

第八章

热力学

**第十一次：第八章： 13、
18、 21、 22、 23、 24、
25、 26、 27**

§ 8-1 热学的研究对象和研究方法

一、热学的研究对象

热现象：与温度有关的物理性质的。

热现象是组成物质的大量分子无规则运动的集中表现，是组成物质的分子热运动的结果。

热学是研究与热现象有关的规律的科学。

二、热学的研究方法

	热力学 宏观理论	统计物理学 微观理论
研 究	热现象	
物 理 量	宏观量（温度、压强）	微观量(质量、动量)
出 发 点	观察和实验	微观粒子
方 法	总结归纳，逻辑推理	统计平均方法力学规律
二者关系	相互补充、渗透	

大量粒子的运动遵循统计规律性。

§ 8-2 平衡态理想气体状态方程

1. 气体的状态参量

状态参量：用以描述物体系统运动状态的物理量。

(几何参量, 力学参量, 化学参量, 电磁参量)

$$V \quad p \quad \rho, M_{mol} \quad \vec{E}, \vec{P}, \dots$$

■ **体积 V** 气体分子所能到达的空间。 $1\text{dm}^3 = 1\text{L}$

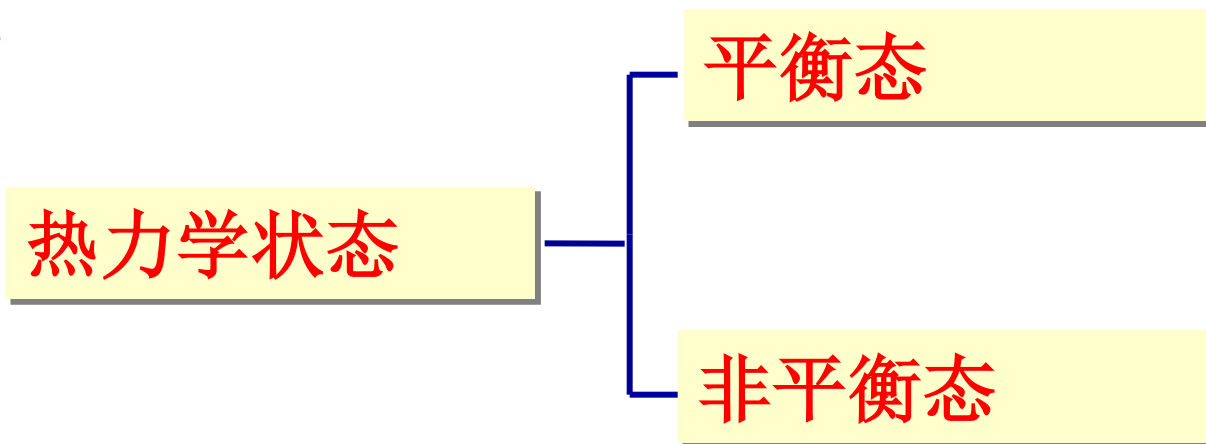
■ **压强 p** 气体分子垂直作用于器壁单位面积上的力, 是大量气体分子与器壁碰撞的宏观表现。

$$760 \text{ mmHg} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

■ **温度 T** 反映物体冷热程度的物理量, 其高低反映内部分子热运动的剧烈程度。

热力学温标($T:\text{K}$)与摄氏温标($t:^\circ\text{C}$): $t = T + 273.15$

2.平衡态



平衡态：不受外界影响的条件下，系统宏观性质均匀一致、不随时间变化的状态。

①平衡态 是一种近似的、理想的宏观状态。

②热力学中的平衡 是一种动的平衡。 热动平衡

③一个平衡态可用一组状态参量值 (p, V, T) 表示。

3.理想气体状态方程

实验表明：处于平衡态的系统的三个参量 p , V , T 之间存在一定的关系。

气体的状态方程：

反映气体的 p , V , T 之间的关系式。

$$f(p, V, T) = 0.$$

对于一般气体：在密度不太高、压强不太大、温度不太低的情况下，有范围的遵守三条实验定律(玻意耳定律，盖-吕萨克定律，查理定律)。

$$pV = C. \quad V = V_0(1 + a_v T), \quad p_1/p_2 = T_1/T_2$$

理想气体（抽象化的理想模型）

（认为理想气体无条件的满足3条实验定律）

理想气体的状态方程：

$$pV = \nu RT$$

（克拉伯龙方程）

ν ：摩尔数， $\nu = \frac{M}{M_{\text{mol}}}$

R ：普适气体常数， $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

T ：热力学温度（K，开尔文）

克拉伯龙方程

$$PV = \nu RT$$

$$\nu = 1\text{mol}$$

$$PV/T = R$$

T 不变

玻—马定律

$$PV = \text{constant}$$

P 不变

盖—吕萨克定律

$$V/T = \text{constant}$$

V 不变

查理定律

$$P/T = \text{constant}$$

混合理想气体的状态方程

道尔顿分压原理：

混合气体的压强，等于各成分气体的分压强之和。

$$p_i V = \frac{M_i}{M_{i(\text{mol})}} RT$$

$$p = \sum p_i = \sum \frac{M_i}{M_{i(\text{mol})}} \frac{RT}{V}$$

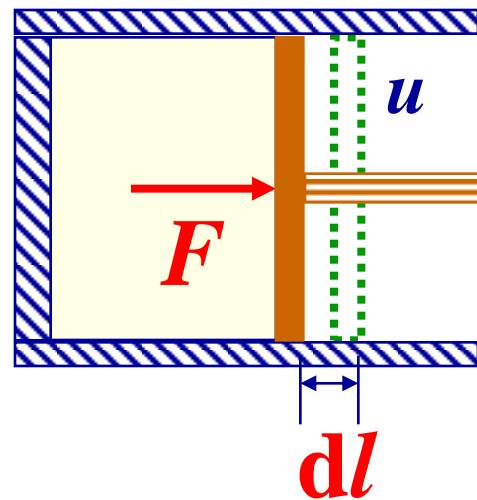
§ 8-3 功 热量 内能 热力学第一定律

1. 功 热量 内能

功 (A) (过程量)

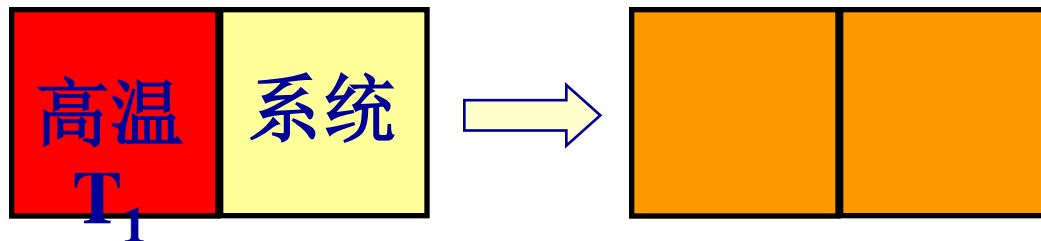
功是能量传递和转换的量度,它引起系统热运动状态的变化。

机械运动能量 \longleftrightarrow 热运动能量



宏观功：通过宏观的有规则运动（如机械运动、电流运动）来完成的能量交换统称宏观功。

热量：系统和外界温度不同，就会传热。



热量传递也是改变系统的状态的方式。

热量传递也可称作微观功：通过分子的无规则运动来完成的能量交换称为**微观功**。

热运动能量 \longleftrightarrow 热运动能量

做功、传热都是过程量。

内能 (E) (状态量)

在热力学系统中存在一种仅由其热运动状态单值决定的能量，它的改变可以用绝热过程中外界对系统所做的功来量度，这种能量称为系统的内能。

内能的变化只决定于出末两个状态，与所经历的过程无关，即内能是系统状态的单值函数。
内能是系统状态的单值函数。

若不考虑分子内部结构，系统的内能就是系统中所有分子的热运动能量和分子间相互作用的势能的总和。

2. 热力学第一定律

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

上式就是热力学第一定律，是包含热量在内的能量守恒定律。

$Q > 0$ 系统从外界吸热；

$Q < 0$ 系统向外界放热；

$A > 0$ 系统对外界做功；

$A < 0$ 外界对系统做功；

$\Delta E > 0$ 系统内能增加；

$\Delta E < 0$ 系统内能减少。

对微小的状态变化过程

$$dQ = dE + dA$$

热力学第一定律适用于任何热力学系统所进行的任意过程。

§ 8-4 准静态过程中功和热量的计算

1. 准静态过程

热力学系统：在热力学中，一般把所研究的物体或物体组称为热力学系统，简称系统。

如容器中的气体分子集合或溶液中液体分子的集合或固体中的分子集合。

热力学过程：热力学系统（大量微观粒子组成的气体、固体、液体）状态随时间变化的过程。

系统从平衡态1到平衡态 2，经过一个过程，平衡态 1 必首先被破坏，系统变为非平衡态，从非平衡态到新的平衡态所需的时间为弛豫时间。

非静态过程

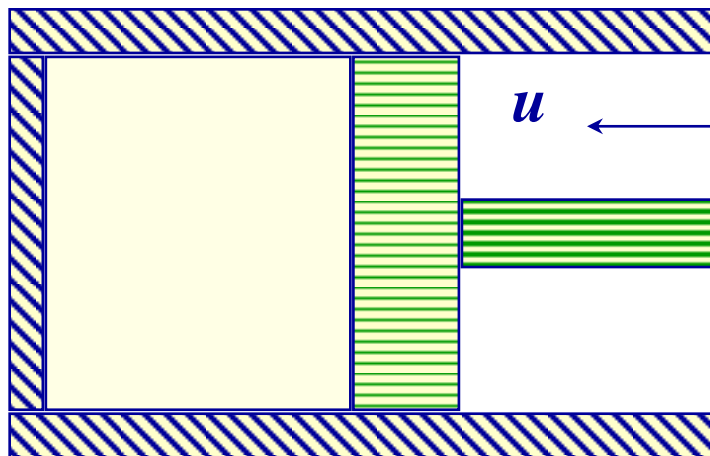
当系统宏观变化比弛豫更快时，这个过程中每一状态都是非平衡态。

准静态过程

在过程中每一时刻，系统都处于平衡态，这是一种理想过程。

当系统弛豫比宏观变化快得多时，这个过程中每一状态都可近似看作平衡态，该过程就可认为是准静态过程。

例：外界对系统做功

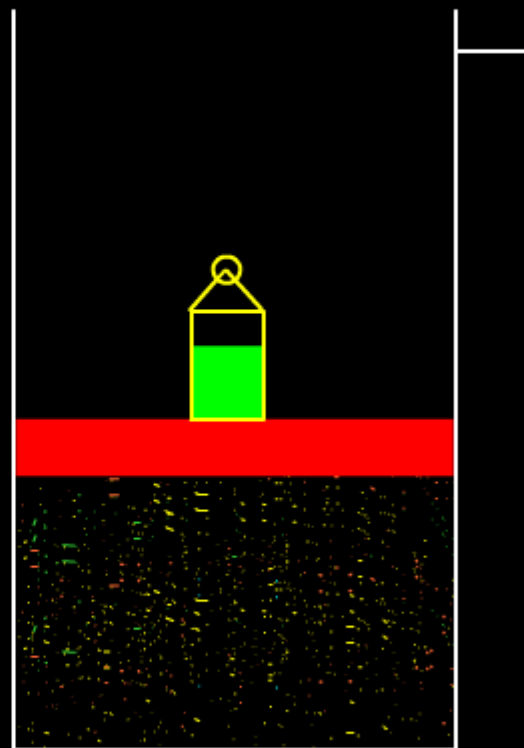
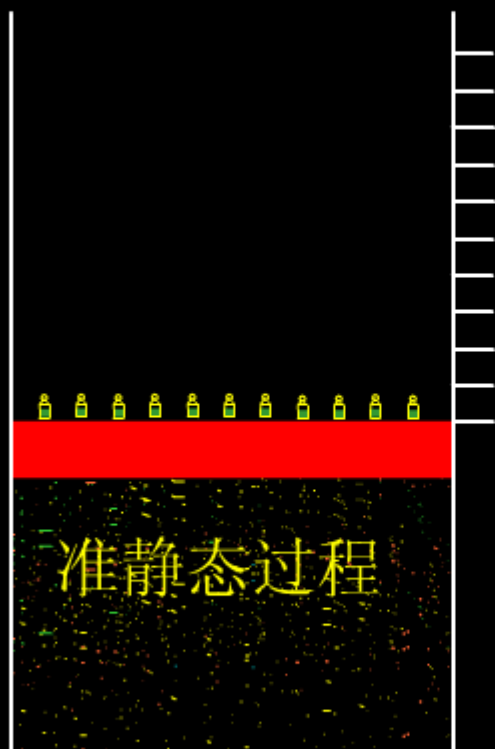


过程无限缓慢，无摩擦。

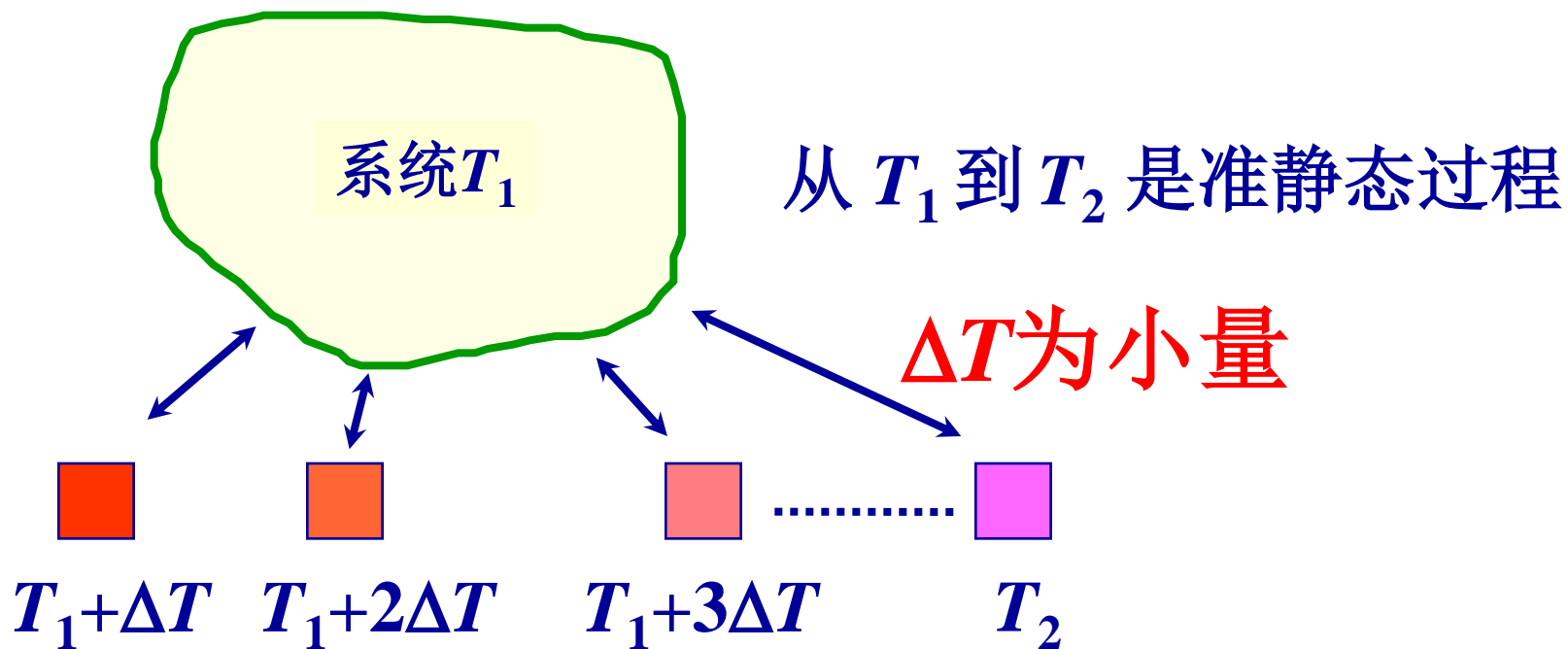
非平衡态到平衡态的过渡时间，即弛豫时间，约 10^{-3} 秒，如果实际压缩一次所用时间为 1 秒，就可以说是准静态过程。

