

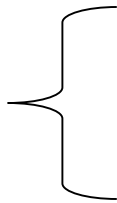
第十三章 热力学基础

- 13.1 准静态过程 热力学第一定律
- 13.2 理想气体的几种过程 摩尔热容
- 13.3 绝热过程
- 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

13.1 准静态过程 热力学第一定律

一、准静态过程

当热力学系统在外界影响下，从一个状态到另一个状态的变化过程，称为热力学过程，简称过程。

热力学过程  准静态过程
非静态过程

准静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态，如果过程中所有**中间态**都可以**近似地看作平衡态**的过程。是理想化模型

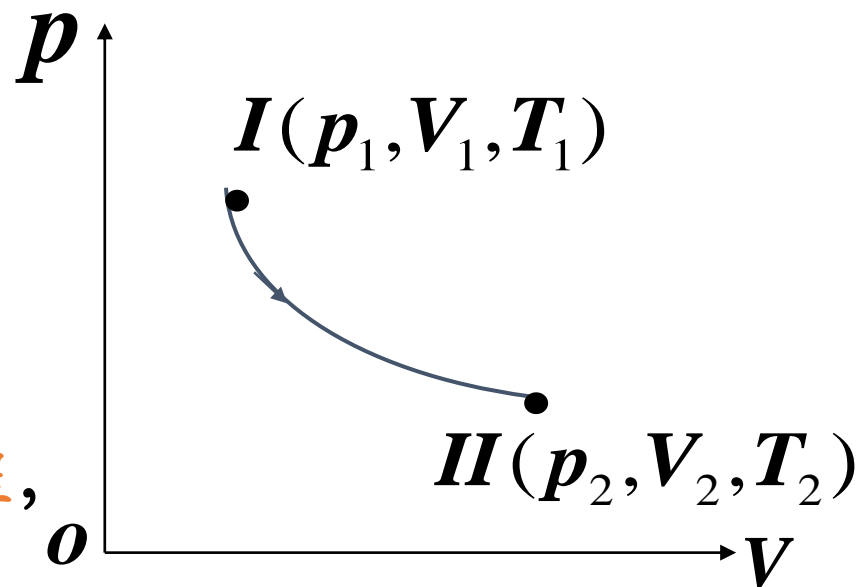
弛豫时间：从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间。

对于实际过程，若系统状态发生变化的特征时间远远大于弛豫时间，则可近似看作准静态过程。

如果过程进行得“无限”缓慢，那么每一时刻系统的状态都可以当作平衡态处理

p — V 图上，一点代表一个平衡态，一条连续曲线代表一个准静态过程。

这条曲线的方程称为**过程方程**，准静态过程是一种**理想的极限**。

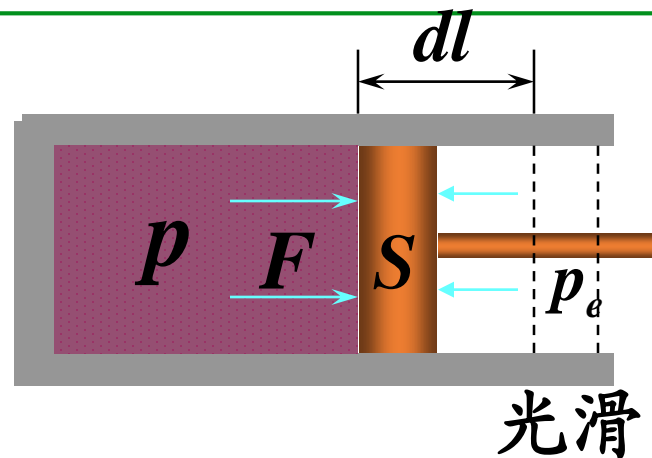


二、准静态过程的功

1、体积功的计算

当活塞移动微小位移 dl 时，系统对外界所作的元功为

$$dW = Fdl = pSdl = pdV$$



系统体积由 V_1 变为 V_2 ，系统对外界作总功为 $W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

外界对系统做功 $dW = -p_e Sdl = -p_e dV$

$$W = \int dW = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

准静态过程

$$p_e = p \quad dW = -pdV \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

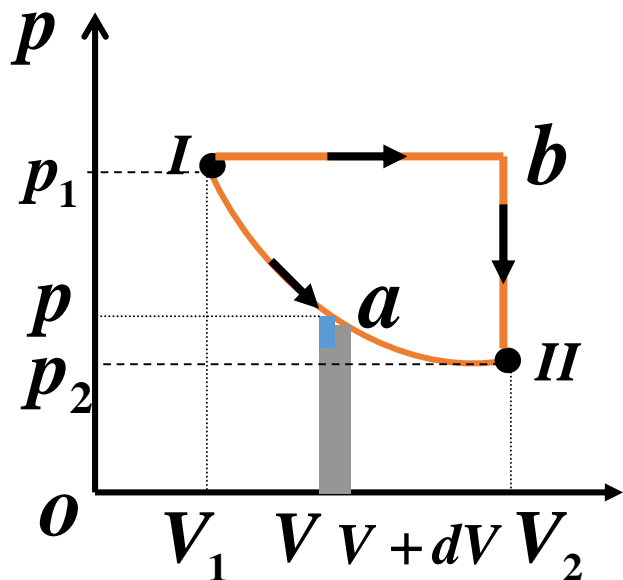
$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad dV > 0, dW > 0, \text{ 系统对外作正功;}$$

$dV < 0, dW < 0$, 系统对外作负功;

$dV = 0, dW = 0$, 系统不作功。

2、体积功的图示

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



由积分意义可知，功的大小等于
 p — V 图上过程曲线 $p(V)$ 下的面积。

比较 a, b 过程可知，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。 ——功是过程量

三 热量（过程量）

系统与外界之间由于存在温度差而传递的能量叫做
热量。

功和热量的比较

- 1、做功和热传递都可以改变系统的状态
摩擦升温（机械功）、电加热（电功）
- 2、都是是过程量
- 3、物理本质不同

做功是系统热能与外界其它形式能量转换的量度。

热量是系统与外界热能传递的量度。

四、内能（状态量）

理想气体内能 $E = \nu \frac{i}{2} RT$

内能是状态量，是状态参量 T 的单值函数。

实际气体内能：

所有分子热运动的动能和分子间势能的总和。

内能是状态参量 T 、 V 的单值函数。

系统内能的增量只与系统的初态和末态有关，与系统所经历的过程无关。

五、热力学第一定律

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：

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

$$Q = \Delta E + W \quad \text{热力学第一定律的普遍形式}$$

第一定律的符号规定

	Q	ΔE	W
+	系统吸热	内能增加	系统对外界做功
-	系统放热	内能减少	外界对系统做功

对无限小过程 $dQ = dE + dW$

对于准静态过程，如果系统对外做功是通过体积的变化来实现的，则

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad dQ = dE + p dV$$

E 是状态函数， Q, W 不是状态函数，所以 $\oint dE \equiv 0$ ，而 $\oint dQ$ 和 $\oint dW$ 不一定等于零，与过程有关。

热力学第一定律另一表述：

制造第一类永动机(能对外不断自动做功而不需要消耗任何燃料、也不需要提供其他能量的机器)是不可能的。

13.2 气体的摩尔热容 几个等值过程

一、热容量与摩尔热容量

热容量：系统在某一无限小过程中吸收热量 dQ 与温度变化 dT 的比值称为系统在该过程的热容量（ C ）

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{表示升高 } 1K \text{ 所吸收的热量 } J \cdot K^{-1}$$

单位质量的热容量叫**比热容**。 $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

$$C = MC_{\text{比}}$$

摩尔热容量： $1mol$ 物质的热容量（ C_m ） $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$C = \nu C_m$$

二、热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

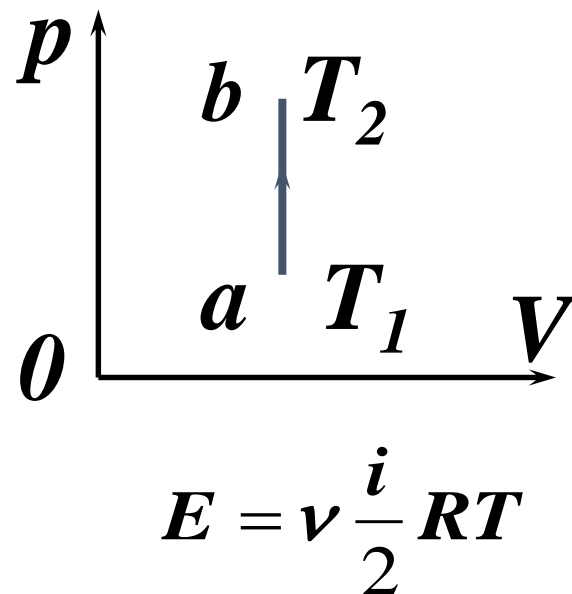
$$Q = \Delta E + W$$

1. 等体过程

$$V = \text{恒量}, dV = 0, dW = p dV = 0,$$

$$\therefore (dQ)_V = dE = \nu \frac{i}{2} R dT$$

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



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。

理想气体的定体摩尔热容量

$$C_{V,m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad \text{理想气体} \quad dE = \frac{i}{2} R dT$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R \quad \text{单原子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$\text{双原子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{5}{2} R$$

$$\text{多原子理想气体} \quad C_{V,m} = 3R$$

$$\text{理想气体的内能另表述} \quad dE = \nu C_{V,m} dT$$

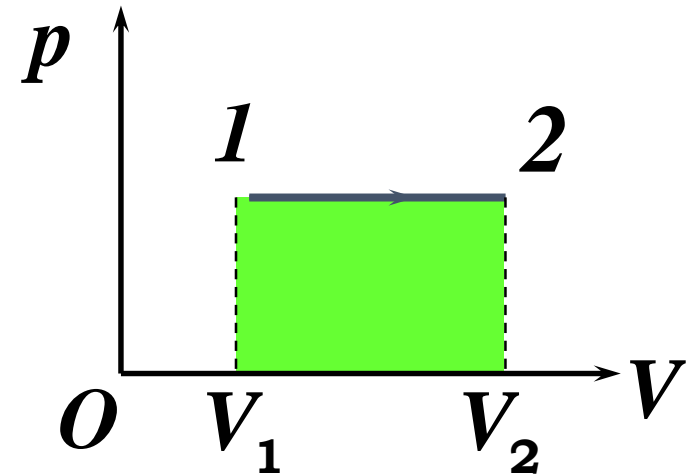
$$dQ_V = dE = \nu C_{V,m} dT$$

$$Q_V = \Delta E = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta E + W$$

2. 等压过程 $p = \text{恒量}$

$$\begin{aligned} W_p &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \\ &= \nu R(T_2 - T_1) \end{aligned}$$



$$Q_p = \Delta E + p(V_2 - V_1)$$

$$pV = \nu RT$$

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

等压过程中系统吸收的热量一部分用来增加系统的内能，一部分用来对外做功。

理想气体的定压摩尔热容量

$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$$\begin{aligned} dE &= C_{V,m} dT \\ pdV &= R dT \end{aligned}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad \underline{\text{迈耶公式}}$$

在等压过程，温度升高1度时，1mol理想气体多吸收8.31J的热量，用来转换为膨胀时对外做功。

$$W = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

比热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad \text{绝热系数}$$

理想气体 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

$$Q = \Delta E + W$$

3. 等温过程

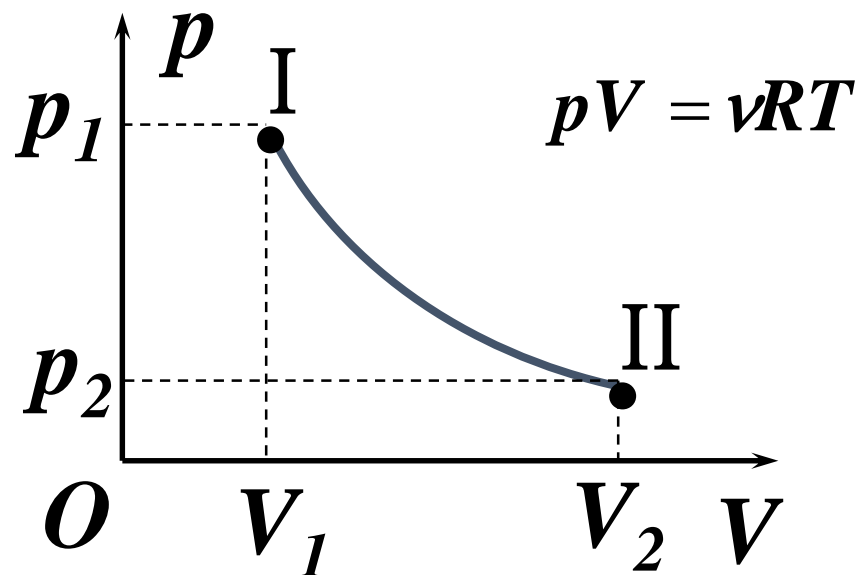
$$T = \text{恒量}, \quad dT = 0, \quad dE = 0$$

$$(dQ)_T = (dW)_T$$

$$W_T = \int p dV$$

$$= \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



等温过程中系统吸收的热量全部转化为对外做功，系统内能保持不变。

例13.2.1 一气缸中贮有氮气，质量为1.25kg。在标准大气压下缓慢地加热，使温度升高1K。试求气体膨胀时所作的功 W 、气体内能的增量 ΔE 以及气体所吸收的热量 Q_p 。（活塞的质量以及它与气缸壁的摩擦均可略去）

