

第13章 热力学基础



- 理想气体的等容过程和等压过程、摩尔热容
- 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)等容、等压、等温与
 - 绝热过程的功、热量、内能的计算;
- 2、了解:多方过程。



第13章 热力学基础

◆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、过程方程
- (2) 理想气体状态方程、内能 (理想气体的共性)

$$pV = \nu RT$$
, $E = E(T) = \nu \frac{\iota}{2} RT$

(3) 热力学第一定律

解决过程中能量转换的问题

$$\begin{cases} dQ = dE + pdV \\ Q = \Delta E + W \end{cases}$$



一、等体(等容)过程

1、功W、热量Q、内能增量 ΔE

特 性: V = 常量

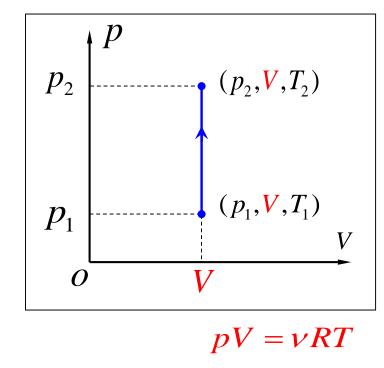
过程方程: $\frac{p}{T}$ = 常量

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

热力学第一定律:

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

$$Q = E_2 - E_1 = v \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} V(p_2 - p_1)$$



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

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

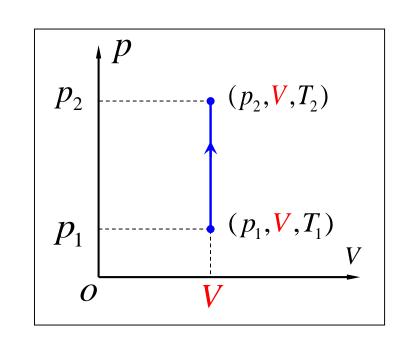
1 mol 理想气体在等体过程中吸收的热量 dQ,使温度升高 dT,其定体摩尔热容为:

$$C_V = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}, \quad \mathrm{d}Q = C_V \mathrm{d}T$$

热力学第一定律:

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

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



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

$$v \text{ mol:} \quad dQ = vC_V dT, \qquad Q = vC_V (T_2 - T_1) = v \frac{l}{2} R(T_2 - T_1)$$



二、等压过程

1、功W、热量Q、内能增量 ΔE

特 性: p = 常量

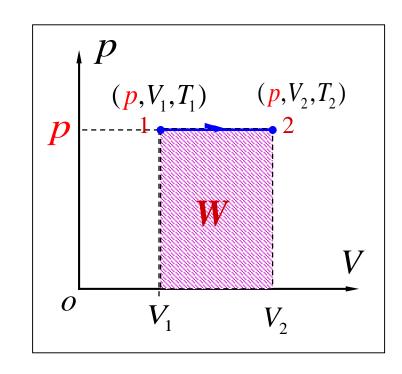
过程方程: $\frac{V}{T} = 常量$

$$dW = pdV, W = p(V_2 - V_1)$$

= $vR(T_2 - T_1)$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = v \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{i}{2} p(V_2 - V_1)$$



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

 $pV = \nu RT$

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



二、等压过程

2、理想气体的定压摩尔热容量

1 mol 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:

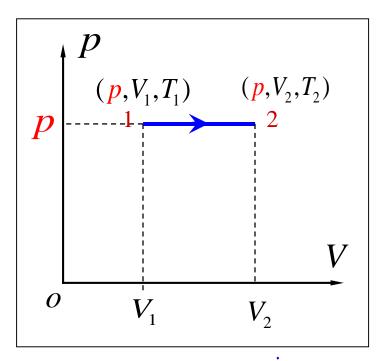
$$C_p = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}, \qquad \mathrm{d}Q = C_p \mathrm{d}T$$

