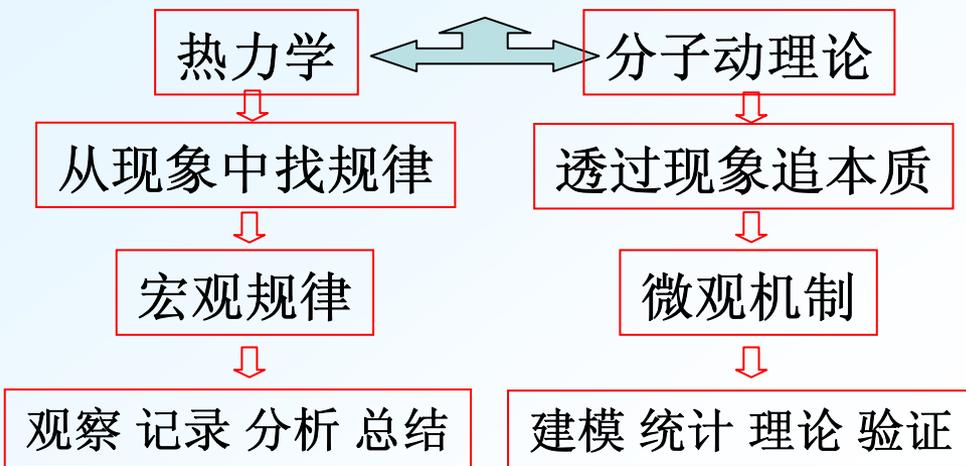


第九章 热力学基础



热学



第9章 热力学基础

理论基础是：热力学第一定律

热力学第二定律

§ 9-1 热力学系统 平衡态 准静态过程

一、气体的状态参量

状态参量 (status parameter):

描述气体宏观状态的物理量。

1. 体积(volume) V :

气体分子自由活动的空间。

国际单位：米³ (m^3)

当气体分子大小不计时，气体体积等于容器的容积。

2. 压强(pressure) p :

垂直作用在容器壁单位面积上的气体压力。

$$p = \frac{F}{S}$$

国际单位：Pa (帕斯卡) $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 1标准大气压 = $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 1工程大气压 = $9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$ 3. 温度(temperature) T :

表征热平衡状态下系统的宏观性质。

——冷热程度的物理量

温度的数值表示法 ——温标。

摄氏温标： $t \text{ } ^\circ\text{C}$ ， 冰点为 $0 \text{ } ^\circ\text{C}$

热力学(开氏)温标：

 $T \text{ K}$ ， 冰点为 273.15 K 绝对零度： $T = 0 \text{ K}$

2. 压强(pressure) p :

垂直作用在容器壁单位面积上的气体压力。

$$p = \frac{F}{S}$$

国际单位: Pa (帕斯卡) $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

1标准大气压 = $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$

1工程大气压 = $9.80665 \times 10^4 \text{Pa}$

3. 温度(temperature) T :

表征热平衡状态下系统的宏观性质。

——冷热程度的物理量

温度的数值表示法 —— 温标。

摄氏温标: $t \text{ } ^\circ\text{C}$, 冰点为 $0 \text{ } ^\circ\text{C}$

热力学(开氏)温标:

$T \text{ K}$, 冰点为 273.15 K

绝对零度: $T = 0 \text{ K}$

水三相点(气态、液态、固态的共存状态) 273.16 K

4. 热力学第零定律——测温原理

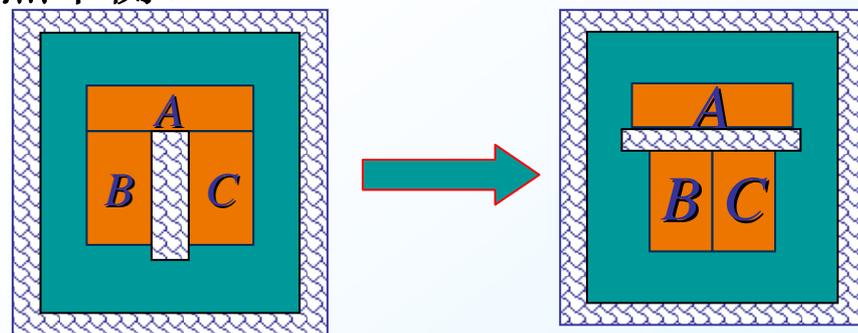
热平衡 (thermal equilibrium):

两个物体互相热接触, 经过一段时间后它们的宏观性质不再变化, 即达到了热平衡状态。

热力学第零定律

(Zeroth law of thermodynamics):

在不受外界影响的条件下, 如果处于确定状态下的物体C分别与物体A、B达到热平衡, 则物体A和B也必相互热平衡。

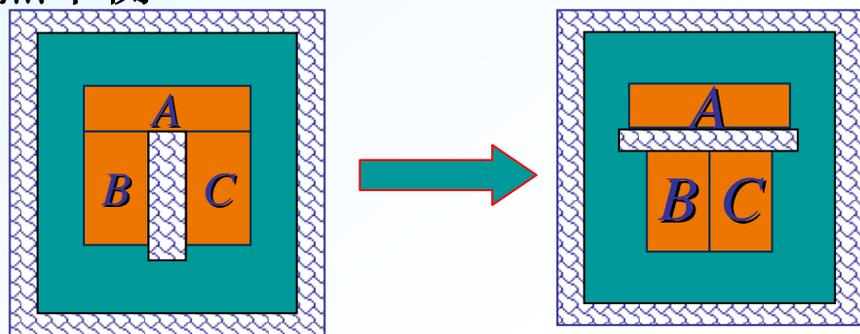


二、平衡态(equilibrium status)

热力学第零定律

(Zeroth law of thermodynamics):

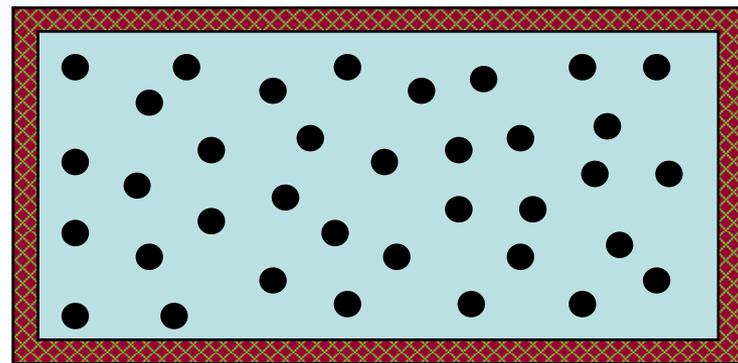
在不受外界影响的条件下，如果处于确定状态下的物体C分别与物体A、B达到热平衡，则物体A和B也必相互热平衡。



二、平衡态(equilibrium status)

在不受外界影响（即系统与外界没有物质和能量的交换）的条件下，无论初始状态如何，系统的宏观性质在经充分长时间后不再发生变化的状态。

平衡态下系统各部分的温度、压强相同。



——热动平衡

三、准静态过程

1. 热力学过程 (thermodynamic process):

热力学系统的状态随时间发生变化的过程。

——实际过程的中间态为非平衡态。

2. 准静态过程(approximate static process):

状态变化过程进行得非常缓慢，以至于过程中的每一个中间状态都近似于平衡态。

——平衡过程——理想过程！

§ 9-2 理想气体的状态方程

三、准静态过程

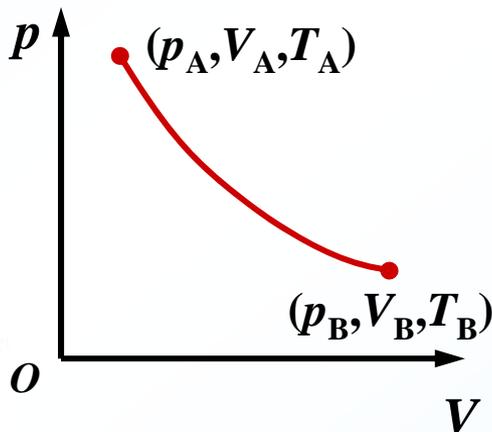
1. 热力学过程 (thermodynamic process):
热力学系统的状态随时间发生变化的过程。

——实际过程的中间态为非平衡态。

2. 准静态过程 (approximate static process):
状态变化过程进行得非常缓慢，以至于过程中的每一个中间状态都近似于平衡态。

——平衡过程——理想过程！

准静态过程的过程曲线可以用 p - V 图来描述，图上的每一点分别表示系统的一个平衡态。



——状态参量之间的关系

$$f(p, V, T) = 0$$

一、理想气体 (idea gas):

在任何情况下都严格遵守“玻-马定律”、“盖-吕定律”以及“查理定律”的气体。

二、理想气体的状态方程

(status equation of idea gas):

易得：对于系统质量不变的气体

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

试验证明：1摩尔气体在标准状态下，占有的体积为： $V_{\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

标准状态： $T_0 = 273.15 \text{ K}$

$$p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

则对于1摩尔理想气体有：



§ 9-2 理想气体的状态方程

——状态参量之间的关系

$$f(p, V, T) = 0$$

一、理想气体 (idea gas):

在任何情况下都严格遵守“玻-马定律”、“盖-吕定律”以及“查理定律”的气体。

二、理想气体的状态方程

(status equation of idea gas):

易得：对于系统质量不变的气体

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

试验证明：1摩尔气体在标准状态下，占有的体积为： $V_{\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

标准状态： $T_0 = 273.15 \text{ K}$

$$p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

则对于1摩尔理想气体有：

$$\begin{aligned} \frac{pV}{T} &= \frac{p_0 V_{\text{mol}}}{T_0} = \frac{1.01325 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} \\ &= 8.31 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{令 } R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

——称为“**摩尔气体常量**”

从而，对于质量为 m 、摩尔质量为 M 的理想气体状态方程可写为：

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

§ 9-3 热力学第一定律 内能 功 热量

一、基本物理量

1、内能 (internal energy) E

——热力学系统的能量

它包括了分子热运动的平动、转动、振动能量、化学能、原子能、核能...

