第 十二 周

第12章 热力学基础

§12.1-§12.3（例题），§12.4-§12.6

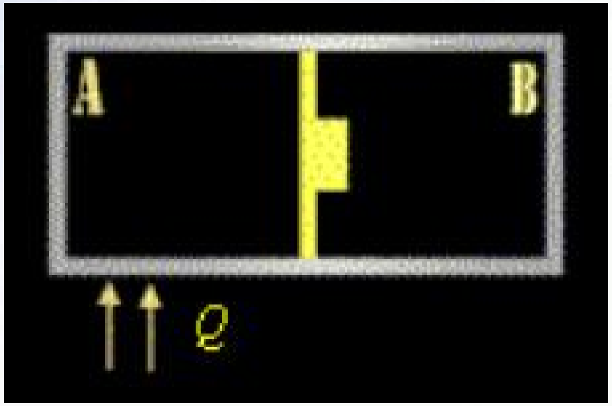
作业：P206 12-2，12-4，12-8

12-9，12-11，12-19

例题一：

一水平放置的气缸内，有一绝热活塞，其两侧A、B各有体积为V_1、压强为p_1、温度为T_1的刚性双原子理想气体，今将左侧气体缓慢加热，直到右侧气体被活塞压缩到V_2为止。气缸外壁除加热部分外，一律用绝热材料包装，且假设活塞与气缸之间无摩擦，求左侧气体所作的功。

分析： 在活塞右移过程中，右侧气体所经历的过程是什么？



A. 等压过程 B. 绝热过程
C. 准静态等压过程
D. 准静态绝热过程

答案 D

解答：给气缸左侧气体缓慢加热，活塞右移对右侧气体作功的过程为准静态绝热过程，左侧气体对右侧气体作功为：

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

由绝热过程方程 $p=\dfrac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}$ 得：

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV=\frac{1}{\gamma-1}[p_2V_2-p_1V_1]>0$$

其中：$p_2=p_1V_1^{\gamma}/V_2^{\gamma}$

例题二：

温度不太低的情况下，许多物质的定压摩尔热容都可以表示为：

$$C_p = a + 2bT - cT^2$$

式中a、b、c均为常数。试求：

(1)在定压情况下，1mol物质的温度从T_1升至T_2时需要吸收的热量；(2)在温度T_1和T_2之间的平均摩尔热容。

解： (1)温度从T_1升至T_2的等压过程中，系统吸收的热量为：

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + 2bT - cT^2) dT$$

$$= a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} c(T_2^3 - T_1^3)$$

(2)在温度T_1和T_2之间的平均摩尔热容为：

$$\overline{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} = a + b(T_2 + T_1) - \frac{1}{3} c(T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2)$$

注： 若已知某过程的摩尔热容，则可通过公式：

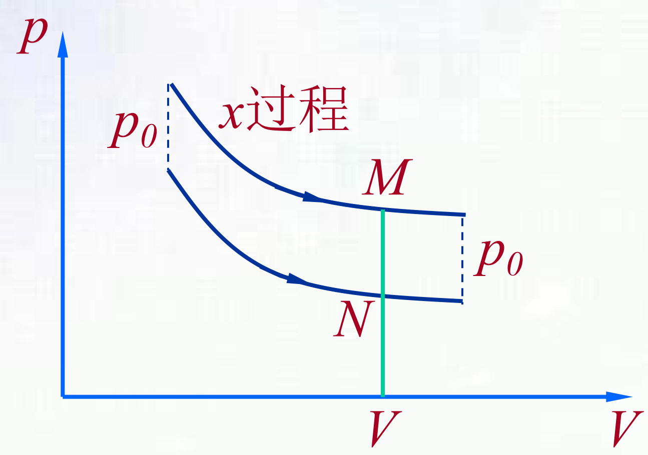
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C dT$$

计算该过程系统吸收的热量。某过程的平均摩尔热容为过程吸收的总热量除以系统始末两态温度的增量。

例题三：

ν摩尔的理想气体其定体摩尔热容为C_V，该气体所经历的一个x过程如图所示。若在 $p-V$ 图上把上述x过程向下平移p_0，则所得的曲线刚好是该理想气体的等温过程（温度为T_0 ）。试求：
（1）x 过程的过程方程，确定该过程所能达到的温度下限。（2） x 过程中摩尔热容C_x与压强 p 的定量关系。

