boldsymbol{T_1}$ 的熱庫中吸收熱量 $\boldsymbol{\Delta Q_1}$，然後在低溫$\boldsymbol{T_2}$的熱庫中放出熱量 $\boldsymbol{\Delta Q_2}$，則它對外做的功為 $\boldsymbol{\Delta W}$：

$$\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$$

則這個理想熱機的效率 η_A 為

$$\eta_A = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

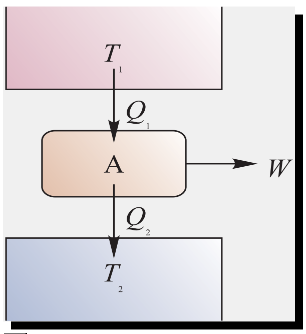


圖**16-4** 簡單的熱機

Slide 30

16-3 可逆循環與理想熱機

- 有可能存在另一種用不同的材料、不同的方式運轉的熱機，它不一定是可逆的，而同樣與上述相同的熱庫連接起來運轉
- 這個新熱機 ***B***的效率 η_B 會不會比前述的理想熱機 ***A*** 還要好？

假設 ***B*** 從 T_1熱庫吸收同樣的 ΔQ_1，而在 T_2 熱庫放出的熱量 $\Delta Q_2'$，且 $\Delta Q_2' \neq \Delta Q_2$，在這個前提之下，***B*** 熱機的效率為：

$$\eta_B = \frac{\Delta W'}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2'}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2'}{\Delta Q_1}$$

Slide 31

16-3 可逆循環與理想熱機

- 很明顯的如果 $\Delta Q_2' \neq \Delta Q_2$，則 $\eta_B \neq \eta_A$，那麼它們之間一定有一個是比較高的。
- 如果將這兩個熱機合併為一個複合的熱機運轉，如圖**16-5** 。

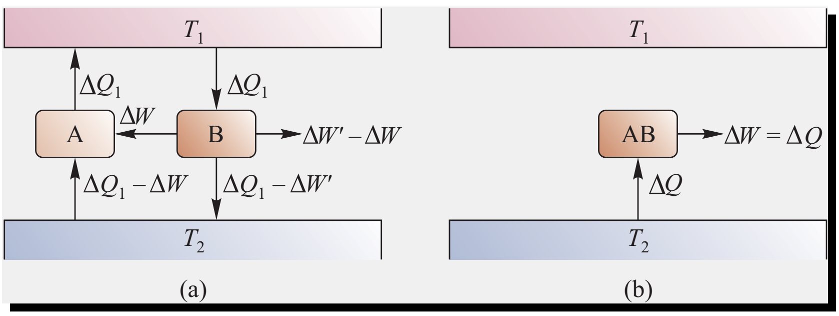


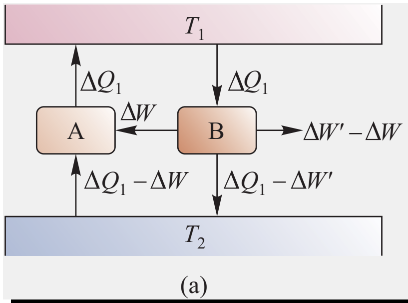
圖**16-5** **(a)** 複合熱機 **(b)** 等效熱機

Slide 32

- 先假設 $\eta_B > \eta_A$ 。
- 如圖**16-5**，因為 ***A*** 是以一個可逆循環來運作，所以 ***A*** 熱機是可以反過來進行的。
- 熱機 ***B***
  所產生的功為 $\Delta W'$，因為 $\eta_B > \eta_A$ 則 $\Delta W' > \Delta W$，因此 ***B*** 熱機可以把一部份的功做為推動***A***熱機逆向運轉的能源，而熱機 ***A*** 由 T_2 熱庫吸收的熱量

$$\Delta Q_2\ (=\Delta Q_1 - \Delta W)$$

再把 ΔQ_1 熱量放到 T_1 熱庫，同時 ***B*** 熱機也從T_1 熱庫吸收 ΔQ_1 來運轉



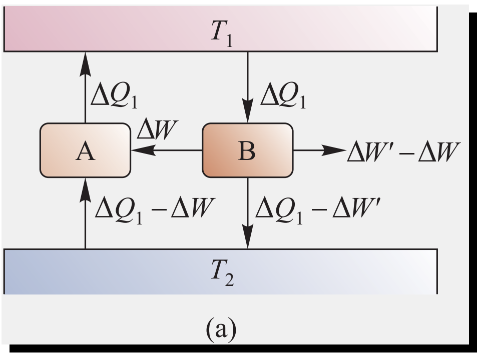
(a)