§ 9-3 热力学第一定律 内能 功 热量

一、基本物理量

1、内能 (internal energy) E

——热力学系统的能量

它包括了分子热运动的平动、转动、振动能量、化学能、原子能、核能... 和分子间相互作用的势能。(不包括系统整体运动的机械能)

$$E = E(V, T)$$

理想气体的内能:

理想气体的内能是温度的单值函数, 它是一个状态量, 只和始、末两位置有关, 与过程无关。

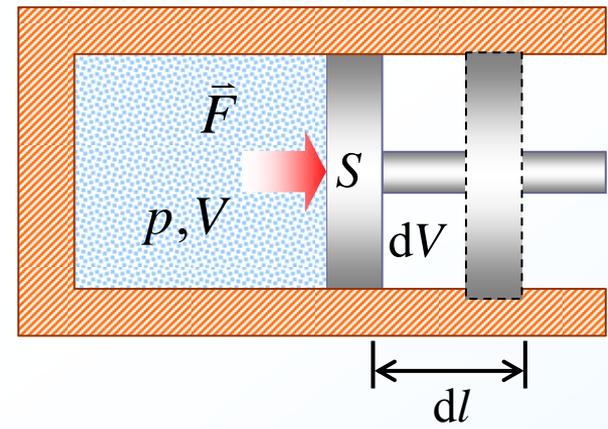
$$E = E(T)$$

内能变化 ΔE 只与初末状态有关, 与所经过的过程无关, 可以在初、末态间任选最简便的过程进行计算。



2、功 (work) W

热力学系统做功的装置——活塞



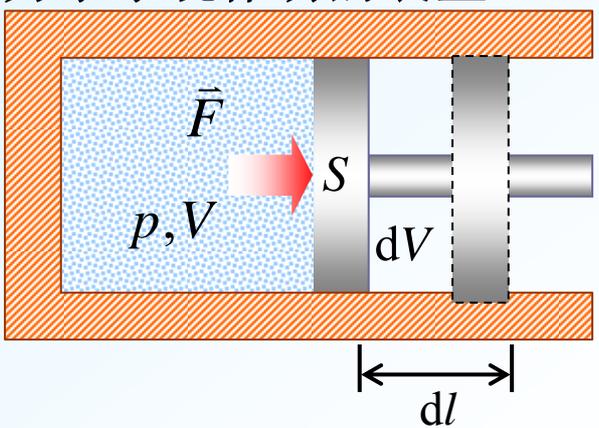
$$dW = pS dl = p dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

p - V 图

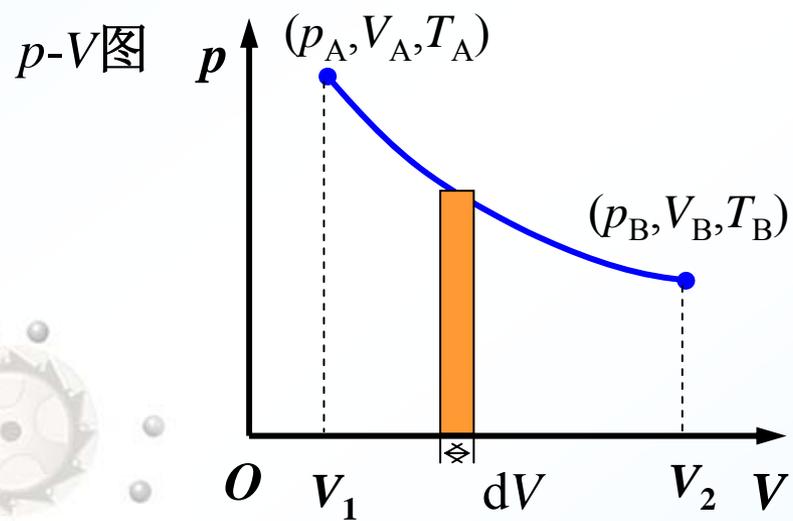
2、功 (work) W

热力学系统做功的装置——活塞



$$dW = pS dl = p dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



结论：系统所做的功在数值上等于 p - V 图上过程曲线以下的面积。

热力学系统做功的本质：

无规则的分子热运动与有规则的机械运动之间的能量转化。

3、热量(heat) Q ：

系统之间由于热相互作用而传递的能量。

热量传递的本质：

无规则的分子热运动之间的能量转化。
——功和热量都是过程量，而内能是状态量，通过做功或传递热量的过程使系统的状态（内能）发生变化。

热量的单位：国际单位：焦耳 (J)
工程单位：卡

焦耳当量：**1卡 = 4.186 焦耳**

功与热的等效性：

做功或传递热量都可以改变热力学系统的内能



结论：系统所做的功在数值上等于 $p-V$ 图上过程曲线以下的面积。

热力学系统做功的本质：

无规则的分子热运动与有规则的机械运动之间的能量转化。

3、热量(heat) Q :

系统之间由于热相互作用而传递的能量。

热量传递的本质：

无规则的分子热运动之间的能量转化。

——功和热量都是过程量，而内能是状态量，通过做功或传递热量的过程使系统的状态（内能）发生变化。

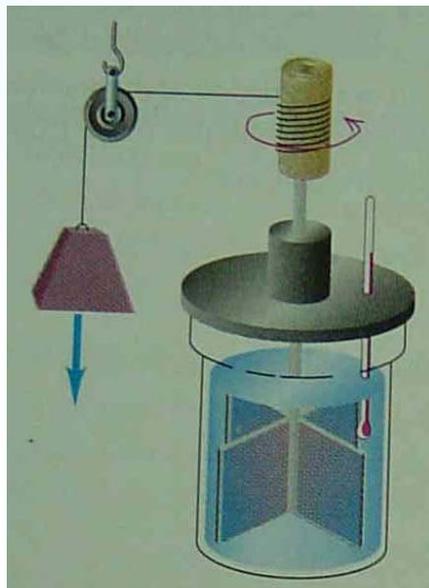
热量的单位：国际单位：焦耳（J）

工程单位：卡

焦耳当量：**1卡 = 4.186 焦耳**

功与热的等效性：

做功或传递热量都可以改变热力学系统的内能



二、热量和热容量

1、热容量(thermal capacity):

物体温度升高一度所需要吸收的热量。

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位：} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2、比热(specific heat):

单位质量物质的热容量。

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位：} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

二、热量和热容量

1、热容量(thermal capacity):

物体温度升高一度所需要吸收的热量。

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位: } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2、比热(specific heat):

单位质量物质的热容量。

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位: } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3、摩尔热容(Molar specific heat):

1摩尔物质的热容量。

$$C_i = \frac{dQ}{dT}$$

i 表示不同的过程

(1) 定体摩尔热容:

1mol理想气体在体积不变的状态下，温度升高一度所需要吸收的热量。

$$C_{V,m} = \left(\frac{dQ_{\text{mol}}}{dT} \right)_V$$

(2) 定压摩尔热容:

1mol理想气体在压强不变的状态下，温度升高一度所需要吸收的热量。

$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ_{\text{mol}}}{dT} \right)_p$$

(3) $C_{v,m}$ 和 $C_{p,m}$ 的关系

实验证明: $C_{p,m} = C_{v,m} + R$
——迈耶公式

令

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

摩尔热容比
(绝热系数)

实验证明:

(3) C_v 和 C_p 的关系

实验证明: $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

——迈耶公式

令

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

摩尔热容比
(绝热系数)

实验证明:

		γ	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$
单原子	He, Ar	5/3=1.67	3R/2	5R/2
双原子	H ₂ , O ₂	7/5=1.4	5R/2	7R/2
多原子	H ₂ O, CO ₂	4/3=1.33	3R	4R

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_p = \frac{i+2}{2} R$$

i 为自由度:

单原子 $i=3$

双原子 $i=5$

多原子 $i=6$

三、热力学第一定律

(First law of thermodynamics)

