

第十章 热力学基础

本章将从能量观点出发,用热力学方法来研究物质热现象的宏观规律,包括热力学第一定律及对理想气体各种典型的等值过程、绝热过程和循环过程的分析;最后将介绍热力学第二定律,以及熵的概念和熵增加原理.

§10.1 准静态过程

当一个系统的状态随时间发生变化时,我们说系统正在经历一个热力学过程,简称过程.假设系统开始处于一个平衡态,由于外界的影响,初始平衡态被破坏,在经历了一段时间后系统达到一个新的平衡态.系统由一个平衡态的破坏过渡到下一个新的平衡态所需要的时间称为系统的弛豫时间,弛豫时间与系统本身的性质及初始条件有关.由于外界干扰,系统发生一个可以被实验察觉的微小变化所需要的操作时间称为过程的特征时间.如果过程进行得较快,弛豫时间大于特征时间,则在任一时刻,系统都还没有来得及建立新的平衡态,而是处于非平衡态,这样的过程称为非静态过程.

在热力学中,平衡态是最简单的理想状态,当一个系统处于平衡态时,可以用少量的宏观参量(例如 p 、 V 、 T)来描述其性质,它在状态图中可以用一个点来表示.因此,为了能够利用系统处于平衡态的规律来研究过程的规律,我们引入了准静态过程.如果过程进行得足够缓慢,使得一个平衡态被破坏后,有足够的时间(弛豫时间小于特征时间)建立新的平衡态,这样,在过程中的任一时刻,系统都无限接近于平衡态,即任一中间状态都可以近似的看成是平衡态,那么整个过程就可视为是由一系列依次接替的平衡态所组成的.很显然,准静态过程是一种理想过程,不可能严格的实现.

例如,推进活塞压缩气缸内的气体,如图 10.1-1 所示,气体的体积、密度、温度、压强都在不断的发生变化.实验证明,原来处于平衡状态的气体受压缩后再次达到平衡态所需要的时间,即弛豫时间不会超过 10^{-3}s , 因此,只要在

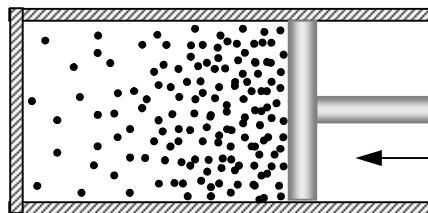


图 10.1-1 用活塞压缩气缸内的气体

具体操作时放慢压缩的速度,使压缩时间大于弛豫时间 10 倍以上 ($> 10^{-2}\text{s}$),

气体的这一压缩过程就可以认为是准静态的。

准静态过程能够在状态图上用曲线表示，称为准静态过程曲线，图 10.1-2 中画出了几条典型的准静态过程曲线。在本章中，如果没有特别指明，所有过程都是准静态过程。

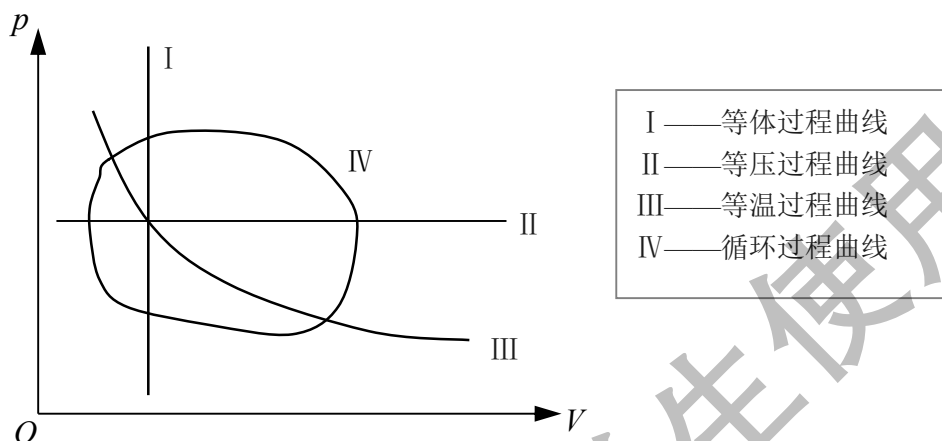


图10.1-2 p - V 图上几条准静态过程曲线

§10.2 功 热量

10.2.1 功

对于气缸-活塞系统，当活塞在气缸内移动时，气缸内气体的体积就会发生变化。如图 10.2-1 所示，以气缸内气体的准静态膨胀过程为例，讨论由于系统体积的变化而对外所做的功。设活塞的面积为 S ，气体的压强为 p ，那么气体对活塞的压力为 pS ，当气体推动活塞缓慢向外移动一段元位移 dl 时，气体对外界做的元功为

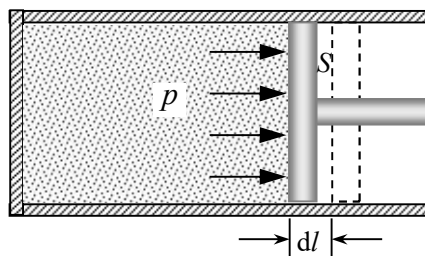


图 10.2-1 气体膨胀时的体积功的计算示意图

$$dA = pSdl$$

其中 $Sdl = dV$ ，表示气体体积的增量，于是上式可写为

$$dA = pdV \quad (10.2-1)$$

虽然 (10.2-1) 式是由上述特例推导出来的，但是可以证明它适用于任何准静态过程中“体积功”的计算。如果 $dV > 0$ ，系统体积膨胀，则 $dA > 0$ ，系统对外界做正功；如果 $dV < 0$ ，系统被压缩，则 $dA < 0$ ，系统对外界做负功，也

就是外界对系统做功.

对于系统的体积由 V_1 变为 V_2 的一个有限的准静态过程, 系统对外界做的总功为

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (10.2-2)$$

如图 10.2-2 所示, 若系统做准静态膨胀, $V_2 > V_1$, 系统对外界所做的功就是由 (V_1, V_2) 所界定的过程曲线下的面积, 图中阴影部分. 很显然, 对于不同的准静态过程, $(1 \rightarrow a \rightarrow 2)$ 和 $(1 \rightarrow b \rightarrow 2)$, 曲线下面的面积显然是不相同的. 这表明, 功 A 的数值不仅与系统的初、末态有关, 还与热力学过程进行的具体形式有关. 因此, 功是过程量而不是状态量. 所以, 我们把系统在一个无穷小过程中所做的元功写成 dA , 而不是 dA .

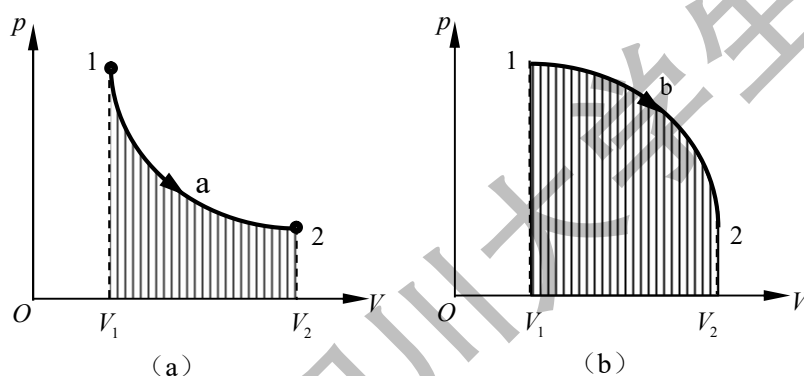


图 10.2-2 准静态过程的功

10.2.2 热量

外界对系统做功或系统对外界做功, 都会引起系统状态的改变. 除此之外, 当系统与外界之间存在温度差时, 热平衡条件被破坏, 系统的状态也会随之发生变化. 例如, 将装了冷水的金属容器放到电炉上加热, 水的温度会逐渐上升, 系统的状态发生了变化. 我们称这种改变系统状态的方式为传热. 由温度的微观本质可知, 如果相互发生热接触的两个物体之间存在温度差, 则必定有能量从高温物体传到低温物体, 使低温物体的分子热运动更加剧烈, 从而温度上升. 这种由于存在温度差而传递的能量称为热量, 用 Q 来表示. 在国际单位 (SI) 制中, 热量的单位为焦[耳], 符号为 J. 因此, 热量在本质上就是能量交换的一种量度, 只有在传热的过程中热量才有意义.

Q 的符号表示热量传递的方向. 约定: $Q > 0$ 表示系统从外界吸收热量; $Q < 0$

表示系统向外界释放热量.

传热和做功作为改变系统状态的两种方法,它们都与具体的过程有关.因此,热量和功一样,也是过程量,量值与经历的过程有关.所以,对于一个无穷小过程中传递的热量用 dQ 来表示.

最后值得注意的是,系统与外界之间的传热不一定会引起系统本身的温度发生变化.例如,系统做准静态的等温膨胀或压缩,以及系统发生相变,如熔化、凝固、汽化或者液化等.对于物质的固、液、气三相,在相互转变时,通常体积会发生变化并伴随热量的吸收和释放,但温度始终保持不变.系统在相变时吸收或释放的热量称为潜热,用 Q_{pt} 来表示.

10.2.3 内能

内能是状态函数,其数值由系统的状态唯一确定,而与系统经怎样的过程到达该状态没有关系.对于真实的气体,其内能是物质中分子的动能和分子间的势能的总和,其中分子的动能与温度有关,分子间的势能与密度(或气体体积)有关.所以,真实气体的内能由体积 V 和温度 T 共同决定:

$$E = E(V, T) \quad (10.2-3)$$

内能是一个状态函数.

对于理想气体,由于忽略分子之间的作用力,故分子间的势能不予考虑,理想气体的内能只是分子动能的总和,即内能 E 由温度 T 决定

$$E = E(T) \quad (10.2-4)$$

因此,不管是理想气体还是真实气体,内能都只由系统的状态所决定.在一个无穷小过程中,系统内能的改变量可写为全微分形式的 dE .

§10.3 热力学第一定律

一般来说,对于一个系统,在任一热力学过程中既有做功又有传热,系统的状态会发生改变,因而内能也随之发生变化.假设在某一过程中,系统从外界吸收的热量为 Q ,对外界做功为 A ,系统内能的增量为 ΔE .由于能量的传递和转换服从能量守恒定律,于是

$$Q = \Delta E + A \quad (10.3-1)$$

这就是热力学第一定律,表明系统从外界吸收的热量等于系统内能的增量和系统对外界所作的功之和.应当明确,热力学第一定律适用于任何系统两平衡态间的

任何过程，不管是否是准静态过程。热力学第一定律常通俗的表述为：第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机是指能不断对外做功而又不需消耗任何形式的能量，或消耗较少的能量却能得到更多的机械功的机器。人们在研制第一类永动机屡屡失败的过程中，终于悟出了能量守恒定律，能量不可能无中生有，只可能从一种形式转化为另一种形式，但总能量是守恒的。

在准静态过程中，由于中间态都可视为平衡态，所以对于中间的任意一个无穷小过程，热力学第一定律可写成微分形式

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A \quad (10.3-2)$$

例 10.3-1 液相向气相转化称为汽化。将单位质量的液体转化为同温度（即沸点温度）的饱和蒸汽所需要的热量称为汽化热。在 1atm 的压强下，水的沸点为 100°C，请问当 1kg 的水全部变为水蒸气时，水的内能增加了多少？已知此时 1kg 的水和水蒸气的体积（比容）分别为 $v_l = 1.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ， $v_g = 1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$ ，水的汽化热为 $L = 2.257 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 。

解：汽化时所需的汽化热，主要用来改变物质的内能和物质由液相变为气相时因体积膨胀而对外所做的功。已知 $m' = 1\text{kg}$ 。

1 kg 的水变为水蒸气所吸收的热量为

$$Q = m'L = L = 2.257 \times 10^6 \text{ J}$$

1kg 的水蒸气对外界做的功为

$$A = p(V_g - V_l) = pm'(v_g - v_l)$$

$$= 1.013 \times 10^5 \times (1.673 - 1.04 \times 10^{-3}) \text{ J} = 1.69 \times 10^5 \text{ J}$$

由 (10.3-1) 式，水的内能的增量为

$$\Delta E = Q - A = 2.257 \times 10^6 \text{ J} - 1.69 \times 10^5 \text{ J} = 2.088 \times 10^6 \text{ J}$$

§10.4 热容 理想气体的典型过程

10.4.1 热容 焓

在很多情况下，传热会引起系统自身的温度发生变化，而定量描述传递的热量与温度的改变这一关系的物理量称为系统的热容，用 C 来表示。在一定条件下，系统温度升高 $\mathrm{d}T$ 时，若系统吸收的热量为 $\mathrm{d}Q$ ，则系统的热容 C 为

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \quad (10.4-1)$$

于是，当系统经过某一准静态过程升温 ΔT ，则系统吸收的热量为

$$Q = \int_{\Delta T} C dT = C \Delta T$$

由于在不同的过程中，系统吸收或放出的热量的数值是不同的，因此系统的热容 C 也与过程有关。最常见的热容包括在等体过程中的定体热容 C_V 和等压过程中的定压热容 C_p 。

1. 在等体过程中，系统的体积 V 不变，所以系统对外做功为零 $\delta A = 0$ ，由热力学第一定律（10.3-2）式有

$$\delta Q_V = dE \quad (10.4-2)$$

即在等体过程中，系统所吸收的热量等于系统内能的增量。下标 V 表示“在体积 V 不变的过程中”。将（10.4-2）式代入（10.4-1）式得系统的定体热容

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad (10.4-3)$$

2. 在等压过程中，系统的压强 p 不变，即 $dp = 0$ ，故系统做功

$$\delta A = p dV = d(pV)$$

由热力学第一定律，可知系统吸收的热量为

$$\delta Q_p = dE + p dV = dE + d(pV) = d(E + pV)_p$$

即在等压过程中气体从外界吸收的热量一部分用于增加系统的内能，另一部分用于对外界做体积功。下标 p 表示“在压强 p 不变的过程中”。观察上式，考虑到 E 是状态函数， pV 是由系统的状态参量 p 和 V 唯一确定，因此我们引入一个新的状态函数 $H \equiv E + pV$ ，称为焓（enthalpy），则上式可简化为

$$\delta Q_p = dH_p = (dE + p dV)_p \quad (10.4-4)$$

即在等压过程中，系统从外界吸收的热量等于系统的焓的增量。于是定压热容为

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left[\frac{\partial(E+pV)}{\partial T} \right]_p \quad (10.4-5)$$

10.4.2 理想气体的摩尔热容 迈耶公式

当系统的物质质量为 1 摩尔时，相应的热容称为摩尔热容（molar heat capacity），记为 C_m ，单位是焦每摩尔开尔文，符号为 $J/(mol \cdot K)$ 。因此，定体摩尔热容为 $C_{V,m} = C_V/\nu$ ，定压摩尔热容为 $C_{p,m} = C_p/\nu$ 。

对于理想气体，内能 $E = E(T) = \frac{i}{2} \nu RT$ ，由（10.4-3）和（10.4-5）式得定体

摩尔热容和定压摩尔热容分别为

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R \quad (10.4-6)$$

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} + p \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_{V,m} + p \frac{\partial V_m}{\partial T} \quad (10.4-7)$$

其中 V_m 为摩尔体积. 由 (10.4-6) 式可知, 各种气体的定体摩尔热容只取决于物质的属性 (气体分子的自由度 i), 而与系统所经历具体过程无关.

