



第13章 热力学基础

13-1 准静态过程、功、热量

13-2 热力学第一定律、内能

13-3、4 热力学第一定律的应用

13-5 循环过程、卡诺循环

13-6 热力学第二定律的表述、卡诺定理

13-7 熵、熵增加原理

*~~13-8~~ 热力学第二定律的统计意义 (了解, 自学)

*13-9 (不要求)

重点



热力学基础 基本要求

- 一、掌握热力学第一定律，
能够分析、计算理想气体的功、热量和内能
- 二、掌握热力学第二定律的表述。
能够分析、计算循环效率和制冷系数。
- 三、掌握熵、熵增原理。



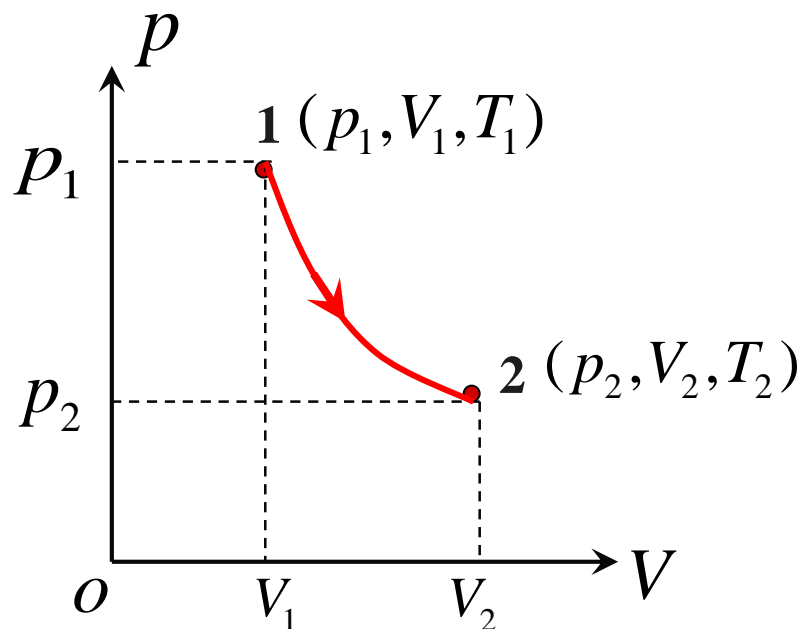
13-1 准静态过程、功、热量
13-2 热力学第一定律、内能

知识点：重点掌握

- 1、热力学第一定律；
- 2、功、热量和内能的分析与计算。

一、准静态过程

- 1、准静态过程：热力学系统从一个平衡态变化到另一个平衡态所经历的状态都可以近似当作平衡态，那么这种状态变化过程称为准静态过程。
- 2、准静态过程是由无数个平衡态组成的过程。
- 3、实际过程的理想化模型
- 4、准静态过程(气体系统)可以用 P - V 图上的一条曲线(过程曲线)来表示



二、功、热量、内能

1、功 W （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。

♠ 做功可以改变系统的状态

♠ 如：摩擦升温（机械功）、电加热（电功）

功是过程量

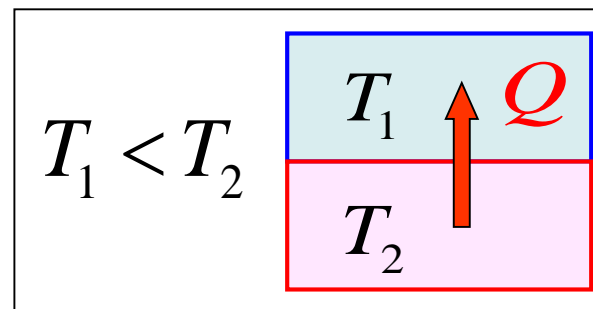
机械功： $dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$

电功： $dW = IUdt$

二、功、热量、内能

2、热量 Q (过程量)