解:（1）在过程曲线上任取一点M，其压强为p，体积为V，向下引垂线与等温线相交于N，由题意可知，该点的压强为$p-p_0$，体积为V，因为该点在温度为T_0的等温线上，所以



$$(p-p_0)V=\nu RT_0$$

这是一个含有p和V的方程，因而它就是x过程的过程方程。在理想气体状态方程$pV=\nu RT$中，T是x过程中(p, V)态时的温度。将状态方程代入x过程方程可得：

$$V=\nu R(T-T_0)/p_0, \text{ 或 } \quad p=\frac{p_0 T}{T-T_0}$$

由于$V>0$，$p>0$，所以$T>T_0$；在$V\to 0$时，$T\to T_0$。故在x过程中，温度下限为T_0。

（2）在x过程中取一微小过程，根据

$$V=\nu R(T-T_0)/p_0$$

可得：

$$dV = \frac{\nu R}{p_0} dT$$

根据热力学第一定律，有

$$\nu C_x dT = \nu C_V dT + p dV$$

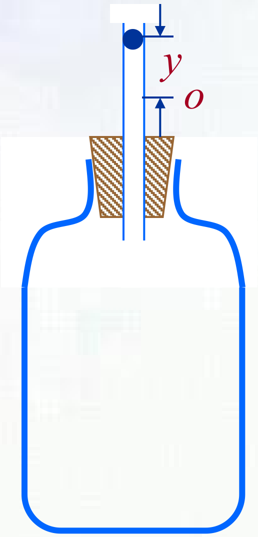
所以

$$C_x = C_V + \frac{R}{p_0} p$$

注释：由本题可以看出，在一个确定的过程中摩尔热容不一定是常数。

例题四：

一种巧妙地测定常数 γ 值的方法如图所示，大瓶内盛有待测气体。截面积为A的玻璃管通过瓶塞插入瓶内。玻璃管内放一质量为m的光滑金属小球（象一个活塞）。设小球在平衡位置时，气体的体积为V，压强为p。现将小球稍向下移，然后放手，试说明：（1）小球在玻璃管内运动的性质；（2）如何测定γ值。(设小球运动过程中，瓶内气体进行的过程是准静态绝热过程)



解：(1) 设小球向上运动位移为正，则当产生微小的正位移y时，瓶内气体的体积有一微小的增量dV，

$$dV = yA \qquad (1)$$

与此同时，压强将改变一微小值dp，小球受到的合力

$$F = Adp, \quad 或 \quad dp = F / A \qquad (2)$$

由于小球在运动过程中瓶内气体做准静态绝热过程，则有关系式

$$pV^{\gamma} = 常数$$

两边微分，得：$\gamma V^{\gamma-1} p dV + V^{\gamma} dp = 0 \qquad (3)$

将(1)(2)两式代入(3)式，经整理得：

$$F = -\frac{\gamma p A^2}{V} y = -Ky \qquad (4)$$

上式表明力F与位移呈正比，且方向相反，这是一种准弹性力。因此小球在玻璃管内做简谐振动。其振动周期为：

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{K}} = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \qquad (5)$$

(2) 将(5)式改写后得： $$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{pA^2T^2} \qquad (6)$$

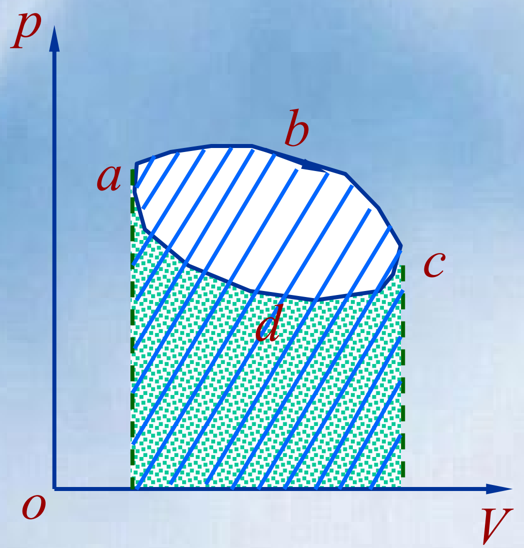
本实验装置很容易测定m、V、p、A及周期T，故(6)式可算得γ。

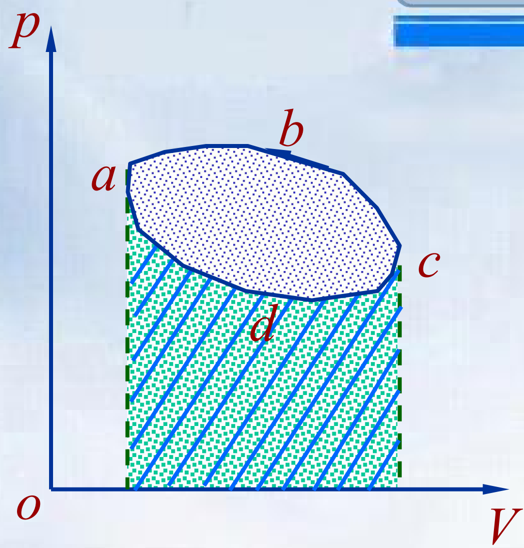
§12.4　循环过程

一、循环过程

热力学理论最初是在研究热机工作过程的基础上发展起来的。在热机中被用来吸收热量并对外作功的物质叫工质。工质往往经历着循环过程，即经历一系列变化又回到初始状态的整个过程称为循环过程，简称循环。