若系统处于温度为 T 的平衡态, 其内能可表示为 $E = \nu C_{V,m} T$; 对于任何准静态过程, 若温度的改变量为 ΔT , 则系统内能的变化为

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$$

对于 1 摩尔理想气体, 由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$, 可得

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

故

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

代入 (10.4-7) 式得

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad (10.4-8)$$

上式为迈耶公式. 引入比热[容]比 γ , 定义为

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1 + \frac{R}{C_{V,m}} \quad (10.4-9)$$

由于 $C_{V,m} = \frac{i}{2} R$, 则 $C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$, 所以

$$\gamma = \frac{i+2}{i} \quad (10.4-10)$$

根据上式, 我们在表 10-1 中列出了不同结构的分子 (自由度 i 不同) 所组成的气体的热容和比热比.

表 10-1 分子结构不同的气体的 $C_{V,m}/R$ 、 $C_{p,m}/R$ 与 γ 值

	自由度 i	$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ
单原子分子	3	3/2	5/2	1.67
双原子分子	5	5/2	7/2	1.40
多原子分子	6	3	4	1.33

10.4.3 理想气体的典型过程

下面, 我们应用热力学第一定律讨论理想气体在几种典型的热力学过程中的性质和能量转移的规律, 有助于我们分析实际气体的相关性质.

一、等体过程

理想气体的等体过程 (又称为定体过程, 或等容过程), 其主要特点为 $V = \text{常数}$, 结合理想气体的状态方程 $pV = \nu RT$, 可得等体过程方程

$$pT^{-1} = \text{常数} \quad (10.4-11)$$

如果系统从初态 (p_1, T_1) 等体变化到末态 (p_2, T_2) , 则

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (10.4-12)$$

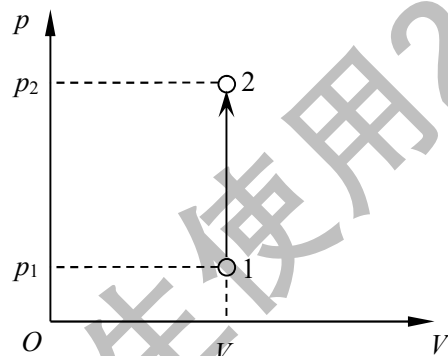


图 10.4-1 等体过程曲线

在 p - V 状态图上, 该过程表示为一条垂直于 V 轴的竖直线段, 如图 10.4-1 所示.

由上节可知, 在等体过程中

$$dE = dQ_V = \frac{i}{2} \nu R dT = \nu C_{V,m} dT \quad (10.4-13)$$

那么, 在系统从初态 (p_1, T_1) 等体变化到末态 (p_2, T_2) 的过程中, 系统吸收的热量

$$Q_V = \int dQ_V = \nu \frac{i}{2} R \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

即

$$Q_V = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \Delta E \quad (10.4-14)$$

表明在等体过程中, 系统从外界吸收的热量全部用以增加系统的内能, 系统温度升高; 而系统内能的减少则全部转变成热量向外释放, 系统温度降低.

二、等压过程

等压过程的主要特点为 $p = \text{常数}$, 结合理想气体的状态方程 $pV = \nu RT$, 可得等压过程

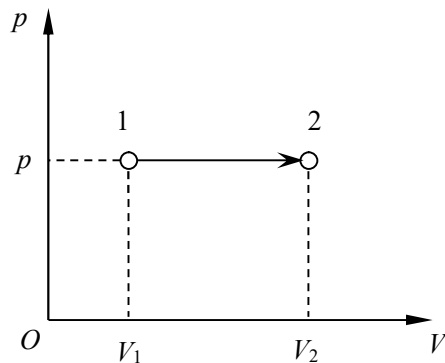


图 10.4-2 等压过程曲线

方程

$$VT^{-1} = \text{常数} \quad (10.4-15)$$

如果系统从初态 (V_1, T_1) 等压变化到末态 (V_2, T_2) , 则

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (10.4-16)$$

在 p - V 状态图上, 该过程表示为一条平行于 V 轴的水平线段, 如图 10.4-2 所示.

由上节可知, 在等压过程中

$$dQ_p = dE + pdV \quad (10.4-17)$$

那么, 在系统从初态 (V_1, T_1) 等压变化到末态 (V_2, T_2) 的过程中, 由 (10.4-13) 式, 系统内能的增量为

$$\Delta E = \int dE = \nu C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

系统对外界所做的体积功为

$$A = \int pdV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

其值在 p - V 图上即为等压过程线下, 由 (V_1, V_2) 所界定的矩形面积.

于是系统吸收的热量为

$$Q_p = \Delta E + A = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1)$$

考虑 $pV = \nu RT$, 得

$$Q_p = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) + \nu R (T_2 - T_1) = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) \quad (10.4-18)$$

表明在等压过程中, 若系统从外界吸收热量, 则一部分用来对外做功, 一部分用来增加系统内能; 若系统向外界释放热量, 则系统的内能减少, 同时系统对外界做负功 (即外界对系统做正功).

例 10.4-1 1mol 的氧气分别经等体过程和等压过程从 20°C 升高到 100°C , 问分别吸收了多少的热量?

解: 氧气 O_2 是双原子分子, 故 $i=5$, 则

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} \times 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R = \frac{7}{2} \times 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 29.1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

等体过程: $Q_V = \nu C_{V,m} \Delta T = 1 \times 20.8 \times (100 - 20) \text{ J} = 1664 \text{ J}$

等压过程: $Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T = 1 \times 29.1 \times (100 - 20) \text{ J} = 2328 \text{ J}$

例 10.4-2 如图 10.4-3 所示, 质量为 3.2 kg 的氧气经两个准静态过程由状态 $a \rightarrow b \rightarrow c$, 求 abc 全过程系统吸收的热量, 对外所做的功及内能变化. 已知: $T_b = 420 \text{ K}$,

$$p_b = \frac{8}{5} p_a, \quad V_c = \frac{1}{2} V_b.$$

解: 氧气为双原子分子 $i = 5$, 则

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} \times 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

氧气的摩尔质量为

$$M_{\text{mol}} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

则质量为 3.2 kg 的氧气的摩尔数为

$$\nu = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} = \frac{3.2}{32 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 0.1 \times 10^3 \text{ mol}$$

由图可知, $V_b = V_a$, $a \rightarrow b$ 是等体过程; $p_c = p_b$, $b \rightarrow c$ 是等压过程.

在等体过程 $a \rightarrow b$ 中

$$\text{由过程方程 } \frac{p_a}{p_b} = \frac{T_a}{T_b} \text{ 可得: } T_a = \frac{p_a}{p_b} T_b = \frac{5}{8} \times 420 \text{ K} = 262.5 \text{ K}$$

且等体过程 $A_{ab} = 0$

在等压过程 $b \rightarrow c$ 中

$$\text{由过程方程 } \frac{V_b}{V_c} = \frac{T_b}{T_c} \text{ 可得: } T_c = \frac{V_c}{V_b} T_b = \frac{1}{2} \times 420 \text{ K} = 210 \text{ K}$$

由于气体被压缩, 故系统对外做功

$$A_{bc} = \int p dV = p_b \int_{V_b}^{V_c} dV = p_b (V_c - V_b)$$

考虑到理想气体方程 $pV = \nu RT$, 可知 $p_b (V_c - V_b) = \nu R (T_c - T_b)$, 则

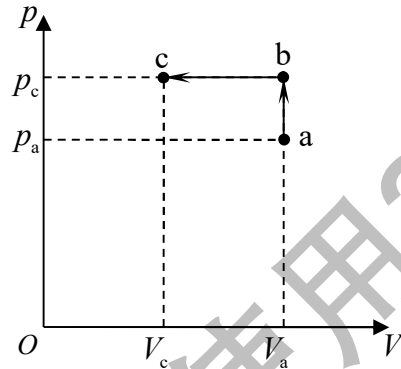


图 10.4-3 例 10.4-2 图

$$A_{bc} = \nu R(T_c - T_b) = 0.1 \times 10^3 \times 8.31 \times (210 - 420) \text{ J} = -1.75 \times 10^5 \text{ J}$$

负号表明在压缩过程中其实是外界对系统做功.

对于整个过程 $a \rightarrow b \rightarrow c$

$$\text{系统作的总功: } A_{abc} = A_{ab} + A_{bc} = -1.75 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\text{系统内能的改变: } \Delta E = E_c - E_a = \nu C_{V,m}(T_c - T_a)$$

$$= 0.1 \times 10^3 \times 20.8 \times (210 - 262.5) \text{ J} = -1.09 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\text{系统吸收的热量: } Q = \Delta E + A_{abc} = -1.09 \times 10^5 \text{ J} + (-1.75 \times 10^5) \text{ J} = -2.84 \times 10^5 \text{ J}$$

三、等温过程

等温过程的主要特点为 $T = \text{常数}$, 结合理想气体的状态方程 $pV = \nu RT$ 可得

等温过程方程

$$pV = \text{常数} \quad (10.4-19)$$

如果系统从初态 (p_1, V_1) 等温变化到末态 (p_2, V_2) , 则

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (10.4-20)$$

在 p - V 状态图上, 该过程表示为一条连接初、末两点的反比线段, 如图 10.4-4 所示.

在等温过程中, $dT = 0$, 故 $dE = 0$, 则等温过程中系统吸收的热量为

$$dQ_T = dE + p dV = p dV = dA_T \quad (10.4-21)$$

式中下标“ T ”代表等温过程, A_T 称为等温功. 上式表明在等温过程中气体从外界吸收的热量全部用于对外界做功, 自身的内能保持不变.

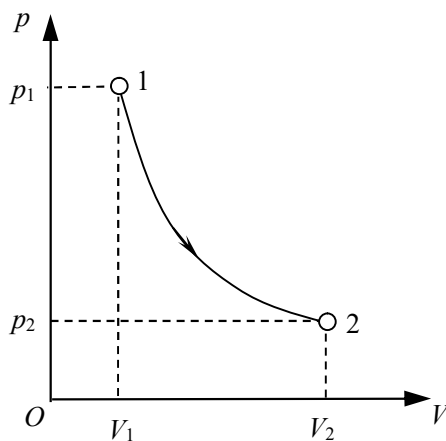


图 10.4-4 等温过程曲线

另一方面, 由理想气体状态方程可得 $p = \frac{\nu RT}{V}$, 代入 (10.4-21) 式有

$$dQ_T = dA_T = \nu RT \frac{dV}{V} \quad (10.4-22)$$

那么, 在系统从初态 (p_1, V_1) 等温变化到末态 (p_2, V_2) 的过程中, 系统吸收

的热量为

$$Q_T = A_T \int p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

即

$$Q_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10.4-23)$$

很明显, 如果系统等温膨胀, $V_2 > V_1$, 则 $Q_T > 0$, 说明系统从外界吸收的热量全部用于对外界做功; 如果系统等温压缩, $V_2 < V_1$, 则 $Q_T < 0$, 即外界对系统所作的功全部转化为热量释放给了外界.

四、绝热过程

与外界不进行热量交换的过程称为绝热过程. 例如储存在绝热性能良好的材料做成的容器中的系统, 它发生的过程都是绝热的. 除此之外, 若一个过程进行得较快, 以至于系统与外界之间没有显著的热量交换, 该过程也可近似为是绝热的, 例如在内燃机或蒸汽机气缸内的气体所进行的急速压缩和膨胀过程. 但仍然要求过程满足准静态过程条件.

绝热过程的主要特点为 $Q=0$, 但三个宏观状态参量 p 、 V 、 T 都在发生变化. 根据热力学第一定律有 $0 = A + \Delta E$, 故

$$A_Q = -\Delta E \quad (10.4-24)$$

即在绝热过程中系统以消耗自身的内能为代价实现对外界做功. 式中下标 “ Q ” 代表绝热过程, A_Q 称为绝热功.

对于任一无穷小过程, 绝热功为

$$dA_Q = -dE = -\nu C_{V,m} dT \quad (10.4-25)$$

将元功 $dA = p dV$, 代入上式得

$$p dV = -\nu C_{V,m} dT \quad (10.4-26)$$

再由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$, 可知

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad (10.4-27)$$

将 (10.4-26) 和 (10.4-27) 式联立消去 dT , 得

$$(C_{V,m} + R) p dV + C_{V,m} V dp = 0$$

分离变量

$$(C_{V,m} + R) \frac{dV}{V} + C_{V,m} \frac{dp}{p} = 0$$

考虑到 $C_{V,m} + R = C_{p,m}$, $\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$, 积分得

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad (10.4-28a)$$

上式称为泊松公式. 将该方程与理想气体状态方程联立, 还可得到

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (10.4-28b)$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{常数} \quad (10.4-28c)$$

这些 p 、 V 、 T 关系式都是准静态绝热过程方程.