圖**16-5 (a)** 複合熱機

Slide 33

- 對 T_1 熱庫而言
  它並沒有淨熱量的進出，而

- ***B*** 熱機除了將 ΔW 提供給 ***A*** 以外，它自己還有多餘的功 $(\Delta W' - \Delta W)$ 可以輸出到外界：
  同時 ***B*** 熱機也將熱量 $\Delta Q_2'\ (=\Delta Q_1 - \Delta W')$ 放回 T_2 熱庫。



(a)

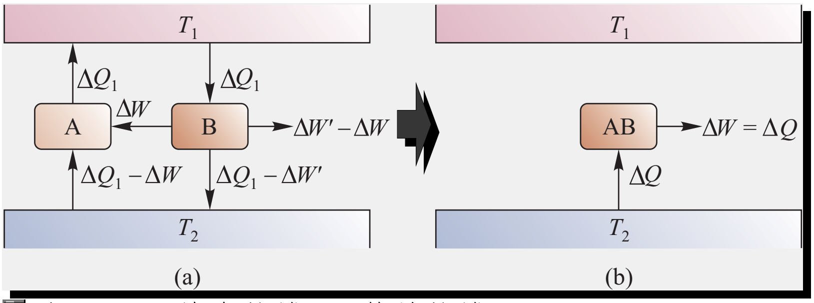
圖**16-5 (a)** 複合熱機

Slide 34

- 由於 $\boxed{\Delta W' > \Delta W}$ ，因此 $\boxed{\Delta Q_2' < \Delta Q_2}$ ，
  所以對 $\boldsymbol{T_2}$ 熱庫而言，它有淨熱量的輸出

$$\boxed{\Delta Q = (\Delta Q_2 - \Delta Q_2')}$$

在這種情況下，這個複合熱機的整個運轉就與 $\boldsymbol{T_1}$ 熱庫無關，而它唯一的功能就是從 $\boldsymbol{T_2}$ 熱庫取得 $\boxed{\Delta Q\ (\Delta Q > 0)}$，然後再將 **$\Delta Q$** 完全變成功 **$\Delta W$** 對外輸出：**$\Delta W = \Delta Q$** 如圖 **16-5(b)** 所示之等效熱機。



⌛圖**16-5 (a)** 複合熱機 **(b)** 等效熱機

- 如果以上的假設是正確的，也就是存在一個熱機它的效率比理想熱機還要好，則可以創造出一個複合熱機使得它在單一溫度中運轉，而且還可以把熱量完全變為功，這個想法違背日常生活中的經驗。

- 其實當年卡諾就提出一個原則：
  熱機無法在單一溫度的環境下把熱量完全轉變為功

- 所以上述的 $\eta_{\boldsymbol{B}} > \eta_{\boldsymbol{A}}$ 就不可能成立。這個結果是非常重要的，因此：
  理想熱機的效率最大

- 其實還可以進一步證明在相同的 $\boldsymbol{T_1}$ 與 $\boldsymbol{T_2}$ 熱庫間運轉的理想熱機，它們的效率都一樣。

16-4 卡諾循環

- 卡諾循環（**Carnot cycle**）就是一個可逆循環，它是兩個可逆等溫過程再加上兩個可逆絕熱過程來組成。圖 **16-6** 是理想氣體在 ***PV*** 圖上的卡諾循環。以卡諾循環運作的熱機稱為卡諾熱機（**Carnot engine**）。

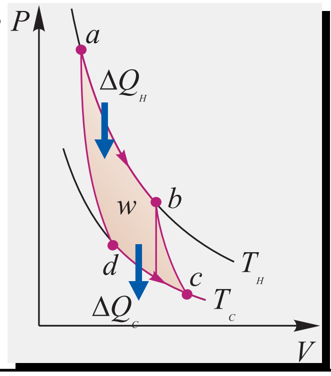


圖16-6 卡諾循環

Slide 37

16-4 卡諾循環

- 將氣體由狀態 ***a*** 等溫（溫度為 T_H）膨脹到狀態 ***b***，在這個過程中氣體吸熱 ΔQ_H。
- 然後氣體繼續絕熱膨脹到狀態 ***c***，在這個過程中氣體與外界沒有熱量的交換。但是氣體因膨脹而降溫，因此狀態 ***c*** 的溫度為T_c。

