

## 第七章 热力学基础

# 热力学基础

- 热力学——研究热现象的宏观理论
- 从能量观点出发，以观察和实验事实为依据，分析研究物态变化过程中有关热、功转化的关系和条件。
- 阐述热、功转化的关系的是 热力学第一定律。
- 阐述热、功转化的条件的是 热力学第二定律。

# 热力学基础

## 关于热力学的一些基本概念

- 热力学系统(热力学研究对象, 简称系统)

**开放系统:** 与外界既有能量传递, 又有质量传递的系统。

**孤立系统:** 与外界既没能量传递, 又没能量传递的系统。

**封闭系统:** 与外界只有能量传递, 没有质量传递的系统。

- (a) **一般系统:** 与外界既有功又有热量的传递
- (b) **透热系统:** 与外界 没有功的交换但有热量的传递
- (c) **绝热系统:** 与外界 没有热量的传递但有功的交换

# 1. 准静态过程

- 当热力学系统在外界影响下，从一个状态到另一个状态的变化过程，称为**热力学过程**，简称过程。
- 热力学过程  $\left\{ \begin{array}{l} \text{准静态过程} \\ \text{非静态过程} \end{array} \right.$
- **准静态过程**：系统从一平衡态到另一平衡态，如果过程中所有中间态都可以近似地看作平衡态的过程。
- **非静态过程**：系统从一平衡态到另一平衡态，过程中所有中间态为非平衡态的过程。

# 1. 准静态过程

**弛豫时间**：从平衡态破坏到新平衡态建立 所需的时间。

对于实际过程，若系统状态发生变化的**特征时间远远大于弛豫时间**，则可**近似看作准静态过程**。

$p - V$ 图上，一点代表一个平衡态，一条连续曲线代表一个准静态过程。

这条曲线的方程称为**过程方程**，准静态过程是一种理想的极限。

## 2. 热力学第一定律

### 一、内能 功和热量

理想气体内能  $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$ , 内能是状态量。

系统内能改变的两种方式:

#### 1. 做功可以改变系统的状态

摩擦升温(机械功)、电加热(电功)

功是过程量

#### 2. 热量传递可以改变系统的内能

热量是过程量

## 2. 热力学第一定律

### 二、热力学第一定律

某一过程，系统从外界吸热 $Q$ ，对外界做功 $A$ ，系统内能从初始态 $E_1$ 变为 $E_2$ ，则由能量守恒：

$$Q + (-A) = \Delta E, \quad Q = \Delta E + A$$

约定：

$Q > 0$ ，系统吸收热量；  $Q < 0$ ，系统放出热量；

$A > 0$ ，系统对外作正功；  $A < 0$ ，系统对外作负功；

$\Delta E > 0$ ，系统内能增加，  $\Delta E < 0$ ，系统内能减少。

## 2. 热力学第一定律

对无限小过程:

$$dQ = dE + dA$$

对于准静态过程, 如果系统对外作功是通过体积的变化来实现的, 则

$$dQ = dE + pdV, \quad Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

热力学第一定律另一表述:

制造第一类永动机(能对外不断自动作功而不需要消耗任何燃料, 也不需要提供其他能量的机器)是不可能的。



## 2. 热力学第一定律：准静态过程的功

### 三、准静态过程的功

#### 1. 体积功的计算

当活塞移动微小位移 $dl$ 时，系统对外界所作的元功为：

$$dA = Fdl = pSdl = pdV$$

系统体积由 $V_1$ 变为 $V_2$ ，系统对外界作总功为：

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

## 2. 热力学第一定律：准静态过程的功

系统对外界做功

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$dV > 0, dA > 0$ ,  
系统对外作正功;

$dV < 0, dA < 0$ ,  
系统对外作负功;

$dV = 0, dA = 0$ ,  
系统不作功.

外界对系统做功

$$-dA = -p_e S dl = -p_e dV$$

$$-A = \int -dA = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

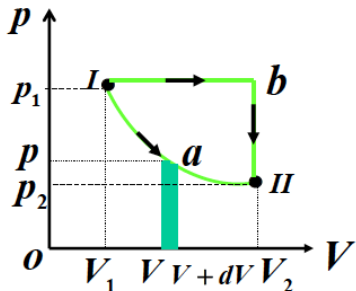
准静态过程  $p_e = p$

$$-dA = -p dV$$

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

## 2. 热力学第一定律：准静态过程的功

2. 体积功的图示  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$



由积分意义可知，功的大小等于  $p - V$  图上过程曲线  $p(V)$  下的面积。

比较  $a$ ,  $b$  过程可知，功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态，功与过程的路径有关。——功是过程量

## 2. 热力学第一定律：理想气体的摩尔热容

### 四、热容与摩尔热容

1. **热容**：系统在某一无限小过程中吸收热量 $dQ$ 与温度变化 $dT$ 的比值 称为系统在该过程的热容( $C$ )

