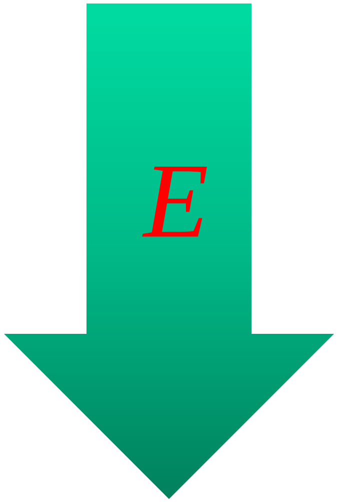
第10次课

2015

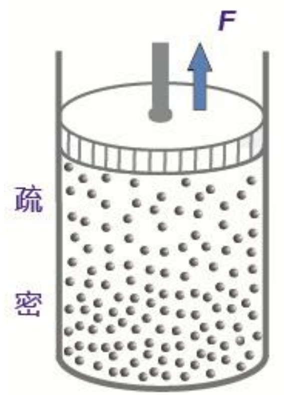
第4章 热力学第一定律

4.1 热力学过程
4.2 功与热
4.3 热力学第一定律
4.4 热力学第一定律应用于pV系统
4.5 理想气体的热力学过程
4.6 焦耳-汤姆逊效应
4.7 循环过程与热机



4.1 热力学过程

4.1.1 一般的热力学过程



一切实际过程都是由非平衡态构成的

4.1.2. 准静态过程

弛豫时间 τ ：系统趋于与外界条件对应的平衡态的特征时间

若外界条件变化的特征时间： Δt

准静态过程　　热力学过程进行得足够缓慢

$$\frac{\tau}{\Delta t} \to 0$$

准静态过程是一个理想过程，系列的平衡态构成

实际中

(b)

设气缸的长度为L（10^{-1}m数量级）

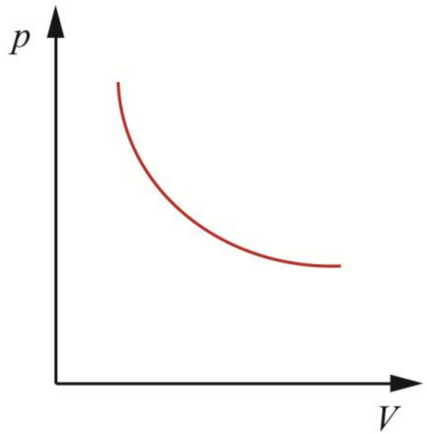
气分子运动的平均速率$\bar{v}$：

$$10^{2} \sim 10^{3}\ \ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

$$L/\bar{v}\ :\ \ 10^{-4} \sim 10^{-3}\mathrm{s}$$

一般活塞发动机每秒往复运动十几次

往复运动时间约$10^{-2} \sim 10^{-1}$s



准静态过程不但实际中可行，

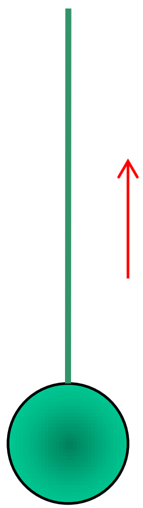
在理论上特别重要。

4.2 功与热

4.2.1 功相互作用

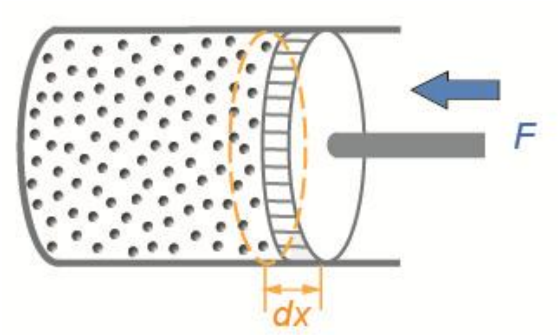
穿越
边界
能量
转移

功相互作用与分子定向运动有关



热相互作用与分子无规则热运动有关

4.2.2准静态过程的功



$$dW = Fdx = p_e A dx$$

准静态过程

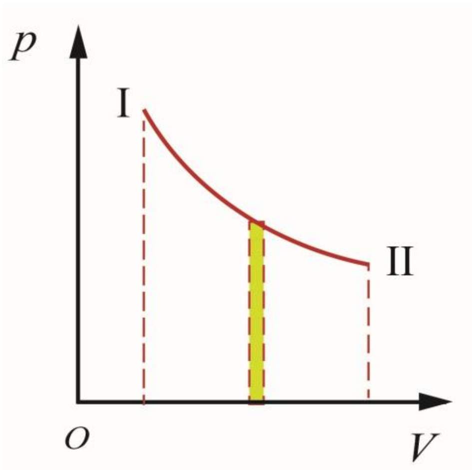
$$p_e = p$$

$$dW = p_e A dx = pAdx$$

$$dV = -Adx \qquad dW = -pdV$$

气体被压缩，外界对系统作正功 $dW > 0$

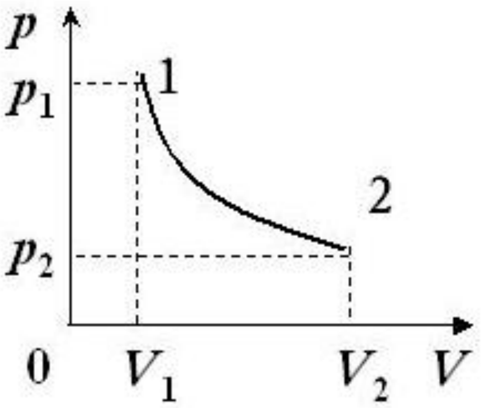
气体膨胀时，表示外界对系统作负功 $dW < 0$



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

功的大小与过程的性质有关，是过程量，不是系统状态的特征。因此，不能说“系统的功是多少”

等温过程 $dT=0$



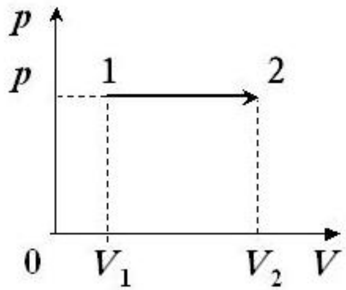
$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$=-\nu RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=-\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

等压过程

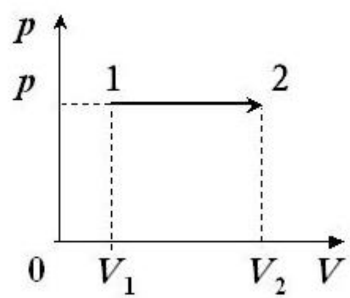
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