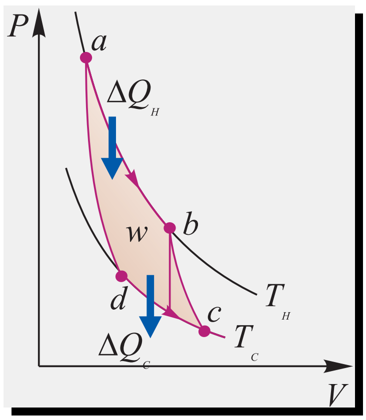


圖16-6 卡諾循環

Slide 38

16-4　卡諾循環

➢ 接下來將氣體做等溫壓縮，此過程中因為氣體的溫度沒有改變，所以它的內能也不會改變，因此壓縮所做的功全部變成熱量 ΔQ_C。

➢ 最後再將氣體絕熱壓縮回到狀態 ***a***，就完成一個卡諾循環。

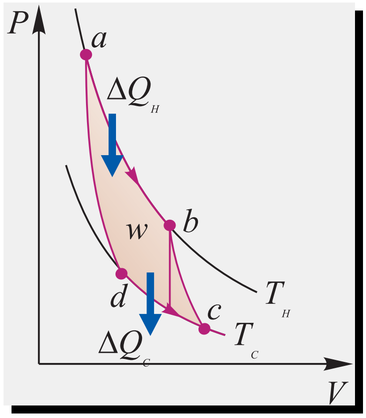


圖16-6 卡諾循環

16-4　卡諾循環

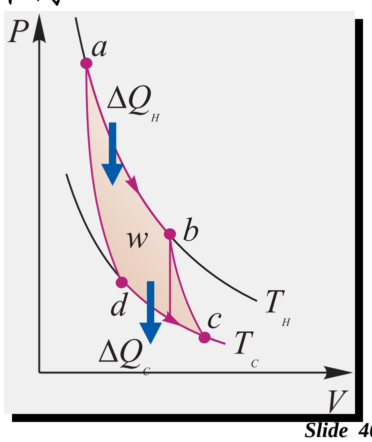
➢ 這個熱機的效率可以利用這四個過程來計算。

➢ 在第一個過程中，因為它是等溫所以內能不變，$\Delta U_{ab} = 0$。因此熱力學第一定律為：

$$\Delta Q_H - \int_{V_a}^{V_b} P\,dV = 0$$

在第 15 章第一節中已經求過理想氣體等溫膨脹所做的功，所以

$$\Delta Q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$



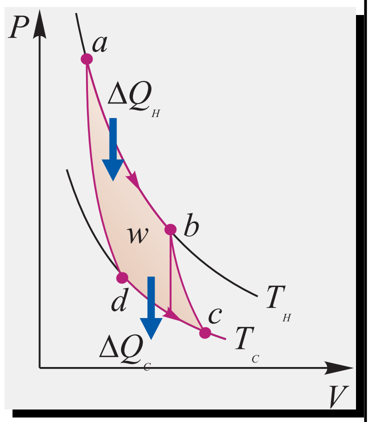
16-4　卡諾循環

➢ 同理，在 ***cd*** 過程中所放出的熱量 $\mathbf{Q_C}$ 為

$$\Delta Q_C = nRT_C \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

所以卡諾循環的效率為

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H} = 1 - \frac{T_C \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)}{T_H \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} \quad \textbf{(16-15)}$$



Slide 41

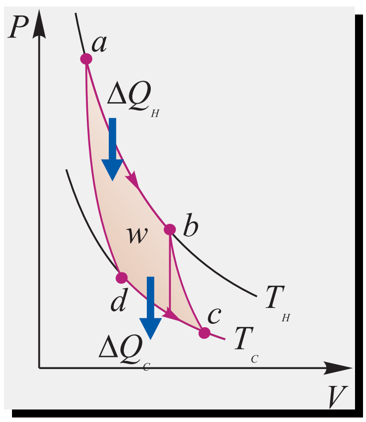
16-4　卡諾循環

➢ 下一步就利用兩個絕熱過程來簡化（**16-15**）式。由絕熱過程中的溫度與體積的關係（**16-4**）式可知：

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$$
$$T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$