本质: 包括热现象在内的能量守恒和转换定律。

$$Q = (E_2 - E_1) + W$$

Q : 表示系统吸收的热量,

W : 表示系统所作的功,

ΔE : 表示系统内能的增量。

热力学第一定律微分式:

$$dQ = dE + dW$$

其中

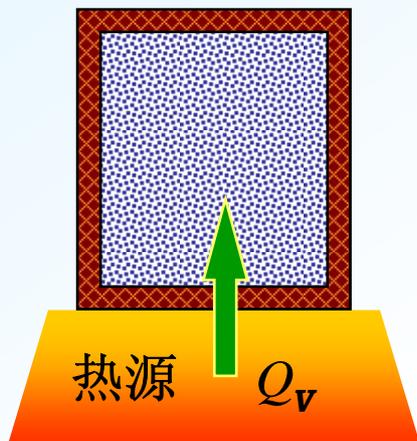
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$dW = p dV$$

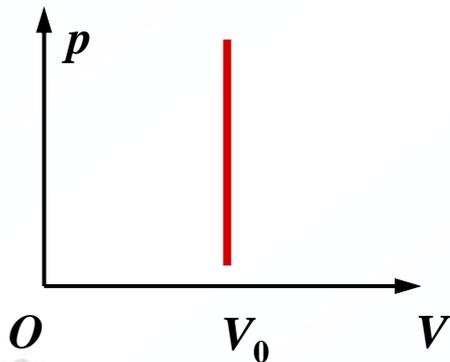
§ 9-3 热力学第一定律的应用

一、等体过程

(process at constant volume)

特征: $dV = 0$ $dA = 0$

P-V图:



根据热力学第一定律

$$\begin{aligned} dQ_V = dE &= \frac{m}{M} C_v dT \\ &= \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT \end{aligned}$$

等体过程在等体过程中, 系统吸收的热量完全用来增加自身的内能:

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

(理想气体)
$$= \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

因为, 气体的内能仅为状态函数, 所以, $\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$

在任意的热力学过程中均适用。
理想气体的内能:

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$



根据热力学第一定律

$$\begin{aligned} dQ_V = dE &= \frac{m}{M} C_v dT \\ &= \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT \end{aligned}$$

等体过程在等体过程中，系统吸收的热量完全用来增加自身的内能：

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

(理想气体)

$$= \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

因为，气体的内能仅为状态函数，

所以， $\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$

在任意的热力学过程中均适用。

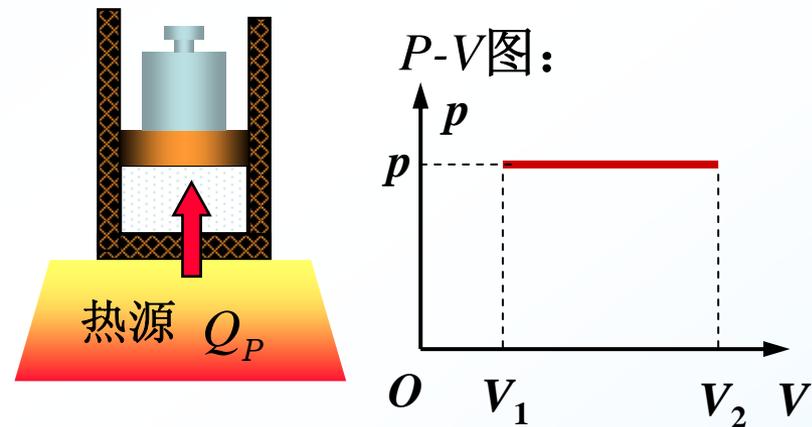
理想气体的内能：

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

二、等压过程

(process at constant pressure)

特征：气体在状态变化过程中压强保持不变。 $p = C$



根据热力学第一定律

$$dQ_p = dE + p dV$$

$$Q_p = \Delta E + p(V_2 - V_1)$$

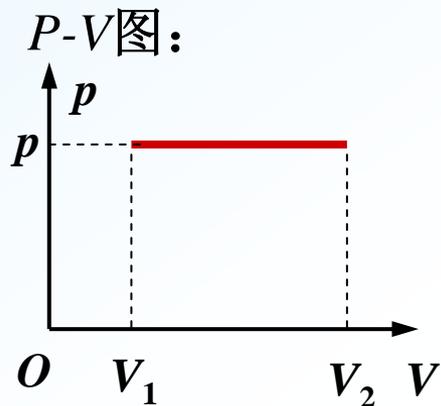
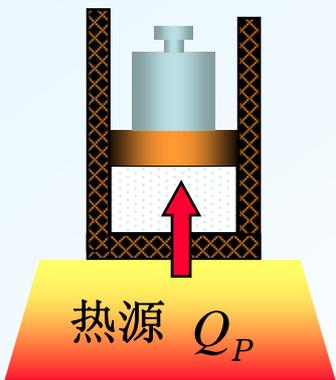
$$Q_p = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

二、等压过程

(process at constant pressure)

特征：气体在状态变化过程中压强保持不变。 $p = C$



根据热力学第一定律

$$dQ_p = dE + pdV$$

$$Q_p = \Delta E + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1) = \frac{C_p}{R} p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

$$W = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

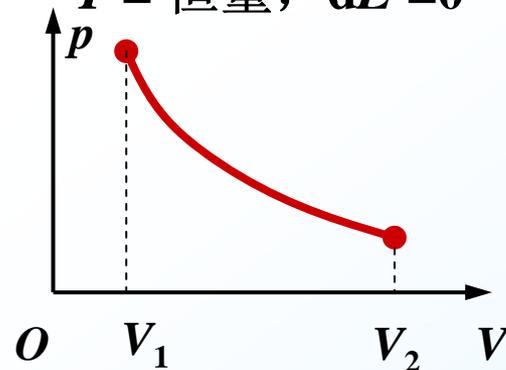
三、等温过程

(process at constant temperature)

特征：气体在状态变化过程中温度保持不变。

$T = \text{恒量}, dE = 0$

P - V 图:

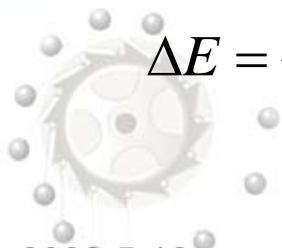


根据热力学第一定律

系统吸热全部用作对外做功:

$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

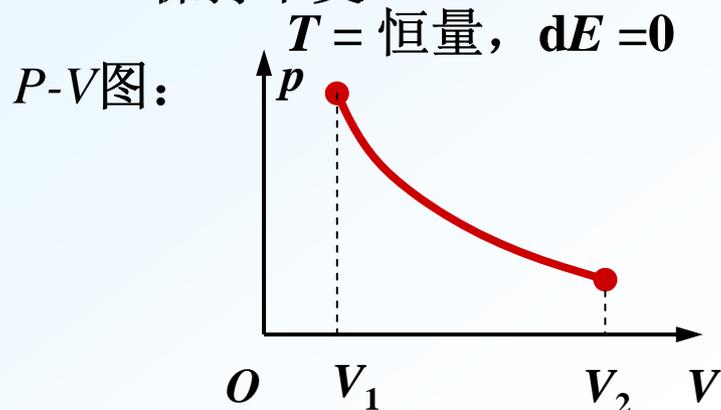
$$\therefore p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$



三、等温过程

(process at constant temperature)

特征：气体在状态变化过程中温度保持不变。



根据热力学第一定律

系统吸热全部用作对外做功:

$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\because p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

$$\therefore Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

过程曲线 (双曲线) $pV = C$

例9-1 将500J的热量传给标准状态下的2mol氢。

- (1) V 不变, 热量变为什么? 氢的温度为多少?
- (2) T 不变, 热量变为什么? 氢的 p 、 V 各为多少?
- (3) p 不变, 热量变为什么? 氢的 T 、 V 各为多少?

解: (1) V 不变, $Q = \Delta E$,
热量转变为内能。

$$\begin{aligned} \Delta E = Q_V &= \frac{m}{M} C_V (T - T_0) \\ &= \nu \frac{5}{2} R (T - T_0) \end{aligned}$$

例9-1 将500J的热量传给标准状态下的2mol氢。

(1) V 不变, 热量变为什么? 氢的温度为多少?

(2) T 不变, 热量变为什么? 氢的 p 、 V 各为多少?

(3) p 不变, 热量变为什么? 氢的 T 、 V 各为多少?