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{表示升高1K所吸收的热量 } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. **比热容**：单位质量的热容( $C_{\text{比}}$ )。  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$C = MC_{\text{比}}$$

3. **摩尔热容**：1 mol 物质的热容( $C_{\text{mol}}$ )  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C = \frac{m}{M} C_{\text{mol}}$$

## 2. 热力学第一定律：理想气体的摩尔热容

### 4. 理想气体的定体摩尔热容

$$dQ = dE + pdV, \text{ 定体过程: } dV = 0, dQ = dE$$

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V$$

$$1 \text{ mol 理想气体的内能为: } E = \frac{i}{2}RT,$$

$$dE = \frac{i}{2}RdT, \quad C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{i}{2}R$$

## 2. 热力学第一定律：理想气体的摩尔热容

单原子理想气体： $C_V = (3/2)R$ ,

双原子理想气体： $C_V = (5/2)R$ ,

多原子理想气体： $C_V = 3R$

理想气体的内能另一表述  $E = \frac{m}{M}C_V T$

## 2. 热力学第一定律：理想气体的摩尔热容

### 5. 理想气体的定压摩尔热容

定压过程：

$$dQ = dE + pdV, \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = C_V, \quad 1 \text{ mol 理想气体的状态方程: } pV = RT,$$

$$d(pV) = d(RT), \quad pdV + Vdp = RdT,$$

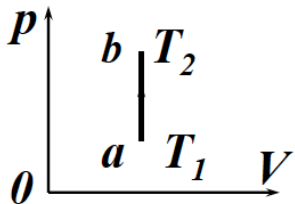
$$\text{定压过程: } dp = 0, \quad pdV = RdT, \quad p \frac{dV}{dT} = R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R \quad (\text{迈耶公式})$$

### 3. 热力学第一定律的应用：等值过程

$$dQ = dE + pdV$$

#### 一. 等体过程



$$V = \text{恒量}, \quad dV = 0, \quad dA = pdV = 0$$

$$(dQ)_V = dE = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R dT$$

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

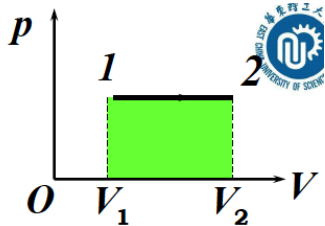
$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

等体过程中，外界传给气体的热量全部用来增加气体的内能，系统对外不作功。



### 3. 热力学第一定律的应用：等值过程

#### 二、等压过程 $p = \text{恒量}$



$$\begin{aligned} A_p &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \\ &= (m/M)R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

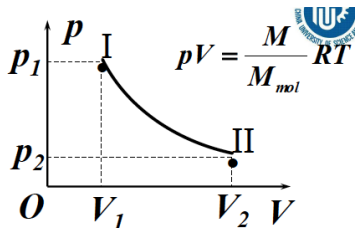
$$pV = (m/M)RT$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta E + p(V_2 - V_1) \\ &= (m/M)\frac{i}{2}R(T_2 - T_1) \\ &\quad + (m/M)R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

等压过程中，系统吸收的热量一部分用来增加系统的内能，一部分用来对外做功。

### 3. 热力学第一定律的应用：等值过程

三、等温过程： $T = \text{恒量}$ ,  $dT = 0$ ,  $dE = 0$



$$(dQ)_T = (dA)_T$$

$$A_T = \int p dV$$

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

$$= \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_T = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

等温过程中，系统吸收的热量全部转化为对外做功，系统内能保持不变。

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

一、绝热过程：系统不与外界交换热量的过程。

$$dQ = dE + pdV, \quad dQ = 0, \quad pdV = -dE$$

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1)$$

绝热过程中系统对外做功全部是以系统内能减少为代价的。

二、绝热方程得推导

$$dQ = 0, \quad pdV = -\frac{m}{M}C_VdT,$$

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad pdV + Vdp = \frac{m}{M}RdT$$

联立消去 $dT$ :

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad \gamma = \frac{C_V + R}{C_V}$$

$pV^\gamma = \text{恒量}$ , 泊松方程 (绝热方程)

泊松方程的另外两种形式：

$$V^{\gamma-1}T = \text{恒量}$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

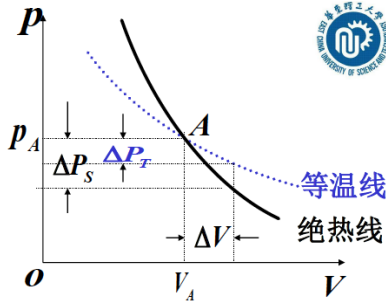
### 绝热线与等温线比较

等温过程

$$pV = C \Rightarrow p dV + V dp = 0 \Rightarrow \left( \frac{dp}{dV} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