外界压强总比系统压强大一小量 ΔP ，就可以缓慢压缩。

准静态过程和非静态过程

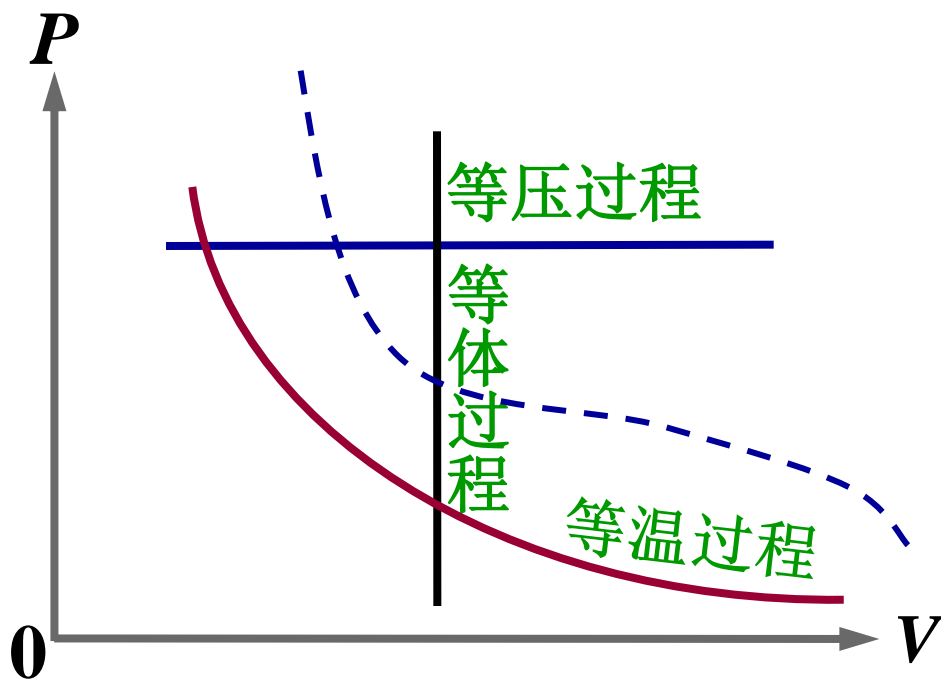


例：系统（初始温度 T_1 ）从外界吸热



p - V 图与准静态过程

状态图中任何一点都代表系统的一个平衡态，故准静态过程可以用系统的状态图，如 P - V 图（或 P - T 图， V - T 图）中一条曲线表示，反之亦如此。



2. 准静态过程中功的计算

气体体积变化所做的功

以气体膨胀过程为例：

气体对外界作元功为：

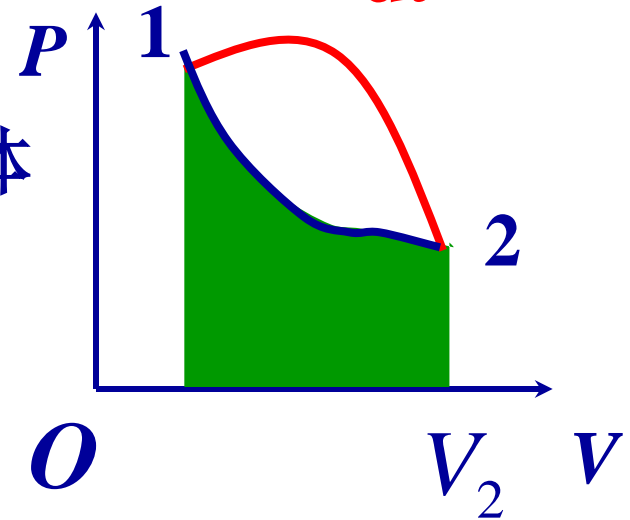
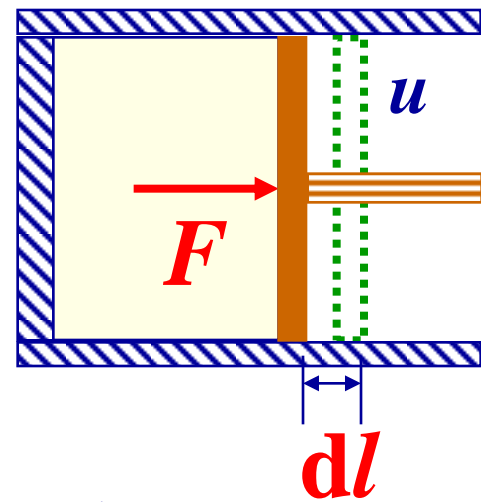
$$dA = Fdl = pSdl = pdV$$

准静态过程（状态1到状态2）气体对外界做功：

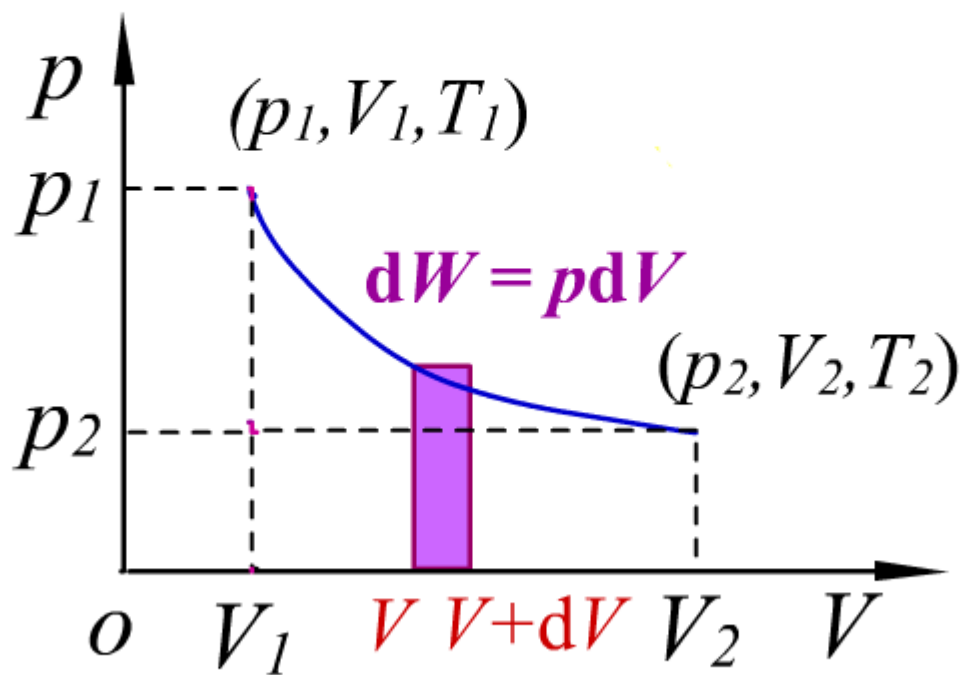
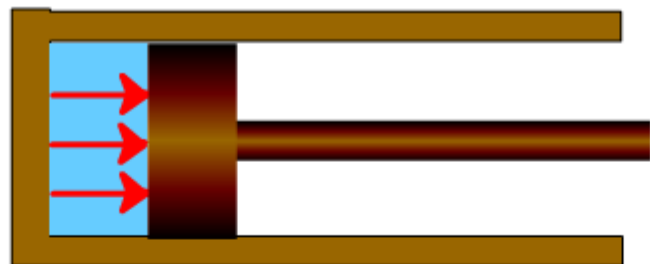
$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

准静态过程（状态1到状态2）
气体对外界做功与过程有关。

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



功有正负之分



不同过程的功

负功

正功

3. 准静态过程中热量的计算 热容

比热容

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

单位质量的物体在温度升高（或降低）1K时所吸收（或放出）的热量。

气体摩尔热容

1mol气体在变化过程中温度升高（或降低）1K时所吸收（或放出）的热量。

$$Q = \nu C(T_2 - T_1)$$

注意：不同的热力学过程，摩尔热容是不同的。常用的摩尔热容有等体过程 C_V ，等压过程 C_p 。

§ 8-5 理想气体的内能和 C_V

摩尔等体热容 C_V

等体过程，外界对系统不做功

$$Q = \Delta E + A$$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

问题：内能 E 与 p 、 V 、 T 关系如何？

焦耳实验（1845年）

膨胀前后气体温度不变

$$T_2 = T_1$$

气体绝热自由膨胀过程中

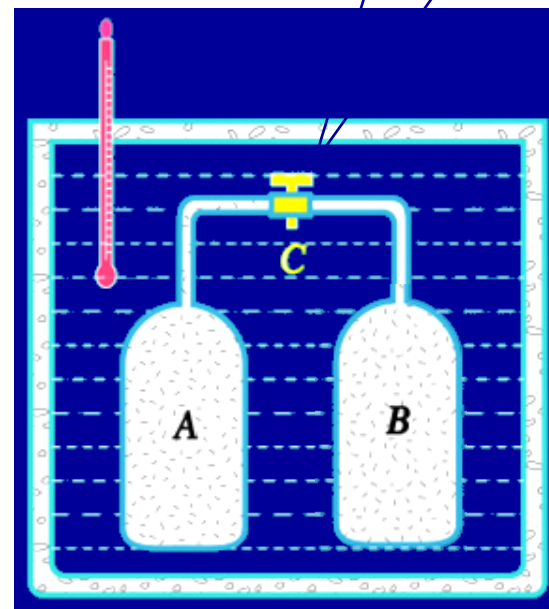
$$\left. \begin{array}{l} Q = 0 \quad A = 0 \\ Q = (E_2 - E_1) + A \end{array} \right\} \rightarrow E_2 = E_1$$

$$\therefore E = E(T)$$

温度读数不变

打开阀门

绝热



理想气体的内能仅是其温度的单值函数。

理想气体内能是温度单值函数 $E = E(T)$ 的意义

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

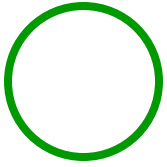
$$(dE)_V = C_V dT$$

由于理想气体内能是温度的单值函数 $E = E(T)$

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = \frac{dE}{dT}$$

$$(dE)_V = (dE)_p = (dE) \dots = C_V dT$$

$$E(T) = E(T_0) + \int_{T_0}^T \textcolor{red}{\nu} C_V dT$$



$$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

答疑安排

周二、四，及考前一周答疑

每晚7:30—9:30

教学楼北楼教师休息室（307）。

赵诗华

手机：15901349965

邮箱：z_sh_h@yahoo.com.cn

本人答疑时间：2个周二及考前的周一

§ 8-6 热力学第一定律对理想气体在典型准静态过程中的应用

1. 等体过程

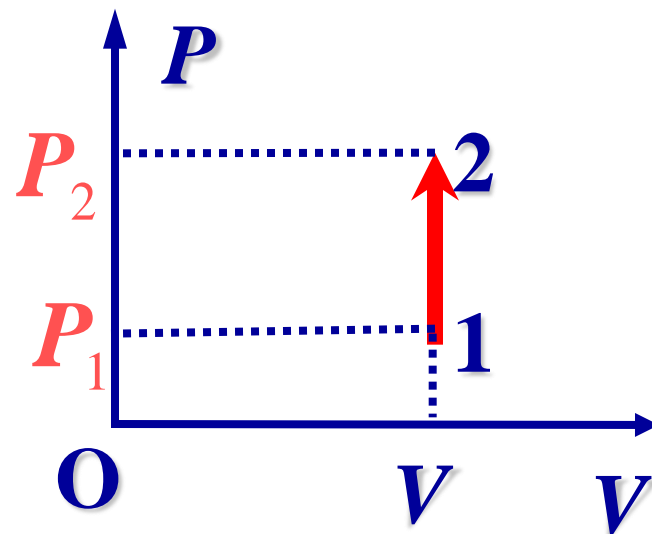
等体过程：系统体积在状态变化过程中始终保持不变。

$$dV = 0$$

$$A = 0 \quad \text{or} \quad dA = 0$$

$$dQ_V = dE$$

$$Q_V = E_2 - E_1 = \Delta E$$



等体过程中，系统对外不作功，吸收的热量全用于增加内能。

等体摩尔热容：一摩尔气体在体积不变时，温度改变1K 时所吸收或放出的热量。

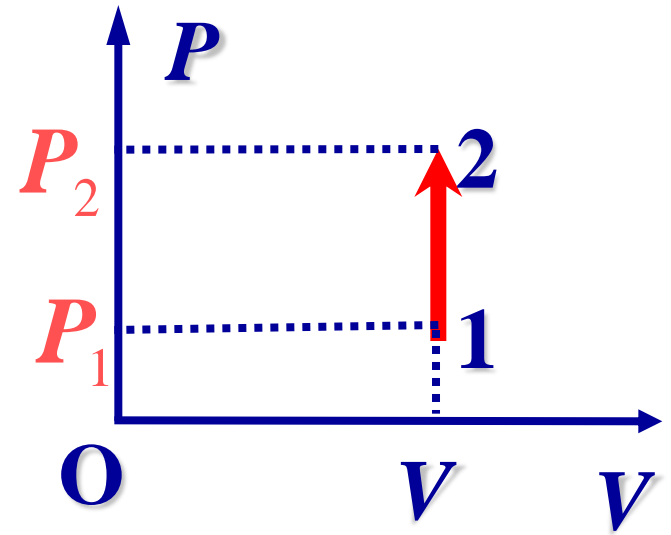
$$(dQ)_V = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V dT$$

$$Q_V = E_2 - E_1 = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

利用理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{V}{R} C_V (p_2 - p_1)$$



2. 等压过程 气体的摩尔定压热容

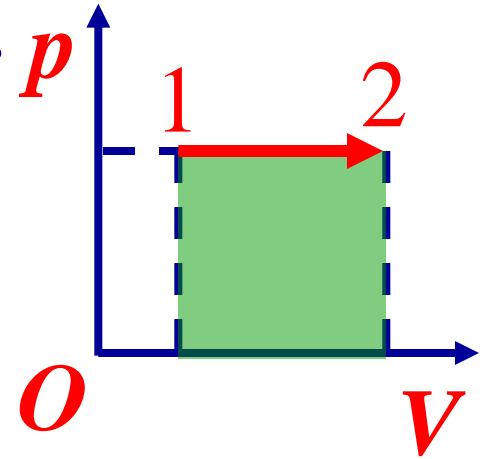
等压过程: 系统压强在状态变化过程中始终保持不变。

$$dp = 0$$

$$\Delta E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$$

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

$$= \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1)$$



$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$$

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \Delta E + A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} (C_V + R)(T_2 - T_1)$$

在等压过程中，理想气体吸热的一部分用于增加内能，另一部分用于对外做功。

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} (C_V + R)(T_2 - T_1) \\ &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p \Delta T \end{aligned}$$

定压摩尔热容

定压摩尔热容：一摩尔气体在压力不变时，温度改变1K时所吸收或放出的热量。

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE + pdV}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{pdV}{dT}$$

1mol 理想气体状态方程 $pV = RT$

又 $C_p = C_V + R$ 迈耶公式

注意：一摩尔气体温度改变1K时，在等压过程中比在等体过程中多吸收 8.31J 的热量用来对外做功。

例题 一气缸中贮有氮气， $C_V = 20.8\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，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 **A** 、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

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 8.31 \times 1\text{J} = 371\text{J}$$