解： 因过程是等压的，得

$$W = \int P dV = P \Delta V = \nu R \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 8.31 \times 1 K = 371 J$$

因 $i=5$,所以 $C_{V,m}=iR/2=20.8 J/(mol \cdot K)$, 可得

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 20.8 \times 1 J = 929 J$$

$$Q_p = \Delta E + W = 1300 J$$

练13.2.1 8g氧气，体积是0.5L，温度300K，等温膨胀后体积变为5L，求此过程系统对外做功？

$$W = \int P dV$$

等温膨胀

PV=常数

$$W = \int P dV = \nu RT \int \frac{1}{V} dV = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{8}{32} \times 8.31 \times 300 \times \ln \frac{5}{0.5} = 1.44 \times 10^3 J$$

过程	特征	过程方程	对外做功	内能增量 ΔE	吸收热量 Q
等体	V 不变	$\frac{P}{T} = \text{常数}$	0	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等压	P 不变	$\frac{V}{T} = \text{常数}$	$P(V_2 - V_1)$ $\nu R(T_2 - T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{P,m}(T_2 - T_1)$
等温	T 不变	$PV = \text{常数}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

作业： 8 12 13 16 19

作业(五)： 7 11 12 15 18

13.3 绝热过程

一、绝热过程 系统不与外界交换热量的过程

$$dQ = dE + pdV \quad dQ = 0, \quad pdV = -dE$$

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \nu C_{V,m}(T_1 - T_2)$$

绝热过程中系统对外做功全部是以系统内能减少为代价的。

由 $pV = \nu RT$ 可得

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

$$\begin{aligned} W &= C_{V,m} \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) \\ &= \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \end{aligned}$$

二、绝热方程的推导

$$dQ = 0$$

$$pV = \nu RT$$

$$pdV = -\nu C_{V,m} dT$$

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

$$\text{联立消去 } dT \quad (C_{V,m} + R)pdV = -C_{V,m} Vdp$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$pV^\gamma = \text{恒量}$$

$$\ln p + \gamma \ln V = C$$

$$V^{\gamma-1} T = \text{恒量}$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

三 绝热线与等温线比较

等温 $pV = C$

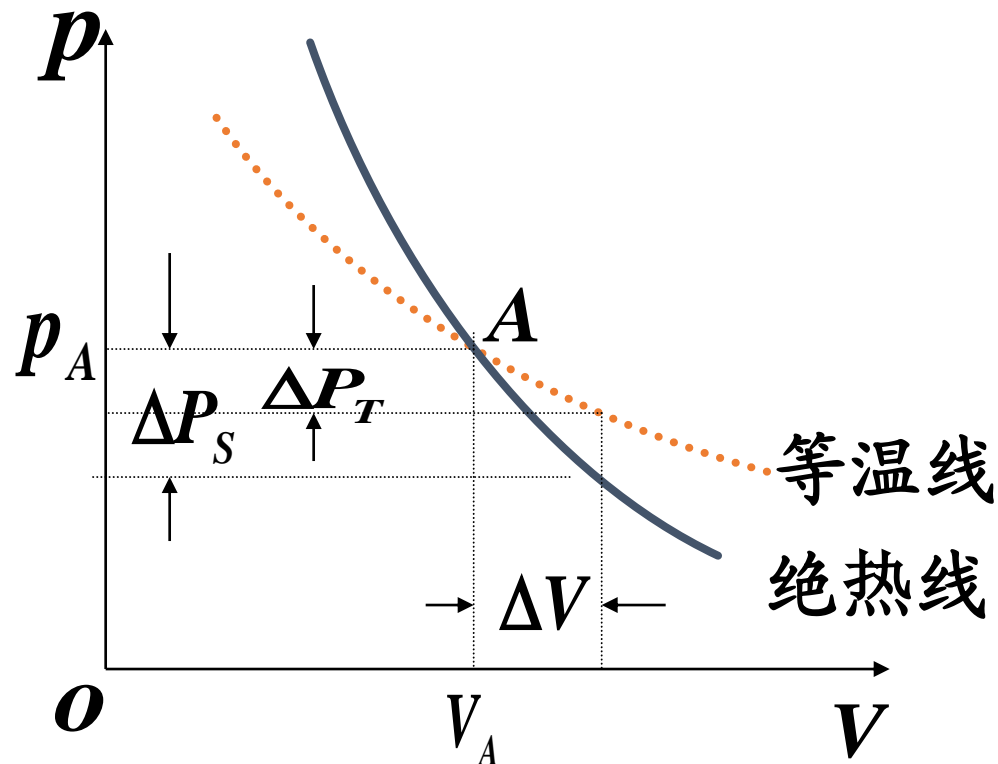
$$\Rightarrow pdV + Vdp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

绝热 $pV^\gamma = C$

$$\Rightarrow p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$



$$\left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_S \right|_A > \left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_T \right|_A$$

绝热线比等温线更陡

膨胀相同的体积绝热比等温过程压强下降得快

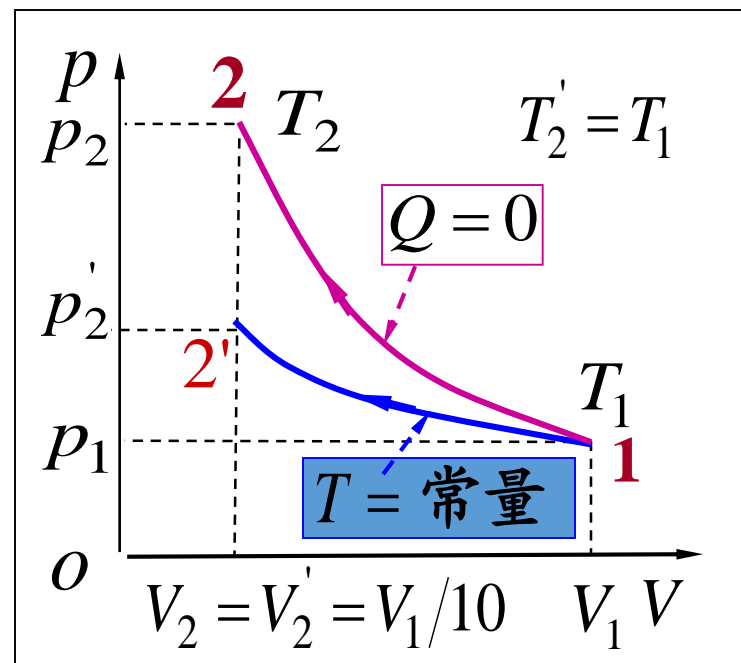
例13.3.1 设有 5 mol 的氢气，最初温度 20°C ，压强 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，求下列过程中把氢气压缩为原体积的 $1/10$ 需作的功：（1）等温过程（2）绝热过程（3）经这两过程后，气体的压强各为多少？

（1）等温过程

$$W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2.80 \times 10^4 \text{ J}$$

（2）氢气为双原子气体

$$\gamma = 1.4 \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 753 \text{ K}$$



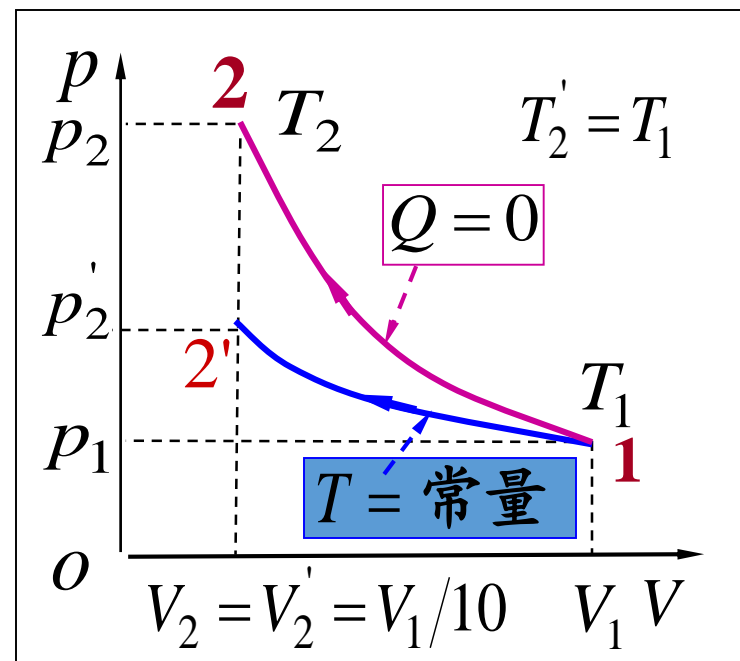
$$\begin{aligned} W &= -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = 5 \times 2.5 R \times (293 - 753) \\ &= -4.70 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

(3) 对等温过程

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = 1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$$

对绝热过程, 有

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \\ &= 2.55 \times 10^6 \text{ Pa} \end{aligned}$$



例13.3.2 氮气液化，把氮气放在一个绝热的汽缸中.开始时,氮气的压强为50个标准大气压、温度为300K；经急速膨胀后，其压强降至1个标准大气压，从而使氮气液化. 试问此时氮的温度为多少？

解 氮气可视为理想气体，其液化过程为绝热过程.

$$p_1 = 50 \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T_1 = 300 \text{ K}$$

$$p_2 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

氮气为双原子气体由表查得 $\gamma = 1.40$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 98.0 \text{ K}$$

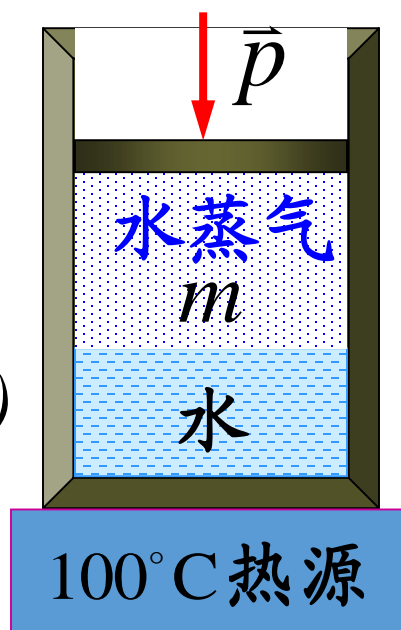
例13.3.3 一汽缸内有一定的水，缸壁由良导热材料制成. 作用于活塞上的压强 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，摩擦不计. 开始时，活塞与水面接触. 若环境 (热源) 温度非常缓慢地升高到 100°C . 求把单位质量的水汽化为水蒸气，内能改变多少？已知水的汽化热 $L=2.26 \times 10^6 \text{J/kg}$, 水的密度 1040kg/m^3 , 水蒸气密度 0.598kg/m^3

解 水汽化所需的热量 $Q = mL$

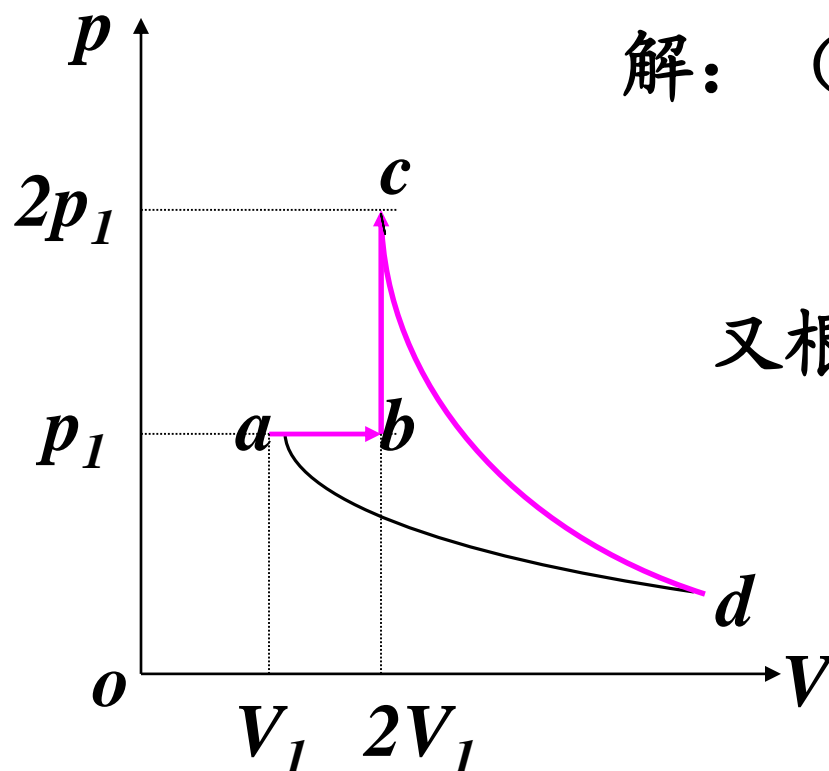
水汽化后体积膨胀为 $\Delta V = m\left(\frac{1}{\rho_{\text{蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}}\right)$

$$\Delta E = Q - W = Q - p\Delta V = mL - pm\left(\frac{1}{\rho_{\text{蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}}\right)$$

$$\frac{\Delta E}{m} = L - p\left(\frac{1}{\rho_{\text{蒸气}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}}\right) = 2.09 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$