热力学第一定律:

$$dQ = dE + dW \implies C_p dT = \frac{i}{2} RdT + pdV$$

$$pV = RT \Rightarrow pdV = RdT$$

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



$$pV = vRT$$
, $E = v\frac{i}{2}RT$

迈耶公式



二、等压过程

2、理想气体的定压摩尔热容量

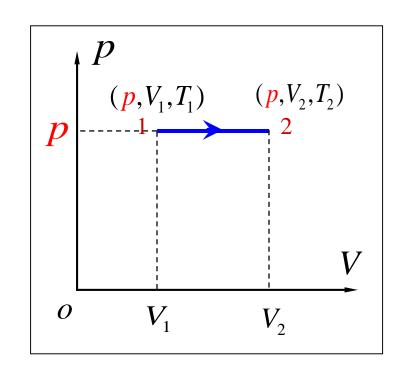
$$C_p = \frac{i}{2}R + R = C_V + R$$

$$v \text{ mol}: dQ = vC_p dT,$$

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

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

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



$$pV = vRT$$
, $E = v\frac{i}{2}RT$



三、等温过程

特 性: T = 常量

过程方程: pV = 常量

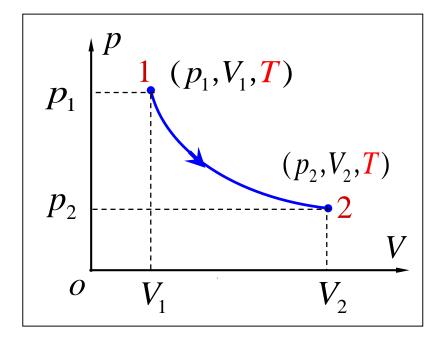
$$dE = 0$$

热力学第一定律:

$$dQ = dE + dW = dW = pdV$$

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = vRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$pV = \nu RT$$

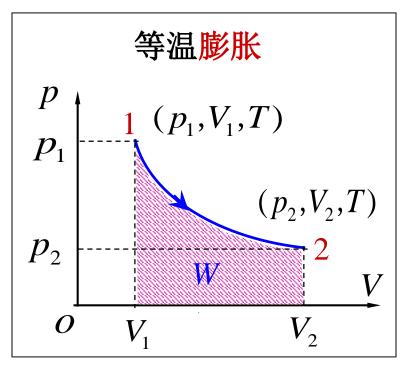
$$E = v \frac{i}{2} RT$$

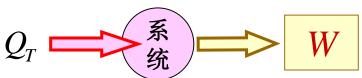
$$Q = W = vRT \ln \frac{V_2}{V_1} = vRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

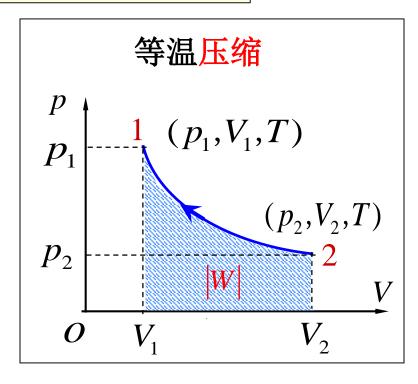


等温过程

$$Q = W = vRT \ln \frac{V_2}{V_1} = vRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$









强

物理系



四、(准静态)绝热过程

- 1、过程特点: dQ=0, 或: Q=0
- 2、过程方程(绝热方程)

$$\begin{cases} pV^{\gamma} = 常数_1 \\ TV^{\gamma-1} = 常数_2 \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = 常数_3 \end{cases}$$

一一泊松公式

比热容比:
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$



四、(准静态)绝热过程

> 绝热线与等温线

绝热过程方程

$$PV^{\gamma} = 常数 = P_a V_a^{\gamma}$$

绝热线的斜率

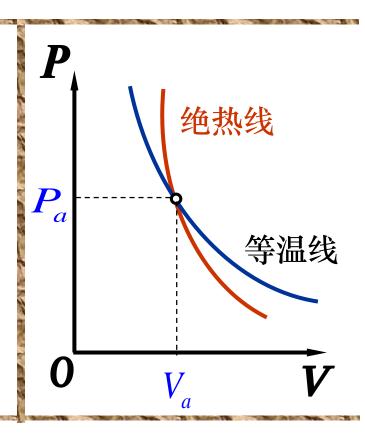
$$k_{Q} = \left(\frac{dP}{dV}\right)_{Q}$$
$$= -\gamma \frac{P_{a}}{V}$$

等温过程方程

$$PV = 常数 = P_aV_a$$

等温线的斜率

$$k_{T} = \left(\frac{dP}{dV}\right)_{T}$$
$$= -\frac{P_{a}}{V}$$



$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1,$$

$$|k_Q| > |k_T|,$$

绝热线较陡



四、(准静态)绝热过程

3、功W、热量Q、内能增量 ΔE

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = 0$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu \frac{\iota}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{\iota}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = -\Delta E = -\nu C_V (T_2 - T_1) = -\nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

另,功W可直接计算

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{p_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}\right) dV = \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma - 1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma - 1}}\right) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$
$$= \frac{C_V}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{i}{2} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$



例 4: 3 mol 温度为 $T_0 = 273 \text{ K}$ 的理想气体,先经等温过程,体积膨胀到 原来的5倍,然后等体加热,使其末态的压强刚好等于初始压强, 整个过程传给气体的热量为 $Q = 8 \times 10^4$ J,

求: 此种气体的定体摩尔热容 C_v 值?