$C_V = 20.8\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，可得

$$\Delta E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 20.8 \times 1\text{J} = 929\text{J}$$

$$Q_p = E_2 - E_1 + A = 1300\text{J}$$

3. 等温过程

等温过程：系统温度在状态变化过程中始终保持不变。

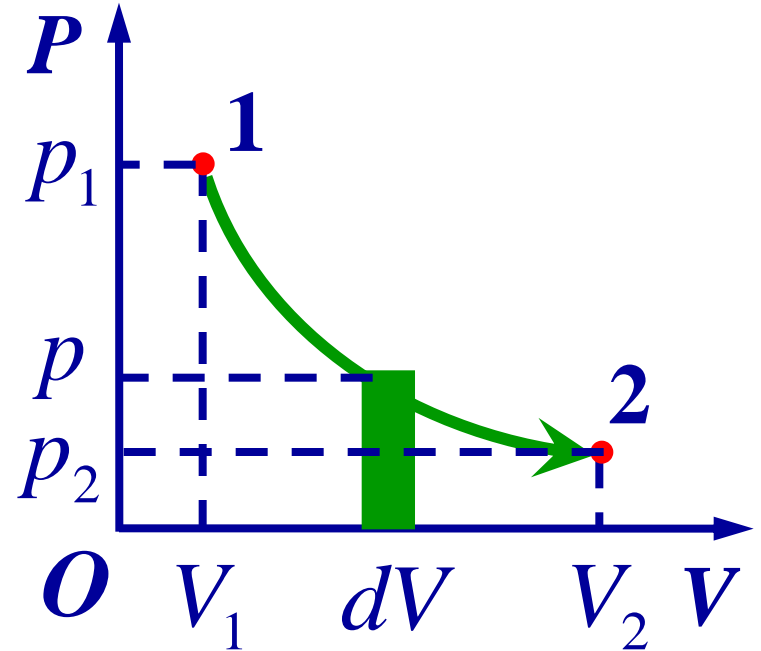
$$dT = 0 \quad \Delta E = 0$$

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

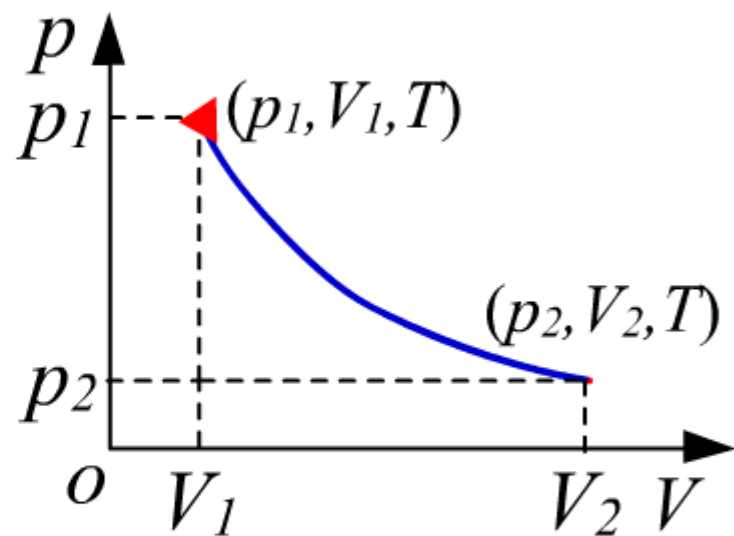
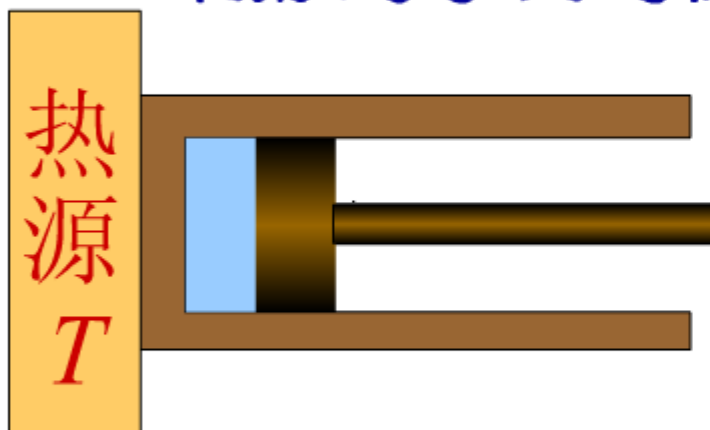
$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_1 \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

在等温过程中，理想气体吸热全部用于对外做功，或外界对气体做功全转换为气体放出的热量。



准静态等温过程



§ 8-7 绝热过程

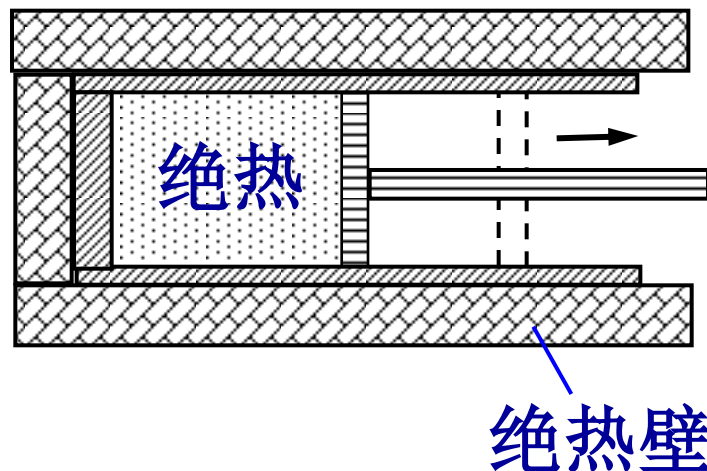
1. 绝热过程

系统在状态变化过程中始终与外界没有热交换。

$$Q = 0 \quad \text{or} \quad dQ = 0 = dE + pdV$$

$$A = -(E_2 - E_1)$$

$$= -\frac{M}{M_{mol}} C_V (T_2 - T_1)$$



绝热膨胀过程中，系统对外作的功，是靠内能减少实现的，故温度降低；绝热压缩过程中，外界对气体做功全用于增加气体内能，故温度上升。

绝热过程方程:

p , V , T 同时变化, 每两参量间满足

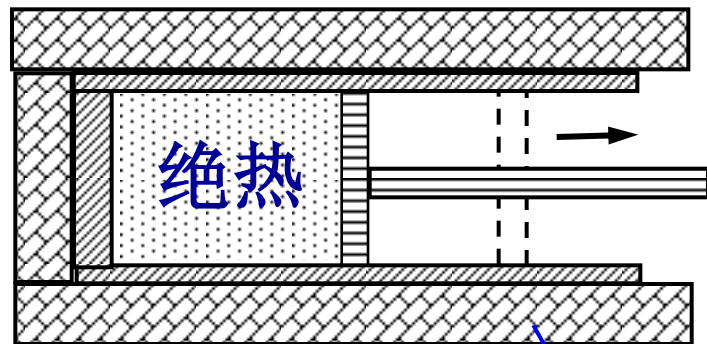
$$pV^\gamma = C_1$$

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

$$T^{-\gamma} p^{\gamma-1} = C_3$$

$$pV = \nu RT$$

比热容比 $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$



绝热壁

利用理想气体
状态方程

绝热线

$A \rightarrow C$

等温过程

+ ΔV , T 不变

p 降低

$A \rightarrow B$

绝热过程

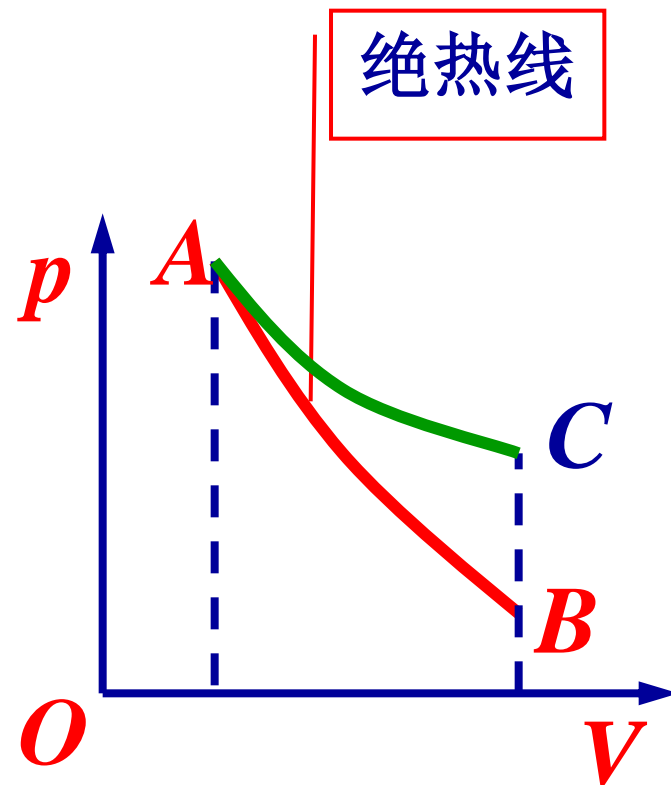
+ ΔV , T 降低

p 降低更多

等温线、绝热线的斜率分别为：

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dp}{dV} \right)_T &= -\frac{p}{V} \\ \left(\frac{dp}{dV} \right)_Q &= -\gamma \frac{p}{V} \end{aligned} \right\}$$

绝热线比等温线陡。

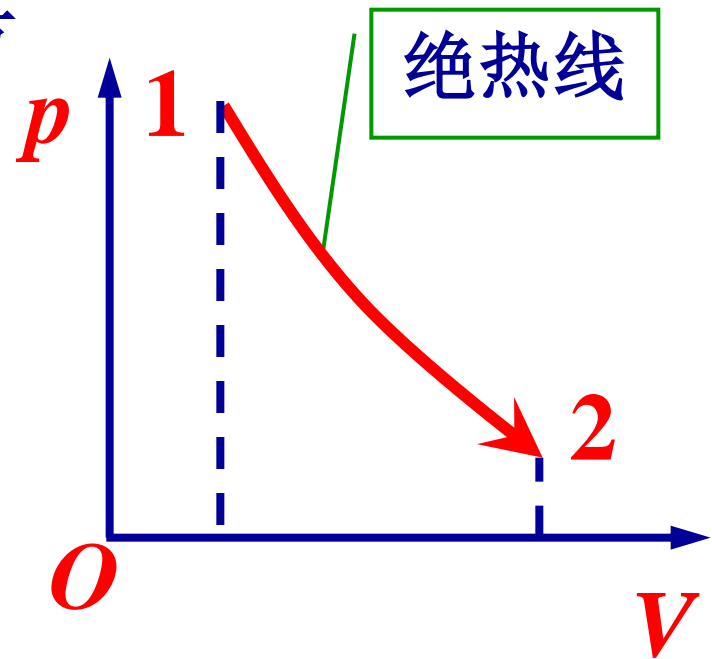


系统从 1-2 为绝热过程，据绝热方程，可得过程中的 $p - V$ 关系。

$$p = V^{-\gamma} p_1 V_1^{\gamma} = V^{-\gamma} p_2 V_2^{\gamma}$$

系统对外做功为：

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p_1 V_1^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} \, dV \\ &= p_1 V_1^{\gamma} \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} \end{aligned}$$



例题 设有氧气8g，体积为 $0.41 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，温度为300K。如氧气作绝热膨胀，膨胀后体积为 $4.1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。问：气体做功多少？氧气作等温膨胀，膨胀后的体积也是 $4.1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，问这时气体做功多少？

解：氧气质量 $M=0.008\text{kg}$ ，摩尔质量 $M_{\text{mol}}=0.032\text{kg}$ 。原来温度 $T_1=300\text{K}$ 。另 T_2 为氧气绝热膨胀后的温度，则有：

$$A = -\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$$

根据绝热方程中 T 与 V 的关系式：

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2$$

得：

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

以 $T_1 = 300\text{K}$, $V_1 = 0.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_2 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
及 $\gamma = 1.40$ 代入上式，得：

$$T_2 = 300 \left(\frac{1}{10} \right)^{1.40-1} \text{ K} = 119\text{K}$$

双原子分子氧的 $C_V = 20.8 \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，可得：

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1) = \frac{1}{4} \times 20.8 \times 181 \text{ J} \\ = 941 \text{ J}$$

如氧气作等温膨胀，气体所作的功为

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{4} \times 8.31 \times 300 \ln 10 \text{ J} \\ = 1.44 \times 10^3 \text{ J}$$

§ 8-8 循环过程

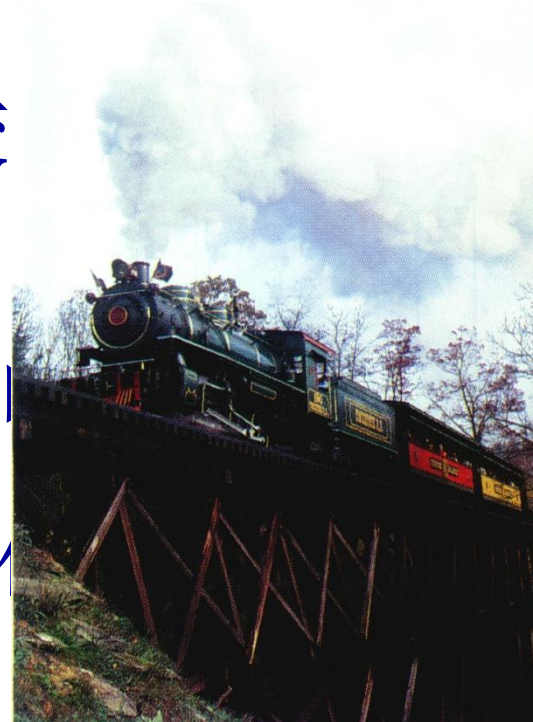
1. 循环过程:

循环过程: 系统经过一系列状态变回到原来状态的过程。

循环特征: 系统经历一个循环之后,

热 机: 通过工质连续不断地将热转

正 循 环: 热机循环。利用工作物质连续不断地把热转换为功。



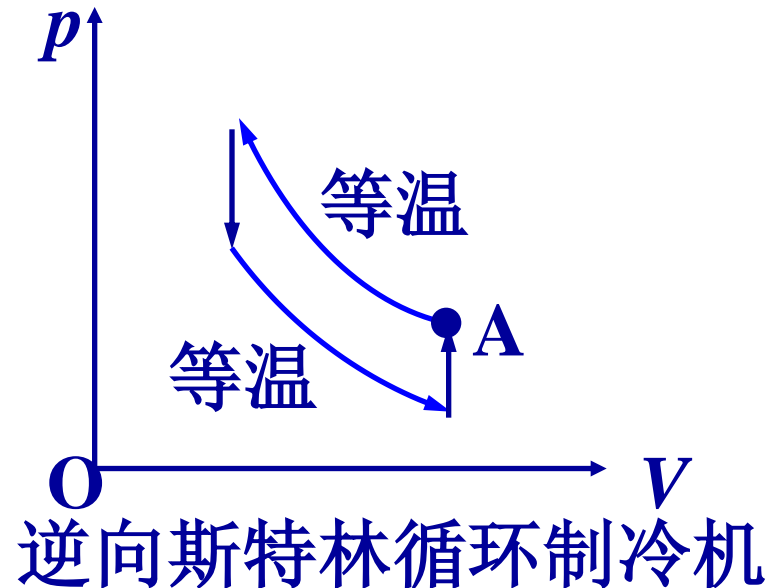
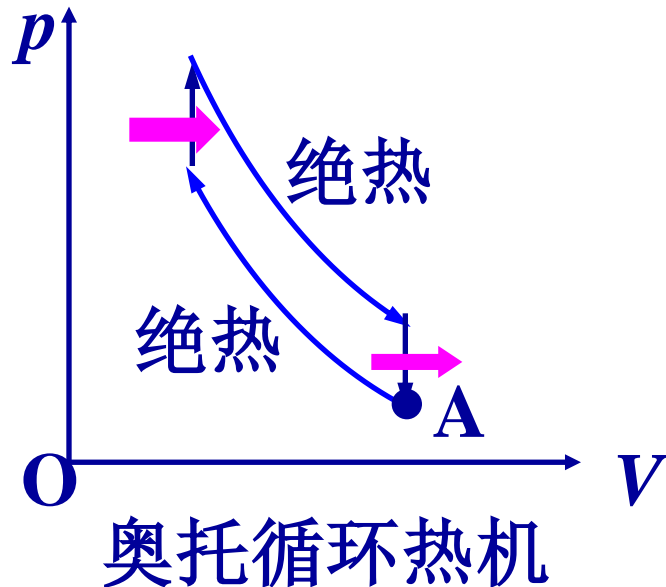
正循环 & 逆循环

正循环：热机循环。

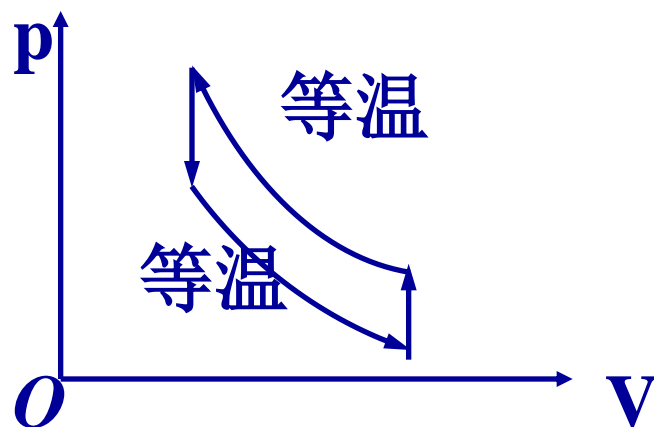
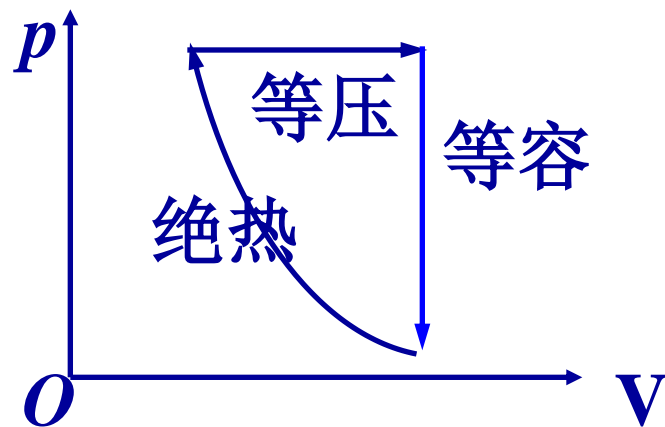
利用工作物质，连续不断的把热转换为功。