解: (1) V 不变, $Q = \Delta E$,
热量转变为内能。

$$\begin{aligned}\Delta E = Q_V &= \frac{m}{M} C_V (T - T_0) \\ &= \nu \frac{5}{2} R (T - T_0)\end{aligned}$$

$$T = \frac{2Q_V}{5\nu R} + T_0 = \frac{2 \times 500}{5 \times 2 \times 8.31} + 273(\text{K}) = 285\text{K}$$

(2) T 不变, $Q = W$, 热量转变为功

$$Q = W = \frac{m}{M} RT_0 \ln \frac{p_0}{p}$$

$$\frac{Q}{\nu RT_0} = \ln \frac{p_0}{p}$$

$$\begin{aligned}p &= p_0 e^{-\frac{Q}{\nu RT_0}} \\ &= 1.013 \times 10^5 \times e^{-\frac{500}{2 \times 8.31 \times 273}} \text{Pa} \\ &= 0.912 \times 10^5 \text{Pa}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V &= \frac{p_0 V_0}{p} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 44.8 \times 10^{-3}}{0.912 \times 10^5} \text{m}^3 \\ &= 4.98 \times 10^{-2} \text{m}^3\end{aligned}$$

(3) p 不变, $Q = W + \Delta E$,
热量转变为功和内能

$$Q_p = \frac{m}{M} C_p (T - T_0) = 2 \times \frac{7}{2} R (T - T_0)$$

$$T = \frac{Q_p}{7R} + T_0 = 281.6\text{K}$$

$$V = \frac{V_0 T}{T_0} = 0.046 \text{m}^3$$

例9-2: 质量为 $2.8 \times 10^{-3} \text{kg}$ 、压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 、温度为 27°C 的氮气, 先在体积不变的情况下使其压强增至 $3.039 \times 10^5 \text{Pa}$, 再经等温膨胀使压强降至 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, 然后又在等压过程中将体积压缩一半。试求氮气在全过程中的内能变化, 所作的功以及吸收的热量, 并画出 p - V 图。

解: 已知: $m = 2.8 \times 10^{-3} \text{kg}$

$$p_1 = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} \quad T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ (K)}$$

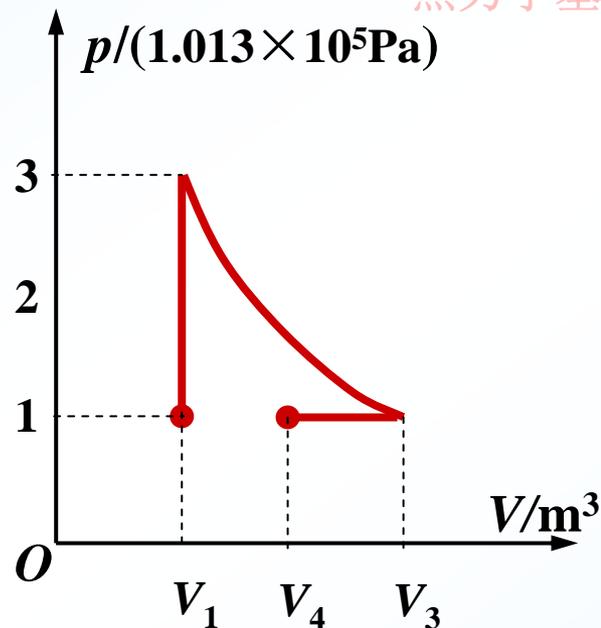
根据理想气体状态方程得

$$V_1 = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{p_1} = \frac{2.8 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 300}{2.8 \times 10^{-3} \times 1.013 \times 10^5} = 2.46 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)}$$

$$\text{又 } p_2 = 3.039 \times 10^5 \text{Pa} \quad V_2 = V_1$$

根据理想气体状态方程得

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1 = 900 \text{K}$$



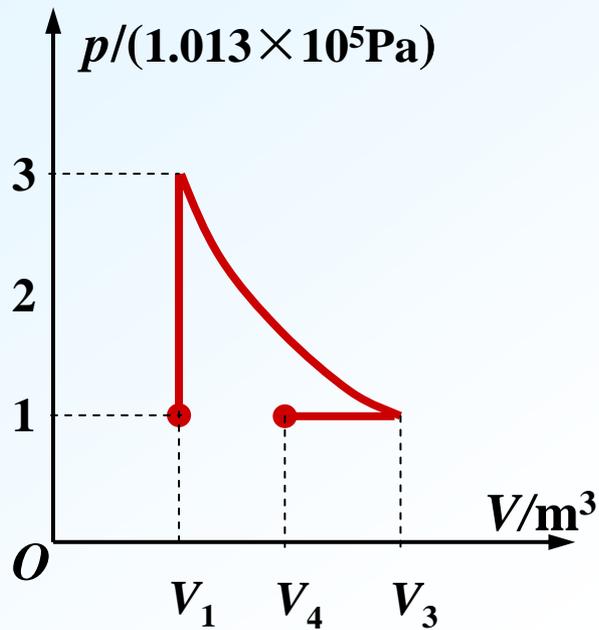
$$\text{又 } T_3 = T_2 = 900 \text{K} \quad \text{则,}$$

$$V_3 = \frac{p_2 V_2}{p_3} = 7.38 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

$$\text{又 } V_4 = \frac{1}{2} V_3 = 3.69 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

$$p_4 = p_1 = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$\text{则, } T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = 450 \text{K}$$



又 $T_3 = T_2 = 900\text{K}$ 则,

$$V_3 = \frac{p_2 V_2}{p_3} = 7.38 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

又 $V_4 = \frac{1}{2} V_3 = 3.69 \times 10^{-3} \text{m}^3$

$$p_4 = p_1 = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$$

则, $T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = 450\text{K}$

等体过程: $W_1 = 0$

$$Q_1 = \Delta E_1 = \frac{m}{M} \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = 1248 \text{ J}$$

等温过程: $\Delta E_2 = 0$

$$Q_2 = W_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = 823 \text{ J}$$

等压过程:

$$W_3 = p_3 (V_4 - V_3) = -374 \text{ J}$$

$$\Delta E_3 = \frac{m}{M} \frac{5}{2} R(T_4 - T_3) = -936 \text{ J}$$

$$Q_3 = W_3 + \Delta E_3 = -1310 \text{ J}$$

从而整个过程中:

$$A = W_1 + W_2 + W_3 = 449 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 761 \text{ J}$$

$$\Delta E = Q - W = 312 \text{ J}$$

§ 9-4 理想气体的绝热过程

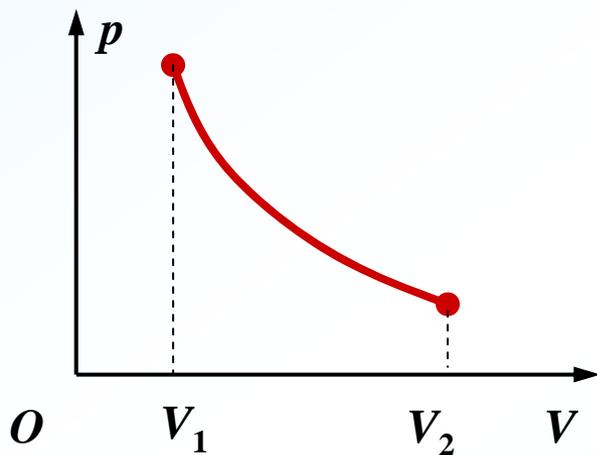
一、准静态绝热过程

绝热过程：气体在状态变化过程中系统和外界没有热量的交换。

$$dQ = 0$$

绝热过程的热力学第一定律：

$$0 = dW + dE$$



绝热过程内能增量：

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

绝热过程的功：

$$W = -\frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

绝热过程方程：

(绝热方程或帕松方程)

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= C_1 \\ TV^{\gamma-1} &= C_2 \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} &= C_3 \end{aligned}$$

*绝热方程的推导：

$$\because dW = -dE$$

$$\therefore pdV = -\frac{m}{M} C_{V,m} dT$$

$$-\frac{pdV}{C_{V,m}} = \frac{m}{M} dT$$

*绝热方程的推导:

$$\therefore dW = -dE$$

$$\therefore pdV = -\frac{m}{M} C_{V,m} dT$$

$$-\frac{pdV}{C_{V,m}} = \frac{m}{M} dT$$

根据理想气体状态方程

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

两边微分:

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT$$

$$= -\frac{RpdV}{C_{V,m}} = -\frac{(C_{p,m} - C_{V,m})pdV}{C_{V,m}}$$

$$C_{V,m}(pdV + Vdp) = (C_{V,m} - C_p)pdV$$

$$C_{V,m}Vdp + C_{p,m}pdV = 0$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

两边积分得: $\ln p + \gamma \ln V = C$

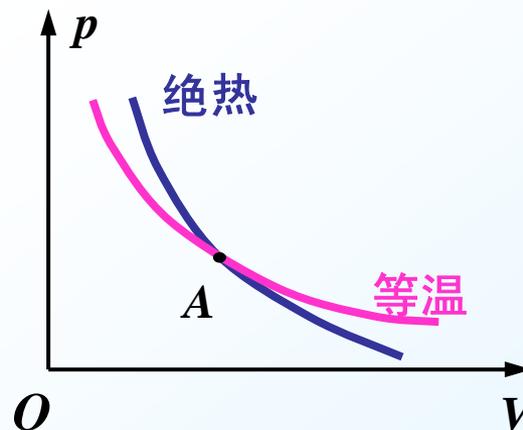
$$\ln pV^\gamma = C \quad pV^\gamma = C_1$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

