

热 学 (Thermotics)

第8章 热力学第一定律

(The First Law of Thermodynamics)





本章内容

§ 8.1 功 热量 热力学第一定律

§ 8.2 准静态过程

§ 8.3 热容

§ 8.4 绝热过程

§ 8.5 循环过程

§ 8.6 卡诺循环

§ 8.7 致冷循环

【学习目的】

- 1、掌握功、热传递、准静态过程等概念。
- 2、掌握热力学第一定律。
- 3、理解循环过程、卡诺循环、致冷循环。
- 4、掌握热机效率、致冷系数的计算。

【教学重点】

热力学第一定律及其对理想气体的各种准静态过程的应用、循环效率的计算，卡诺循环。

【教学难点】

热力学第一定律及其对理想气体的各种准静态过程的应用

§ 8.1 功 热量 热力学第一定律

一、内能、功和热量

1、理想气体内能:

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

内能是**状态量**, 是状态参量T的单值函数。

$$E = E(T)$$

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。

$$E_{\text{int}} = E_{k,\text{int}} + E_p$$

$$E = E(T, V)$$

2、系统内能改变的两种方式：

(1) 做功可以改变系统的状态。

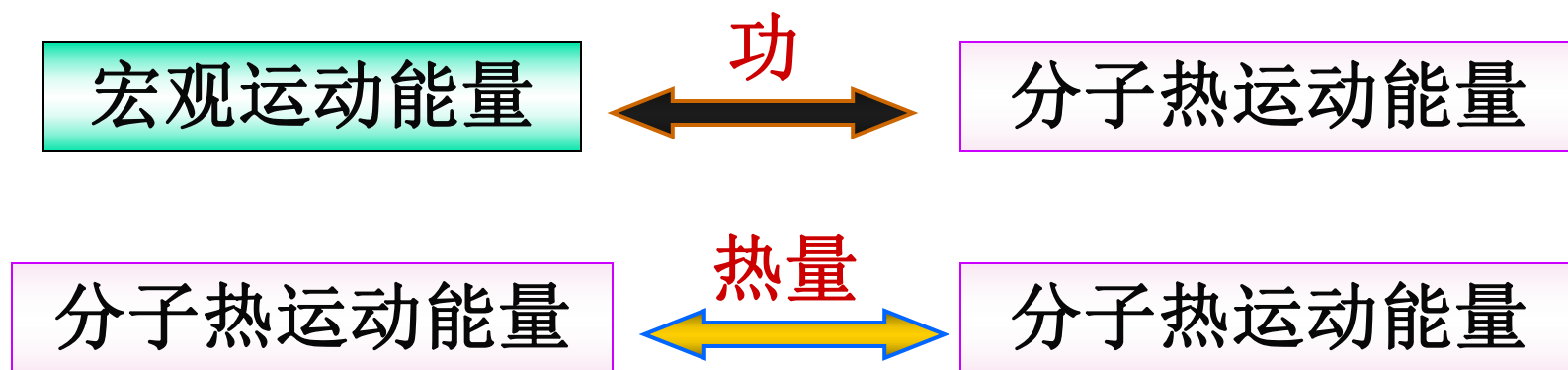
(2) 热传递也可以改变系统的内能

功与热量的异同

1) 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（能量转换）不同。



二、热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A$$

Q : 系统从外界吸收的热量

A : 系统对外界做的功

$\Delta E = E_2 - E_1$ 系统内能的增量

系统从外界吸收的热量, 一部分使系统的内能增加, 另一部分使系统对外界做功。

微小过程:

$$dQ = dE + dA$$



说明:

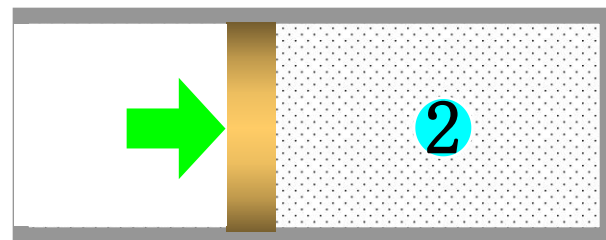
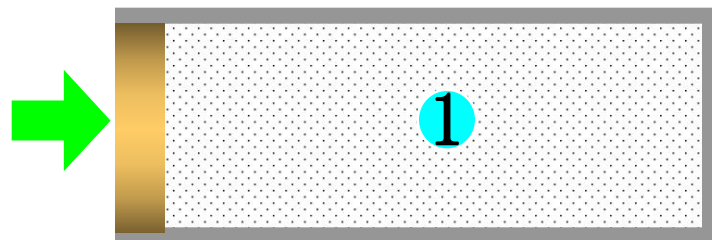
第一定律的符号规定

符号	Q	ΔE	A
+	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

- 热力学第一定律适用于任何系统的任何过程。应用时，只要初态和末态是平衡态即可，中间过程所经历各态不需要一定是平衡态。

§ 8.2 准静态过程

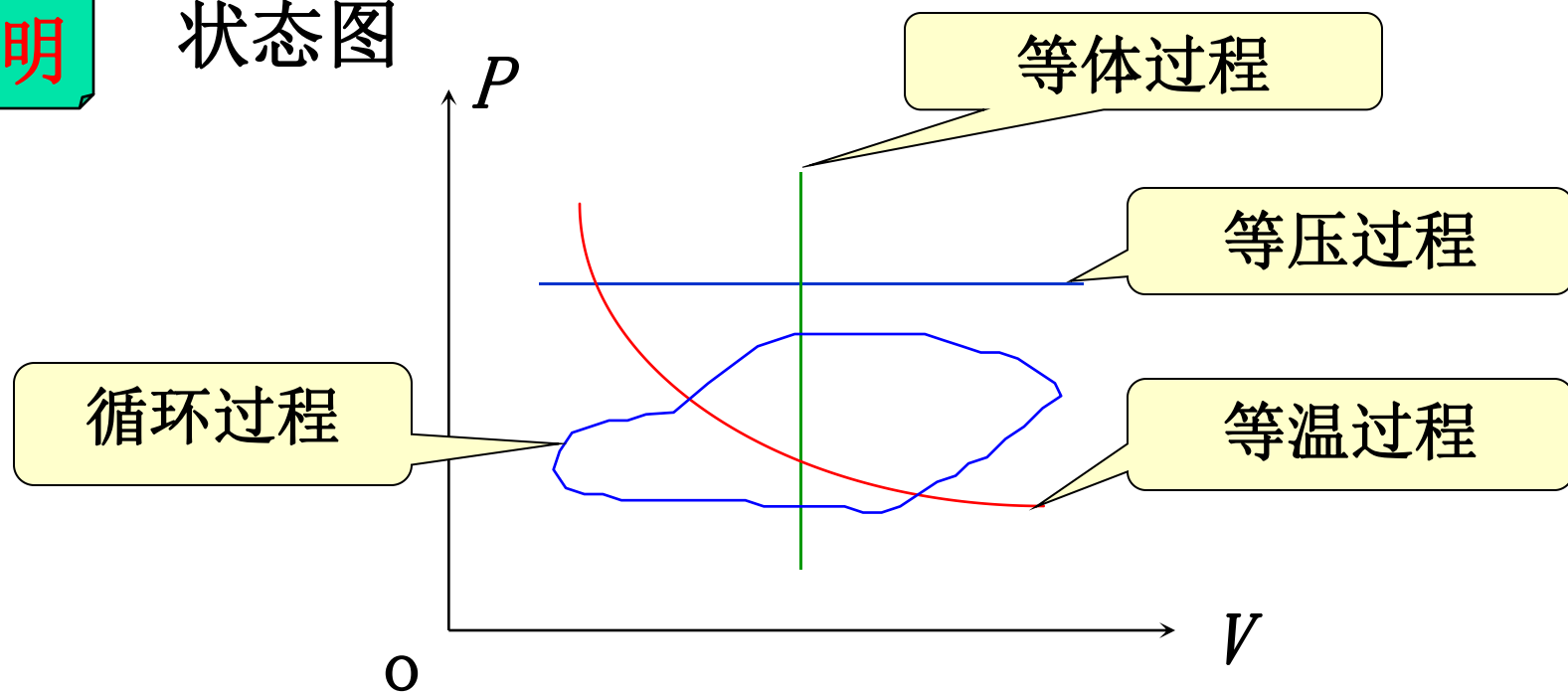
1、热力学过程 系统从某状态开始经历一系列的中间状态到达另一状态的过程。



2、准静态过程 如果在过程进行的每一时刻，系统都无限地接近平衡态。
(平衡过程)