系统与外界之间由于存在**温度差**而传递的能量称为**热量**



◆ 热量也是过程量，与过程有关。

◆ 传热的微观本质是：

分子无规则运动的能量从高温物体向低温物体传递

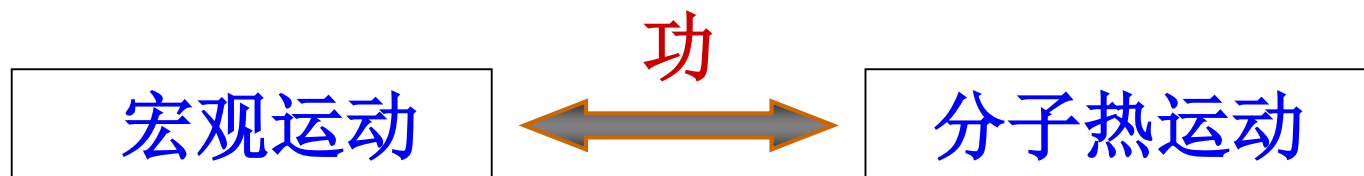
对系统传热也能使系统的状态改变，
在这一点上，**传热和作功是等效的。**

二、功、热量、内能

功与热量的异同

- (1) 都是过程量：与过程有关；
- (2) 等效性：改变系统热运动状态作用相同；
- (3) 功与热量的物理本质不同。

做功使系统外宏观运动（分子有规则运动）的能量与系统内微观粒子的热运动（分子无规则运动）的能量相互转换。



二、功、热量、内能

功与热量的异同

- (1) 都是过程量：与过程有关；
- (2) 等效性：改变系统热运动状态作用相同；
- (3) 功与热量的物理本质不同。

热传递使系统外微观粒子的热运动能量与系统内微观粒子的热运动能量相互转换。



二、功、热量、内能

3、内能 E (状态量)

◆ 内能是状态量，是热力学系统状态的单值函数。

内能的改变只决定于初、末状态，
与所经历的过程无关。

◆ 对于一定质量的气体系统

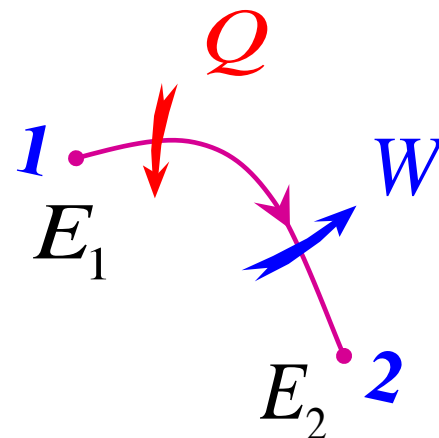
内能一般： $E = E(P, V)$ 或 $E = E(P, T)$ 或 $E = E(V, T)$

◆ 一定质量的理想气体系统内能仅是温度的单值函数

$$E = E(T) = \nu \frac{i}{2} RT$$

三、热力学第一定律 (*重点*)

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



$$Q = (E_2 - E_1) + W = \Delta E + W$$

一般规定：

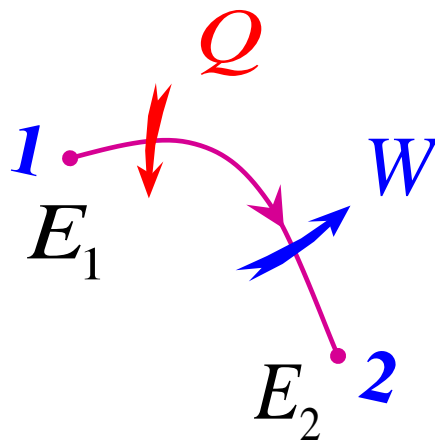
$Q > 0$	系统吸热	$W > 0$	系统对外界做功
$Q < 0$	系统放热	$W < 0$	外界对系统做功

对无限小过程：

$$dQ = dE + dW$$

三、热力学第一定律 (*重点*)

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



$$Q = (E_2 - E_1) + W = \Delta E + W$$

◆热力学第一定律实际上是包含热现象在内的能量守恒与转换定律。第一类永动机是不可能制成的。

热力学第一定律适用于
任何系统(气、液、固、.....)的任何过程，
只要初、末态为平衡态。

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

1、(准静态过程) 功的计算

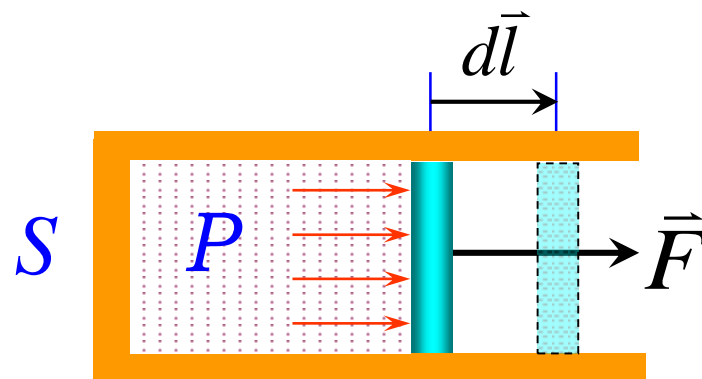
无摩擦准静态过程

当活塞移动微小位移 dl 时，系统所作的元功为：

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l} = PSdl = PdV$$

系统体积由 V_1 变为 V_2 ，系统对外界做功为：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$