由這兩個式子的比值得：

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$



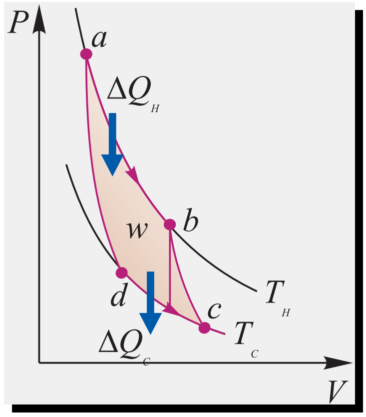
Slide 42

16-4 卡諾循環

$$\frac{V_b}{V_a}=\frac{V_c}{V_d}$$

代入（16-15）式則所有的對數因子都消掉，因此效率 η 變得非常簡單：

$$\eta=1-\frac{T_C}{T_H} \qquad (16\text{-}16)$$



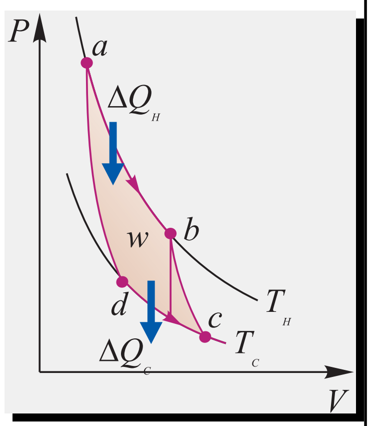
這個結果是說一個卡諾循環的效率只與熱庫的溫度比值有關。式中的溫度都是用絕對溫標來表示。

Slide 43

16-4 卡諾循環

$$\eta=1-\frac{T_C}{T_H} \qquad (16\text{-}16)$$

- 如果兩個溫度之間的差很大則 η 就接近 **1**。
- 當溫度越接近，則 η 就會越小。
- 當 T_C **= 0** 時，則 η **= 1**。T_C 等於零的溫度是絕對溫標零度，所以如果宇宙中存在一個區域它的溫度為 **0 K** 則 η **= 1** 的可能性就會出現。

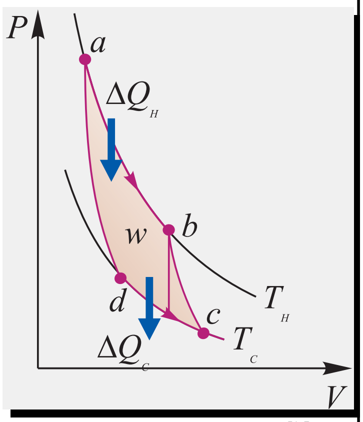


Slide 44

16-4　卡諾循環

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H} = 1 - \frac{T_C \ln(\frac{V_c}{V_d})}{T_H \ln(\frac{V_b}{V_a})}$$

（16-15）



$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

(16-16)

如果比較（16-15）與（16-16）式可得出另外一個很重要的結論：

$$\frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

(16-17)

Slide 45

例題 16-2

一個卡諾循環在 T_H = 500.0 K 與 T_C = 300.0 K 之間進行。如果在 T_H 熱庫所吸收的熱量為 3,000 J 則在 T_C 熱庫所釋放的熱量 ΔQ_C 為多少？而且熱機做了多少焦耳的功？它的效率 η 為多少？

Slide 46

SOLUTIONS：

- 由 $\eta = 1 - \dfrac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H} = 1 - \dfrac{T_C}{T_H}$ ，即得

$$\Delta Q_C = (\frac{T_C}{T_H})\Delta Q_H = (\frac{300.0\ \mathrm{K}}{500.0\ \mathrm{K}}) \times 3000\ \mathrm{J} = 1800\ \mathrm{J}$$

- 由 $\Delta W = \Delta Q_H - \Delta Q_C$ = 3000 J – 1800 J = 1200 J，故它做了 1200 J的功。

- 熱效率為

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{3}{5} = \frac{2}{5} = 0.4$$

Slide 47

例題 16-3

1.00 莫耳的雙原子氣體做卡諾循環。如果 T_H = 1000 K與 T_C = 300 K。開始的狀態壓力為 1.00×10^6 Pa，然後在 T_H 溫度做等溫膨脹由 V_a 變為 $V_b = 2\ V_a$。(a) 求圖 16-6 中 ***a***，***b***，***c***，***d*** 中的壓力與體積。

(b) 求 ΔQ_H 與 ΔQ_C 以及 ΔW。

(c) 求效率 η 。

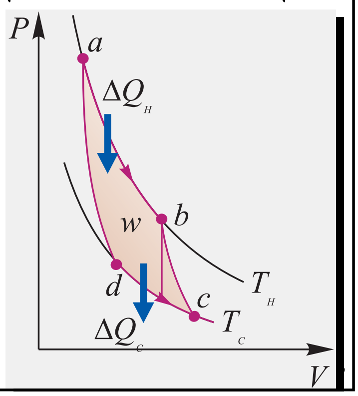


圖16-6 卡諾循環

SOLUTIONS：

(a) 在狀態 a 時壓力為 P_a = 1.00×10⁶ Pa，則

$$V_a = \frac{RT_H}{P_a} = \frac{(8.31\,\mathrm{J/mol \cdot K})(1000\,\mathrm{K})}{1.00\times 10^{6}\ \mathrm{N/m^2}}$$
$$= 8.31\times 10^{-3}\ \mathrm{m^3} = 8.31\,\mathrm{L}$$
$$V_b = 2V_a = 16.6\,\mathrm{L}$$