说明

状态图



(1) 准静态过程是一种理想的极限。

(2) 除一些进行得极快的过程（如爆炸过程）外，大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程；

(3) 状态图中任何一点表示系统的一个平衡态，状态图中一条曲线表示系统经历的一个准静态过程。

3、准静态过程的功

➤ 准静态过程功的计算

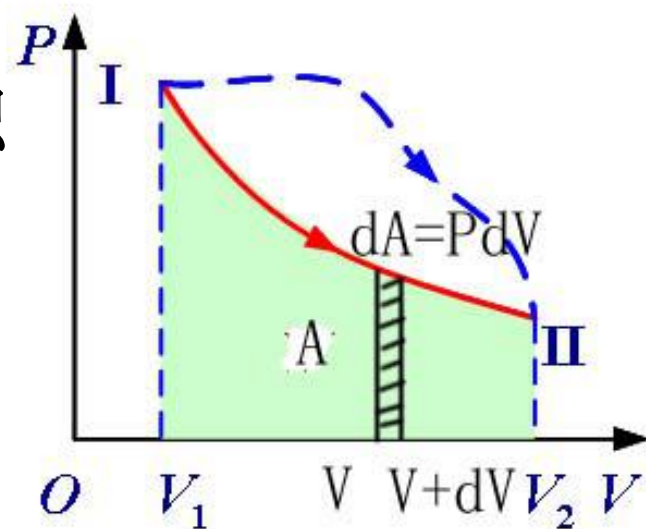
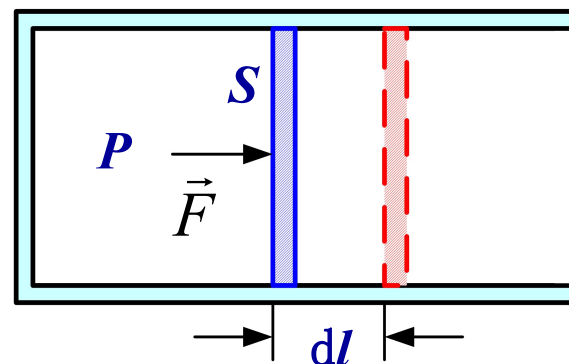
$$dA = p dV$$

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

它等于 P - V 图上曲线下方的面积

说明:

- 功是过程量;
- 气体对外界做功, $A > 0$,
- 外界对气体做功, $A < 0$ 。



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

功的计算:

等体过程: $A = 0$

等压过程: $A = P(V_2 - V_1)$

等温过程: $A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

§ 8.3 热容

一、热容

系统与外界之间有热量的传递时会引起系统本身温度的变化。这二者之间的关系可用**热容**表示。

热容：在一定过程中，当物体的温度升高**1K**（或降低**1K**）时所吸收（或放出）的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

热容量的数值与系统中物质的质量 M 成正比，与系统经历的过程有关。

二、摩尔热容

摩尔定压热容: $C_{p,m} = \frac{i}{2}R + R$

其在**数值上**等于1mol 物质在等压过程中，温度升高（或降低）1K 所吸收（或放出）的热量。

摩尔定体热容: $C_{V,m} = \frac{i}{2}R$

其在数值上等于1mol 物质在等容过程中，温度升高（或降低）1K 所吸收（或放出）的热量。

迈耶公式

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

比热容比

$$\gamma = C_{P,m} / C_{V,m} = \frac{i+2}{i}$$

补：热力学第一定律在理想气体特殊过程中的应用

1. 等体过程

特点： $V = \text{常量}$

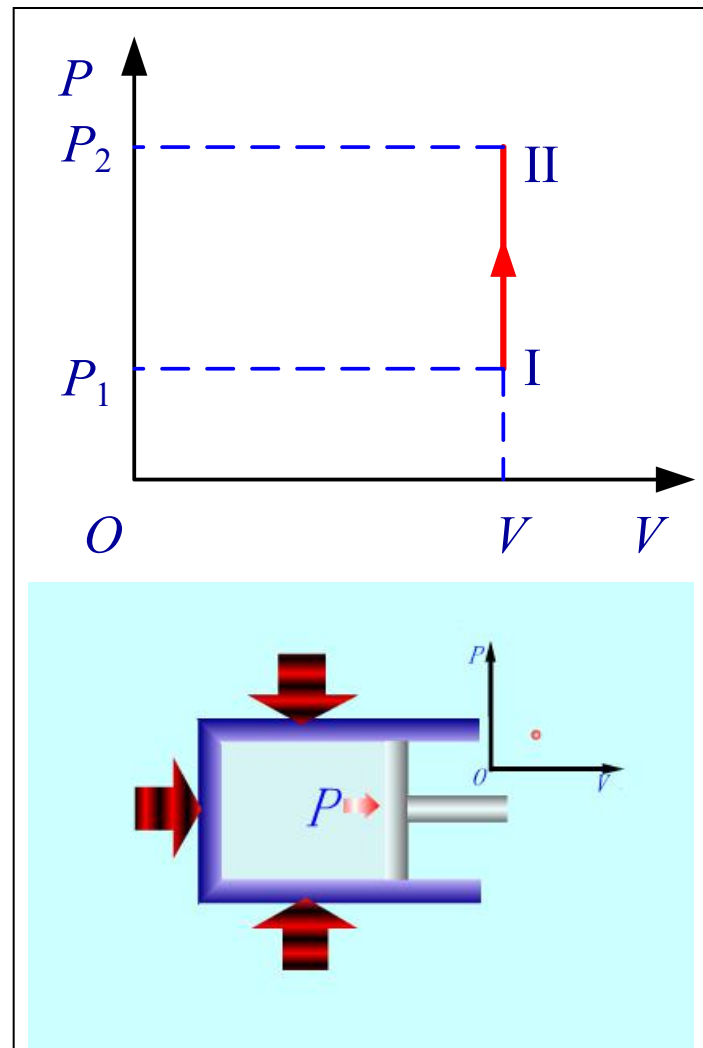
$$dV = 0, \quad A = 0$$

过程方程：

$$PT^{-1} = \text{常量}$$

热力学第一定律：

$$dQ_V = dE$$



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

即：等体过程

$$A = 0$$

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

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

注意：

对于任何过程均成立。

2. 等压过程

特点: $P = \text{常量}$

做功:

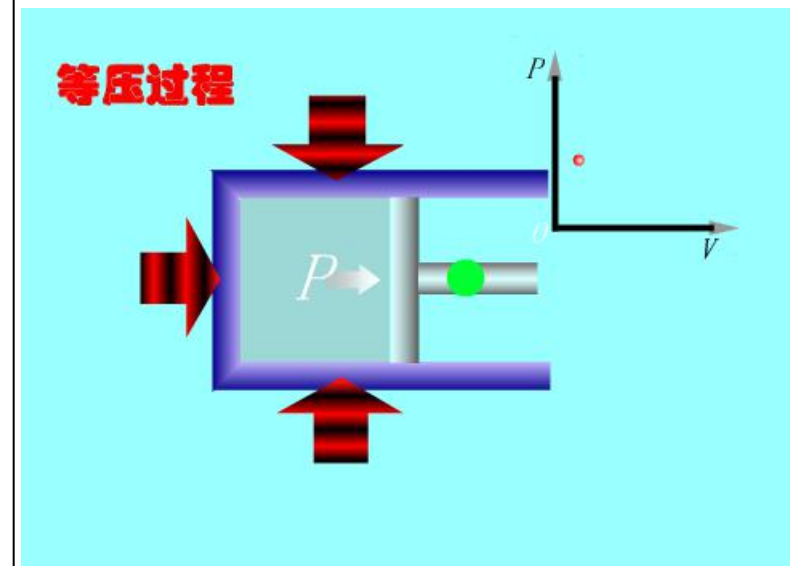
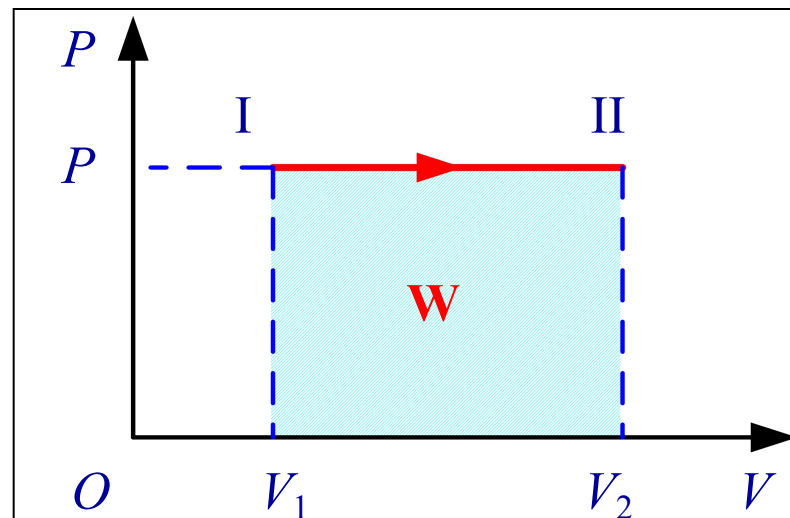
$$A = p(V_2 - V_1)$$