比较绝热过程方程 (10.4-28a) 式和等温过程方程 (10.4-19) 式, 由于

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} > 1$$

再比较 p - V 图上的绝热线和等温线,, 如图 10.4-4 所示. 假设系统从 A 态出发,

分别经等温过程和绝热过程使系统体积增大相同的一个量值 ΔV , 由图 10.4-5 可以看到, 两个过程所引起的压强的降低是不同的, $\Delta p_Q > \Delta p_T$.

从分子运动论的观点对这一现象可以作如下的解释: 由状态方程 $p = nkT$ 可知, 对于等温膨胀过程,

由于系统体积增加, 引起分子数密度 n 减小,

从而导致压强减小 Δp_T ; 而对于绝热膨胀过程, 除了由于系统体积增加而减小的 Δp_T 以外, 还有由于系统对外做功, 消耗本身的内能引起系统温度 T 下降而导致的压强减小量 $\Delta p'$, 即 $\Delta p_Q = \Delta p_T + \Delta p'$. 所以必然有 $\Delta p_Q > \Delta p_T$, 绝热线比等温线下降得要快. 所以, 在 p - V 状态图上, 绝热线比等温线要陡一些.

在系统从初态 (p_1, V_1, T_1) 绝热变化到末态 (p_2, V_2, T_2) 的过程中, 由

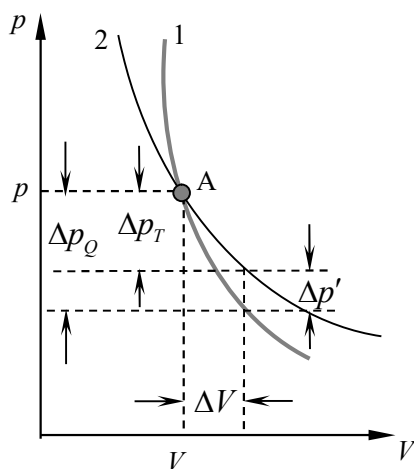


图 10.4-5 绝热线 1 与等温线 2 的比较

(10.4-25) 式可知, 系统对外界所做的绝热功为

$$A_Q = -\nu C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_{V,m} (T_1 - T_2) \quad (10.4-29)$$

因为 $pV = \nu RT$, 而 $\gamma = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}}$, 得 $\frac{R}{\gamma - 1} = C_{V,m}$, 故上式又可写为

$$A_Q = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (10.4-30)$$

由 (10.4-29) 和 (10.4-30) 两式可以看到, 理想气体在绝热过程中所做的功既可以用初、末状态的温度 T 的变化来进行计算, 也可以由初、末状态 pV 的增量来计算.

当然 (10.4-30) 式也可由绝热过程方程求得. 在绝热过程中对任一中间平衡态应用泊松公式, 有 $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$. 那么, 系统对外界所做的绝热功为

$$\begin{aligned} A_Q &= \int dA_Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \frac{1}{1 - \gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= \frac{p_1 V_1}{1 - \gamma} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \end{aligned}$$

由 $pV = \nu RT$ 和 $\frac{R}{\gamma - 1} = C_{V,m}$ 可知 $\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} = \nu C_{V,m} T_1$, 然后利用绝热过程方程 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$, 上式可化简为

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

例 10.4-3 如图 10.4-6 所示, 1mol 的氮气从状态 a 分别经绝热过程和等温过程准静态变化到状态 b 和状态 c, 并且 b、c 状态的体积相同. 求 a→b 和 a→c 过程中系统对外所做的功各为多少. 已知 $T_a = 300 \text{ K}$, $V_a = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_b = V_c = 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

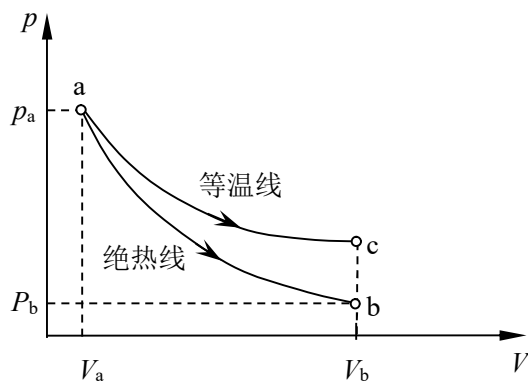


图 10.4-6 例 10.4-3 图

解: 氮气为双原子分子 $i = 5$, 则

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} \times 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5} = 1.4$$

对于绝热过程 a→b

由过程方程 $T_a V_a^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1}$ 可得: $T_b = T_a \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\gamma-1} = 300 \times \left(\frac{2}{20} \right)^{1.4-1} \text{ K} = 119.4 \text{ K}$

绝热功为: $A_{ab} = A_Q = -\nu C_{V,m} (T_b - T_a) = -1 \times 20.8 \times (119.4 - 300) \text{ J} = 3.76 \times 10^3 \text{ J}$

对于等温过程 $a \rightarrow c$

等温功为: $A_{ac} = A_T = \nu R T_a \ln \frac{V_c}{V_a} = 1 \times 8.31 \times 300 \times \ln \frac{20}{2} \text{ J} = 5.74 \times 10^3 \text{ J}$

例 10.4-4 按照准静态绝热模型来处理大气在垂直方向上的气压分布, 证明: 大气压强随高度 z 的变化关系为

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Mgz}{C_{p,m}T_0} \right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

式中 p_0 、 T_0 为 $z = 0$ 处的大气压强和温度, M 为空气的摩尔质量, $C_{p,m}$ 为空气的定压摩尔热容.

证明: 大气在垂直方向不断的进行对流, 但由于干燥的空气导热性能不好, 暖气流上升缓慢, 于是气流上升过程可视为是绝热的.

如图 10.4-7 所示, 与 9.6 节分析重力场中大气分子的玻耳兹曼分布类似, 考虑从 z 到 $z + dz$ 的一个气体薄层, 由受力平衡可得

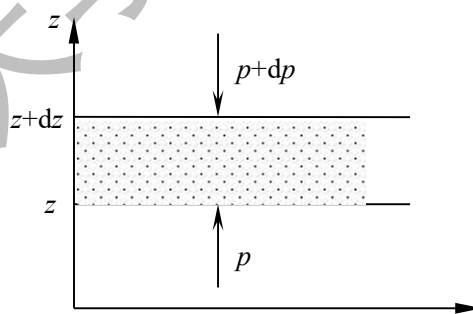


图 10.4-7 例 10.4-4 图

$$dp = -\rho g dz$$

其中 $\rho = nM/N_A$ 为大气密度, $n = \frac{p}{kT}$ 为分子数密度, 于是

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dz \quad (1)$$

对于绝热过程, 由过程方程 $p^{\gamma-1}V^{-\gamma} = \text{常数}$, 可知

$$dp = \frac{\gamma p}{(\gamma-1)T} dT \quad (2)$$

(1) (2) 两式相比可得

$$dT = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} dz \quad (3)$$

即 $\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$, 为大气在垂直方向的温度梯度. 若代入相关数据, 对于空气,

取 $\gamma = 1.4$, $M = 29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, 有 $\frac{dT}{dz} = -9.8 \text{ K/km}$, 称为大气的绝热递减率.

将 (3) 式积分, 得

$$T = T_0 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} z \quad (4)$$

将 (4) 式代入 (1) 式, 得

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{R \left(T_0 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} z \right)} dz = -\frac{1}{1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{RT_0} z} \cdot \frac{Mg}{RT_0} dz$$

积分可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{RT_0} z \right)$$

于是

$$p = p_0 \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{RT_0} z \right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

考虑到 $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1}$, 则 $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{R}{\gamma-1} + R = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$, 故上式可写为

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Mgz}{C_{p,m} T_0} \right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

五*、多方过程

理想气体的等体、等压、等温过程和绝热过程都是理想过程, 实际上很难严格实现. 气体的实际过程常介于等温与绝热之间. 将绝热过程方程 $pV^\gamma = \text{常数}$ 推广可得实际过程满足的多方过程方程

$$pV^n = \text{常数} \quad (10.4-31a)$$

式中的 n 为多方指数, 其值须由实验测定. 利用理想气体状态方程, 多方过程方程还可以写成

$$TV^{n-1} = \text{常数} \quad (10.4-31b)$$

$$p^{n-1} T^{-n} = \text{常数} \quad (10.4-31c)$$

由(10.4-31a)式不难看出, 当 $n = 1$ 时($pV = \text{常数}$), 为等温过程; 当 $n = \gamma$ 时($pV^\gamma = \text{常数}$), 为绝热过程. 当 $n = 0$ 时($p = \text{常数}$), 就是等压过程, 而当 $n \rightarrow \infty$ 时($V = \text{常数}$), 就是等体过程, 如图10.4-8所示. 多方过程可视为所有等值过程和绝热过程的概括.

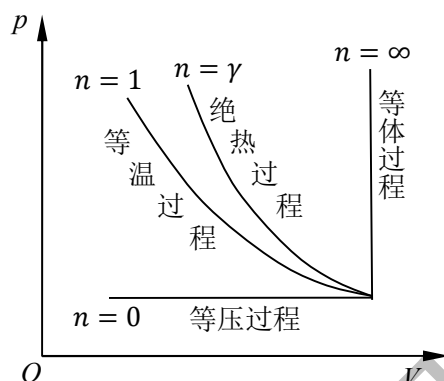


图 10.4-8 理想过程与多方过程的关系

类似于绝热过程, 在系统从初态(p_1, V_1, T_1)变化到末态(p_2, V_2, T_2)的多方过程中, 系统对外界所做的功为

$$A = \frac{p_1 V_1}{1-n} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{\nu R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

系统内能的改变仍然可表示为

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

系统吸收的热量为

$$Q = \nu C_{n,m} (T_2 - T_1)$$

式中 $C_{n,m}$ 为理想气体多方摩尔热容. 由热力学第一定律, $Q = \Delta E + A$, 即

$$\nu C_{n,m} (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) - \nu \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1)$$

可得

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1}$$

由于 $\frac{R}{\gamma-1} = C_{V,m}$, 于是理想气体的 $C_{n,m}$ 与 $C_{V,m}$ 满足关系式

$$C_{n,m} = \left(\frac{n-\gamma}{n-1} \right) C_{V,m}$$

例 10.4-5 压缩气缸内的某理想气体, 压缩前气体处于平衡态, 体积为 5L, 温度为 27°C, 压强为 1atm, 压缩后, 测得温度为 273°C. 若整个压缩过程是多方过程, 消耗外界的功为 1.515 kJ, 求该过程的多方指数 n .

解: 有理想气体状态方程可得气缸内气体的摩尔数为

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300} = 0.20$$

由于 $A = \frac{\nu R}{n-1}(T_1 - T_2)$, $A = -A' = -1.515 \times 10^3 \text{ J}$, 故

$$n = 1 + \frac{\nu R}{A}(T_1 - T_2) = 1.27$$

表 10-2 为理想气体准静态过程的公式汇总.

表 10-2 理想气体准静态过程公式

过程	过程方程	内能增量 ΔE	系统做功 A	吸收热量 Q
等体	$pT^{-1} = \text{常数}$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等压	$VT^{-1} = \text{常数}$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$p(V_2 - V_1)$ $= \nu R(T_2 - T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$
等温	$pV = \text{常数}$	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
绝热	$pV^\gamma = \text{常数}$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$	0
多方	$pV^n = \text{常数}$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\frac{1}{n - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $= \nu \frac{R}{n - 1}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{n,m}(T_2 - T_1)$ 其中 $C_{n,m} = \left(\frac{n - \gamma}{n - 1}\right) C_{V,m}$

注: (p_1, V_1, T_1) 为初始平衡态, (p_2, V_2, T_2) 为终了平衡态.

例 10.4-6 特殊的准静态过程 如图 10.4-9 所示,

1 mol 氮气从状态 $A(p_1, V_1)$ 沿直线变化到状态 $B(p_2, V_2)$, 试求:

- (1) 气体的内能增量.
- (2) 气体对外界所作的功.
- (3) 气体吸收的热量.
- (4) 此过程的摩尔热容.

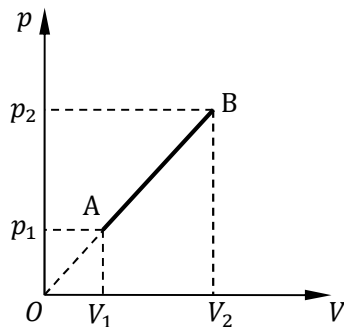


图 10.4-9 例 10.4-6 图

解: 已知 $\nu = 1 \text{ mol}$, 由直线段的性质可知 $\frac{p_1}{V_1} = \frac{p_2}{V_2}$,

即 $p_1 V_2 = p_2 V_1$.