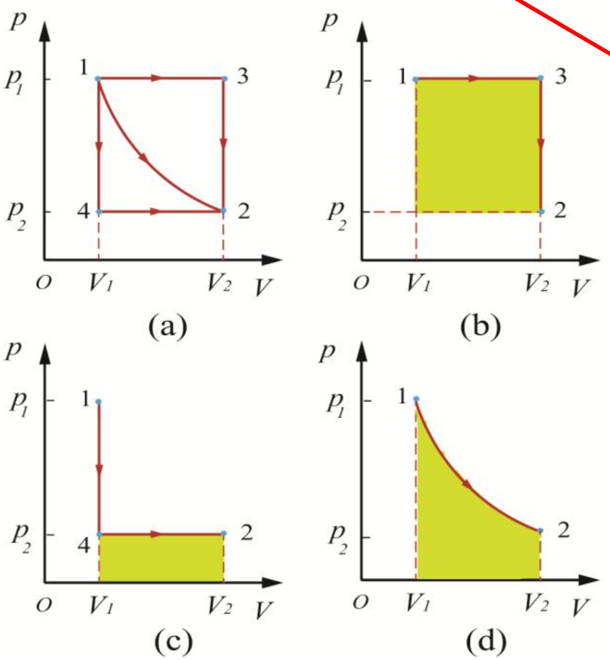
$$= P\int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$



等容过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

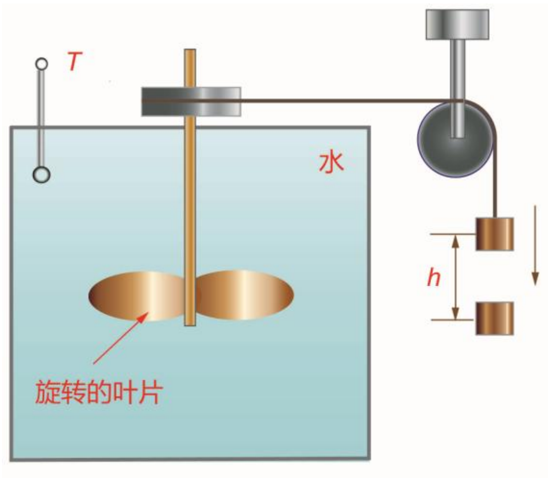




$$W_T \neq W_P + W_V$$

功与路径有关

4.2.3 热功相当



焦耳实验

1878年，年已花甲的焦耳对热功当量做了最后一次测定，得到的结果是423.9千克米/千卡,即1千卡的热量与423.9千克米的功相当。这个数值与现在的公认值只小0.7%，相差不到百分之一

$$1cal = 4.18\ J$$

4.3 热力学第一定律

荷兰物理学家惠更斯认识到碰撞前后

质量和速度平方乘积的不变

德国哲学家莱布尼兹于1686年提出。“活力”：

物体的质量与速度平方之积

18世纪，力学中实际上已经得到并开始运用机械能守恒定律。

化学方面，人们发现化学能通过物质燃烧转变为热能。

热学方面，蒸汽机的进一步发展，迫切需要研究热和功的关系。

电和磁学方面，19世纪二、三十年代电磁学的基本规律陆续被发现等等。

17~18世纪很多人搞永动机，结果都以失败而告终。但当时人们并没有从不可能造成永动机的结论中直接得出能量守恒定律。

19世纪40年代

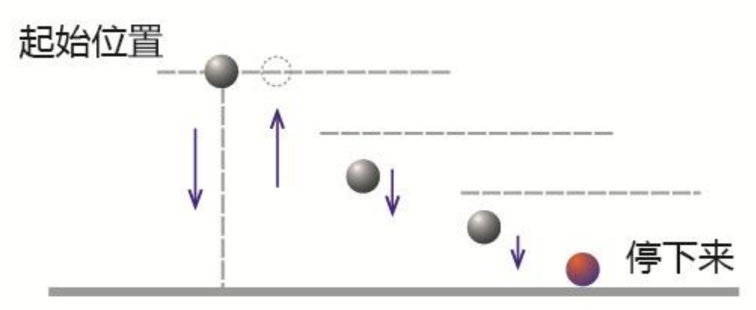
迈耶(Mayer)德国医生，英国物理学家焦耳，德国生理学家、物理学家亥姆霍兹

能量守恒定律：自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同的形式，它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，转化和传递中能量的数量不变。

系统的总能由内能、宏观动能和宏观位能组成。

微观上看，物体的内能是指组成物体的一切粒子的动能和相互作用势能的总和

4.3.2 内能



$$E_{机械能} = mgh + \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_{机械能} \to 0$$

焦耳迈出关键一步　$E = E_{机械能} + U$

孤立系统中，系统的总能量守恒

$$\Delta E = \Delta（E_{机械能} + U）=0$$

$$\Delta E = \Delta U$$

一个人仿照焦耳，拼命地划水搅动几分钟，试图把水变热。如果盆中有100千克的水，他的手划动的总距离是140m，所施的力平均是30N，问这盆水的温度升高多少度？

$$W = F \cdot d = 140 \times 30\text{J} = 4200\text{J}$$

$$Q = \frac{4200}{4.18}\text{cal} = 10^3\text{cal}$$

$$\Delta t = 0.01^o C$$

例　将压强为p_o＝1.0atm的空气等温地压缩进肥皂泡内，最后吹成半径为了 r ＝2.5cm的肥皂泡。设肥皂泡的胀大过程是等温的，求吹成这肥皂泡所需作的总功。设肥皂水的表面张力系数 α =4.5×10^{-2}N／m

解：设p表示泡内空气的压强， p_0表示泡外的大气压强，则

$$p = p_0 + \frac{4\alpha}{r}$$

用于增大肥皂泡内外表面所需做的功为

$$A_1 = \alpha \cdot 8\pi r^2$$

由于肥皂泡等温进行,是把压强为大气压强p_0到的空气等温压缩到肥皂泡内，压强变为p时外力作功为A_2

$$dA_2 = -pdV = Vdp$$

$$A_2 = \int Vdp = \int PV\frac{dV}{P} = pV\ln\frac{p}{p_0}$$

$$= pV\ln\frac{p}{p_0} = p_0(1+\frac{4\alpha}{rp_0})\frac{4}{3}\pi r^3\ln(1+\frac{4\alpha}{rp_0})$$

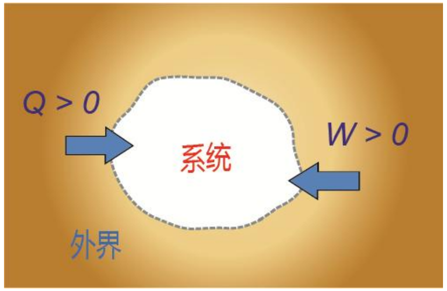
由于 $\frac{4\alpha}{rp_0} \ll 1$

$$\ln(1+\frac{4\alpha}{rp_0}) \approx \frac{4\alpha}{rp_0}$$

$$A_2 = \frac{2}{3}\cdot 8\pi r\alpha$$

则总功为 $$A = A_1 + A_2 = (1+\frac{2}{3})\cdot 8\pi r^2\alpha = 1.2\times 10^{-3}\,J$$