过程方程:

$$VT^{-1} = \text{常量}$$

热力学第一定律:

$$dQ_p = dE + dA$$



或
$$Q_p = \Delta E + A$$
$$= \nu C_{p.m} (T_2 - T_1)$$

等压过程:
$$A = P(V_2 - V_1)$$

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

$$Q = \nu C_{p.m} (T_2 - T_1)$$

3. 等温过程

特征: $T = \text{常量}$

$$dE = 0$$

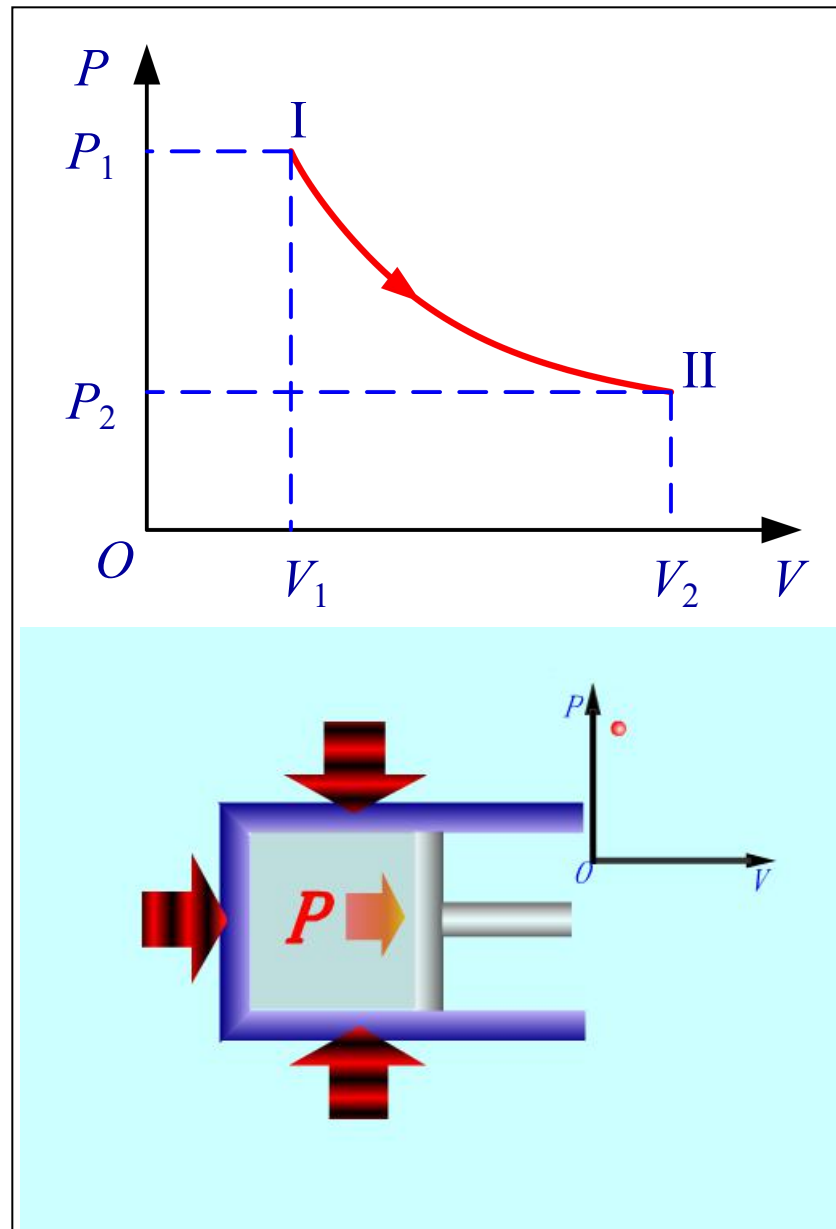
过程方程: $PV = \text{常量}$

热力学第一定律:

$$\therefore Q = A$$

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

$$= \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$



§ 8.4 绝热过程

绝热过程是系统在和外界**无热量交换**的条件下进行的过程。

特征： $dQ = 0$

过程方程

$$PV^\gamma = \text{常量}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量}$$

$$P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{常量}$$

功的计算:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

(1) 已知 T_1 、 T_2 :

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

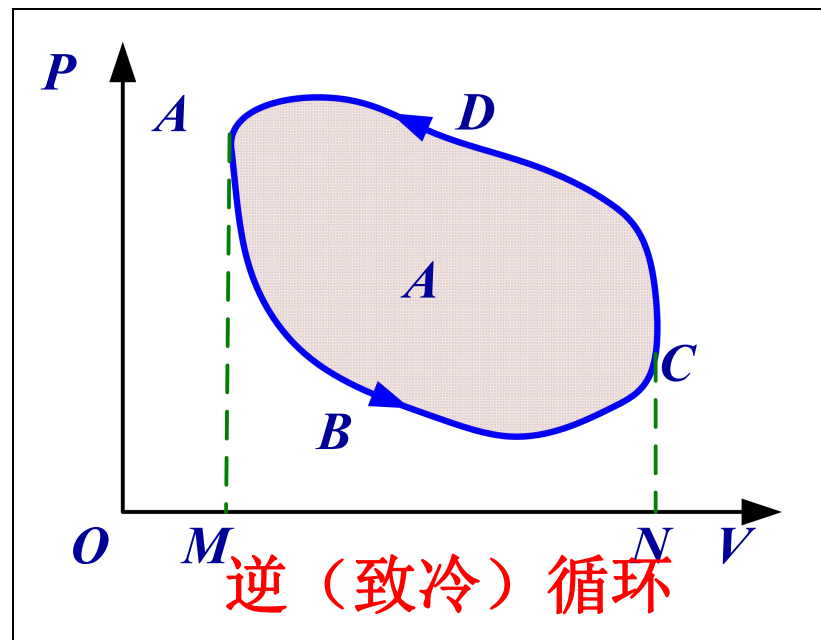
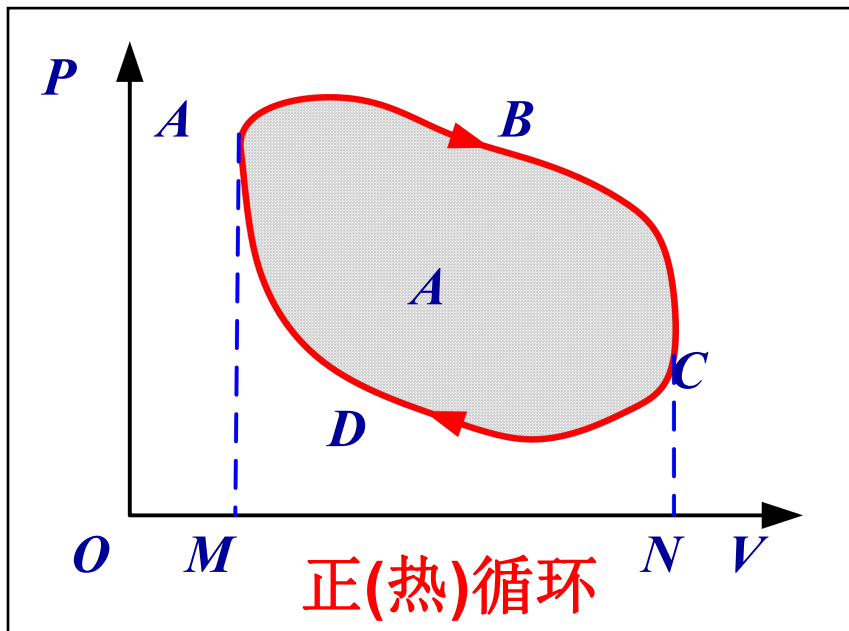
(2) 已知 P_1 、 P_2 :