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(如下图)表示。箭头表示过程进行的方向。





沿顺时针方向进行的循环称为正循环或热循环。

沿逆时针方向进行的循环称为逆循环或制冷循环。

系统膨胀对外做功	> 正循环	系统压缩时外界对系统做功

系统膨胀对外做功	$<$ 逆循环	系统压缩时外界对系统做功

循环过程的特点：

经过一个循环，系统的内能变化为零$\Delta E=0$，系统吸收的净热量转化为对外做的功。

二、热机的效率

热机：利用正循环将吸收的热量转变为对外做功的机器，如蒸汽机、内燃机等。

对于正循环：

一定质量的工质在一次循环过程中要从高温热源吸热Q_1，对外作净功$|W|$，又向低温热源放出热量Q_2，而工质回到初态，内能不变。

若Q_1、Q_2、$|W|$均表示数值大小，那么工质经一循环：

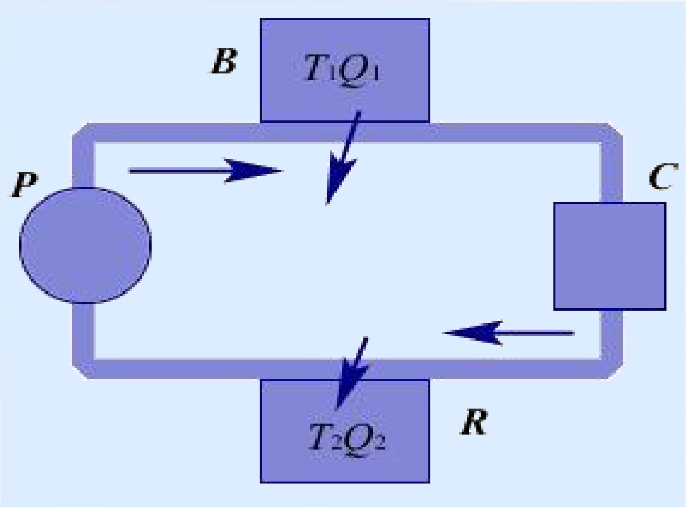
$$|W| = Q_1 - Q_2$$

热循环的效率用热机效率η表示为：

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

热机效率

热电厂中水的循环过程就是一个正循环过程。一定量的水先从锅炉*B*中吸收热量变成高温高压蒸汽，然后进入气缸*C*，在汽缸中膨胀，对气轮机叶轮做功，做功后的气体进入冷凝器*R*，凝结成水并放出热量，最后水由泵*P*送回锅炉*B*。其示意图如下：



三、制冷机及制冷系数

制冷机：利用工作物质的逆循环，不断从低温热源吸收热量，传递给高温热源的机器。

对于逆循环：

工质经一循环，外界必须对系统作功，系统从低温热源吸热Q_2，向高温热源放热Q_1，使低温热源温度更低，而工质回到初态，内能不变。

逆循环的致冷效能用制冷机的制冷系数ω表示：

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

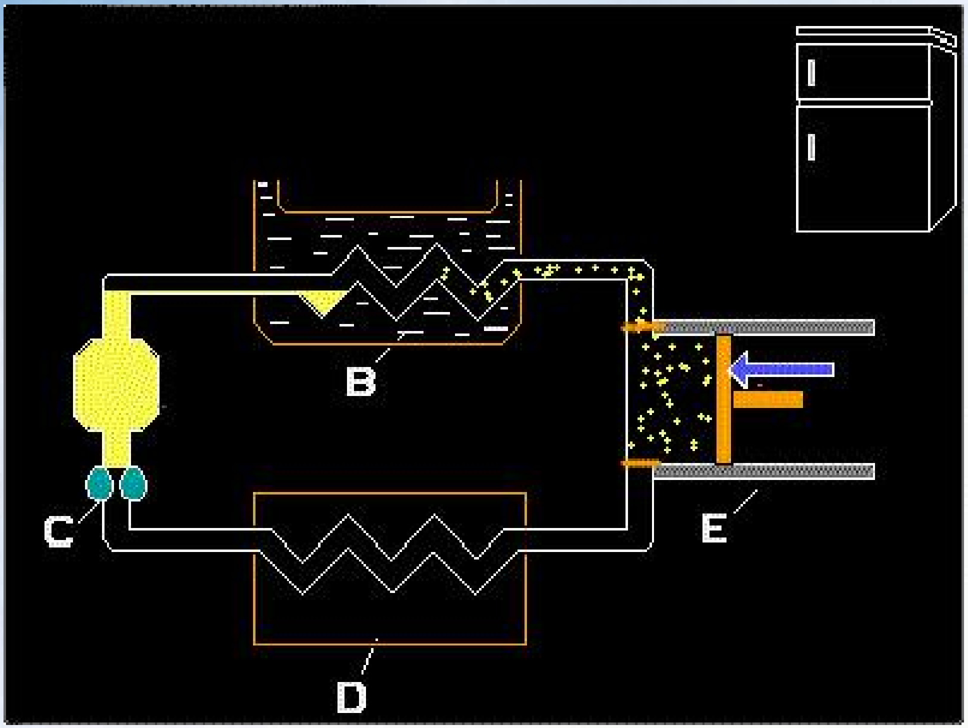
Q_2为工质从低温热源吸收的热量，
$|W|$为外界对工质所做的净功，Q_1为工质向高温热源放出的热量。

