

§8.1 热学的研究对象和研究方法

一、热学的研究对象：热学是研究与热现象有关的规律的科学。热现象是组成物质的大量分子无规则运动的集中表现。

二、热学的研究方法：研究大量粒子的运动遵循统计规律性。

§8.2 平衡态 理想气体状态方程

一、气体的状态参量：对于一定质量的气体，其状态一般可用气体的体积、压强和温度来描述，为气体的状态参量。

1. 体积 V

宏观上，气体所能达到的空间。一般指存储气体的容器的容积。微观上，体积是由于分子作无规则热运动所能达到的空间。

2. 压强 p

宏观上，气体作用于容器器壁单位面积的正压力，即 $p = F/S$ 。微观上，大量分子作无规则热运动，对器壁的撞击力。

3. 温度 T

宏观上，物体的冷热程度。微观上，大量分子作热运动的剧烈程度。

二、平衡态 平衡过程

平衡态：在没有外界影响的情况下，系统各部分的宏观性质在长时间内不发生变化的状态。

(1) 不受外界影响是指系统与外界没有能量和质量交换。

(2) 平衡态气体的状态可用一组确定的值 (p, V, T) 表示。

(3) 宏观上，气体的 p, V, T 都不随时间变化，微观上，气体分子仍作热运动。所以平衡态是动态平衡。

三、理想气体物状态方程

1. 一定质量气体的 状态方程

实验表明，一定量的气体，三个物态量之间有一定的关系。当其中一个变化时，其他两个量也会随之发生变化。也就是说，其中一个量是其他两个量的函数。

2. 理想气体的状态方程

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT \quad \text{—— 克拉珀龙方程}$$

m — 气体的质量； M — 气体的摩尔质量；

ν — 气体的摩尔数； R — 摩尔气体常量。

3. 理想气体

实验表明，一般气体在密度不太大、压强不太大和温度不太低的情况下才近似遵守状态方程。在任何条件下都严格遵守克拉珀龙方程的气体称为理想气体。理想气体是实际气体的近似和理想化模型。

§8.3 功 热量 内能 热力学第一定律

一、功 热量 内能

1. 功 (A) (过程量)

功是能量传递和转换的量度,它引起系统热运动状态的变化。

2. 传热 (Q) (过程量)

系统与外界存在温差发生的能量传递。

绝热过程：由绝热壁所包围的系统，其状态变化都称为绝热过程。

3. 内能 (E) (状态量)

在热力学系统中存在一种仅由其热运动状态单值决定的能量，它的改变可以用绝热过程中外界对系统所做的功来量度，这种能量称为系统的内能。

气体内能：分子动能 + 分子间势能（对于理想气体，忽略势能）

(1) 做功和热传递是改变系统内能的两种方式。

(2) 做功和热传递在改变系统内能上是等效的。

二、热力学第一定律

在系统状态变化的过程中，做功和热传递经常是同时存在的。设系统内能从变到的过程中，外界对系统传递热量 Q ，同时系统对外界做功为 A ，则有

$$Q = \Delta E + A$$

系统从外界吸收的热量 Q ，一部分使其内能增加 ΔE ，另一部分则用以对外界做功 A 。

热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的能量守恒定律与转换定律。

(1) 系统对外做功： $A > 0$ ；外界对系统做功： $A < 0$ 。

(2) 系统吸热： $Q > 0$ ；系统放热： $Q < 0$ 。

第一类永动机：使系统不断地经历状态变化后又回到原来的状态，而不消耗系统的内能，也不需要外界供给能量，但却可以不断地对外界做功。

所有企图得到第一类永动机的尝试都已失败告终。热力学第一定律告诉我们，做功必须由能量转化而来。

§8.4 准静态过程中功和热量的计算

一、准静态过程

1. 准静态过程：在过程进行的每一时刻，系统都无限地接近平衡态。准静态过程是实际过程“无限缓慢”进行时的理想化极限。状态图中任何一点都代表系统的一个平衡态，故准静态过程可以用系统的状态图 (P - V 图, P - T 图或 V - T 图) 中一条曲线表示。