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

§ 8.5 循环过程

1、概念： 物质系统从某个状态出发，经过若干个不同的变化过程，又回到它的原来状态的整个过程。

循环 { 沿顺时针方向进行的循环称为**正(热)循环**。
沿反时针方向进行的循环称为**逆(致冷)循环**。



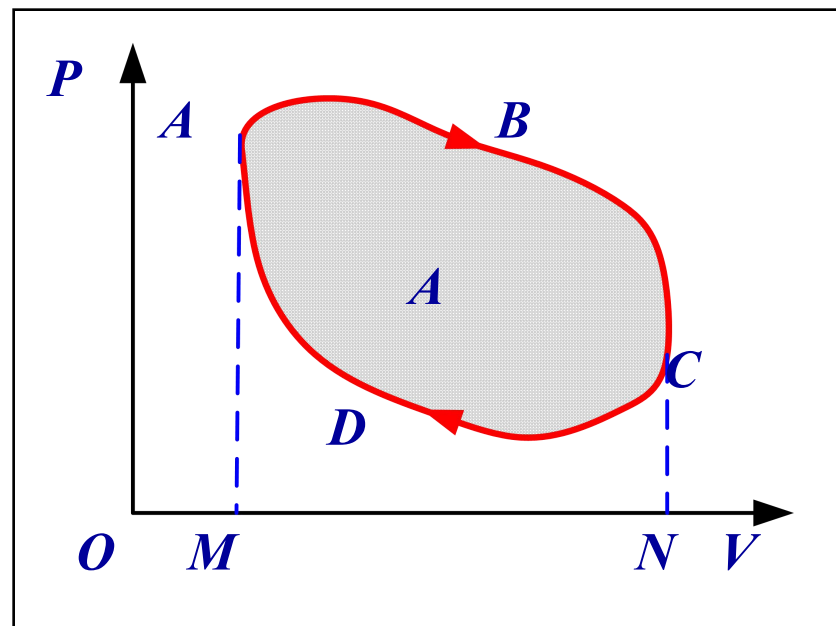
2、循环过程的特点：

工质经一循环，内能不变。

$$\Delta E = 0$$

3、热力学第一定律 $Q = A$

任何热机都是按正循环进行工作的

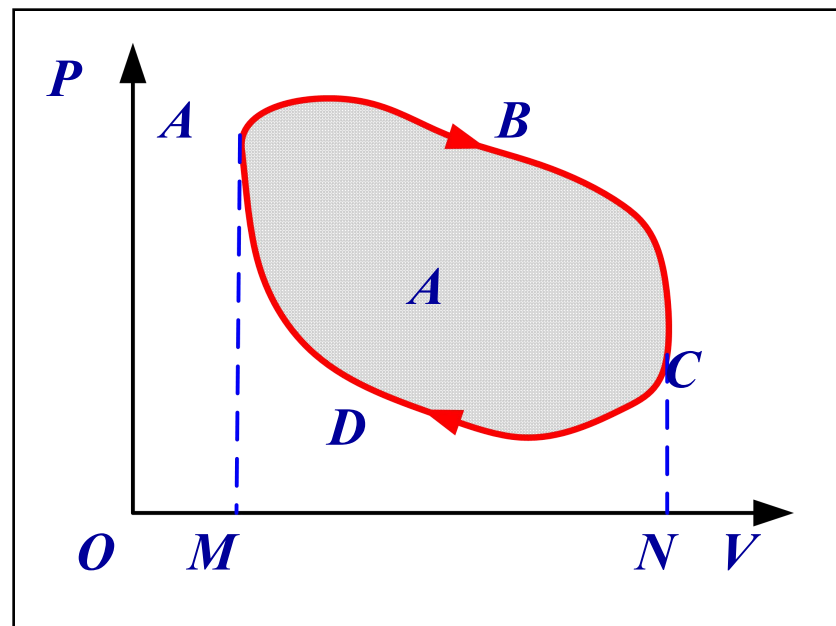
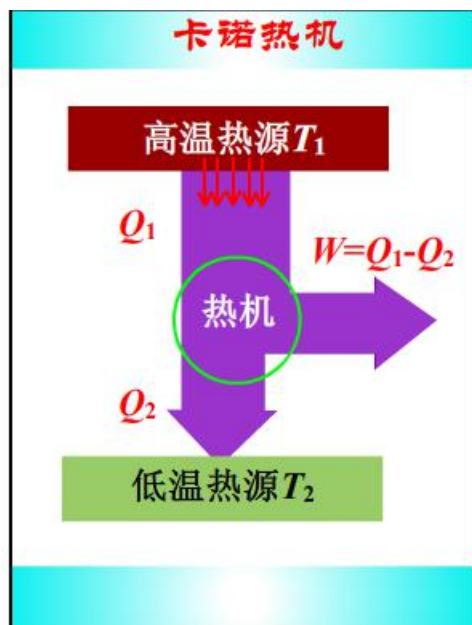


系统对外界所作的净功为

$$A = Q_1 - Q_2 = Q = S_{ABCD}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{总吸热} \longrightarrow Q_1 \\ \text{总放热} \longrightarrow Q_2 \end{array} \right.$
(取绝对值)

4、热机及其效率



热机（正循环） $A > 0$

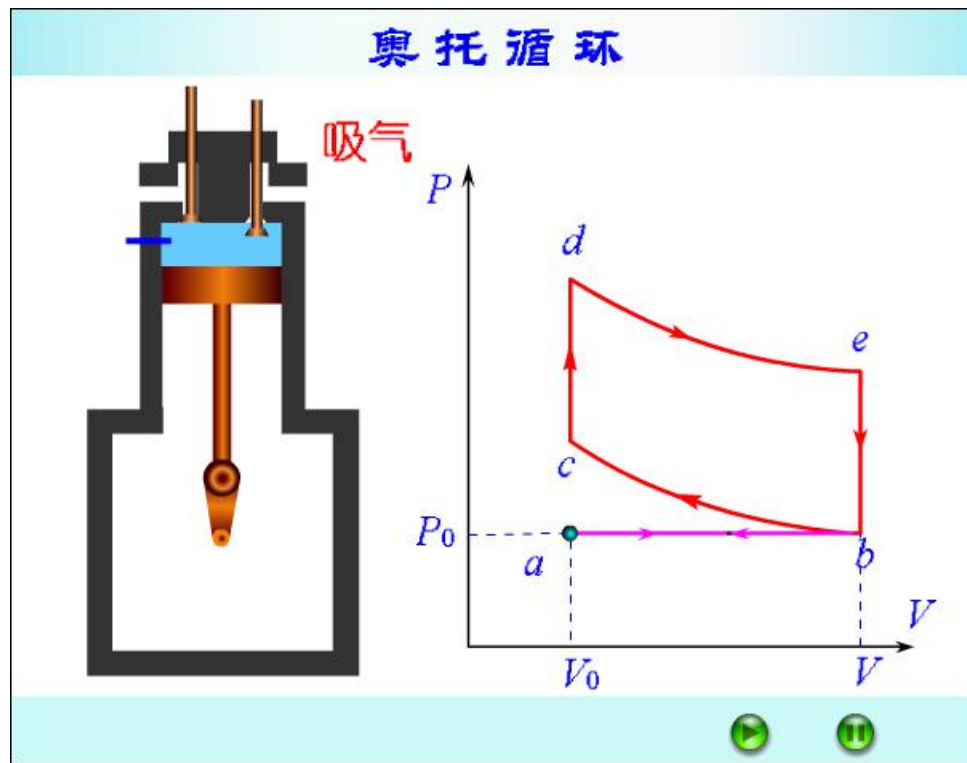
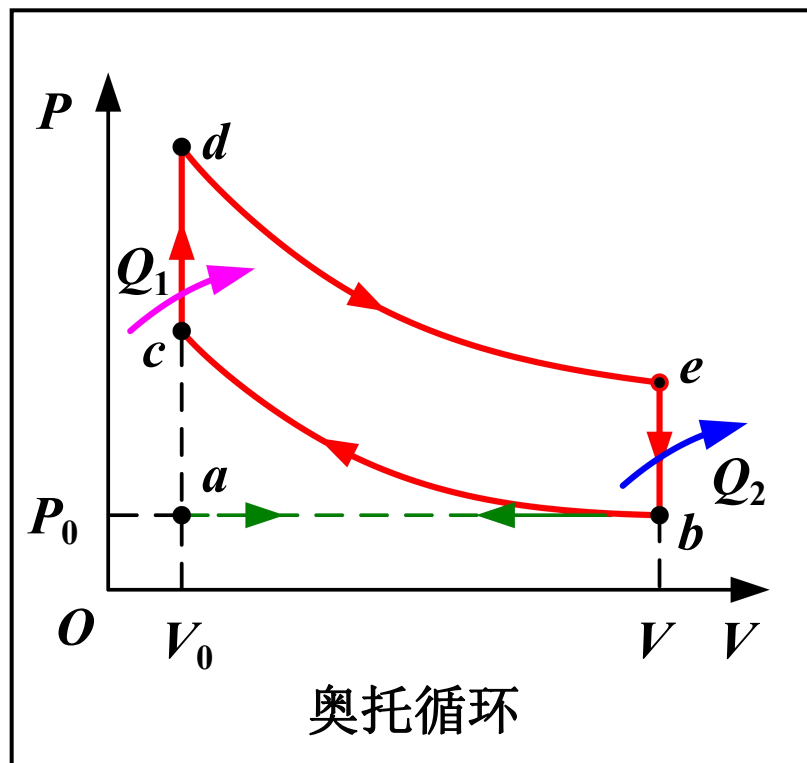
热机效率

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

热机效率 η 永远是小于1的。

【**例题**】计算汽油机的效率。汽油机是内燃机的一种。内燃机是燃料在汽缸内燃烧，产生高温高压气体，推动活塞并输出动力的机械。**1872年**，德国工程师奥托（**N.A.Otto, 1832–1891**）研制成功了第一台四冲程活塞式煤气内燃机。**1883年**，德国人戴姆勒（**G.Daimler, 1834–1900**）成功地制造出了第一台汽油内燃机。