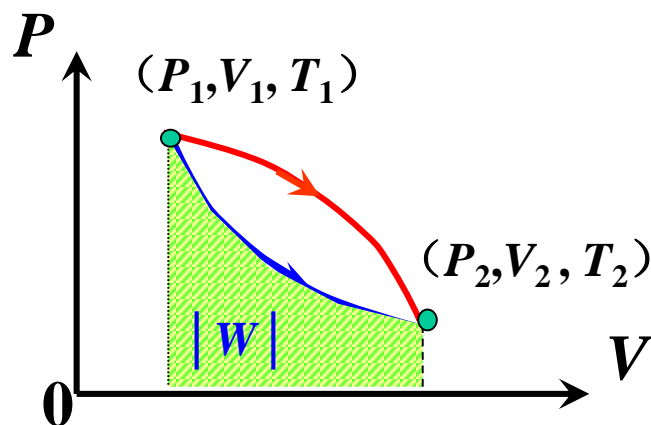
- 1) $dV > 0$, 膨胀, $dW > 0$, 系统对外作正功;
- 2) $dV < 0$, 压缩, $dW < 0$, 系统对外作负功;
- 3) $dV = 0$, 等体, $dW = 0$ 系统不作功。

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

1、(准静态过程) 功的计算

元功: $dW = PdV$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$



功不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态，功与过程有关。

功的大小等于 $P-V$ 图上过程曲线 $P = P(V)$ 下的面积

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

2、(准静态过程) 热量的计算:

1)、摩尔热容 C : 1摩尔物质经过某一热力学过程, 温度升高(降低) **1K** 所需要吸收(释放)的热量。

1摩尔物质经过一热力学过程: $\Delta Q, \Delta T$

$$C_{\text{过程}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{\text{过程}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{过程}}$$

$$(dQ)_{\text{过程}} = C_{\text{过程}} dT$$

ν 摩尔物质经过一热力学过程: C

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

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

2)、理想气体的等容摩尔热容 C_V 与等压摩尔热容 C_P

(1) 等容(定体)摩尔热容:

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

i : 理想气体分子的自由度

(2) 等压(定压)摩尔热容:

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

迈耶公式

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

(3) 泊松比 (Poisson's Ratio) (比热容比)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} > 1$$

四、功、热量、内能的(直接)计算(理想气体、准静态过程)

3、理想气体的内能

ν 摩尔理想气体系统处于某一状态，
温度为 T ，其内能 E 为：

$$E = E(T) = \nu \frac{i}{2} R T = \nu C_V T$$

$$dE = \nu C_V dT$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

例 1: 一定量的理想气体经历 acb 过程时, 吸热500 J,
求: 经历 $acbda$ 过程时, 系统与外界交换的热量是多少?

