



中国石油大学(北京)克拉玛依校区
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM - BEIJING AT KARAMAY

厚积薄发



开物成务

第18章 热力学第一定律



力学理论告诉我们，力学系统的演化遵循力学规律

对于热力学系统，其状态演化是否也有一定的规律呢？？？

热力学第一定律：能量守恒

热力学第二定律：自然过程的方向

热力学第三定律：温度的限度



提 纲

一、热力学系统的过程

二、热力学第一定律

三、热容

四、绝热过程

五、循环过程（卡诺循环）



§1 热力学系统的过程

热力学系统：大量微观粒子组成的宏观物质系统。

当系统的状态随时间变化时，我们就说系统在经历一个**热力学过程**(简称**过程**)。

例如，在推进活塞压缩汽缸内的气体时，气体的体积，密度，温度或压强都将变化，在过程中的任意时刻，气体各部分的密度，压强，温度都不完全相同。

过程进行中的任一时刻系统的状态一直处于**非平衡态**。





一、准静态过程

系统经历一个过程，状态发生变化，系统一定**经历非平衡态**



为利用平衡态性质描述系统，引入**准静态过程**或**平衡过程**：

系统的每一状态都无限接近于平衡态的过程。

即准静态过程是由一系列平衡态组成的过程。

准静态过程是一个理想化的过程，是实际过程的近似。



平衡即不变
过程即变化 } 矛盾 \Rightarrow 统一于 “无限缓慢”

只有过程进行得无限缓慢，每个中间态才可看作是平衡态

如何判断 “无限缓慢” ？

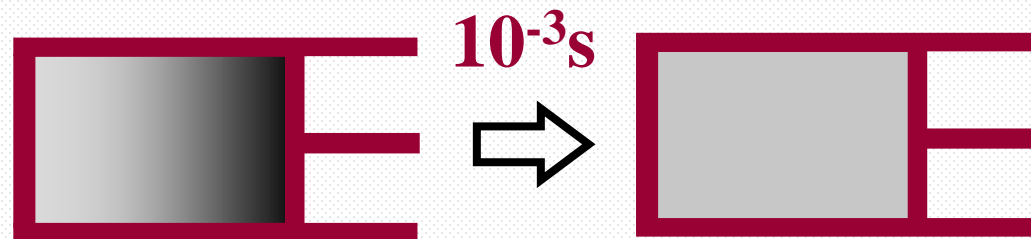
引入弛豫时间 τ ：系统由非平衡态趋于平衡态所需时间

平衡破坏 $\xrightarrow{\tau}$ 恢复平衡

$\Delta t_{\text{过程}} > \tau$ ： 过程就可视为准静态过程

所以无限缓慢只是个相对的概念。

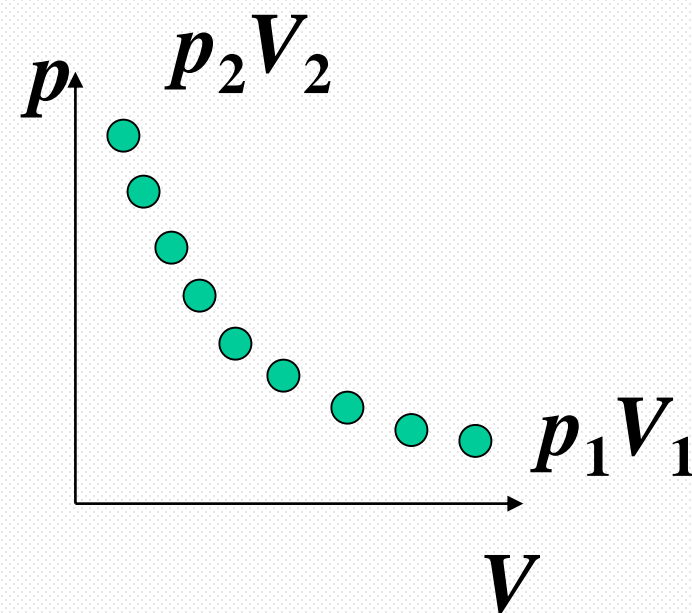
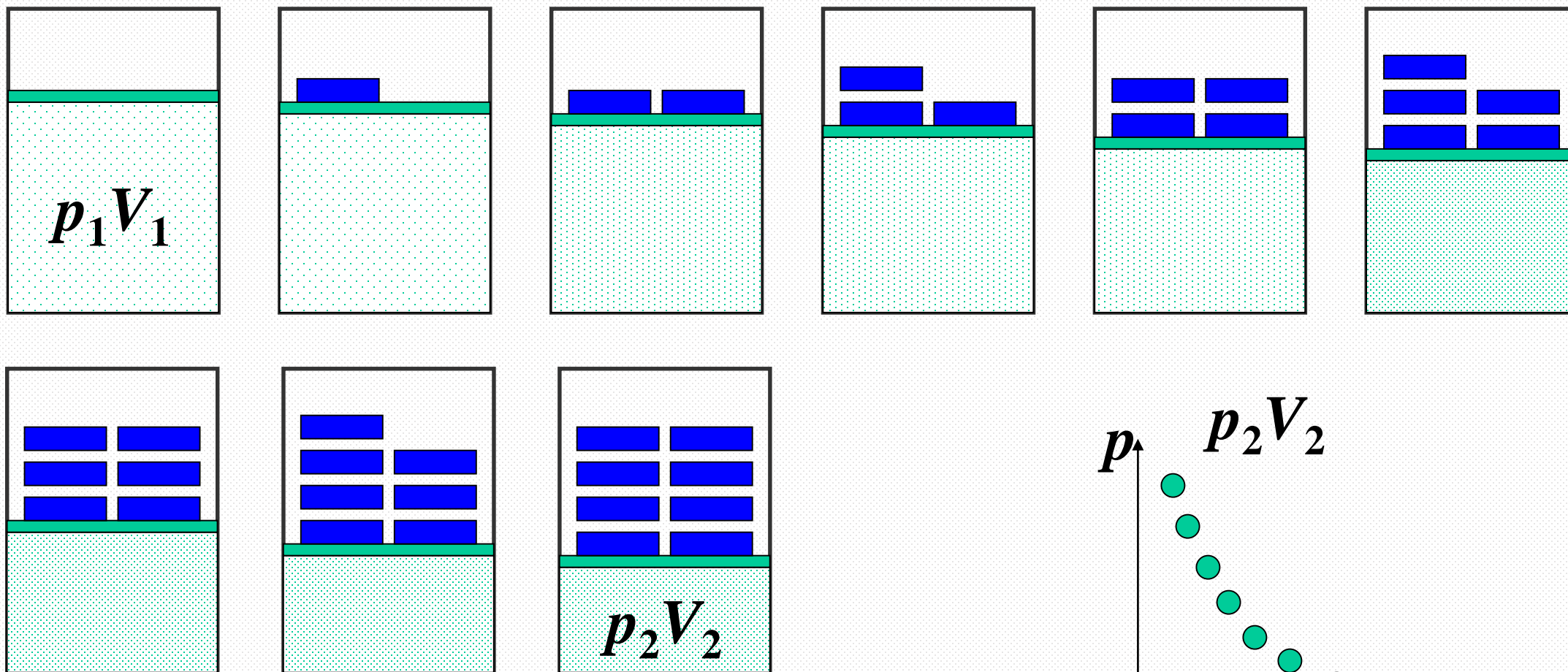
例. 气缸气体的弛豫时间 $\sim 10^{-3}s$



因内燃机气缸一次压缩时间： $10^{-2} - 10^{-1}$ 秒

则内燃机气缸压缩近似为准静态过程





从非静态过程向准静态过程逼近



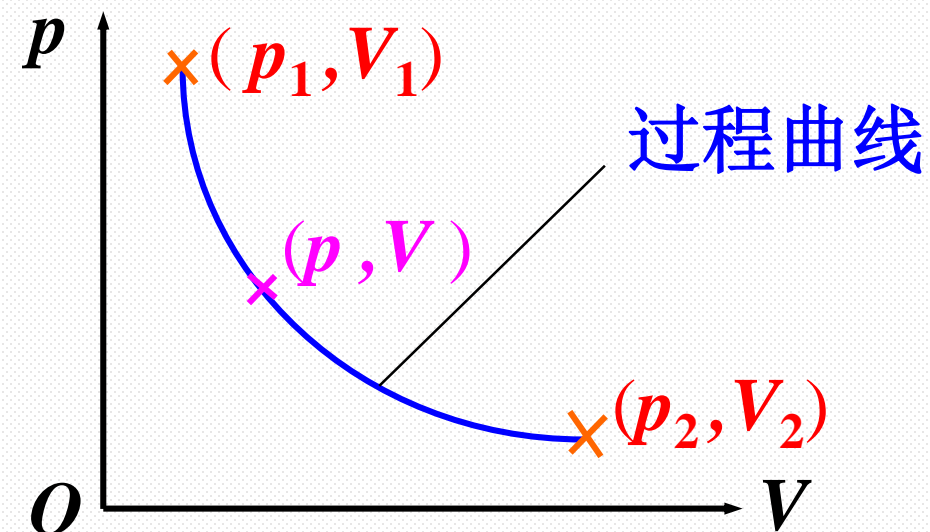
二、过程曲线

作为准静态过程中间状态的平衡态，具有确定的状态参量值

准静态过程可以用宏观参量图给予表示

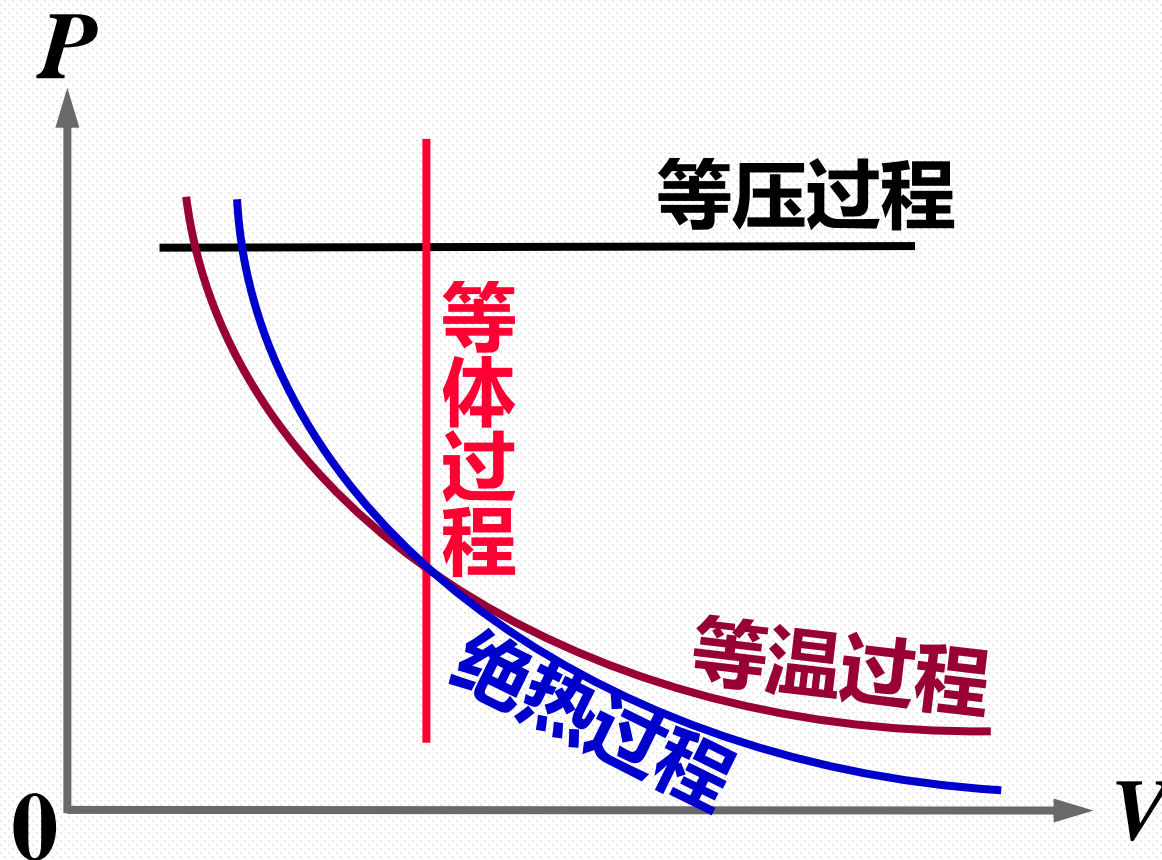
对于简单系统可用 P — V 图
上一个点来表示这个平衡态。

系统的准静态变化过程可用 P — V 图上
的一条曲线表示，称之为过程曲线



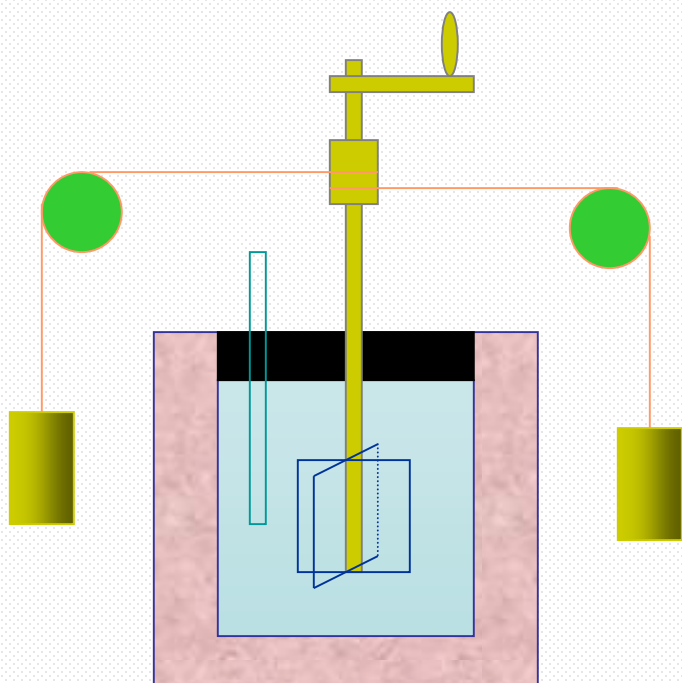


准静态过程可用状态曲线表示

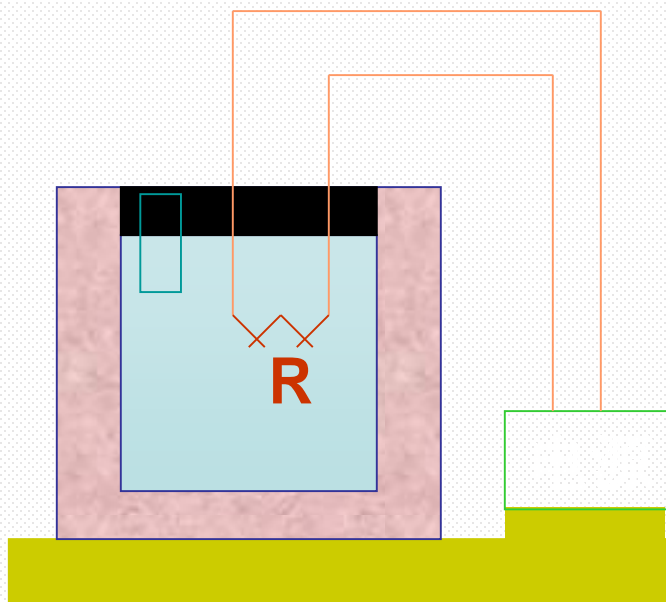




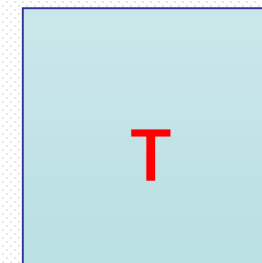
§2 热力学第一定律



功



热量



内能



能量守恒定律

19世纪前期，人们发现物质运动的**各种形式之间**可以相互转换。

之后经过**迈耶的观察分析**、**焦耳的系统实验**、**赫姆霍兹的分析总结**，
到19世纪中期，人们认识到**物质运动各种形式之间存在能量守恒定律**。

20世纪前期发现的**康普顿效应**确认能量守恒定律在**微观世界**仍然正确

能量守恒定律的表述：能量具有**多种不同的形式**，它能从一种形式**转化**为另一种形式，从一个物体**传递**给另一个物体，在转化和传递的过程中能量的**总量不变**。