奥托循环由吸气过程、压缩过程、膨胀做功过程和排气过程这四个冲程构成。



- ab : 等压过程 2、 cd —等容过程 4、 eb —等容过程
 1、 bc —绝热过程 3、 de —绝热过程

解: cd 过程吸热为:

$$Q_1 = \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_V (T_d - T_c)$$

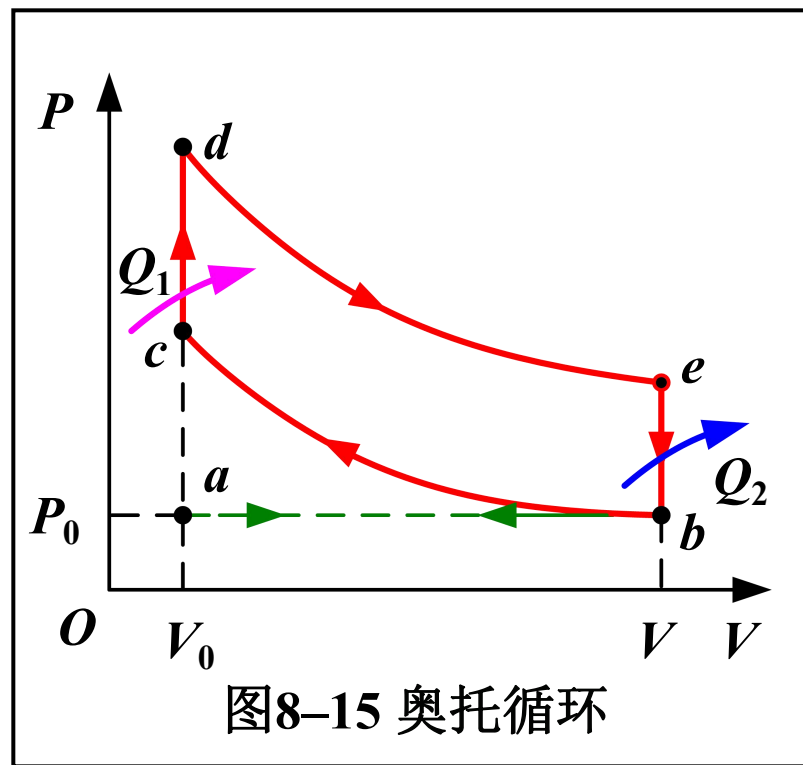
eb 过程放热为:

$$Q_2 = \frac{m}{M_{\text{mol}}} C_V (T_e - T_b)$$

所以, 循环效率为:

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

又过程 de 和 bc 有如下关系:



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

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

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

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

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c} = 1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

r : 压缩比

可见，奥托循环的效率决定于**压缩比**。

§ 8.6 卡诺循环 (1824年)

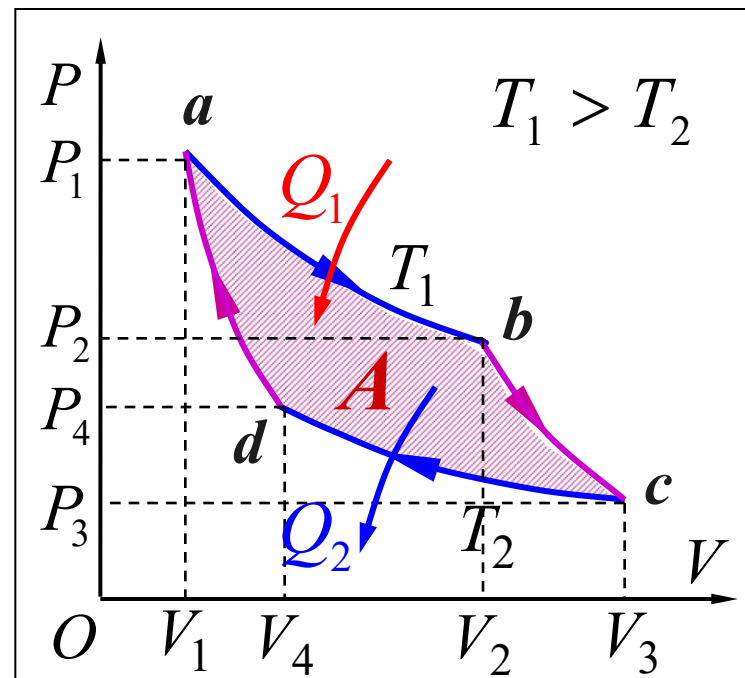
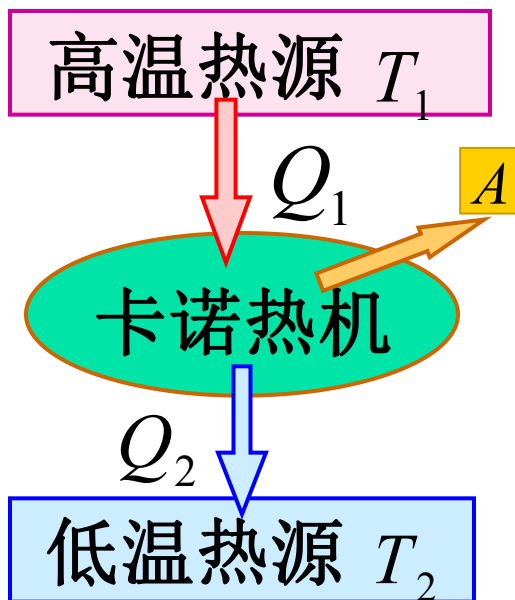
该循环：以理想气体为工作物质

由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程所组成。

工质在两个恒定的高、低温热源之间工作。

效率：

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

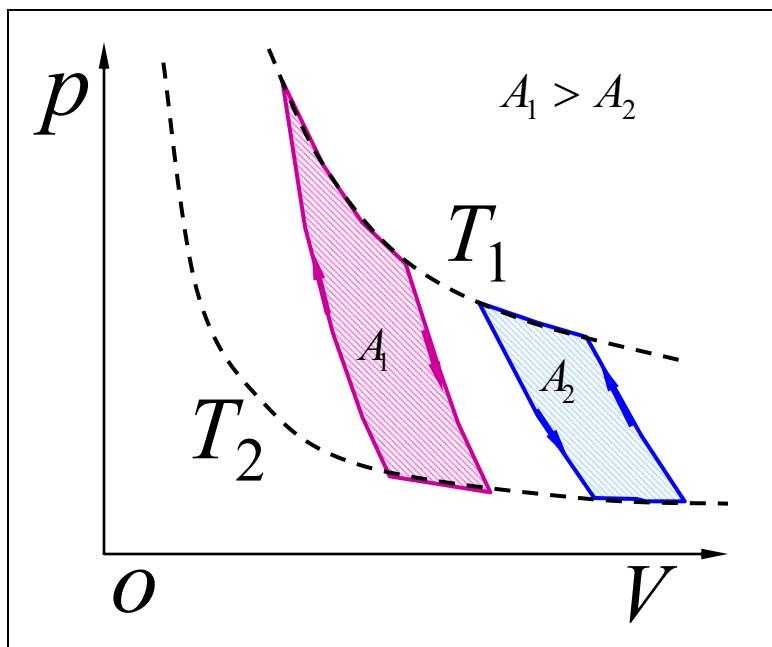


讨论

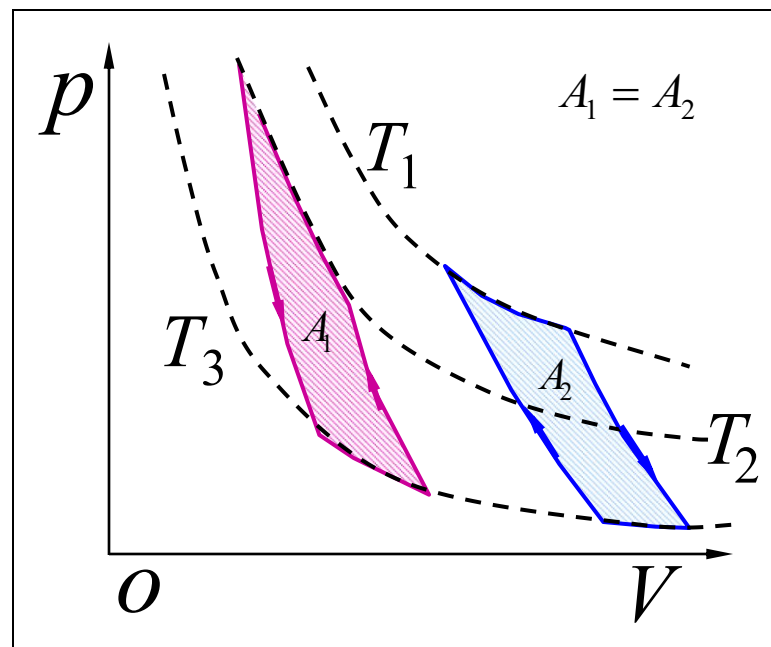
- (1) 要完成循环，必须有高温热源和低温热源。
- (2) 卡诺循环的效率只与两个热源**温度**有关。而与工质性质无关。提高效率的途径是**提高高温热源的**温度****或**降低低温热源的**温度****。而通常后一种办法是不经济的。
- (3) 卡诺热机的效率 $\eta < 1$ 。
- (4) 在相同高温热源和低温热源之间的工作的一切热机中，**卡诺循环的效率最高**。