绝热过程

$$pV^\gamma = C \Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0 \Rightarrow \left( \frac{dp}{dV} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$



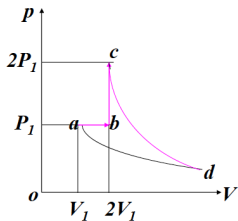
$$\left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_S \right| > \left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_T \right|$$

绝热线比等温线更陡

膨胀(压缩)相同的体积绝热过程比等温过程压强下降(上升)得更块

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

例：1mol单原子理想气体，由状态 $a(p_1, V_1)$ 先等压加热至体积增大一倍，再等容加热至压力增大一倍，最后再经绝热膨胀，使其温度降至初始温度。如图，试求：



(1) 状态 $d$ 的体积 $V_d$ ; (2) 整个过程对外所作的功; (3) 整个过程吸收的热量.

解：(1)  $T_a = T_d$ ,  $pV = \frac{m}{M}RT$

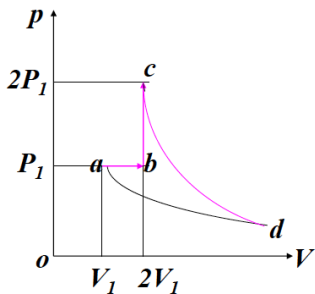
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}, \quad T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

$$T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1},$$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{1.67-1}} 2V_1 = 15.8V_1$$

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

(2) 先求各分过程的功



$$A_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1 V_1,$$

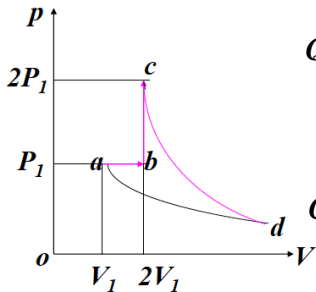
$$A_{bc} = 0$$

$$\begin{aligned} A_{cd} &= -\Delta E_{cd} = C_V(T_c - T_d) \\ &= \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) \\ &= \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1 V_1, \\ A &= A_{ab} + A_{bc} + A_{cd} \\ &= \frac{11}{2}p_1 V_1 \end{aligned}$$

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

方法一：根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和



$$Q_{ab} = C_p(T_b - T_a) = \frac{5}{2}R(T_b - T_a)$$

$$= \frac{5}{2}(p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2}p_1 V_1$$

$$Q_{bc} = C_V(T_c - T_b) = \frac{3}{2}R(T_c - T_b)$$

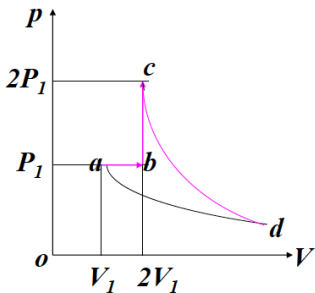
$$= \frac{3}{2}(p_c V_c - p_b V_b) = 3p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0, \quad Q_{abcd} = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = \frac{11}{2}p_1 V_1$$



## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

方法二、对 $abcd$ 整个过程应用热力学第一定律：



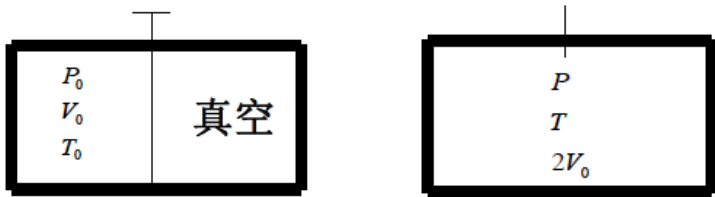
$$Q_{abcd} = A_{abcd} + \Delta E_{cd}$$

由于 $T_a = T_d$ , 故 $\Delta E_{ad} = 0$

$$\text{则 } Q_{abcd} = A_{abcd} = \frac{11}{2} p_1 V_1$$

## 4. 热力学第一定律的应用：绝热过程

### 三、非静态绝热过程——绝热自由膨胀



∴ 绝热过程

$$\left. \begin{array}{l} \therefore (E - E_0) + A = 0 \\ \text{而 } A = 0 \end{array} \right\} E = E_0 \quad (T = T_0)$$

始末两态满足状态方程  $\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p(2V_0)}{T} \Rightarrow p = \frac{1}{2} p_0$

$V_0^{\gamma-1} T_0 = (2V_0)^{\gamma-1} T \rightarrow T, p_0 V_0^\gamma = p(2V_0)^\gamma \rightarrow p$  (准静态绝热过程)