二、准静态过程功的计算

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

功的大小等于 $p \sim V$ 图中过程曲线下的面积。

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。

三、准静态过程中热量的计算 热容

1. 热量计算

等体过程：气体体积不变，对外界不做功，吸收的热量等于内能的增量， $Q_V = \Delta E$ 。

等压过程：气体压强不变，气体体积变化时，对外界做功， $Q_p = \Delta E + p\Delta V$ 。

2. 热容

质量为 m 的物体，当其温度从 T_1 变到 T_2 时，从外界吸收热量为 $Q = cm\Delta T$

比热容 c ：单位质量的物体在温度升高（或降低）1K 时所吸收（或放出）的热

量。

热容 mc : 质量为 m 的物体温度升高 $1K$ 所吸收的热量。

摩尔热容: 1mol 物质的热容, 也就是 1mol 物质温度升高 $1K$ 所吸收的热量。

而对于一定质量的同种气体,

(1) 有相同的温度变化时, 吸收或放出的热量随过程不同而异, 所以其热容值不再是常量, 且与过程有关。

(2) 只有在指明了具体的过程以后, 热容值才能唯一的确定。在某些特定过程中, 热容值才是常量。

气体摩尔热容

设: 1mol 理想气体, 经某一过程 x , 吸热 Q , 温度变化 ΔT 。

在吸收 ΔT 的过程中, C 不再是常量, 当 $\Delta T \rightarrow 0$ 时, 可得到气体摩尔热容定义

$$\text{式 } C_x \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ_x}{dT}。$$

注意:

(1) 不同的热力学过程, 摩尔热容是不同的。常用的摩尔热容有等体过程 C_V , 等压过程 C_p 。

(2) 热容是过程量。

定体摩尔热容 C_V : 1mol 理想气体, 在等体过程中的热容。

$$C_V \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

定压摩尔热容 C_p : 1mol 理想气体, 在等压过程中的热容。

$$C_p \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

§8.5 理想气体的内能和 C_V 、 C_p

一、理想气体的内能

气体的内能仅是其温度的单值函数, 与压强 p 或体积 V 无关。

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

理想气体温度变化 ΔT , 在不同过程中吸收的热量不同。其中内能为温度的单值函数, 在各过程中增量相同; 而由于各过程做功不同 (功与路径有关), 则吸收热量不同。

二、理想气体的摩尔热容 C_V 、 C_p 和内能的计算

1. 定体摩尔热容 C_V

在等体过程中, 1mol 理想气体经吸热 Q , 温度变化 ΔT

$$C_V \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{dE}{dT}$$

在一般过程中 (恒等式) $C_V \equiv \frac{dE}{dT}$ 。

2. 定压摩尔热容 C_p

在等压过程中， 1mol 理想气体经吸热 Q ，温度变化 ΔT

$$C_p = C_v + R, \text{ 比热容比 } \gamma \equiv C_p / C_v$$

实验表明，在一般温度范围内，气体的 C_v ， C_p 和 γ 都近似为常量。

物理量 分子	定体摩尔热容	定压摩尔热容	比热容比
单原子分子	$3R/2$	$5R/2$	$5/3$
刚性双原子分子	$5R/2$	$7R/2$	$7/5$
刚性多原子分子	$3R$	$4R$	$4/3$

§8.6 热力学第一定律对理想气体在典型准静态过程中的应用

一、等体过程

在等体过程中，理想气体的体积保持不变。

1. 特征： $V = \text{Const}$ ， $dV = 0$

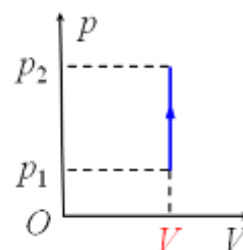
2. 过程方程： $\frac{p}{T} = \nu \frac{R}{V} = \text{Const}$

3. 过程曲线：平行于 p 轴的等体线。

4. 功： $A=0$

5. 热量： $Q_v = \nu C_v(T_2 - T_1) = \frac{V}{R} C_v(p_2 - p_1)$

6. 内能变化： $\Delta E = Q_v = \nu C_v(T_2 - T_1)$



二、等压过程

在等压过程中，理想气体的压强保持不变。

1. 特征： $p = \text{Const}$ ， $dp = 0$

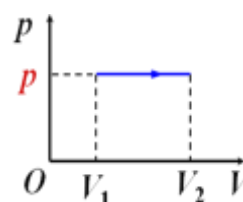
2. 过程方程： $\frac{V}{T} = \nu \frac{R}{p} = \text{Const}$

3. 过程曲线：平行于 V 轴的等压线。

4. 功(A 等于等压线下的面积)： $A = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$

5. 热量： $Q_p = \nu C_p(T_2 - T_1)$

6. 内能变化： $\Delta E = \nu C_v(T_2 - T_1)$



三、等温过程

1. 特征： $T = \text{Const}$ ， $dT = 0$

2. 过程方程： $pV = \text{Const}$

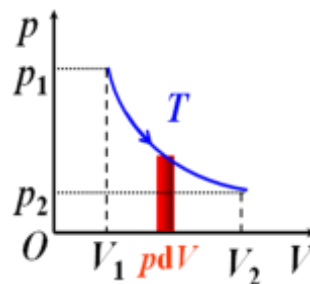
3. 过程曲线:在 P - V 图上, 每一个等温过程对应一条双曲线, 称为等温线。