思考题

 图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗？


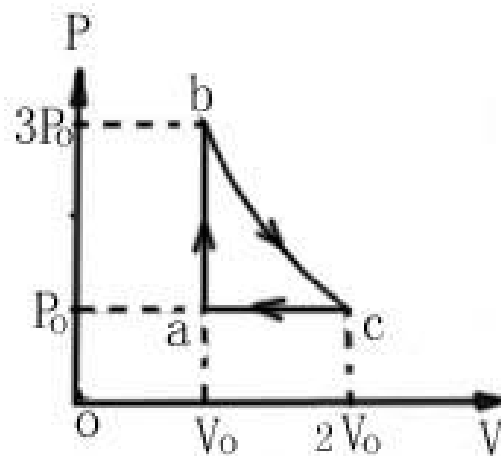
$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$

【例题】如图所示，设有一摩尔的双原子分子理想气体作abca的循环过程（bc为绝热线）， P_0 、 V_0 均为已知。求：

- (1) 气体在各过程中所传递的热量；
- (2) 一循环中气体所作的净功；
- (3) 循环效率。



解 (1): a—b, 等体

$$Q_{ab} = \Delta E_{ab} = \nu C_{V.m} (T_b - T_a)$$

$$C_{V.m} = \frac{5}{2} R \quad \nu R T_a = P_0 V_0 \quad \nu R T_b = 3 P_0 V_0$$

$$\therefore Q_{ab} = \frac{5}{2} R \left(\frac{3 P_0 V_0}{R} - \frac{P_0 V_0}{R} \right) = 5 P_0 V_0 \quad \text{吸热}$$

b—c绝热: $Q_{bc} = 0$

c—a等压: $Q_{ca} = \nu C_{P.m} (T_c - T_a) = \nu \frac{7}{2} R (T_c - T_a)$

$$\nu R T_a = P_0 V_0 \quad \nu R T_c = 2 P_0 V_0$$

$$\therefore Q_{ca} = \frac{7}{2} R \left(\frac{P_0 V_0}{R} - \frac{2 P_0 V_0}{R} \right) = -\frac{7}{2} P_0 V_0$$

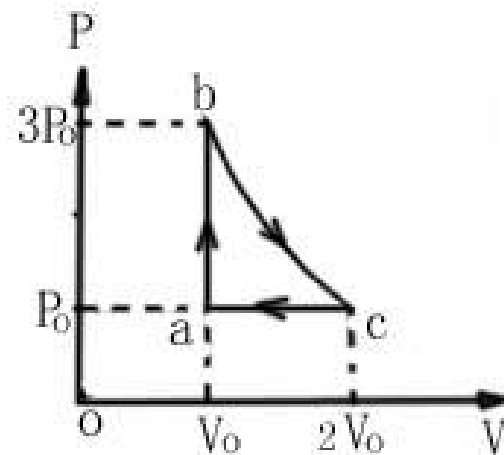
放热

(2) 一循环中气体所作的净功:

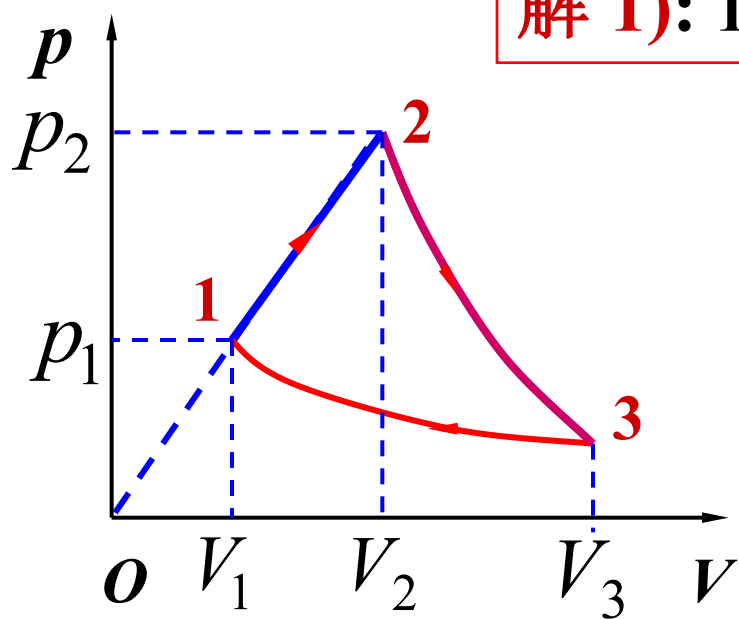
$$A = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = \frac{3}{2} P_0 V_0$$

(3) 循环效率:

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{3}{2} P_0 V_0 / 5 P_0 V_0 = 30\%$$



【例题】 1mol 双原子分子理想气体经过如图的过程，其中1—2为直线过程、2—3为绝热过程、3—1为等温过程。已知 T_1 , $T_2 = 2T_1$, $V_3 = 8V_1$.求：1) 各过程的功、热量和内能变化；2) 此循环热机效率。



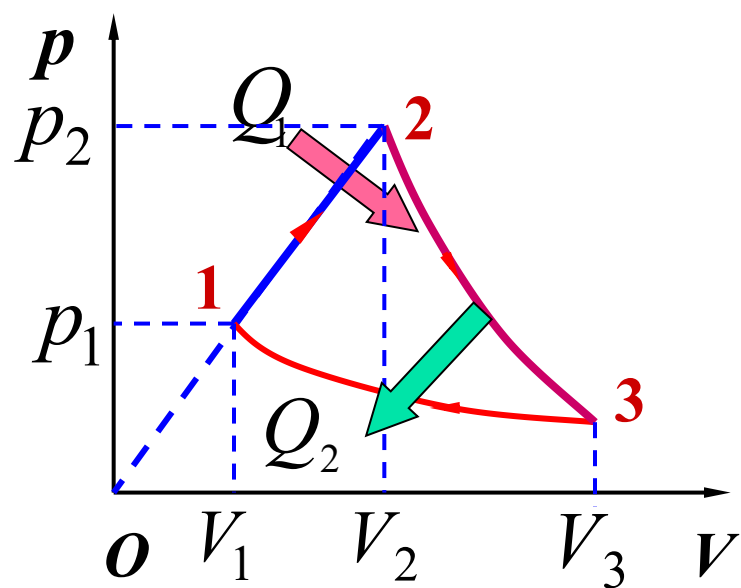
解 1): 1—2

$$\Delta E_{12} = \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} RT_1$$

$$A_{12} = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(V_2 - V_1)$$

$$= \frac{1}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{2} RT_1$$

$$Q_{12} = \Delta E_{12} + A_{12} = 3RT_1$$



$$\boxed{2-3} \quad Q_{23} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{23} &= C_{V,m} (T_3 - T_2) \\ &= C_{V,m} (T_1 - T_2) = -\frac{5}{2} RT_1 \end{aligned}$$

$$A_{23} = -\Delta E_{23} = 5RT/2$$

解：2) 循环的效率：

$$\boxed{3-1} \quad \Delta E_{31} = 0$$

$$A_{31} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = -RT_1 \ln 8$$

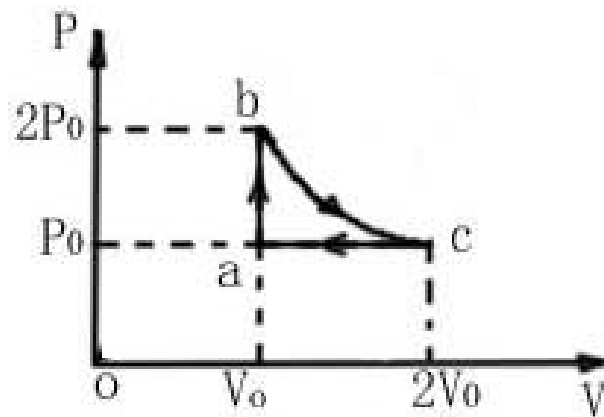
$$Q_{31} = \Delta E_{31} + A_{31} = -RT_1 \ln 8$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_{31}|}{Q_{12}}$$

$$\eta \cong 30.7\%$$

【例题】如图所示，设有一摩尔的双原子分子理想气体作 abca 的循环过程（bc 为等温线）， P_0 ， V_0 均为已知，求：

- (1) 气体在各过程中所传递的热量；
- (2) 一循环中气体所作的功；
- (3) 循环效率。（ $\ln 2 = 0.69$ ）



解 (1): a—b, 等体

$$Q_{ab} = \Delta E_{ab} = \nu C_{V.m} (T_b - T_a)$$

$$= \nu \frac{5}{2} R (T_c - T_a)$$

$$= \frac{5}{2} (P_b V_b - P_a V_a) = \frac{5}{2} P_0 V_0$$

吸热

b—c等温: $A_{bc} = \nu R T_b \ln \frac{V_c}{V_b} = 2P_0 V_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} = 2P_0 V_0 \ln 2$