解: $pV = \nu RT, \quad p_a V_a = p_b V_b,$

$$\Rightarrow T_a = T_b, \quad E_a = E_b$$

$$Q = \Delta E + W$$

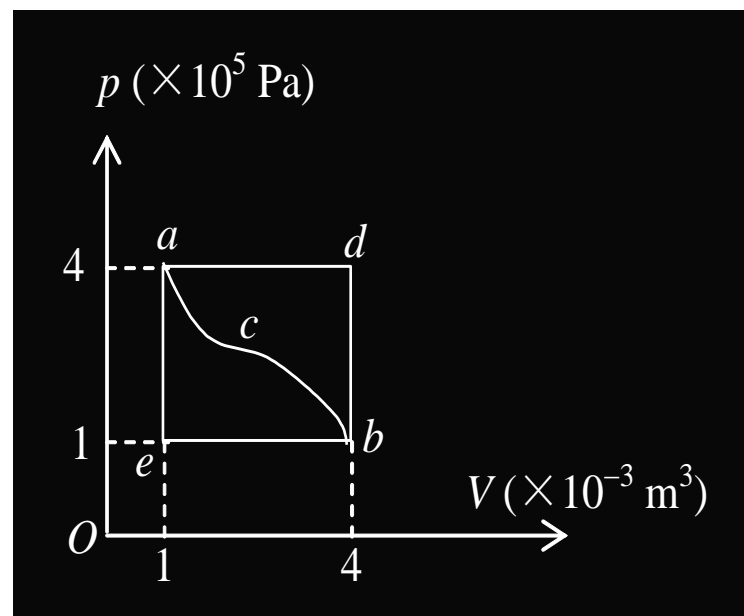
acb 过程: $Q_{acb} = (E_b - E_a) + W_{acb}$

$$Q_{acb} = W_{acb} = 500 \text{ J}$$

$acbda$ 过程: $Q_{acbda} = (E_a - E_a) + W_{acbda}$

$$Q_{acbda} = W_{acbda} = W_{acb} + W_{bda} = S_{acb} - S_{bda} = 500 - 4 \times 10^5 \times (4 - 1) \times 10^{-3} = -700 \text{ J}$$

$$Q_{acbda} = -700 \text{ J} < 0, \quad \text{放热}$$



例 2: 1mol 多原子分子理想气体从状态 **A** (p_1, V_1) 沿 $p-V$ 图所示直线变化到状态 **B** (p_2, V_2),

求: 1) 此过程中, 气体系统内能增量、对外做功、与外界交换的热量?
 2) 此过程中, 该气体系统的摩尔热容 $C = ?$

解: 1) $pV = \nu RT$, $E = \nu \frac{i}{2} RT$, $i = 6$

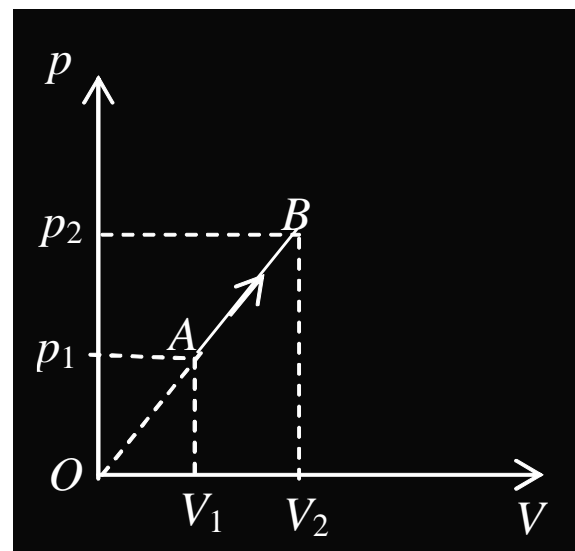
$$\frac{p_1}{V_1} = \frac{p_2}{V_2}$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{6}{2} (\nu RT_2 - \nu RT_1)$$

$$\Delta E = 3(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$W = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_2 - V_1), \quad \Rightarrow W = \frac{1}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1),$$

$$\Rightarrow Q = \Delta E + W = \frac{7}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1),$$



例 2: 1mol 多原子分子理想气体从状态 **A** (p_1, V_1) 沿 $p-V$ 图所示直线变化到状态 **B** (p_2, V_2),

求: 1) 此过程中, 气体系统内能增量、对外做功、与外界交换的热量?
 2) 此过程中, 该气体系统的摩尔热容 $C = ?$

解: 2) $pV = \nu RT, \quad E = \nu \frac{i}{2} RT, \quad C_V = \frac{i}{2} R$

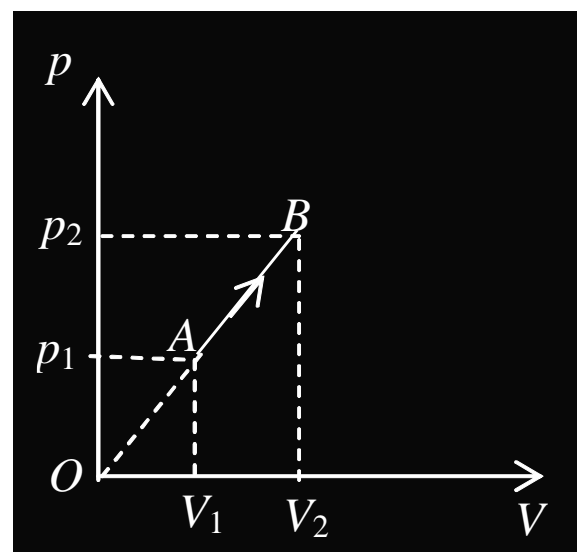
过程方程: $p = \frac{p_1}{V_1} V \quad i = 6$

