



## 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)

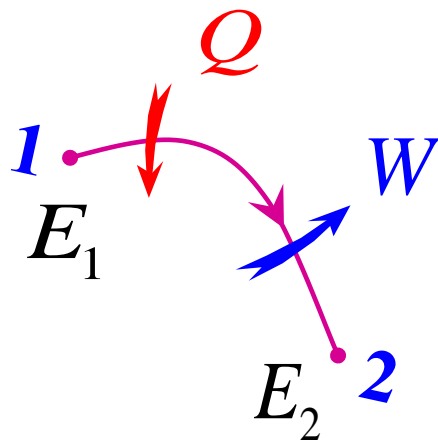
重点

# 一、热力学第一定律

## 1、热力学第一定律

某一过程，系统与外界交换热量  $Q$ ，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：

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



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：

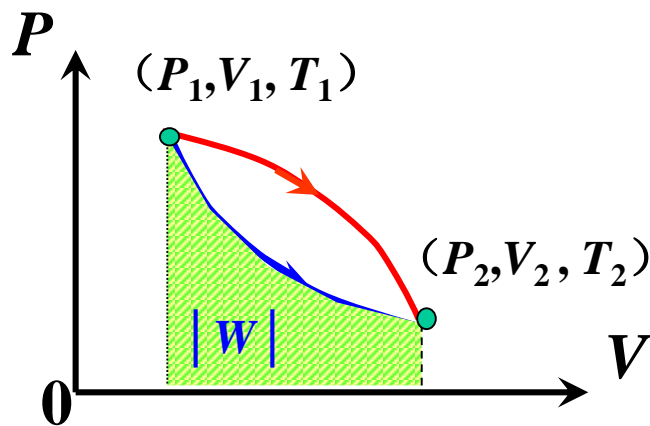
$$dQ = dE + dW$$

# 一、热力学第一定律

## 2、热功、热量、内能的计算

### 1) 准静态过程的功的计算

元功:  $dW = PdV$



功的大小等于  $P-V$  图上过程曲线  $P = P(V)$  下的面积

- 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。

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

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。

# 一、热力学第一定律

## 2、热功、热量、内能的计算

### 2) 准静态过程的热量的计算

A、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：  $\Delta Q$ ,  $\Delta T$

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

$\nu$ 摩尔物质经过一热力学过程：  $C_{\text{过程}}$

$$dQ = \nu C_{\text{过程}} dT, \quad Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{过程}} dT,$$

# 一、热力学第一定律

## 2、热功、热量、内能的计算

### 2) 准静态过程的热量的计算

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

(3) 泊松比 (Poisson's Ratio) (比热容比)

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

# 一、热力学第一定律

## 2、热功、热量、内能的计算

### 3) 理想气体的内能

$\nu$  摩尔理想气体系统处于某一状态，  
温度为  $T$ ，其内能  $E$  为：

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

$$dE = \nu C_V dT$$

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

## 二、热力学第一定律 (对理想气体的等值过程) 的应用

(一)、等体过程: 热量:  $Q = \nu C_V (T_2 - T_1)$   
做功:  $W = 0$   
内能增量:  $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$

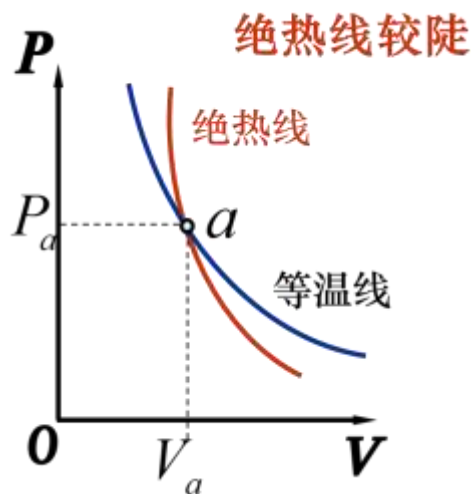
(二)、等压过程: 热量:  $Q = \nu C_P (T_2 - T_1)$   
做功:  $W = p(V_2 - V_1) = \nu R (T_2 - T_1)$   
内能增量:  $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$

(三)、等温过程: 热量=做功:  $Q = W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$   
内能增量:  $\Delta E = 0$

## 二、热力学第一定律 (对理想气体的等值过程) 的应用

(四) 绝热过程      过程特点:  $dQ = 0$ , 或:  $Q = 0$

### 1、过程方程(绝热方程)



$$\begin{cases} PV^\gamma = \text{常数}_1 \\ TV^{\gamma-1} = \text{常数}_2 \\ P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{常数}_3 \end{cases}$$