對應的 $P_b = \dfrac{RT_H}{V_b} = 5.00\times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$

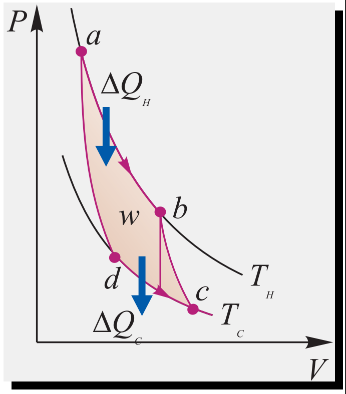


圖16-6 卡諾循環

Slide 49

SOLUTIONS：

由 $b \rightarrow c$ 為絕熱過程，則 $\boxed{T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}}$，
由雙原子氣體的 γ = 1.4 可得

$$V_c = V_b\left(\frac{T_H}{T_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = (16.6\ \mathrm{L})\left(\frac{1000\ \mathrm{K}}{300\ \mathrm{K}}\right)^{2.5} = 337\ \mathrm{L}$$

$$P_c = \frac{RT_C}{V_c} = 7.40\times 10^{3}\ \mathrm{Pa}$$

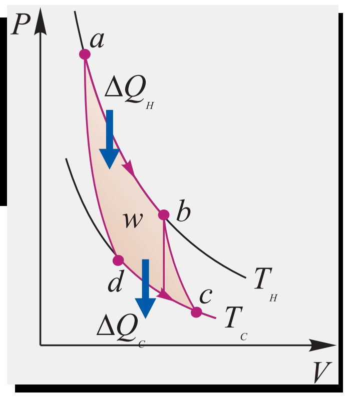


圖16-6 卡諾循環

Slide 50

SOLUTIONS：

再利用 ***d* → *a*** 為絕熱過程，則

$$T_C V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}$$

$$V_d = V_a\left(\frac{T_H}{T_C}\right)^{2.5} = 169\ \text{L}$$

$$P_d = \frac{RT_C}{V_d} = 1.48\times10^4\,\text{Pa}$$

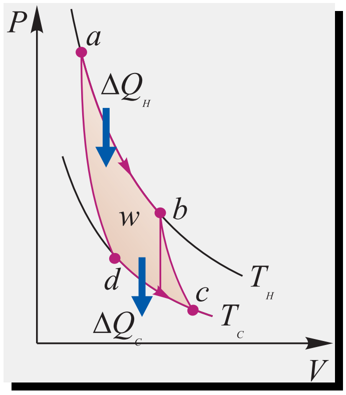
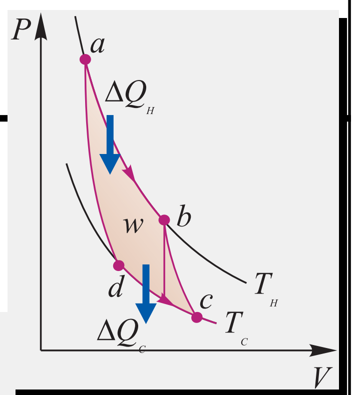


圖**16-6** 卡諾循環

Slide 51

SOLUTIONS：



(b) 只有等溫過程中才會有吸熱或放熱，所以

圖**16-6** 卡諾循環

$$\Delta Q_H = RT_H \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

$$= (8.31\,\text{J/mol}\cdot\text{K})(1000\,\text{K})(\ln 2) = 5.76\times10^3\,\text{J}$$

$$\Delta Q_C = RT_C \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

$$= (8.31\,\text{J/mol}\cdot\text{K})(300\,\text{K})\left(\ln\left(\frac{337}{168.5}\right)\right) = 1.73\times10^3\,\text{J}$$

$$\Delta W = \Delta Q_H - \Delta Q_C$$

$$= 5.76\times10^3\,\text{J} - 1.73\times10^3\,\text{J} = 4.03\times10^3\,\text{J}$$

Slide 52

SOLUTIONS：

(c)

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{300\ \text{K}}{1000\ \text{K}} = 0.7$$