- (1) 无论是怎样的准静态过程, 气体内能的增量始终为

$$\Delta E = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = C_{V,m} \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{R} = \frac{5}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

- (2) \overline{AB} 直线段下的梯形面积即为气体对外界做的功, 为

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

考虑到 $p_1V_2 = p_2V_1$ ，则

$$A = \frac{1}{2}(p_2V_2 - p_1V_1)$$

(3) 由热力学第一定律可知，系统吸收的热量为

$$Q = \Delta E + A = \frac{5}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) + \frac{1}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = 3(p_2V_2 - p_1V_1)$$

(4) 考虑 $A \rightarrow B$ 过程中任一无穷小过程，有

$$dQ = 3d(pV)$$

由理想气体状态方程得

$$d(pV) = \nu R dT = R dT$$

故

$$dQ = 3R dT$$

该过程的摩尔热容为

$$C_m = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dT} = 3R$$

六、绝热自由膨胀

如图 10.4-10 所示，一个绝热容器被隔板分成左右两个等体积的空间，左半充满某种已处于平衡态的理想气体，右半被抽成真空。现抽掉隔板，左半的气体将作自由膨胀充满整个容器空间，经过一段时间以后系统达到一个新的平衡态。这一过程称为理想气体的绝热自由膨胀。在膨胀过程中的任一时刻，气体都处于非平衡态，因而整个过程是非静态过程，在每一时刻（初、末时刻除外）系统的状态都不能用

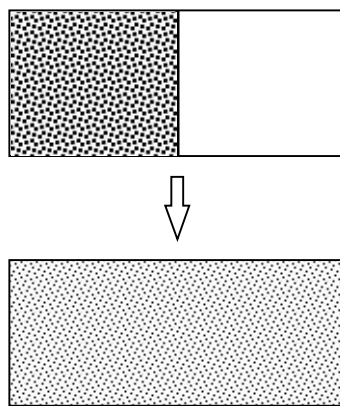


图 10.4-10 绝热自由膨胀

一组状态量 (p, V, T) 来加以描述，因此整个过程没有状态曲线。但是热力学第一定律仍然是适用的，而且对于初、末两个平衡态，理想气体状态方程也仍然适用。

由于过程是绝热的， $Q = 0$ ，并且气体向真空膨胀不作功， $A = 0$ ，由热力学第一定律有

$$\Delta E = 0$$

即气体经过绝热自由膨胀后内能不变,因而初、末态的温度相等,即 $T_1 = T_2 = T$. 将状态方程应用与初、末两态, 有

$$p_1 V_1 = \nu RT, \quad p_2 V_2 = \nu RT$$

联立消去 T 得

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (10.4-31)$$

膨胀后体积变为原来的两倍, $V_2 = 2V_1$, 于是

$$p_2 = \frac{1}{2} p_1 \quad (10.4-32)$$

其实早在 1845 年焦耳就利用这类实验验证了理想气体的内能只依赖于温度, 而与体积无关. 如图 10.4-11 所示, 实验装置是一个浸在水中、由阀门隔开的连通器, A 侧充气, B 侧真空, 打开阀门后气体向真空中自由膨胀. 实验时, 测量阀门打开前后的水温, 测量结果是水温没有发生变化.

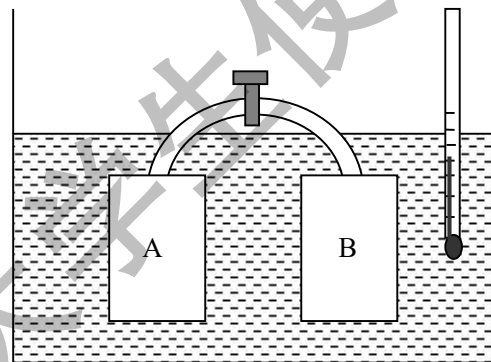


图 10.4-11 焦耳实验

理论上, 内能 $E = E(V, T)$ 的增量表示为

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

由于是绝热自由膨胀, $Q = 0$, $A = 0$, 于是 $\Delta E = 0$, 即

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = 0$$

实验中 $\Delta V \neq 0$, $\Delta T = 0$, 那么一定有 $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$, 即内能 E 与体积 V 无关. 这

表明理想气体的内能只是温度的函数而与体积无关.

§10.5 循环过程 卡诺循环

10.5.1 循环过程

在历史上,蒸汽机、内燃机等以“火”为动力的机器被成为热机.热机通过重复进行某些过程而将热量转化为持续的有用功.在热机中被用来吸收热量并对外界做功的物质称为工作物质,简称工质.工质经历若干个过程后又回到原来的状态,整个过程称为循环过程,简称循环.在状态图上,准静态循环过程曲线就是一条闭合曲线,如图 10.5-1 的 $abcda$. 每经历一个循环,由于系统初、末状态相同,所以内能的增量 $\Delta E = 0$.

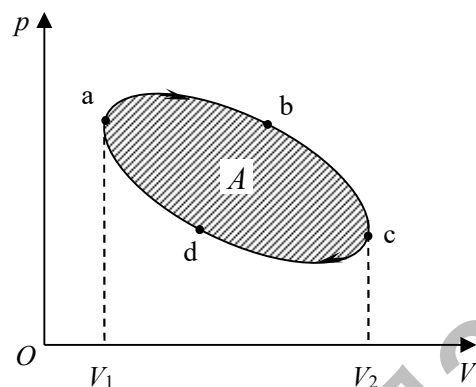
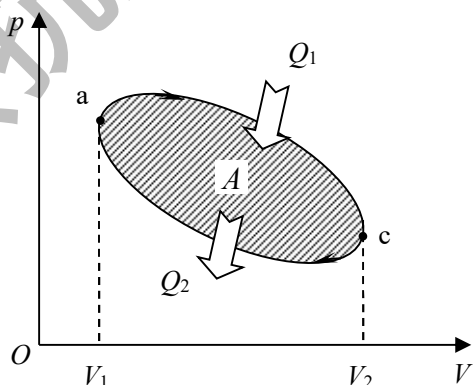


图 10.5-1 循环过程曲线

循环过程的方向决定了是系统对外界做功,还是外界对系统做功.图 10.5-1 上的循环过程曲线 $abcda$ 是顺时针绕向的,其中,对于 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 过程,系统对外界做了正功 $A_1 > 0$; 对于 $c \rightarrow d \rightarrow a$ 过程,系统对外界做了负功 $A_2 < 0$. 因此对于整个循环,系统对外界所做的净功为 $A = A_1 + A_2 > 0$, 其值在 p - V 图上就等于闭合曲线 $abcda$ 所包围的面积. 如果循环过程曲线 $adcba$ 是逆时针绕向,则 $A_1 < 0$, $A_2 > 0$, 净功为 $A = A_1 + A_2 < 0$, 即外界对系统作了净功,其值在 p - V 图上仍为闭合曲线 $adcba$ 所包围的面积.

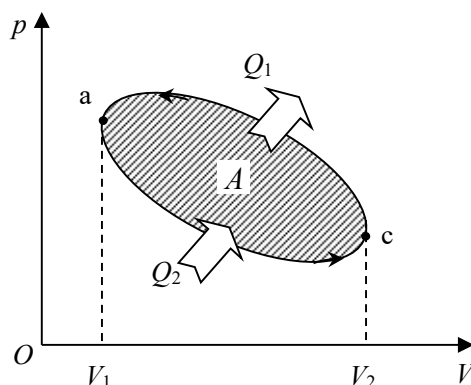
综上所述,由顺时针闭合曲线表示的循环过程为正循环,它是热机(如内燃机、蒸汽机等)的工作循环;由逆时针闭合曲线表示的循环过程为逆循环,它是制冷机(如空调、冰箱等)的工作循环.

令系统从高温热库和低温热库吸收的热量分别为 Q_1 和 Q_2 , 系统对外做的净功为 A . 对于正循环, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, $A > 0$; 对于逆循环, $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$, $A < 0$. 如



(a) 正循环

图 10.5-2 循环过程吸放热



(b) 逆循环

图 10.5-2 逆循环过程吸放热

图 10.5-2 所示.

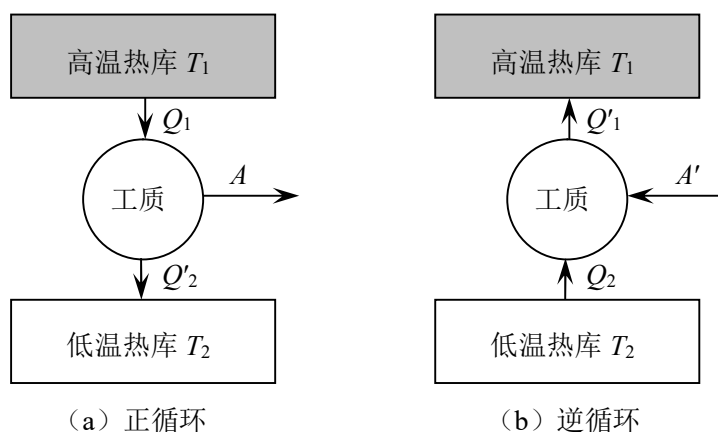


图 10.5-3 正循环热机和逆循环制冷机的示意图

图 10.5-3 是正循环热机和逆循环制冷机的示意图，图中所谓热库是指能吸收或放出热量而自身温度基本保持不变的大物体。热机的工作原理可简述为：系统中的工质从高温热库 T_1 （如锅炉）吸收热量 Q_1 ，使系统自身的内能增加，再通过对外界做功 A 使内能 E 减少，然后通过向低温热库 T_2 （如冷凝器）释放热量 $Q'_2 (= -Q_2)$ 使系统内能 E 进一步降低，从而回到原来的初始状态。也就是说，热机从高温热库吸收的热量，一部分转化为机械功，使热机能够对外界提供动力能源，而另一部分则以热量的形式释放给了低温热库。那么在整个循环过程中，系统从外界吸收的净热量就应该等于 $Q = Q_1 - Q'_2$ 。同时对于任一循环 $\Delta E = 0$ ，因此由热力学第一定律可知

$$Q = Q_1 - Q'_2 = A \quad (10.5-1)$$

上式表明正循环热机的功能就是将吸收的热量转化为机械功。为了定量的描述热机的热、功转换性能，引入热机的效率。定义为在一个循环过程中，系统对外界所做的净功 A 与工质吸收的热量 Q_1 的百分比，记为 η ，即

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \quad (10.5-2)$$

制冷机的工作原理可简述为：通过外界做功 $A' (= -A)$ 使工质从低温热库待致冷区域吸收热量 Q_2 ，从而使该区域降温，同时工质向高温热库释放热量 $Q'_1 (= -Q_1)$ ，使工质重新回到原来的状态。也就是说，工质将从低温热库吸收的热量和外界对它所作的功一并以热量的形式释放给了高温热库。在逆循环中，由热力学第一定律可知，外界对工质所做的净功 A' 和工质向外界释放的净热量 Q

仍然满足关系式 $Q = Q'_1 - Q_2 = A'$. 定义制冷机的致冷系数为, 在一个循环过程中, 工质从低温热库待致冷区域内吸收的热量 Q_2 与外界对工质所作的净功 A' 之比, 记为 w , 即

$$w = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2} \quad (10.5-3)$$

例 10.5-1 1mol 的单原子理想气体的准静态循环如图 10.5-4 所示, 求每循环一次系统吸收的热量 Q_1 和对外所作的功 A .

解: $a \rightarrow b$ 是等体升压过程, $b \rightarrow c$ 是等压膨胀过程, 由理想气体状态方程可知过程中系统温度都要升高, 则由热力学第一定律可以判断 $a \rightarrow b$ 和 $b \rightarrow c$

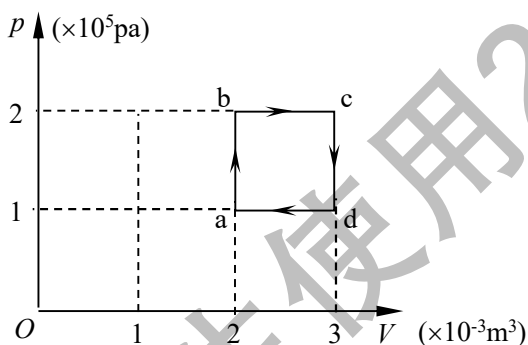


图 10.5-4 例 10.5-1 图

都是吸热过程. 同理可以判断 $c \rightarrow d$ 和 $d \rightarrow a$ 都是放热过程.

当系统由状态 a 变化到状态 c 时, 系统吸收的热量为

$$Q_1 = Q_{ab} + Q_{bc} = \nu C_{V,m}(T_b - T_a) + \nu C_{p,m}(T_c - T_b)$$

由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$ 可知 $\nu T = \frac{pV}{R}$, 则上式变为

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{ab} + Q_{bc} = C_{V,m} \left(\frac{p_b V_b}{R} - \frac{p_a V_a}{R} \right) + C_{p,m} \left(\frac{p_c V_c}{R} - \frac{p_b V_b}{R} \right) \\ &= \frac{i}{2} R \left(\frac{p_b V_b}{R} - \frac{p_a V_a}{R} \right) + \frac{i+2}{2} R \left(\frac{p_c V_c}{R} - \frac{p_b V_b}{R} \right) \end{aligned}$$

由于单原子分子, 故 $i=3$, 将已知数据 $V_a = V_b = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_c = 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,

$p_a = 1 \times 10^5 \text{ pa}$, $p_b = p_c = 2 \times 10^5 \text{ pa}$, 代入上式, 得

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{i}{2} (p_b - p_a) V_a + \frac{i+2}{2} p_b (V_c - V_b) \\ &= \frac{3}{2} \times 1 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3} \text{ J} + \frac{3}{2} \times 2 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} \text{ J} = 800 \text{ J} \end{aligned}$$

循环一次系统对外所作的净功即为图中矩形的面积, 即

$$\begin{aligned} A &= (p_b - p_a)(V_c - V_b) \\ &= 1 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} \text{ J} = 100 \text{ J} \end{aligned}$$

10.5.2 卡诺循环

在十九世纪上半叶，蒸汽机等热机的应用已经十分广泛，但效率却很低（只有3%左右），为了提高热机效率，除了对结构进行改进，许多人认识到还必须从理论上进行研究。1824年，法国炮兵军官卡诺（S. Carnot, 1796—1823）在对热机的最大可能效率问题作理论研究时提出了一种理想的热机，并证明它具有最高的效率。

卡诺循环是一种准静态循环，由两个等温过程和两个绝热过程组成。本节讨论理想气体为工作物质的卡诺循环。

如图 10.5-5 所示， $a \rightarrow b$ 是系统从温度为 T_1 的高温热库吸热的过程，气体做等温膨胀，体积由 V_a 增大为 V_b ； $b \rightarrow c$ 是系统从高温 T_1 到低温 T_2 的绝热膨胀过程，体积变为 V_c ； $c \rightarrow d$ 是系统向温度为 T_2 的低温热库放热的过程，气体做等温压缩，体积由 V_c 缩小为 V_d ； $d \rightarrow a$ 是系统从低温 T_2 回到高温 T_1 的绝热压缩过程，体积恢复为 V_a 。

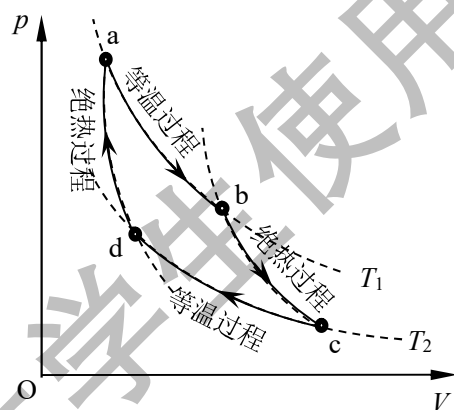


图 10.5-5 卡诺循环

在 $a \rightarrow b$ 和 $c \rightarrow d$ 的等温过程中，系统从高温热库 T_1 吸收的热量 Q_1 和向低温热库 T_2 释放的热量 Q'_2 分别为

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}, \quad Q'_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_c}{V_d} \quad (10.5-4)$$

在 $b \rightarrow c$ 和 $d \rightarrow a$ 的绝热过程中，由绝热过程方程 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ 可知

$$T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1}, \quad T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1}$$

得

$$\left(\frac{V_b}{V_c} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \left(\frac{V_a}{V_d} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

于是

$$\frac{V_b}{V_c} = \frac{V_a}{V_d} \quad \text{或者} \quad \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (10.5-5)$$

将上式代入 (10.5-4) 式可得

$$\frac{Q_2'}{Q_1} = \frac{\nu RT_2 \ln \frac{V_c}{V_d}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}} = \frac{T_2}{T_1} \quad (10.5-6)$$

将 (10.5-6) 式代入热机效率公式 (10.5-2) 得到正循环卡诺机的效率

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (10.5-7)$$

上式表明理想气体的准静态卡诺循环的效率只由高温热库的温度 T_1 和低温热库的温度 T_2 决定. T_1 越高, T_2 越低, 效率越高. 提高热机效率的途径为提高高温热库的温度和降低低温热库的温度, 但后者一般不易实现, 通常采用的方法是提高高温热库的温度.