B--冷凝器

C--毛细节流阀

D--冷库

E--压缩机



工质从低温热源（冷库）吸热愈多，外界对工质作功愈少，致冷性能就愈好。

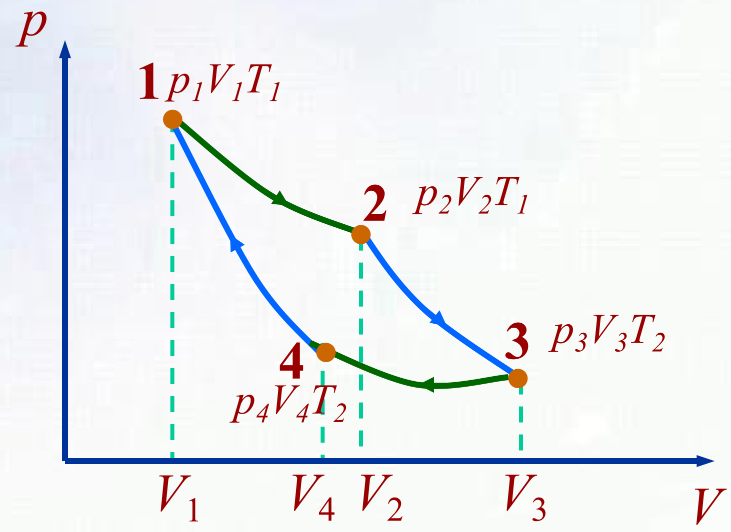
§ 12.4 卡诺循环

1824年法国工程师卡诺提出了一个能体现热机循环基本特征的理想循环，即卡诺循环。

以理想气体为工质的卡诺循环由4个准静态过程（两个等温、两个绝热）组成。

(1) 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，从热源吸收的热量为：

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

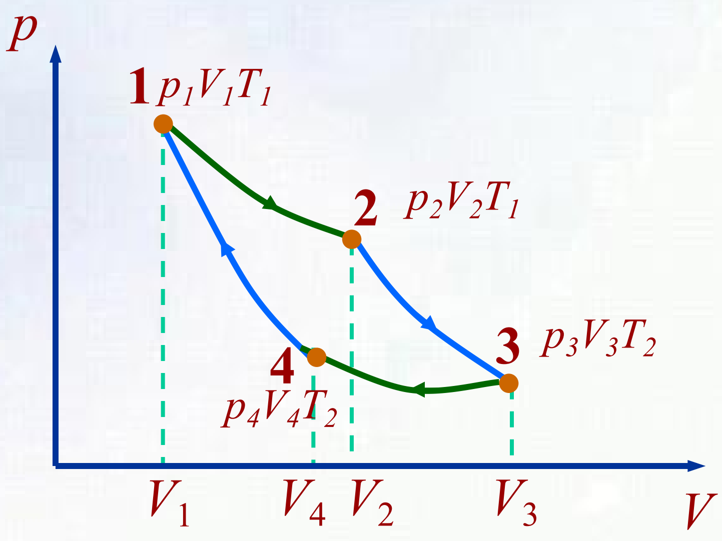


(2) 2–3：绝热膨胀，体积由V_2变到V_3，吸热为零。

$$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}$$

(3) 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，对热源放热为：

$$Q_2=\nu RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$$



(4) 4–1：绝热压缩，体积由V_4变到V_1，吸热为零。

$$\boxed{T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_4^{\gamma-1}}$$

下面的动画演示了理想气体的卡诺循环：

理想气体的卡诺循环

一、卡诺机的效率

在一次循环中，气体对外作的净功为：

$$|W| = Q_1 - Q_2$$

效率为：

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