4. 内能变化 $dE = 0$

5. 功: $A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$

6. 热量: $Q_T = A_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$

等温过程中系统吸收的热量全部用来对外做功。



§8.7 绝热过程

在绝热过程中, 理想气体与外界无热量传递。在绝热过程中, p, V, T 均为变量。

1. 特征: $dQ = 0$

2. 过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数}; \quad p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{常数}$$

3. 过程曲线

在 P - V 图上, 每一个绝热过程对应一条双曲线, 称为绝热线。

4. 热量: $dQ = 0$

5. 内能变化: $E = \nu C_V (T_2 - T_1)$

6. 绝热功: $A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = -\nu C_V (T_2 - T_1)$

绝热线和等温线的区别

绝热过程曲线在 A 点的斜率: $\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$

等温过程曲线在 A 点的斜率: $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$

$\gamma > 1$, 故绝热线的斜率大于等温线的斜率, 绝热线比等温线陡。

§8.8 循环过程

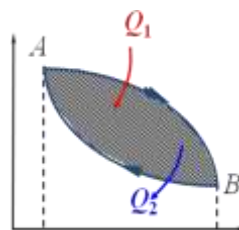
一、循环过程: 物质系统的状态经过一系列变化后, 又回到原来状态的过程叫热力学循环过程。

1. 特征: $\Delta E = 0$, 内能不会改变

2. 净功: $A = A_1 - A_2$

A_1 (膨胀过程): 系统对外做功;

A_2 (压缩过程): 外界对系统做功。



3. 根据热力学第一定律: $A = Q_1 - Q_2$, 其中 Q_1 为总吸热, Q_2 为总放热。

4. 热机和制冷机

正循环：沿顺时针方向进行的循环。

逆循环：沿逆时针方向进行的循环。

(1) 热机 (如蒸汽机、内燃机)(正循环)

工质从高温热源吸收热量，一部分用于对外做功，一部分向低温热源释放热量。

(2) 制冷机 (如 冰箱、制冷式空调)(逆循环)

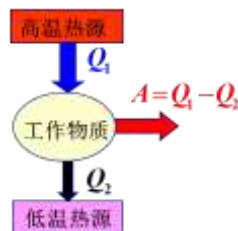
外界对工质做功，工质从低温热源吸热，向高温热源放热。

二、循环效率

1. 热机效率

工质循环一次从高温热源吸热 Q_1 ，对外作净功 A ，又向低温热源放出热量 Q_2 。 $Q_1 = Q_2 + A$ 。

热机效率：
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

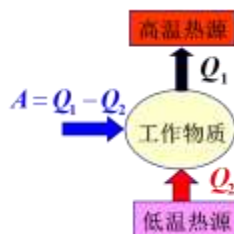


吸收的热量相同时，对外做功越多，热机效率越高。

2. 制冷系数

外界对工质做功 A ，工质从低温热源吸热 Q_2 ，向高温热源放热 Q_1 。 $Q_1 = Q_2 + A$

制冷系数：
$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$



致冷系数越大，外界消耗的功相同时，系统从冷库中取出的热量越多，致冷效果越好。

对于过程吸热或者放热的判断：

- (1) 等体过程：压强增大为吸热，减小为放热；
- (2) 等压过程：体积增大为吸热，减小为放热；
- (3) 等温过程：体积膨胀压强减小为吸热，体积收缩压强增大为放热。

§8.9 热力学第二定律

一、热力学第二定律

热力学第一定律给出了能量在相互转化过程中遵循的规律，但并未限定过程进行的方向。观察与实验表明，自然界中一切与热现象有关的宏观过程都是不可逆的，是有方向性的。

热力学第二定律是一条经验定律，有许多表述方法。最早提出并作为标准表述的是 1850 年的克劳修斯表述和 1851 年的开尔文表述。

1. 开尔文表述

不可能制作一种循环动作热机，只从单一热源吸收热量，使其完全变为有用功，而不引起其他变化。这种热机，也叫第二类永动机。(Q 吸=A)

要点：循环动作；单一热源；不引起其他变化。

等温膨胀过程是从单一热源吸热做功，而不放出热量给其它物体，但它非循环过程。卡诺循环是循环过程但需两个热源，且使外界发生变化。

2. 克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体自动地传到高温物体而不引起外界的变化。

要点：自动地，不引起外界的变化。

(1)热力学第二定律是大量实验和经验的总结，是不可违背的自然规律。

- (2)用反证法可以证明两种表述等效，违背了一种表述，必违背另一种。
- (3)热力学第二定律可有多种表述，每一种表述都反映了自然界过程进行的方向性。
- (4)开尔文表述的实质是：功可以全部转变为热，而热不能无条件地全部转换为功。
- (5)说明两种本质不同的能量形式之间的转换具有方向性或不可逆性。
- (6)两种表述的等价性，说明与热运动有关的不可逆性其本质相同，相互关联。
- (7)第二与第一定律彼此独立又互相补充。