1摩尔: $dQ = dE + pdV = C_V dT + pdV$

$$pV = RT, \Rightarrow pdV + Vdp = RdT$$

$$dp = \frac{p_1}{V_1} dV \Rightarrow Vdp = V \frac{p_1}{V_1} dV = pdV$$

$$\Rightarrow 2pdV = RdT \Rightarrow dQ = C_V dT + \frac{1}{2} RdT \Rightarrow C = \frac{dQ}{dT} = C_V + \frac{1}{2} R = \frac{7}{2} R$$



例 3: 一定量的理想气体, 其体积和压强依照 $V = \frac{a}{\sqrt{p}}$ 的规律变化, 其中 a 为已知常数,

- 求:** 1) 气体从体积 V_1 膨胀到 V_2 所作的功;
2) 体积为 V_1 时的温度 T_1 与体积为 V_2 时的温度 T_2 之比。

解: 1) 状态方程: $pV = \nu RT$, 过程方程: $p = \frac{a^2}{V^2}$,

$$dW = pdV = \frac{a^2}{V^2} dV \Rightarrow W = \int_1^2 pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a^2}{V^2} dV = \frac{a^2}{V_1} - \frac{a^2}{V_2}$$

2) $pV = \nu RT$,

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{\frac{a^2}{V_1^2} V_1}{\frac{a^2}{V_2^2} V_2} = \frac{V_2}{V_1}$$



13-3 理想气体的等容过程和等压过程、摩尔热容

13-4 理想气体的等温过程和绝热过程、多方过程

热力学第一定律 对理想气体的准静态等值过程的应用

知识点:

- 1、重点掌握：(准静态) 等压、等容、等温与绝热过程的功、热量、内能的计算；
- 2、了解：多方过程。



◆ 计算各等值过程的热量、功和内能的理论基础

(1) 各等值过程的特性

(2) $pV = \nu RT$

(理想气体的共性)

$$E = E(T) = \nu \frac{i}{2} RT$$

(3) $\left\{ \begin{array}{l} dQ = dE + pdV \\ Q = \Delta E + W \end{array} \right.$