(活页册25、10题)

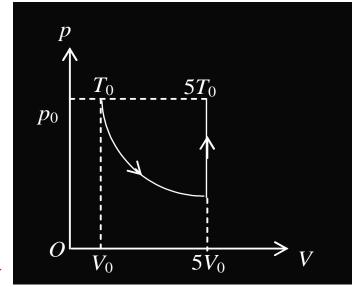
解: 初态参量: p_0 、 V_0 、 T_0

末态参量: p_0 、 $5V_0$ 、 $T=5T_0$

等温过程: $\Delta E = 0$,

$$Q_T = W_T = vRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = 3RT_0 \ln 5 = 1.1 \times 10^4 \text{ J}$$

等体过程:
$$Q_V = \nu C_V \Delta T = 3C_V \cdot 4T_0 = 3.28 \times 10^3 C_V$$



$$pV = \nu RT$$

整个过程:

$$Q = Q_T + Q_V \Rightarrow Q_V = Q - Q_T \Rightarrow C_V = \frac{Q - Q_T}{3.28 \times 10^3} = \frac{8 \times 10^4 - 1.1 \times 10^4}{3.28 \times 10^3} = \frac{21.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{3.28 \times 10^3}$$

$$= 21.0 \, \mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}$$

(分子自由度 $i = ? \gamma = ?$)



例 5: 1 mol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

一倍到达状态b,再等容加热至压强增大一倍到达状态c,

最后再经绝热膨胀,使其温度降至初始温度到达状态d。

求: 1) 状态d 的 V_d ; 2) 整个过程的功; 3) 整个过程与外界交换的热量。

解: 1)
$$T_a = T_d$$

状态 $c: T_c = ?$

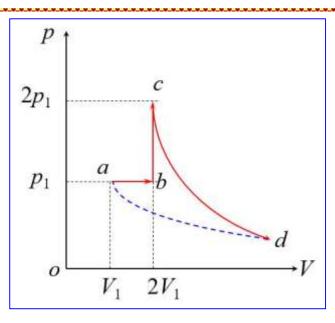
$$pV = vRT \implies T_a = \frac{p_1 V_1}{R}, \qquad T_c = \frac{4 p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = 4T_a$$

再根据绝热方程: $TV^{\gamma-1} = 常数$

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

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} V_c = 4^{\frac{3}{2}} \times 2V_1 = 16V_1$$





例 5: 1 mol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

一倍到达状态b,再等容加热至压强增大一倍到达状态c,

最后再经绝热膨胀,使其温度降至初始温度到达状态d。

求: 1) 状态d 的 V_d ; 2) 整个过程的功; 3) 整个过程与外界交换的热量。

解: 2)
$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd}$$

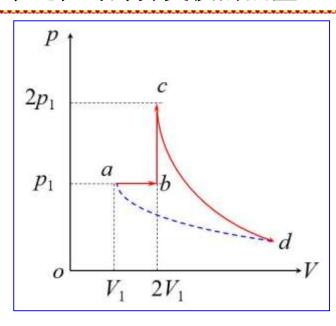
$$W_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1V_1$$

$$W_{bc} = 0$$

$$W_{cd} = -\Delta E_{cd} = \frac{3}{2}R(T_c - T_d)$$

$$= \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1V_1$$

$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} = \frac{11}{2} p_1 V_1$$





例 5: 1 mol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

一倍到达状态b,再等容加热至压强增大一倍到达状态c,

最后再经绝热膨胀,使其温度降至初始温度到达状态d。

求: 1) 状态d 的 V_d ; 2) 整个过程的功; 3) 整个过程与外界交换的热量。

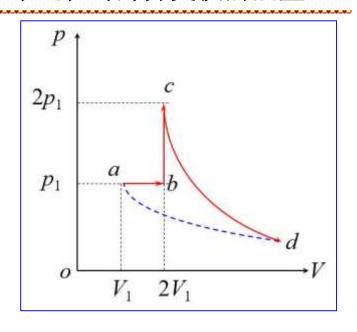
解: 3)
$$Q_{abcd} = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd}$$