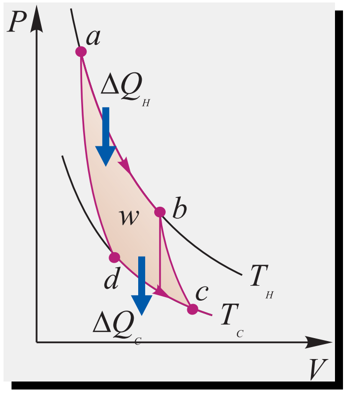


圖16-6 卡諾循環

16-5 熱力學第二定律

- 在討論卡諾熱機時，已經可以知道理想熱機的效率 η_C 是最大的，而且 $\eta_C < 1$，也就是說想利用一個熱機將熱全部轉換成有用的功是不可能的夢想，這個無法達成的夢想就是熱力學第二定律的一種敘述：
  世界上並不存在任何一個循環系統（熱機），它可以在單一溫度的環境中吸取熱能，並且完全將熱能轉換為功

以上的敘述稱為熱力學第二定律的克耳文（**Kelvin**）敘述。

16-5 熱力學第二定律

- 熱力學第二定律還有不同形式的敘述，因為它們都顯示出與日常生活中的關聯，下面是另一個敘述是由德國的克勞秀士（**R. Clausius**）所提出：

  任何自然過程中，熱不會由低溫的物體流入高溫的物體

  這個敘述是在描述一個自然界中常見的現象，在日常的經驗中，熱都是自發性的由高溫的物體轉移到低溫的物體，其實這就是熱在物體中的傳導形式，也因為是如此，熱平衡現象才會發生。

Slide 55

16-5 熱力學第二定律

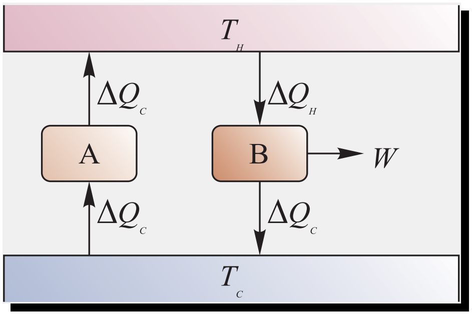
- 譬如說一根金屬棒的兩端的溫度不一樣，
  - 則熱會由高溫的一端傳到低溫的那一端，因此高溫的地方會降溫，低溫的地方會升溫，
  - 到最後會變成整根棒子都有一樣的溫度，也就是整根棒子是處於熱平衡狀態。

- 熱力學第二定律的存在對熱平衡狀態可以呈現有很大的關連性，當然克勞秀士的敘述著重於自然過程，如果在非自然過程中，
  - 熱的確是可以由低溫的地方往高溫傳遞，
    - 最常見的例子就是利用冷氣機把涼快的房子中的熱量不斷地往高溫的外界輸送。

Slide 56

16-5　熱力學第二定律

- 熱力學第二定律有兩個不同的敘述，
  - 它們之間的關係也是值得探討的，
  - 當克勞秀士的敘述被違背時，則克耳文的敘述也會被違背。
  - 這個證明很簡單，可以由圖 **16-7** 來表示。

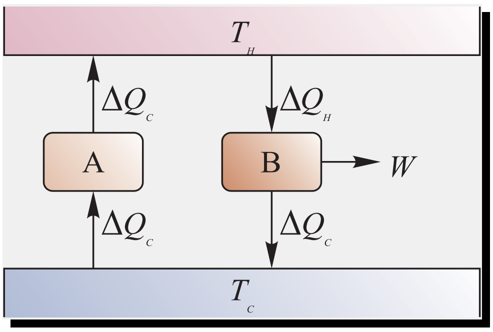


⌛圖**16-7**

Slide 57

16-5　熱力學第二定律

- 由圖 **16-7** 。因為當克勞秀士的敘述被違反時，
- 則代表熱 ΔQ_C 可以自動由低溫 T_C 的熱庫流入高溫 T_H 的熱庫，這個過程是呈現在圖 **16-7** 的左邊，圖中的 ***A*** 方塊代表一種機器將熱量 ΔQ_C 由 T_C 熱庫傳送到 T_H 熱庫，



⌛圖**16-7**

Slide 58

16-5　熱力學第二定律

- 現在利用另外一個熱機 ***B*** 使它由 $\boldsymbol{T_H}$ 熱庫吸收 $\boldsymbol{\Delta Q_H}$ 熱量然後在 $\boldsymbol{T_C}$ 熱庫中放出 $\boldsymbol{\Delta Q_C}$ 熱量，則這個熱機所做的功為 $\boldsymbol{\Delta W = \Delta Q_H - \Delta Q_C}$。這一個過程呈現在圖 **16-7** 的右邊。