消去 p : $TV^{\gamma-1} = C_2$

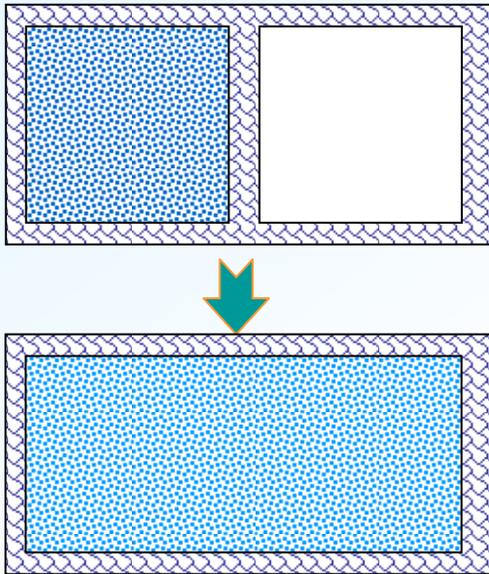
消去 V : $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$

绝热线和等温线的比较:



绝热线在A点的斜率大于等温线在A点的斜率。

二、非静态绝热过程



绝热自由膨胀

$$\Delta Q = 0 \quad A = 0 \quad \Delta E = 0$$

$$\Delta T = 0 \quad V \uparrow \quad p \downarrow$$



手放在压力锅上方，
会不会烫手？

三、多方过程

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT$$

$$dQ = dE + dA$$

$$\frac{M}{\mu} C_n dT = \frac{M}{\mu} C_{V,m} dT + p dV$$

$$pV^n = \text{常量}$$

其中 $n = \frac{C_n - C_{p,m}}{C_n - C_{V,m}}$ 为多方指数，

取值范围： $0 \sim \infty$

显然，

等压过程： $dp = 0 \quad n = 0$

等体过程： $dV = 0 \quad n \rightarrow \infty$

等温过程： $dT = 0 \quad n = 1$

绝热过程： $Q = 0 \quad n = \gamma$

三、多方过程

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT$$

$$dQ = dE + dA$$

$$\frac{M}{\mu} C_n dT = \frac{M}{\mu} C_{V,m} dT + p dV$$

$$pV^n = \text{常量}$$

其中 $n = \frac{C_n - C_{p,m}}{C_n - C_{V,m}}$ 为多方指数，

取值范围： $0 \sim \infty$

显然，

等压过程： $dp = 0$ $n = 0$

等体过程： $dV = 0$ $n \rightarrow \infty$

等温过程： $dT = 0$ $n = 1$

绝热过程： $Q = 0$ $n = \gamma$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

由热力学第一定律：

$$Q = \Delta E + W$$

$$= \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T + \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n}$$

$$= \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T + \frac{1}{1-n} \frac{m}{M} R \Delta T$$

$$= \frac{m}{M} \left(C_{V,m} + \frac{R}{1-n} \right) \Delta T$$

多方过程的摩尔热容为 C_n

多方过程吸热：

$$Q_n = \frac{m}{M} C_{n,m} \Delta T$$



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

由热力学第一定律:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E + W \\ &= \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T + \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} \\ &= \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T + \frac{1}{1-n} \frac{m}{M} R \Delta T \\ &= \frac{m}{M} \left(C_{V,m} + \frac{R}{1-n} \right) \Delta T \end{aligned}$$

多方过程的摩尔热容为 C_n

多方过程吸热:

$$Q_n = \frac{m}{M} C_{n,m} \Delta T$$

比较可得: $C_{n,m} = C_{V,m} + \frac{R}{1-n}$

由 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$ 和

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

得多方过程的摩尔热容:

$$C_{n,m} = \frac{\gamma - n}{1 - n} C_{V,m}$$



例9-3: 有 $8 \times 10^{-3} \text{kg}$ 氧气, 体积为 $0.41 \times 10^{-3} \text{m}^3$, 温度为 27°C 。如氧气作绝热膨胀, 膨胀后的体积为 $4.1 \times 10^{-3} \text{m}^3$, 问气体作多少功? 如作等温膨胀, 膨胀后的体积也为 $4.1 \times 10^{-3} \text{m}^3$, 问气体作多少功?

解: 已知 $m=8 \times 10^{-3} \text{kg}$ $i=5$
 $M=32 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$ $V_1=0.41 \times 10^{-3} \text{m}^3$
 $T_1=273+27=300 \text{ (K)}$

$$V_2=4.1 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

1) 绝热膨胀

由绝热方程 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \times \left(\frac{1}{10} \right)^{1.4-1} \text{ K} = 119 \text{ K}$$

$$W_Q = \frac{m}{M} C_{v,m} (T_1 - T_2) = 941 \text{ J}$$

2) 等温膨胀

$$W_T = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1435 \text{ J}$$



热力学基本计算公式

过程	特征	过程方程	热量 Q	对外做功 A	内能增量
等体	$dV=0$	$\frac{p}{T} = C$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等压	$dp=0$	$\frac{V}{T} = C$	$\frac{m}{M} C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$p(V_2 - V_1)$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等温	$dT=0$	$pV = C$	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
绝热	$dQ=0$	$pV^\gamma = C$	0	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$
多方		$pV^n = C$	$\frac{m}{M} C_{n,m}(T_2 - T_1)$	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$



热力学过程中吸放热的判断

过程	特征	ΔV	ΔT	A	ΔE	Q
等体升压	$dV=0$	0	+	0	+	+
等压膨胀	$dp=0$	+	+	+	+	+
等温膨胀	$dT=0$	+	0	+	0	+
绝热膨胀	$dQ=0$	+	-	+	-	0



§ 9-4 循环过程和卡诺循环

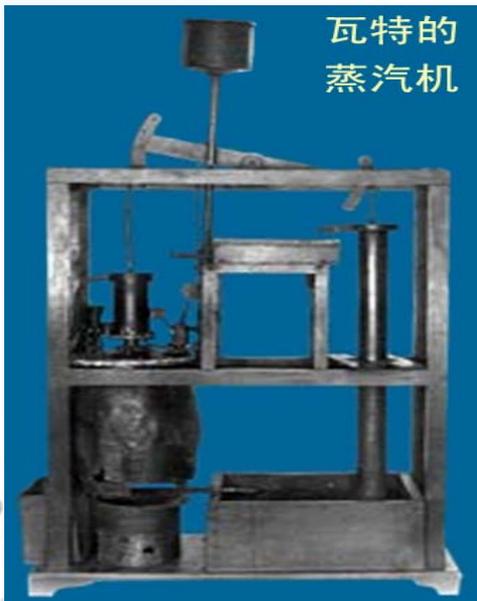
目的：制造能连续不断进行热功转换的机器——热机、制冷机

一、循环过程

系统经历一系列的变化过程又回到初始状态的过程。

1、循环特征：经历一个循环过程后，内能不变。

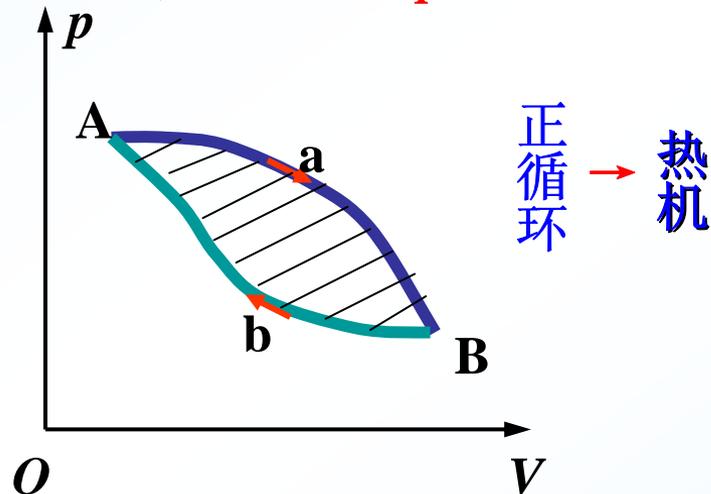
$$\Delta E = 0$$



瓦特的蒸汽机



电冰箱

2、一个循环过程的 p - V 图：

显然，AaB为膨胀过程： $W_a > 0$ ，
BbA为压缩过程： $W_b < 0$ ，
一个循环过程中，系统所作的净功：

$$W_{\text{净}} = W_a + W_b = W_a - |W_b|$$

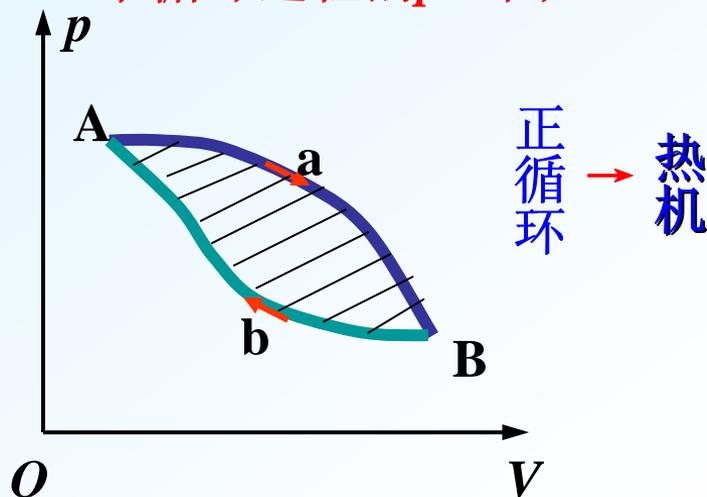
= p - V 图上循环曲线所包围的面积

逆循环：在 p - V 图上循环过程按逆时针进行。——制冷机

3、一个循环过程中的吸热和放热

设： $Q_1 = \sum Q_{\text{吸}}$

2、一个循环过程的 p - V 图:



显然, AaB 为膨胀过程: $W_a > 0$,
 BbA 为压缩过程: $W_b < 0$,
 一个循环过程中, 系统所作的**净功**:

$$W_{\text{净}} = W_a + W_b = W_a - |W_b|$$

= p - V 图上循环曲线所包围的面积

逆循环: 在 p - V 图上循环过程按逆时针进行。——**制冷机**

3、一个循环过程中的净吸热

设: $Q_1 = \sum Q_{\text{吸}}$ 系统吸热之和

$Q_2 = |\sum Q_{\text{放}}|$ 系统放热之和

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2$$

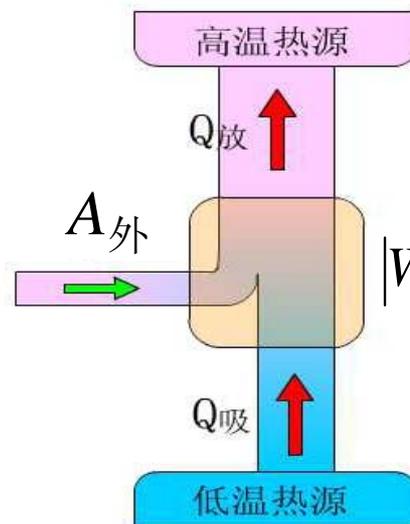
根据热力学第一定律

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 = W_{\text{净}}$$

4、热机效率

$$\eta = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

5、制冷系数



制冷过程:

外界做功 W ,
 系统吸热 Q_1 ,
 系统放热 Q_2 。

$$|W| = |\sum Q_{\text{放}}| - \sum Q_{\text{吸}}$$

$$= Q_2 - Q_1$$

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{|W|} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$$

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2$$

根据热力学第一定律

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 = W_{\text{净}}$$

4、热机效率

$$\eta = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

5、制冷系数

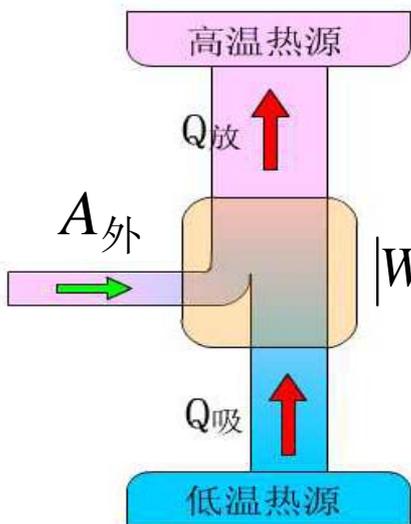
制冷过程:

外界做功 W ,
系统吸热 Q_1 ,
系统放热 Q_2 。

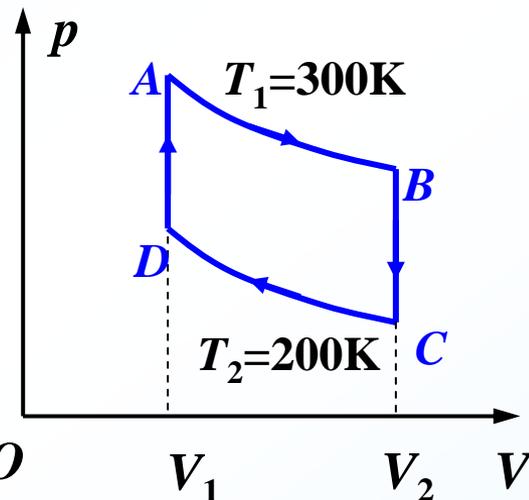
$$|W| = \left| \sum Q_{\text{放}} \right| - \sum Q_{\text{吸}}$$

$$= Q_2 - Q_1$$

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{|W|} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$$



例9-4: $3.2 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 氧气作 $ABCD$ 循环过程。 $A \rightarrow B$ 和 $C \rightarrow D$ 都为等温过程，设 $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 200 \text{ K}$, $V_2 = 2V_1$ 。求循环效率。



解: (分析各分过程的吸热或放热)

AB、DA 吸热, BC、CD 放热。

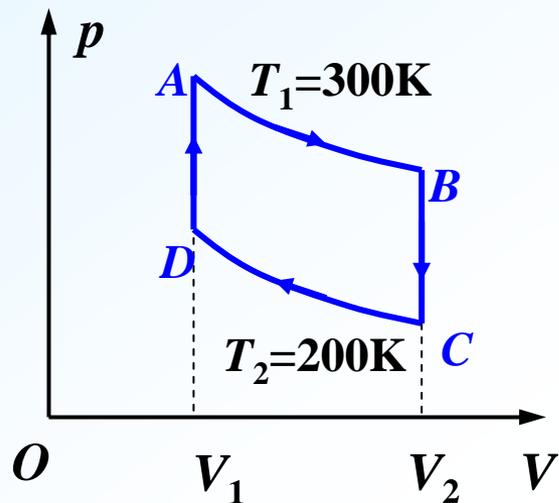
AB 等温过程:

$$Q_{AB} = W_{AB} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

DA 等体过程:

$$Q_{DA} = \Delta E_{DA} = \frac{m}{M} \frac{5}{2} R(T_1 - T_2)$$

例9-4: $3.2 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 氧气作 ABCD 循环过程。A → B 和 C → D 都为等温过程，设 $T_1 = 300 \text{ K}$ ， $T_2 = 200 \text{ K}$ ， $V_2 = 2V_1$ 。求循环效率。



解：（分析各分过程的吸热或放热）

AB、DA 吸热，BC、CD 放热。

AB 等温过程：

$$Q_{AB} = W_{AB} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

DA 等体过程：

$$Q_{DA} = \Delta E_{DA} = \frac{m}{M} \frac{5}{2} R(T_1 - T_2)$$

BC 等体过程：

$$Q_{BC} = \Delta E_{BC} = \frac{m}{M} \frac{5}{2} R(T_2 - T_1)$$

CD 等温过程：

$$Q_{CD} = W_{CD} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 = \frac{m}{M} R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{5}{2} (T_1 - T_2)}$$

$$= \frac{(300 - 200) \ln 2}{300 \ln 2 + 2.5(300 - 200)} = 0.15$$

$$= 15\%$$

二、卡诺循环

目的：

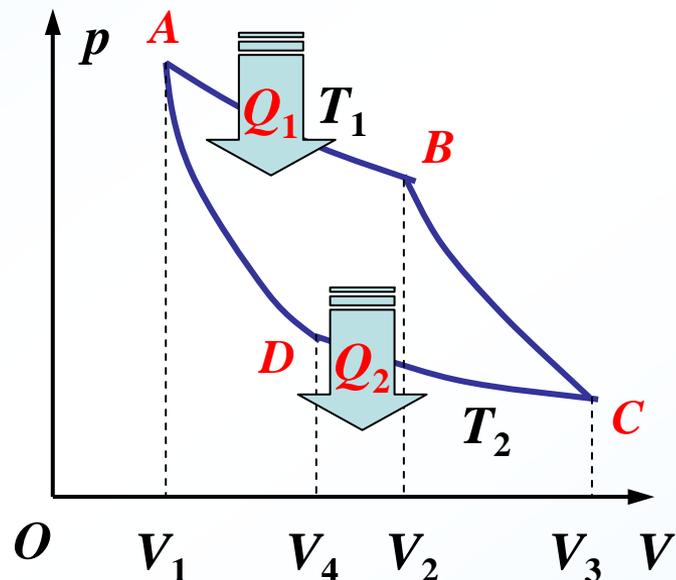
从理论上探索提高热机效率的方法。

1824年，法国青年科学家卡诺（1796-1832）提出一种理想热机，工作物质只与两个恒定热源（一个高温热源，一个低温热源）交换热量。整个循环过程是由两个绝热过程和两个等温过程构成，这样的循环过程称为