对于理想气体的准静态卡诺循环的逆循环, 可以采用类似的方法进行分析,

可得 $\frac{Q_2}{Q_1'} = \frac{T_2}{T_1}$, 将其代入 (10.5-3) 式可得卡诺逆循环的致冷系数为

$$w = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (10.5-8)$$

对于按卡诺逆循环工作的致冷机, 如空调器, 在夏天需要对房间致冷时, 高温热库 T_1 指室外的大气, 低温热库 T_2 指室内的空气. 那么根据 (10.5-8) 式, 要想实现更低的致冷温度 T_2 , 致冷系数 w 越小越好.

另一方面, 从 (10.5-6) 式可得

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (10.5-9)$$

即

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

也就是说, 在卡诺循环中系统与热库交换的热量 (吸收或释放) 与相应热库的温度之比之和为零.

在准静态循环过程中, 考虑一个无穷小过程, 应用热力学第一定律

$$dQ = dE + pdV$$

对于理想气体, $dE = \nu C_{V,m} dT$, $p = \nu RT/V$, 代入上式可得

$$dQ = \nu C_{V,m} dT + \nu RT dV/V$$

将上式两边同时除以 T 得

$$\frac{dQ}{T} = \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

对于每一个循环过程, 对上式求闭合积分

$$\oint \frac{dQ}{T} = \nu C_{V,m} \oint \frac{dT}{T} + \nu R \oint \frac{dV}{V}$$

对于循环过程, 有 $\oint \frac{dT}{T} = 0$, $\oint \frac{dV}{V} = 0$, 于是

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (10.5-10)$$

热量 dQ 与温度 T 之比称为热温比. 上式表明, 热温比沿准静态循环过程积分恒等于 0, 即热温比的积分与过程无关. 通过该结论可定义一个状态函数, 也就是所谓的“熵”, 它是热学中最重要概念之一. 关于熵的概念将在 §10.7 作详细介绍.

例 10.5-2 一卡诺循环的热机, 高温热库温度是 400K. 每一循环, 从此热库吸收 100J 热量并向一低温热库放出 80J 热量. 求 (1) 低温热库温度, (2) 该热机效率.

解: (1) 对于卡诺循环 $\frac{Q'_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$, 故

$$T_2 = \frac{Q'_2}{Q_1} T_1 = \frac{80}{100} \times 400 \text{ K} = 320 \text{ K}$$

(2) 卡诺热机的效率: $\eta_c = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{80}{100} = 0.2 = 20\%$

例 10.5-3 奥托循环 如图 10.5-6(a) 所示, 奥托循环由四个准静态过程构成, $A \rightarrow B$ 绝热压缩, $B \rightarrow C$ 等体升压, $C \rightarrow D$ 绝热膨胀, $D \rightarrow A$ 等体减压, 求奥托循环的效率 η .

解: 设工质为 ν mol 的理想气体, 在 A、B、C、D 四个平衡态时的温度分别为 T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D .

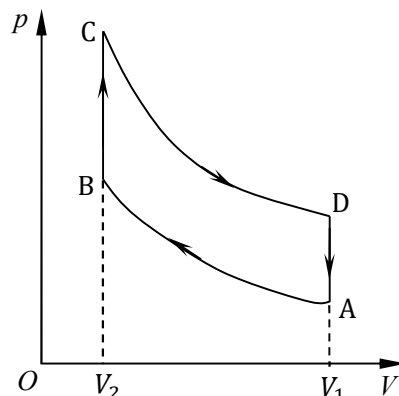


图 10.5-6 (a) 例 10.5-3 图
奥托循环

对于A → B和C → D的绝热过程，有

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

于是

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = \frac{T_C - T_B}{T_D - T_A}$$

对于B → C的等体升压过程，工质吸收的热量为

$$Q_1 = \nu C_{V,m}(T_C - T_B)$$

对于D → A的等体减压过程，工质释放的热量为

$$Q'_2 = \nu C_{V,m}(T_D - T_A)$$

故奥托循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma}$$

令 $\frac{V_1}{V_2} = r$ ，称为压缩比，于是效率可写为

$$\eta = 1 - r^{1-\gamma}$$

可见，奥托循环的效率取决于压缩比 r 。

注意，奥托循环，又称为定体加热循环，是四冲程汽油机的理想工作循环，其工质是汽油和空气的混合气体。如例 10.5-6 (b) 所示，首先打开进气门，气体被吸入汽缸，活塞运动至底部；关闭进气门，推动活塞使气体在汽缸内被绝热压缩至汽缸顶部；然后通过火花塞点燃气体爆炸，由于爆炸几乎使瞬时的，气体体积来不及增大，故可视为等体吸热过程；燃烧完毕的气体压强很高，做绝热膨胀，推动活塞向下运动从而实现对外做功；打开排气门，气体向大气放热，气体温度、压强进一步降低，这是等体放热过程；最后，推动活塞至汽缸使废气被排除汽缸，完成一次循环。

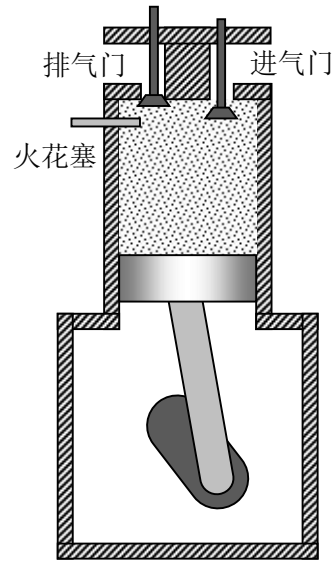


图 10.5-6 (b) 奥托机示意图

例 10.5-4 逆向斯特令循环 如图 10.5-7 所示, 逆向斯特令循环由四个准静态过程构成, $A \rightarrow B$ 等温压缩, $B \rightarrow C$ 等体降温, $C \rightarrow D$ 等温膨胀, $D \rightarrow A$ 等体升温, 求逆向斯特令循环的致冷系数 w .

解: 设工质为 ν mol 的理想气体.

对于 $A \rightarrow B$ 等温压缩过程, 工质释放的热量

$$Q'_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

对于 $B \rightarrow C$ 等体降温过程, 工质吸收的热量为

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

对于两个等体过程, 工质与外界交换的热量值均为 $|Q| = \nu C_{V,m}(T_1 - T_2)$, $B \rightarrow C$ 释放热量, $D \rightarrow A$ 吸收热量, 故相互抵消.

于是, 循环的致冷系数为

$$w = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

注意, 逆向斯特令循环是回热式制冷机的工作循环, 该循环的致冷系数与逆卡诺循环的致冷系数相等, 故具有较好的致冷效果.

卡诺

(Sadi Carnot, 1796—1823)

法国青年工程师、热力学的创始人之一, 是第一个把热和动力联系起来的人. 1824 年他发表了名著《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》, 文章指出了提高热机效率的方向. 他引入具有重要理论意义的热机循环—卡诺循环, 并假定该循环在准静态条件下是可逆的, 与工质无关, 创造了一部理想的热机—卡诺热机. 他还证明了卡诺定理, 指出了提高热机效率的有效途径, 揭示了热力学的不可逆性, 被后人认为是热力学第二定律的先驱.

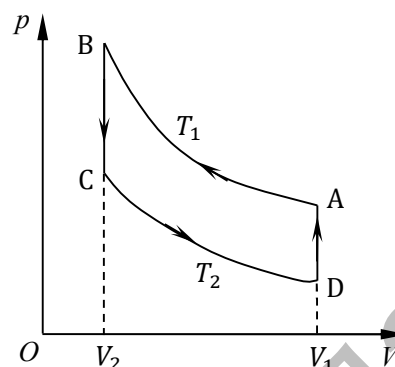


图 10.5-7 例 10.5-4 图
逆向斯特令循环

§10.6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

在上一节中我们讲了热力学第一定律, 说明一切热力学过程都满足能量守恒

定律。违背热力学第一定律的过程一定不会发生。但是，满足热力学第一定律的过程却不一定会发生。热力学第二定律就是关于自然过程发生及进行方向的规律，它是判定实际过程是否能够发生及其进行方向的依据。

10.6.1 可逆过程与不可逆过程

热力学过程可以分为可逆过程和不可逆过程两类：

1. 一个热力学系统由某一初态出发，经过某一过程到达末态后，如果还存在另一过程，它能使系统和外界完全复原（即系统回到初态，又同时消除了原过程对外界引起的一切影响），则原过程称为可逆过程；
2. 一个热力学系统由某一初态出发，经过某一过程到达末态后，如果不存在另一过程使系统和外界完全复原，则原过程称为不可逆过程。

可逆过程只是一种理想模型。单纯的、无耗散的机械过程是可逆的。例如一个理想的单摆，在没有空气阻力和其他摩擦力作用时，它的摆动过程是可逆的。

理想的、无耗散的准静态过程是可逆的。例如气缸内的气体无限缓慢的膨胀过程。由于过程进行得无限缓慢，使得在每一时刻气体都处于平衡态，且没有漏气、摩擦和散热等损耗存在。那么，当过程逆向进行时，就能够重复原过程的所有中间状态而最终恢复原状，并且在外界也不留下任何的痕迹。对于非准静态过程，由于每一中间状态都是不平衡态，在逆过程中自然无法重复每一中间状态并消除影响，因此是不可逆的。

而在实际中，由于摩擦等耗散因素的客观存在，不可能使系统和外界完全复原。因此与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆过程。自然界所发生的一切与热现象有关的实际过程都只能沿一个方向进行，反方向的逆过程则不可能自发的进行。例如，热量不会自动的从低温物体传递给高温物体，就像一杯凉水不可能自动的将热量释放给空气而凝结成一块冰；经过绝热自由膨胀的气体不可能自动的又收缩回去使容器的一半又恢复为真空；再如，功和热的转换问题，摩擦力做功可以生热，而热不可能全部转换为机械功而不引起其它的变化。

因此，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

10.6.2 热力学第二定律的两种表述

前面说明了实际的宏观过程都是不可逆的，都具有方向性，即只能按某个确定的方向进行，反过来则不能发生，尽管正、逆过程均满足能量守恒定律。因此

有必要在热力学第一定律之外，建立一条独立的定律来说明自然宏观过程进行的方向，这就是热力学第二定律。

在 1850 年，克劳修斯（R. Clausius, 1822—1888）提出热力学第二定律的第一种表述：**不可能把热量从低温物体自动地传向高温物体而不引起其它的变化**。例如，利用制冷机（如冰箱）可以实现热量不断的从低温物体（如置于冰箱内的待冷却的食品）传递到高温物体（冰箱外的空气），但必须依靠外界对它做功从而消耗了电能。外界需对系统做功，就属“其它的变化”。因此克劳修斯表述说明热传导过程是不可逆的。

第二年即 1851 年，开尔文提出第二种表述：**不可能从单一热库吸收热量，使之完全转化为有用的功而不引起其它的变化**。结合热机的工作可以进一步说明开尔文表述的意义。历史上曾经有人想制造这样一种热机：它只利用单一热库工作，工质吸收热量，经过一个循环以后，热量全部转化为有用功而不放出热量给低温热库，从而没在外界引起其他任何的变化。根据（10.5-3）式，这种热机的效率 $\eta = 100\%$ ，很显然这类热机没有违背热力学第一定律，但是违背了热力学第二定律的开尔文表述，因此是不可能制成的，我们把这种单一热库热机称为第二类永动机。这样，热力学第二定律的开尔文表述又为：**第二类永动机不可能实现**。因此开尔文表述说明功变热过程是不可逆的。

下面，我们将证明热力学第二定律的这两种表述完全等价，采用反证法，即假设其中一种表述不成立，证明另一种表述也不成立。

首先，假设克劳修斯表述不成立，即我们可以利用某种自动传热机使得热量 Q_2 可以自动地从低温热库传向高温热库，如图 10.6-1（a）所示。那么，我们就可以在高温热库和低温热库之间设计这样一个卡诺机，它可以从高温热库吸收 Q_1 的热量，一部分用来对外做功 A ，另一部分以热量 Q_2 的形式释放给低温热库，如图 10.6-1（b）所示。这样，综合的效果是：热机从单一的高温热库吸收了热量 Q_1 ，全部用来对外做功，低温热库没有发生任何的变化，如图 10.6-1（c）所示。很显然，这违背了开尔文表述。因此，否定克劳修斯表述就是否定开尔文表述。