一、功

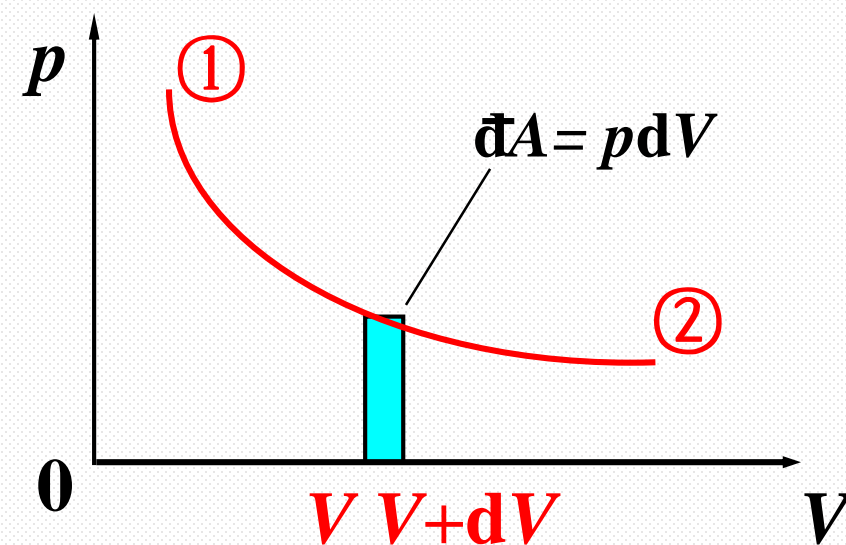
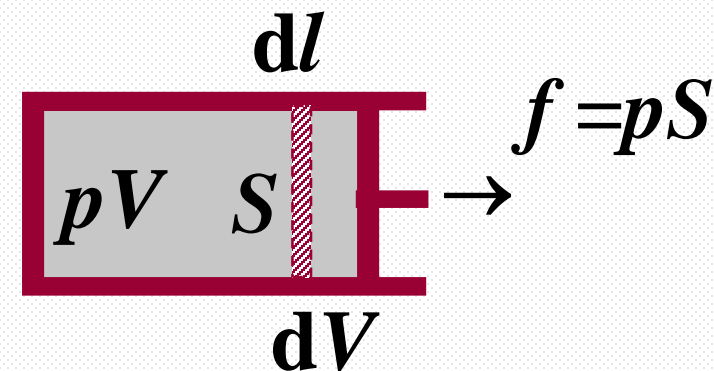
通过作功可以改变系统的状态

气体无摩擦准静态膨胀(或压缩)的功

体积功 $\delta A = pS dl = p dV$

δA 表示它只是微小量，
而不是某个函数的全微分。

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p dV \quad \text{— 过程量}$$





说明

(1) 体积膨胀过程, $dV > 0$, $dA > 0$, 气体对外作正功。

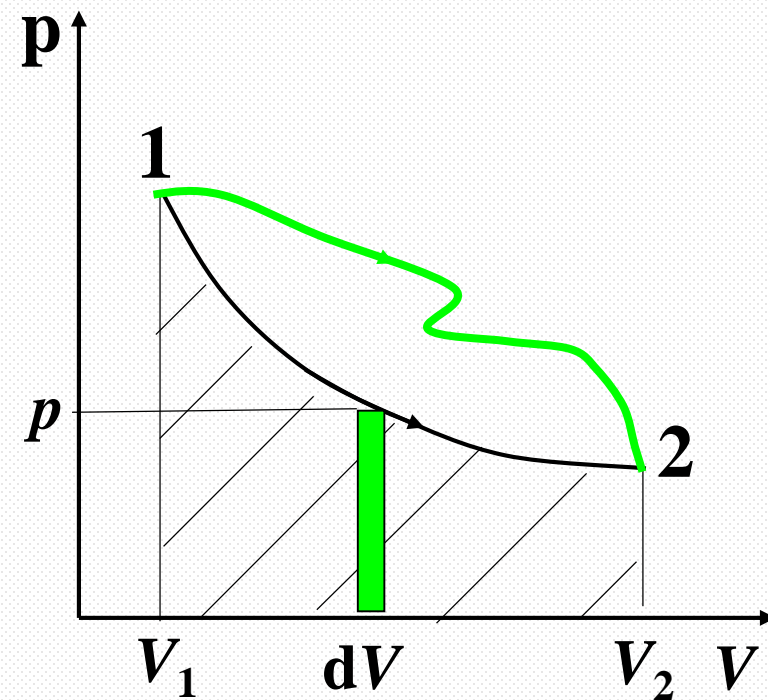
体积压缩过程, $dV < 0$, $dA < 0$, 气体对外作负功,
实际上是外界在对气体作功。