解决过程中能量转换的问题

一、等体（等容）过程

1、功 W 、热量 Q 、内能增量 ΔE

特性： $V = \text{常量}$

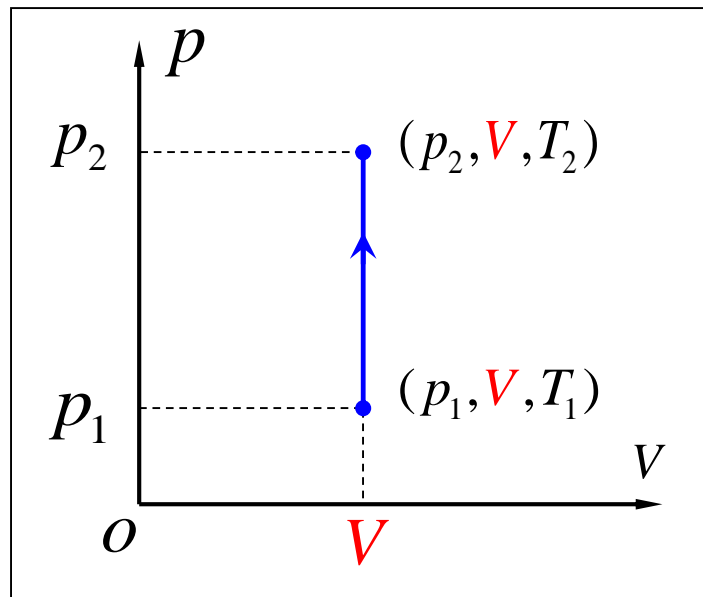
过程方程： $\frac{p}{T} = \text{常量}$

$$dV = 0, \quad dW = p dV = 0$$

热力学第一定律：

$$dQ = dE + dW = dE + 0 = dE$$

$$Q = E_2 - E_1 = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$



$$pV = \nu RT$$

$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

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。

一、等体（等容）过程

2、理想气体的定体摩尔热容量

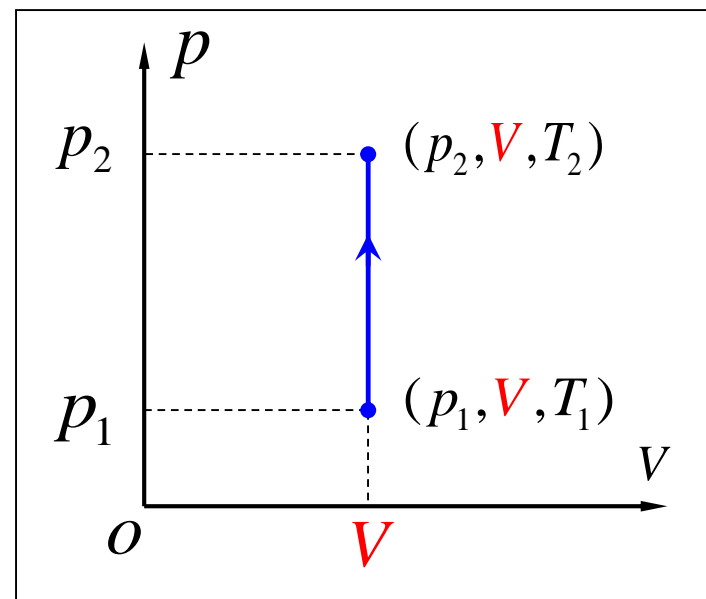
1mol 理想气体在等体过程中吸收的热量 dQ ，使温度升高 dT ，其定体摩尔热容为：

$$C_V = \frac{dQ}{dT}, \quad dQ = C_V dT$$

热力学第一定律：

$$dQ = dE + dW = dE + 0 = \frac{i}{2} R dT$$

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



$$pV = \nu RT$$

$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

$$\nu \text{ mol: } dQ = \nu C_V dT, \quad Q = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

二、等压过程

1、功 W 、热量 Q 、内能增量 ΔE

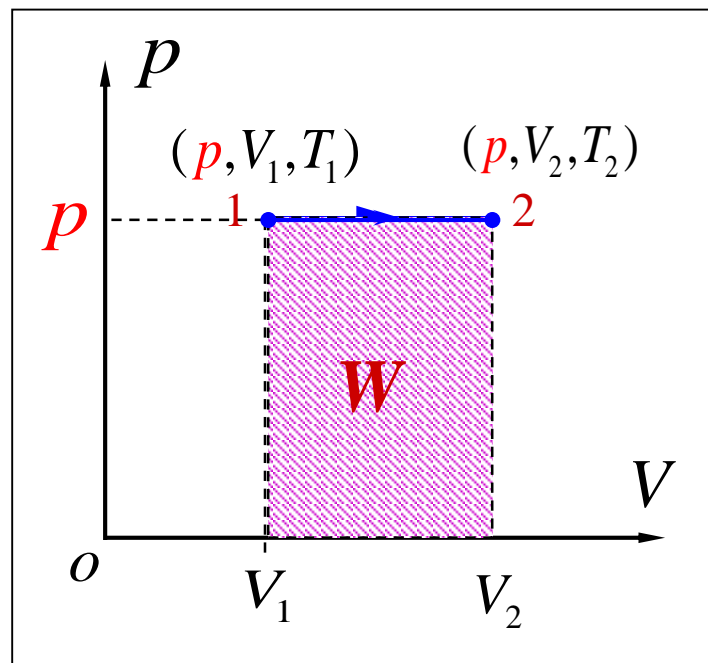
特 性: $p = \text{常量}$

过程方程: $\frac{V}{T} = \text{常量}$

$$dW = p dV, \quad W = p(V_2 - V_1) \\ = \nu R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \\ = \frac{i}{2} p(V_2 - V_1)$$

$$\text{热力学第一定律: } Q = \Delta E + W = \left(\frac{i}{2} + 1\right) p(V_2 - V_1) = \nu \left(\frac{i}{2} + 1\right) R(T_2 - T_1)$$