逆循环：制冷机循环。

利用工作物质，外界不断做功，从低温热源吸收热量传给高温热源。



注意：循环过程中不同阶段的吸热和做功要分别计算。
与外界交换热量净值是各阶段交换热量的代数和；
对外界作净功是各个阶段做功的代数和。
即在 p - V 图上曲线所围面积。



顺时针循环**净**作正功，净吸热为**正**。
逆时针循环**净**作负功，净吸热为**负**。

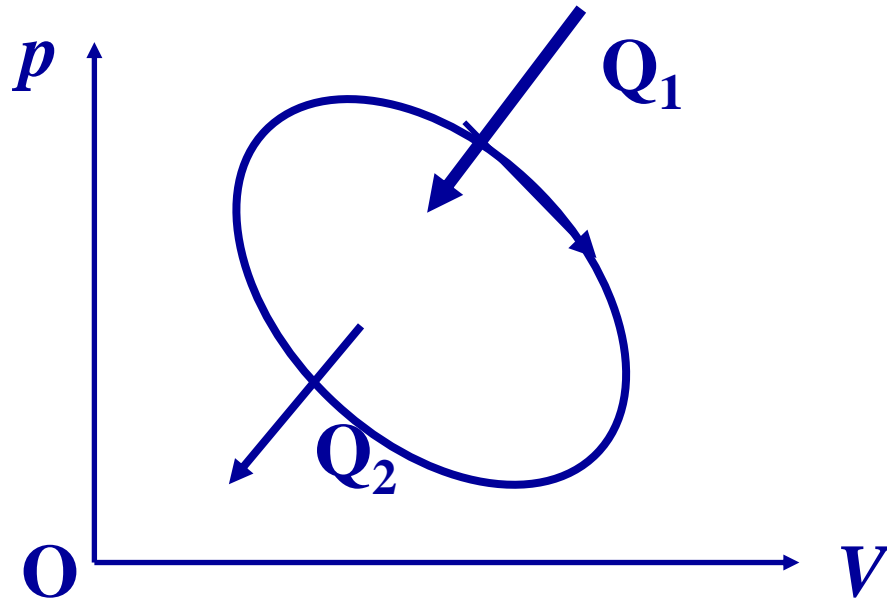
2. 热机、致冷机 与循环效率

热机——在循环中**净吸热**为正，对外界**净做功**为正。
在p-V图中顺时针。

用 Q_1 代表吸热量， Q_2 代表放热量，都取绝对值。

$$Q_1 - Q_2 > 0$$

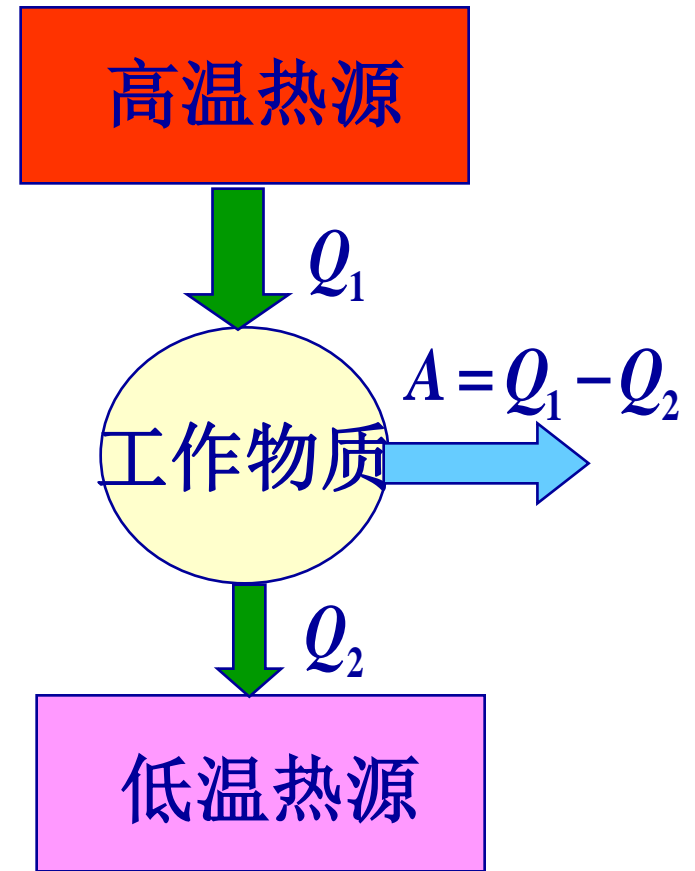
$$A > 0$$



循环效率：

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

A为：系统对外界作净功



致冷机——循环过程中系统从低温热源吸热，向高温热源放热，外界对系统净作正功。在p-V图中逆时针。

用 Q_2 代表吸热量， Q_1 为放热量， A 为消耗的外功。

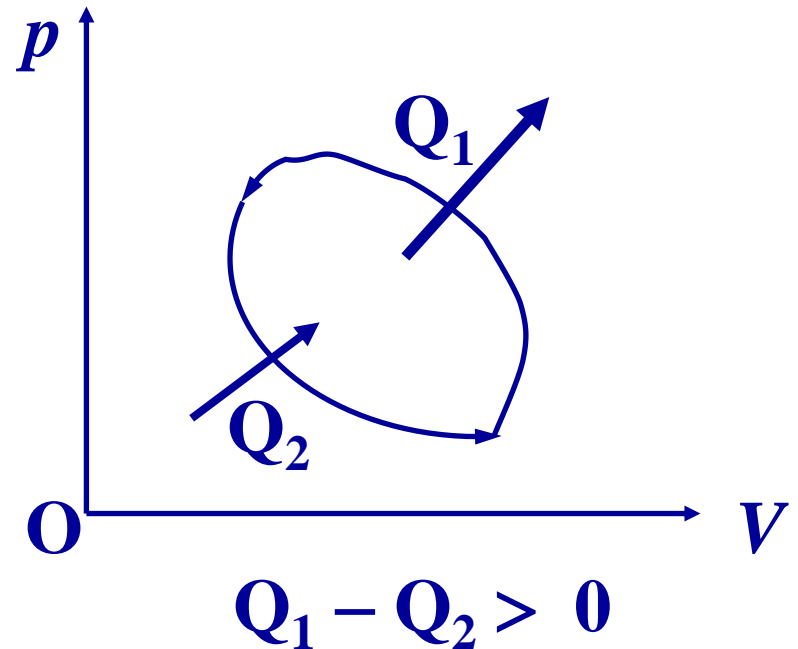
定义**致冷系数**：

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

（意义：每做一份功，可从低温热源提取多少份热）

Q_2 —追求的效果

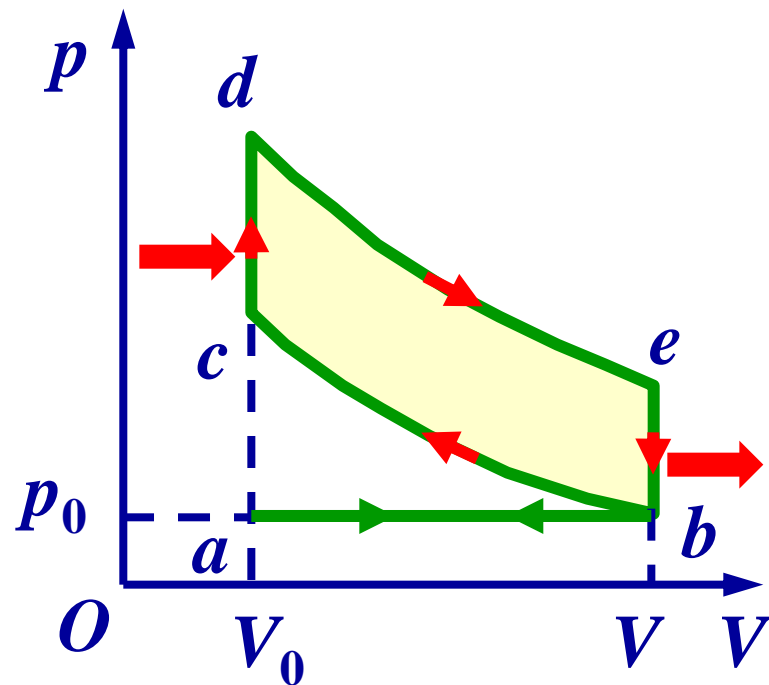
A —付出的“成本”



例题 内燃机的循环之一-奥托循环。内燃机利用液体或气体燃料，直接在气缸中燃烧，产生巨大的压强而作功。内燃机的种类很多，我们只举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)为例。说明整个循环中各个分过程的特征，并计算这一循环的效率。

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 $1.0 \times 10^5 Pa$ ，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，由于爆炸时间短促，活塞在这一瞬间移动的距离极小，这近似是个等体过程（图中过程 cd ）。这一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 ）。

(4)排气过程 开放排气口，使气体压强突然降为大气压，这过程近似于一个等体过程（图中过程 eb ），然后再由飞轮的惯性带动活塞，使之从右向左移动，排出废气，这是个等压过程（图中过程 ba ）。

严格地说，上述内燃机进行的过程不能看作是个循环过程。因为过程进行中，最初的工作物为燃料及空气。后经燃烧，工作物变为二氧化碳，水汽等废气，从气缸向外排出不再回复到初始状态。但因内燃机做功主要是在 p - V 图上 $bcdeb$ 这一封闭曲线所代表的过程中，为了分析与计算的方便，我们可换用空气作为工作物，经历 $bcedb$ 这个循环，而把它叫做空气奥托循环。

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），设气体的质量为 M ，摩尔质量为 M_{mol} ，摩尔定体热容为 C_V ，则在等体过程 cd 中，气体吸取的热量 Q_1 为：

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

而在等体过程 eb 中放出的热量应为

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

所以这个循环的效率应为

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

把气体看作理想气体，从绝热过程 de 及 bc 可得如下关系

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

两式相减得

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

亦即

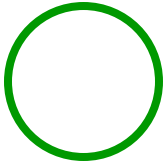
$$\frac{(T_e - T_b)}{T_d - T_c} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

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

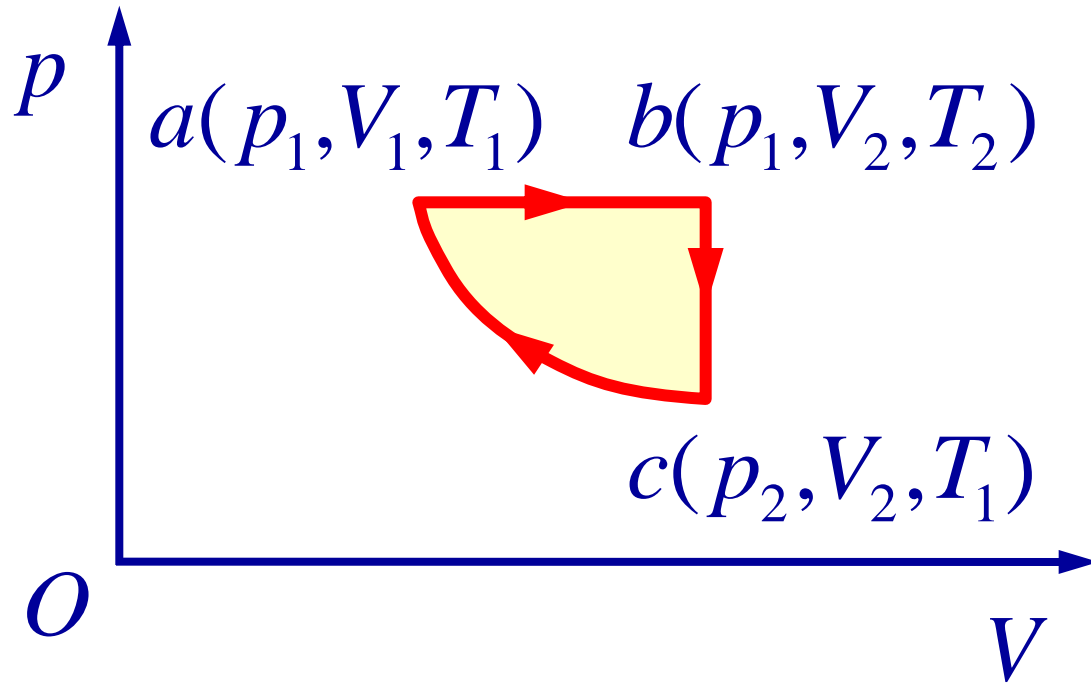
式中 $r = V/V_0$ 叫做压缩比。计算表明，压缩比愈大，效率愈高。汽油内燃机的压缩比不能大于7，否则汽油蒸汽与空气的混合气体在尚未压缩至 c 点时温度已高到足以引起混合气体燃烧了。设 $r=7$ ， $\gamma=1.4$ ，则

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

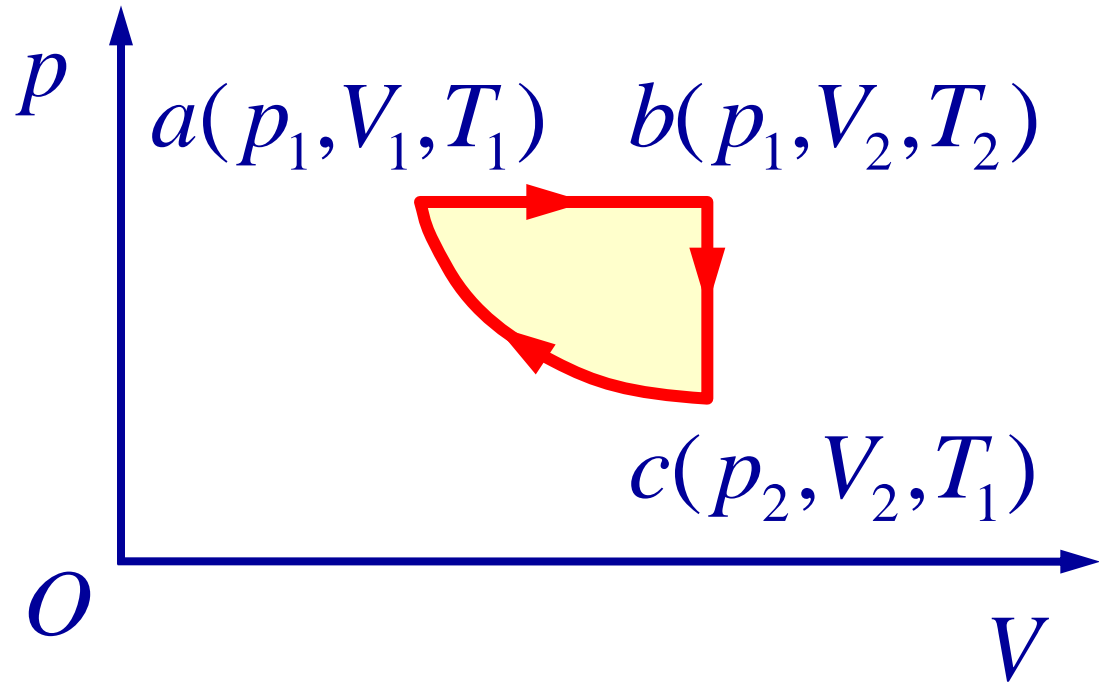
实际上汽油机的效率只有25%左右。



例：有25mol的某种单原子（ $C_V = 3R/2$ ）理想气体，作如图所示循环过程(ac 为等温过程)。 $p_1 = 4.15 \times 10^5 \text{Pa}$, $V_1 = 2.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$, $V_2 = 3.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 。求：（1）各过程中的热量、内能改变以及所作的功；（2）循环的效率。



解：（1）a到b为等压过程，



$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{RM / M_{\text{mol}}} = \frac{4.15 \times 10^5 \times 2.0 \times 10^{-2}}{8.31 \times 25} \text{ K} = 40 \text{ K}$$