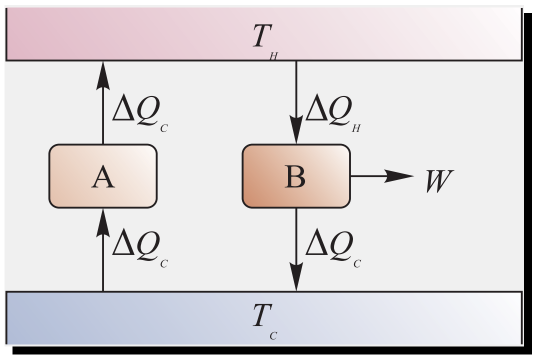


圖**16-7**

Slide 59

16-5　熱力學第二定律

- 對整個過程而言，$\boldsymbol{T_C}$ 熱庫就完全沒有作用，也因此這樣的系統就變成為由單一溫度的熱庫 $\boldsymbol{T_H}$ 中得到熱量 $\boldsymbol{\Delta Q = \Delta Q_H - \Delta Q_C}$，而把 $\boldsymbol{\Delta Q}$ 完全轉換為功 $\boldsymbol{\Delta W = \Delta Q}$，因此就違反了<u>克耳文</u>的敘述。

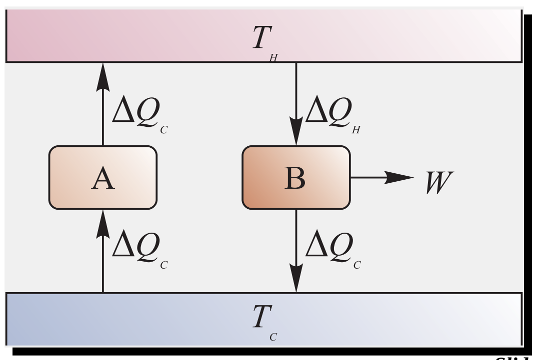


圖**16-7**

Slide 60

16-5　熱力學第二定律

- 利用同樣的方法也可以證明當克耳文的敘述被違背時，則克勞秀士的敘述也會被違背！
- 因此以上兩個不同的熱力學第二定律的敘述是完全等效的。

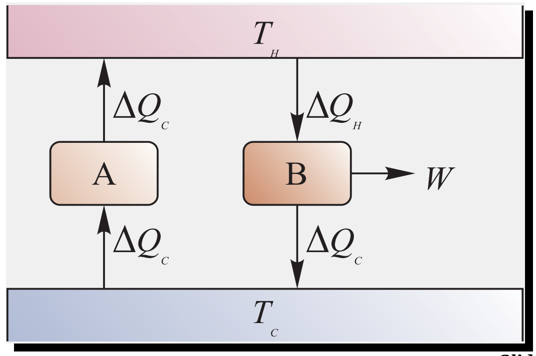


圖16-7

Slide 61

16-6　熵

- 熱力學第二定律是一個非常奇特的定律，它與其它大家熟悉的物理定律不太一樣，因為一般物理定律都可以寫成一個方程式，或是一些物理量之間的關係式，例如
  - 牛頓第二定律：

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

  - 熱力學第一定律 ：

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

Slide 62

16-6　熵

➢ 可是熱力學第二定律卻以另外一個形式出現，它是敘述自然界中不能發生的過程。

◆ 事實上也可以把它寫成一個數學形式，只不過它不是一個等式，而是以不等式的形式出現，
◆ 為了呈現這個想法則引入另外一個新的觀念：
  熵（**entropy**）。

Slide 63

16-6　熵

➢ 在描述第一定律時，已知系統的內能是狀態的函數，而與如何到達該狀態的過程沒有關係，也就是說當一系統的狀態由 ***i*** 變為 ***f***，則它內能的變化

$$\Delta U = U_f - U_i$$

不管這個狀態是經過等溫過程或絕熱過程，只要它由 ***i*** 狀態到達 ***f*** 的狀態，它的內能變化都一樣。

Slide 64

16-6 熵

- 可是熱力學的過程中，
  - 系統所吸收的熱量 ΔQ 卻與過程有關。
  - 可是在可逆過程中 ΔQ 與溫度 T 的比值卻是一個與過程無關的量，
  - 這個新的物理量就被定義為熵的改變量 ΔS：

$$\Delta S \equiv \left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_R \qquad \textbf{(16-17)}$$

上式中 T 是絕對溫度，R 則強調過程必須是可逆的。

Slide 65

16-6 熵

$$\Delta S \equiv \left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_R \qquad \textbf{(16-17)}$$

而 ΔQ 為系統所吸收的熱量（$\Delta Q > 0$為吸熱，$\Delta Q < 0$ 為放熱）。

- 如果 $\Delta Q \to 0$，則上式可寫成微分形式：

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T}\right)_R \qquad \textbf{(16-18)}$$