$$\begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

得

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

因此，理想气体卡诺循环的效率只与两热源的温度有关。

可以证明在同样两个温度T_1和T_2之间工作的各种工质的可逆热机的效率都由上式给定，而且是实际热机可能效率的最大值。

讨论：

(1)要有两个热源；(2)T_1越高， T_2越低， η越大。
(3) $\eta<1$

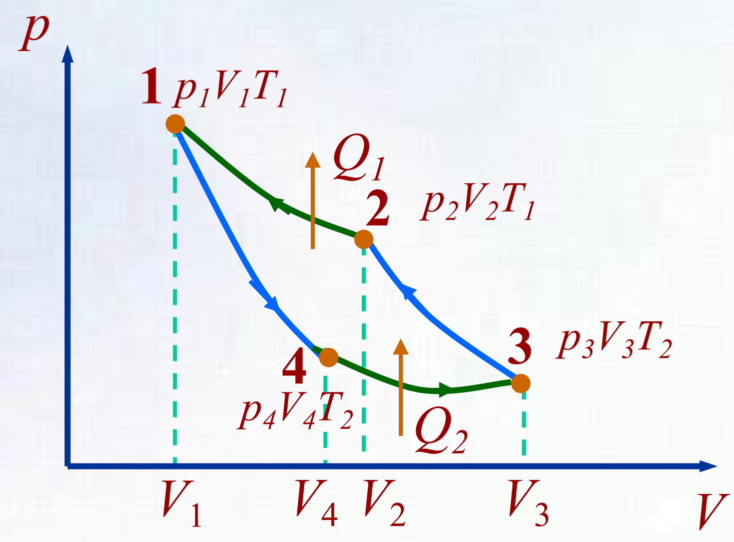
二、卡诺制冷机的制冷系数

在卡诺逆向循环中，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，其结果可使低温热源的温度更低，达到制冷的目的。

在逆向卡诺机中

$$|W| = Q_1 - Q_2$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

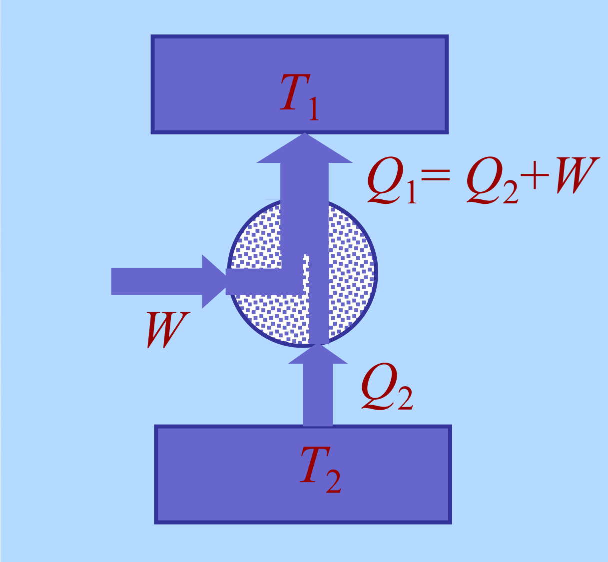


以理想气体为工质的卡诺制冷循环的制冷系数为

$$\omega_c = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

这是在T_1和T_2两温度间工作的各种制冷机的制冷系数的最大值。

逆循环也可用做热泵，作用是将从低温热源吸取的热量提供给高温热源，如冬天的空调机。



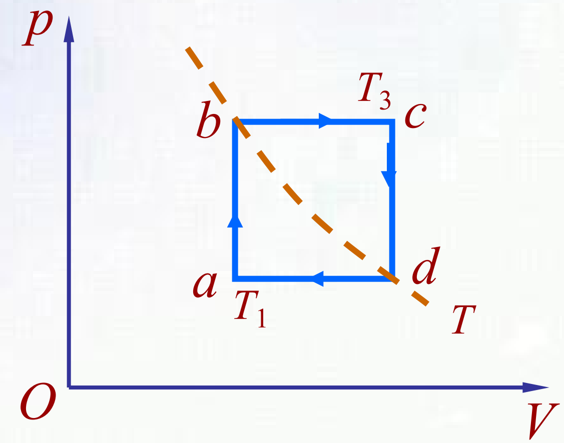
例题五：

1mol单原子分子理想气体，在p-V图上完成由两条等体线和两条等压线构成的循环过程，如图所示。已知状态a的温度为T_1，状态c的温度为T_3，状态b和状态d位于同一等温线上，试求：(1)状态b的温度；(2)循环过程的效率。