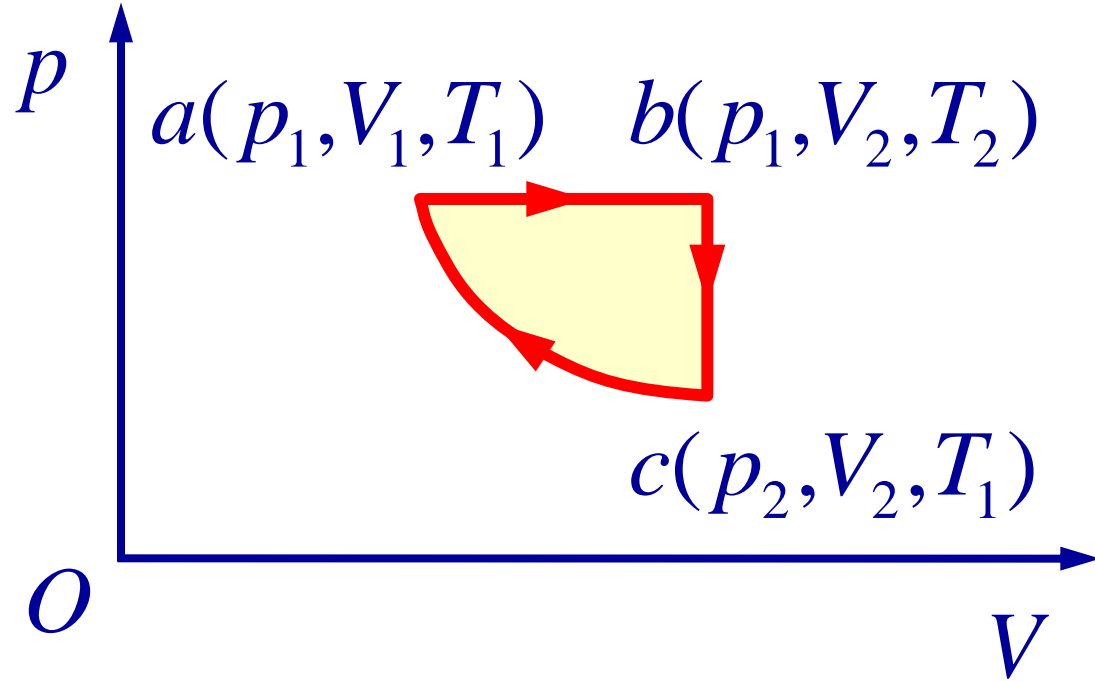
$$T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1} = \frac{40 \times 3.0 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^{-2}} \text{ K} = 60 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p \Delta T \\ &= 25 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times (60 - 40) = 1.04 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v \Delta T \\ &= 25 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times (60 - 40) = 6.23 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$A = p(V_2 - V_1) = 4.15 \times 10^3 \text{ J}$$

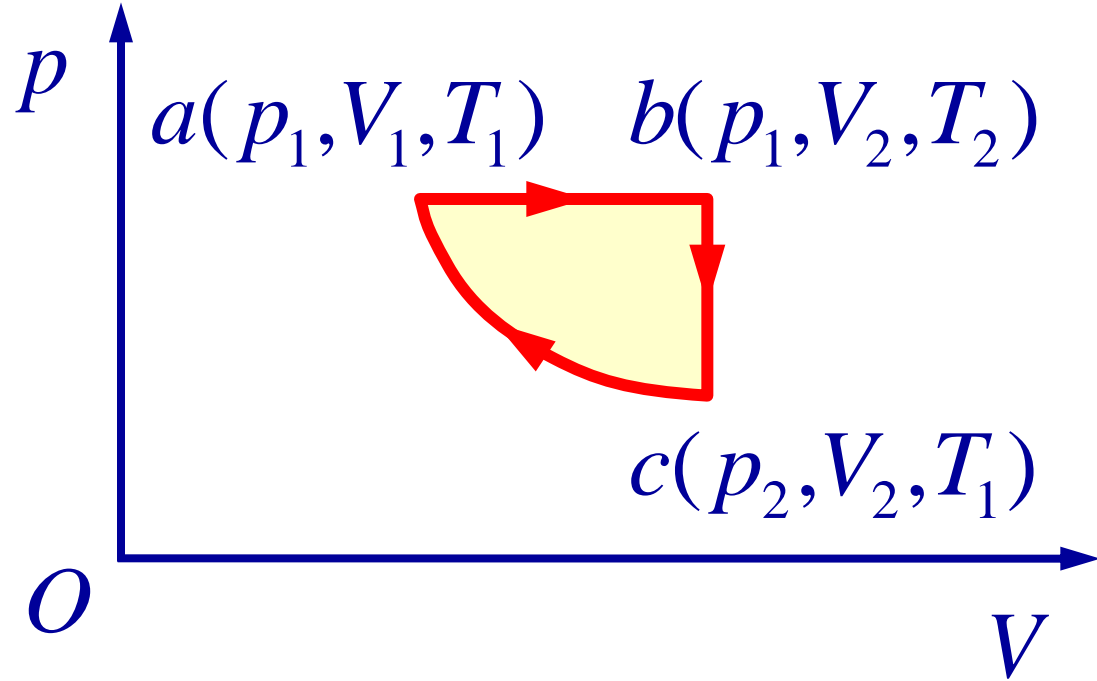
b到c为等体过程，



$$A = 0$$

$$Q_V = \Delta E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V \Delta T = -6.23 \times 10^3 \text{ J}$$

c到a为等温过程,



$$\Delta E = 0$$

$$Q_T = A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = -3.37 \times 10^3 \text{ J}$$

(2) 循环效率为净功与总吸热之比,

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_p + Q_V + Q_T}{Q_p} \\&= \frac{1.04 \times 10^4 - 6.23 \times 10^3 - 3.37 \times 10^3}{1.04 \times 10^4} \\&= 7.7\%\end{aligned}$$

例 图中所示为某理想气体系统的一个循环过程，CA为绝热过程，AB为等温过程，BC为等容过程，A状态(T, V_1)，B状态(T, V_2)，系统比热容比 g 已知。

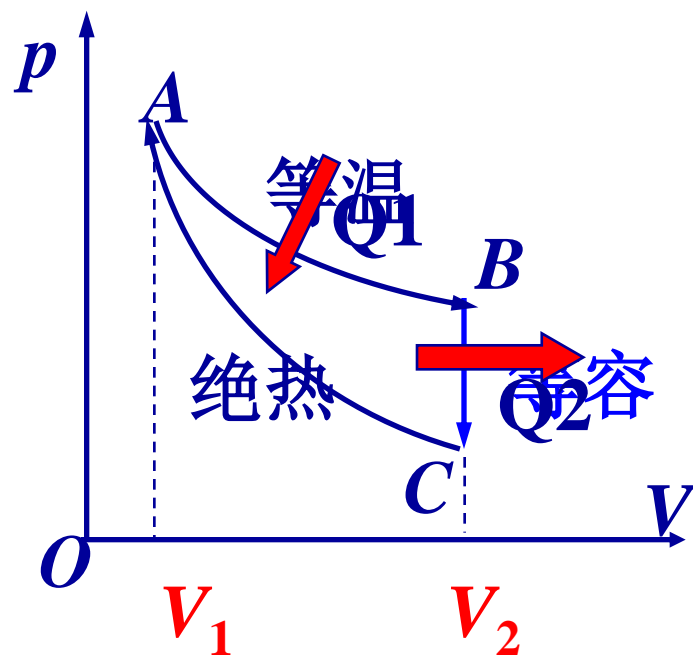
求：热机效率。

解：AB等温过程吸热： $Q_1 = Q_{AB} = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$,

BC等容过程放热：

$$Q_2 = |Q_{BC}| = \frac{M}{M_{mol}} C_V (T - T_C).$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_V [T - T_C]}{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$



因CA为绝热过程，

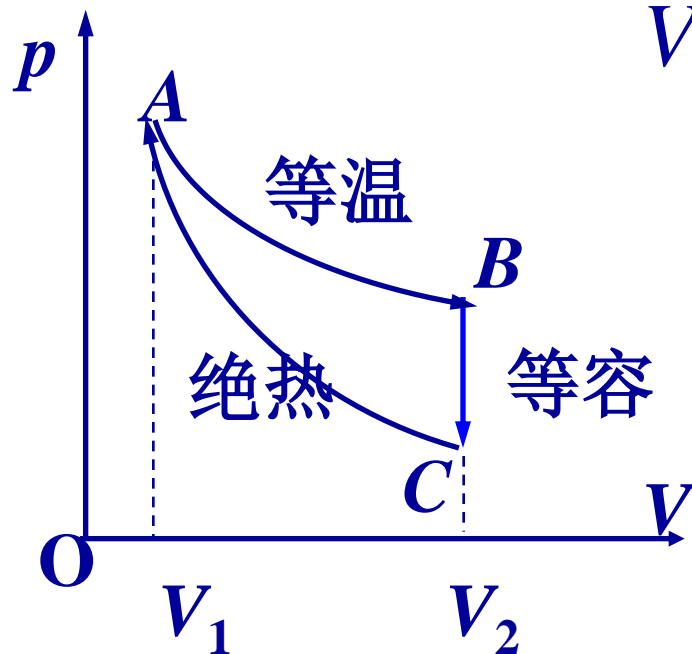
$$\therefore T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

$$\therefore T_C = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{C_V [1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}]}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\therefore \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad \therefore C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

$$\eta = 1 - \frac{C_V [T - T_C]}{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$



代入即得。

∴此热机效率：

$$\eta = 1 - \frac{C_V [1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}]}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$(C_V = \frac{R}{\gamma-1})$$

$$= 1 - \frac{1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}}{(\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

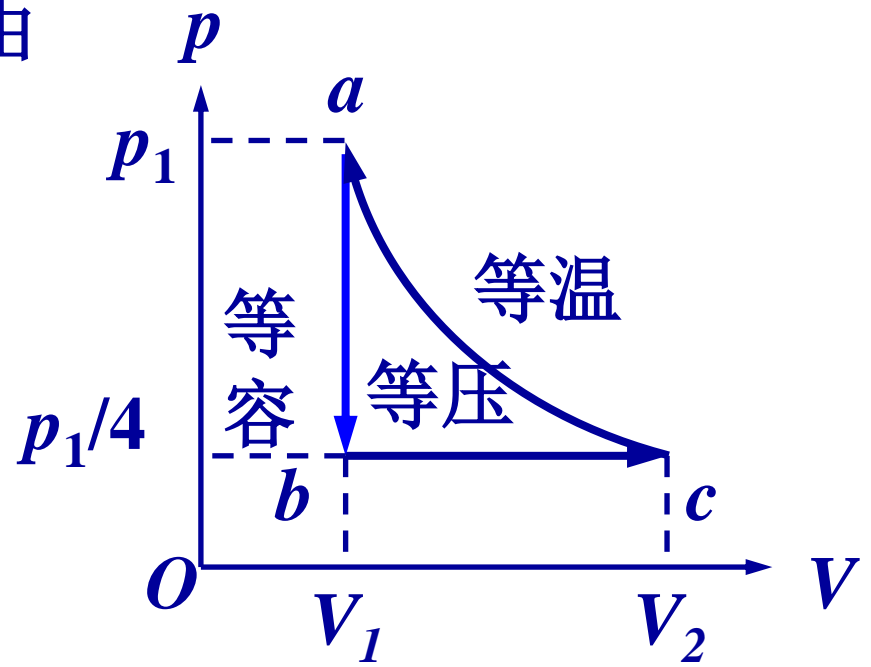
例. 有一定量的理想气体（自由度已知），从初态 a (p_1, V_1) 开始，经过一等容过程达到压强为 $p_1/4$ 的 b 态，再经过一等压过程达到状态 c ，最后经等温过程而完成一个循环。

求：(1) 该过程中系统的净功 A 和净热量 Q 。

解：设 c 状态的体积为 V_2 ，由于 ac 过程为等温过程，

$$\therefore p_1 V_1 = p_2 V_2 = \frac{p_1 V_2}{4}$$

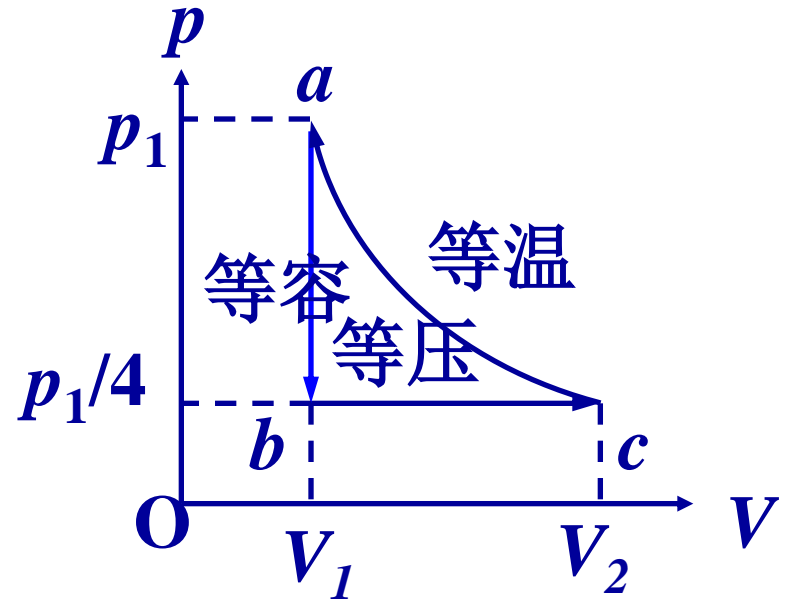
$$\therefore V_2 = 4V_1$$



分段求功

$a \rightarrow b$ 为等容: $\therefore A_{ab} = 0$

$$\begin{aligned} b \rightarrow c \text{ 为等压: } A_{bc} &= \frac{p_1}{4} (V_2 - V_1) \\ &= \frac{p_1}{4} (4V_1 - V_1) = \frac{3}{4} p_1 V_1 \end{aligned}$$



$c \rightarrow a$ 为等温: $\therefore A_{ca} = p_1 V_1 \ln(V_1 / V_2) = -p_1 V_1 \ln 4$

$$\therefore A = A_{ab} + A_{bc} + A_{ca} = \left(\frac{3}{4} - \ln 4\right) p_1 V_1 < 0$$

\therefore 循环过程, 系统内能复原, $\Delta E = 0$ 。

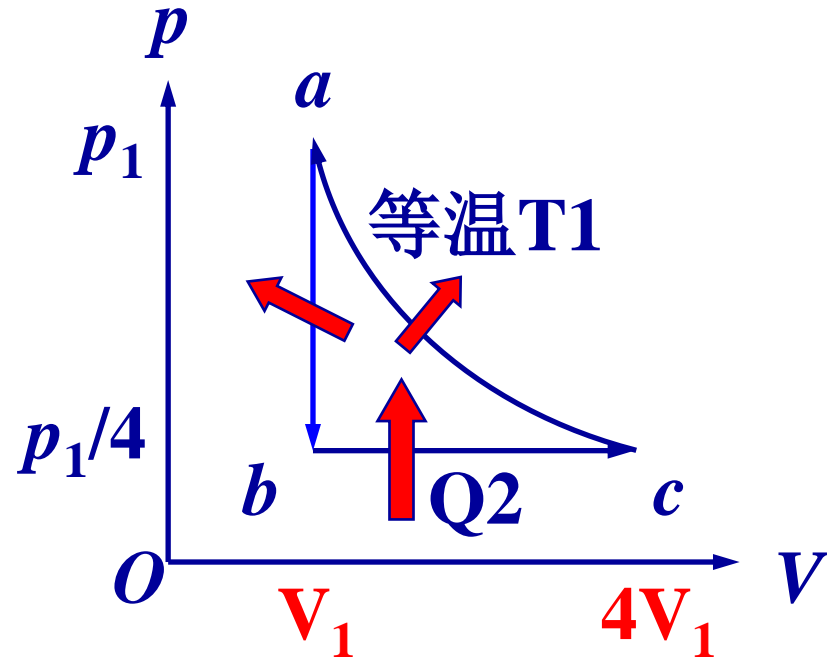
$$\therefore Q = A = \left(\frac{3}{4} - \ln 4\right) p_1 V_1$$

求：(2) 制冷系数。

由公式： $w = \frac{Q_2}{A}$

从低温热源吸收的热量：

$$\begin{aligned} Q_2 &= \nu C_P \Delta T \\ &= \nu C_P (T_1 - T_b) = \frac{3}{4} \nu C_P T_1 \end{aligned}$$