(2) 在 p - V 图上, 功是曲线下的面积。

$$\text{曲线下的面积} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = A$$

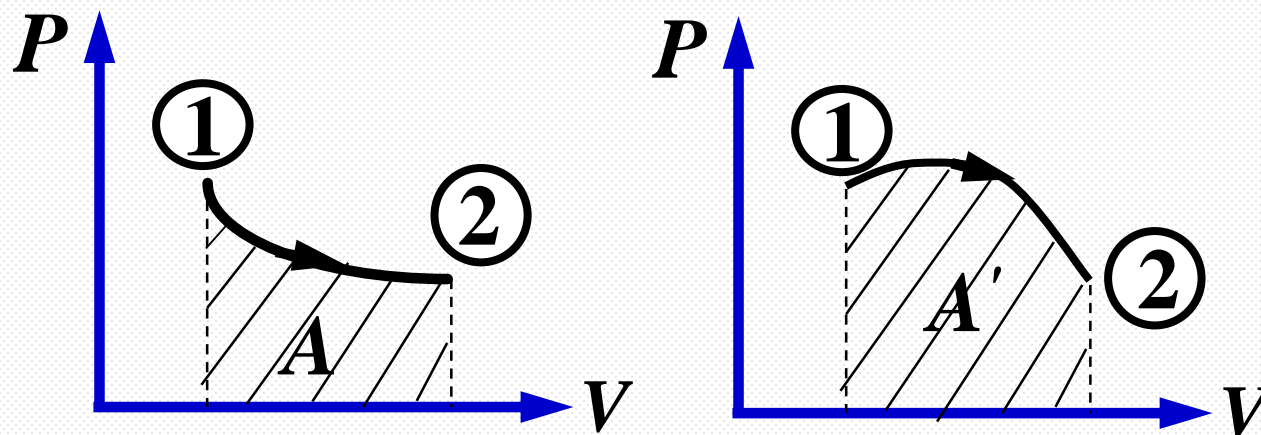
功不仅与系统的始、末状态有关,

而且与所经历的过程有关。功是一个过程量。





$$A = \int_1^2 dA = \int_1^2 p dV \quad \text{— 过程量}$$



$$A' > A$$

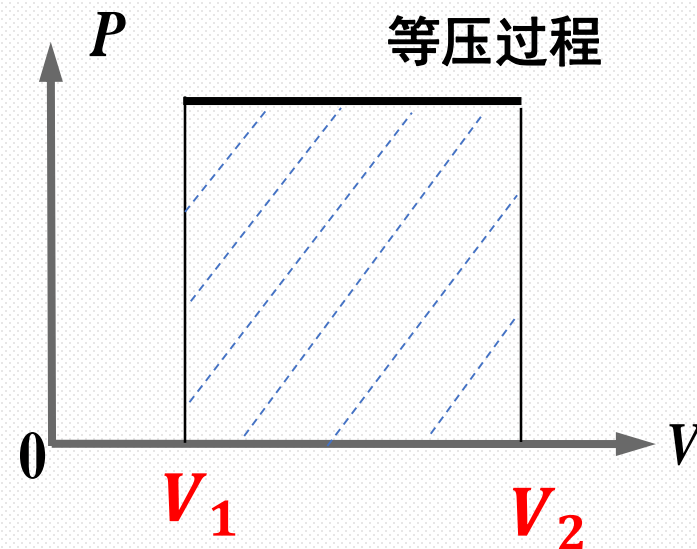
$$A \neq A'$$



不同过程的功

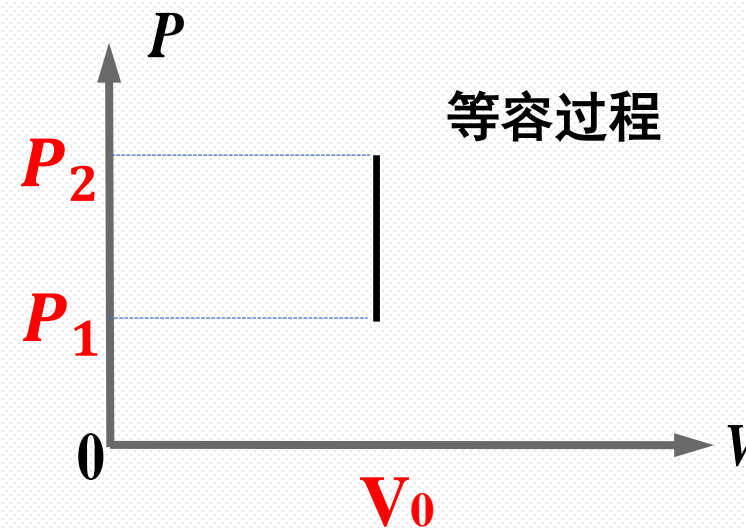
(1) 等压过程

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



(2) 等容过程

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$





(3) 等温过程

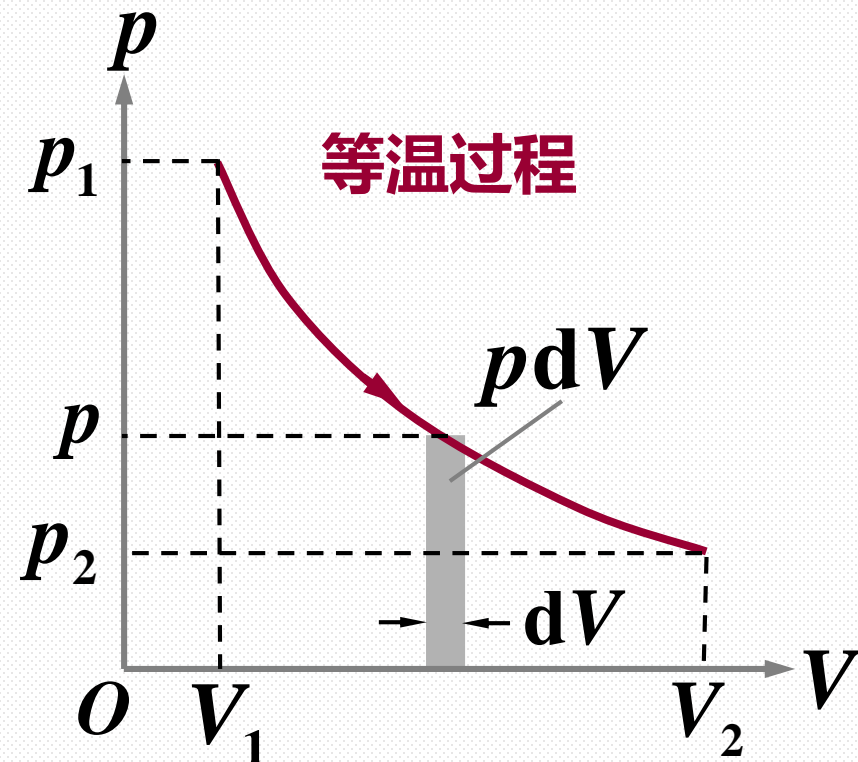
ν mol 温度： T 体积： $V_1 \rightarrow V_2$

理想气体状态方程 $pV = \nu RT$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

等温膨胀 $V_2 > V_1$, 做正功；

等温压缩 $V_2 < V_1$, 做负功。





此外还有摩擦功、电流功、电磁场的功等。

通过做功改变系统热力学状态的微观实质：

分子规则运动的能量 $\xrightarrow{\text{碰撞}}$ 分子无规则运动的能量



二、热量

除功外，传热也可改变系统的状态

传热条件：系统和外界温度不同，且不隔热。

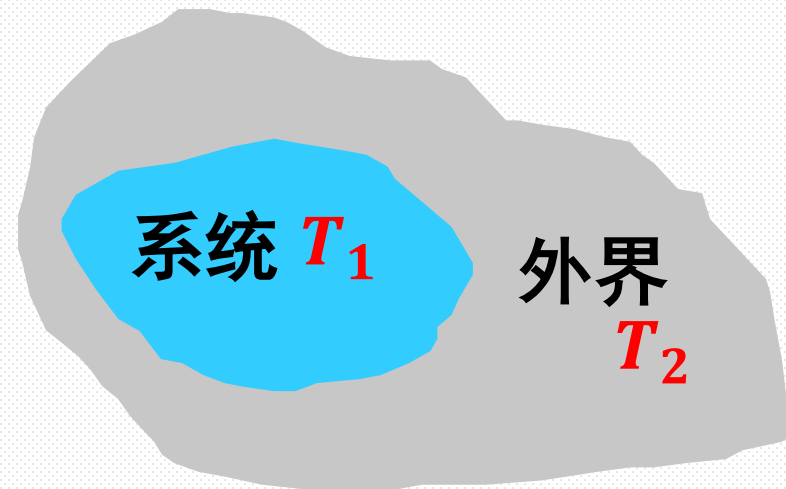
系统和外界温度不同，热平衡条件破坏

发生热学相互作用，就会传热，或称能量交换；

在热学相互作用下伴随系统状态的改变而传递的能量称为：热量

热量是在传热过程中能量转换的量度，热量本质是能量

微观本质：分子无规则运动能量从高温物体向低温物体传递。

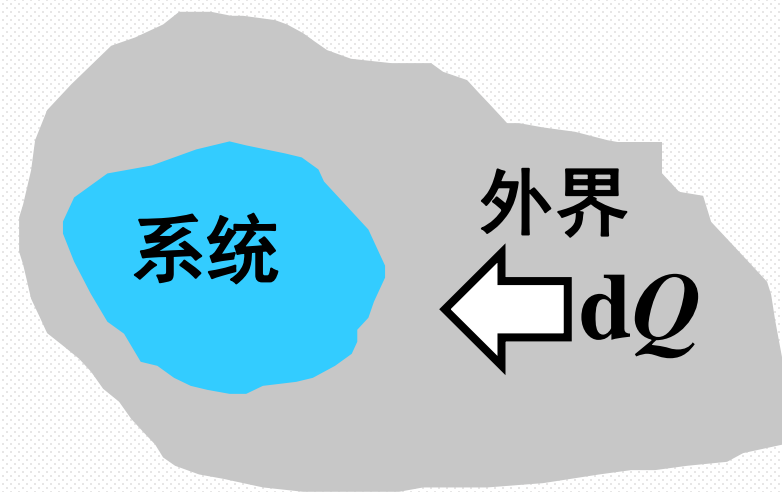




热量是过程量

微小热量： dQ

> 0 表示系统从外界吸热；
 < 0 表示系统向外界放热。



总热量： $Q = \int_1^2 dQ$ 积分与过程有关。

单位：焦耳(J)

热量的本质 热质说：认为热是看不见、没有质量的物质

热的能量说：1798年，伦福德用钻头加工炮筒实验揭示热质不守恒
1840-1879年，焦耳在试验中建立了热功当量。



一定热量的产生，总是伴随着等热量的其他某种形式的能量（如机械能、电能）的消失。

并不存在什么单独守恒的热质，热与机械能、电能等合在一起是守恒的。

热量不是传递着的热质，而是传递着的能量。

做功和热传递是使系统状态发生变化的两种不同的方式。

做功与系统在广义力作用下产生广义位移相联系，

而传热是基于各部分温度不一致而发生的能量的传递。



三、内能

组成热力学系统的微观粒子具有**动能**和**相互作用势能**，这两种能量的总和称为热力学系统的内能。

不考虑分子内部原子结合能，核能…

过程中保持不变的能量不必计入内能

内能是状态函数，由平衡态状态参量单值确定，与系统的始、末状态有关，并且是**广延量**。

理想气体内能只与温度有关

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

理想气体内能 焦耳实验

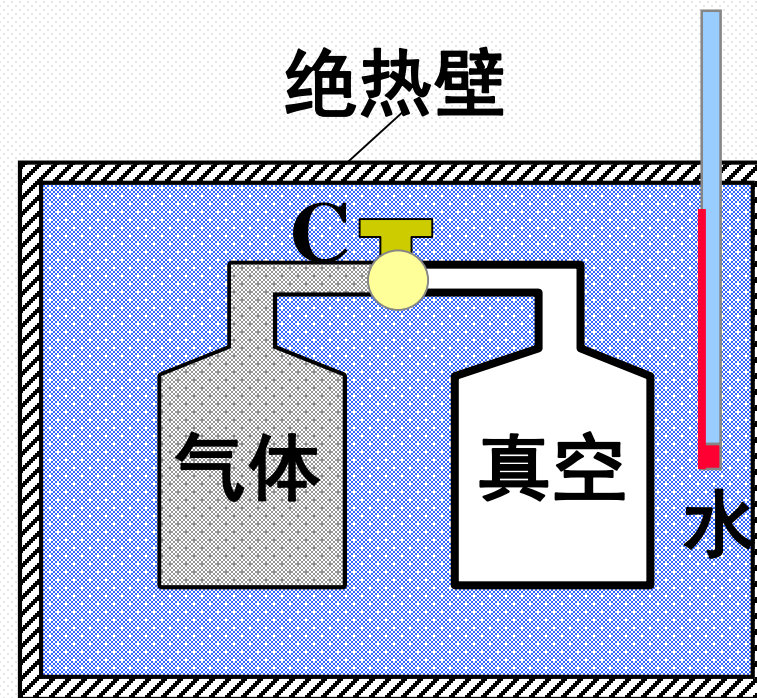
焦耳实验(1845)

打开活门C，让气体向真空中自由膨胀。测量膨胀前后水温的变化。

实验结果：**水温不变**

验证了理想气体的内能与体积无关,只与温度有关。

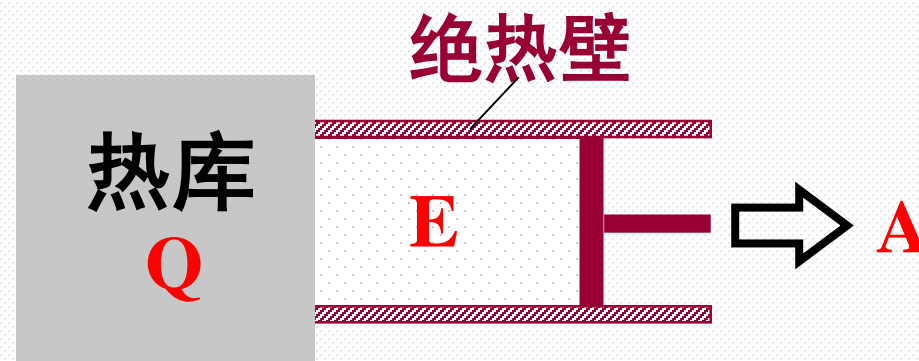
但水的热容比气体的大得多，焦耳实验中气体温度变化不易测出。



四、热力学第一定律

功、热量及内能间的关系

热力学系统与外界之间的相互作用可分为：**力学**相互作用、**热学**相互作用



功、热量都会使系统状态发生变化，**内能**是态函数，也会随之改变

做功、热传递是两种形式的**能量传递**

根据能量守恒定律

做功、热传和内能改变这三种形式的**能量总和应保持不变**



热力学第一定律

对于任何宏观系统的任何过程，系统从外界吸收的热量等于系统内能的增量和系统对外做的功之和

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

规定： 系统对外界做功 $A > 0$ ，外界对系统做功 $A < 0$ ；

系统从外界吸热 $Q > 0$ ，放热 $Q < 0$ 。

系统温度升高 $E_2 - E_1 > 0$ ，温度降低 $E_2 - E_1 < 0$

它适用于任何热力学系统的任何过程（非准静态过程亦成立）



对初、末态为平衡态的无限小过程

$$dQ = dE + dA$$

微分形式

其中 dE 为全微分（ E 为状态函数）， dQ 与 dA 仅表示元过程中的无限小的量，不是全微分（功，热均为过程量）。

物理意义：

热力学第一定律是涉及热运动和机械运动的能量转换及守恒定律。



○再说“内能”

某一过程，系统与外界**绝热**（无热量交换）对外界做功 $A_{\text{绝}}$ ，

由绝热功的特征可定义：

$$E_2 - E_1 = -A_{\text{绝}} \quad (\text{绝热过程})$$

E_1 ， E_2 是系统始，末态的内能

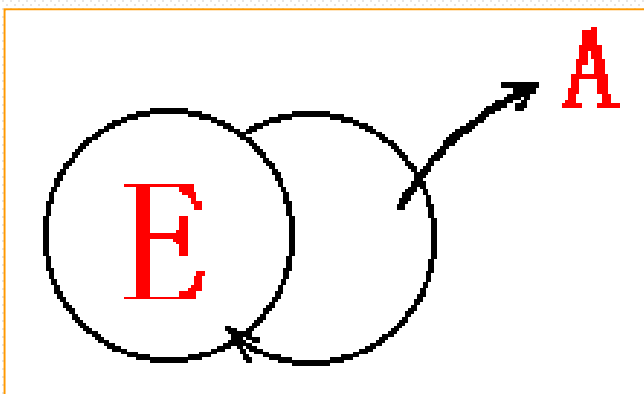
即以**绝热方式**做功，外界所做的“绝热功”等于**系统内能的增量**



能量守恒定律另一表述：**第一类永动机**是不可能的

第一类永动机：

系统不断地经历一系列状态变化而仍**回到**初始状态（ $E_2 - E_1 = 0$ ），
同时在这过程中，无需外界任何能量的供给，却能**不断**地对外做功。



即： $\Delta U = 0$

$$Q = 0$$

$$A > 0$$

违反热力学第一定律



§3 热容

热力学第一定律的物性应用

一、热容和摩尔热容

热量是在热力学过程中传递的一种能量，

怎么衡量一个系统**容纳热量**的能力？

定义系统温度升高1度所吸收的热量为系统的**热容量**

即

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

定体热容量

(体积不变)

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

定压热容量

(压强不变)

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$



1mol物质温度升高1度所吸收的热量叫摩尔热容量

即：

$$C_m = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

ν ——摩尔数

热量是过程量，同一系统的热容量随过程不同而不同。

定体摩尔热容量

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

定压摩尔热容量

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$



二、理想气体热容

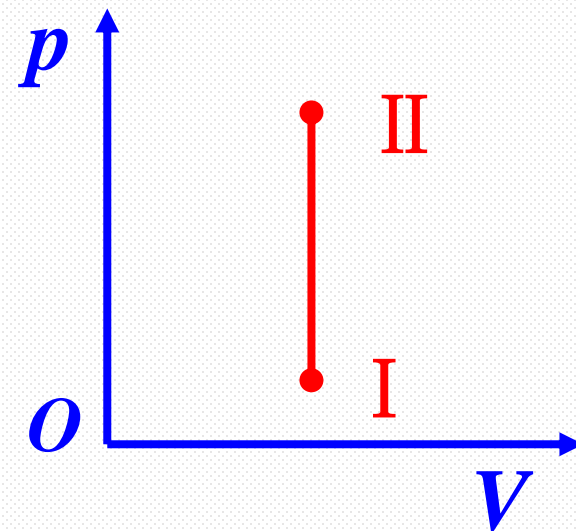
①等容过程

特点： $V = \text{const}, dV = 0, \quad dA = 0$

由热力学第一定律，有： $(dQ)_V = dE + pdV$

(理想气体内能) $E = \frac{i}{2} \nu RT$ $(dQ)_V = dE = \frac{i}{2} \nu R dT$

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





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

理想气体的等容摩尔热容

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

吸收的热量**全部**用来使系统内能增加，或内能的减少**全部**通过热量的方式放出，于是理想气体的**内能改变**可直接由**等容热容**求出。

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

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

(任意过程)



②等压过程

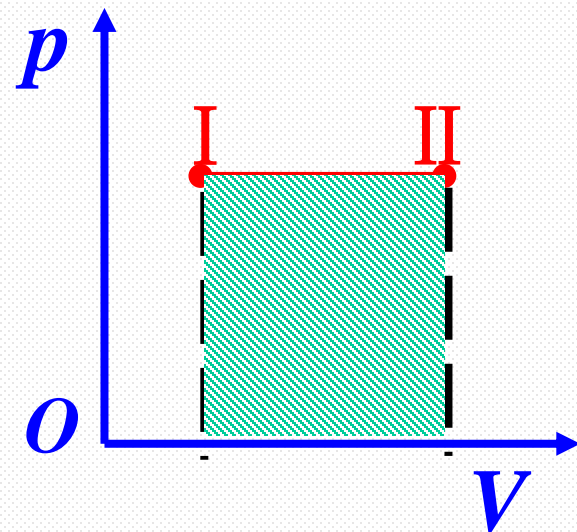
特点： $p = \text{const}$

由热力学第一定律，有：

$$(dQ)_p = dE + pdV \quad dE = \nu C_{V,m} dT$$

$$(dQ)_p = \nu C_{V,m} dT + pdV$$

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





等压过程 $(dQ)_p = \nu C_{V,m} dT + p dV$

理想气体的等压摩尔热容

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}_p = C_{V,m} + \frac{p}{\nu} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = C_{V,m} + R = \frac{i}{2} R + R$$

理想气体状态方程 $PV = \nu RT$ **等压过程** $PdV = \nu R dT$

等压膨胀系统吸收热量使内能增加，同时对外做功。



等容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{i}{2} R$

等压摩尔热容 $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R$

迈耶公式

说明理想气体定压摩尔热容较定容摩尔热容大出一个普适气体常量 R 。

也就是说， $1mol$ 理想气体温度升高 1 K 时，

在等压过程中要比等容过程中多吸收 $8.31J$ 的热量。



比热比（泊松比） $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} > 1$

对单原子分子： $i = 3, \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = 1.67$

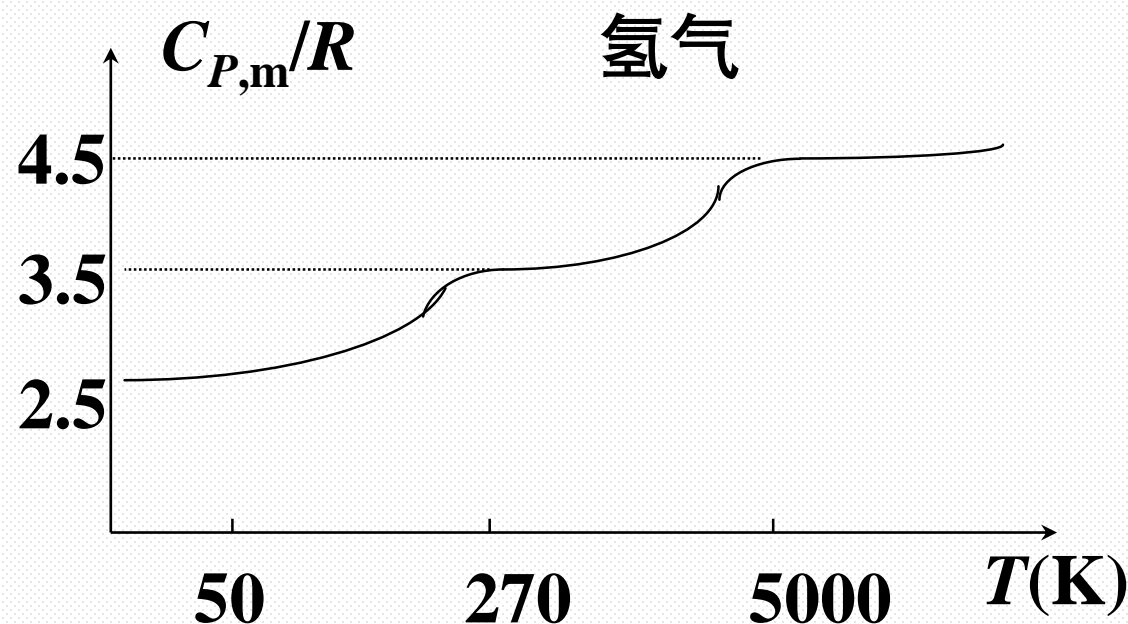
对刚性双原子分子： $i = 5, \quad C_{V,m} = \frac{5}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = 1.40$