解： (1)设状态b的温度为T。对状态a、b、c、d 其状态方程分别为：

$$p_1V_1 = RT_1 \qquad p_2V_2 = RT$$

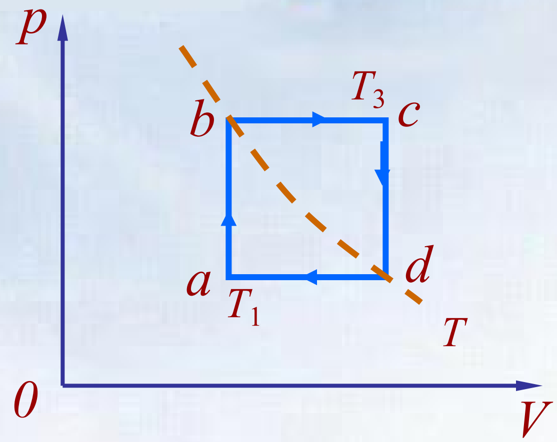
$$p_3V_3 = RT_3 \qquad p_4V_4 = RT$$



因为 $p_1=p_4, p_2=p_3, V_1=V_2, V_3=V_4$

因此可得：

$$\frac{T_1}{T} = \frac{T}{T_3}$$



故状态b的温度为： $T = \sqrt{T_1 T_3}$

(2)对单原子分子理想气体，

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

在$a \to b$， $b \to c$过程中系统吸热（温度增加），所以：

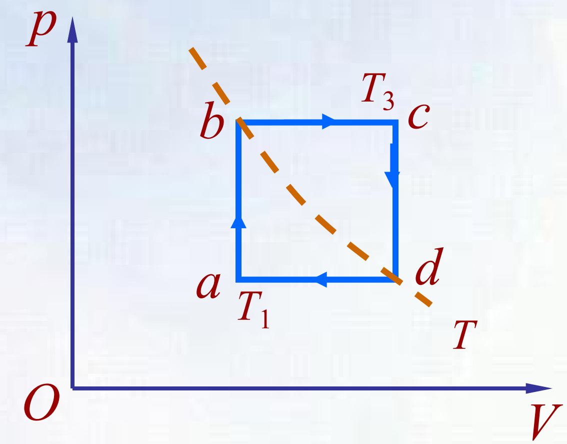
$$Q_1 = C_V(T - T_1) + C_p(T_3 - T)$$

$$= \frac{3}{2}R(\sqrt{T_1T_3} - T_1) + \frac{5}{2}R(T_3 - \sqrt{T_1T_3})$$

$$= \frac{R}{2}(5T_3 - 2\sqrt{T_1T_3} - 3T_1)$$

在$c\to d$，$d\to a$过程中系统放热（温度减小），所以：

$$Q_2=-[C_V(T-T_3)+C_p(T_1-T)]$$
$$=\frac{R}{2}(3T_3+2\sqrt{T_1T_3}-5T_1)$$



故此循环系统的效率为：

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{R(T_3-2\sqrt{T_1T_3}+T_1)}{\frac{R}{2}(5T_3-2\sqrt{T_1T_3}-3T_1)}$$
$$=\frac{2(T_3-2\sqrt{T_1T_3}+T_1)}{5T_3-2\sqrt{T_1T_3}-3T_1}$$

例题六：

一石头，其质量M_1=5kg，比热c_1=120J·kg^{-1}K^{-1}，温度T_0=300K。自高度h=80m处落入一绝热容器中，容器内存有质量M_2=25kg、比热c_2=80J·kg^{-1}K^{-1}的油。设环境温度维持300K、石头下落无摩擦、也无油溅出容器的外面，石头落入油中静止后的动能转变成热能。求再将石头重新升高的最大高度。

解： 石头落入油中，其损失的势能最终转换成油和石头的热能，并使其温度升高ΔT。

$$M_1gh = \Delta Q = (M_1c_1 + M_2c_2)\Delta T = c_t\Delta T$$

式中　$c_t = (M_1c_1 + M_2c_2)$　移项得：

$$\Delta T = \frac{M_1 gh}{M_1 c_1 + M_2 c_2} = 1.5\mathrm{K}$$

当油-石头系统的温度比环境温度高ΔT后，理论上总能借助一热机使石头重新升高。求上升最大高度，所以需借助卡诺机，使其工作在T_0及$T_0+\Delta T$两热源之间。卡诺机做功和吸热之间的关系 $W = (1-T_2/T_1)Q_{吸}$，即