4.3.3热力学第一定律的数学表述



热量Q流入系统 $\Delta U = Q$

外界对系统作功W $\Delta U = W$

二者同时进行

$$\Delta U = Q + W$$

外界对系统做功W＜0，系统对外界做功W＞0；

外界从系统吸热Q<0，系统从外界吸热Q<0。

热力学第一定律中，内能是核心概念, 是态函数

$$U',U'',\cdots \qquad U=U'+U''+\cdots$$

1 无限小的元过程

$$dU=dQ+dW$$

2 循环过程 $\oint dU=\oint dQ+\oint dW$

第一类永动机是不可能造成的

4.4 热力学第一定律对*pV*系统的应用

4.4.1 定容热容和内能

$$dW = -pdV$$

$$dQ = dU + pdV$$

等容过程：

$$(dU)_V = (dQ)_V$$

定容热容量与系统内能关系

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

等压条件

$$(dQ)_p = (dU + pdV)_P = [d(U + pV)]_p$$

$$H = U + pV$$

$$(dQ)_p = (dH)_p \qquad C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

H物理量称为焓.由于U 、pV都是由系统状态所决定的量，所以它们的和构成的物理量焓也是态函数。

定压条件下从外界吸收的热量为

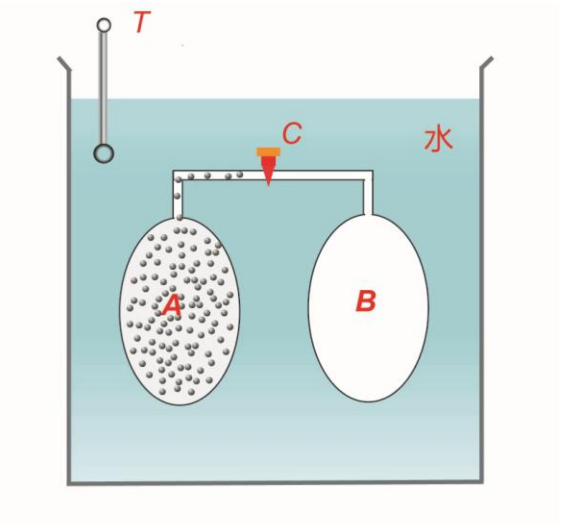
$$Q_P=\int_{T_i}^{T_f}C_p dT=\int_{T_i}^{T_f}\left(dH\right)_p=H_{\left(T_f\right)_p}-H_{\left(T_i\right)_p}=\left(\Delta H\right)_p$$

化学反应热

焓在热化学和热学工程中很有实用价值

4.5理想气体的热力学过程

4.5.1焦耳定律



焦耳气体自由膨胀实验（1845年）：

气体在连通容器内绝热自由膨胀过程中，既没有被外界做功，也没有与外界热交换

$$\Delta U = 0$$

设气体内能U是T、V的函数，则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

气体在焦耳的绝热自由膨胀实验过程中温度不变，即

$$dU = 0 \qquad dT = 0$$

$$\therefore \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

内能U与V无关

同样，设内能U为压强P、温度T的函数，则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\therefore \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

内能U与P无关

气体内能只是温度T的函数，即

$$U = U(T)$$ 焦耳定律

实际上，焦耳实验及其得出焦耳定律对理想气体来说，作为理想气体的定义条件是严格成立的。但对于实际气体，它的成立不仅道理上无法接受，而且实验本身也是存在问题的。

理想气体的焓 $$H = H(T)$$

理想气体的焓H=U+pV也只是温度T的函数

4.5.2 理想气体的内能和焓

$$C_V = \frac{dU}{dT} \qquad dU = C_V dT$$

$$U = \int_{T_o}^{T} C_V dT + U_0 \qquad U = \nu \int_{T_o}^{T} C_{V,m} dT + U_0$$

$$H = U + pV = U(T) + \nu RT = H(T)$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \qquad H = \int C_p dT + H_0$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{d}{dT}\left(U + \nu RT\right) = \frac{dU}{dT} + \nu R$$

$$C_p = C_V + \nu R$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

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

第11次课

2014.05.9

上次课：能量守恒定律

4.5.3 理想气体的准静态过程

1 等容过程

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} pdV=0$$

$$Q=\Delta U=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

2 等压过程

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} pdV=-p(V_2-V_1)$$

$$Q_p=\nu C_{p,m}(T_2-T_1)$$

$$\Delta U=Q+A=\nu C_p(T_2-T_1)-p(V_2-V_1)=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

3 等温过程

$$T = \text{const},\ \ \mathrm{d}T = 0 \qquad \mathrm{dU} = 0$$

$$W = -Q = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4 绝热过程

系统与外界没有热交换的过程 $\mathrm{dQ} = 0$

$$pV = \nu RT \qquad p\mathrm{d}V + V\mathrm{dp} = \nu R\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{dU}=\mathrm{dW} \qquad \nu C_{V,m}\mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V$$

消去dT

$$\frac{(C_{V,m}+R)}{C_{V,m}}\frac{\mathrm{d}V}{V}+\frac{\mathrm{d}p}{p}=0$$

绝热指数:

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

$$\therefore \qquad \frac{\mathrm{dp}}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0$$

$$pV^{\gamma}=\mathrm{const.}$$

$$TV^{\gamma-1}=\mathrm{const.}$$ 绝热方程，泊松方程

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=\mathrm{const.}$$

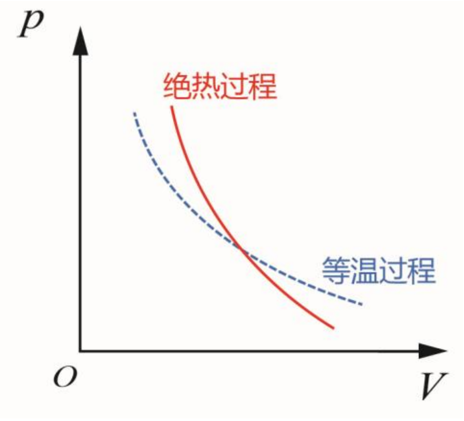
$$Q = 0$$

$$W = \Delta U$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p_1 V_1^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma}\mathrm{d}V = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}$$