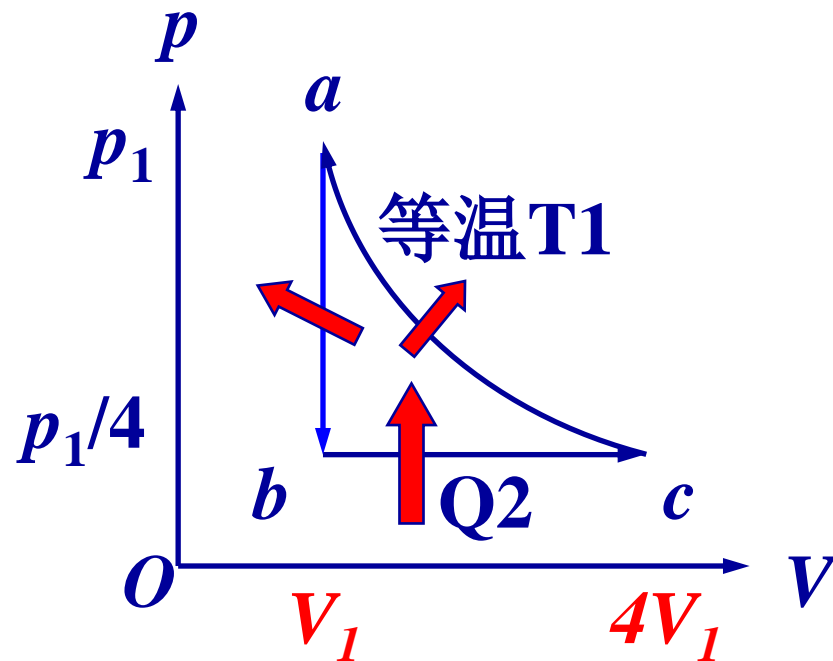


$$p_1 V_1 = \nu R T_1; \frac{p_1}{4} V_1 = \nu R T_b; \Rightarrow T_b = \frac{T_1}{4}$$

外界对系统所做的净功已经求得：（绝对值）

$$A = \left| \left(\frac{3}{4} - \ln 4 \right) p_1 V_1 \right| = \left(\ln 4 - \frac{3}{4} \right) p_1 V_1$$

$$\begin{aligned}
 \therefore w &= \frac{Q_2}{A} \\
 &= \frac{\frac{3}{4} \nu C_P T_1}{(\ln 4 - \frac{3}{4}) p_1 V_1} * \frac{R}{R} \\
 &= \frac{\frac{3}{4} C_P p_1 V_1}{(\ln 4 - \frac{3}{4}) p_1 V_1 R} = \frac{3C_P / 4}{(\ln 4 - 3 / 4) R}.
 \end{aligned}$$



§ 8-9 热力学第二定律

1. 热力学第二定律

只满足能量守恒的过程一定能实现吗？

热力学第二定律的两种表述：

开尔文表述：不可能制造出这样一种循环工作的热机，它只从单一热源吸收热对外做功而不产生其它影响。

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物传到高温物体而不引起外界的变化。

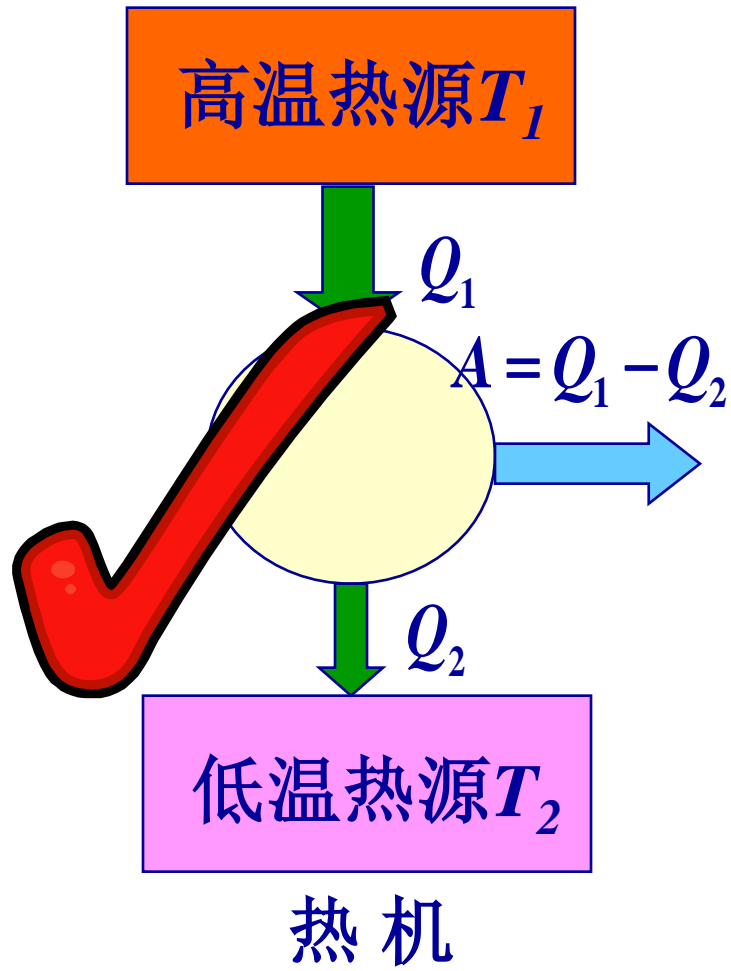


开尔文

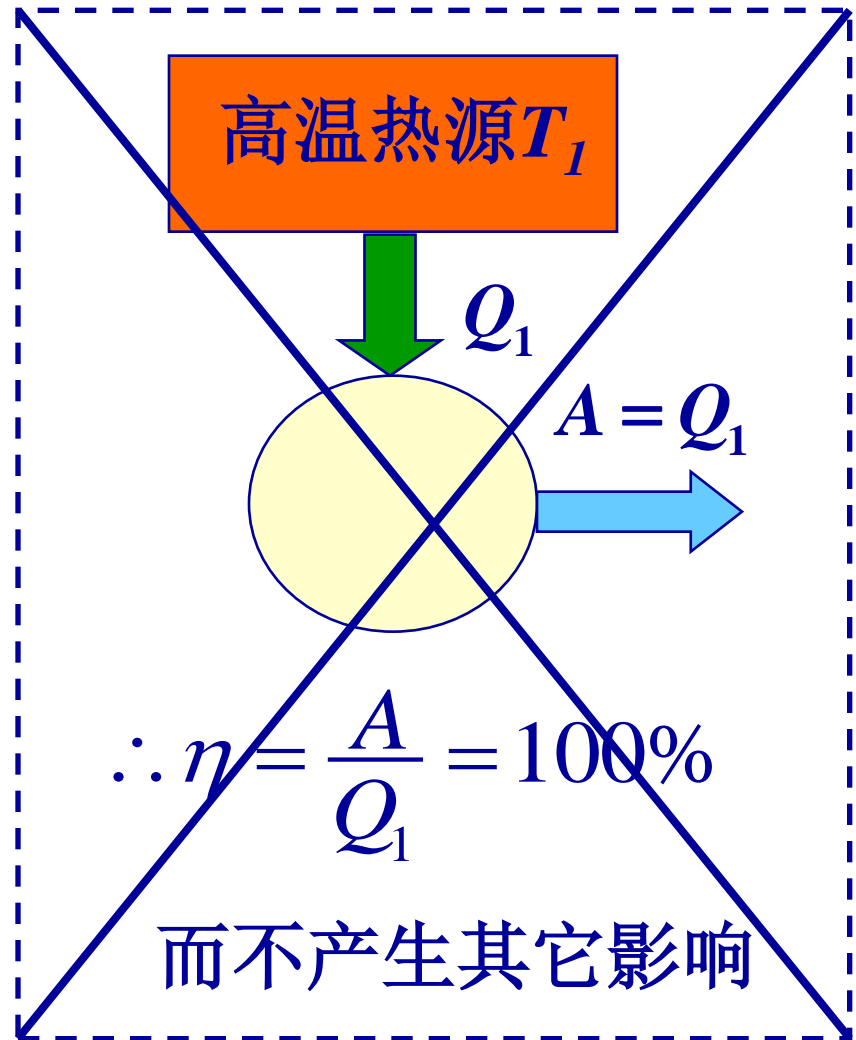


克劳修斯

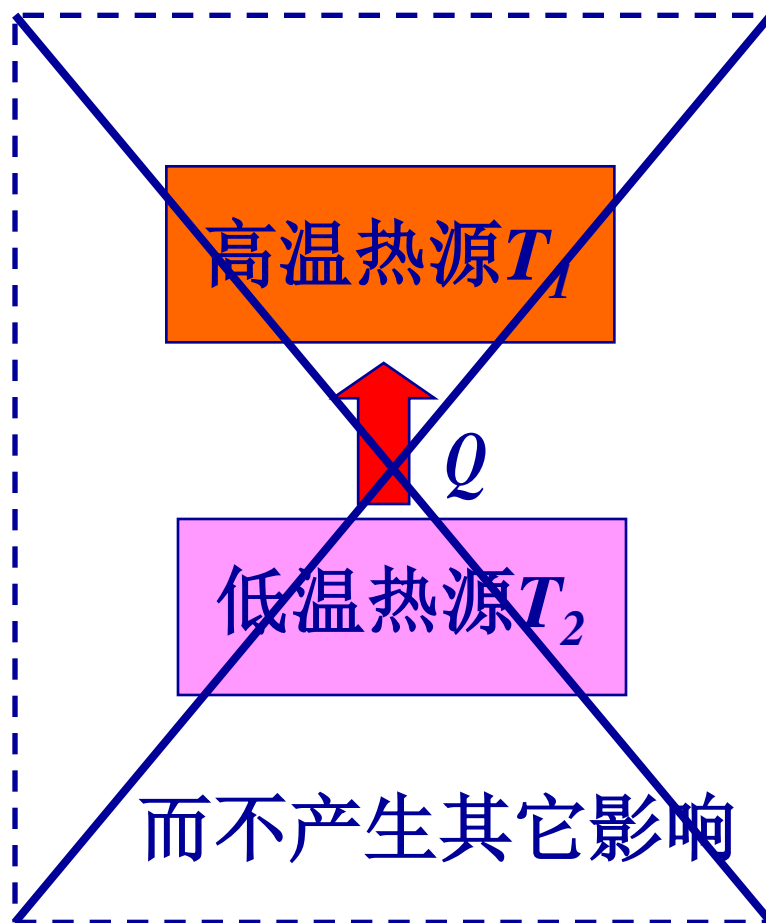
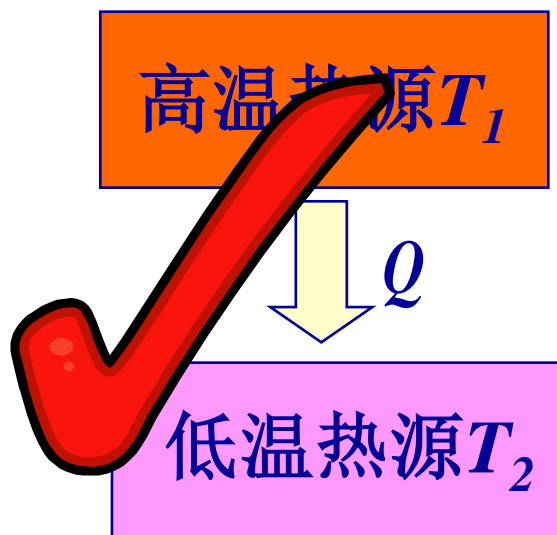
开尔文表述的示意图



是否满足能量守恒？



克劳修斯表述的示意图



热力学第二定律是研究热机效率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。

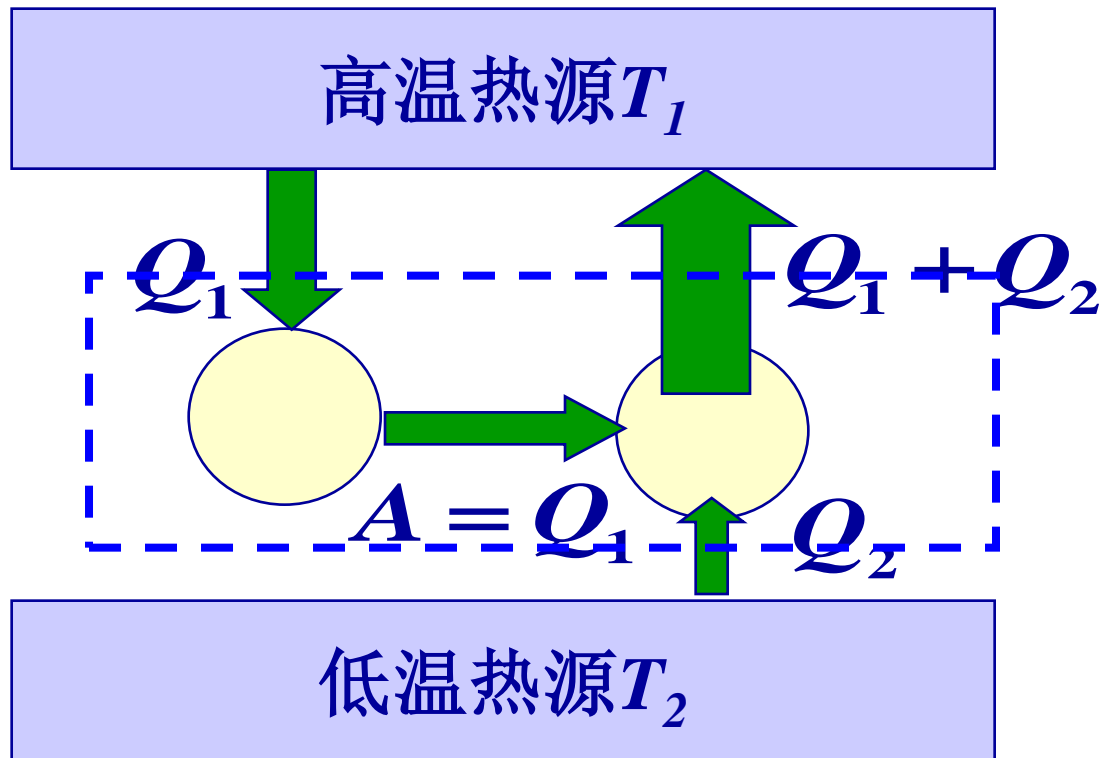
*2. 两种表述的等价性

热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述实质上是等价的。

反证法1:

假设开尔文叙述不成立,

→ 克劳修斯叙述不成立。

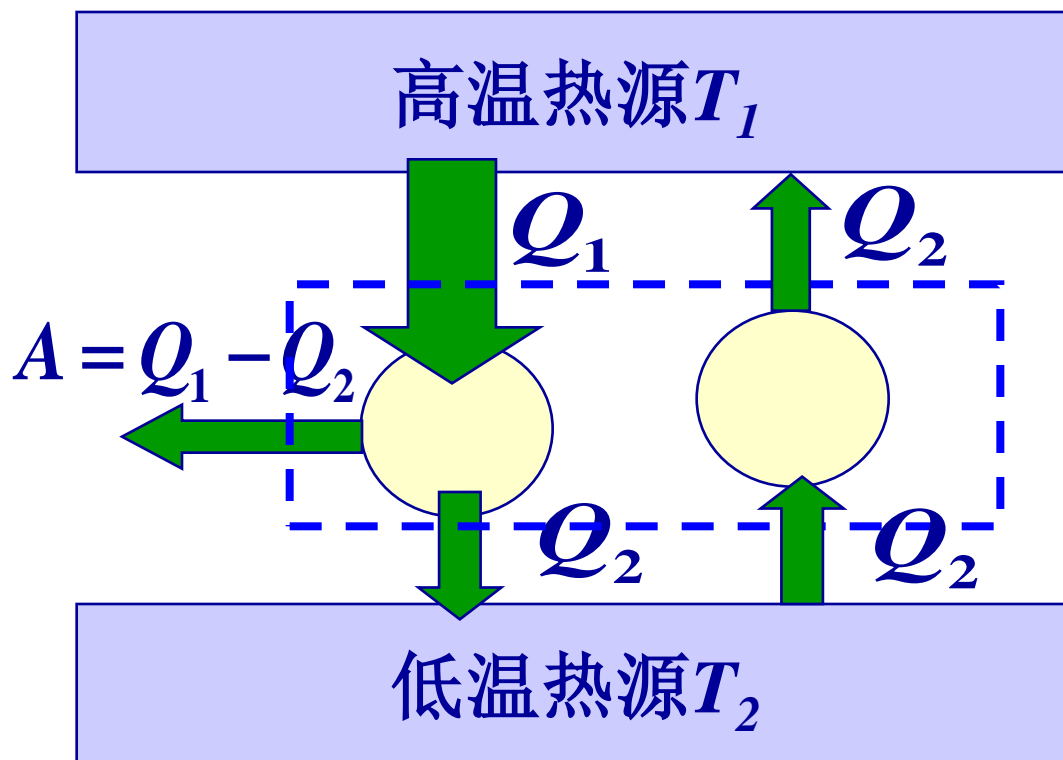


反证法2:

假设克劳修斯叙述不成立,

→开尔文叙述
不成立。

综合两个证明,
→两种表述是等
价的。



§ 8-10 可逆过程与不可逆过程

可逆过程与不可逆过程

可逆过程：系统状态变化过程中,逆过程能重复正过程的每一个状态,且不引起其他变化的过程。

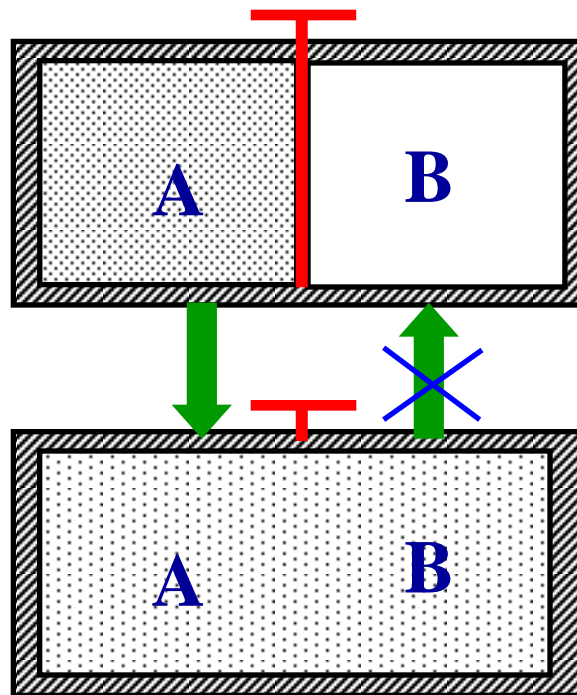
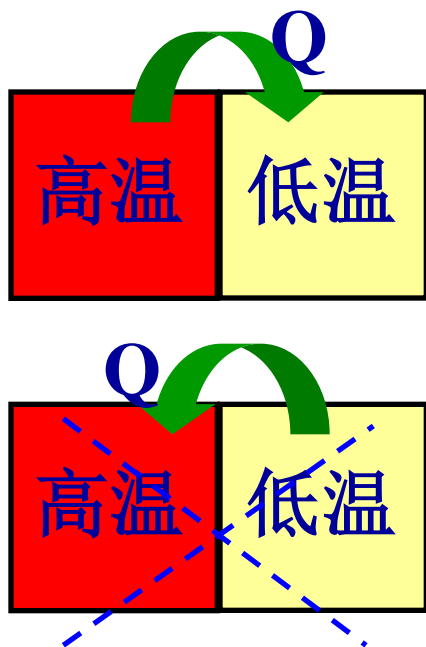
在热力学中，过程可逆与否与系统所经历的中间状态是否为平衡状态有关。

实现的条件:过程无限缓慢,没有耗散力作功。

不可逆过程：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一个状态的过程。

说明：

a. 自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

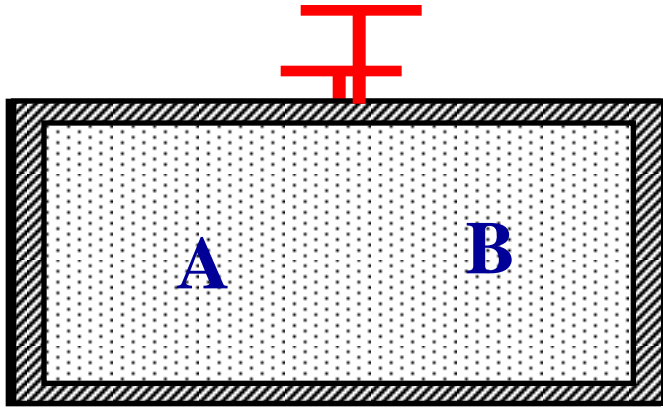


- b.* 热力学第2定律的开尔文表述，可以证明：“通过摩擦完成的功变热过程是不可逆的”。
- c.* 热力学第2定律的克劳修斯表述，实际上就是：“热传导的过程是不可逆的”。
- d.* 不平衡和耗散等因素的存在，是导致过程不可逆的原因。

只有当过程中每一步，系统都无限接近于平衡态，且无摩擦等耗散因素时，过程才是可逆的。

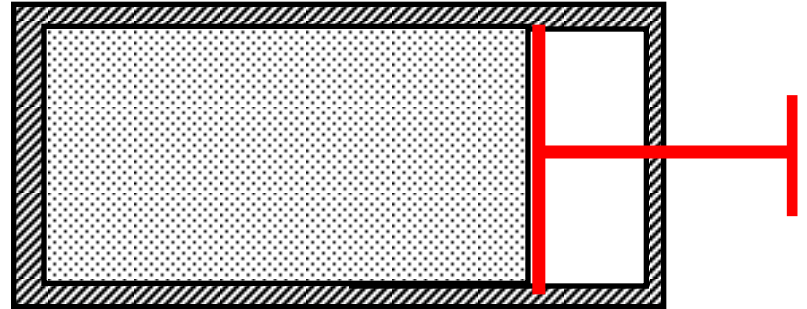
对于热力学过程，过程可逆与否与系统所经历的中间状态是否为平衡状态有关。

e. 不可逆过程，并不是不能在反方向进行的过程，而是当逆过程完成后，对外界的影响不能消除。



气体对真空的自由膨胀
——不可逆过程

对外界的影响不能消除！



可以通过活塞将气体等温压缩，回到A室内。

但必须对气体做功，功转化为气体向外界放出的热量。

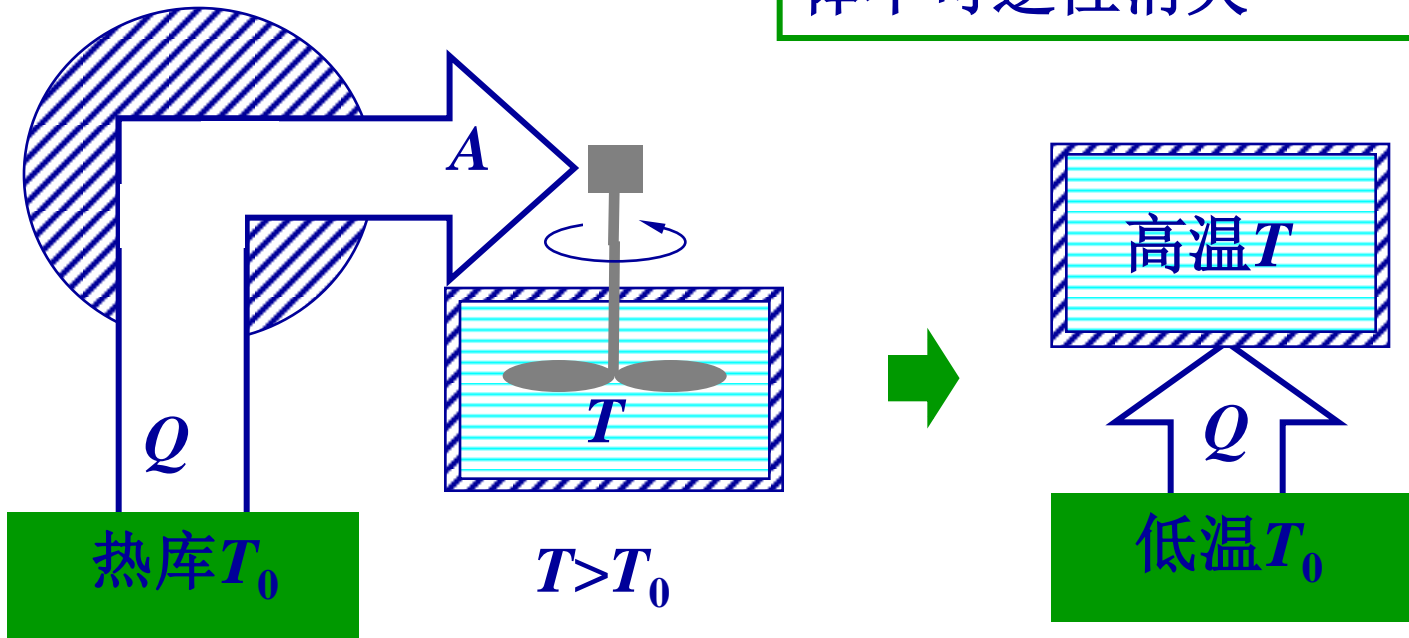
f. 各种不可逆性相互依存

自然的宏观过程的不可逆性相互依存。一种实际过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性。反之，如果一种实际过程的不可逆性消失了，则其它实际过程

功变热不可逆性消失

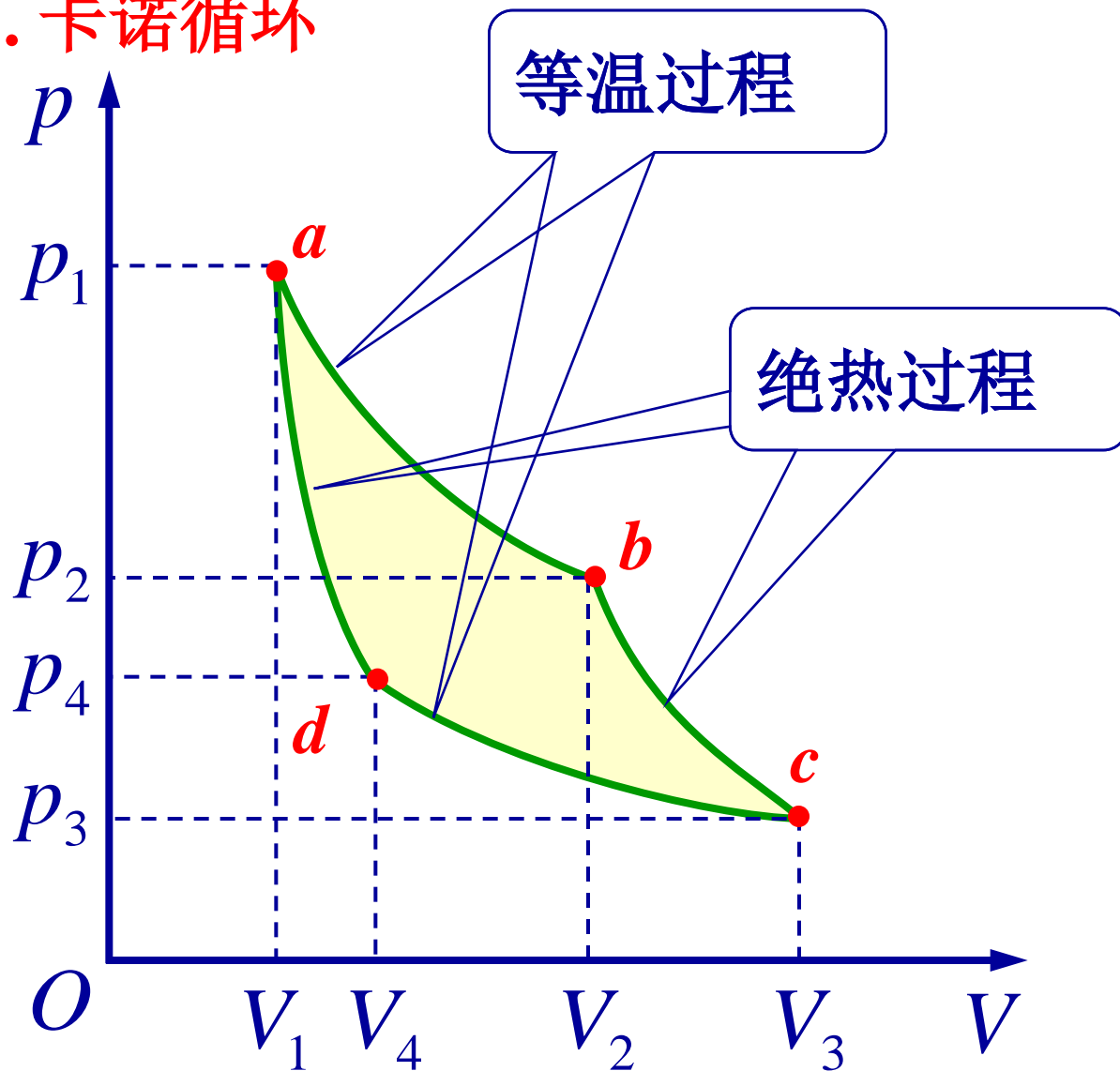


热由高温物体传向低温物体不可逆性消失



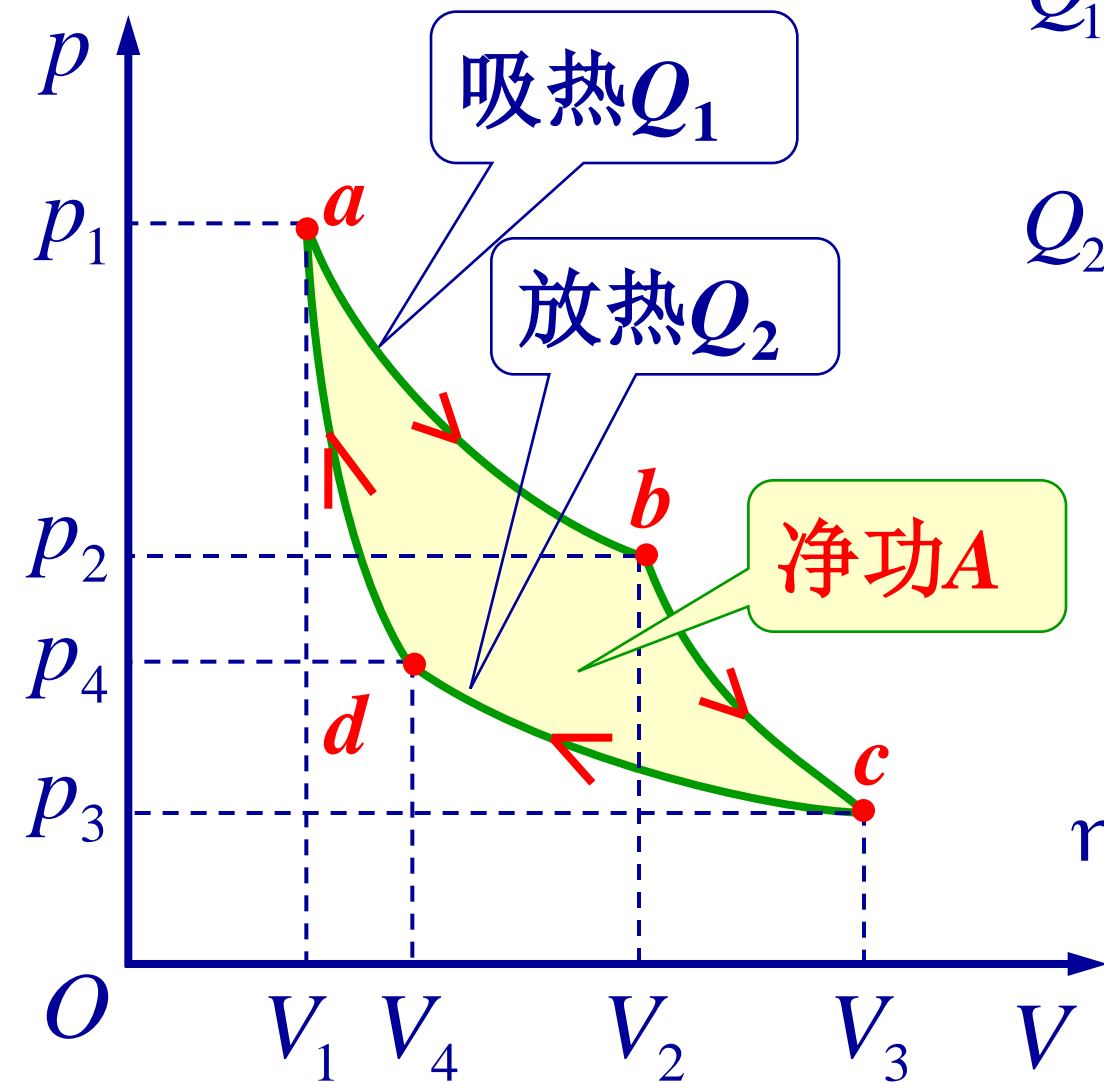
§ 8-11 卡诺循环 卡诺定理

1. 卡诺循环



卡诺循环：
由两个可逆
等温过程和
两个可逆绝
热过程组成
的循环。

正向卡诺循环及其效率



$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = \left| \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right|$$

$$= \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

应用绝热方程:

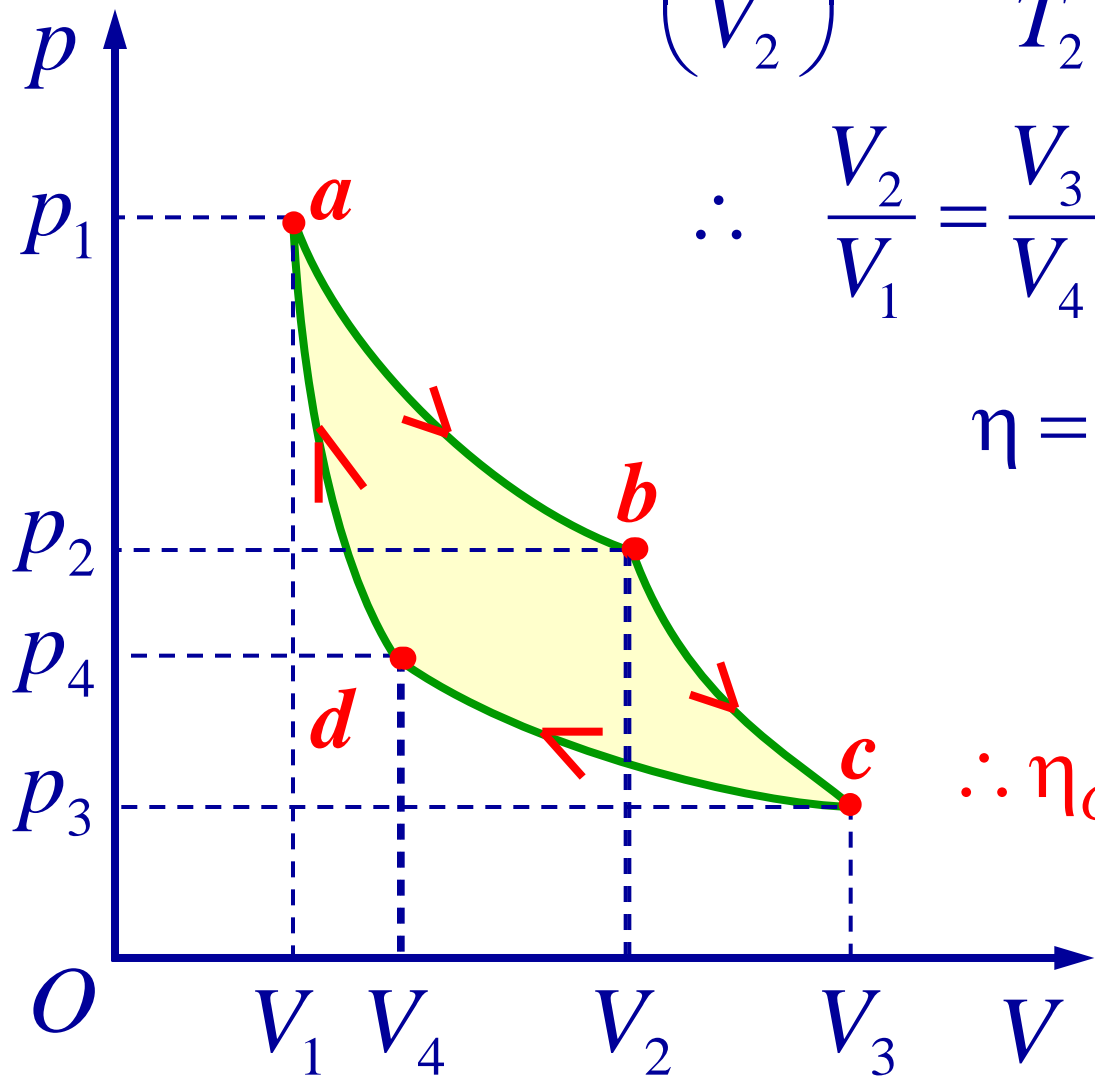
$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

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

$$\therefore \eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



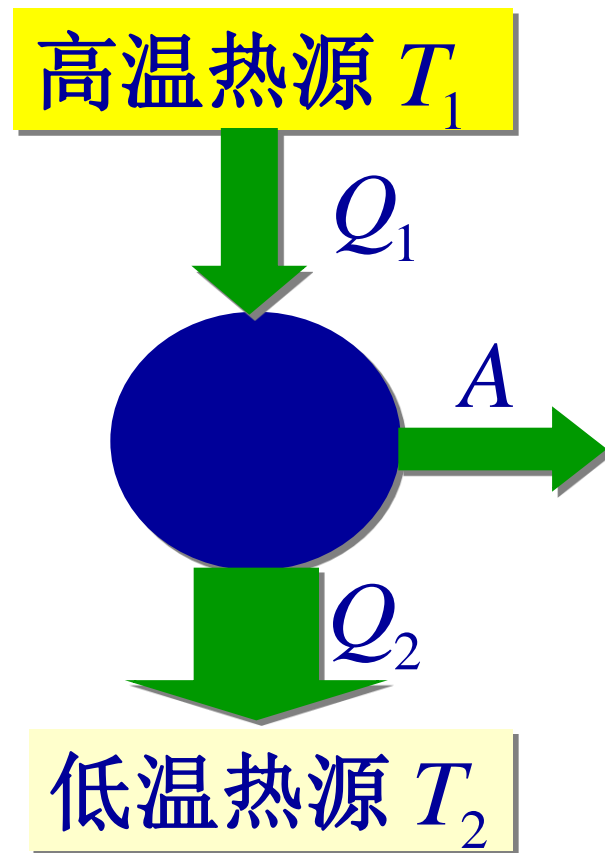
卡诺热机效率： $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

讨论：

a. 卡诺循环必须有高温和低温两个热源。

b. 卡诺循环的效率只与两个热源的温度有关。 T_2 愈低或 T_1 愈高，卡诺循环的效率愈大。工程上一般采用提高高温热源温度的方法。

c. 卡诺循环的效率总是小于1的。



逆向卡诺循环的致冷系数

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

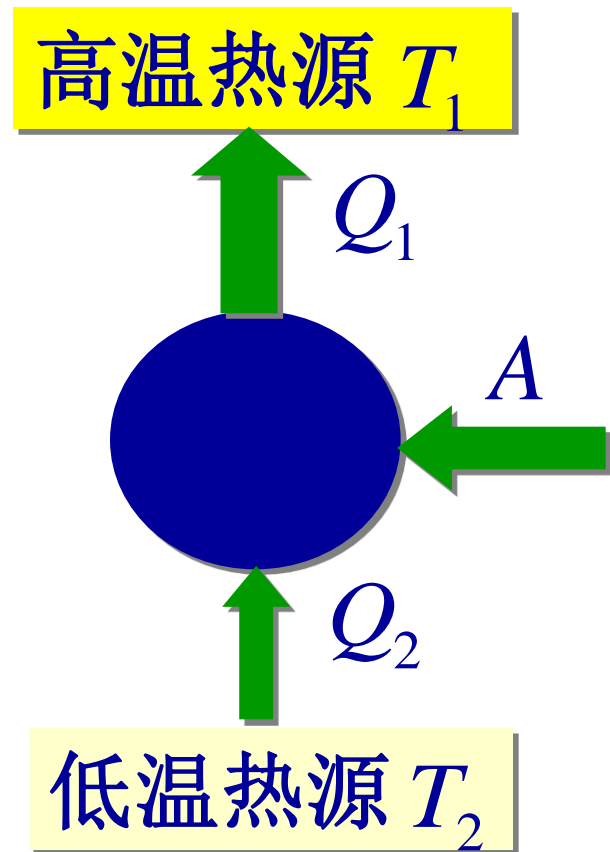
A 外界对工质所做的净功

Q_1 工作物质向外界放出的热量

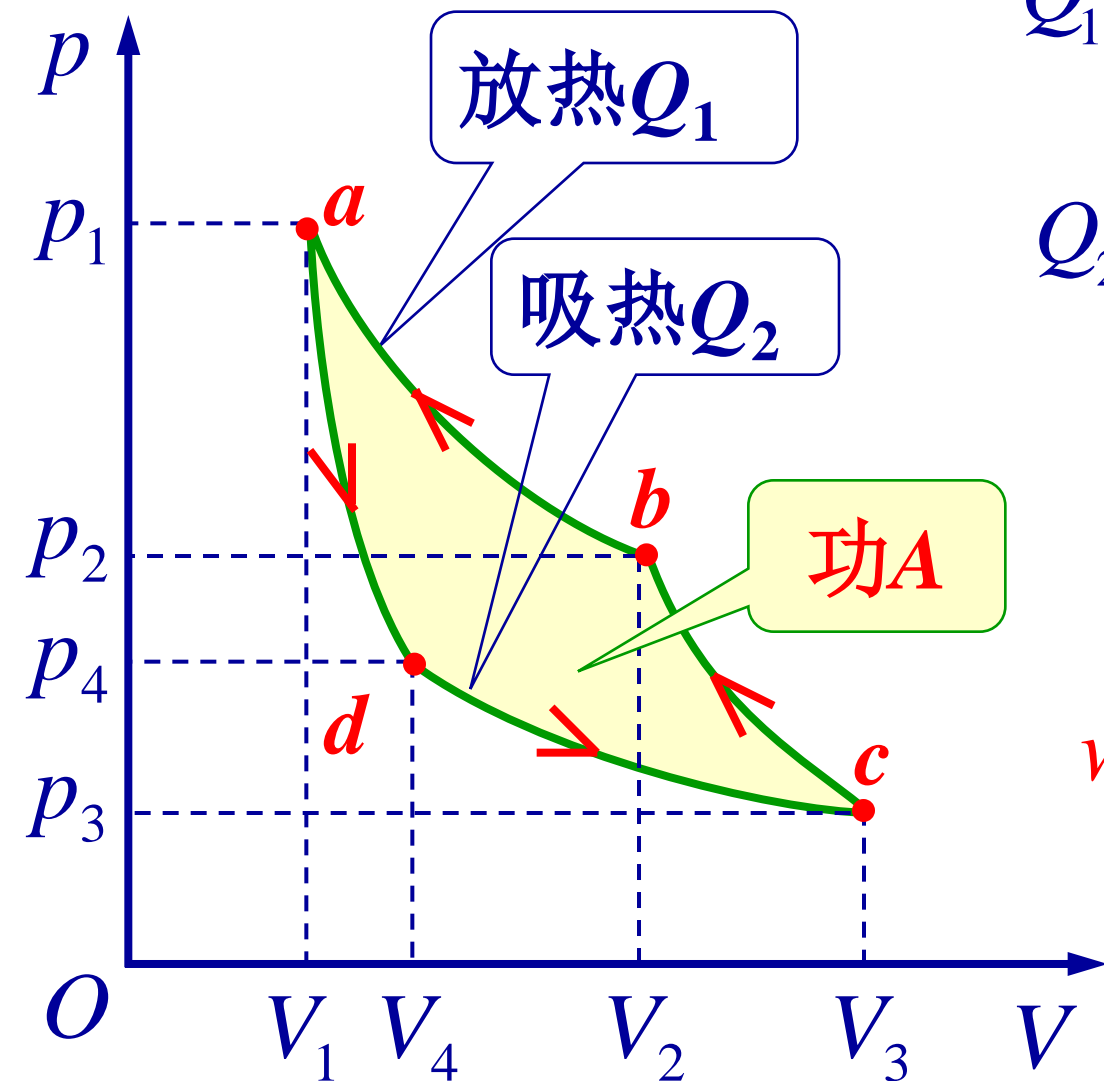
Q_2 工作物质从冷库吸取的热量

卡诺致冷系数：

$$w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



逆向卡诺循环的致冷系数

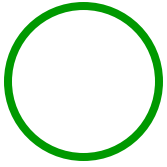


$$Q_1 = \frac{M}{M_{mol}} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$Q_2 = \left| \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right|$$

$$= \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$w_c = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

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



例题 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 的物体放出热量。设该制冷机所耗功率为 15kW ，问每分钟从冷藏室吸取热量为多少？

解： $T_1=293\text{K}$ ， $T_2=263\text{K}$ ， 则 $w = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{263}{30}$

每分钟做功为 $A=15 \times 10^3 \times 60\text{J} = 9 \times 10^5\text{J}$

所以每分钟做功从冷藏室中吸取的热量为

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

此时,每分钟向温度为 20°C 的物体放出的热量为

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

2. 卡诺定理

(1) 在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作的一切可逆热机，效率都相等，而与工作物质无关，其效率为：

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

(2) 在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

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

卡诺定理指出了提高热机效率的途径：

- a.* 使热机尽量接近可逆机；
- b.* 尽量提高两热源的温差。



卡
诺

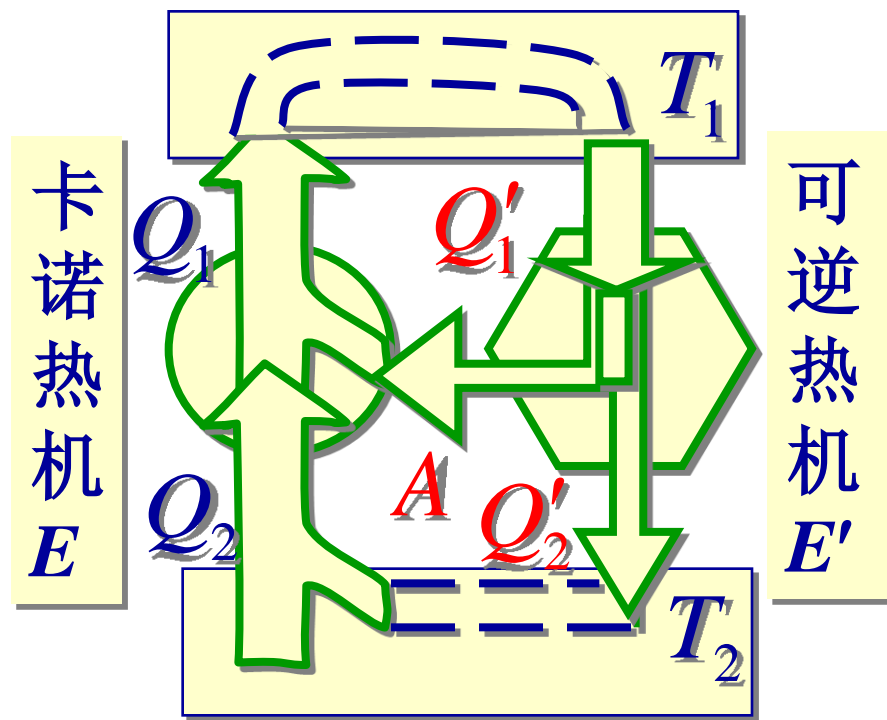
*3.卡诺定理的证明

(1) 在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作的一切可逆热机，效率都相等，而与工作物质无关，其效率为：

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

工作在相同的高低温热源 T_1 、 T_2 间的卡诺热机 E 与可逆热机 E' ，设法使之做相等的功 A 而连接起来。其效率分别为：

$$\eta = \frac{A}{Q_1}, \quad \eta' = \frac{A}{Q'_1}$$



用反证法，假设 $\eta' > \eta$

得到 $\frac{A}{Q_1'} > \frac{A}{Q_1}$

$$Q_1' < Q_1$$

$$\because Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2 \quad \therefore Q_2' < Q_2$$

两部热机一起工作，成为一部复合机，结果外界不对复合机做功，而复合机却将热量 $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1'$ 从低温热源送到高温热源，违反热力学第二定律。

所以 $\eta' > \eta$ 不可能，即 $\eta' \leq \eta$

反之可证 $\eta > \eta'$ 不可能，即 $\eta \leq \eta'$

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

(2)在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。

$$\eta'' \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

同上方法，用一不可逆热机 E'' 代替可逆热机 E' ，
可证明：

$$\eta \geq \eta''$$