在 **SI** 單位中熵的單位為 **J/K**。

Slide 66

16-6 熵

$$\Delta S \equiv \left(\frac{\Delta Q}{T}\right)_R \qquad (16\text{-}17)$$

- 如何認知 ***dS*** 與過程無關？這一點可以用理想氣體來說明。
  將理想氣體由狀態 **(V_0, T_0)** 進行一可逆循環過程，如果整個過程中熵的變化為零，則代表熵變化與過程無關。（請注意：在一個循環過程，所做的功或者所吸收的熱並不為零！）

Slide 67

例 16-4

計算理想氣體在卡諾循環中熵的變化量。

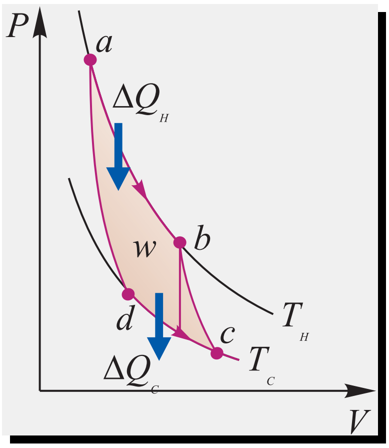
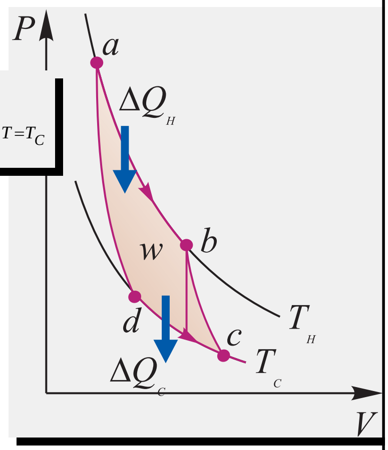


圖**16-6** 卡諾循環

Slide 68

SOLUTIONS：

- 在卡諾循環中，有兩個絕熱過程，它們都與外界沒有熱量的交換，因此 **$dQ = 0$**。所以對卡諾循環而言，氣體的熵的變化為：



$$\Delta S = \oint dS = \left(\int_{T_H} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_H} + \left(\int_{T_C} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_C}$$

其中 $\oint dS$ 代表把整個循環過程中熵的變化量全部加起來，而 $\left(\int_{T_H} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_H}$ 與 $\left(\int_{T_C} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_C}$ 代表在兩個等溫過程中熵的改變量

Slide 69

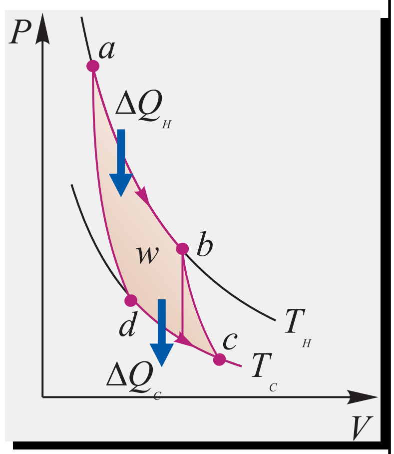
SOLUTIONS：

- 在等溫過程中 $dU = dQ$，而 ***T*** 為定值，所以

$$\left(\int_{T_H} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_H} = \frac{\Delta Q_H}{T_H}$$

$$\left(\int_{T_C} \frac{dQ}{T}\right)_{T=T_C} = -\frac{\Delta Q_C}{T_C}$$

（$-\Delta Q_C$ 是因為這是系統放熱）



$$\Delta S = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

因此在卡諾循環中氣體的熵沒有改變。

Slide 70

- 熵的變化與過程無關，
  - 因此它也如同內能一樣，是由熱力系統的狀態完全決定，也就是說，
  - 熵也是一個狀態函數，$S = S(P, V, T)$。

- 對於不可逆過程中我們如何計算熵的變化呢？
  - 我們可以在相同的初態及末態中用一個可逆過程取代不可逆過程，再利用（**16-18**）式

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T}\right)_R$$

對此可逆過程積分，則所得的答案就是正確的答案。

Slide 71

- 也就是說，這個 ΔS 的答案必然就等於

$$S(P_f, V_f, T_f) - S(P_i, V_i, T_i)$$。

- 由於這個性質，我們也知道，對任一循環，$P_f = P_i$，$V_f = V_i$，$T_f = T_i$，所以 ΔS對任一循環必為零。

- 例題 **16-4** 的結果即是一個例子。

Slide 72