第一定律说明在任何物理过程中能量必须守恒。第二定律则说明，满足能量守恒的过程不一定能实现。第二定律指出了自然界所发生的自发物理过程是有一定方向的。

§8.10 可逆过程和不可逆过程

可逆过程：系统状态变化过程中,逆过程能重复正过程的每一个状态,且不引起其他变化的过程。

不可逆过程：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一个状态的过程。

- 自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。
- 热力学第二定律的开尔文表述，可以证明：“通过摩擦完成的功变热过程是不可逆的”。
- 热力学第二定律的克劳修斯表述，实际上就是：“热传导的过程是不可逆的”。
- 不平衡**和**耗散**等因素的存在，是导致过程不可逆的原因。

对于热力学过程，过程可逆与否与系统所经历的中间状态是否为平衡状态有关。只有当过程中每一步，系统都无限接近于平衡态，且无摩擦等耗散因素时，过程才是可逆的。可逆过程是一种理想化状态，现实中只能近似可逆。

- 不可逆过程，并不是不能在反方向进行的过程，而是当逆过程完成后，对外界的影响不能消除。

§8.11 卡诺循环

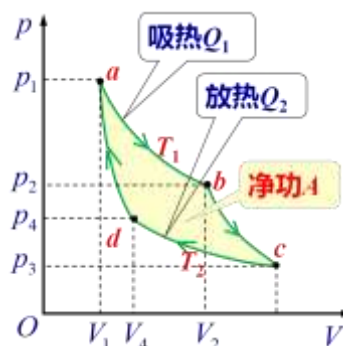
一、卡诺循环

卡诺循环：由两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程组成的循环。

正向卡诺循环及其效率

卡诺热机效率：
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- 卡诺循环必须有高温和低温两个热源。
- 卡诺循环的效率只与两个热源的温度有关。 T_2 愈低或 T_1 愈高，卡诺循环的效率愈大。工程上一般采取提高高温热源温度的方法。
- 卡诺循环的效率总是小于 1 的。

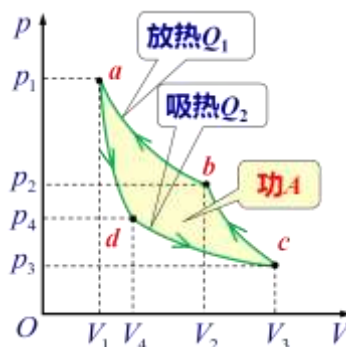


逆向卡诺循环的致冷系数

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

A: 外界对工质所做的净功
 Q1: 工作物质向外界放出的热量
 Q2: 工作物质从冷库吸取的热量

卡诺致冷系数: $w = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$



★不同过程中内能、功和热量的计算

	变量关系	内能增量 ΔE	热量 Q	功 A
等体过程 $dV = 0$	$\frac{p}{T} = \text{Const}$	$\nu C_V \Delta T$	$\nu C_V \Delta T$	0
等压过程 $dp = 0$	$\frac{V}{T} = \text{Const}$	$\nu C_V \Delta T$	$\nu C_p \Delta T$	$\nu R \Delta T$
等温过程 $dT = 0$	$pV = \text{Const}$	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	
绝热过程 $dQ = 0$	$pV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{const}$	$\nu C_V \Delta T$	0	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ $= -\nu C_V \Delta T$

热力学计算题:

★循环类型的题目解题步骤:

(1) 首先判断是正循环(顺时针)还是逆循环(逆时针), 正循环求解的是效率, 逆循环求解的是制冷系数。

(2) 根据状态图, 判断每一个过程的类型(等体、等压、等温或者绝热)。

(3) 根据题目的问题, 利用上表, 计算相关过程中的内能增量、热量或功, 并注意根据题目给出的已知量利用状态方程进行变量代换。热量注意区分吸热($Q > 0$)和放热($Q < 0$), 功注意区分系统对外界做功($A > 0$)和外界对系统做功($A < 0$)。

(4) 利用公式求出效率或制冷系数。

其他类型题目: 灵活运用状态方程 $pV = \nu RT$ 、热力学第一定律 $Q = \Delta E + A$ 、功

的计算公式 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 和内能与温度关系 $\nu C_V \Delta T$ 求解。