## 4. 热力学第一定律的应用：多方过程

### 四、多方过程

过程方程  $pV^n = C$ ,  $n \rightarrow$  多方指数

等温过程:  $n = 1$ , 绝热过程:  $n = \gamma$

等压过程:  $n = 0$ , 等容过程:  $n = \infty$

$$pV^n = C \Rightarrow p^{\frac{1}{n}} V = C', \quad n \rightarrow \infty, p^{\frac{1}{n}} \rightarrow 1, V = C'$$

### 多方过程的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad pV^n = p_1 V_1^n$$

$$A = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = p_1 V_1^n \left[ \frac{1}{1-n} V_2^{1-n} - \frac{1}{1-n} V_1^{1-n} \right] =$$
$$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1}$$

使用  $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$

## 4. 热力学第一定律的应用：多方过程

### 摩尔热容

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} = -\frac{1}{n-1} \left[ \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) \right]$$

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

$$Q = A + \Delta E = \frac{m}{M} \left[ C_V - \frac{R}{n-1} \right] (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_{mol} \Delta T$$

$$C_{mol} = C_V - \frac{R}{n-1} = \frac{nC_V - C_V - R}{n-1} = \frac{nC_V - C_p}{n-1} =$$
$$\frac{nC_V - \gamma C_V}{n-1} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

等压过程:  $n = 0$ ,  $C_{mol} = \gamma C_V = C_p$

等容过程:  $n = \infty$ ,  $C_{mol} = C_V$

等温过程:  $n = 1$ ,  $C_{mol} = \infty$

绝热过程:  $n = \gamma$ ,  $C_{mol} = 0$

## 4. 热力学第一定律的应用：多方过程

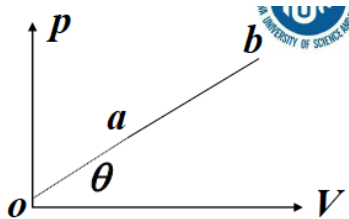
$$\text{又 } \because C_{mol} = \frac{dQ}{dT} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

$$\therefore \text{当 } 1 < n < \gamma \text{ 时, } C_{mol} < 0 \begin{cases} T \uparrow & Q < 0 & \text{放热} \\ T \downarrow & Q > 0 & \text{吸热} \end{cases}$$

$$\text{当 } n > \gamma \text{ 或 } n < 1 \text{ 时 } C_{mol} > 0 \begin{cases} T \uparrow & Q > 0 & \text{吸热} \\ T \downarrow & Q < 0 & \text{放热} \end{cases}$$

## 4. 热力学第一定律的应用：多方过程

例：某理想气体的 $p-V$ 关系如图所示，由初态 $a$ 经准静态过程直线 $ab$ 变到终态 $b$ 。已知该理想气体的定体摩尔热容 $C_V = 3R$ ，求该理想气体在 $ab$ 过程中的摩尔热容。



**解：** $ab$ 过程方程为 $\frac{p}{V} = \tan \theta$ (恒量)

设该过程的摩尔热容为 $C_m$

$$C_m dT = C_V dT + p dV, \quad pV = RT$$

$$\tan \theta V^2 = RT, \quad 2p dV = R dT$$

$$C_m dT = C_V dT + \frac{R}{2} dT, \quad C_m = C_V + \frac{R}{2} = \frac{7}{2}R$$

## 4. 热力学第一定律的应用：多方过程

例：设氩气沿某多方过程准静态地膨胀，从初态 $(p_0, V_0)$ 变为末态 $(\frac{p_0}{8}, 4V_0)$ 。

求：(1) 此过程的多方指数， (2) 气体对外做功。

解：

$$(1) p_0 V_0^n = p_1 V_1^n = \frac{p_0}{8} (4V_0)^n \longrightarrow n = 1.5$$

$$(2) A = \frac{p_0 V_0 - p_1 V_1}{n-1} \longrightarrow A = p_0 V_0$$

## 通知

1. 单周日晚9-11节，B200，基础补习班上课（还有6月9日、23日两次）。
2. 下学期将开设慢班，考试要求相同，自愿选课。目前暂建议期中考试成绩低于40分（不含40分）的学生尽量选读。（本学期开设的基础辅导班将随之取消）



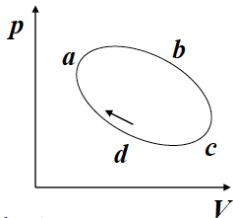
## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

**循环过程：**物质系统经历一系列变化后又回到初始状态的过程。

**工质：**循环工作的物质。

**循环过程的特点：**  $\Delta E = 0$

**$p - V$ 图：**若循环的每一阶段都是准静态过程，则此循环可用  $p - V$  图上的一条闭合曲线表示。



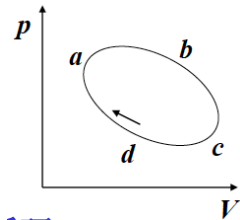
**正循环：**沿顺时针方向进行的循环。

**逆循环：**沿反时针方向进行的循环。

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

正循环：

**功：**工质在整个循环过程中对外作的净功等于曲线所包围的面积。



**热量：**

工质从外界吸收的热量的总和为  $Q_1$

向外界放出的热量的总和为  $Q_2$

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2, \quad Q_{\text{净}} = A_{\text{净}} > 0$$