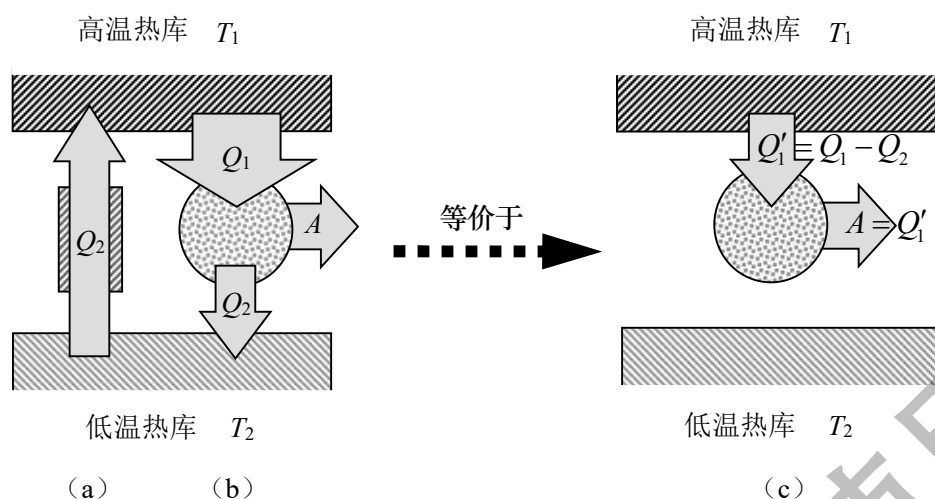


图 10.6-1 否定克劳修斯表述 假想的自动传热装置

然后假设开尔文表述不成立，即我们可以利用假想的单一热库热机从高温热库吸收热量 Q_1 使之完全转变为有用功 A ，如图 10.6-2 (a) 所示。那么，我们就可以利用这个热机输出的功 A 去驱动一个制冷机，使之从低温热库吸收热量 Q_2 ，然后以热量 Q 的形式释放给高温热库，根据能量守恒定律， $Q = Q_2 + A = Q_2 + Q_1$ ，如图 10.6-2 (b) 所示。这样，综合的效果是：在两个热库之间实现了热量 Q_2 自动地从低温热库传向高温热库，而没有引起其它的变化，如图 10.6-2 (c) 所示。很显然，这违背了克劳修斯表述。因此，否定开尔文表述就是否定克劳修斯表述。

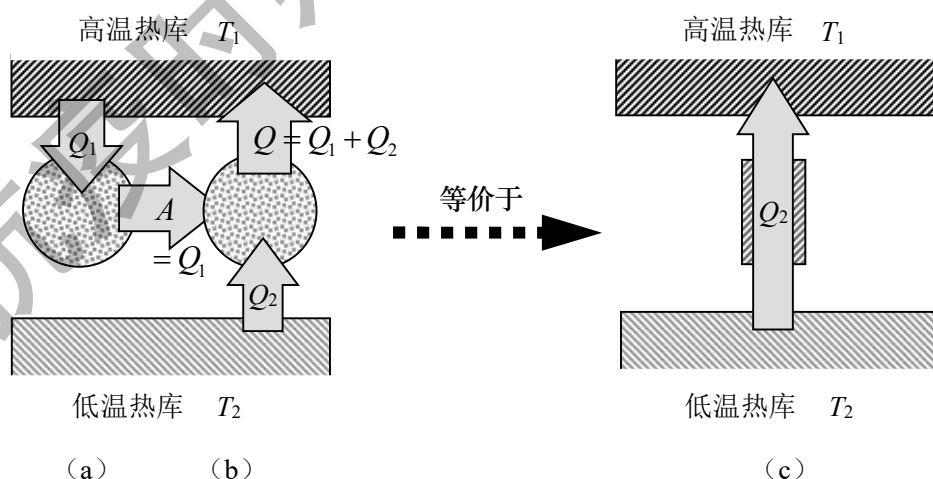
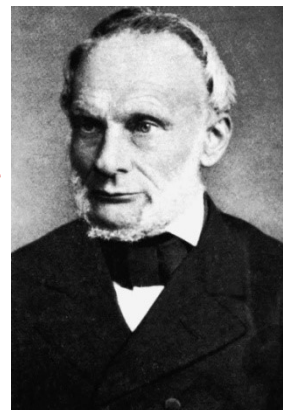


图 10.6-2 否定开尔文表述 假想的单热库热机

由此，我们论证了克劳修斯表述和开尔文表述是等价的。

克劳修斯

(Rudolph Clausius, 1822—1888)



德国物理学家，气体动理论和热力学的主要奠基人之一。在热力学理论方面，他提出了热力学第二定律的克劳修斯表述，引入了一个新的态参量—熵，并给出了可逆循环过程中热力学第二定律的数学表示形式：克劳修斯不等式。利用熵这个新函数，他证明了熵增加原理。

在气体动理论方面，他推导出著名的理想气体压强公式，明确提出了物理学中的统计概念，对统计力学的发展起了开拓性的作用。他还引入平均碰撞频率和平均自由程的概念，并导出计算平均自由程的公式，解决了气体分子运动速度很大而气体扩散的传播速度很慢的矛盾，开辟了研究气体输运过程的道路。

10.6.3 卡诺定理

卡诺的另外一个贡献就是提出了卡诺定理，这个定理给出了工作在两个确定的热库之间的一切热机必须满足的两条结论：

1. 在相同的高温热库和低温热库之间工作的一切可逆热机都具有相同的效率，与工质无关；
2. 在相同的高温热库和低温热库之间工作的一切不可逆热机的效率都小于可逆热机的效率。

当初，卡诺是运用错误的理论（热质说）得到的一个正确的原理。我们可以利用热力学第二定律给予严格的证明（证明从略）。

在众多可逆机中选取以理想气体作为工质的一个卡诺机，根据（10.5-8）可知计算其效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (10.6-1)$$

根据卡诺定理 1，该表达式即为工作在高温热库 T_1 和低温热库 T_2 之间的所有可逆机的效率。

根据卡诺定理 2，工作在高温热库 T_1 和低温热库 T_2 之间的所有不可逆机的效率 η' 满足

$$\eta' < \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (10.6-2)$$

故可逆热机的效率最大。

10.6.4 热力学第二定律的微观意义

热力学第二定律指出：凡是自发的自然宏观过程都是不可逆的。从微观上看，任何热力学系统都包含大量的作无规则热运动的分子，而热力学过程必定会引起分子热运动状态的改变。在每一个过程中，大量分子的运动除了遵循能量守恒定律以外，还必须遵循热力学第二定律。下面，我们从微观的角度对热力学第二定律给予一些说明。

先讨论功热转换的不可逆性。从宏观上看，功转变为热是机械能（或电能）转变为内能。从微观上看，功与大量分子有方向的运动相联系，是分子有序运动的效果；而热是大量分子无序运动的一种表现。因此，功转变为热的过程是使分子规则的运动转化为无规则的运动，是向着分子运动更加无序的方向进行的。有序的运动会自动地变为无序的运动。反之，无序的运动却不会自动地变为有序的运动。

再讨论热传导的不可逆性。从微观的角度看，温度较高时，系统中分子的平均动能较大；而温度较低时，系统中分子的平均动能较小。这样，对于两个温度不同的物体，在它们接触之前，尽管物体中分子的运动是无序的，但我们可以按照分子的平均动能的大小来区分这两个物体。而接触以后，热量自动地从高温物体传递到低温物体，达到热平衡时它们具有相同的温度。温度相同，则两个物体中分子的平均动能都相同，那么按平均动能的大小也就无法进行区分。这样由于热传导，分子运动的无序性增大了。因此从微观上看，热传导过程是使分子的运动从相对有序变为相对无序，即是向着分子运动更加无序的方向进行的。而相反的过程，两个物体的分子运动从平均动能完全相同的无序状态自动地向平均动能不同的较为有序的状态进行的过程，则不可能实现。

最后讨论气体绝热自由膨胀过程的不可逆性。抽取隔板之前，所有的分子只占据了容器空间的一半，这些分子的位置在空间的分布是无序的；抽取隔板之后，分子充满了整个容器，由于可以自由运动的空间增大了，分子的位置在空间分布的无序性随之增大。那么反过来的过程，即分子自动的缩回到原来的那部分空间，

位置的分布从无序变为较为有序的过程，是不可能的。因此，从微观上看，自由膨胀过程是使分子的空间分布从比较有序的状态变为更加无序，即是向着分子运动更加无序的方向进行的。

综上所述，一切自发的自然过程总是向着分子运动的无序性增大的方向进行的。这就是热力学第二定律所阐明的不可逆过程的本质，它说明了热力学第二定律的微观意义。

§10.7 熵 熵增加原理

10.7.1 热力学概率

前面我们介绍了热力学第二定律的宏观表述和微观意义，下面进一步讨论如何用数学的方法来表示热力学第二定律。以气体的自由膨胀为例，分析在膨胀的过程中分子的空间位置分布的特点。

假设有一个矩形的容器，被隔板分成左右两个等容的区域，称为左区和右区，如图 10.7-1 所示。左区充有某种理想气体，分子数为 N ，右区抽成真空。如果左区只有 4 ($N=4$) 个气体分子，分别用 a, b, c, d 来标记，则抽去隔板之前，它们都待在左区作无规则的热运动；抽去隔板之后，这 4 个分子就有可能出现在左、右任一区内。

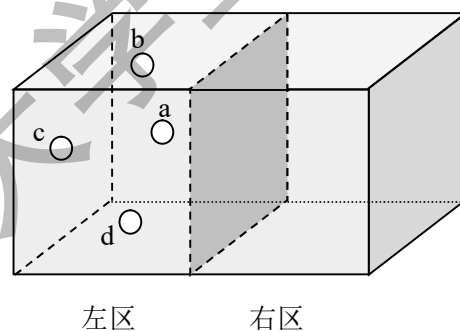


图 10.7-1 以气体的自由膨胀为例

在宏观上，4 个分子在空间的位置分布有 5 种状态，称为系统的宏观状态。但是，由于分子是可区分的（各有标记），那么对于同一种宏观状态又分别对应了若干种不同的微观状态，以区别不同分子所处的位置是不同的，如表 10-3 所示。

对于其中任一个分子，它处于左区和处于右区的概率是相同的，即每一个分子的微观状态有两种， $n=2$ 。那么对于 4 个可区分的分子，出现在左区或右区的可能分布方式，即系统的微观状态总数 N 应该是各分子微观状态数 n 的乘积，即

$$n^N = 2^4 = 16$$

即 5 种宏观状态共有 16 种微观状态。

表 10-3 4 个分子的位置分布

宏观状态		微观状态		1 个宏观状态所包含的微观状态数
左区	右区	左区	右区	
4	0	a b c d	0	1
3	1	a b c	d	4
		b c d	a	
		d a b	c	
		a c d	b	
2	2	a b	c d	6
		a c	b d	
		a d	b c	
		b c	a d	
		b d	a c	
		c d	a d	
1	3	a	b c d	4
		b	c a d	
		c	b d a	
		d	a b c	
0	4	0	a b c d	1

由表 10-3 可以看出, 4 个分子都集中到左区 (或右区) 的那种宏观状态所对应的微观状态数最少 (为 1), 其出现的概率最小 ($1/16$); 而分子均匀分布在左、右两区的微观状态数最多 (为 6), 其出现的概率最大 ($6/16$).

如果容器中有 10 个分子, 如表 10-4 所示, 则系统共有 $n^N = 2^{10} = 1024$ 种微观状态, 有 $10+1=11$ 种宏观状态. 其中这 10 个分子全部留在右区或左区的概率都为

$$1/2^{10} = 1/1024$$

而 10 个分子在左、右两区中均匀分布, 即两区中分子数相等 (5,5) 或相差不多 (4,6)、(6,4) 的宏观状态出现的概率为

$$\frac{210 + 252 + 210}{1024} = \frac{672}{1024}$$

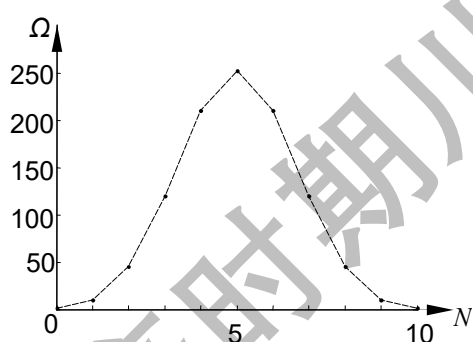
是前者的 672 倍.