绝热线与等温线的比较

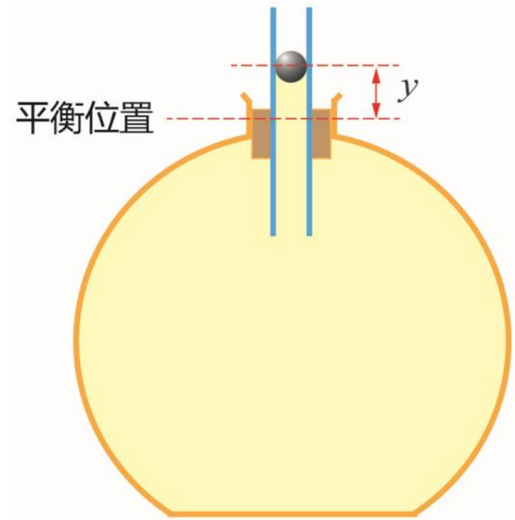
$$(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V})_T = -\frac{p}{V} \qquad (\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V})_Q = -\gamma\frac{p}{V}$$



$\gamma > 1$，绝热线比等温线陡

γ 值的测量

1929年洛夏德利用力学简谐振动的原理设计了一种测量方法



$$pA = p_0 A + mg$$

$$p = p_0 + \frac{mg}{A}$$

使小球向上偏离平衡位置一小位移y时，则受合力

$$f = Adp$$

小球发生小位移y的过程很快，则瓶内气体dv、dp的变化过程可视为绝热过程，因而由泊松方程可得:

$$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=0 \qquad dp=-\gamma p\frac{dV}{V}$$

将此式代入 $f=Adp$，则

$$f=-\gamma pA\frac{dV}{V}=-\gamma A^2\frac{p}{V}y$$

在f准弹性力的作用下，小球作谐振动，其周期为

$$T=2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma pA^2}} \quad \Longrightarrow \quad \gamma=\frac{4\pi^2 mV}{A^2pT^2}$$

5 多方过程

1摩尔理想气体

$$dU = C_{V,m} dT$$

$$dQ = C_m dT$$

$$(C_m - C_{V,m}) dT = p dV$$

$$dW = -p dV$$

$$dQ = dU + p dV$$

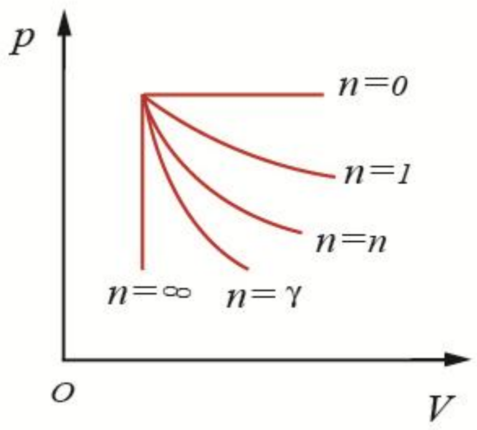
考虑到 $p dV + V dp = R dT$

$$\left(\frac{C_m - C_{v,m}}{R}\right)(p dV + V dp) = p dV$$

整理得 $$(C_m - C_{p,m})\frac{dV}{V} + (C_m - C_{V,m})\frac{dp}{p} = 0$$

若 $n = \dfrac{C_m - C_{p,m}}{C_m - C_{V,m}}$ 为常数，则两边积分得

$$pV^n = const$$



例题1　两个绝热容器，体积分别是V_1和V_2，用一带有活塞的管子连起来．打开活塞前，第一个容器盛有氮气，质量为 $\nu_1 mol$，温度为T_1；第二个容器盛有氩气，质量为 $\nu_2 mol$，温度为T_2，试求打开活塞后混合气体的温度和压强？

解：设打开活塞气体扩散最后达到平衡时，氮气和氩气的压强分别变为 p_1', p_2'，温度均为T，则混合气体的压强为

$$p = p_1' + p_2'$$

因两种气体组成的系统与外界无能量交换，故内能不变

$$\Delta\left(U_1 + U_2\right) = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

对理想气体，其内能有

$$\Delta U_1 = \nu_1 C_{vm1}\left(T - T_1\right)$$

$$\Delta U_2 = \nu_2 C_{vm2}\left(T - T_2\right)$$

因内能不变，则有

$$\nu_1 C_{vm1}(T-T_1)+\nu_2 C_{vm2}(T-T_2)=0$$

故 $$T=\frac{\nu_1 C_{vm_1} T_1+\nu_2 C_{vm_2} T_2}{\nu_1 C_{vm_1}+\nu_2 C_{vm_2}}$$

混合后气体仍为理想气体，故状态方程为

$$p_1'(V_1+V_2)=\nu_1 RT \qquad p_2'(V_1+V_2)=\nu_2 RT$$

由此得 $$p_1'=\frac{1}{V_1+V_2}\nu_1 RT \qquad p_2'=\frac{1}{V_1+V_2}\nu_2 RT$$

混合气体的压强则为 $$p=\frac{1}{V_1+V_2}(\nu_1+\nu_2)RT$$

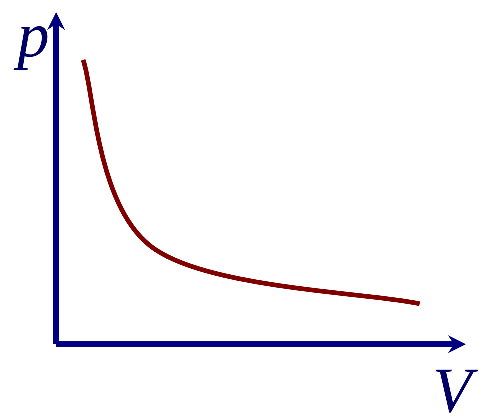
例题2　某理想气体状态参量遵从下列关系式$pV^2=$ 恒量

求：　1）该气体膨胀时，其温度怎样变化？

　　　2）在此过程中该气体的摩尔热容量为多少？

解：1) 求温度变化规律

$$p=\frac{M}{\mu}\frac{RT}{V} \qquad pV^2=\text{const.}$$



$$TV=\text{const.}$$

上式两边微分得　$T\mathrm{d}V+V\mathrm{d}T=0$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}=-\frac{T}{V}<0 \qquad (1)$$

气体温度随体积膨胀而降低.

2) 求摩尔热容量

$$C_m = \frac{dQ}{\nu \mathrm{d}T}$$

$$dQ = dU - dW = dU + pdV$$

$$C_m = \frac{\mathrm{dU} + p\mathrm{d}V}{\nu \mathrm{d}T}$$

得

$$C_m = \frac{\mathrm{dU} + p\mathrm{d}V}{\nu \mathrm{d}T} = C_{V,m} - R$$

气体摩尔热容量小于定容摩尔热容量C_V

例题3 分别通过下列准静态过程把标准状态下0.014kg氮气（刚性）压缩到原体积的一半. 1）等温过程；2）绝热过程，3）等压过程. 求：在这些过程中，气体内能的改变，传递的热量和外界对气体所做的功.