正循环过程是将吸收的热量中的一部分  $Q_{\text{净}}$  转化为有用功，另一部分  $Q_2$  放回给外界。(热量  $\rightarrow$  功)

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

### 一、热机 热机的效率

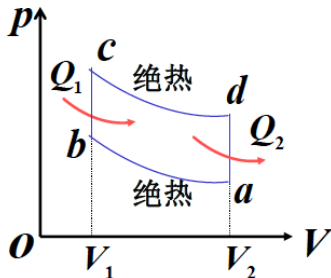
**热机：**通过工质使热量不断转换为功的机器。

**热机效率：**

$$\eta = \frac{\text{输出功}}{\text{吸收的热量}} = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

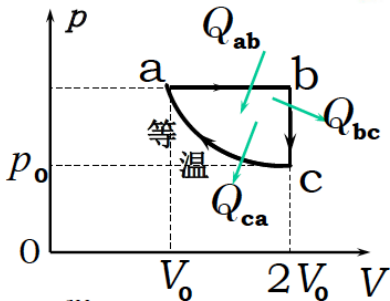
**奥托循环：**

工质为燃料与空气的混合物，利用燃料的燃烧热产生巨大压力而做功。**(两个绝热过程和两个等容过程构成的循环)**。



## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

例：1mol 氧气作如图所示的循环，求循环效率



解：

$$Q_{ab} = \frac{m}{M} C_p (T_b - T_a)$$

$$Q_{bc} = \frac{m}{M} C_V (T_c - T_b)$$

$$Q_{ca} = \frac{m}{M} R T_c \ln \frac{V_0}{2V_0}$$

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{m}{M} C_V (T_b - T_c) + \frac{m}{M} R T_c \ln 2}{\frac{m}{M} C_p (T_b - T_a)} \\ &= 1 - \frac{C_V (2T_c - T_c) + R T_c \ln 2}{C_p (2T_c - T_c)} = \frac{2 - 2 \ln 2}{i + 2} = 18.7\% \end{aligned}$$

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

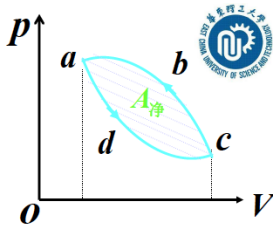
### 二、致冷机和致冷系数（逆循环）

**功：**工质对外作负功

$$A_{\text{净}} < 0$$

**热量：**

工质从外界吸收的热量的  
为  $Q_2$  向外界放出的热量  
为  $Q_1$



$$Q_{\text{净}} = Q_2 - Q_1 = A_{\text{净}} \quad Q_1 = Q_2 + (-A_{\text{净}})$$

工质把从低温热源吸收的热量和外界对它所作的功以热量的形式传给高温热源。(低温热源的热量<sup>功</sup> → 高温热源)

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

致冷系数：

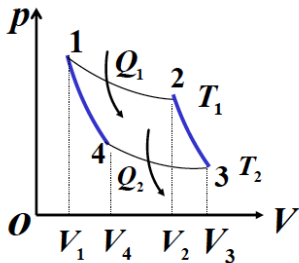
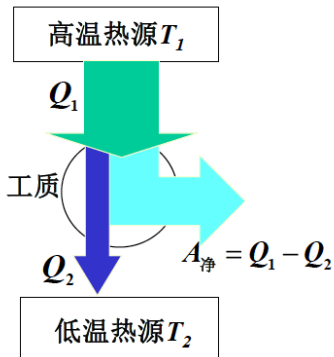
$$\omega = \frac{\text{从低温处吸收的热量}}{\text{外界对工质做净功的大小}} = \frac{Q_2}{A_{\text{净}}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

电冰箱

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

### 三、卡诺循环：寻找提高热机效率之道

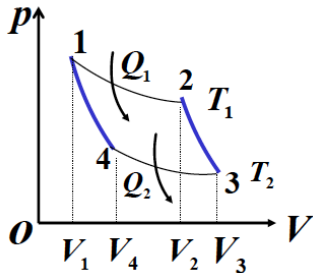
由两个等温过程和两个绝热过程所组成的循环 称之为卡诺循环。



## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

**等温膨胀 1 → 2:** 与温度为  $T_1$  的高温热源接触,  $T_1$  不变, 体积由  $V_1$  膨胀到  $V_2$ , 从高温热源吸收的热量为:

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



**绝热膨胀 2 → 3:** 体积由  $V_2$  变到  $V_3$ , **吸热为零。**

**等温压缩 3 → 4:** 与温度为  $T_2$  的低温热源接触,  $T_2$  不变, 体积由  $V_3$  压缩到  $V_4$ , 向低温热源放出的热量为:

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

**绝热压缩 4 → 1:** 体积由  $V_4$  变到  $V_1$ , **放热为零。**



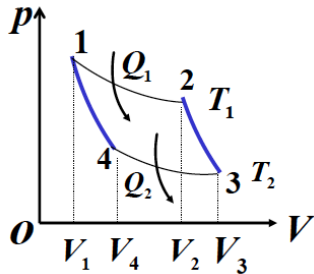
## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