对刚性多原子分子： $i = 6, \quad C_{V,m} = 3R, \quad C_{p,m} = 4R, \quad \gamma = 1.33$



用 γ 值和实验比较，常温下符合很好，多原子分子气体则较差， $p53$ ；

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



低温时，只有平动， $i=3$ ；
常温时，转动被激发， $i=3+2=5$ ；
高温时，振动也被激发， $i=3+2+2=7$ 。

经典理论有缺陷，需量子理论



热力学第一定律 $Q = E_2 - E_1 + A$

$$A = \int_1^2 dA = \int_1^2 p dV$$

等压过程

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

等容过程

$$A = 0$$

等温过程

$$A = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$E_2 - E_1 = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$Q = \int_1^2 dQ$$

等容过程

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

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

等压过程

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

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

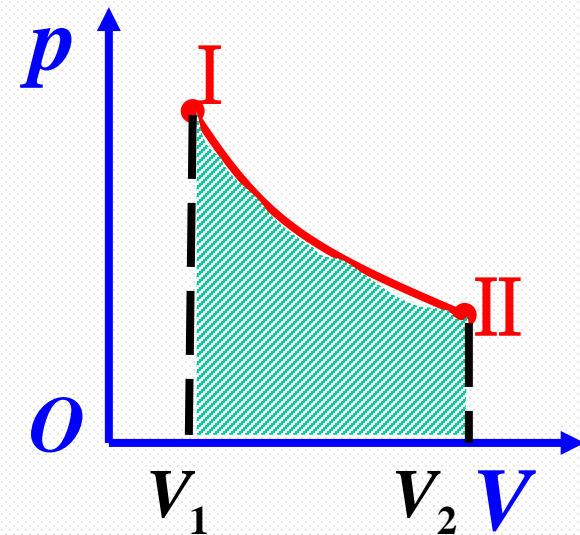


三、理想气体等温过程

特点： $T = \text{const}, dT = 0, \quad dE = 0$

由热力学第一定律，有： $(dQ)_p = dE + pdV$
 $= pdV$

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV$$
$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



理想气体状态方程

$$PV = \nu RT$$

吸收的热量全部用来对外做功

理想气体的内能不变



例1： 1mol的温度为 27°C ，压强为 1atm 的 N_2 ，先经**等压过程**到原体积的两倍，
再**等容**升压为 2atm ，最后**等温**膨胀到 1atm 。

求： 氮气在整个过程中的 Q 、 ΔE 、 A 。

解： 由题意，做出P-V图：

状态参量：

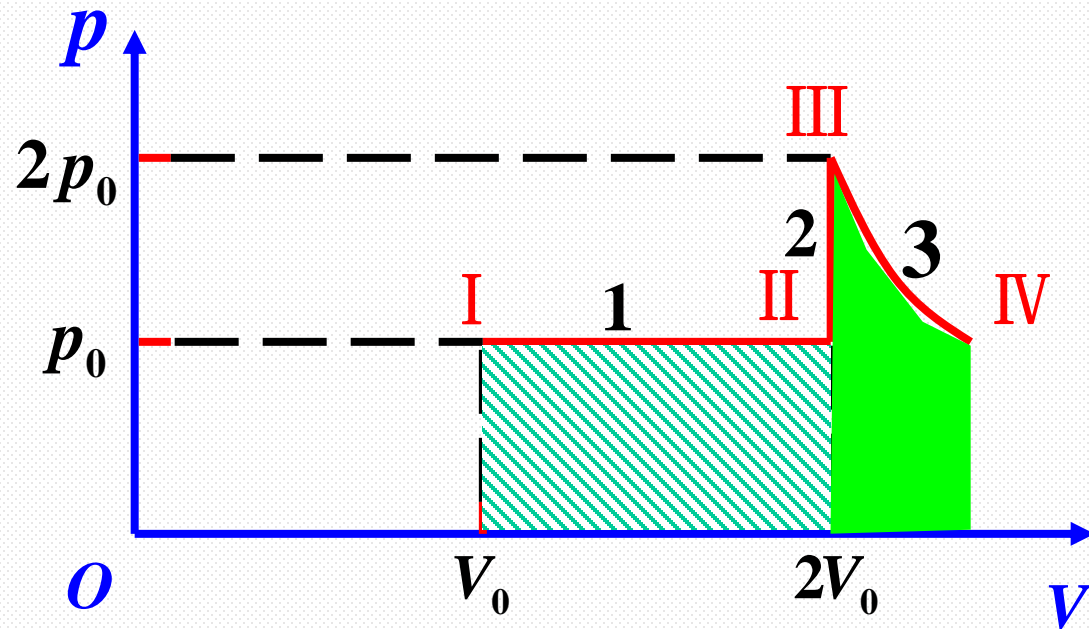
$$PV = \nu RT$$

I P_0 、 V_0 、 T_0

II P_0 、 $2V_0$ 、 $2T_0$

III $2P_0$ 、 $2V_0$ 、 $4T_0$

IV P_0 、 $4V_0$ 、 $4T_0$



$$P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ pa} \quad T_0 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$V_0 = \frac{\nu RT_0}{P_0} = 0.02461 \text{ m}^3$$



$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 + A_3 = A_1 + A_3 = p_0(2V_0 - V_0) + \nu RT \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= p_0 V_0 + 4\nu RT_0 \ln 2 = RT_0 + 4\nu RT_0 \ln 2 = 9.41 \times 10^3 J \end{aligned}$$

$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R (T_{\text{IV}} - T_{\text{I}}) = \frac{i}{2} \nu R (4T_0 - T_0) = \frac{5}{2} \nu R 3T_0 = \frac{15}{2} \nu RT_0 = 1.87 \times 10^4 J$$

$$Q = \Delta E + A = 9.41 \times 10^3 + 1.87 \times 10^4 = 2.81 \times 10^4 J$$

- 步骤：
1. 画P-V图
 2. 确定转折点状态参量
 3. 应用等值过程方程及热力学第一定律具体求解



例2 1m^3 的氮 N_2 , $m=1.25\text{kg}$, 标准大气压下 , 缓慢加热 , 上升 1K

求：膨胀时作的功 A , Q , ΔE

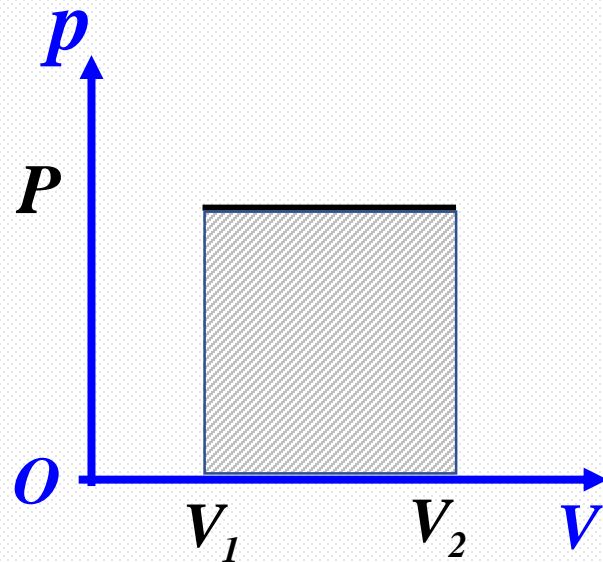
解：等压过程

$$\begin{aligned}(A)_P &= P(V_2 - V_1) = P\Delta V = \nu R\Delta T \\ &= \frac{1.25}{0.028} \times 8.31 \times 1 = 371\text{J}\end{aligned}$$

$$(Q)_P = \nu C_{P,m} \Delta T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i+2}{2} R\Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times \frac{5+2}{2} \times 8.31 \times 1 = 1298\text{J}$$

$$\Delta E = (Q)_P - (A)_P = 1298 - 371 = 927\text{J}$$

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





例3 1kg氧气O₂温度20℃，由等温过程压缩1atm→10atm

求：外界所作的功和放出的热量。

解：

$$(A)_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$A = -\nu RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{0.032} \times 8.31 \times (273 + 20) \times \ln 10 = 1.75 \times 10^5 \text{ J}$$

等温过程中内能不变，放出的热量仍为 $1.75 \times 10^5 \text{ J}$



练习

1mol理想气体从 $p - V$ 图上初态 a 分别经历如图所示的(1) 或(2)过程

到达末态 b . 已知 $T_a < T_b$, 则这两过程中气体吸收的热量 Q_1 和 Q_2 的关系是

(A) $Q_1 > Q_2 > 0$. (B) $Q_2 > Q_1 > 0$.

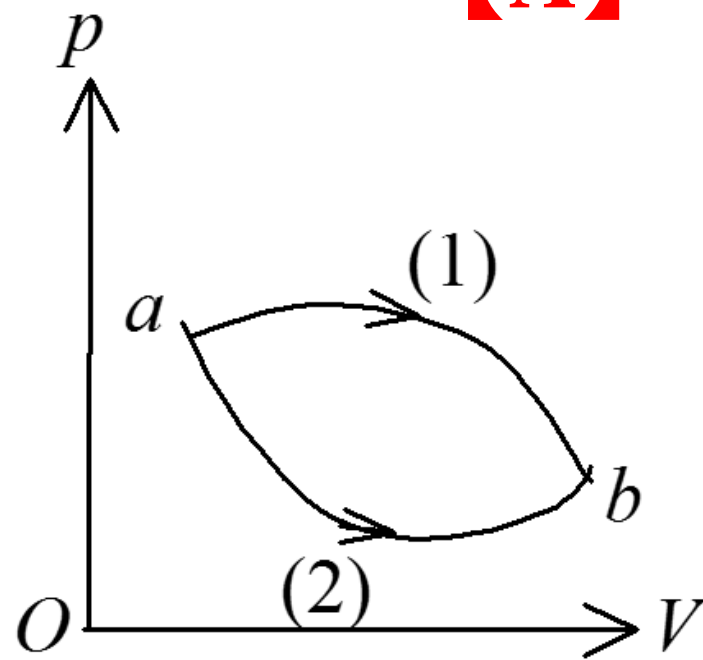
(C) $Q_2 < Q_1 < 0$. (D) $Q_1 < Q_2 < 0$.

(E) $Q_1 = Q_2 > 0$.

$$Q = \Delta E + A$$

$$\Delta E_{(1)} = \Delta E_{(2)} > 0 \quad A_{(1)} > A_{(2)} > 0$$

【A】





练习、

下面给出理想气体的几种状态变化的关系，指出它们各表示什么过程。

(1) $p dV = (M / M_{\text{mol}}) R dT$ 表示 等压 过程。

(2) $V dp = (M / M_{\text{mol}}) R dT$ 表示 等体 过程。

(3) $p dV + V dp = 0$ 表示 等温 过程。

$$PV = \nu RT \Rightarrow PdV + Vdp = \nu R dT$$



练习、质量为2.5 g的氢气和氦气的混合气体，盛于某密闭的气缸里(氢气和氦气均视为刚性分子的理想气体)，若保持气缸的体积不变，测得此混合气体的温度每升高1 K，需要吸收的热量数值等于 R 数值的2.25倍(R 为普适气体常量)。由此可知，该混合气体中有氢气 1.5 g，氦气 1.0 g；若保持气缸内的压强不变，要使该混合气体的温度升高1 K，则该气体将吸收的热量为 $3.25R=27$ (J)。

(氢气的 $M_{mol} = 2 \times 10^{-3}$ kg，氦气的 $M_{mol} = 4 \times 10^{-3}$ kg)

$$2.5 = 2x + 4y$$

$$2.25R = x \frac{5}{2}R + y \frac{3}{2}R$$

\Rightarrow

$$x = 0.75mol$$

$$y = 0.25mol$$

$$\begin{aligned} & \nu_{H_2} \left(\frac{5}{2}R + R \right) \Delta T + \nu_{He} \left(\frac{3}{2}R + R \right) \Delta T \\ &= \frac{3}{4} \times \frac{7}{2}R \times 1 + \frac{1}{4} \times \frac{5}{2}R \times 1 \end{aligned}$$



§4、绝热过程

系统和外界无热量交换的条件下进行的过程

如何实现绝热过程？

- 1) 用理想的**绝热壁**把系统和外界隔开
- 2) 过程进行得**很快**，以至于系统来不及与外界进行显著的热交换

例.内燃机气缸内气体的膨胀、压缩；

空气中声音传播引起局部膨胀或压缩。



绝热过程分为：准静态绝热过程和非准静态绝热过程

一、准静态绝热过程

理想气体准静态绝热过程

热传导时间 > 过程时间 > 弛豫时间

绝热

准静态

在准静态绝热过程中，理想气体的状态参量满足下面关系：

理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

热力学第一定律：

$$(dQ)_Q = dE + (dA)_Q$$



$$pV = \nu RT$$

$$(dQ)_Q = dE + (dA)_Q$$

绝热元过程 $(dQ)_q = 0$

$$(dA)_Q = -dE = -\nu C_{V,m} dT = p dV$$

对状态方程求全微分 $PdV + VdP = \nu R dT$

消去 dT 可得 $(C_{V,m} + R)PdV + C_{V,m}VdP = 0$

令 $\gamma = C_{P,m} / C_{V,m}$

用 $C_{V,m}PV$ 除上式得：

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$PV^\gamma = \text{常量}$$

泊松公式



绝热过程方程：

$$pV^\gamma = C_1$$

(泊松公式)

理想气体状态方程

$$PV = \nu RT$$

$$TV^{\gamma-1} = C_2, \quad p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$$