解：1) 等温过程

$$W' = -W = -\frac{M}{\mu} RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = 786(\mathrm{J})$$

$$\Delta U = 0 \qquad Q = -W' = -786(\mathrm{J})$$

2) 绝热过程

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.40$$

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1 = 2^{1.4-1} \times 273 = 360(\mathrm{K})$$

$$W' = \Delta U = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1) = 904(\mathrm{J}) \qquad Q = 0$$

3) 等压过程

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

$$T_2=\frac{V_1}{V_2}T_1=0.5\times 273=136.5(\mathrm{K})$$

$$W'=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=p_1(V_1-V_2)=\frac{1}{2}p_1V_1$$

$$=\frac{1}{2}\frac{M}{\mu}RT_1=567(\mathrm{J})$$

$$\Delta U=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)=-1418(\mathrm{J})$$

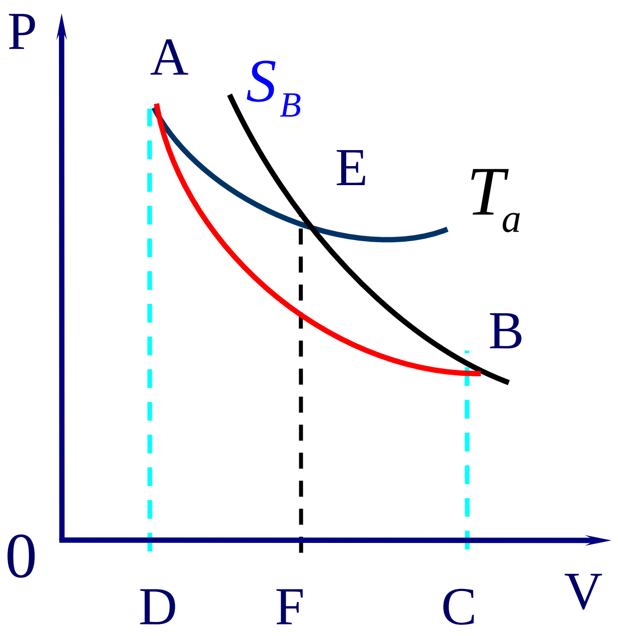
$$Q=\Delta U-W'=-1985(\mathrm{J})$$

例题4 一定质量的理想气体，经一准静态过程从状态A到状态B，如图所示，试在p-V图上用图形表示系统在该过程对外所作的功、内能的改变及吸收的热量。

解：过A和B作AD、BC垂直V轴，则曲边梯形ABCD的面积即为AB过程中系统对外所作的功，即

$$A' = \int_A^B p dV = S_{ABCDA}$$

过A作等温线T_a，过B作绝热线S_B，相交于E.并过E作EF垂直V轴



$$\because \quad U_A = U_E$$

$$\therefore \quad \Delta U_{BA} = U_B - U_A = U_B - U_E$$

由于B-E过程是绝热过程，故系统在该过程中内能的增量等于外界对系统所作的功。从图上看，相当于系统从E-B对外作功W'_{EB}的负值,即

$$W'_{EB} = \int_E^B p dV = S_{EBCFE}$$

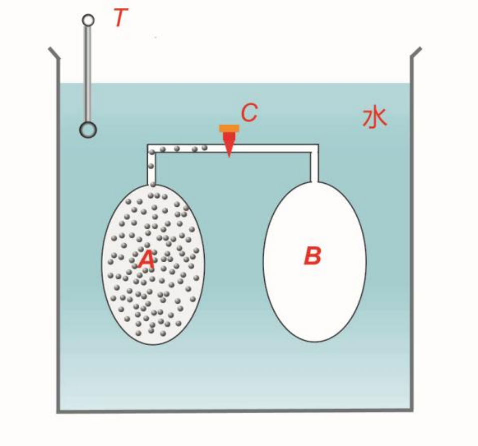
$$\therefore \quad \Delta U_{BA} = \Delta U_{BE}$$

$$= -W'_{EB} = -S_{EBCFE}$$

系统在AB过程中所吸收的热量Q为

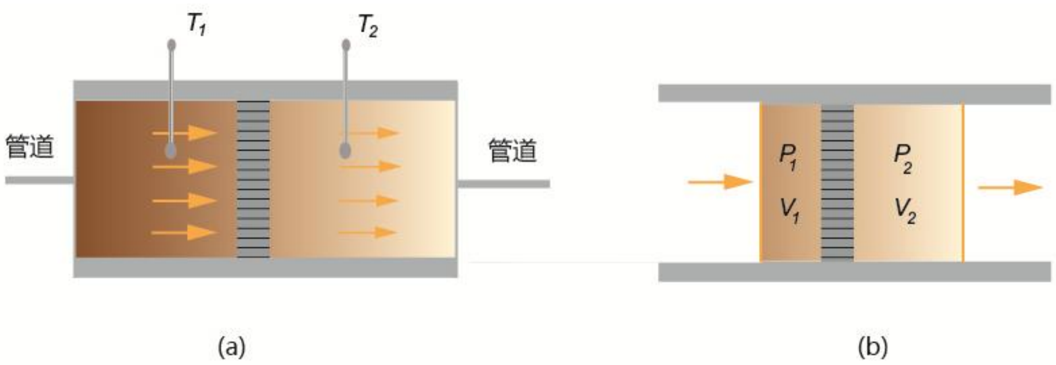
$$Q = \Delta U + W' = S_{ABCDA} - S_{EBCFE}$$

即系统在AB过程中所吸收的热量Q为，ABCDA所包围的面积与EBCFE所包围面积之差.



4 焦耳—汤姆孙效应

1852年焦耳与汤姆孙一起设计了多孔塞实验



气体在高压泵作用下被压过多孔塞，维持气体在多孔塞两边的压强恒定不变，而且保持一定的压强差，此过程称为节流过程。因为这节流过程是在对外绝热的管内进行的，所以这节流过程也是绝热的。