$$\text{比热容比: } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

### 2、功 $W$ 、热量 $Q$ 、内能增量 $\Delta E$

$$Q = 0$$

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



### 三、热机效率和致冷机的致冷系数

#### 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。

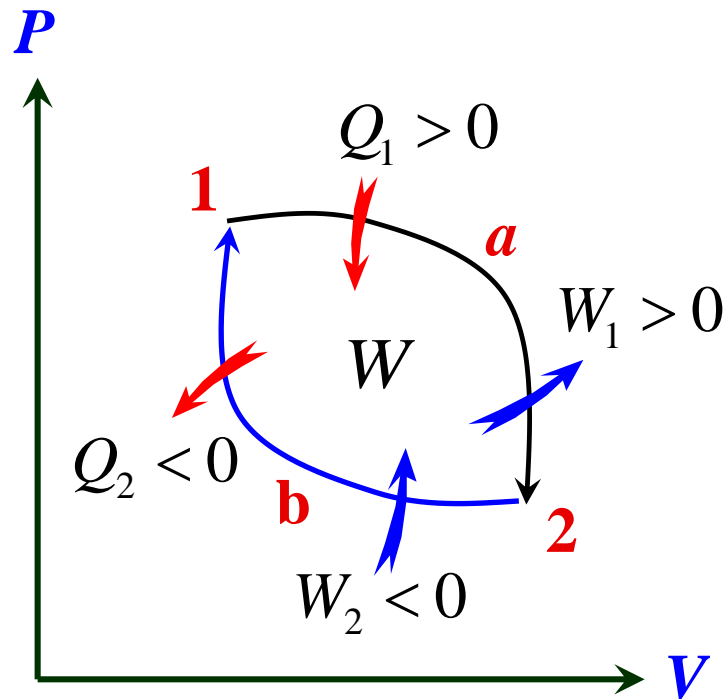
经历一个循环，

$W_1$ ：系统对外界所做的总功，  $W_1 > 0$

$W_2$ ：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，  $Q_2 < 0$



经历一个循环，系统对外界净做的功（净功）为：

$$W = W_1 - |W_2| = \underline{Q_1 - |Q_2|} > 0 \quad \text{净吸热}$$

### 三、热机效率和致冷机的致冷系数

#### 1、热机循环、热机效率

经历一个循环，

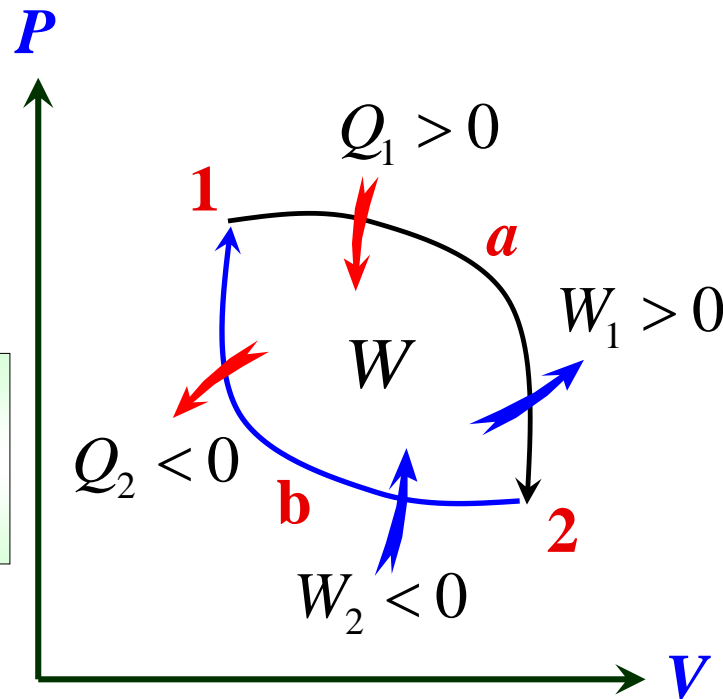
$W_1$ : 系统对外界所做的总功,  $W_1 > 0$

$W_2$ : 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**

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

### 三、热机效率和致冷机的致冷系数

#### 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。

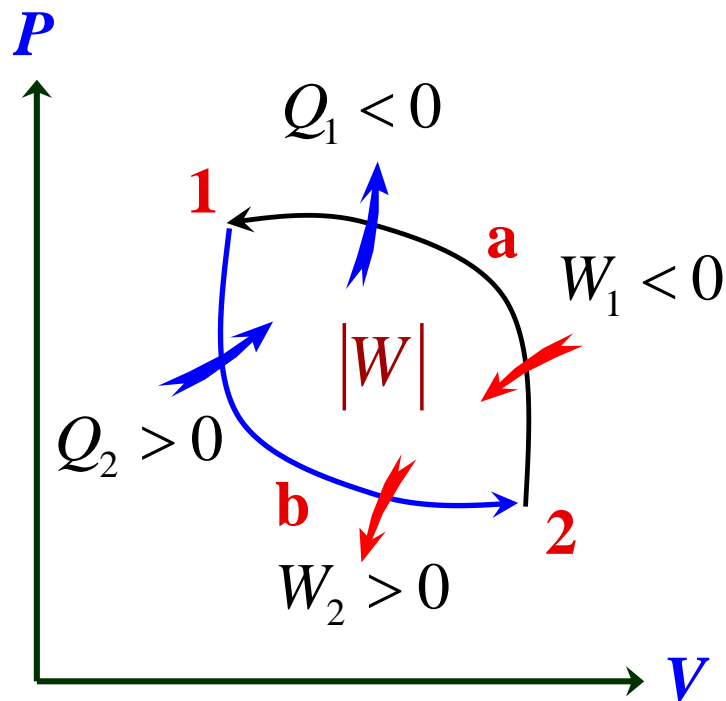
经历一个循环，

$W_1$  : 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，外界对系统净做的功（净功）为：

$$|W| = |W_1| - W_2 = |Q_1| - Q_2 \quad \text{净放热}$$

### 三、热机效率和致冷机的致冷系数

#### 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,  $Q_1 < 0$

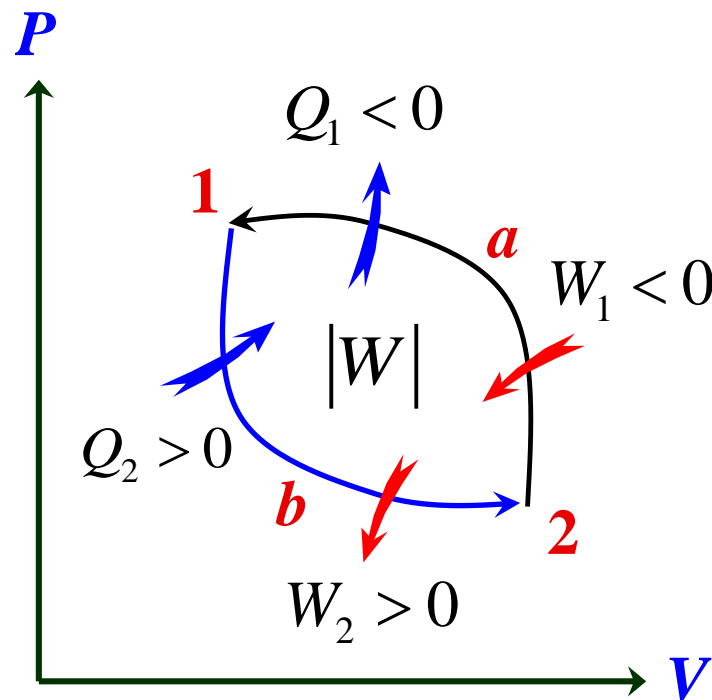
$Q_2$ : 系统从外界吸收的总热量,  $Q_2 > 0$

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

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