γ — 比热比常数;

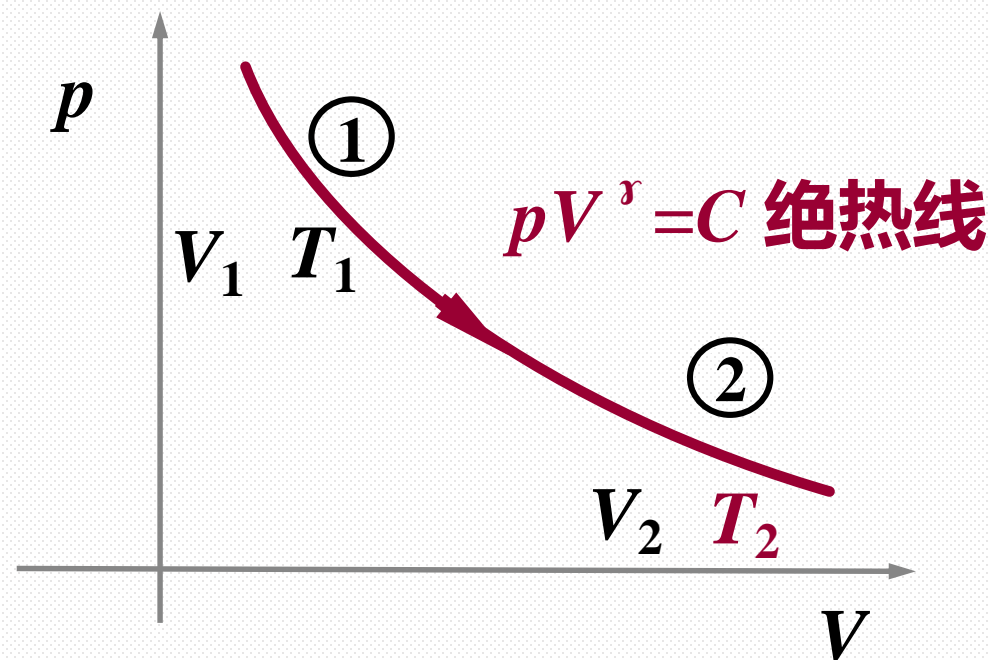
C_1 、 C_2 、 C_3 — 常数。

过程中任意
两平衡态

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

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

$$P_1^{\gamma-1} T_1^{-\gamma} = P_2^{\gamma-1} T_2^{-\gamma}$$





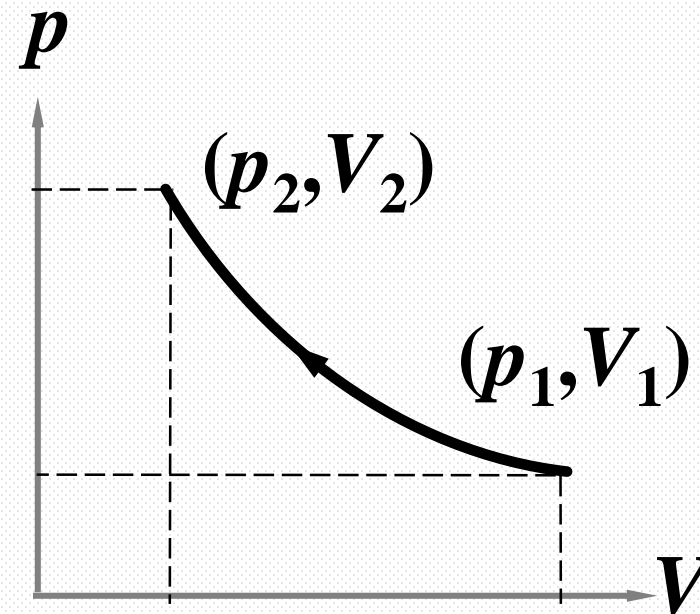
准静态绝热过程理想气体对外做的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad pV^\gamma = C = p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

$$A = C \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \left. -\frac{C}{\gamma-1} V^{-\gamma+1} \right|_{V_1}^{V_2}$$

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

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





绝热线

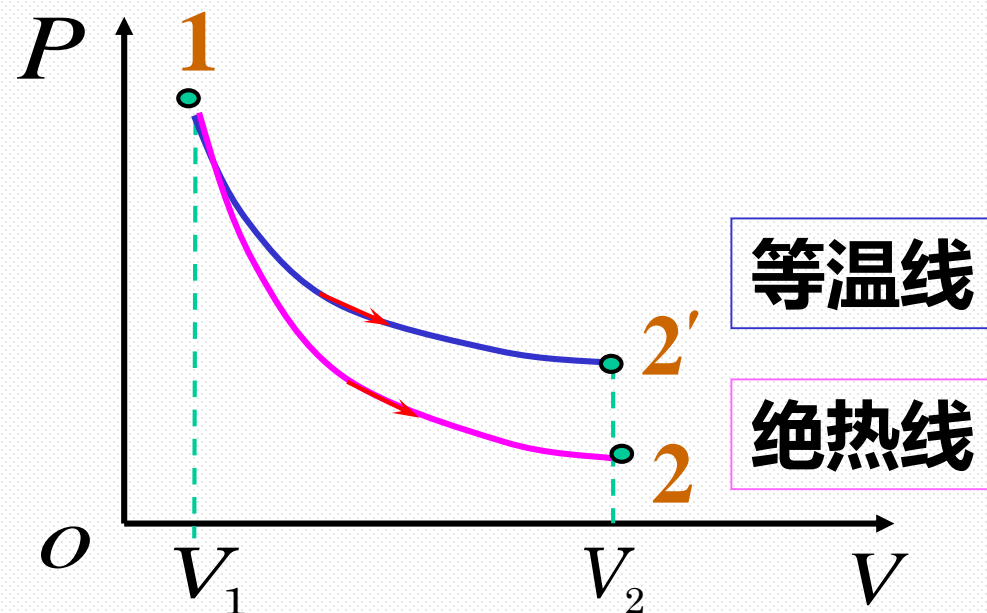
$$PV^\gamma = C_1$$

——绝热方程

由绝热方程在 P - V 图上作出绝热过程的曲线如图

绝热线与等温线相似，比较发现
绝热线要比等温线陡一些。

思考题？ 从数学上证明上述结论。





从物理上解释

理想气体状态方程 $P = nkT$

绝热过程对外做功使内能减少, 温度下降; 而等温过程内能不变

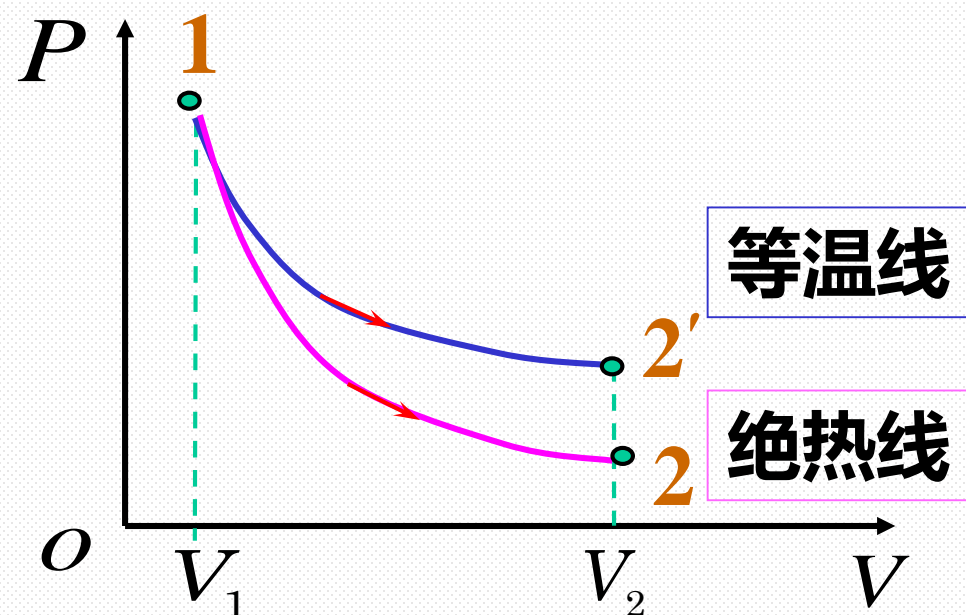
等温膨胀: 内能不变 (吸的热全做功)

绝热膨胀: 系统不吸热, 对外做功, 内能减小温度降低,

$$T_1 > T_2, p_1 > p_2.$$

等温 $dP = kTdn$

绝热 $dP = kTdn + nk dT$





思考讨论题：

理想气体从初态 (p_1 、 V_1 、 T_1) 经准静态过程膨胀到体积 V_2 ，如图所示。试分析在各个过程中**吸收热**、**做功**以及**内能的改变**情况，并比较哪个过程功最大？哪个过程的吸热最大？

答：等压过程**功**最大。

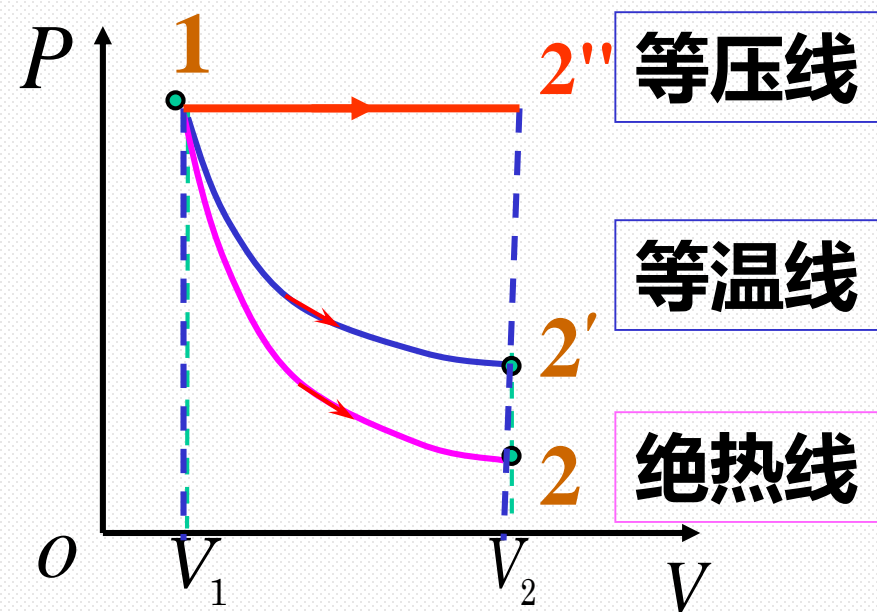
绝热过程功最小

等压过程吸热最大。

绝热过程吸热最小

$$dQ = 0$$

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



二、非准静态绝热过程

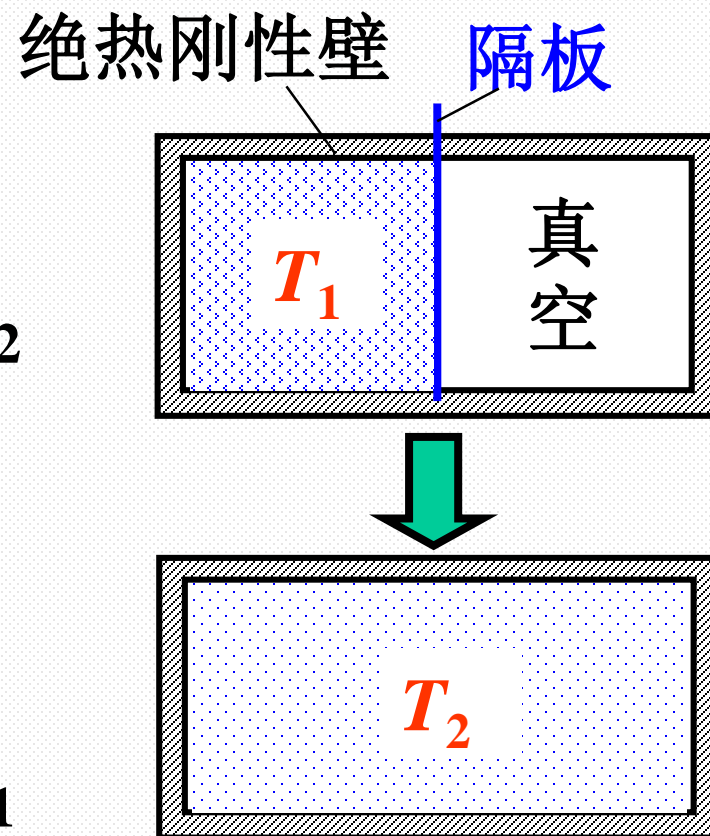
绝热自由膨胀

$$\left. \begin{array}{l} \text{器壁绝热: } Q = 0 \\ \text{向真空膨胀: } A = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{Q = \Delta E + A} E_1 = E_2$$

对理想气体: $T_1 = T_2$ (是否等温过程?)