练13.3.1 1mol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,再等容加热至压力增大一倍,最后再经绝热膨胀,使其温度降至初始温度如图,试求: (1) 状态d的体积 V_d (2) 整个过程对外所作的功; (3) 整个过程吸收的热量



解: (1) 根据题意

$$T_a = T_d$$

又根据物态方程

$$pV = \nu RT$$

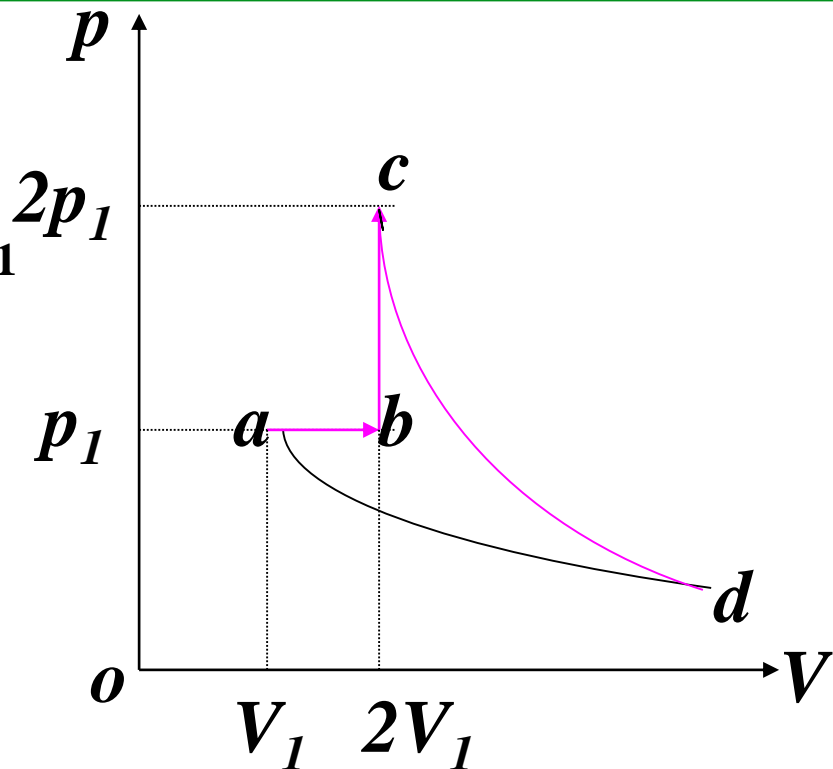
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

再根据绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{1.67-1}} \cdot 2V_1 = 15.8V_1$$

(2) 先求各分过程的功



$$W_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1 V_1 \quad W_{bc} = 0$$

$$W_{cd} = -\Delta E_{cd} = C_{V,m} (T_c - T_d) = \frac{3}{2} R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2} RT_a = \frac{9}{2} p_1 V_1$$

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

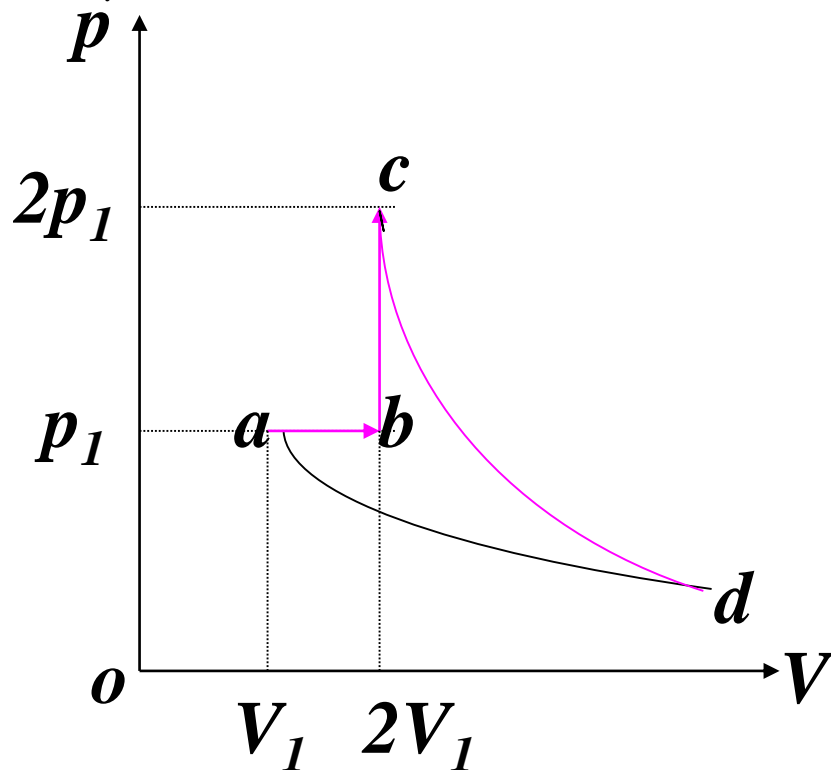
(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

方法一：根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= C_{P,m} (T_b - T_a) = \frac{5}{2} R (T_b - T_a) \\ &= \frac{5}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \end{aligned}$$

$$Q_{bc} = C_{V,m} (T_c - T_b) = \frac{3}{2} R (T_c - T_b) = \frac{3}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = 3p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0$$

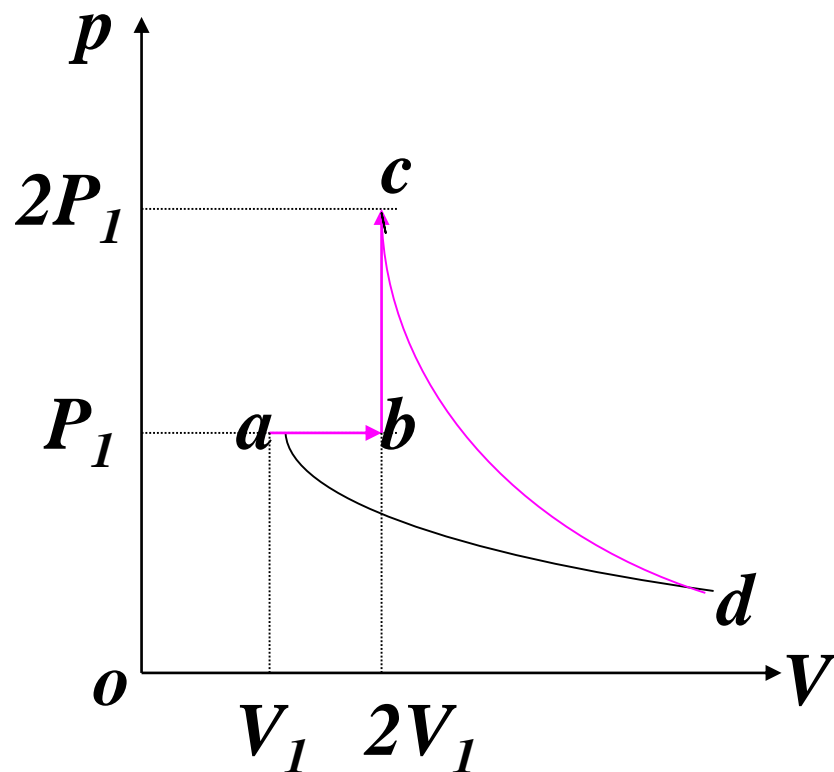


方法二：对 $abcd$ 整个过程应用热力学第一定律：

$$Q_{abcd} = W_{abcd} + \Delta E_{cd}$$

由于 $T_a = T_d$ 故 $\Delta E_{ad} = 0$

$$\text{则 } Q_{abcd} = W_{abcd} = \frac{11}{2} p_1 V_1$$



作业： 21 22 23

作业(五)： 20 21 22

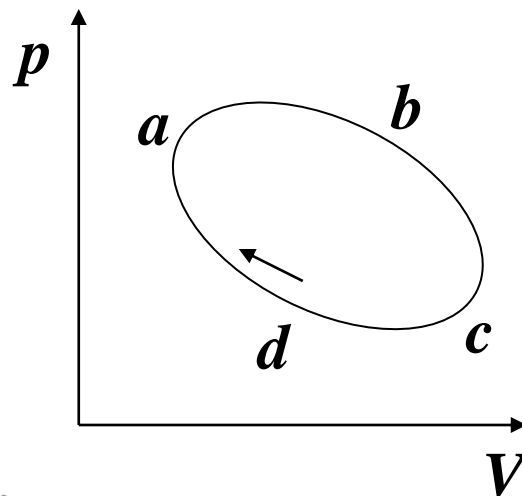
13.5 循环过程 卡诺循环

物质系统经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程，简称循环。

循环工作的物质称为工作物质，简称工质

循环过程的特点： $\Delta E=0$

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表示。



沿顺时针方向进行的循环称为正循环

沿逆时针方向进行的循环称为逆循环

整个循环过程

工质从外界吸收热量的总和为 Q_1

放给外界的热量总和为 Q_2

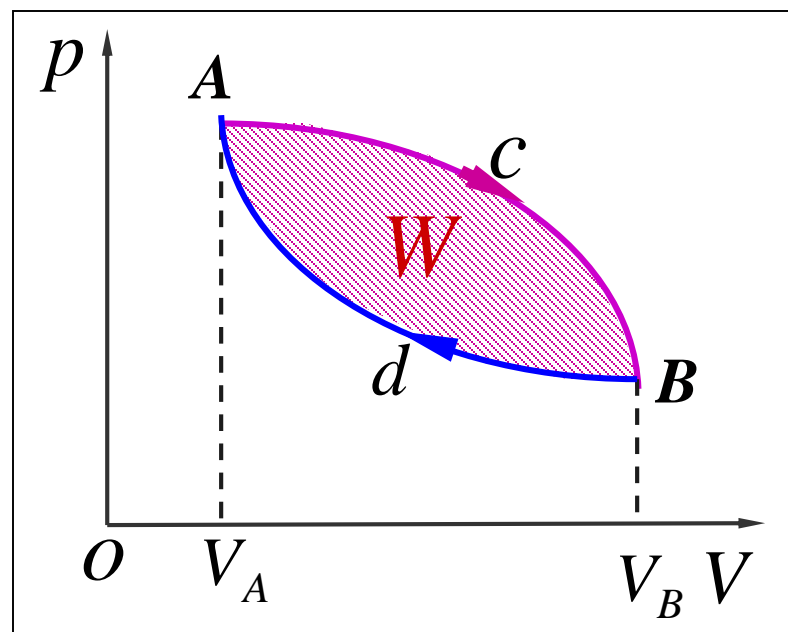
净功 $W = Q_1 - Q_2 = Q$

总吸热 $\longrightarrow Q_1$

总放热 $\longrightarrow Q_2$

净吸热 $\longrightarrow Q$

(取绝对值)



工质在整个循环过程中对外作的净功等于曲线所包围的面积。

热机 (正循环) $W > 0$

致冷机 (逆循环) $W < 0$

一、热机 热机的效率

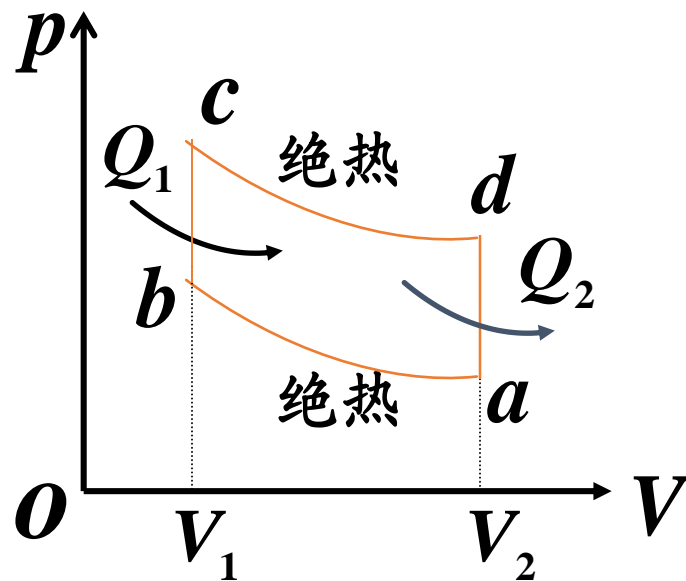
热机: 通过工质使热量不断转换为功的机器

热机效率

$$\eta = \frac{\text{输出功}}{\text{吸收的热量}} = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