### 三、热机效率和致冷机的致冷系数

#### 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  $\longrightarrow Q_1$

# 四、热力学第二定律 熵

## 1、热力学第二定律 Second Law of Thermodynamics

### 1) 开尔文(1851)表述:

不可能制成一种循环动作的热机, 只从单一热源吸取热量, 使之全部变成有用的功而不产生其他任何影响。

### 2) 克劳修斯(1850)表述:

热量不可能自动地从低温物体传到高温物体

热力学第二定律的实质: 自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

# 四、热力学第二定律 熵

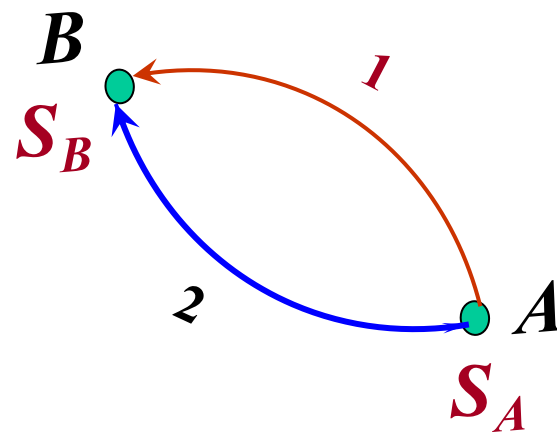
## 2、熵

### 1) 熵概念的引入

熵增  
(熵变)

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

无限小可逆过程:  $dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$



- 1) 熵是状态的单值函数（态函数）；
- 2) 系统熵增（熵变）与过程无关，只决定于系统的始态和末态；
- 3) 熵是广延量，熵值具有可加性。当系统分为几个部分时，各部分的熵变之和等于系统的熵变。

系统的总熵 = 各部分熵之和；即  $S = \sum S_i$  或  $S = \int dS$

# 四、热力学第二定律 熵

## 2、熵

### 2) 熵增（熵变）的计算

为了正确计算熵变，必须注意以下几点：

- 1) 熵是系统状态的单值函数
- 2) 对于可逆过程熵变可用下式进行计算

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

- 3) 如果过程是不可逆的不能直接应用上式

由于熵是一个态函数，熵变和过程无关，可以设计一个始末状态相同的可逆过程来代替，然后再应用上式进行熵变的计算。



## 四、热力学第二定律 熵

### 3、热力学第二定律的熵表述（熵增加原理）

熵增加原理：孤立系统的熵永不减少。

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad \text{或} \quad dS \geq 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{孤立系统不可逆过程: } \Delta S > 0 \\ \text{孤立系统可逆过程: } \Delta S = 0 \end{array} \right.$$

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

一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。  
或者说，在孤立系统发生的自然过程，总是沿着熵增加的方向进行。