——卡诺循环。

1、理想气体准静态卡诺循环

——两个等温过程和两个绝热过程组成



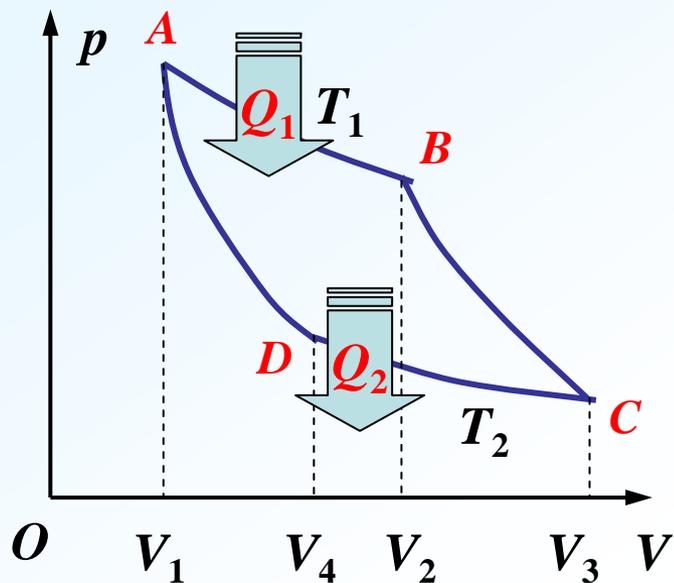
BC 和 *DA* 过程：绝热 $Q = 0$

AB 和 *CD*过程：等温 吸热和放热

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

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



BC 和 *DA* 过程：绝热 $Q = 0$
AB 和 *CD* 过程：等温 吸热和放热

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

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

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

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

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

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

卡诺循环效率：

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

- 结论：
- 1) 卡诺循环的效率仅仅由两热源的溫度决定。
 - 2) 两热源的溫度差越大，卡诺循环的效率越大。

2、卡诺制冷系数：



卡诺循环效率:

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

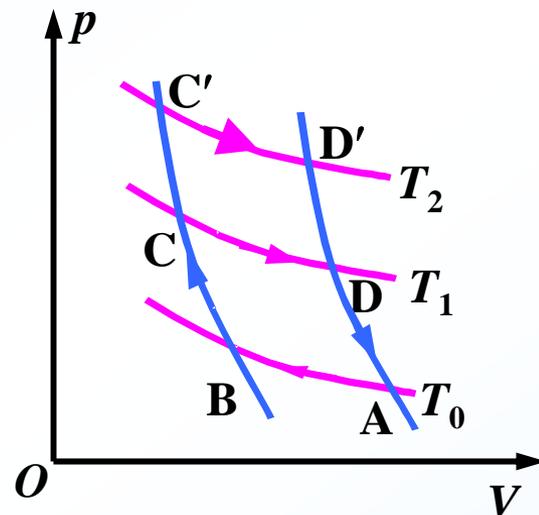
- 结论:
- 1) 卡诺循环的效率仅仅由两热源的溫度决定。
 - 2) 两热源的溫度差越大, 卡诺循环的效率越大。

2、卡诺制冷系数:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_{低}}{T_{高} - T_{低}}$$

例9-5: 一卡诺循环, 热源温度为 100°C , 冷却器温度为 0°C 。如维持冷却器温度不变, 提高热源温度, 使循环1的净功率增加为原来的2倍。设此循环2工作于相同的两绝热线之间, 工作物质为理想气体。试求:

- (1) 此热源的溫度增为多少?
- (2) 这时效率为多大?



解: (1) 由循环效率的定义及卡诺循环效率公式

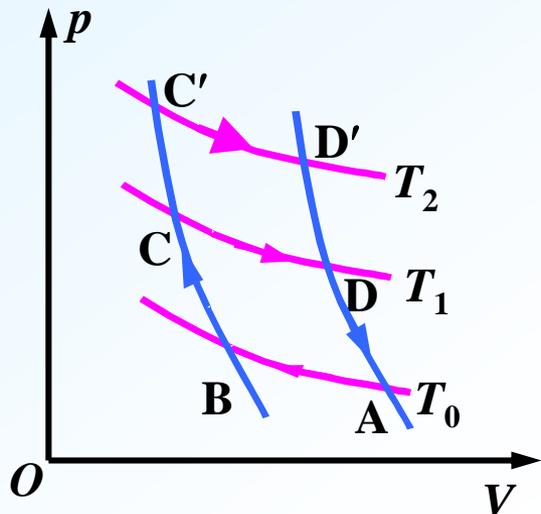
循环1

$$\eta_1 = \frac{W_1}{Q_{1吸}} = \frac{W_1}{W_1 + |Q_{1放}|} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

整理得

$$|Q_{1放}| = \frac{T_0}{T_1 - T_0} W_1$$

- (1) 此热源的温度增为多少?
 (2) 这时效率为多大?



解: (1) 由循环效率的定义及卡诺循环效率公式

循环1

$$\eta_1 = \frac{W_1}{Q_{1吸}} = \frac{W_1}{W_1 + |Q_{1放}|} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

整理得

$$|Q_{1放}| = \frac{T_0}{T_1 - T_0} W_1$$

同理:

$$\eta_2 = \frac{W_2}{Q_{2吸}} = \frac{W_2}{A_2 + |Q_{2放}|} = 1 - \frac{T_0}{T_2}$$

$$|Q_{2放}| = \frac{T_0}{T_2 - T_0} W_2$$

由题意: $|Q_{1放}| = |Q_{2放}|, W_2 = 2W_1$

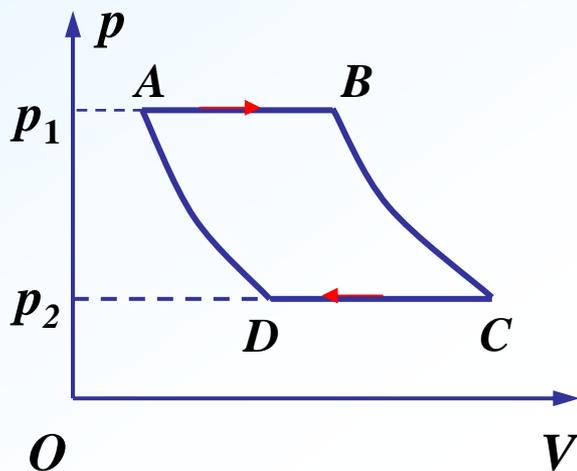
则, $\frac{T_0}{T_2 - T_0} W_2 = \frac{T_0}{T_1 - T_0} W_1$

整理得: $T_2 = 2T_1 - T_0 = 2 \times 373\text{K} - 273\text{K} = 473\text{K}$

(2) $\eta_2 = 1 - \frac{T_0}{T_2} = 1 - \frac{273}{473} = 42.3\%$



例9-6: 一定量理想气体经历了某一循环过程，其中AB和CD是等压过程，BC和DA是绝热过程。已知B点和C点的状态温度分别为 T_B 和 T_C ，求此循环效率。



解: (分析: AB吸热, CD放热)

$$Q_1 = \frac{m}{M} C_{p,m} (T_B - T_A)$$

$$Q_2 = \frac{m}{M} C_{p,m} (T_C - T_D)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$

\because AB、CD等压, 故

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \quad \frac{V_D}{T_D} = \frac{V_C}{T_C}$$

又 \because BC、DA绝热, 故

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

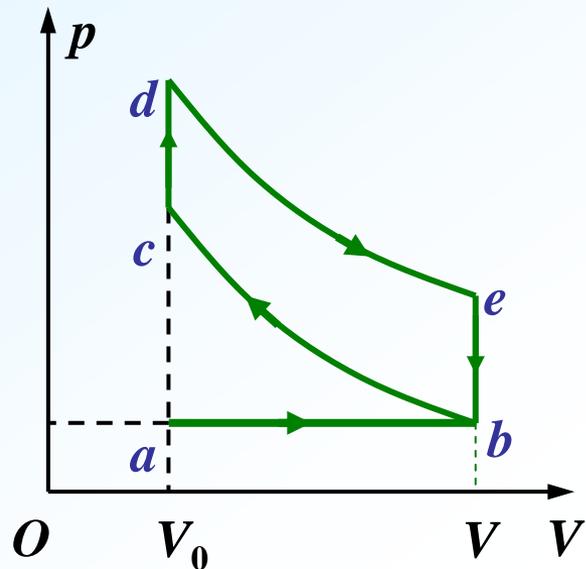
$$\therefore T_D = \frac{T_A}{T_B} T_C$$

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

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

则

例9-7: 计算奥托机的循环效率。 $c \rightarrow d$, $e \rightarrow b$ 为等容过程; $b \rightarrow c$, $d \rightarrow e$ 为绝热过程。



解: cd 为等体吸热

$$Q_1 = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_d - T_c)$$

eb 为等体放热

$$Q_2 = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_e - T_b)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$$

根据绝热过程方程得:

$$T_e V^{\gamma-1} = T_d V_0^{\gamma-1}$$

$$T_b V^{\gamma-1} = T_c V_0^{\gamma-1}$$

$$(T_e - T_b) V^{\gamma-1} = (T_d - T_c) V_0^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_e - T_b}{T_d - T_c} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V/V_0)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

$$r = \frac{V}{V_0} \quad \text{—— 气缸的压缩比}$$



§ 9.7 热力学第二定律和不可逆过程

卡诺定理

一、自然过程的方向性

设在某一过程 P 中，系统从状态 A 变化到状态 B 。如果能使系统进行逆向变化，从状态 B 回复到初状态 A ，而且在回复到初态 A 时，周围的一切也都各自恢复原状，过程 P 就称为可逆过程。