$$pV = \nu RT$$

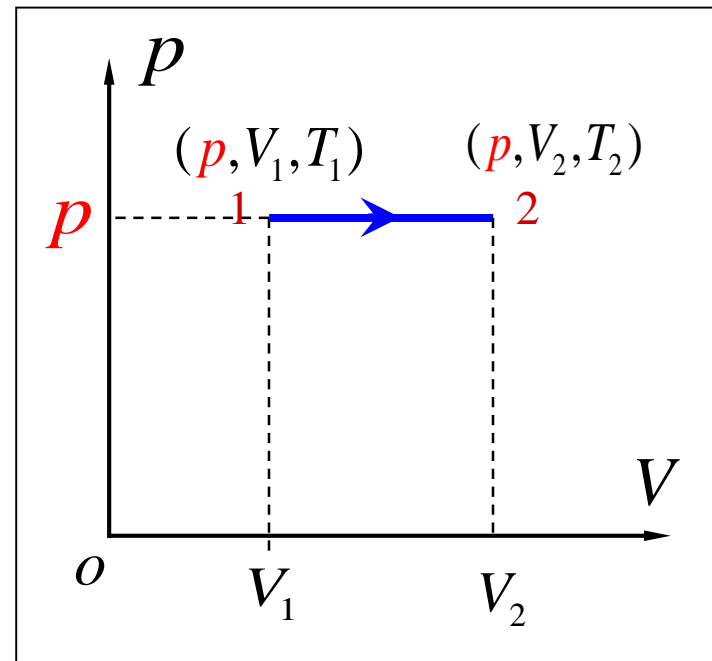
$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

二、等压过程

2、理想气体的定压摩尔热容量

1mol 理想气体在等压过程中吸收的热量 dQ ，使温度升高 dT ，其定体摩尔热容为：

$$C_p = \frac{dQ}{dT}, \quad dQ = C_p dT$$



热力学第一定律：

$$dQ = dE + dW \Rightarrow C_p dT = \frac{i}{2} R dT + p dV$$

$$pV = \nu RT, \quad E = \nu \frac{i}{2} RT$$

$$pV = RT \Rightarrow p dV = R dT$$

$$\Rightarrow C_p dT = \frac{i}{2} R dT + R dT \Rightarrow C_p = \frac{i}{2} R + R = C_v + R$$

迈耶公式

二、等压过程

2、理想气体的定压摩尔热容量

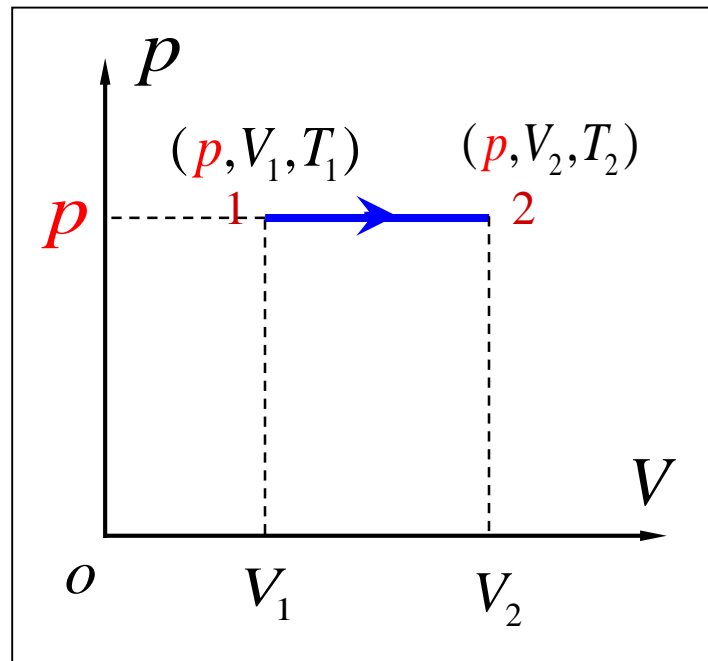
$$C_p = \frac{i}{2}R + R = C_v + R$$

$$\nu \text{ mol: } dQ = \nu C_p dT,$$

$$Q = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

$$= \nu \left(\frac{i}{2}R + R \right) (T_2 - T_1)$$

$$= \nu \left(\frac{i}{2} + 1 \right) R (T_2 - T_1) = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) p (V_2 - V_1)$$



$$pV = \nu RT, \quad E = \nu \frac{i}{2} RT$$