利用卡诺机正循环从高温热源吸热，向外界做功

$$dW = -(1-\frac{T_0}{T})c_t dT$$

取负号表示由于卡诺机要吸收热量而使油的温度降低。完成积分，得：

$$W = -\int_{T_0+\Delta T}^{T_0}(1-\frac{T_0}{T})c_t dT =$$

$$= -c_t[T_0 - (T_0 + \Delta T)] - c_t T_0 \ln \frac{T_0 + \Delta T}{T_0}$$

$$= c_t \Delta T - c_t T_0 \ln(1 + \frac{\Delta T}{T_0})$$

$$= c_t \Delta T - c_t T_0 [\frac{\Delta T}{T_0} - \frac{1}{2}(\frac{\Delta T}{T_0})^2 + \cdots]$$

$$= \frac{1}{2} c_t \frac{(\Delta T)^2}{T_0} = \frac{(M_1 gh)^2}{2 c_t T_0}$$

所以石头能再被升高的最大高度H是

$$H = \frac{W}{M_1 g} = \frac{M_1 g h^2}{2 T_0 c_t} = 0.2\text{m}$$

§12.5 热力学第二定律

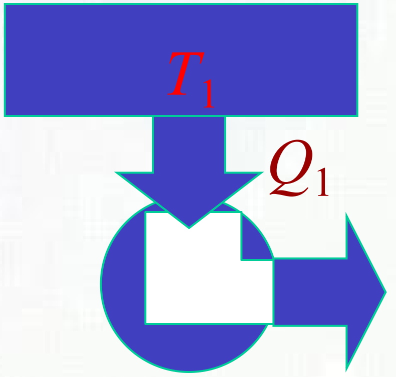
自发过程：无须外界作用，能够自动发生的过程。其逆过程不能自动发生，但逆过程并不违反热力学第一定律。

热力学第二定律是规定自发过程方向的定律。

一、开尔文表述

热机的效率： $\eta = \dfrac{|W|}{Q_1} = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

如能将 $Q_2 \to 0$，则 $\eta \to 1$，这种热机称为单一热源机——第二类永动机。



开尔文表述：不可能从单一热源吸取热量，使之完全变成有用的功而不产生其他影响。

功可以完全变热，但要把热完全变为功而不产生其他影响是不可能的。如，在实际中热机的循环除了热变功外，还必定有一定的热量从高温热源传给低温热源，即产生了其它效果。

开尔文
（1824~1907）

热全部变为功的过程也是有的，如理想气体的等温膨胀。但在这一过程中除了气体从单一热源吸热完全变为功外，还引起了其它变化，即过程结束时，气体的体积增大了。

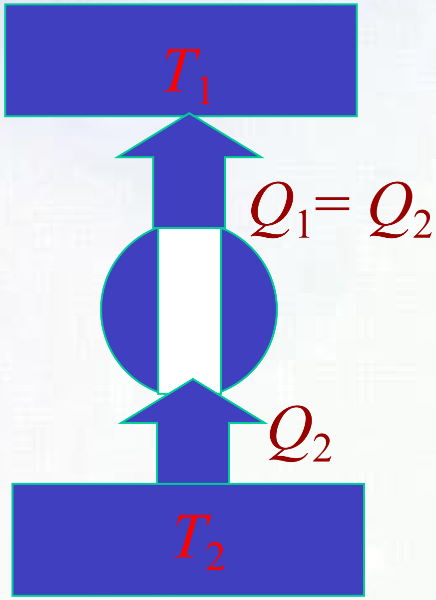
注："单一热源"指温度均匀的热源，"其他变化"指热变功以外的任何其他变化。

开氏表述指明功变热的过程是不可逆的，即第二类永动机不可能制成。

二、克劳修斯表述

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。

经验告诉我们，当两个不同温度的物体相互接触时，热量将由高温物体向低温物体传递，而不可能自发地由低温物体传到高温物体。如果借助制冷机，当然可以把热量由低温物体传递到高温物体，但要以外界作功为代价，也就是引起了其他变化。



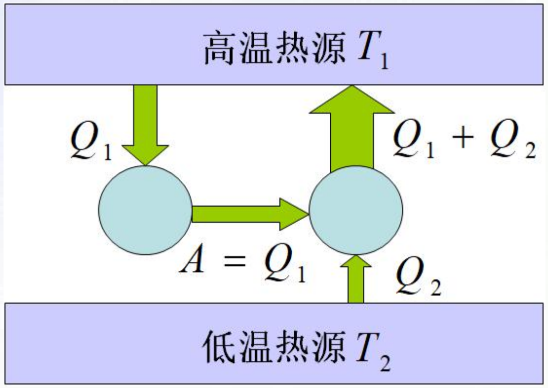
克氏表述指明热传导过程是不可逆的。

➢ 两种表述的等价性

一. 假设开尔文表述不正确，即功变热是可逆的。

存在一单一热源机，它能从高温热源T_1吸收热量Q_1，使之全部变成功W，而不引起其他变化。将上述单源热机与一制冷机组成复合机，用单源热机输出的功 W 驱动制冷机，就可以使复合机成为一无功致冷机。