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

$$= \frac{5}{2}(p_bV_b - p_aV_a) = \frac{5}{2}p_1V_1$$

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

$$= \frac{3}{2}(p_cV_c - p_bV_b) = 3p_1V_1$$



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

也可用第一定律,间接计算: $Q = \Delta E + W = 0 + W = \frac{11}{2} p_1 V_1$



13-5 循环过程、卡诺循环

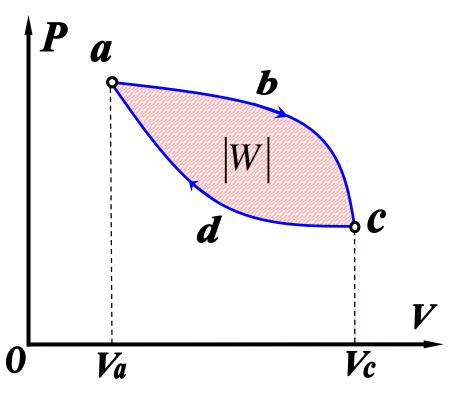
知识点: 重点掌握:

能够分析、计算循环效率和制冷系数



一、循环过程

- 1、热力学循环过程:系统经过一系列变化状态过程后, 又回到原来的状态的过程。
- 2、过程特征: 经一个循环,系统内能不变, 作功只与吸热、放热有关。
- 3、正循环(顺时针)(p-V图) 热机的循环过程;
- 4、负循环(逆时针)(p-V图) 制冷机的循环过程;
- 5、经历一个循环: $\Delta E = 0$ W = Q



在任何一个循环过程中,系统(或外界)所做的 β 功大小 在数值上等于p-V 图上循环曲线所包围的面积



1、热机循环、热机效率

热机: 利用工作物质的循环过程 把热量转变成功的装置。

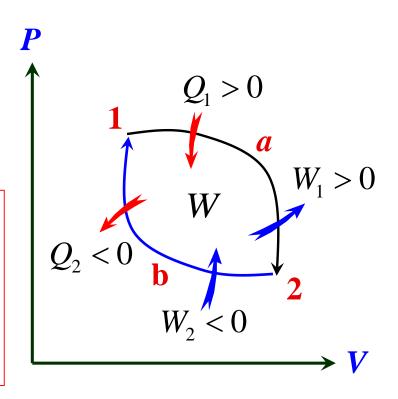
经历一个循环,

 W_1 :系统对外界所做的总功, $W_1 > 0$

 W_0 : 外界对系统所做的总功, $W_2 < 0$

 $Q_{::}$ 系统从外界吸收的总热量, $Q_1 > 0$

 Q_0 :系统向外界放出的总热量, $Q_{2} < 0$



经历一个循环,系统对外界净作的功(净功)为:

$$W = W_1 - |W_2| = Q_1 - |Q_2| > 0$$
 净吸热

强



1、热机循环、热机效率

经历一个循环,

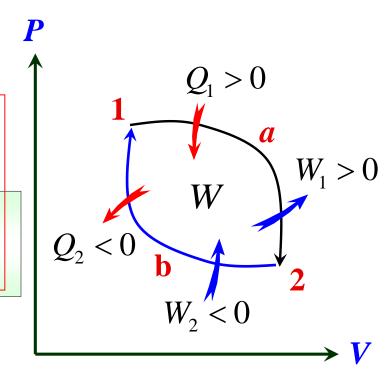
 W_1 :系统对外界所做的总功, $W_1 > 0$

 W_2 : 外界对系统所做的总功, $W_2 < 0$

 Q_1 :系统从外界吸收的总热量, $Q_1 > 0$

 Q_2 :系统向外界放出的总热量, $Q_2 < 0$

净功: $W = W_1 - |W_2| = Q_1 - |Q_2|$



热机效率

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



2、致冷循环、致冷系数

致冷机:利用工质的循环过程, 使热量从低温热源向 高温热源传递的装置。

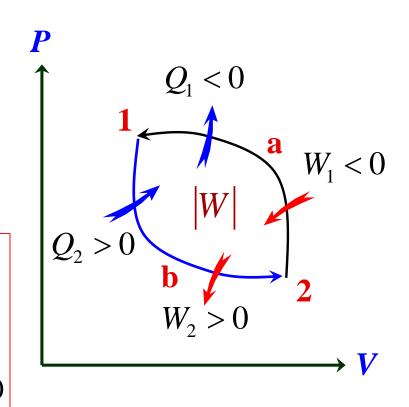
经历一个循环,

 W_1 : 外界对系统所做的总功, $W_1 < 0$

 W_2 :系统对外界所做的总功, $W_2 > 0$

 Q_1 :系统向外界放出的总热量, $Q_1 < 0$

 Q_2 :系统从外界吸收的总热量, $Q_2 > 0$



经历一个循环,外界对系统净作的功(净功)为:

$$|W| = |W_1| - W_2 = |Q_1| - Q_2$$
 净放热



2、致冷循环、致冷系数 经历一个循环,

 W_1 : 外界对系统所做的总功, $W_1 < 0$

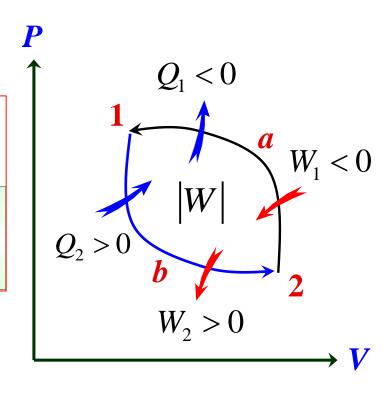
 W_2 :系统对外界所做的总功, $W_2 > 0$

 Q_1 :系统向外界放出的总热量, $Q_1 < 0$

 Q_2 :系统从外界吸收的总热量, $Q_2 > 0$

外界对系统净作的功(净功)为:

$$|W| = |W_1| - W_2 = |Q_1| - Q_2$$



致冷系数

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



1、热机效率

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

经历一个循环,

总吸热
$$\longrightarrow$$
 Q_1

总放热 \longrightarrow Q_2

2、致冷系数

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

经历一个循环,

总吸热
$$\longrightarrow$$
 Q_2

总放热 \longrightarrow Q



例 6: 1 mol 氦气系统(理想气体、刚性分子)进行如图所示的循环, 其中, $p_2=2p_1$, $V_4=2V_1$,

求: 1) 各分过程气体系统与外界交换的热量; 2) 循环效率。

解: 1)
$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{R}$$
, $T_2 = 2T_1$, $T_3 = 4T_1$, $T_4 = 2T_1$, $Q_{12} = vC_V(T_2 - T_1) = C_V T_1 = \frac{3}{2}RT_1 = \frac{3}{2}p_1 V_1 > 0$, 吸热 P_2 $Q_{23} = vC_P(T_3 - T_2) = 2C_P T_1 = 5RT_1 = 5p_1 V_1 > 0$, 吸热 $Q_{34} = vC_V(T_4 - T_3) = -2C_V T_1 = -3RT_1 = -3p_1 V_1 < 0$, 放热 $Q_{41} = vC_P(T_1 - T_4) = -C_P T_1 = -\frac{5}{2}RT_1 = -\frac{5}{2}p_1 V_1 < 0$, 放热 $Q_{12} = Q_{12} + Q_{23} = \frac{13}{2}p_1 V_1$ $Q_{13} = 1 - \frac{11}{13} = 15.4\%$



例 7: 1 mol 氧气系统(理想气体、刚性分子)作如图所示的循环,

求: 循环效率。

P:
$$T_c = \frac{2p_0V_0}{R}$$
, $p_a = 2p_0$, $T_b = \frac{4p_0V_0}{R} = 2T_c$, $p_a = 2T_c$

等压过程
$$ab$$
: $Q_{ab} = vC_p(T_b - T_a) = 7p_0V_0$

$$Q_{ab} > 0$$
, 吸热

等体过程
$$bc$$
: $Q_{bc} = vC_V(T_c - T_b) = -5 p_0 V_0$

$$Q_{bc} < 0$$
,放热

等温过程
$$ca: Q_{ca} = W_{ca} = vRT_c \ln \frac{V_a}{V_c} = -(2 \ln 2) p_0 V_0$$

$$Q_{ca}$$
 < 0, 放热

$$Q_1 = Q_{ab}, \quad Q_2 = Q_{bc} + Q_{ca}, \quad \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{5 + 2\ln 2}{7} = 8.8\%$$