奥托循环

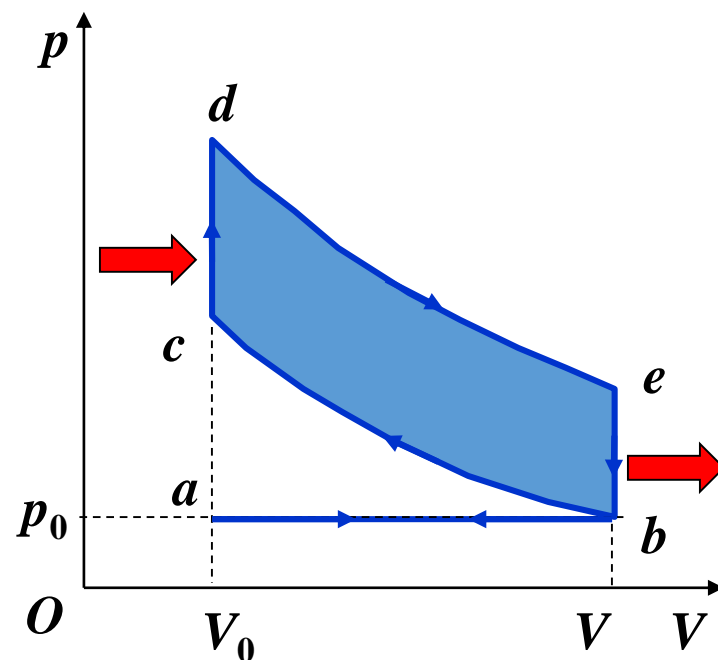
工质为燃料与空气的混合物，利用燃料的燃烧热产生巨大压力而做功。



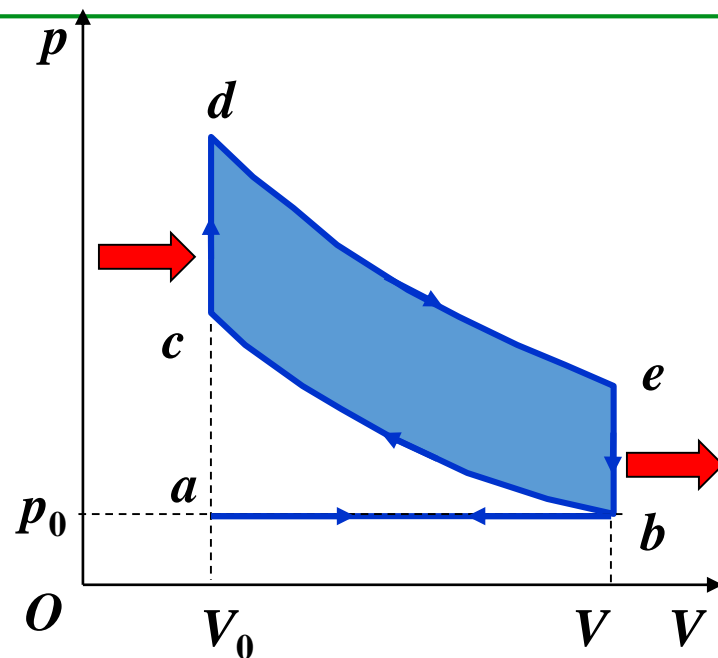
内燃机的循环之一—奥托循环。活塞经过四个过程完成一个循环(如图)的四动程汽油内燃机(奥托循环)

解：奥托循环的四个分过程如下：

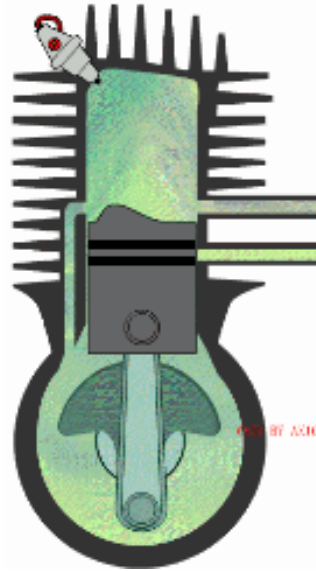
(1)吸入燃料过程 气缸开始吸入汽油蒸汽及助燃空气，此时压强约等于 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，这是个等压过程（图中过程 ab ）。



(2)压缩过程 活塞自右向左移动，将已吸入气缸内的混合气体加以压缩，使之体积减小，温度升高，压强增大。由于压缩较快，气缸散热较慢，可看作一绝热过程（图中过程bc）



(3)爆炸、做功过程 在上述高温压缩气体中，用电火花或其他方式引起燃烧爆炸，气体压强随之骤增，由于爆炸时间极短，这近似是个等体过程（图中过程cd）。巨大的压强把活塞向右推动而做功，同时压强也随着气体的膨胀而降低，爆炸后的做功过程可看成一绝热过程（图中过程de）。



气体主要在循环的等体过程 cd 中吸热（相当于在爆炸中产生的热），而在等体过程 eb 中放热（相当于随废气而排出的热），则在等体过程 cd 中，气体吸取的热量 Q_1 为：

$$Q_1 = \nu C_{V,m} (T_d - T_c)$$

而在等体过程 eb 中放出的热量应为

$$Q_2 = \nu C_{V,m} (T_e - T_b)$$

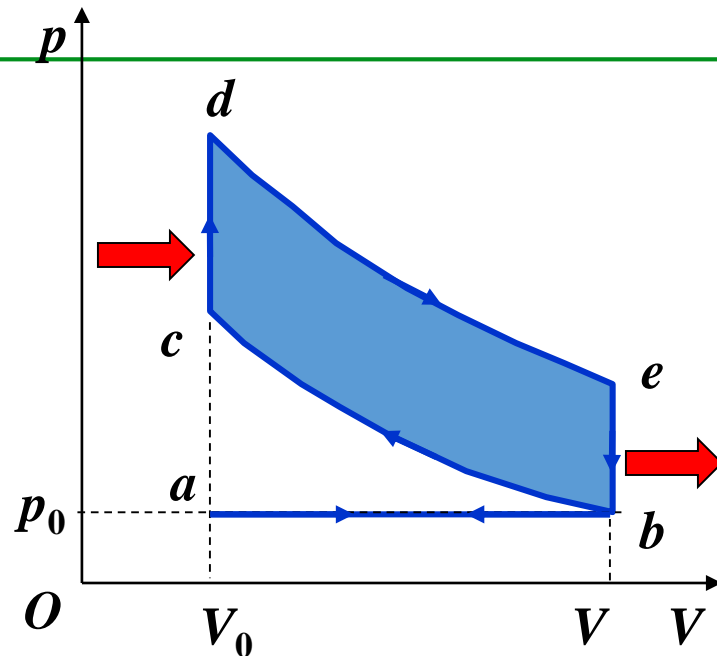
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$$

把气体看作理想气体，从绝热过程 de 及 bc 可得如下关系

$$V^{\gamma-1} T_e = V_0^{\gamma-1} T_d$$

$$V^{\gamma-1} T_b = V_0^{\gamma-1} T_c$$

$$V^{\gamma-1} (T_e - T_b) = V_0^{\gamma-1} (T_d - T_c)$$



$$\frac{(T_e - T_b)}{T_d - T_c} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1} \quad \eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

式中 V/V_0 叫做压缩比。计算表明，压缩比愈大，效率愈高。汽油内燃机的压缩比不能大于7，否则汽油蒸汽与空气的混合气体在尚未压缩至c点时温度已高到足以引起混合气体燃烧了。设压缩比为7，绝热系数为1.4，则

$$\eta = 1 - \frac{1}{7^{0.4}} = 55\%$$

实际上汽油机的效率只有25%左右。

各种热机的效率

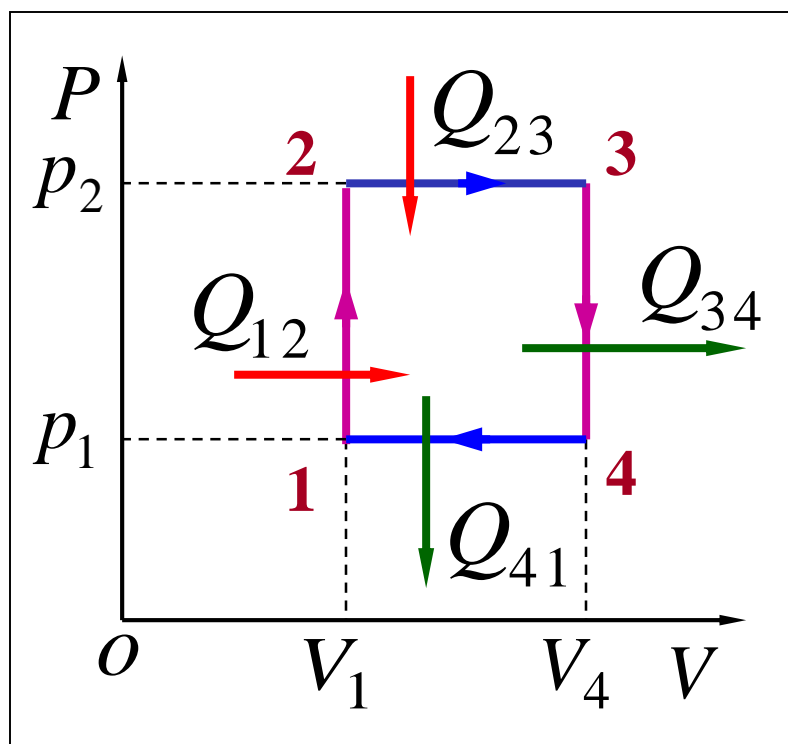
液体燃料火箭 $\eta = 48\%$

柴油机 $\eta = 37\%$

汽油机 $\eta = 25\%$

蒸气机 $\eta = 8\%$

练12.5.1 1 mol 氦气经过如图所示的循环过程，其中 $V_4=2V_1$ ， $P_2=2P_1$ ，求1—2、2—3、3—4、4—1各过程中气体吸收的热量和热机的效率



解 由理想气体物态方程得

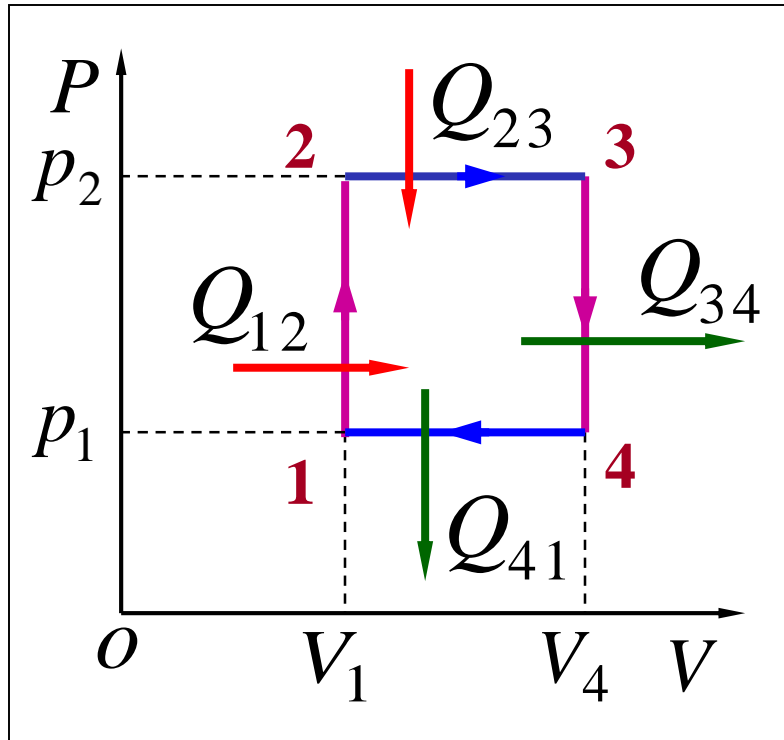
$$T_2 = 2T_1 \quad T_3 = 4T_1$$

$$T_4 = 2T_1$$

$$Q_{12} = C_{V,m}(T_2 - T_1) = C_{V,m}T_1$$

$$Q_{23} = C_{p,m}(T_3 - T_2) = 2C_{p,m}T_1$$

$$Q_{34} = C_{V,m}(T_4 - T_3) = -2C_{V,m}T_1$$



$$Q_{12} = C_{V,m}T_1 \quad Q_{23} = 2C_{p,m}T_1$$

$$Q_{34} = -2C_{V,m}T_1$$

$$Q_{41} = C_{p,m}(T_1 - T_4) = -C_{p,m}T_1$$

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} \\ = C_{V,m}T_1 + 2C_{p,m}T_1$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

$$W = (p_2 - p_1)(V_4 - V_1) = p_1V_1 = RT_1$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{RT_1}{T_1(3C_{V,m} + 2R)} = 15.3\%$$