表 10-4 10 个分子的位置分布

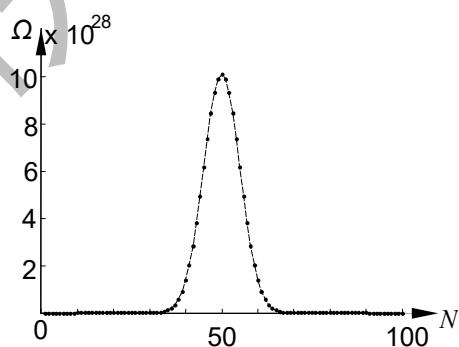
宏观状态		1 个宏观状态所包含的微观状态数
左区	右区	

10	0	1
9	1	10
8	2	45
7	3	120
6	4	210
5	5	252
4	6	210
3	7	120
2	8	45
1	9	10
0	10	1

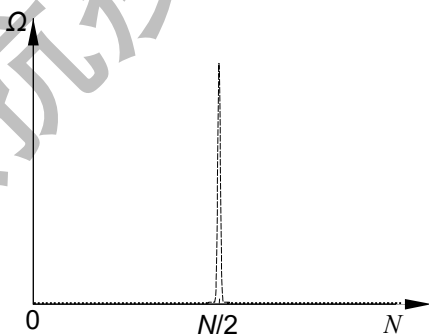
以此类推，可以看到，分子均匀分布的宏观状态所包含的微观状态数最多，出现的概率最大，并且随容器中分子总数 N 的增加而急剧。对与实际系统，分子总数 N 很大 ($\sim 10^{23}$)，概率几乎为百分之百，如图 10.7-2 所示。



$N = 10$



$N = 100$



$N \sim 10^{23}$

图 10.7-2 微观状态数 Ω 与左区的分子数

图 10.7-2 中的 Ω 表示某一宏观状态所对应的微观状态的数目，则定义该宏观状态出现的概率 P 为

$$P = \Omega / n^N \quad (10.7-1)$$

很明显，在一定宏观条件下，系统存在多种可能的宏观状态，但是它们出现的概率各不相同，拥有最多微观状态数目的宏观状态出现的概率是最大的。因此，在实际上最可能观察到的宏观状态就是出现概率最大的那一个状态。对于上述容器中的气体，就是分子几乎均匀分布在左右两区的状态。因此，在一定的宏观条件下，气体的平衡态就是拥有最多微观状态数目的宏观状态。

定义任一宏观状态所对应的微观状态的数目 Ω 为该宏观状态的热力学概率。注意，数学概率总是从 0 到 1，而热力学概率却是一个很大的数。

对于气体的膨胀过程，抽去隔板之前，所有分子都在左区，这个宏观状态所对应的热力学概率 Ω 最小；抽去隔板以后，当系统再次恢复平衡态，分子在整个容器中均匀分布，终了平衡态所对应的热力学概率 Ω 最大。反过来的过程，即分子自动的集中于左区的过程，出现的概率很小，以致实际上观察不到，从宏观上说就是不可能的。因此，气体自由膨胀的不可逆性，从统计观点解释就是一个不受外界影响的理想气体系统，其内部所发生的过程总是向着使热力学概率 Ω 增大的方向进行。

同理，对于热传导、功热转换等热现象的实际宏观过程的不可逆性，都可以用热力学概率的概念来解释。这样，实际的自然过程的方向可以定量的表述为：一切孤立系统内部所发生的过程，总是由热力学概率小的宏观状态向热力学概率大的宏观状态方向进行的。这就是热力学第二定律的统计意义。在过程进行中的任一时刻， Ω 在不断的增大，当 Ω 为最大值时，系统达到最终的平衡状态。宏观状态的 Ω 越大，表明该宏观状态拥有的微观状态数越多，从微观上说，分子运动的无序性也就越大。因此，在一定条件下，处于平衡状态的系统内分子的微观状态数最多，运动最无序。

10.7.2 玻耳兹曼熵公式和熵增加原理

在 1877 年，玻耳兹曼引入熵的概念来表示系统无序性的大小： $S \propto \ln \Omega$ 。1900 年，普朗克确定了比例系数，于是得到

$$S = k \ln \Omega \quad (10.7-2)$$

称为玻耳兹曼熵公式，式中 k 是玻耳兹曼常量。对于系统一个确定的宏观状态，有唯一确定的 Ω ，也就有一个 S 与之对应，因此，熵是一个状态量。并且熵具有可叠加性。例如某一系统分为 A 和 B 两部分，其热力学概率分别为 Ω_A 和 Ω_B ，由概率理论可知整个系统的微观状态数为 $\Omega = \Omega_A \Omega_B$ 。根据 (10.7-2) 式，系统的熵 S 就等于 A、B 部分的熵 (S_A 、 S_B) 之和，即

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B$$

引入熵的概念以后，在上一节中用热力学概率 Ω 表述的热力学第二定律改为：在孤立系统中所进行的自然过程总是向着熵 S 增大的方向进行。平衡态的熵最大。热力学第二定律的这种表述叫**熵增加原理**，其数学表达式为

$$\Delta S > 0 \quad (10.7-3)$$

10.7.3 克劳修斯熵和熵变的计算

一、克劳修斯熵

微观上，利用热力学概率的概念，玻耳兹曼引入了一个状态函数—熵，称为玻耳兹曼熵，或微观熵。另一方面，克劳修斯则给出了熵的宏观表达式，说明了熵和宏观量之间的关系。

在前面 10.5 节中，对于理想气体的准静态循环过程，热温比沿任意闭合回路积分一周等于零，即 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 。

如图 10.7-3 所示的一个可逆循环过程，由两个过程 I ($1 \rightarrow 2$) 和 II ($2 \rightarrow 1$) 所构成，因此上式可改写为

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ (I)} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} \text{ (II)} = 0$$

于是有

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ (II)} = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

上式表明热温比的积分与路径（过程）无关，只由初、末状态决定。于是我们可以判定存在一个系统状态的单值函数，并将此状态函数定义为熵，用 S 表示，而热温比沿任一路径（过程）的积分等于 S 在初、

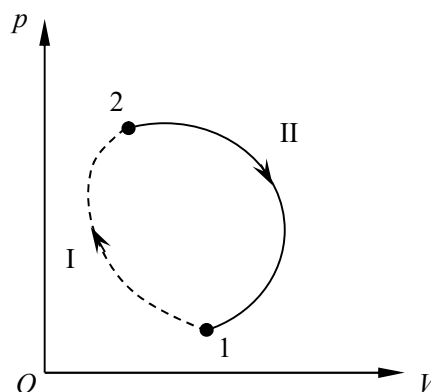


图 10.7-3 一个循环过程

末两个状态时的增量，即

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

上式只给出了两个状态之间熵的改变量，简称熵变。而在具体某一状态时，系统的熵值的确定还需要选取一个参考点。但是，对于一个可逆过程而言，只要初、末两个状态确定了，熵变就唯一的确定下来，即

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (10.7-5)$$

对于一个无穷小过程，则有

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (10.7-6)$$

由于上述的熵是由克劳修斯根据可逆循环过程用宏观的方法导出的，因此这样定义的熵被称为克劳修斯熵，或宏观熵。可以证明，玻耳兹曼熵和克劳修斯熵完全等价。

对于一般的循环过程，克劳修斯在 1854 年指出，热温比应满足

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (10.7-4)$$

称为克劳修斯不等式，式中等号适用于可逆循环过程（准静态循环过程是可逆的），不等号适用于不可逆循环过程。

假设连接初、末两态的两个过程中，过程 I 是不可逆的，过程 II 是可逆的，它们构成一个不可逆循环，由克劳修斯不等式可知

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

而对于可逆的过程 II 有 $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ ，故

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1 \quad (10.7-7)$$

这样，综合（10.7-5）和（10.7-7）式可知，对于连接初、末两态的任一过程，系统吸收的热量与系统温度之比的积分与两态的熵变满足

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (10.7-8)$$

其中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。对于无穷小过程，则有

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (10.7-9)$$

(10.7-8) 和 (10.7-9) 式分别称为热力学第二定律的积分形式和微分形式.

如果系统是孤立的, $\mathrm{d}Q = 0$, 则 $\Delta S \geq 0$, 这就是前面由玻耳兹曼熵推导的熵增加原理. 当然, 对于在孤立系统中发生的一切可逆绝热过程, 系统的熵保持不变, $\Delta S = 0$, 称为等熵过程.

二、熵变的计算

通过可逆过程, 我们定义了熵变, 由 (10.7-5) 式, 从状态 1 经可逆过程到状态 2, 系统的熵变为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad (10.7-10)$$

下面简单讨论一下理想气体在几个典型的可逆过程中的熵变.

1. 可逆等温过程

若系统由 (p_1, V_1, T_1) 经可逆等温过程变化到 (p_2, V_2, T_1) , 内能的增量 $\mathrm{d}E = 0$, 根据热力学第一定律和理想气体状态方程, 有

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V = \nu RT \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

于是熵变为

$$\Delta S_T = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10.7-11)$$

表明, 当系统等温膨胀 ($V_2 > V_1$) 时, $\Delta S_T > 0$; 当系统等温压缩 ($V_2 < V_1$) 时, $\Delta S_T < 0$.

2. 可逆等体过程

若系统由 (p_1, V_1, T_1) 经可逆等体过程变化到 (p_2, V_1, T_2) , 有

$$\mathrm{d}Q = \nu C_{V,m} \mathrm{d}T$$

于是熵变为

$$\Delta S_V = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \nu C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (10.7-12)$$

表明, 当系统等体升温时 ($T_2 > T_1$) 时, $\Delta S_V > 0$; 当系统等体降温 ($T_2 < T_1$) 时, $\Delta S_V < 0$.

3. 可逆等压过程

若系统由 (p_1, V_1, T_1) 经可逆等压过程变化到 (p_1, V_2, T_2) , 有

$$\mathrm{d}Q = \nu C_{p,m} \mathrm{d}T$$

于是熵变为

$$\Delta S_p = \int \frac{dQ}{T} = \nu C_{p,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (10.7-13)$$

表明, 当系统等压膨胀时 ($V_2 > V_1$, $T_2 > T_1$) 时, $\Delta S_p > 0$; 当系统等压降温 ($V_2 < V_1$, $T_2 < T_1$) 时, $\Delta S_p < 0$.

4. 可逆绝热过程

在绝热过程中, $dQ = 0$, 故熵变为 $\Delta S_Q = 0$.

此外, 对于熔解、汽化等相变过程, 通常是恒温恒压的, 但有热量的吸收或者释放, 即存在潜热 Q_{pt} . 于是, 对于质量为 m' 的系统, 相变过程中的熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{m' Q_{pt}}{T} \quad (10.7-14)$$

而对于不可逆过程, 由于熵是状态函数, 熵变与过程无关, 故可以在初、末两态之间构造一个假想的可逆过程来进行计算.

例 10.7-1 有一体积为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 的绝热容器, 用一隔板将其分为左右两个部分, 左侧体积为总体积的 $1/4$, 开始时左侧充满 1 mol 的理想气体, 右侧抽为真空. 先抽离隔板让气体做绝热自由膨胀, 求该过程的熵变为多少.

解: 已知 $V_1 = \frac{1}{4}V$, $V_2 = V$, $\nu = 1 \text{ mol}$.

绝热自由膨胀过程显然是不可逆的, 但在过程中温度不变, 前后气体体积发生了变化 ($V_1 \rightarrow V_2$), 因此可以在初末两态之间设计一个可逆的等温膨胀过程来进行计算. 对于等温膨胀过程, 熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = 8.31 \times \ln \frac{V}{\frac{1}{4}V} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 10.7-2 在 24°C 时, 水蒸气的饱和蒸汽压为 2982.4 Pa , 水蒸气的凝结热为 2444 kJ/kg , 在此条件下, 求每千克的水蒸气凝结为水时的熵变.

解: 已知 $T = 24^\circ\text{C} = 297.15 \text{ K}$, $p = 2982.4 \text{ Pa}$, $Q_{pt} = -2444 \times 10^3 \text{ J}$.

对于水蒸气凝结为水的相变过程, 由 (10.7-14) 式可知其熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{m Q_{pt}}{T} = \frac{1 \times (-2444 \times 10^3)}{297.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -8.22 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

10.7.4* 熵概念的拓展

熵在热力学第二定律中被提出，而后“熵”被引入众多其他学科领域，又产生了许多新的“熵”的概念。

熵是系统无序度的量度，与此对应，负熵 $(-S = k \ln \frac{1}{n})$ 则是系统有序度的量度。

一、熵与生命

从热力学角度看，生命系统十分复杂。生命过程只能在非平衡态中存在，达到平衡态熵值达到极大，这意味着混乱最大，也就意味着死亡。按照达尔文（Darwen,1809-1882）的进化论，生命的起源是从无生命物质变为有生命物质的，生物从低等向高等进化，也是无序向有序自发地转化的。若将玻尔兹曼关系同样应用于生命过程，可以发现这样的自发过程中熵是减少的，说明生物熵是减少的。1944年，薛定谔在《生命是什么？》的小册子中指出：“生命之所以存在，就在于从环境中不断得到负熵。”他还说：“生命赖负熵为生”，汲取负熵是生命的热力学基础。薛定谔认为，不能简单地将新陈代谢看成物质的交换或能量的交换，生物体的总质量及总能量不会因此而增加。生命体要摆脱死亡，作为一个开放系统，只有吸收外来的秩序，即大分子的、结构相对有序的蛋白质、糖类、纤维等，而放出结构相对简单的、无序的二氧化碳、尿素等等。通过这种方式，生命体不断地吸取环境的负熵，消除由于自己活着而产生的熵，达到自身的熵减少，保证生命的延续。

如何去表达生命体的熵？布里渊认为，生命机体的熵含量是一个毫无意义的概念。要计算一个系统的熵，需要能以可逆的方式把熵创造出来或破坏掉，而对生命而言是不可能的，因为出生和死亡都是不可逆的过程。薛定谔指出，我们不能用物理定律去完全解释生命物质，这是因为生命物质的构造同迄今物理实验过程的任何东西都不一样。因此，必须寻找在生命物质中占支配地位的新的物理学规律。

1967年，普里高津(I. Prigogine)建立了耗散结构理论。根据普里高津的理论，开放系统的熵变由两部分组成

$$dS = dS_{\text{ext}} + dS_{\text{int}}$$

式中 dS_{ext} 是系统与外界交换物质和能量引起的熵变，它代表系统从外界得到的熵，其值可正、可负、可为零，视过程是吸热、放热、绝热而定， dS_{int} 是系统本

身进行的不可逆过程产生的熵增加，其值永为正。

所以，生命体新陈代谢的过程，就是从外界摄取有序能量，又不断向外界排出无序能量的过程。必须指出，生命体摄取有序能量，排出无序能量是以更大范围的熵增为代价。太阳是地球负熵的供应者，而地球上的熵主要以热辐射的形式排给太空，如图 10.7-4 所示。