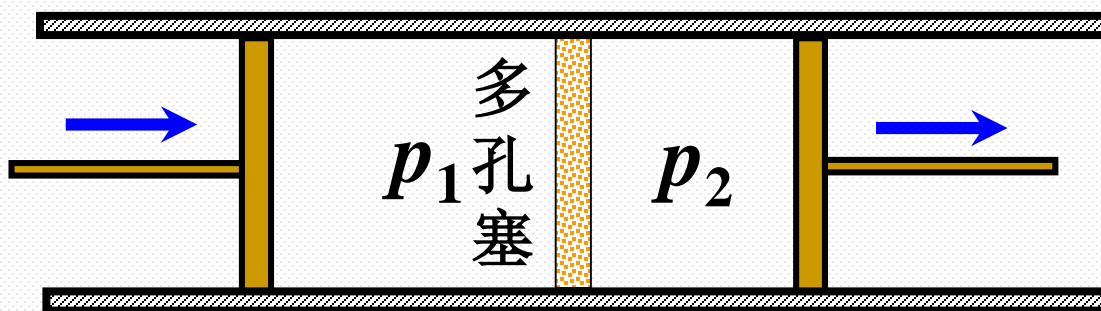
对真实气体: 分子力以引力为主时 $T_2 < T_1$

分子力以斥力为主时 $T_2 > T_1$



节流过程

通常气体是通过**多孔塞**或**小孔**向压强较低区域膨胀



p_1 和 p_2 保持一定($p_1 > p_2$)，且过程绝热

实际气体通过节流过程温度可升高或降低，这称为**焦耳-汤姆孙效应**

温度降低叫**正的焦耳-汤姆孙效应**，可用来制冷和制取液态空气



三、多方过程

理想气体的实际过程，常常既不是等温也不是绝热的，而是介于两者之间的**多方过程**

$$PV^n = \text{常量}$$

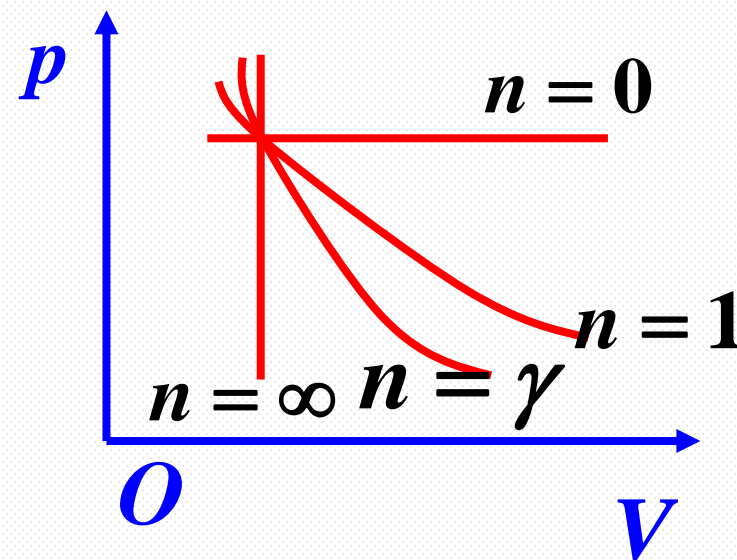
(n 称为多方指数)

$n=1$ — 等温过程

$n=\gamma$ — 绝热过程

$n=0$ — 等压过程

$n=\infty$ — 等容过程



一般情况 $1 < n < \gamma$ ，多方过程可近似代表气体内进行的实际过程。



○多方过程理想气体对外做的功：

$$PV^n = \text{const}$$

多方方程

多方过程的功：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^n} dV$$

$$= \frac{\text{const}}{n-1} \frac{1}{V^{n-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{p_1 V_1^n}{V_1^{n-1}} - \frac{p_2 V_2^n}{V_2^{n-1}} \right) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \quad (n \neq 1)$$

所以绝热过程的功：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$



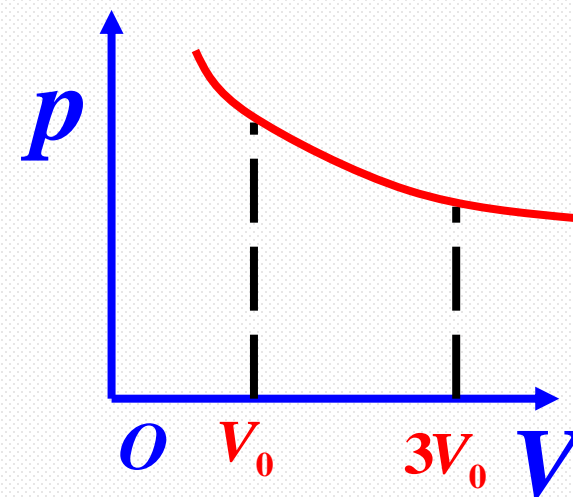
过程	特征	过程方程	吸收热量 Q	对外做功 A	内能增量 ΔU
等体	$V = C$	$\frac{p}{T} = C$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{i}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$
等压	$p = C$	$\frac{V}{T} = C$	$\nu C_{P,m}(T_2 - T_1)$	$p(V_2 - V_1)$ $\nu R(T_2 - T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{i}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$
等温	$T = C$	$pV = C$	$\nu RT \ln V_2 / V_1$ $\nu RT \ln p_1 / p_2$	$A = Q$	0
绝热	$Q = 0$	$pV^\gamma = C_1$ $V^{\gamma-1}T = C_2$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$	0	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{i}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$



例4 温度为 25°C ，压强为 1atm 的 1mol 刚性双原子分子理想气体，
经**等温**过程体积**膨胀**到原来的3倍
(1)计算这一过程中气体对外所作的功

解：(1)对等温过程，有： $pV = C$

$$\begin{aligned}\text{故： } A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln 3 \\ &= 2720.6\text{J}\end{aligned}$$



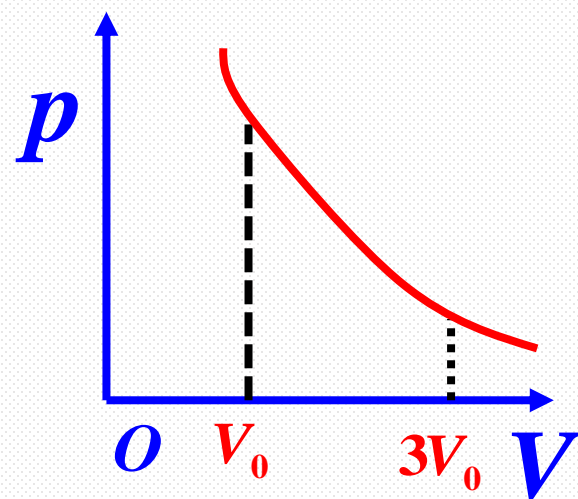


(2)若气体经**绝热**过程体积**膨胀**为原来3倍，那么气体对外作的功又多少？

绝热过程 $pV^\gamma = C$

1mol 25°C 1atm

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{7/5 - 1} = p_1 V_1 \frac{1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}}{7/5 - 1}$$



由： $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ $\therefore p_1 V_1 = \nu R T_1$

得： $A = \frac{RT_1 [1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1}]}{2/5} = 2.2 \times 10^3 J$



§5 循环过程

一、循环过程

热机：利用热量来做功的机器。 例如：**蒸汽机、内燃机、汽轮机等。**

工作物质：在热机中被利用来吸收热量并对外做功的物质。

例如：**蒸汽机中的水蒸气。**

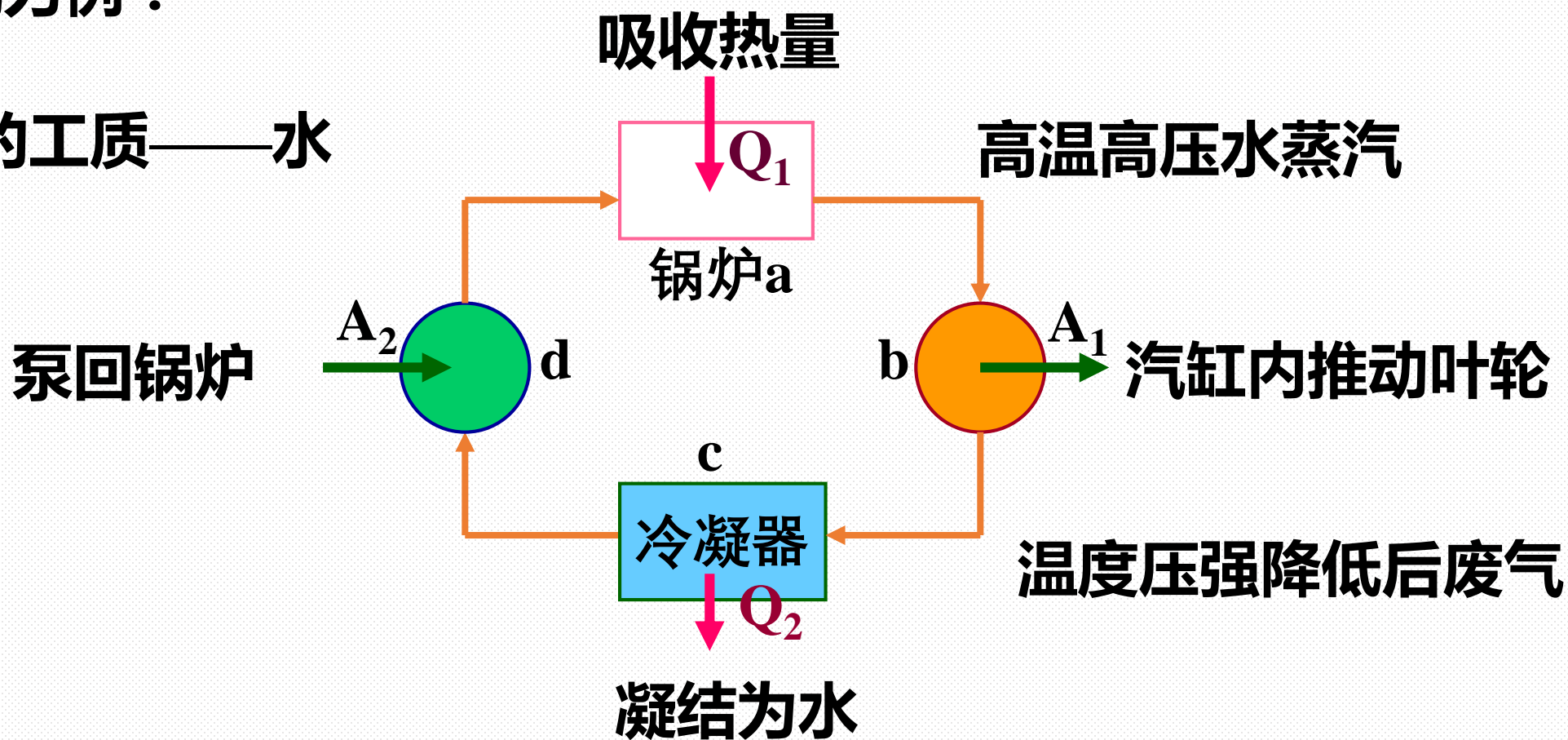
各种热机都是重复地进行着某些过程而不断地吸热做功的。

循环过程：若系统（工作物质）经过一系列变化后又回到
初始状态的整个过程。



以蒸汽机为例：

蒸汽机的工质——水



循环过程的特征：

工质复原，内能不变 $\Delta E = 0$



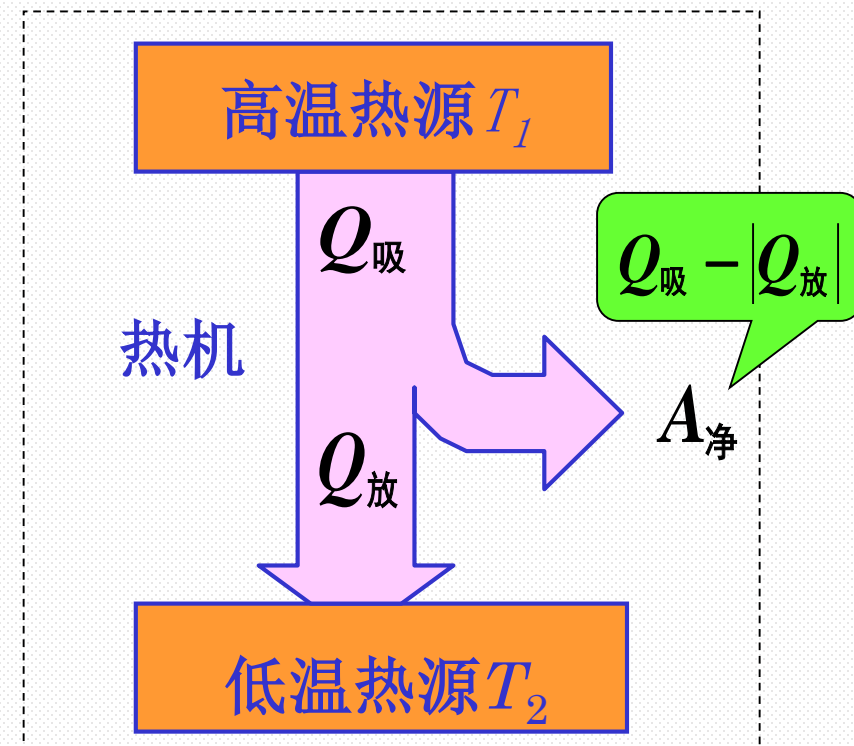
热机工作原理

热机工作必须进行一个个循环。

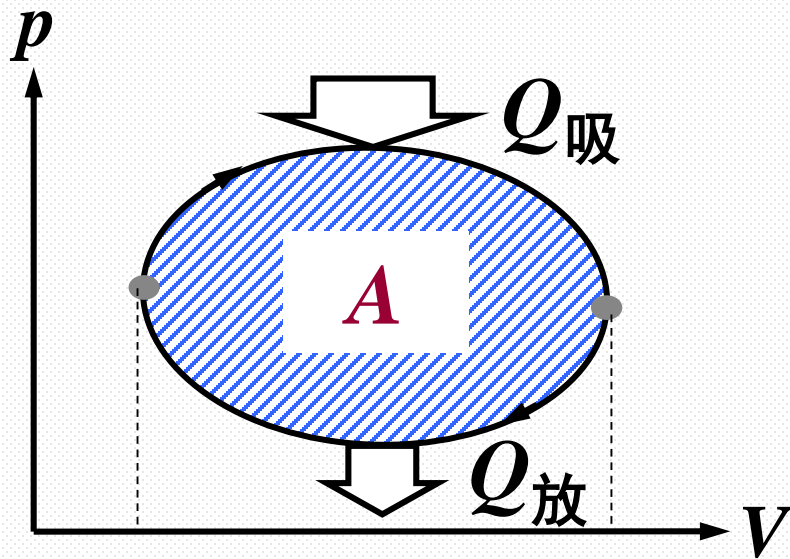
在循环过程中，系统所吸收的热量 Q_1 不能全部用来对外做功($A=Q_1-|Q_2|$)，必须有一部分热量 Q_2 放到低温热源，才能循环。