外界在过程中对系统作的总功W为

$$W = p_1V_1 - p_2V_2$$

由热力学第一定律

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

$$H_1 = H_2$$

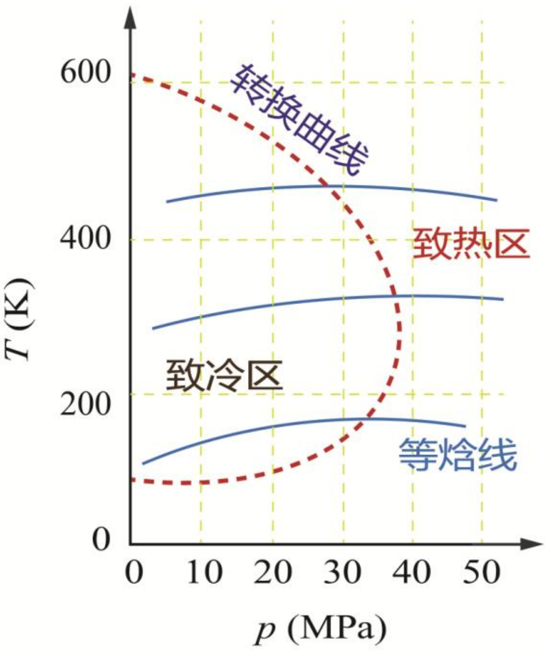
说明气体经过绝热节流过程前后焓值不变。

焦耳—汤姆孙效应：节流膨胀后气体的温度会发生变化。

焦耳—汤姆孙系数： $\alpha_i = (\frac{\partial T}{\partial p})_H$

焦—汤效应的主要特征

在T–p图上作节流实验得出的一系列等焓线。连接每一条等焓线上的最高点（反转点），形成一条反转曲线。



曲线内测 $\alpha_i > 0$ 节流降压，气体降温（致冷区）；

曲线外侧 $\alpha_i < 0$ 节流降压，气体升温（致热区）；

节流过程存在一个最大反转温度 $T_{i\max}$

设1mol气体

$$W = p_1V_1 - p_2V_2 \qquad U = E_k(T) + E_P(V)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) + [E_P(V_2) - E_P(V_1)]$$

$$\Delta U = W + Q \qquad Q = 0$$

$$W = C_V(T_2 - T_1) + [E_P(V_2) - E_P(V_1)]$$

若是理想气体

$$W = p_1V_1 - p_2V_2 = RT_1 - RT_2 = R(T_1 - T_2)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = 0 \qquad T_2 = T_1$$

不会有焦-汤效应发生

对于实际气体，焦耳定律与理想气体状态方程都是不成立的。其内能

$$U = E_k + E_p$$

实际气体，如考虑到分子间斥力存在（高气压）

$$p(V-b)=RT \qquad pV=RT+pb$$

$$W=p_1V_1-p_2V_2=R(T_1-T_2)+b(p_1-p_2)$$

$$(C_V+R)(T_2-T_1)=b(p_1-p_2)+[E_P(V_1)-E_P(V_2)]$$

$$p_1>p_2 \qquad b>0 \qquad b(P_1-P_2)>0$$

$$E_P(V_1)-E_P(V_2)>0 \qquad b(p_1-p_2)+[E_P(V_1)-E_P(V_2)]>0$$

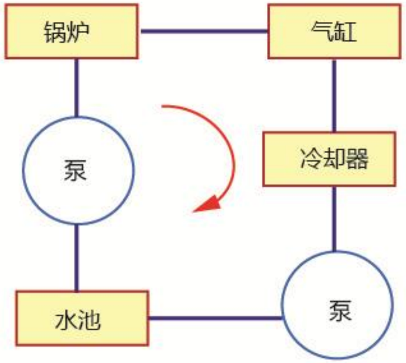
$T_2>T_1$ 通过节流膨胀后表现为负的焦耳-汤姆逊效应

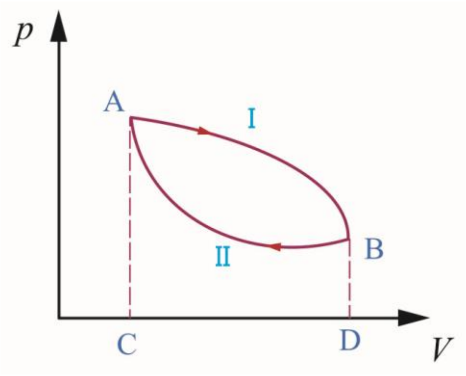
4.7 循环过程与热机

4.7.1 循环过程

热机的实质热力学过程必须是循环过程

蒸气机
工作原理



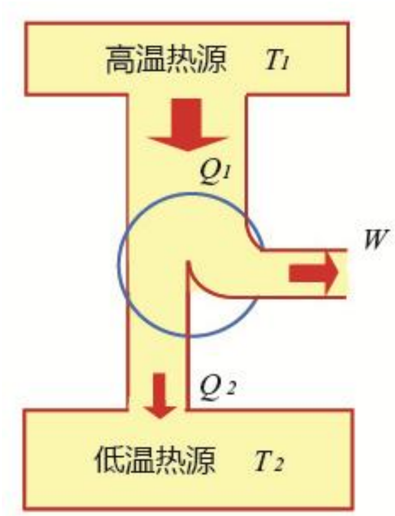


$$W = Q_1 - Q_2$$

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

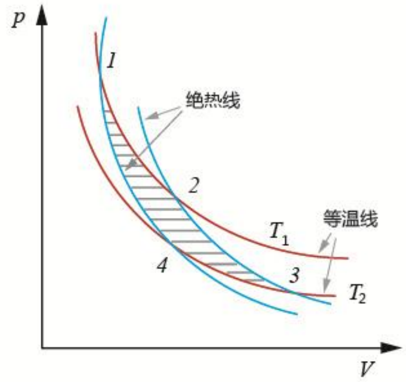
4.7.2卡诺循环

1 正向卡诺循环



准静态循环，工质为理想气体，只和两个恒温热库交换热量，由两条等温线和两条绝热线组成。

整个循环过程中，系统从外界吸收的热量就是等温过程1-2中吸收的热量



$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$= \nu R T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

系统向低温热源放出的热量就是在等温过程3-4中放出的热量

$$Q_2 = -\int_{V_3}^{V_4} p dV = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

卡诺循环效率：

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

2-3和4-1都是绝热过程，则由绝热过程方程得

$$\frac{V_3^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}=\frac{T_1}{T_2} \qquad \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}=\frac{T_1}{T_2} \qquad \therefore \qquad \frac{V_3}{V_4}=\frac{V_2}{V_1}$$

卡诺热机效率：

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

正向卡诺循环，其效率只与两热源的温度有关.

为提高热机的效率指出方向和限度

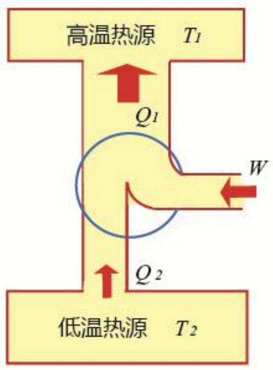
对热力学第二定律的建立有重要的意义.