二、致冷机

外界对系统做功 W

整个循环过程

从低温热源吸收热量的总和为 Q_2

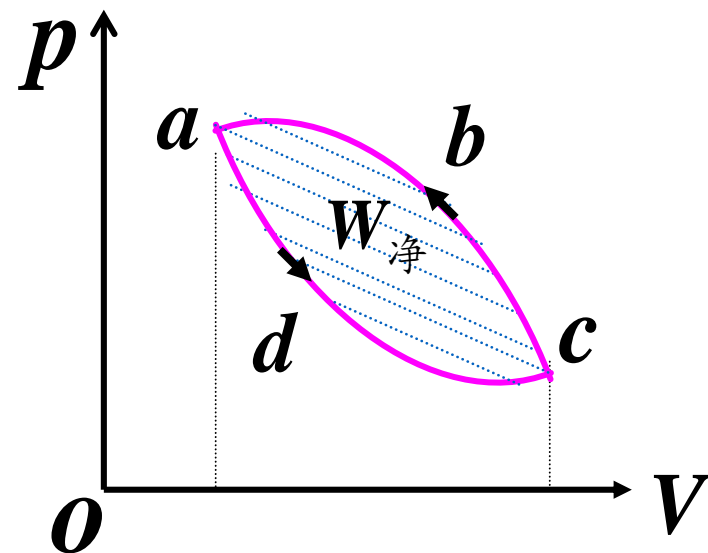
放给高温热源的热量总和为 Q_1

$$Q_{\text{净}} = Q_2 - Q_1 = -W$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

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。

致冷系数 $e = \frac{\text{从低温处吸收的热量}}{\text{外界对工质做净功大小}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$



电冰箱



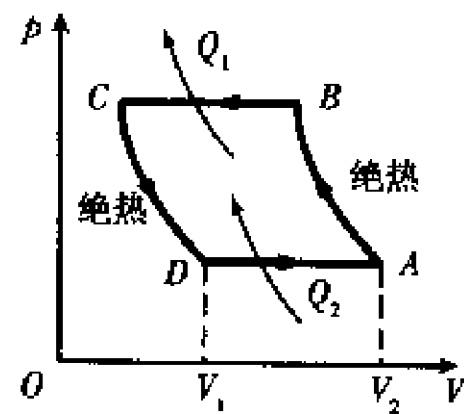
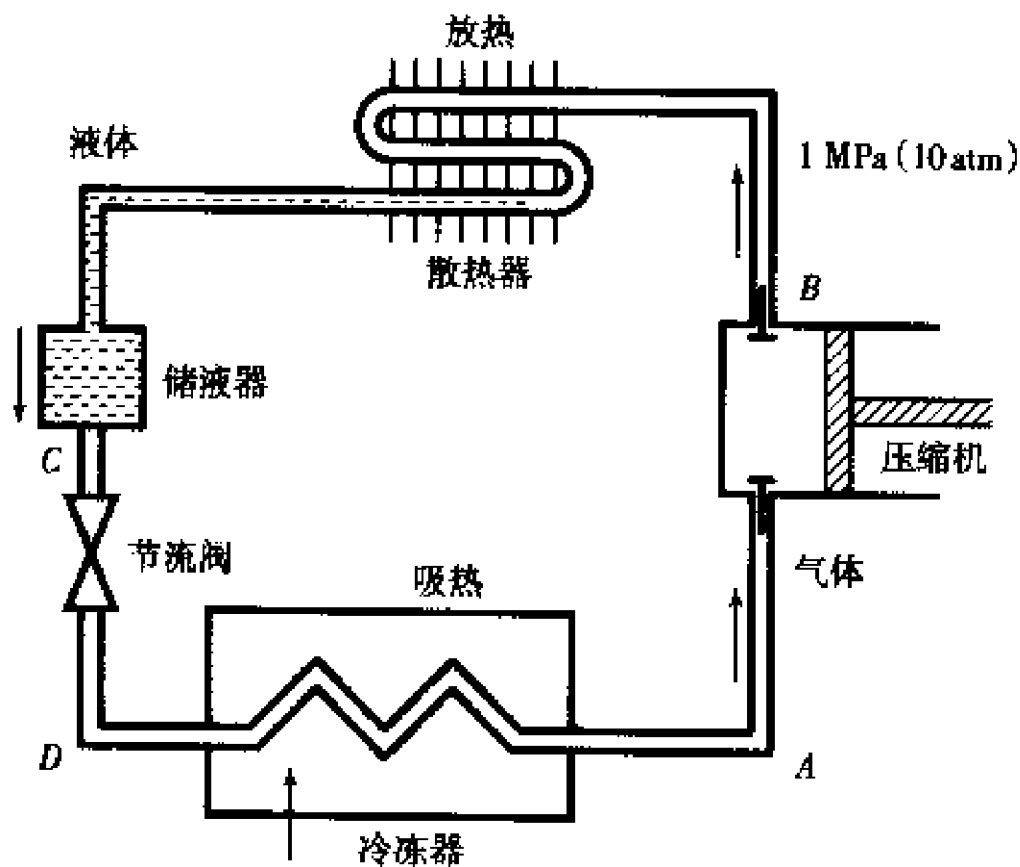
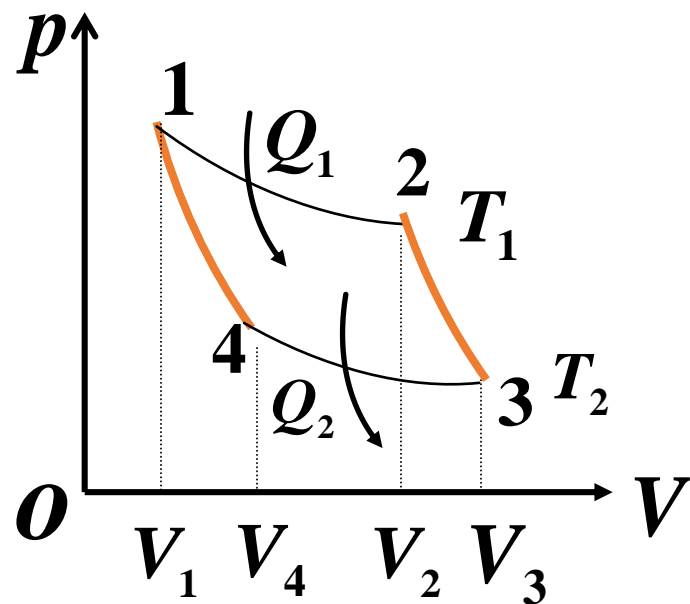
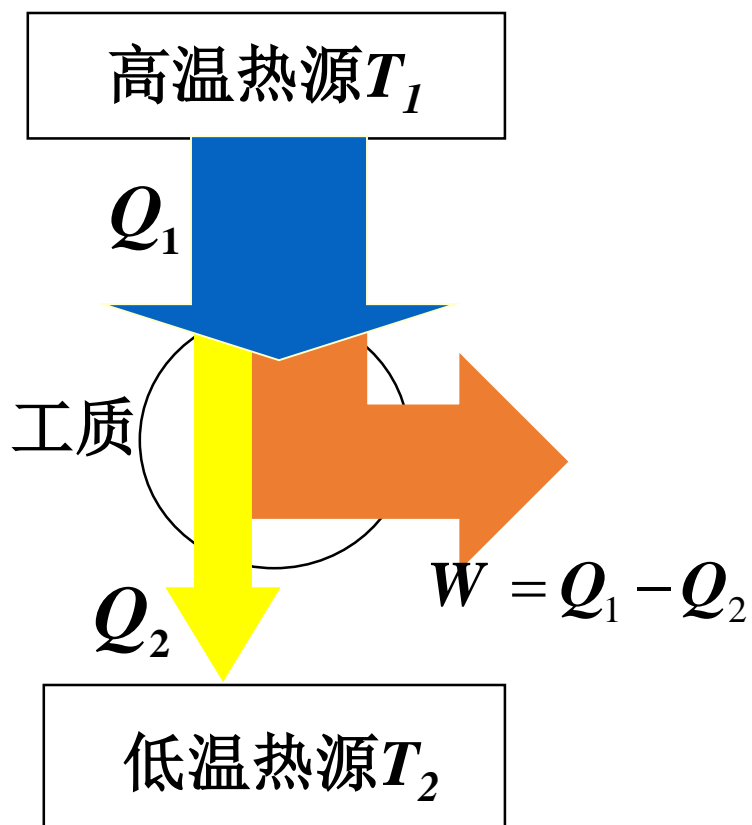


图 7.16 电冰箱致冷系统逆循环

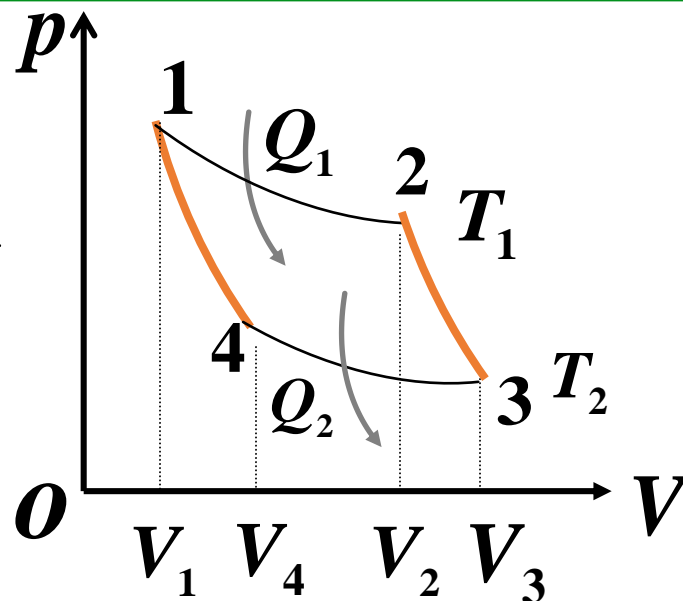
三、卡诺循环

由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程所组成的循环称之为卡诺循环。



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 , 从热源吸收热量为:

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



2→3: 绝热膨胀, 体积由 V_2 变到 V_3 , 吸热为零。

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 , 从热源放热为:

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

4→1: 绝热压缩, 体积由 V_4 变到 V_1 , 吸热为零。

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

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

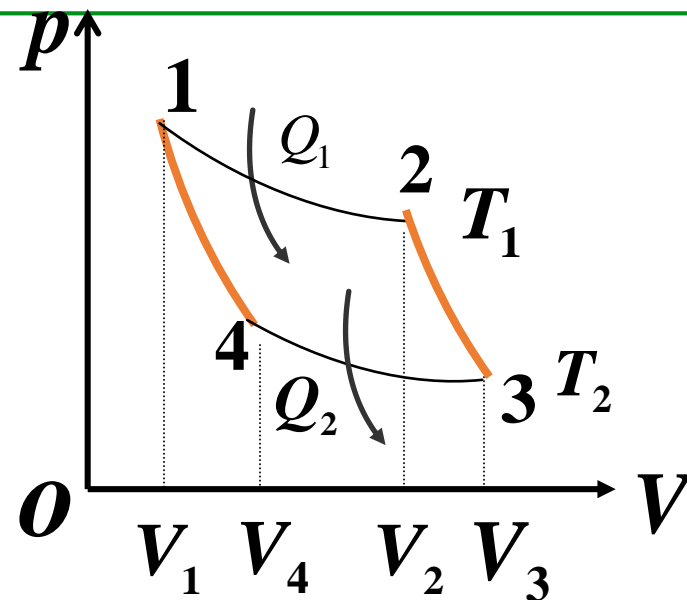
对绝热线23和41:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

$$\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



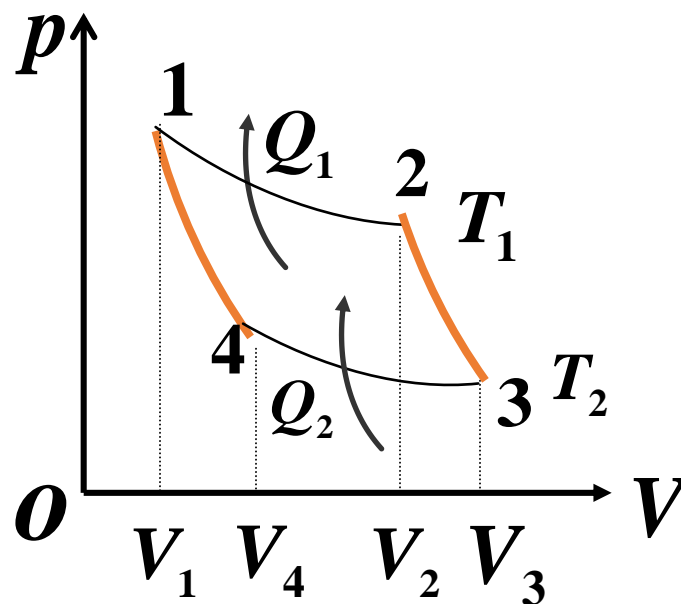
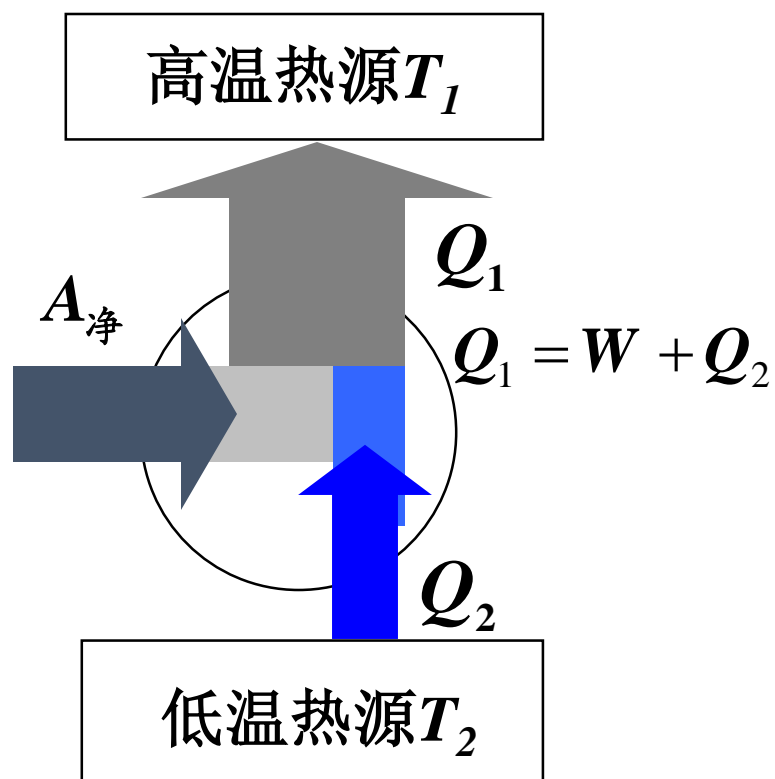
$$\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