卡诺热机的效率：

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln}{T_1 \ln}$$



对绝热过程:  $2 \rightarrow 3$  和  $4 \rightarrow 1$ :

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1, \quad \eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

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

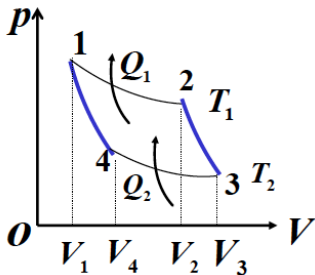
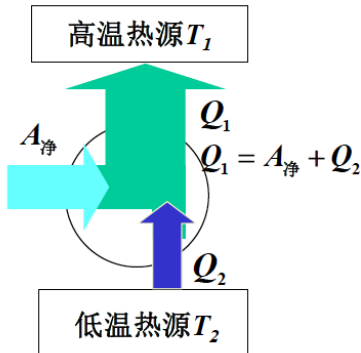
说明：

- (1) 完成一次卡诺循环必须有高温热源和低温热源.
- (2) 卡诺热机的效率只与两个热源温度有关。
- (3) 卡诺热机的效率总小于1。
- (4) 在相同高温热源和低温热源之间的工作的一切热机中，**卡诺循环的效率最高。**

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

**卡诺致冷机：**逆向卡诺循环，其能流图如图所示。

工质把从低温热源吸收的热量( $Q_1$ )和外界对它所作的功( $A$ ) 以热量的形式传给高温热源( $Q_2$ )。



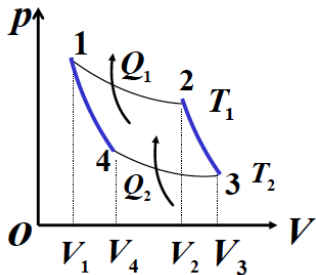
## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

致冷系数：

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$



$$\omega_{\text{卡诺}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

例题：一卡诺致冷机，从 $0^{\circ}\text{C}$ 的水中吸收热量，向 $27^{\circ}\text{C}$ 的房间放热，假定将 $50\text{ kg}$ 的 $0^{\circ}\text{C}$ 的水变成 $0^{\circ}\text{C}$ 的冰(冰的溶解热为 $3.35 \times 10^5\text{ J/kg}$ )，试问：(1) 释放于房间的热量有多少？使致冷机运转所需要的机械功是多少？(2) 如用此致冷机从 $-10^{\circ}\text{C}$ 的冷藏库中吸收相等的热量，需多做多少机械功？

解：(1) 吸收的热量： $Q_2 = 50 \cdot 3.35 \cdot 10^5 = 1.665 \cdot 10^7\text{ J}$

$$\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{300 - 273} = 10.1$$

$$Q_1 = 1.83 \cdot 10^7\text{ J}, A = Q_1 - Q_2 = 1.65 \cdot 10^6\text{ J}$$

## 5. 热力学第一定律的应用：循环过程

(2) 如用此致冷机从 $-10^{\circ}\text{C}$ 的冷藏库中吸收相等的热量，需多做多少机械功？

$$\omega_c = \frac{Q_2}{A'} = \frac{273 - 10}{300 - (273 - 10)} = 7.11,$$

$$A' = Q_2 / \omega_c = 1.665 \times 10^7 / 7.11 = 2.34 \times 10^6 \text{ J}$$

$$A' - A = 2.34 \times 10^6 - 1.65 \times 10^6 = 6.9 \times 10^5 \text{ J}$$

## 6. 热力学第二定律

### 一、开文表述

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad Q_2 \longrightarrow 0, \quad \eta \longrightarrow 100\%, \quad \text{不可能!}$$

**表述方式1:** 不可能制成一种循环动作的热机，它只从单一热源吸取热量，并使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

**表述方式2:** 第二类永动机(从单一热源吸热并完全变为功的热机)是不可能实现的。

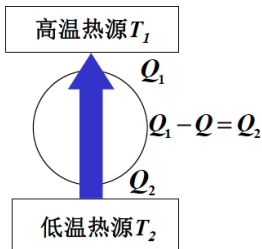
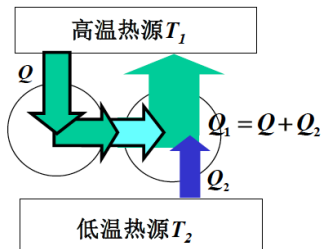
## 6. 热力学第二定律