结论：

热机至少要在两个热源中进行循环，从高温热源吸收热量，然后放一部分到低温热源去，两个热源的温差就是热动力源。



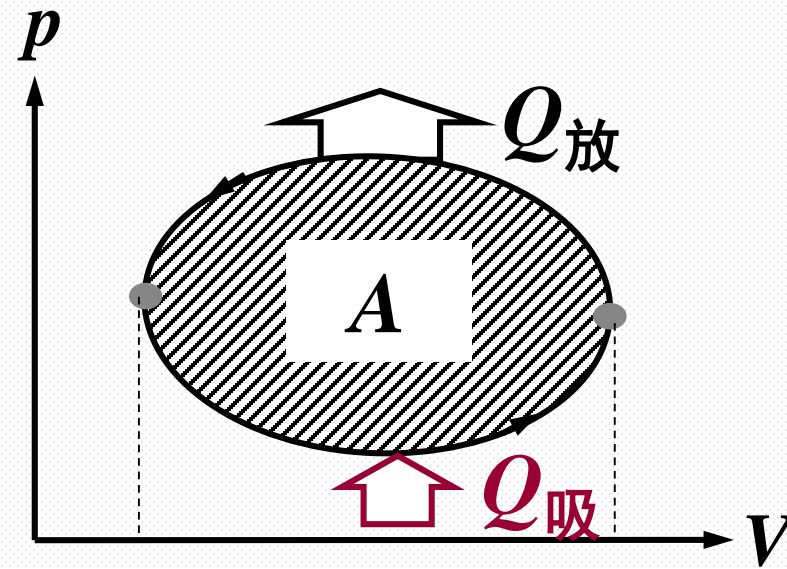
若循环的各阶段均为准静态过程，则循环过程可用闭合曲线表示



正(热)循环

系统对外界做净功 A

$$A = Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}$$



逆(致冷)循环

外界对系统做净功 A

$$Q_{\text{吸}} = Q_{\text{放}} - A$$



①正循环及其效率

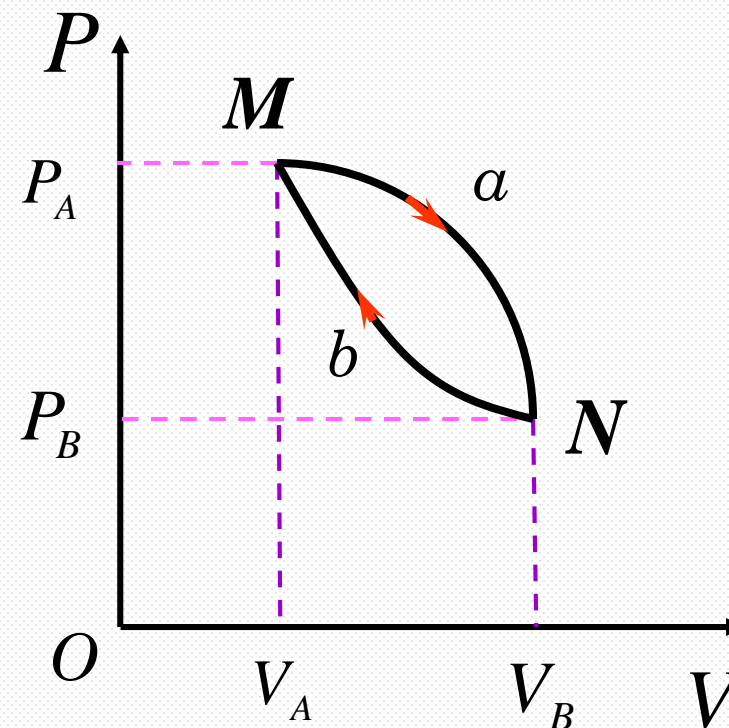
系统状态沿顺时针方向变化

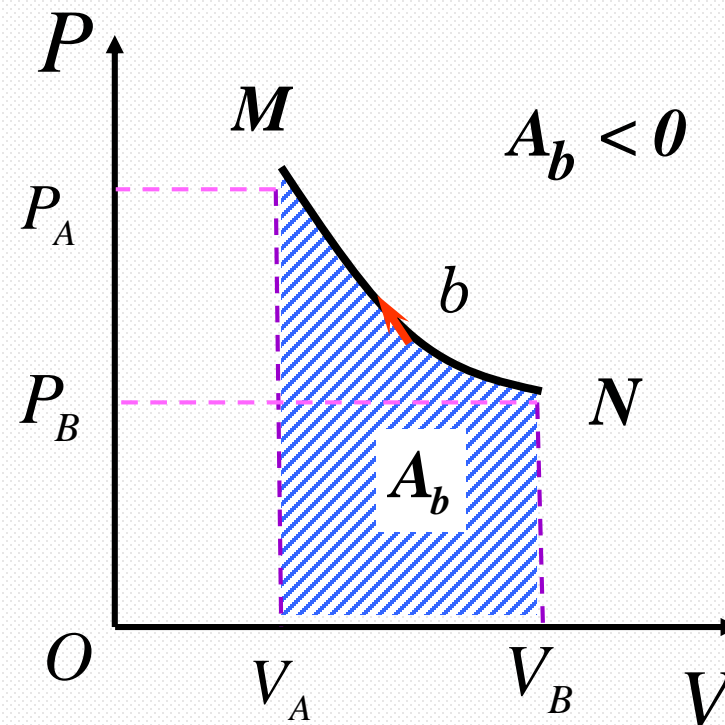
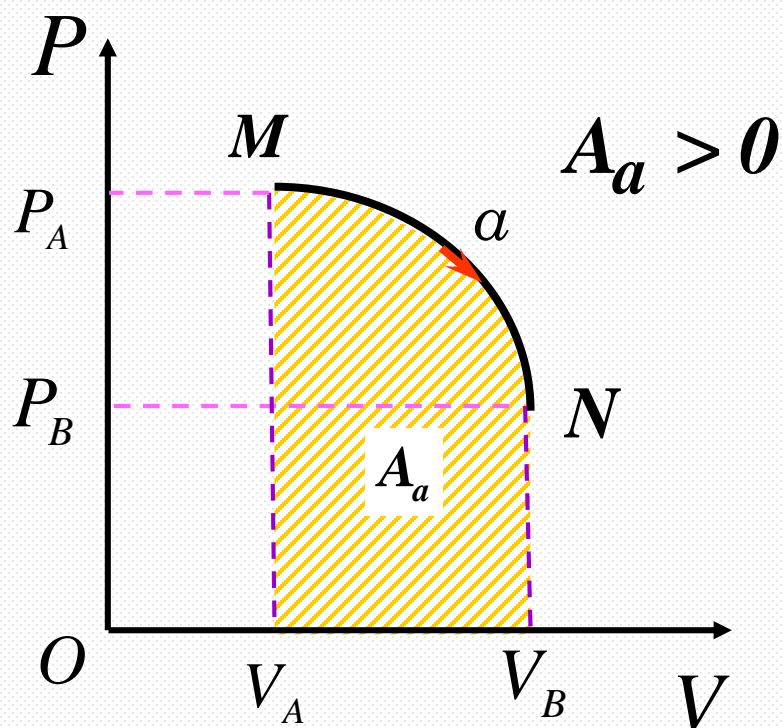
由热力学第一定律可知

当 $\Delta E=0$ 时

$$Q = A$$

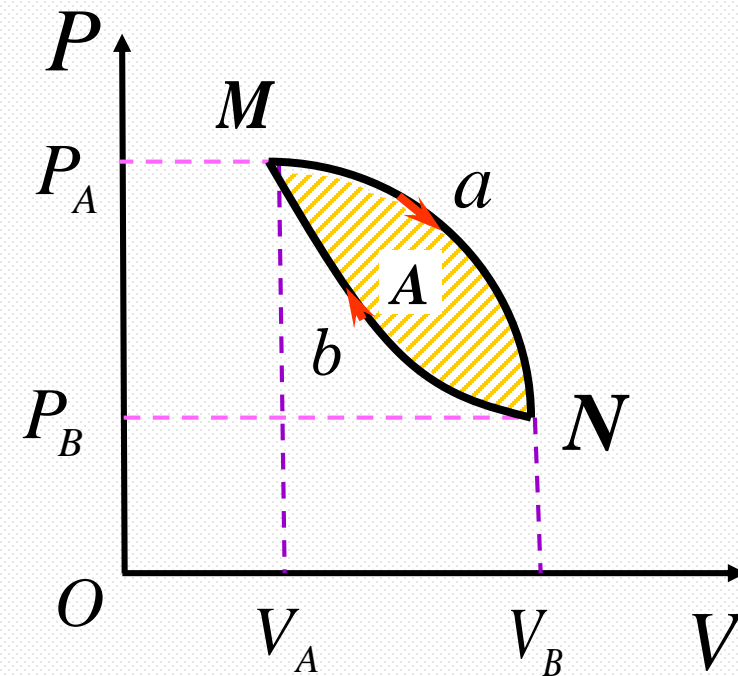
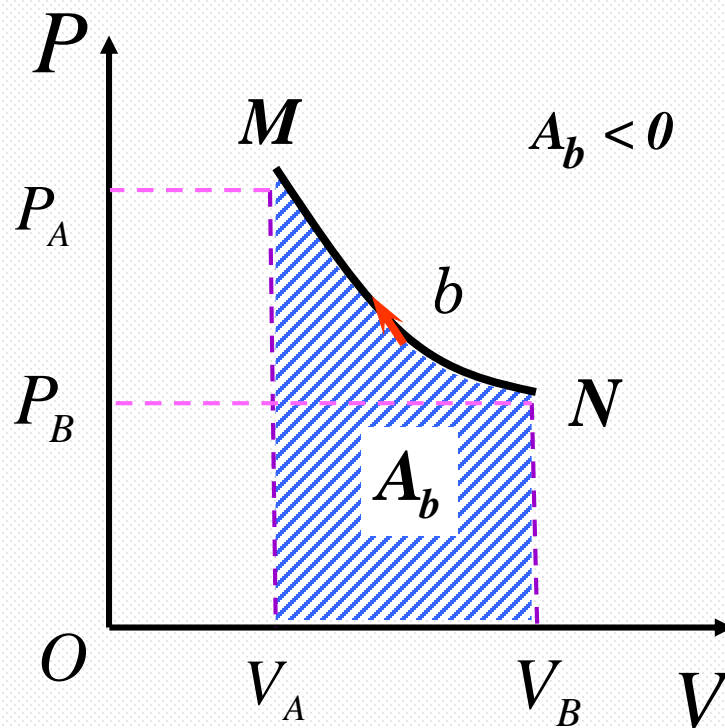
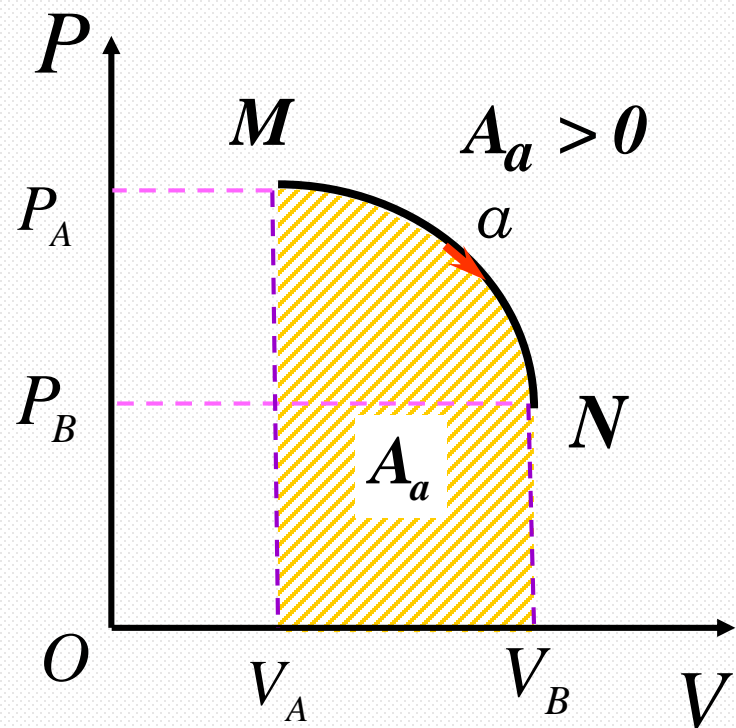
为了计算循环过程做的功，把过程分为
 MaN 、 NbM 两个分过程。





MaN : 系统做的功等于曲线 MaN 下的面积，由于过程中系统的体积连续膨胀，系统对外做正功。

NbM : 系统做的功等于曲线 NbM 下的面积，系统的体积连续被压缩，系统对外做负功。



整个循环过程系统做的
净功等于两块面积之和

$$A = A_a + A_b$$

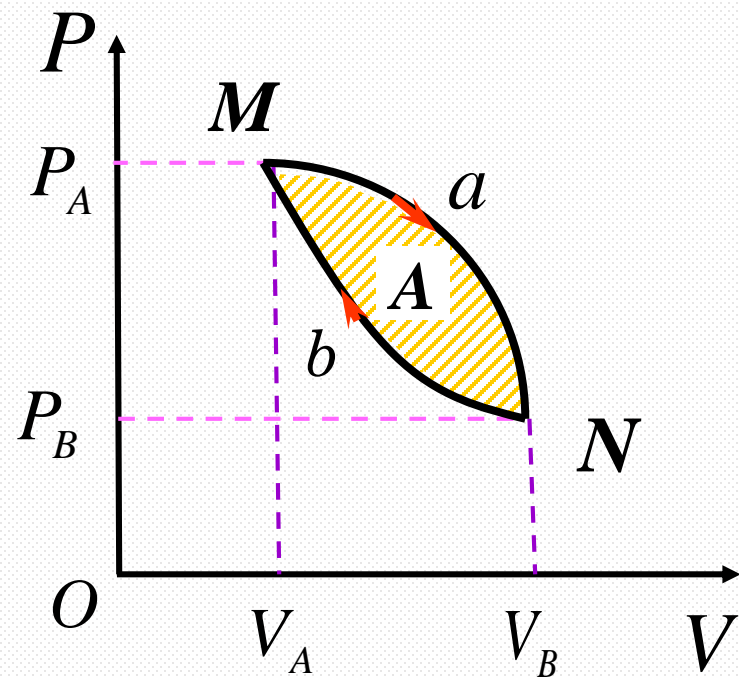
由于正负关系，重叠部分
的面积被抵消，只剩下
闭合曲线所围面积。

整个循环过程系统做的净功
等于闭合曲线所围面积。

$$A = A_a + A_b$$

对正循环 $A = (A_a + A_b) > 0$

$$Q = A > 0$$



正循环的结果是系统从热源净吸热并对外界做净功



热机一般需要高低两个热源

热机工作一个循环，净吸热等于热机做的净功

$$A = Q_{\text{吸}} - |Q_{\text{放}}| = Q_1 - |Q_2|$$

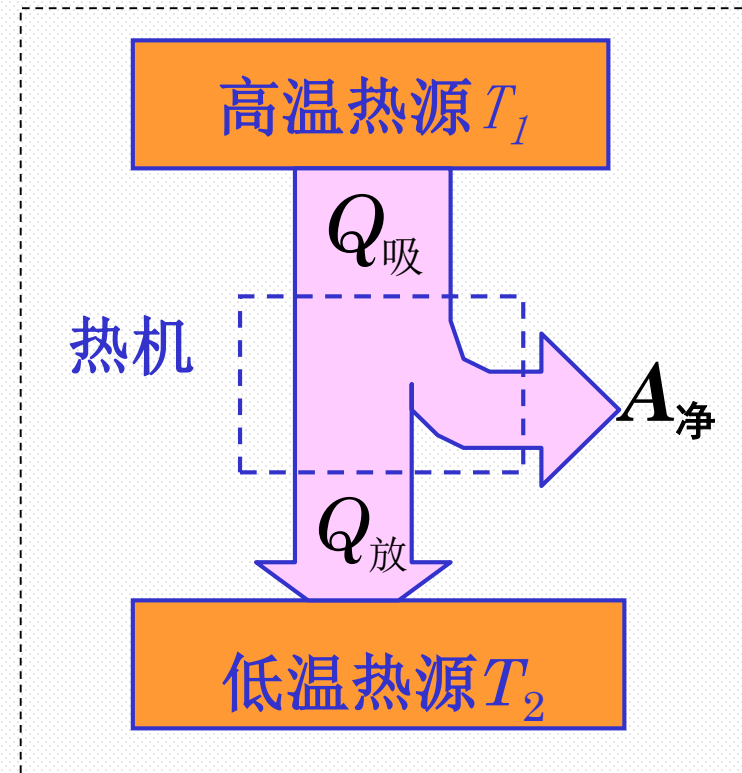
热机效率 (热机性能的重要标志)