第12次课

2014.05.15

上次课:卡诺循环和卡诺 热机

逆向卡诺循环



$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$$

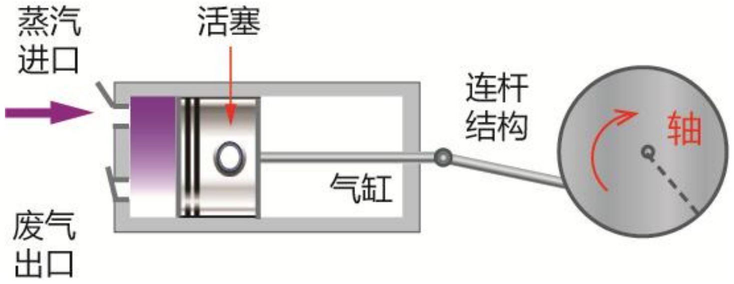
卡诺致冷机系数：

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

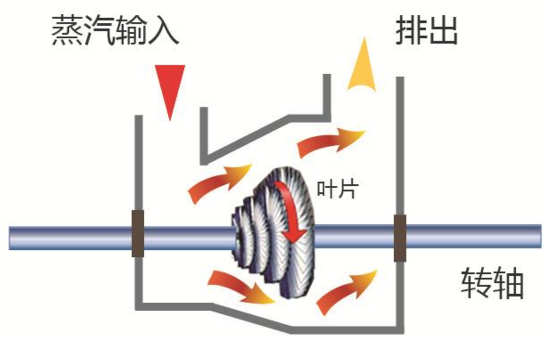
4.7.3 热机

1 蒸汽机

活塞式蒸汽机



涡轮蒸汽机



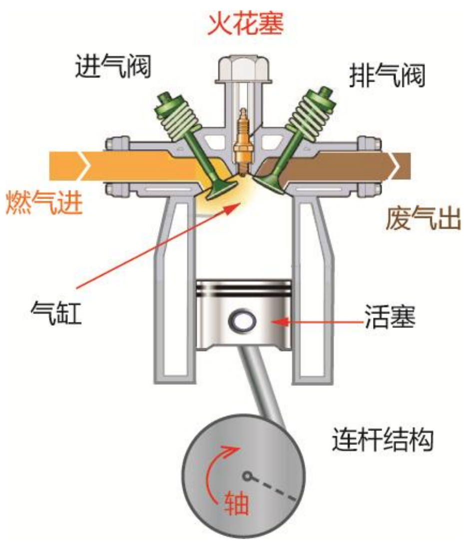
它仍然在轮船和发电厂中使用

2 内燃机

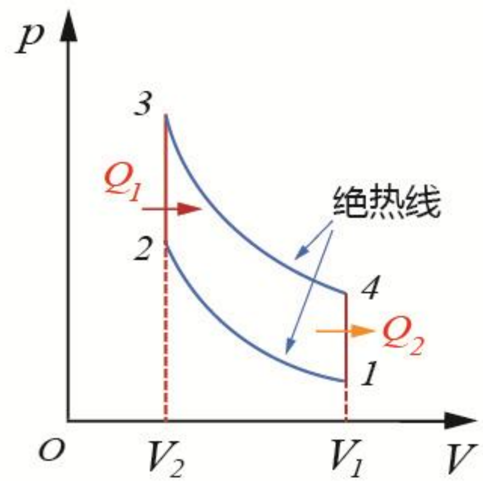
使用汽油、柴油等石油燃料，使之在气缸内燃烧，将化学能转化为燃气的内能、机械能，产生输出功率。

– 奥托循环和狄塞尔循环

奥托循环



汽油机示意图



若我们把混合气体处理成理想气体的准静态过程，忽略摩擦、热损失和其他引起效率降低的因素，则我们可以计算这理想过程的热机的效率。

$$Q_1 = \nu C_V (T_3 - T_2)$$

$$Q_2 = \nu C_V (T_1 - T_4)$$

$$\eta = \frac{Q}{W} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{T_4 / T_1 - 1}{T_3 / T_2 - 1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \qquad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$$

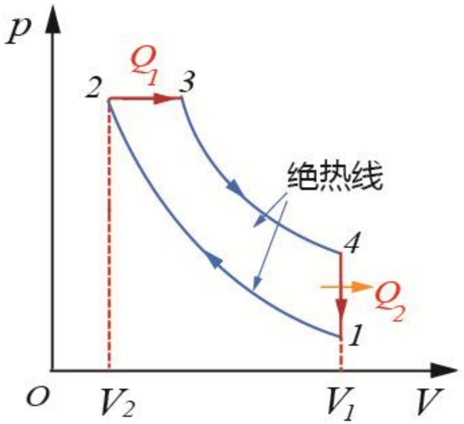
$$\kappa = \frac{V_1}{V_2} \qquad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{k^{\gamma-1}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}}$$

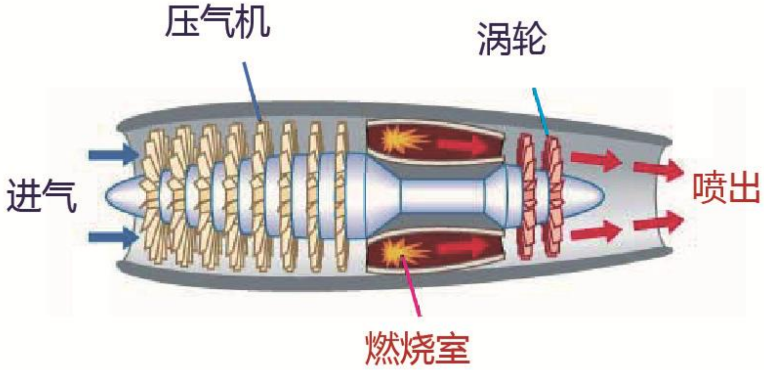
狄塞尔循环

狄塞尔循环是柴油机的循环。柴油机进气时吸入的至少空气，压缩升温后一边喷入雾状柴油一边燃烧，燃烧进行的缓慢些，同时向下运动，膨胀做功。因而吸热过程可看成是等压膨胀过程。