### 二、克劳修斯表述

$$\omega = \frac{Q_2}{|A_{\text{净}}|}, \quad A_{\text{净}} \rightarrow 0, \omega \rightarrow \infty, \quad \text{不可能!}$$

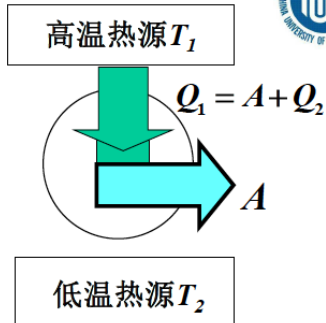
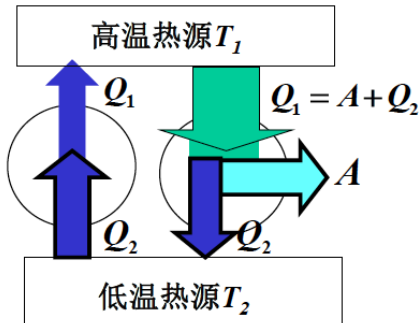
热量不可能自动地从低温物体传到高温物体。

两种表述的一致性:





## 6. 热力学第二定律



## 6. 热力学第二定律

### 三、自然过程的方向性

**自然过程：**对于孤立系统，从非平衡态向平衡态过渡是自动进行的过程。

**自然过程具有确定的方向性：**

- (1) **功变热**是自动地进行的。功热转换的过程是有方向性的。
- (2) **热量**是自动地**从高温物体传到低温物体**。热传递过程是有方向性的。
- (3) **气体**自动地**向真空膨胀**。气体自由膨胀过程是有方向性的。

## 7. 可逆过程和不可逆过程 卡诺定理

### 一、可逆过程和不可逆过程

**可逆过程：** 在系统状态变化的过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而不引起其他变化。

**不可逆过程：** 在不引起其他变化的条件下，不可能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽然重复但必然会引起其他变化。

**注意：** 不可逆过程不是不能逆向进行，而是说当过程逆向进行时，逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消除。

一切与热现象有关的**实际过程都是不可逆的。**

## 7. 可逆过程和不可逆过程 卡诺定理

### 二、卡诺定理

1. 工作于高温热源 $T_1$ 及低温热源 $T_2$ 之间的一切 **可逆机** 的效率都相等，即

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

2. 工作于高温热源 $T_1$ 及低温热源 $T_2$ 之间的一切 不可逆机(实际热机)有：

$$\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$$

## 8. 熵和熵增加原理

### 一、克劳修斯等式与不等式

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{"=" 对应可逆卡诺机,} \quad \text{"<" 对应不可逆机}$$

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

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad Q_1、Q_2 \text{ 为正}$$

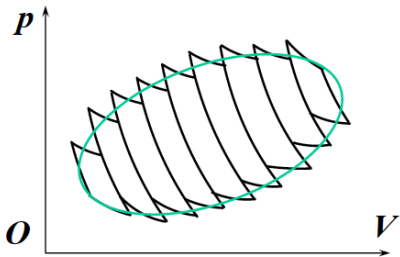
采用热力学第一定律对热量正负的规定:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \frac{Q}{T} \text{ — 热温比}$$

## 8. 熵和熵增加原理

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

任意循环过程可看成一系列微小卡诺循环组成



$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

克劳修斯等式与不等式

## 8. 熵和熵增加原理

### 二、克劳修斯熵

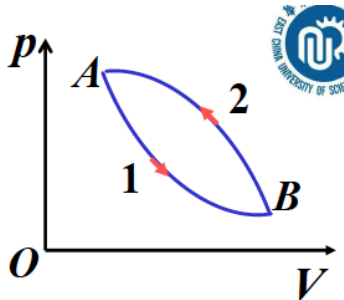
$$\oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{A_1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} + \int_{B_2}^A \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = 0$$

$$\int_{A_1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} - \int_{A_2}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = 0$$

$$\int_{A_1}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} = \int_{A_2}^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

热温比的积分只取决于初、末状态，与过程无关



## 8. 熵和熵增加原理

引入新的态函数—克劳修斯熵，用 $S$ 表示

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

$$\text{微小过程: } dS = \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

说明

1. 熵是热力学系统的态函数
2. 某一状态的熵值只有相对意义
3. 系统熵变只取决于始态和末态
4. 熵值具有可加性



## 8. 熵和熵增加原理

### 三、熵增加原理

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；

孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

注意：

1. 熵增加是指孤立系统的所有物体的熵之和的增加
2. 孤立系统内个别物体，熵也可能减少。
3. 熵增是能量退化的量度。
4. 自然界的一切过程中能量在不断地退化，即正在不断地变成不能用来做功的无用能，这是熵增的必然结果。——能量退化原理