吸热

c—a等压: $Q_{ca} = \nu C_{P.m} (T_c - T_a) = \nu \frac{7}{2} R (T_a - T_c)$

$$= \frac{7}{2} (P_a V_a - P_c V_c) = -\frac{7}{2} P_0 V_0$$

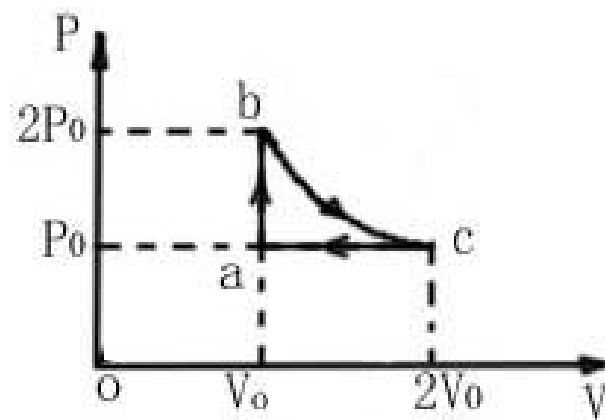
放热

(2) 一循环中气体所作的净功:

$$A = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = (2 \ln 2 - 1) P_0 V_0$$

(3) 循环效率:

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{(2 \ln 2 - 1) P_0 V_0}{\frac{5}{2} P_0 V_0 + 2 P_0 V_0} = 10\%$$



【例题】如图所示，设有1mol双原子分子理想气体作abca的循环过程（ca为等温过程）。求：

- （1）气体在各个过程中所传递的热量；
- （2）一循环中气体对外界所作的净功；
- （3）循环效率。

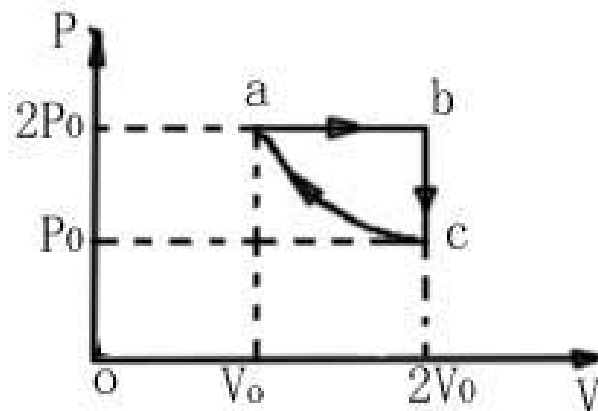
解 (1): a—b, 等压

$$Q_{ab} = \nu C_{P.m} (T_b - T_a)$$

$$= \nu \frac{7}{2} R (T_b - T_a)$$

$$= \frac{7}{2} (P_b V_b - P_a V_a) = 7P_0 V_0$$

吸热



b—c等容: $Q_{bc} = \nu C_{v.m} (T_c - T_b) = \nu \frac{5}{2} R(T_c - T_b)$

$$= \frac{5}{2} (P_c V_c - P_b V_b) = -5P_0 V_0 \quad \text{放热}$$

c—a等温: $Q_{ca} = \nu R T_c \ln \frac{V_a}{V_c} = 2P_0 V_0 \ln \frac{V_0}{2V_0} = -2P_0 V_0 \ln 2$

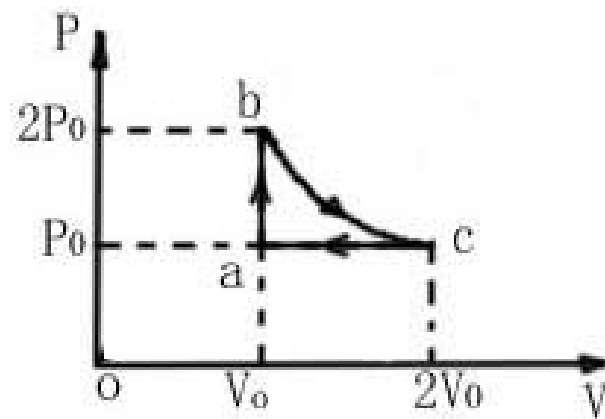
放热

(2) 一循环中气体所作的净功:

$$A = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = (1 - 2 \ln 2) P_0 V_0$$

(3) 循环效率:

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{(1 - 2 \ln 2) P_0 V_0}{7 P_0 V_0} = 8.9\%$$



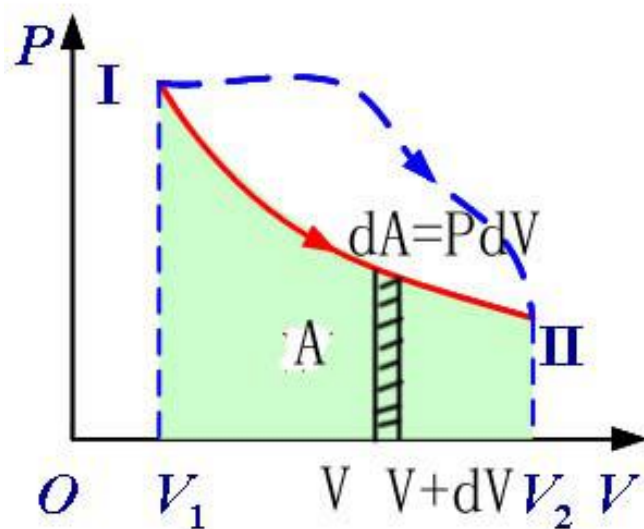
本章小结

1. 准静态过程 从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程。准静态过程在平衡态 $p-V$ 图上可用一条曲线来表示

2. 准静态过程功的计算

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

(功是过程量)



3. 热量： 热量是高温物体向低温物体传递的能量。 (热量也是过程量)

➤ **摩尔热容**： 1mol理想气体温度升高1度所吸收的热量。(与具体的过程有关)

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

迈耶公式

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

比热容比

$$\gamma = C_{P,m} / C_{V,m} = \frac{i+2}{i}$$

4. 理想气体的内能：理想气体不考虑分子间的相互作用，其内能只是分子的无规则运动能量的总和，是温度的单值函数.

内能是**状态量** $E = E(T) = \nu i R T / 2$

➤ 理想气体内能变化与 $C_{V,m}$ 的关系 $dE = \nu C_{V,m} dT$

5. 热力学第一定律 系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功.

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

➤ 对于无限小过程 $dQ = dE + dA$

(**注意：**各物理量符号的规定)

过程	等体	等压	等温	绝热
过程特点	$dV = 0$	$dp = 0$	$dT = 0$	$dQ = 0$
过程方程	$\frac{p}{T} = C$	$\frac{V}{T} = C$	$pV = C$	$PV^\gamma = C_1$ $V^{\gamma-1}T = C_2$ $P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$
热一律	$dQ_v = dE$	$dQ_p = dE + pdv$	$dQ_T = pdv$	$dE + pdv = 0$
热量 Q	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
功 A	0	$P(V_2 - V_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$
内能变化	$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$			
摩尔热容	$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$	$C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$	∞	0

6. 循环：系统经过一系列状态变化后，又回到原来的状态的过程叫循环. 循环可用 $p-V$ 图上的一条闭合曲线表示.

➤ **热机：**顺时针方向进行的循环

热机效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

➤ **卡诺循环：**系统只和两个恒温热源进行热交换的准静态循环过程.

卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

热 学 (Thermotics)

第9章 热力学第二定律

(The Second Law of Thermodynamics)