可逆过程是一个理想过程，在 p - V 图上能够表示出来的过程，可以用可逆过程的概念讨论。

如果系统不能回复到原状态 A ，或者虽能回复到初态 A ，但周围一切不能恢复原状，那么过程 P 称为不可逆过程。

一个系统在没有外界的作用下，自发进行的过程叫自发过程，自然界的一切自发过程都是不可逆过程。

可逆机：

能产生可逆循环过程的机器。

不可逆机：

不能产生可逆循环过程的机器。

二、热力学第二定律的两种表述

开尔文表述：

不可能从单一热源吸取热量使之完全变为有用的功而不产生其他影响。

第二类永动机不可能制成。

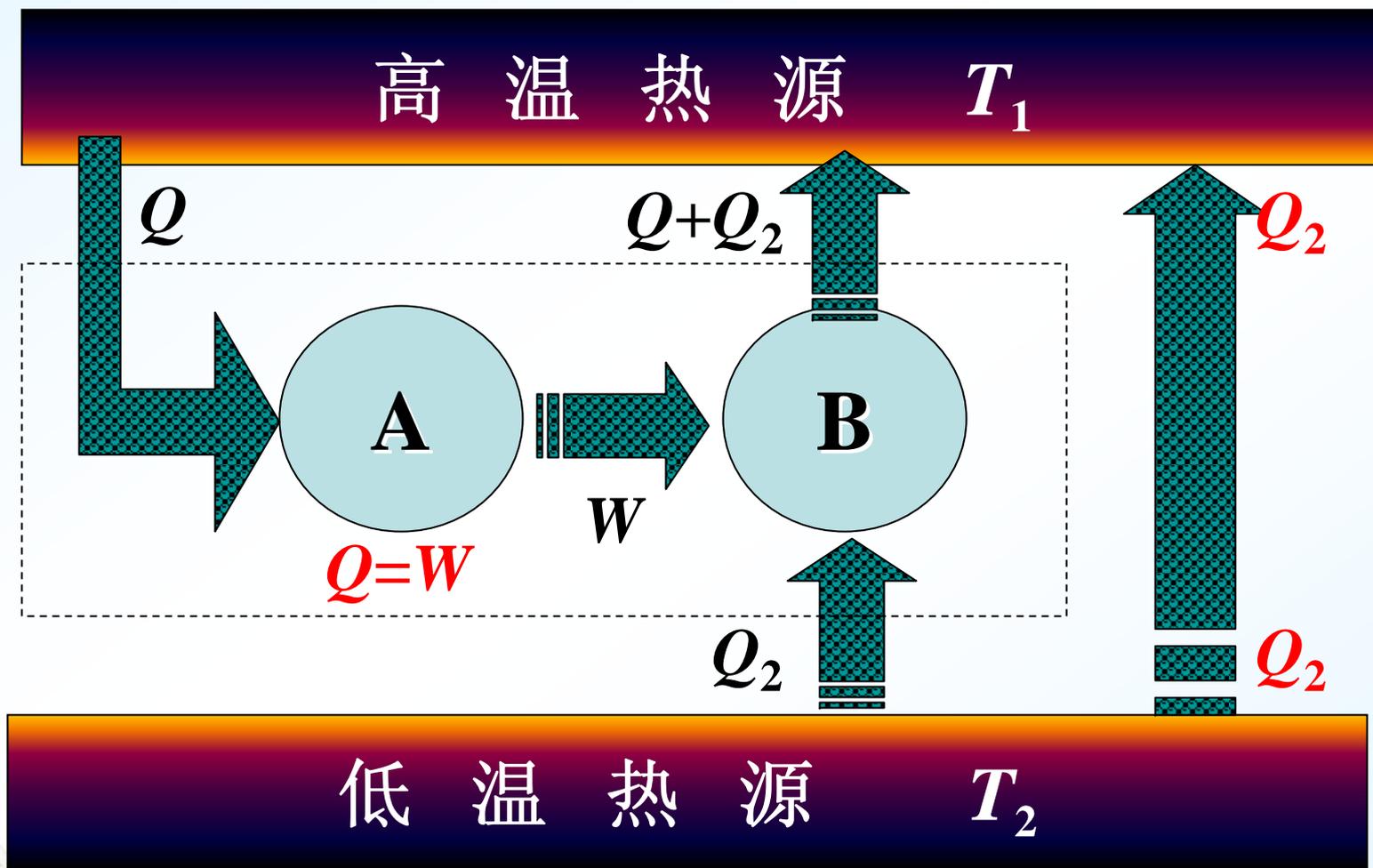
克劳修斯表述：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

热量不可能自动地从低温物体传到高温物体去。

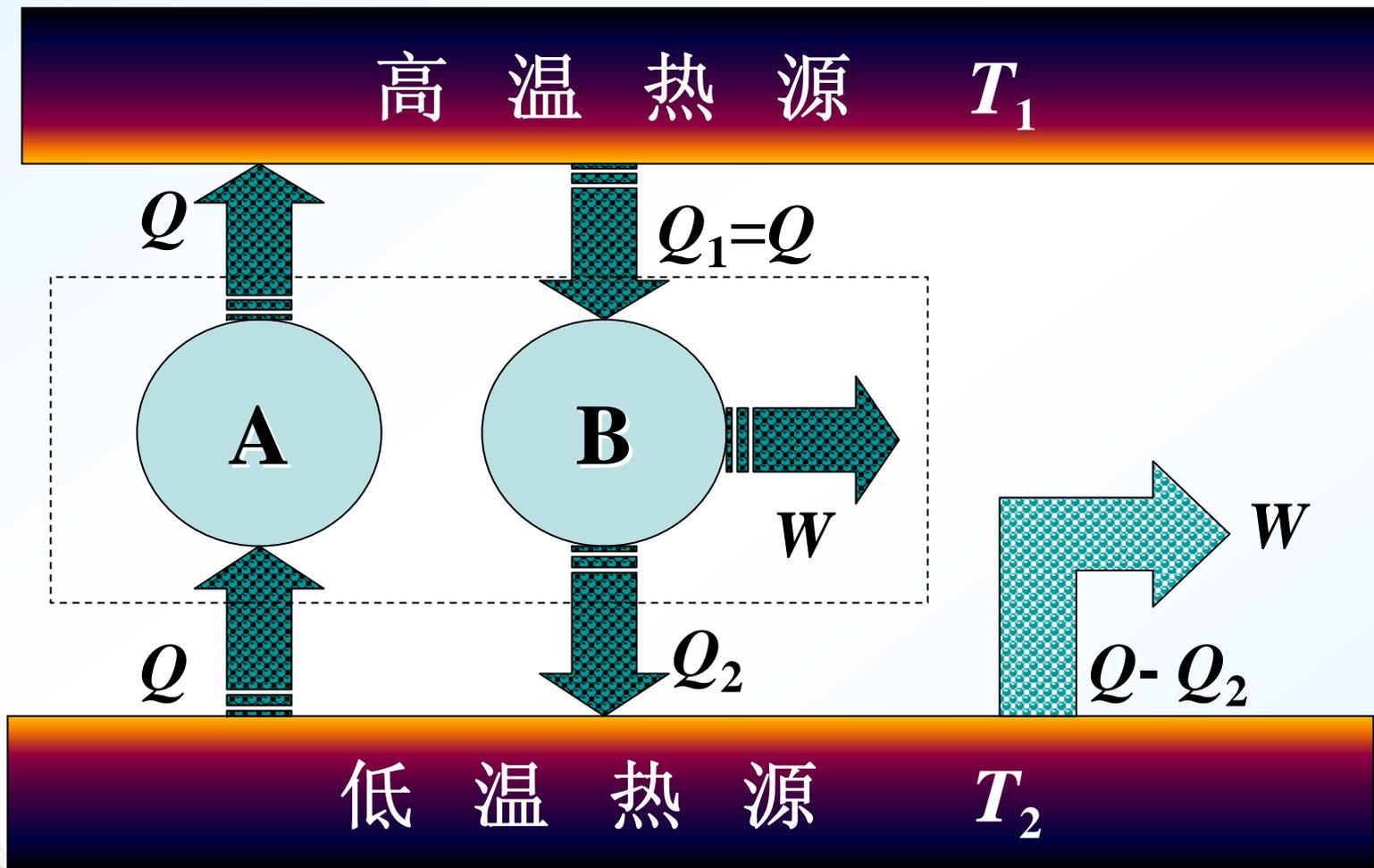
可以证明，热力学第二定律得两种表述是等价的。

证明热力学第二定律两种表述的等效性:



如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立。

如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不成立。



热力学第二定律的实质在于指出，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆过程。

只有无摩擦力等耗散力做功的准静态过程才是可逆过程。

三、卡诺定理

1. 在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切可逆机，不论用什么工作物质，效率相等。

$$\eta_{\text{可逆机}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2. 在相同的高温热源与相同的低温热源之间工作的一切不可逆机的效率不可能高于可逆机的效率。

$$\eta_{\text{不可逆机}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

提高热机效率的途径：

- 尽量提高两热源的温差；
- 尽量减少不可逆因素。