说明：

- (1) 完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温
和低温热源
- (2) 卡诺循环的效率只与两个热源温度有关
- (3) 卡诺循环效率总小于1
- (4) 在相同高温热源和低温热源之间的工作的
一切热机中，卡诺循环的效率最高。

逆向卡诺循环反映了制冷机的工作原理，其能流图如图所示。

工质把从低温热源吸收的热量 Q_2 和外界对它所作的功 W 以热量的形式传给高温热源 Q_1 。



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

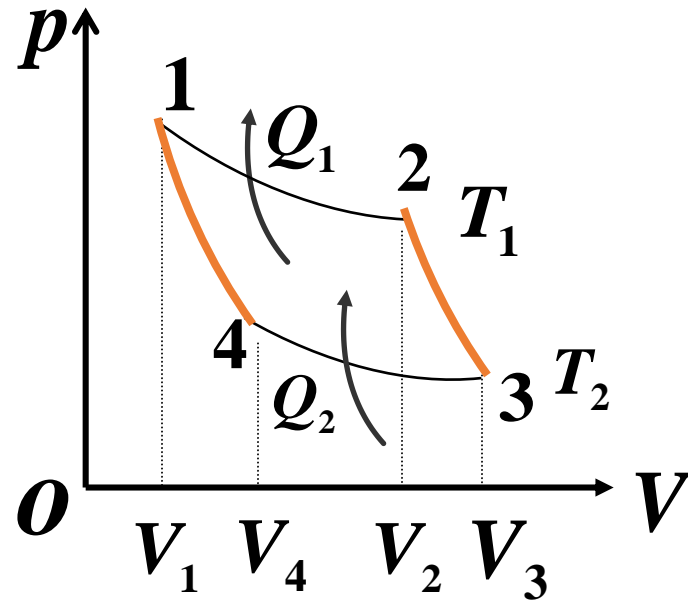
$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

致冷系数

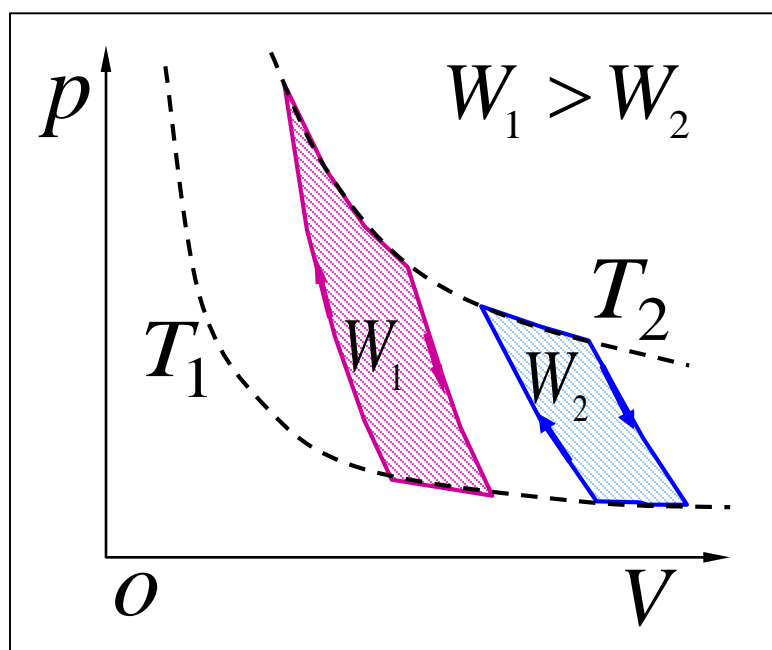
$$e_{\text{卡诺}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$e_{\text{卡诺}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

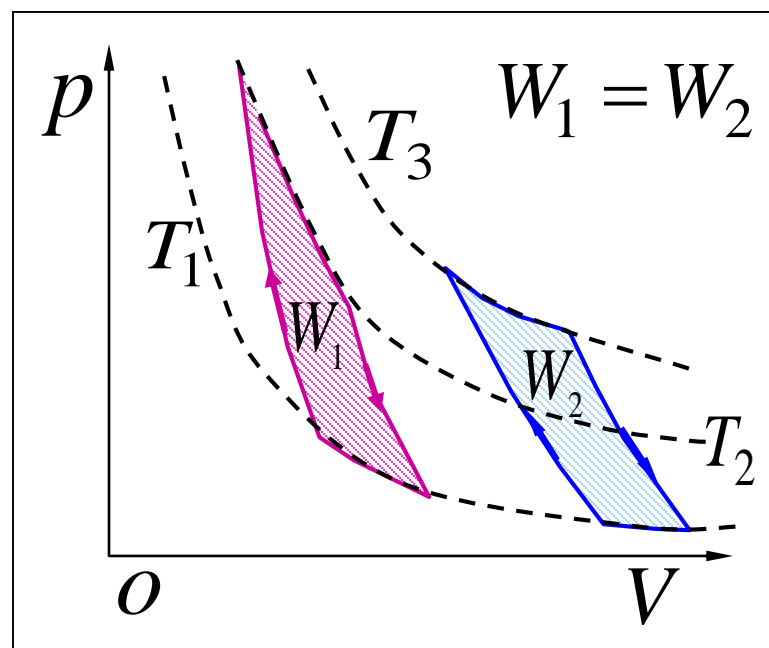


讨论

图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗？



$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$

例13.5.1 一电冰箱放在室温为 20°C 的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在 5°C . 现每天有 $2.0 \times 10^8 \text{ J}$ 的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需作多少功，其功率为多少？设在 5°C 至 20°C 之间运转的冰箱的致冷系数是卡诺致冷机致冷系数的 55% .

$$e = e_{\text{卡}} \times 55\% = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \times \frac{55}{100} = 10.2$$

房间传入冰箱的热量 $Q' = 2.0 \times 10^8 \text{ J}$

热平衡时 $Q' = Q_2$

$$e = \frac{Q_2}{W} \Rightarrow W = \frac{Q_2}{e} = \frac{2.0 \times 10^8 \text{ J}}{10.2} = 2.0 \times 10^7 \text{ J}$$

$$P = \frac{W}{t} = \frac{2.0 \times 10^7}{24 \times 3600} \text{ W} = 232 \text{ W}$$

练13.5.2 有一卡诺制冷机，从温度为 -10°C 的冷藏室吸取热量，而向温度为 20°C 的环境放出热量。设该制冷机所耗功率为 15kW ，问每分钟从冷藏室吸取热量？每分钟向室外空气释放的热量？

解： $T_1=293\text{K}, T_2=263\text{K}$ ，则

$$e_{\text{卡}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{263}{30}$$

每分钟做功为

$$W = 15 \times 10^3 \times 60 = 9 \times 10^5 \text{ J}$$

所以每分钟做功从冷藏室中吸取的热量为

$$Q_2 = e_{\text{卡}} W = \frac{263}{30} \times 9 \times 10^5 = 7.89 \times 10^6 \text{ J}$$

此时，每分钟向温度为 20°C 的物体放出的热量为

$$Q_1 = Q_2 + W = 8.79 \times 10^6 \text{ J}$$

作业: 24 27 28 34

作业(五): 23 25 26 31

13.6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

一、开尔文表述

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad Q_2 \rightarrow 0 \quad \eta \rightarrow 100\%$$

不可能制成一种循环动作的热机，它只从一个从单一热源吸取热量，并使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

另一表述：

第二类永动机（从单一热源吸热并全部变为功的热机）是不可能实现的。



二、克劳修斯表述

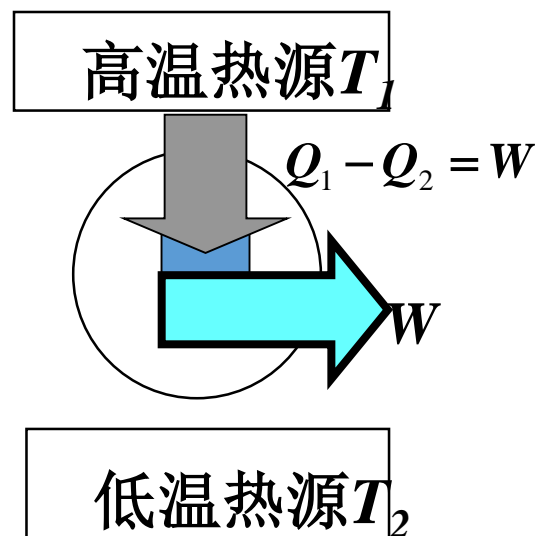
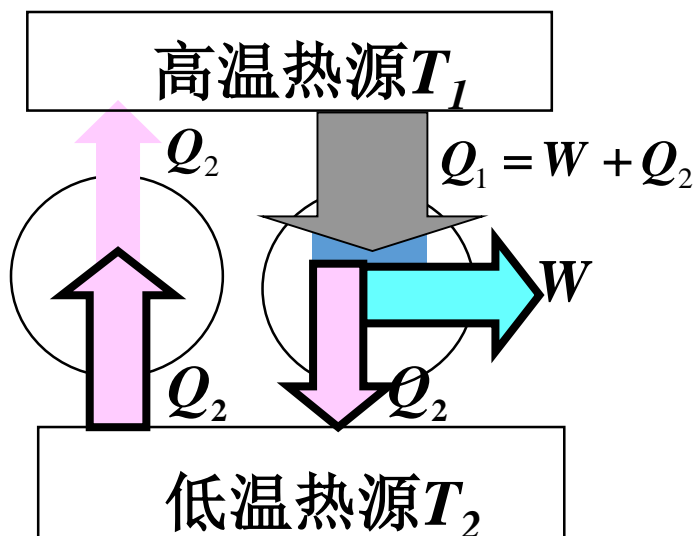
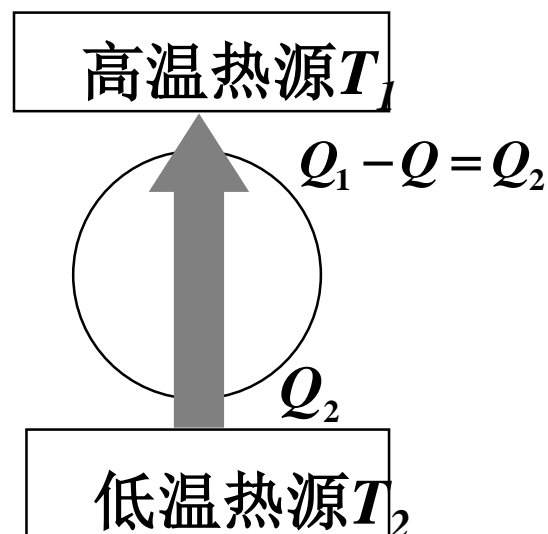
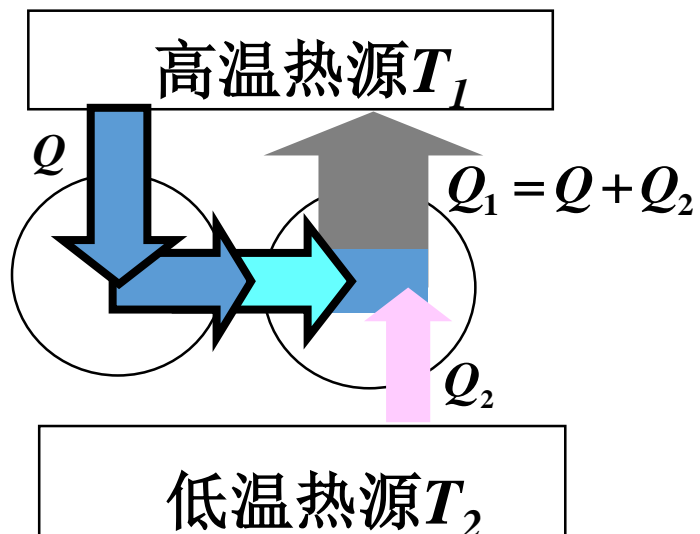
$$e = \frac{Q_2}{|W_{\text{净}}|} \quad W_{\text{净}} \rightarrow 0 \quad e \rightarrow \infty$$