本章内容

§ 9.1 自然过程的方向§ 9.2 不可逆性的相互依存

§ 9.3 热力学第二定律及其微观意义

【学习目的】

- 1、掌握可逆与不可逆过程的概念。
- 2、掌握热力学第二定律及其微观意义。

【教学重点】

热力学第二定律及其微观意义。

热力学第二定律及其微观意义

热力学第二定律是关于自然过程方向的一条基本的、普遍的定律。

◆ 第二定律的提出

(1) 第一定律无法说明功热转换的条件；

(2) 第一定律无法说明热传导的方向性、气体

自由膨胀的不可逆性问题。

一、热力学第二定律的两种表述

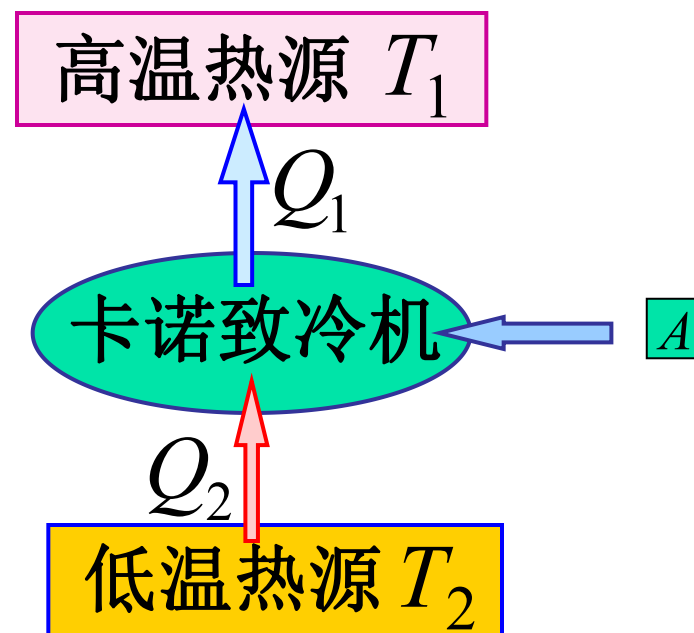
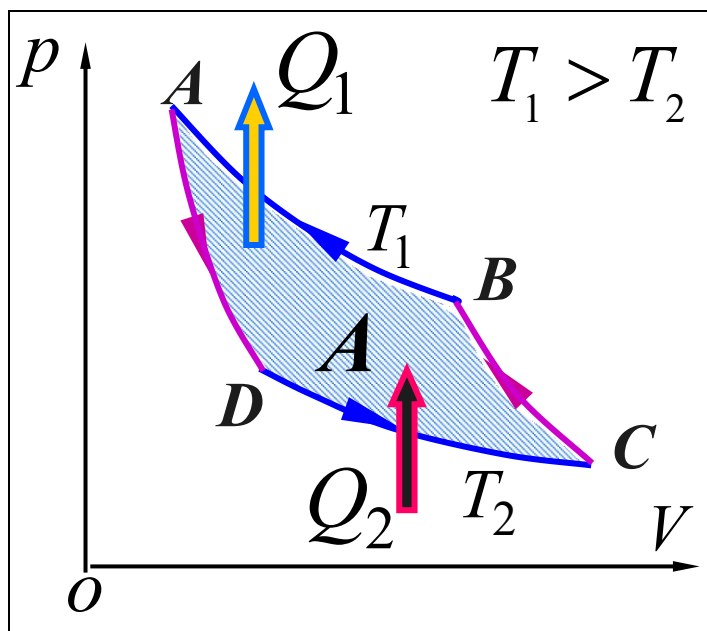
1、克劳修斯（1850年）表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体。

德国的物理学家



- 指出了热传递的方向性：**热量自动地从高温物体传向低温物体。**



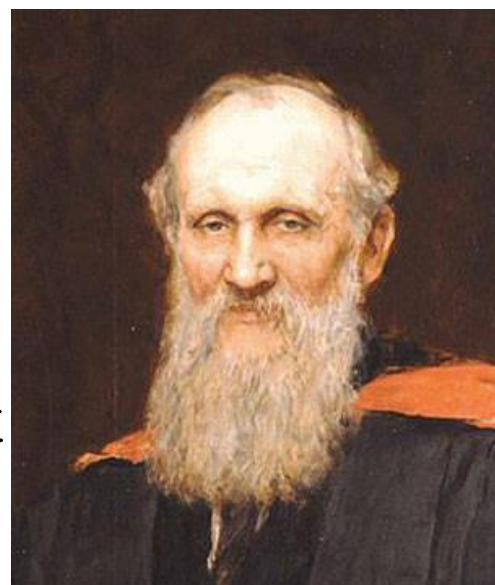
虽然卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体，但需外界做功且使环境发生变化。

2、开尔文（1851年）表述：

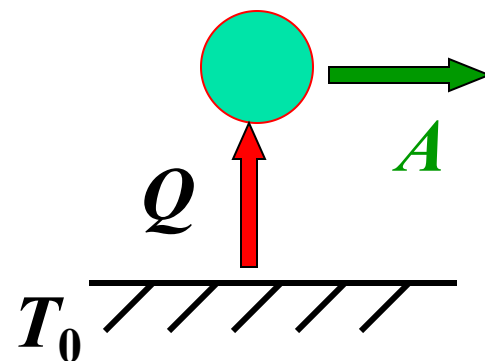
其**唯一**效果是**热量全部**转变为功的过程是不可能的。

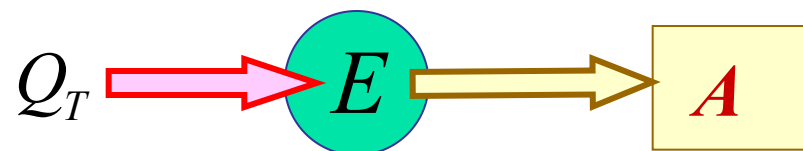
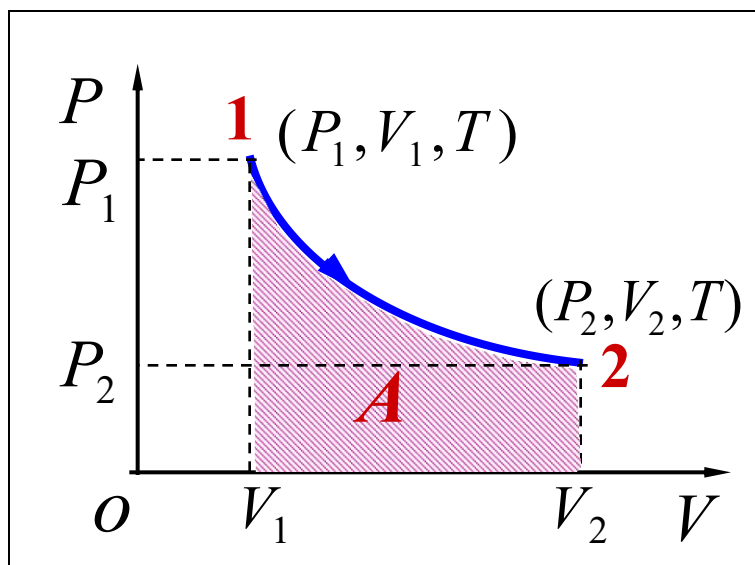
热力学第二定律的开尔文表述也可表述为：**第二类永动机是不可能造成的。**

- 指出了热功转换的方向性：
功转化为热为**自发**过程。
- 否定了第二类永动机或**单源热机**。

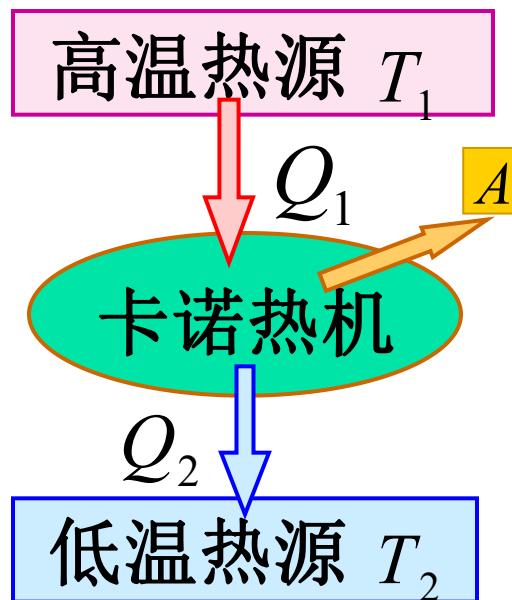
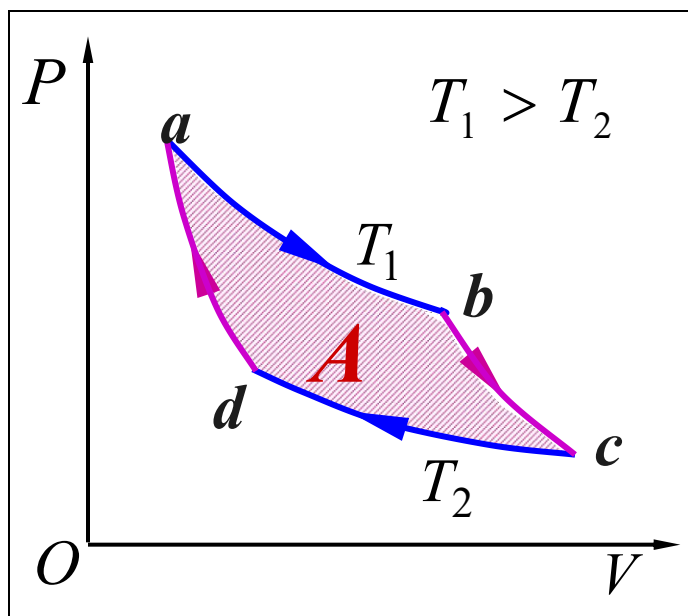


英国的物理学家





气体等温膨胀过程中热是完全转变成了功，但它的体积发生了变化，对外界造成了影响。



在卡诺循环过程中，对外放了热，使外界发生了变化。

二、热力学第二定律的微观意义

●功热转换： 机械功（电功） \longrightarrow 内能
有序运动 \longrightarrow 无序运动

●热传导： T_1 T_2 \longrightarrow T
动能分布较有序 \longrightarrow 动能分布更无序

●气体自由膨胀： \longrightarrow
位置较有序 \longrightarrow 位置更无序

即一切自然过程总是沿着分子的无序性增大的方向进行。

-----热力学第二定律的微观意义

三、热力学第一定律与热力学第二定律的关系

热力学第一定律指出了能量转换的数量关系：

任何热力学过程必须遵从能量守恒定律。

热力学第二定律反映了自然过程进行的方向和条件：

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

两者相辅相承，缺一不可！

五、热力学第二定律的适用范围和条件

- (1) 对有限范围内的宏观过程是成立的；
- (2) 不适用于少量分子的微观体系；
- (3) 也不能把它推广到无限的宇宙中去。