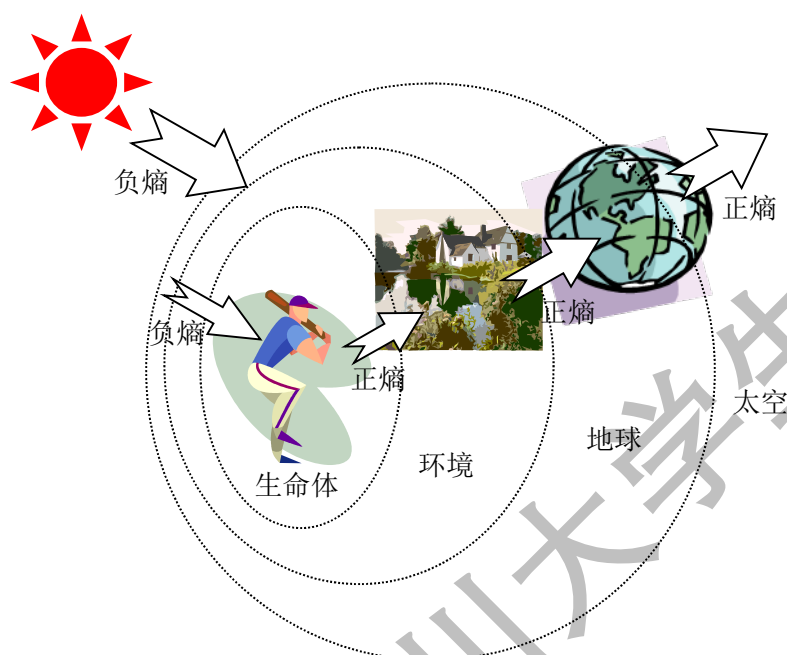


图 10.7-4 熵的排出示意图

二、熵与信息

当今社会，信息是使用频率极高的一个词汇。人类社会发展的速度，在一定程度上取决于人类对信息的利用水平。信息、物质和能量被称为构成系统的三大要素。信息是一个涉及十分广泛的概念，不仅包括人类所有的文化知识，还包括我们五官所感受到的一切。一般说来，事物具有多重可能性，而信息的特征就在于能消除事物的不确定性。以盲人摸象为例，有人摸到鼻子，有人摸到耳朵，有人摸到腿，然后各自认为大象象绳子、扇子或者是柱子。很明显，正是由于获得的信息量太少才会出现这样的错误。反之，掌握的信息量越大，对事物的肯定程度就越大。信息论研究的是信息的数量以及信息的转换、储存、传输的规律，而抛弃了信息的具体内容。

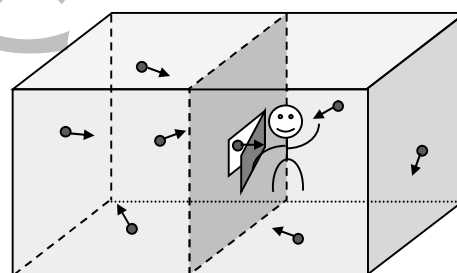
1948 年，信息论的创始人香农（Claude Elwood Shannon，1916-2001）把不确定程度称为信息熵。对于等概率事件信息熵表示为

$$S = k \ln \Omega$$

信息是熵的对立面，熵是系统混乱度或无序度的数量，信息却使不确定度减少，即减少系统的熵。信息量是信息熵的减小量，信息量相当于负熵。所以系统获得信息的过程，就是为系统引入负熵的过程。在上面的盲人摸象的例子中，如果有一个盲人甲，他不仅摸到了大象的鼻子，还摸到了耳朵和腿，那么他就获得了关于大象形体方面的更多的信息，相当获得了负熵，于是他对大象形体会更有肯定的认识，不确定性减小，所以熵减小，这符合热力学第二定律。同时，由于在信息获取、传递的过程中要消耗有用功，这会增加环境的熵。可见，一个局部的小系统（如盲人甲）获得负熵（获得更大的信息量）是以更大范围的熵增为代价的。

三、麦克斯韦妖

麦克斯韦曾经给热力学第二定律提出了一个难题。如图 10.7-5 所示，麦克斯韦设想在绝热的容器内有一个隔板，隔板上有一个小闸门。把守闸门开关的是一个可以观察到所有分子运动轨迹和速度的小精灵，称为麦克斯韦妖。小妖看到高速运动的分子就打开闸门让它们到左边去，看到低速运动的分子就打开闸门让它们到右边去。如果闸门是完全无摩擦的，于是小妖无需做功就可以使隔板一侧的气体越来越热，另一侧的气体越来越冷，系统的熵减少了。热力学第二定律受到了挑战。



左区 右区

图 10.7-5 麦克斯韦妖

其实，法国物理学家布里渊 (Leon Brillouin) 在解释麦克斯韦妖的时候指出，如果没有足够的信息来控制分子的活动，“妖”的行为就不可能。麦克斯韦妖的工作要顺利的进行，“妖”必须要准确掌握所有分子的运动信息，而信息（即负熵）的获得必须要消耗一定的能量，比如他需要微型光源去照亮每一个分子，还要测量分子的速度，这些都会产生额外的熵。这些额外的熵增加就抵消了系统熵的减少。不消耗功的“妖”是不存在的。布里渊利用玻尔兹曼关系 $S = k \ln \Omega$ ，建立了信息与能量之间的内在联系。可以证明，在等概率的物理系统中，若输入能

量 Q ，则所对应的信息熵的变化为

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = k \ln \Omega$$

其中 k 为玻尔兹曼常量， T 为绝对温度， Ω 为系统可能的状态数，每一种可能性出现的概率均为 $1/\Omega$ 。若该系统只有两种状态， $\Omega=2$ ，则该系统的信息熵的变化为 $\Delta S = k \ln 2$ ，它定义为信息熵的 1 个单位 (bit)，故

$$1\text{bit} = k \ln 2 = 0.957 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

它表示了信息熵与热力学熵之间的换算关系。例如在计算机里的信息量增加 1bit，则其热力学熵应减少 $k \ln 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，这种减少是以计算机向环境放热，环境因此增加同量的熵为代价的。这说明，计算机每处理 1bit 的信息，至少消耗 $k \ln 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 的能量，计算机要维持温度 T 不变，需要向环境散热以获得负熵。

第十章 热力学基础 习题

10-1 32g 的氧气分别经 (1) 等体过程; (2) 等压过程, 使其温度由 50°C 升至 100°C . 求在上述两个过程中氧气分别吸收了多少热量? 分别增加了多少内能? 分别对外所做的功?

10-2 20g 的氦气在吸收了 10^3J 的热量以后温度升高至 320K , 如果在整个吸热的过程中压强保持不变, 试求氦气最初的温度是多少?

10-3 3mol 氧气在压强为 2atm 时的体积为 40L , 先将它绝热压缩到体积的一半, 再令它等温膨胀回原来的体积. 求在这一过程中氧气吸收的热量、对外做的功以及内能的变化.

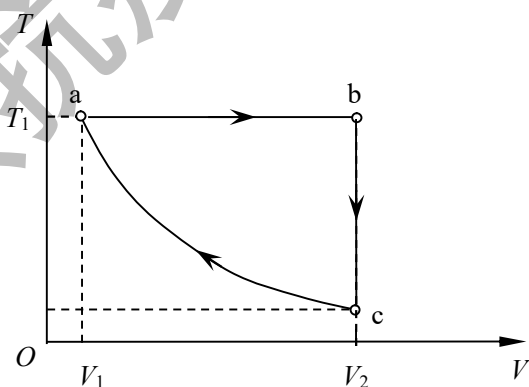
10-4 1mol 的某刚性单原子理想气体, 在温度为 300K 时体积为 50L , 分别经过绝热膨胀、等温膨胀和等压膨胀过程, 最后体积都变为 500L . 分别计算这三个过程中气体对外所做的功, 并在同一 $p-V$ 图上画出这三个过程的过程曲线.

10-5 一气缸内有 10mol 的双原子理想气体, 在压缩的过程中, 外力做功 149J , 气体温度升高 1K . 试计算气体内能的增量、吸收的热量, 以及该过程中气体的摩尔热容.

10-6 右图所示是一循环过程. 该循环的工质为 νmol 的理想气体, 其等体摩尔热容为 $C_{V,m}$, 比热比为 γ . 已知 a 点的体积为 V_1 , 温度为 T_1 , b 点的体积为 V_2 , ca 过程是绝热的. 求

(1) c 点的温度 T_c ;

(2) 循环效率 η .



习题 10-6 图

10-7 一台冰箱工作时，其冷冻室中的温度为 -10°C ，室温为 24°C 。若按理想卡诺致冷循环计算，则此制冷机每消耗 10^3J 的功，可以从冷冻室吸出多少热量？

10-8 2 mol 氢气（视为理想气体）开始时处于标准状态，后经等温过程从外界吸取了 400 J 的热量，达到末态。求末态的压强。

10-9 已知某刚性双原子分子理想气体在等压膨胀过程中对外做功 2 J ，求气体在该过程中吸收了多少热量？

10-10 3 mol 温度为 $T_0 = 273\text{ K}$ 的理想气体，先经等温过程使体积膨胀为原来的 5 倍，然后等体加热，使其末态的压强刚好等于初始压强，整个过程中气体吸收的热量为 $Q = 8 \times 10^4\text{ J}$ 。试画出此过程的 $p-V$ 图，并求这种气体的比热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}.$$

10-11 1 mol 理想气体在 $T_1 = 300\text{ K}$ 的高温热库与 $T_2 = 200\text{ K}$ 的低温热库之间作理想卡诺循环，在 300 K 的等温线上起始体积为 $V_1 = 0.001\text{ m}^3$ ，终了体积为 $V_2 = 0.005\text{ m}^3$ ，试求此气体在每一次循环中

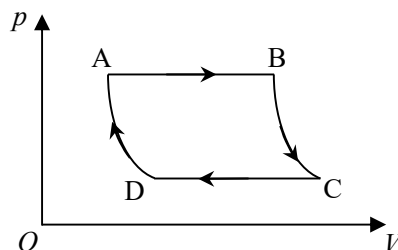
- (1) 从高温热源吸收的热量 Q_1 ；
- (2) 气体所作的净功 A ；
- (3) 气体传给低温热源的热量 Q_2 。

10-12 一理想的卡诺热机，当高温热库的温度为 127°C 、低温热库的温度为 27°C 时，其每次循环对外作净功 8000 J 。今维持低温热库的温度不变，提高高温热库温度，使其每次循环对外作净功 10000 J 。若两个卡诺循环都工作在相同的两条绝热线之间，试求：

- (1) 第二个循环的热机效率；
- (2) 第二个循环的高温热库的温度。

10-13 有一个以氮气（视为刚性分子理想气体）为工质的卡诺循环热机，在绝热膨胀过程中气体的体积增大到原来的 3 倍，求循环的效率。

10-14* 一定量的理想气体经历如图所示



习题 10-14 图

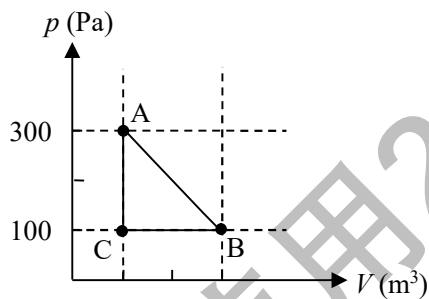
的循环过程， $A \rightarrow B$ 和 $C \rightarrow D$ 是等压过程， $B \rightarrow C$ 和 $D \rightarrow A$ 是绝热过程。已知：

$T_C = 300 \text{ K}$ ， $T_B = 400 \text{ K}$ 。试求：此循环的效率。

10-15 一定量的某种理想气体进行如图所示

的循环过程。已知气体在状态 A 的温度为 $T_A = 300 \text{ K}$ ，求：

- (1) 气体在状态 B、C 的温度；
- (2) 各过程中气体对外所作的功；
- (3) 经过整个循环过程，气体从外界吸收的总热量（各过程吸热的代数和）。（其它循环）



习题 10-15 图

10-16 求在一个大气压下，温度为 0°C 、30g

的水变成 100°C 的蒸气时的熵变。已知水的比热 $c = 4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ ，水的汽化热

$L = 2260 \text{ J/g}$ 。

10-17 计算 2mol 铜在一个大气压下，温度由 300K 升到 1200K 时的熵变。已知

在此温度范围内铜的摩尔定压热容为 $C_{p,m} = a + bT$ ，其中 $a = 2.3 \times 10^4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ，

$b = 5.92 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}^2)$ 。

10-18 试估算你一天产生多少熵。假设你一天大约向周围环境散发 $8 \times 10^6 \text{ J}$ 的热量，

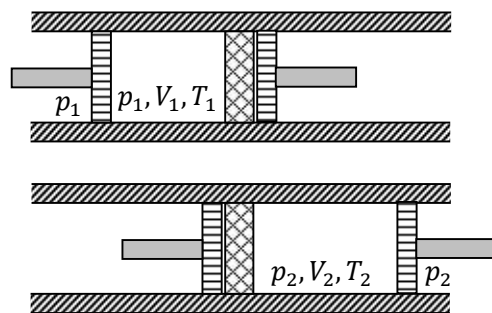
环境的温度按 300K 计算，并且忽略进食时带进体内的熵（设人体温度为 36° ）。

讨论题：

节流过程 焦耳-汤姆孙效应

在一个绝热的管子中装一个用多孔物质（如棉絮或玻璃棉）做成的塞子，称为多孔塞，其对气流有较大的阻滞作用。加压使气体从多孔塞的一侧持续的缓慢的流到另一侧，并维持两侧压强恒定。这样的过程称为节流过程。实验发现在节流过程中，多孔塞两侧会产生温度差，称为焦耳-汤姆孙效应。对于如氮、氧、空气等气体，在常温常压下节流后温度会降低，称为焦-汤致冷效应，该效应被应用来使气体降温 and 液化，是目前低温技术的重要手段之一；对于如氢、氦等气体，在常温常压下节流后温度反而会升高，称为焦-汤致温效应。

如图所示是一个节流过程的简易装置。在一两端开口的绝热气缸中有一多孔塞，两侧各有一个活塞。开始时，在多孔塞左侧有一定量的气体（ p_1 、 V_1 、 T_1 ），而右侧没有气体。然后缓慢推动左侧的活塞压缩气体。当所有气体全部到达右侧后，气体的压强、体积和温度变为（ p_2 、 V_2 、 T_2 ）。左、右两个活塞始终维持压强在 p_1 和 p_2 ，且 $p_1 > p_2$ ，试分析该过程中的功和内能的变化，并说明其是何种等值过程。



讨论题图

提示：利用热力学第一定律分析。由于过程是绝热的， $Q = 0$ ，有

$$E_2 - E_1 = A = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

或

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

即

$$H_1 = H_2$$

说明绝热节流过程是个等焓过程。