热量不可能自动地从低温物体传到高温物体

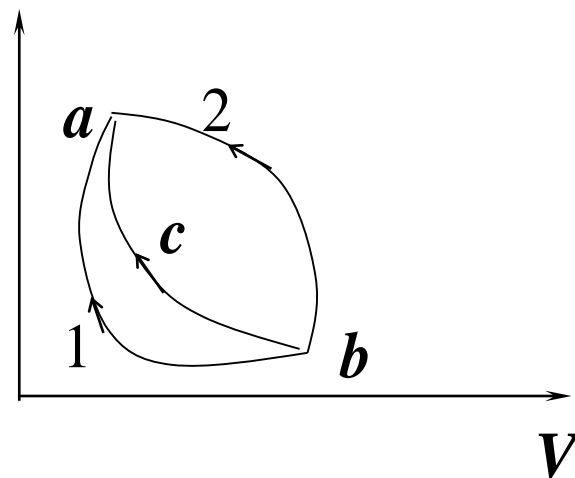
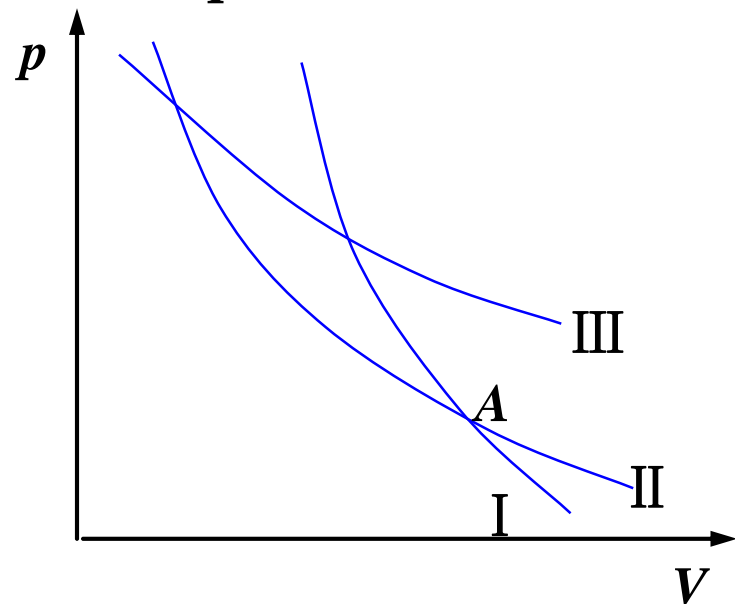


热力学第二定律是研究热机系数和制冷系数时提出的。对热机，不可能吸收的热量全部用来对外做功；对制冷机，若无外界做功，热量不可能从低温物体传到高温物体。热力学第二定律的两种表述形式，解决了物理过程进行的方向问题

两种表述的一致性



试证在 p - V 图上两条绝热线不能相交。



解：假设两条绝热线 I 与 II 在 p - V 图上相交于一点 A ，如图所示。现在在图上画一等温线 II ，使它与两条绝热线组成一个循环。这个循环只有一个单热源，它把吸收的热量全部转变为功即 $\eta = 100\%$ ，并使周围没有变化。显然这是违反热力学第二定律的，因此两条绝热线不能相交。

三、自然过程的方向性

对于孤立系统，从非平衡态向平衡态过渡是自动进行的，这样的过程叫自然过程。

具有确定的方向性。

(1) 功变热是自动地进行的。

功热转换的过程是有方向性的。

(2) 热量是自动地从高温物体传到低温物体。

热传递过程是有方向性的。

(3) 气体自动地向真空膨胀。

气体自由膨胀过程是有方向性的。

四、可逆过程和不可逆过程

可逆过程：在系统状态变化过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而不引起其他变化。

不可逆过程：在不引起其他变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽然重复但必然会引起其他变化。

准静态无摩擦过程为可逆过程

准静态过程（无限缓慢的过程），且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程。

注意：不可逆过程不是不能逆向进行，而是当逆过程完成后，对外界的影响不能消除。

一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的。

五、卡诺定理

(1) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关。

(2) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率。

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{不可逆}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

13.7 熵 熵增加原理

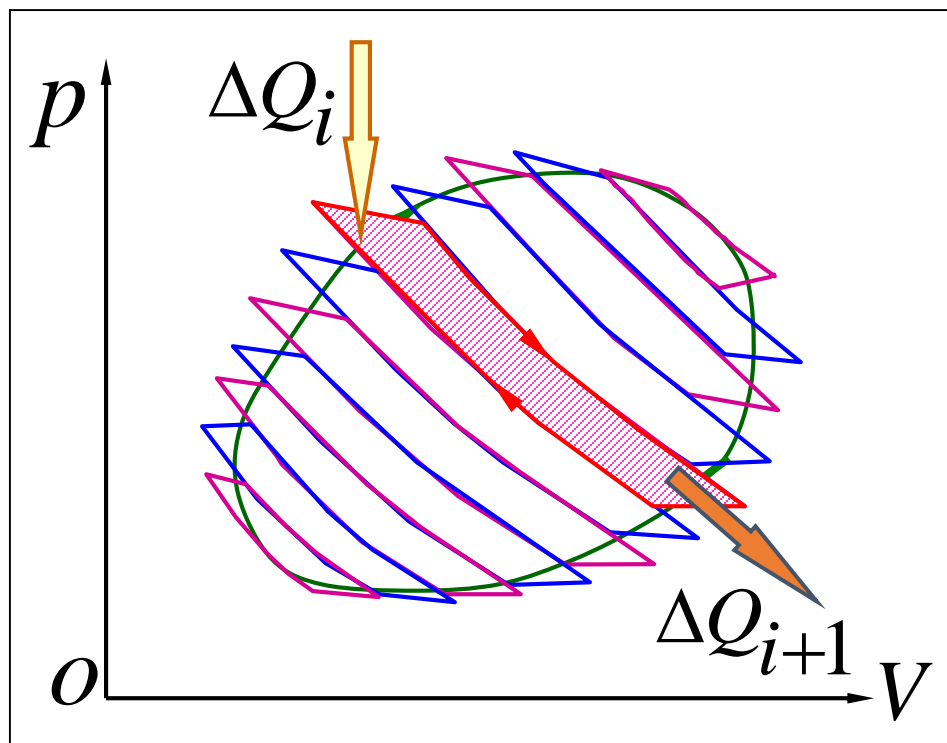
一、熵

可逆卡诺机 $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ 热温比：吸收或放出的热量与热源温度之比。

- ◆ **结论：**可逆卡诺循环中，热温比总和为零。
- ◆ 任意的可逆循环可视为由许多可逆卡诺循环所组成。



一微小可逆卡诺循环

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$$

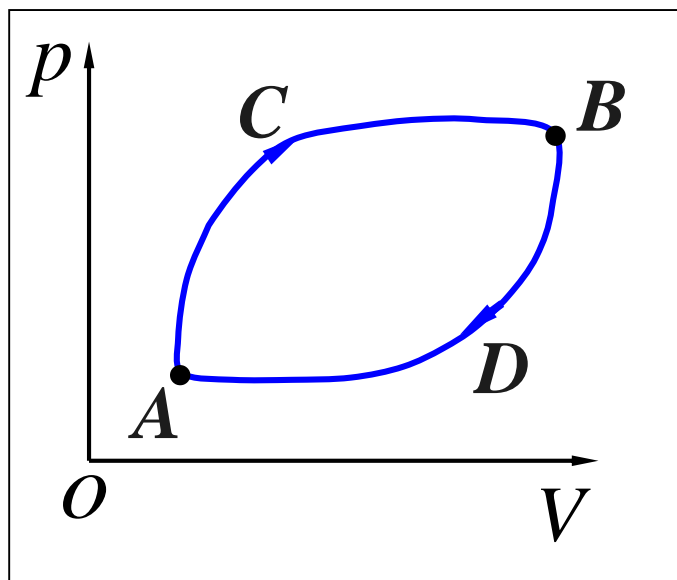
对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

$i \rightarrow \infty$ 时, 则 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

◆ **结论：** 对任一可逆循环过程，热温比之和为零。

熵是态函数



可逆过程

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

可逆过程 $\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

可逆过程

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

在可逆过程中，系统从状态A变化到状态B，其热温比的积分只决定于初末状态而与过程无关。可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称为熵（符号为S）。

物理意义

热力学系统从初态A变化到末态B，系统熵的增量等于初态A和末态B之间任意一可逆过程热温比（ dQ/T ）的积分。

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

无限小可逆过程

$$dS = \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T}$$

说明

- 1、熵是热力学系统的态函数
- 2、某一状态的熵值只有相对意义
- 3、系统熵变只取决于始态和末态
- 4、熵值具有可加性

二 熵变的计算

1. 熵是态函数，与过程无关。因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变。
2. 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。

$$dS = \frac{dQ_{\text{可逆}}}{T} \quad \begin{cases} dQ = mcdT \\ dQ_v = \nu C_{V,m} dT \\ dQ_p = \nu C_{p,m} dT \end{cases}$$

例13.7.1 计算不同温度液体混合后的熵变. 质量为0.30 kg、温度为90°C的水, 与质量为 0.70 kg、温度为20°C的水混合后, 最后达到平衡状态. 试求水的熵变. 设整个系统与外界间无能量传递.

解 系统为孤立系统, 混合是不可逆的等压过程. 为计算熵变, 可假设一可逆等压混合过程.

设平衡时水温为 T' , 水的定压比热容为 $c_p = 4.18 \times 10^3$

$$0.30 \times c_p (363\text{K} - T') = 0.70 \times c_p (T' - 293\text{K}) \quad T' = 314\text{ K}$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{T_1}^{T'} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T'}{T_1} = -182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T'}{T_2} = 203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

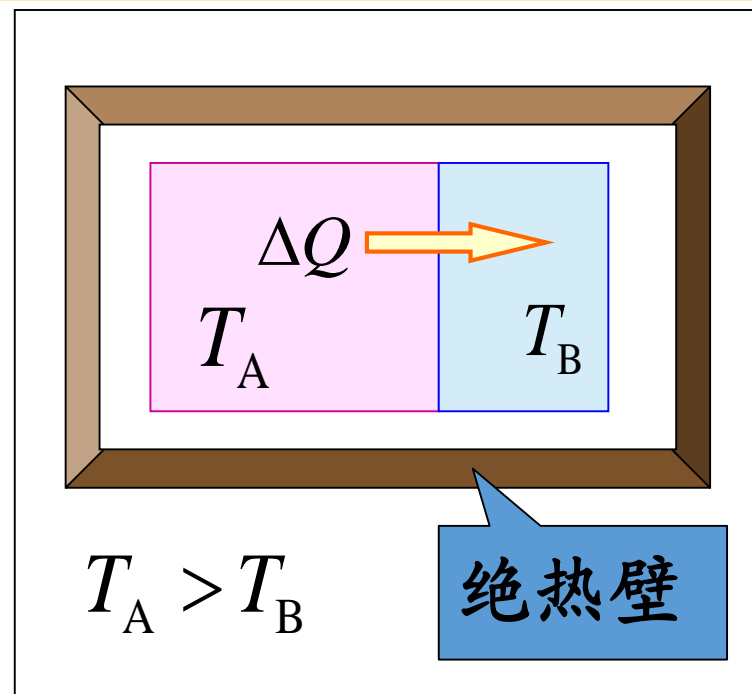
例13.7.2 求热传导中的熵变。设在微小时间 Δt 内，从 A 传到 B 的热量为 ΔQ 。

$$\Delta S_A = \frac{-\Delta Q}{T_A} \quad \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \quad \therefore \Delta S > 0$$

同样，此孤立系统中不可逆过程熵亦是增加的。



三、熵增加原理——孤立系统中的熵永不减少

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

平衡态 A $\xrightarrow{\text{可逆过程}}$ 平衡态 B (熵不变)

非平衡态 $\xrightarrow[\text{自发过程}]{\text{不可逆过程}}$ 平衡态 (熵增加)