其唯一效果是将热量Q_2从低温热源T_2传到高温热源T_1，而不引起其他变化。



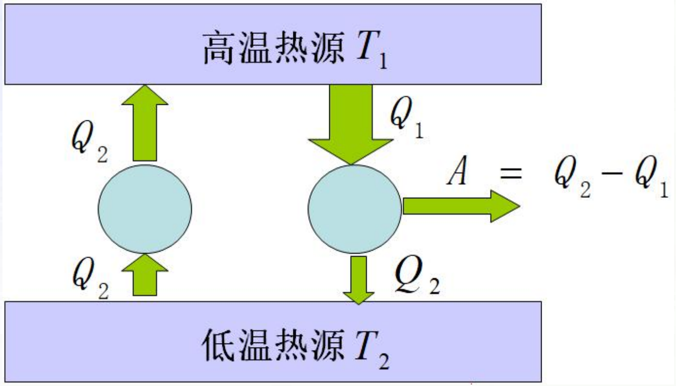
克劳修斯表述不成立，即热传导是可逆的。

➢ 两种表述的等价性

二. 假设克劳修斯表述不正确，即热传导是可逆的。

存在一个无功致冷机，它能将热量Q_2从低温热源T_2，传到高温热源T_1，而不引起其他变化。将上述无功致冷机和一热机组成复合机，就可以使复合机成为单一热源机。

其唯一效果是从高温热源T_1吸收热量Q_1-Q_2，使之全部变成功，<u>而不引起其他变化。</u>



开尔文表述不成立，即功变热是可逆的。

§12.5 可逆过程和不可逆过程　卡诺定理

一、可逆过程

可逆过程（reversible process）：热力学系统由某状态出发，经某一过程达到另一状态，如果存在“另一过程”，它能使系统和外界完全复原，则原过程称为可逆过程。反之，称为不可逆过程。

例：理想气体准静态等温膨胀，活塞完全光滑。系统从状态I(p_1V_1T)→II(p_2V_2T) 等温膨胀，系统吸热，对外做功

$$W = \nu RT \ln V_2 / V_1$$

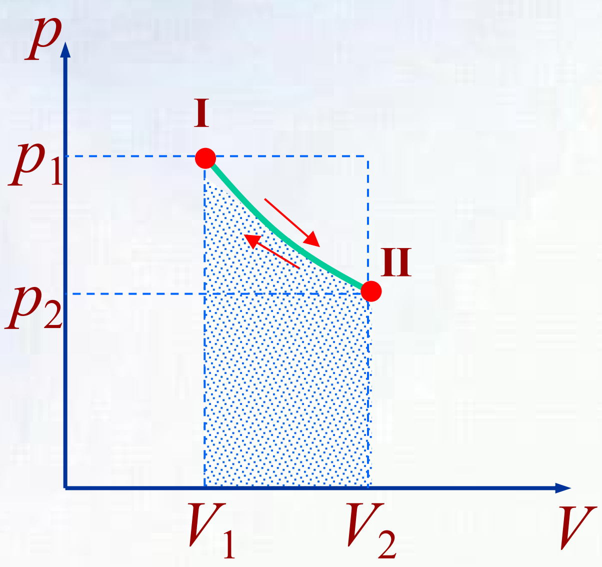
II →I，外界对系统做功 $W = \nu RT \ln V_2 / V_1$

系统放热。此过程为可逆过程。

实现可逆过程的条件：准静态过程；过程进行中无机械能损耗。

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

覆水难收，破镜难圆，生米煮成熟饭 …。



1.热传导过程是不可逆的。热量 Q从$T_1 \rightarrow T_2$，不可能从$T_2 \rightarrow T_1$而不引起其他变化。

2.热功转换过程是不可逆的。石头落入油中变热，不可能将热量变为相同的功使石头回到原来高度。

3.气体绝热自由膨胀过程是不可逆的。

二、卡诺定理

由于卡诺循环的四个过程均满足可逆条件，故卡诺循环是可逆循环。

除等温和绝热过程外，其他准静态过程都需要无限多个温差无限小的热源。因此，在两个温度一定的热源之间的可逆循环必为卡诺循环。

在众多的循环中，哪一个循环效率最高?

卡诺定理：（1）在两个给定温度的热源之间工作的热机，不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。（2）在两个给定温度的热源之间工作的一切可逆热机，其效率相等。

$$\eta \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

上式中 “＝” 对应可逆循环， “＜” 对应不可逆循环。

提高热机效率的方向：

(1) $T_1\uparrow$，$T_2\downarrow$

(2) 尽量接近可逆循环。