狄塞尔的效率高，约为40%左右，柴油机笨重但可以有较大功率，常用于大型卡车、船舶的动力装置。



燃气轮机

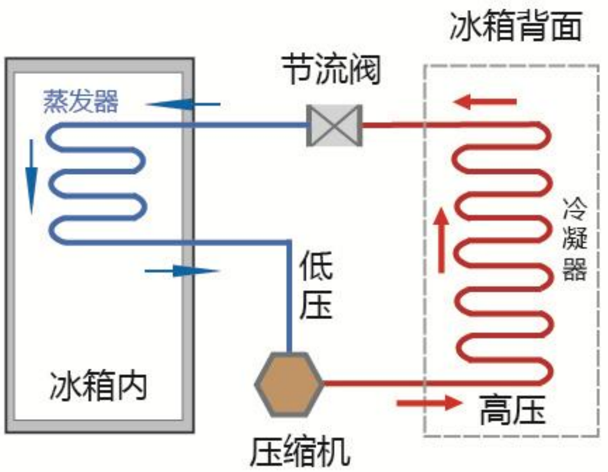


热机必须服从热力学定律，受热力学定律的限制，这点是无可置疑的。

3 制冷机和热泵

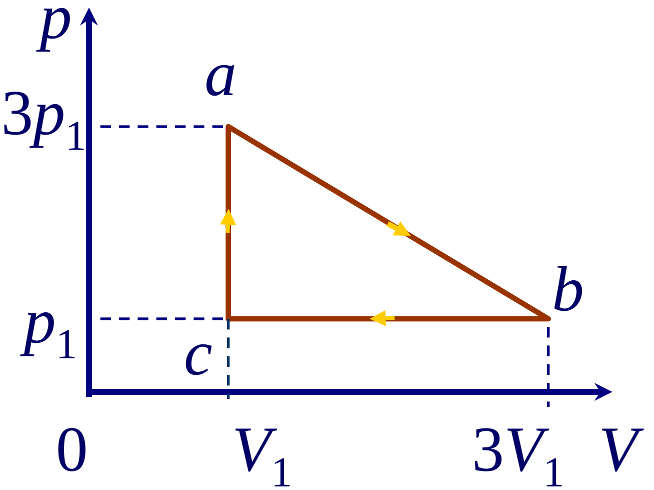
压缩机、冷凝器、毛细管、蒸发器。

冰箱的制冷循环属于蒸气压缩式制冷循环，由不同直径的管道组成一个闭合回路系统



冰箱致冷示意图

例题5：一摩尔单原子分子理想气体（ $C_{v,m}=\dfrac{3}{2}R$ ），经历如图所示的循环abca，求循环效率η？



解： 循环效率 $\eta=\dfrac{W'}{Q_1}$

ab 直线方程 $p=4p_1-\dfrac{p_1}{V_1}V$

在过程 a→b中:

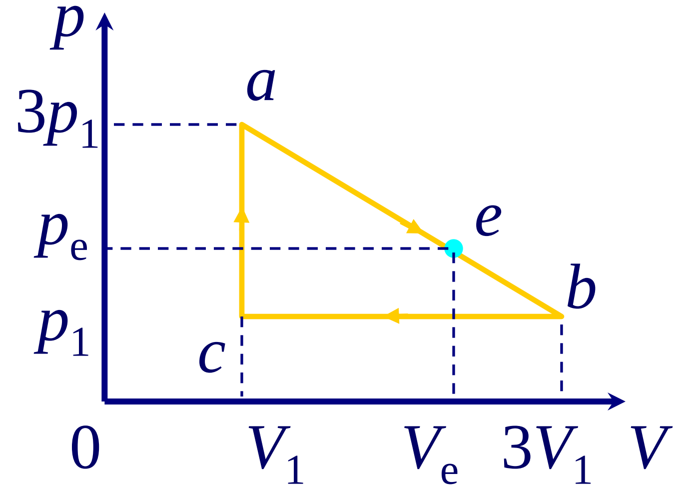
$$dW=p\mathrm{d}V=(4p_1-\frac{p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{dU}=C_{v,m}\mathrm{d}T=\frac{3}{2}R\mathrm{d}T=\frac{3}{2}(p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p)$$

$$=3(2p_1-\frac{p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

$$dQ = \mathrm{dU}\text{-}d\mathrm{W} = (10p_1 - \frac{4p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

过程 a→b吸热、放热转换点e的确定：



$$dQ = 0 \qquad \begin{cases} p_e = \dfrac{3}{2}p_1 \\ V_e = \dfrac{5}{2}V_1 \end{cases}$$

1mol气体在 a→e过程吸热

$$Q_{ae} = \int_{V_1}^{V_e} \mathrm{d}Q = \int_{V_1}^{V_e} (10p_1 - \frac{4p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V = \frac{9p_1V_1}{2}$$

在 c→a过程吸热

$$Q_{ca} = C_V\Delta T = \frac{3}{2}R\Delta T = \frac{3}{2}V_1\Delta p = \frac{3}{2}V_1(3p_1 - p_1) = 3p_1V_1$$

循环过程中的总吸热

$$Q_1 = Q_{ae} + Q_{ca} = \frac{15}{2} p_1 V_1$$

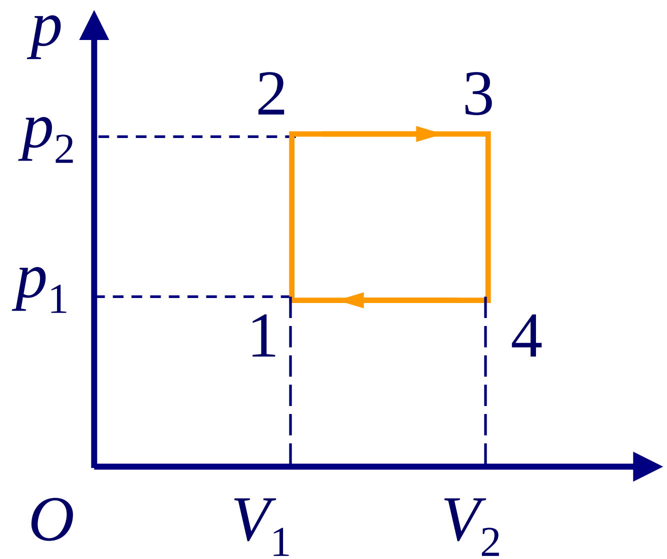
循环过程对外作的净功

$$W' = \frac{1}{2}(3V_1 - V_1)(3p_1 - p_1) = 2p_1 V_1$$

循环效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{4}{15} \approx 27\%$$

例题6　1mol 氦气经过如图所示的循环，其中 $p_2 = 2p_1$, $V_4 = 2V_1$。 求在 1-2，　2-3，3-4，4-1等过程中气体吸收的热量和循环的效率。



解：气体经过循环做的净功

$$A = p_1V_1 = RT_1$$

由理想气体状态可以分别求得2, 3, 4点的温度

$$T_2 = 2T_1 \text{ , } T_3 = 4T_1 \text{ , } T_4 = 2T_1$$

在等体过程1→2及2 → 3中氦气分别吸热Q_{12}和Q_{23}

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1) = C_VT_1$$

$$Q_{23} = C_P(T_3 - T_2) = 2C_PT_1$$

等体过程3 $\rightarrow$ 4及等压过程4 $\rightarrow$ 1中分别放热Q_{34}和Q_{41}。

$$Q_{34} = C_V(T_4 - T_3) = -2C_V T_1$$

$$Q_{41} = C_P(T_1 - T_4) = -C_P T_1$$

所以氦气经历一个循环吸收的热量之和为

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = C_V T_1 + 2C_P T_1$$

由于 $C_p = C_V + R$ 故有

$$Q_1 = C_V T_1 + 2(C_V + R)T_1 = T_1(3C_V + 2R)$$

氦气在此循环中放出的热量之和为

$$Q_2 = |Q_{34}| + |Q_{41}| = 2C_V T_1 + C_P T_1 = T_1(3C_V + R)$$

所以此循环的效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{R}{3C_{V,m} + 2R}$$

$$C_V = 12.52\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}\ ,\ R = 8.31\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

有

$$\eta = \frac{8.31}{3\times 12.52 + 2\times 8.31} = 15.3\%$$