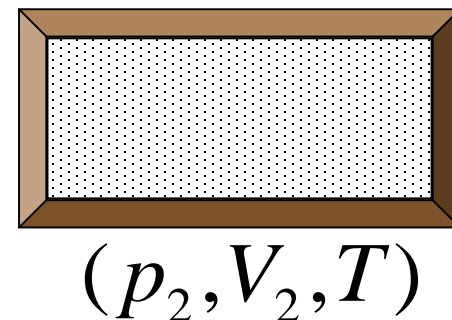
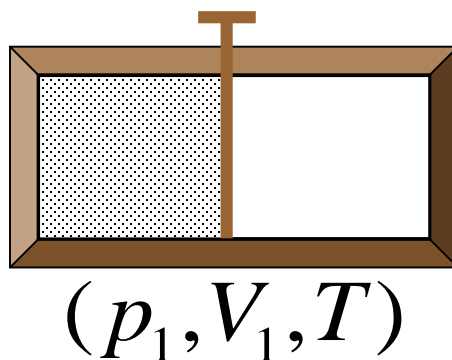
注意：熵增加是指孤立系统的所有物体的熵之和的增加，孤立系统内个别物体，熵也可能减少。

热力学第二定律亦可表述为： 一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。

证明 理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的。

$$\because Q = 0, \quad W = 0,$$

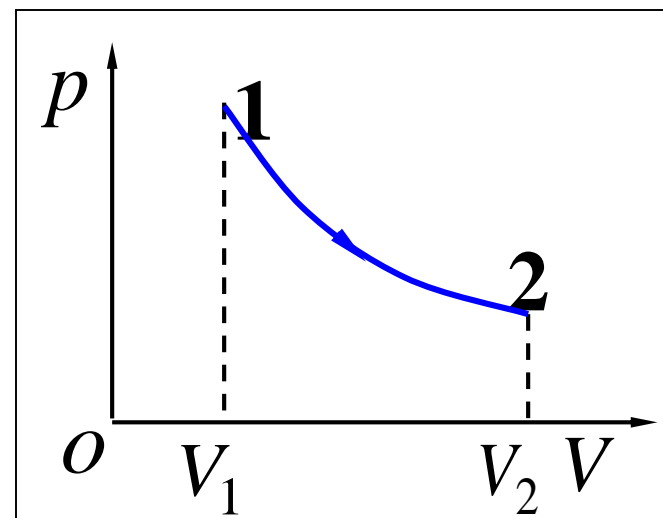
$$\therefore \Delta E = 0, \quad \Delta T = 0$$



$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_T^T \frac{dQ}{T} = 0$$

✗

在态1和态2之间假设一可逆
等温膨胀过程



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

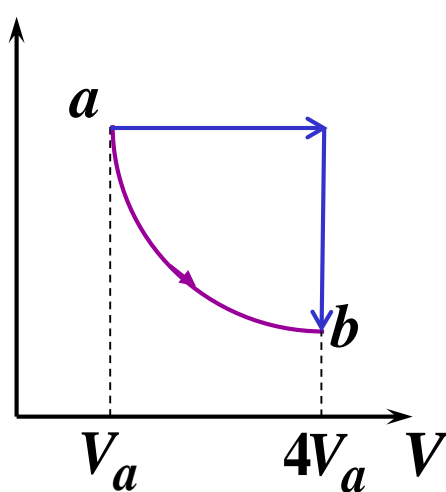
不可逆

练习13.7.1 1mol氧气（设为理气）原处于标准状态a。分别经历准静态 I 等温过程 II 等压及等体过程至b点，求a到b两种路径的熵变。

解：准静态等温膨胀： $T_a = T_b = 273.15\text{K}$, $V_b = 4V_a$

理气准静态可逆过程的热力学第一方程：

$$\left. \begin{aligned} Q &= \Delta E + \int P dV \\ \Delta E &= 0 \\ PV &= \nu RT \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q = \int P dV = \int \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_b}{V_a}$$



$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_b}{V_a} = R \ln 4 = 11.52 \text{ J / K}$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{4T_a} \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{4T_a}{T_a} = C_{p,m} \ln 4$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= (C_{p,m} - C_{v,m}) \ln 4 \\ &= R \ln 4 \end{aligned}$$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \int_{4T_a}^{T_a} \frac{\nu C_{v,m} dT}{T} = \nu C_{v,m} \ln \frac{T_a}{4T_a} = -C_{v,m} \ln 4$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = \int_{\text{可逆}} \frac{dE + pdV}{T} = \int_{\text{可逆}} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} + \int_{\text{可逆}} \frac{\nu R dV}{V} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

等温 $\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

等体 $\Delta S_V = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

等压 $\Delta S_p = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$

作业： 36 38

作业(五)： 33 34

13.8 热力学第二定律的统计意义

一、热力学第二定律的微观意义

系统的热力学过程就是大量分子无序运动状态的变化

功 \rightarrow 热：规则（有序）运动 \rightarrow 不规则（无序）运动

绝热自由膨胀：分子无序性低 \rightarrow 分子无序性高

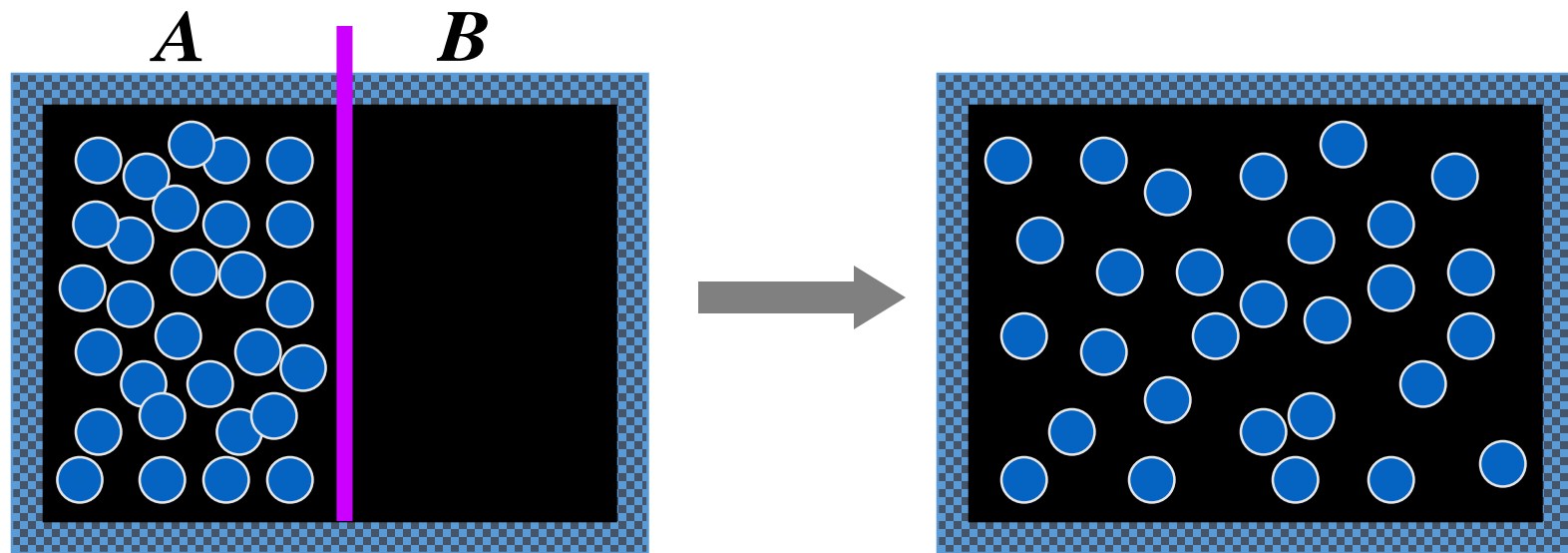
大量分子从无序程度较小（或有序）的运动状态
向无序程度大（或无序）的运动状态转化

热力学第二定律的微观意义

一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

二、热力学概率与玻尔兹曼熵

1、热力学概率



不可逆过程的初态和终态存在怎样的差别？

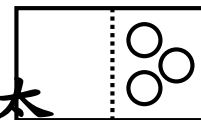
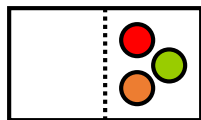
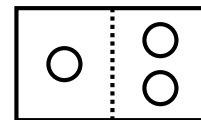
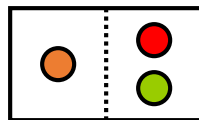
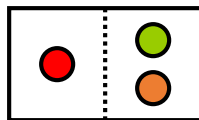
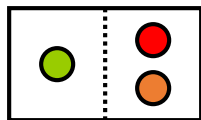
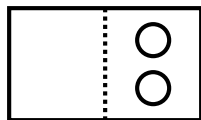
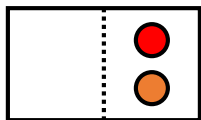
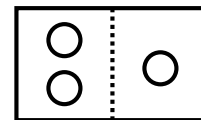
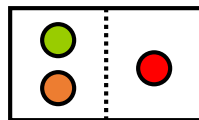
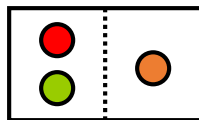
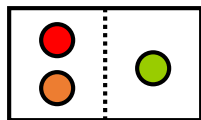
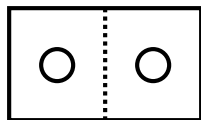
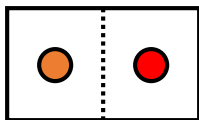
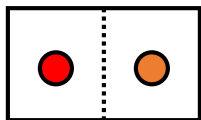
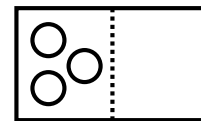
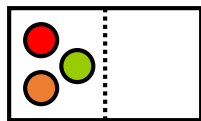
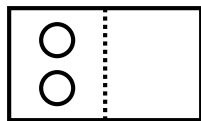
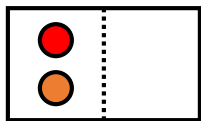
假设A中装有 a 、 b 、 c 、 d 4个分子（用四种颜色标记）。开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

微观态

宏观态

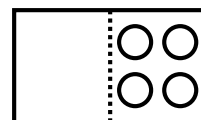
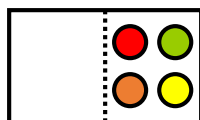
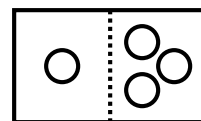
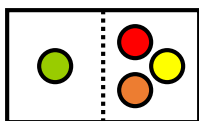
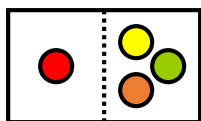
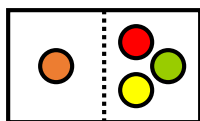
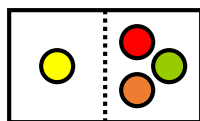
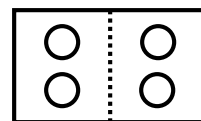
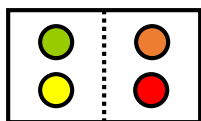
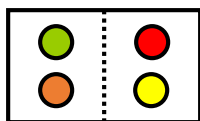
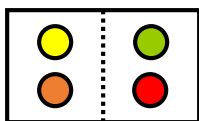
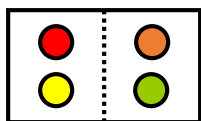
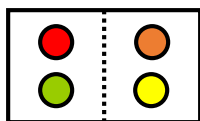
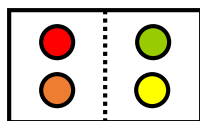
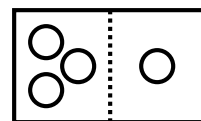
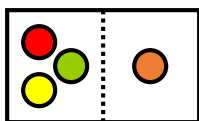
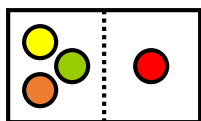
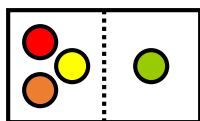
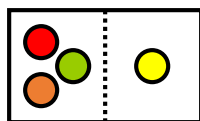
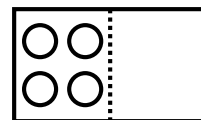
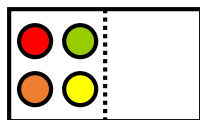
微观态

宏观态



微观态

宏观态



从图知,4个粒子的分布情况,总共有 $16=2^4$ 个微观态。

$A4B0$ 和 $A0B4$, 微观态各为1, 几率各为 $1/16$;

$A3B1$ 和 $A1B3$, 微观态各为4, 几率各为 $4/16$,

$A2B2$, 微观态为6, 几率最大为 $6/16$ 。

若系统分子数为 N , 则总微观态数为 2^N , N 个分子自动退回A室的几率为 $1/2^N$ 。

1mol 气体的分子自由膨胀后, 所有分子退回到A室的几率为 $1/2^{6.023 \times 10^{23}}$

实际过程是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行

热力学概率

宏观态所对应的微观态数, 用 W 表示。

2、玻尔兹曼熵

自然过程是向热力学概率 W 增大的方向进行。

引入态函数熵

$$S = k \ln W \quad \text{玻尔兹曼熵}$$

熵的微观意义是系统内分子热运动无序性的量度

熵具有可加性 $S = S_1 + S_2$

$$S = k \ln W = k \ln W_1 W_2 = k \ln W_1 + k \ln W_2$$

在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，平衡态对应于熵最大的状态，即熵增加原理。

$$\Delta S \geq 0$$

为了纪念玻尔兹曼对熵的统计解释的贡献，在他的墓碑上以玻尔兹曼关系式代替了墓志铭。