## 9. 热力学第二定律的统计意义

### 一、热力学第二定律的微观意义

1. 系统的热力学过程就是大量分子无序运动状态的变化

功变热过程，热传递过程，气体自由膨胀过程

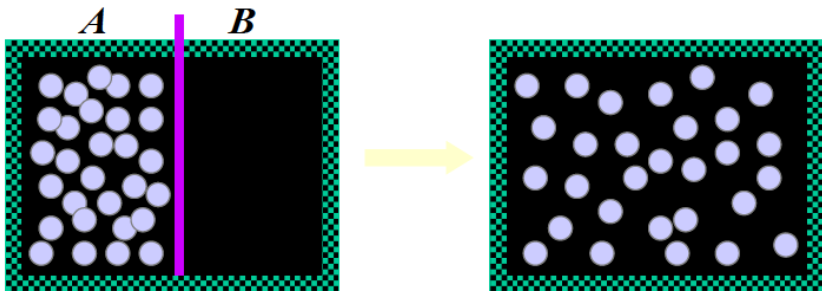
2. 大量分子从无序程度较小(或有序)的运动状态向无序程度大(或无序)的运动状态转化

热力学第二定律的微观意义：

一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

## 9. 热力学第二定律的统计意义

### 二、热力学概率



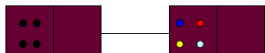
不可逆过程的初态和终态存在怎样的差别？

假设A中装有 $a, b, c, d$  4个分子。开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

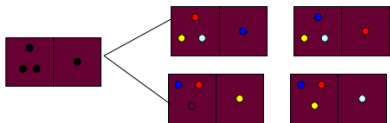
## 9. 热力学第二定律的统计意义

分布  
(宏观态)

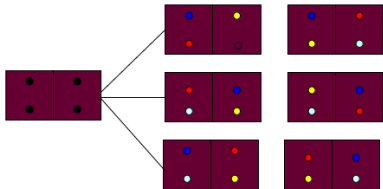
详细分布  
(微观态)



$A4B0$  (宏观态), 微观态数 1



$A3B1$  (宏观态), 微观态数 4

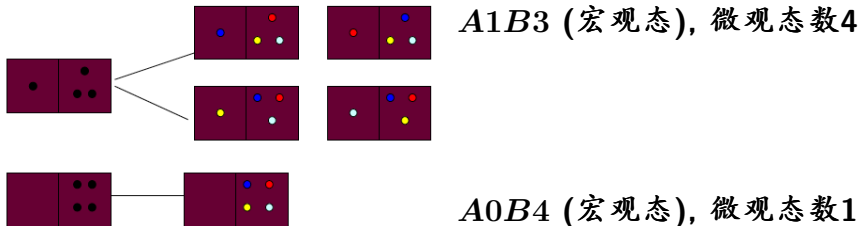


$A2B2$  (宏观态), 微观态数 6

## 9. 热力学第二定律的统计意义

分布  
(宏观态)

详细分布  
(微观态)



从图知, 4个粒子的分布情况, 总共有  $16 = 2^4$  个微观态.

$A4B0$ 和 $A0B4$ , 微观态各为1, 几率各为 $1/16$ ;

$A3B1$ 和 $A1B3$ , 微观态各为4, 几率各为 $4/16$ ;

$A2B2$ , 微观态为6, 几率最大为 $6/16$ 。

## 9. 热力学第二定律的统计意义

若系统分子数为 $N$ ，则总微观态数为 $2^N$ ， $N$ 个分子自动退回 $A$ 室的几率为 $1/2^N$ 。

1 mol气体的分子自由膨胀后，所有分子退回到 $A$ 室的几率为

$$1/2^{6.023 \times 10^{23}}$$

意味着此事件观察不到。

实际过程是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行。

热力学概率：宏观态所对应的微观态数，用 $\Omega$ 表示

## 9. 热力学第二定律的统计意义

### 三、玻耳兹曼熵

$$S = k \ln \Omega$$

熵的微观意义是系统内分子热运动无序性的量度

熵具有可加性  $S = S_1 + S_2$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 \Omega_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2$$

## 9. 热力学第二定律的统计意义

### 热力学第二定律的统计意义:

能量从高温热源传给低温热源的几率要比反向传递的几率大得多。宏观物体有规则机械运动(做功)转变为分子无规则热运动的几率 要比反向转变的几率大得多。

### 热力学第二定律的适用范围

- 热力学第二定律是一个统计规律只有对有大量分子所组成的系统 才正确。
- 不能把热力学第二定律推广到浩瀚的宇宙中去，因为宇宙不是一个孤立系统。