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

意义：吸收的单位热量有多少转变为对外做的功。

◆显然： $\eta < 1$

$\eta_{\text{蒸汽机}} \sim \text{十几} \% , \quad \eta_{\text{内燃机}} \sim 40 - 60 \%$





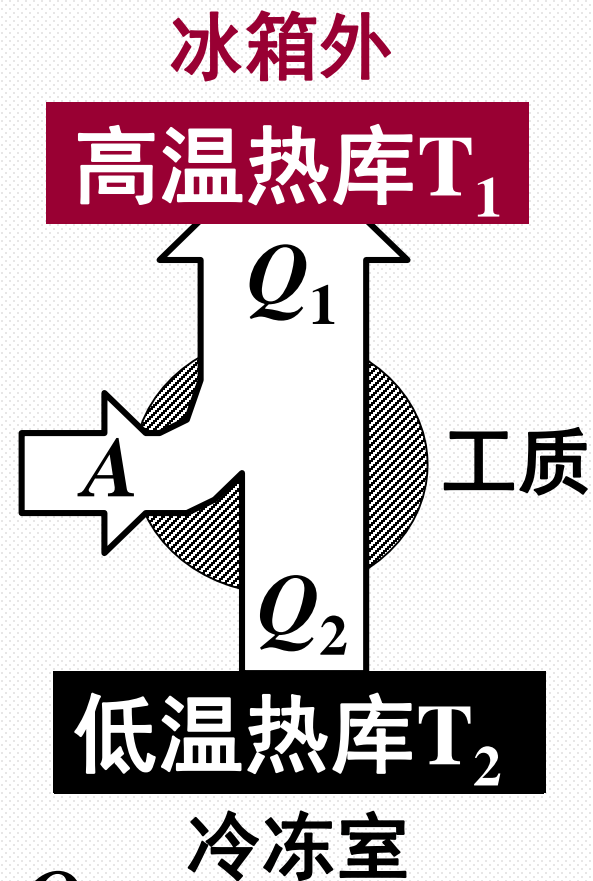
②致冷循环及其效率

将待冷却物体作为低温热源，反向进行热机循环，可实现**致冷循环**。

Q_2 —追求的效果

A —付出的“成本”

致冷系数：对工质做一份功可从低温热源提取多少份热。



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



例5：一定量的理想气体经历如图所示的循环过程。

AD、BC是绝热过程。 AB、CD是等压过程。

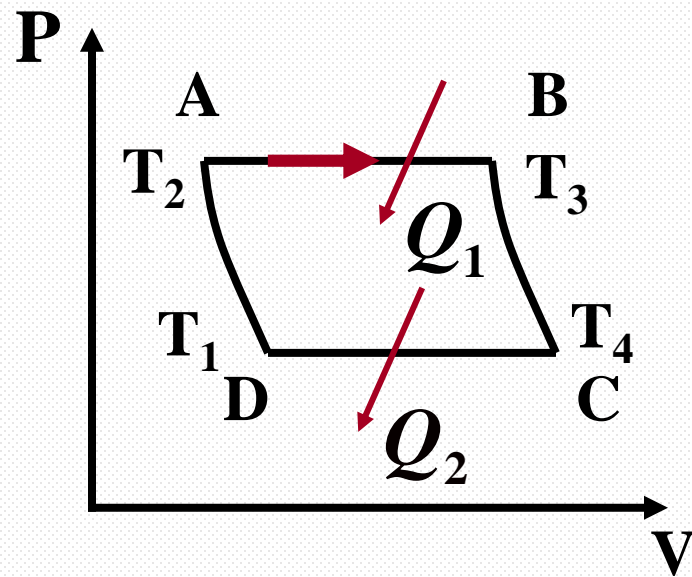
试求：此循环的效率？

已知 $T_1 = 300K$ $T_2 = 400K$

解： DA、BC是绝热过程
 吸放热仅在AB、CD

$$Q_1 = \nu C_{p,m} (T_3 - T_2)$$

$$Q_2 = \nu C_{p,m} (T_4 - T_1)$$





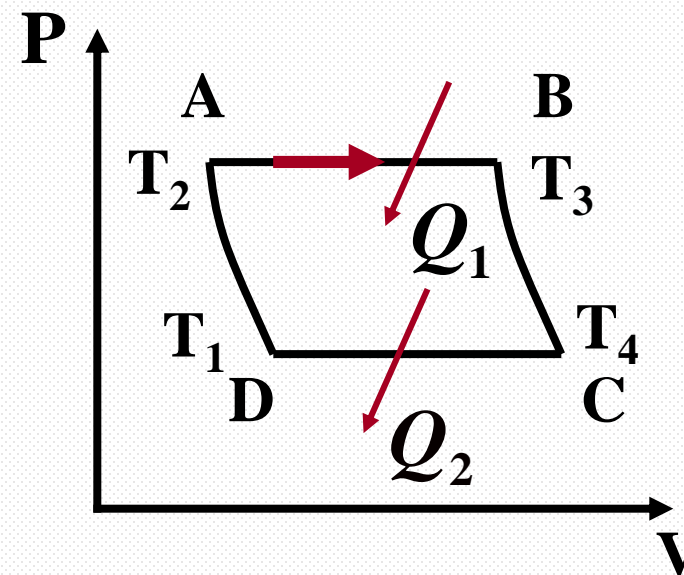
$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

DA、BC是绝热过程

$$p_2^{\gamma-1} T_3^{-\gamma} = p_1^{\gamma-1} T_4^{-\gamma}$$

$$p_2^{\gamma-1} T_2^{-\gamma} = p_1^{\gamma-1} T_1^{-\gamma}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1}$$



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

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{3}{4} = 25\%$$



例6 一热机用5.8g 空气，从初状态1等容加热到状态2，再经绝热膨胀达到状态3，最后经等压过程又回到状态1，完成一个循环。

试在 P - V 图上作出循环曲线，假定空气可视为理想气体，求热机效率。

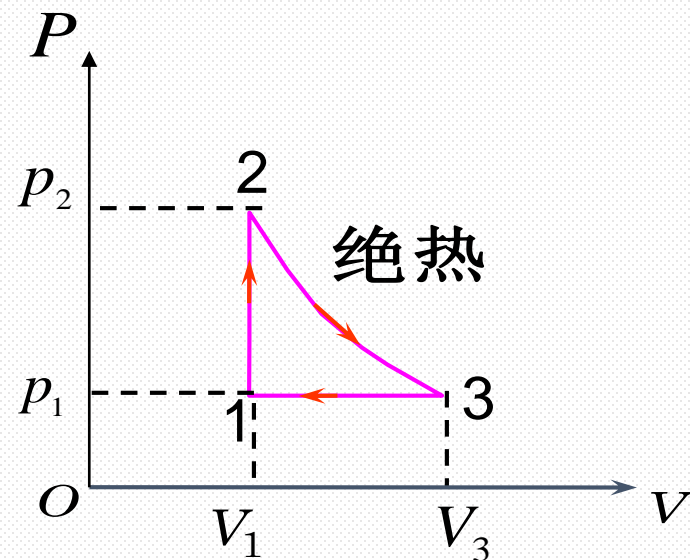
已知： $P_1 = 1.013 \times 10^5 p_a$ $T_1 = 300 K$ $T_2 = 900 K$ $P_3 = P_1$

$\gamma = 1.40, C_V = 20.8 J \cdot mol^{-1}$ $M_{mol} = 29 \times 10^{-3} kg / mol$

解： 1→2 等容过程 $\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1}$

$$p_2 = \frac{p_1}{T_1} T_2 = \frac{900}{300} \times 1.013 \times 10^5 = 3.04 \times 10^5 p_a$$

又由状态方程 $V_2 = V_1 = \frac{mRT_1}{M_{mol}p_1} = 4.92 \times 10^{-3} m^3$





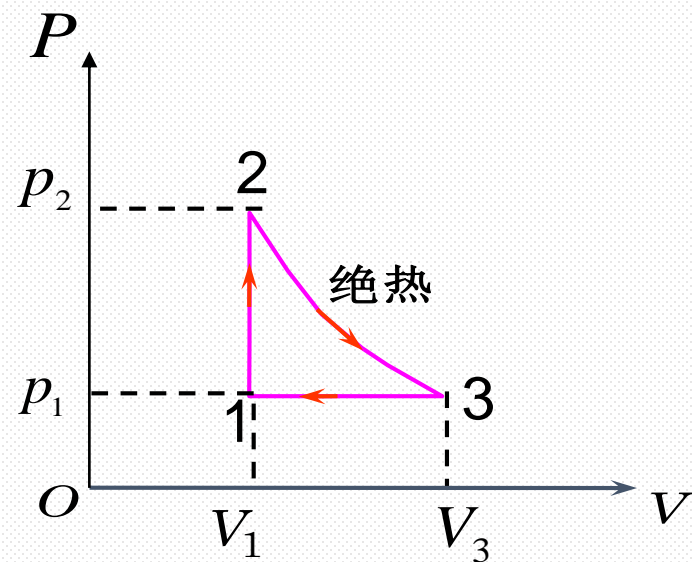
1→2 等容过程 $A_{12} = 0$

$$Q_1 = \frac{m}{M_{mol}} C_V (T_2 - T_1) = 2493 J$$

2→3 绝热过程 $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$

$$V_3 = \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^\gamma V_2 = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^\gamma V_1 = 10.78 \times 10^{-3} m^3$$

$$A_{23} = \frac{p_2 V_2 - p_3 V_3}{\gamma - 1} = 1008 J \quad Q_{23} = 0$$



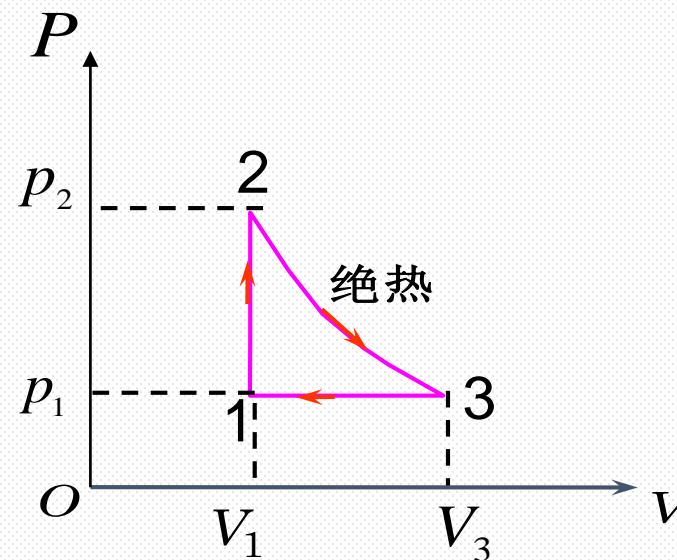


3→1 等压过程 $A_{31} = p_1(V_1 - V_2) = -594J$

整个循环过程做的净功：

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{31} = 414J$$

热机效率： $\eta = \frac{A}{Q} = \frac{414}{2493} = 16.6\%$





二、卡诺循环

卡诺 (Carnot , 法国人 , 1796 – 1832)

18世纪末 , 瓦特完善了蒸汽机 , 使之成为真正的动力机械 , 但其效率很低 (3%-5%) 。

为提高热机效率 , 1824年卡诺提出一个理想循环 , 以期望利用较少的燃料获得较多的动力。



理想气体为工质 , 由两个等温过程和两个绝热过程构成的循环

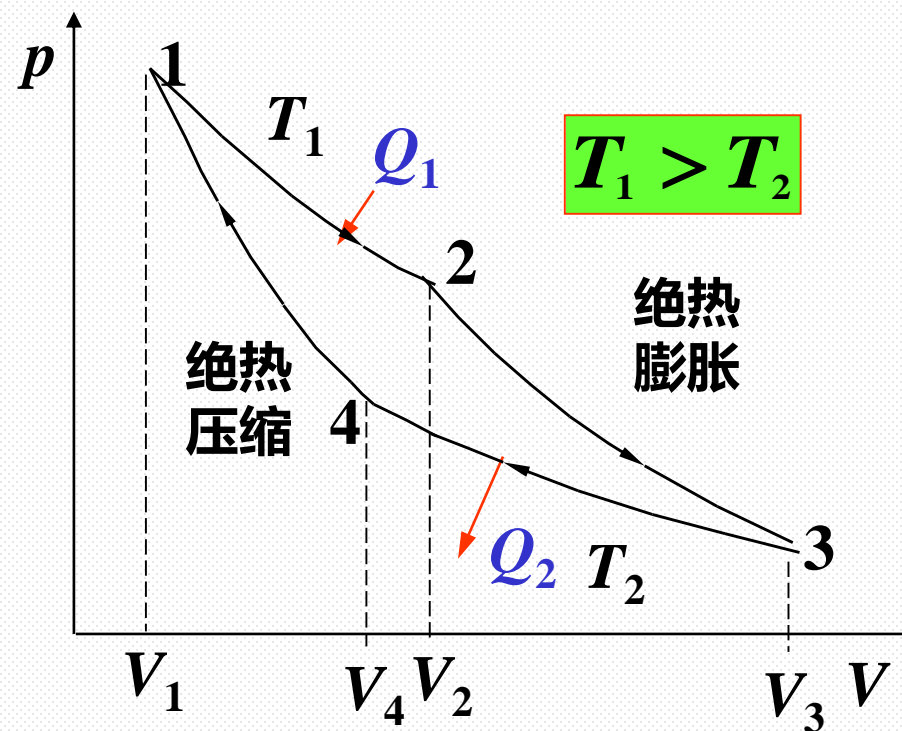


卡诺循环：系统只和两个恒温热源进行交换的准静态过程。

整个循环由

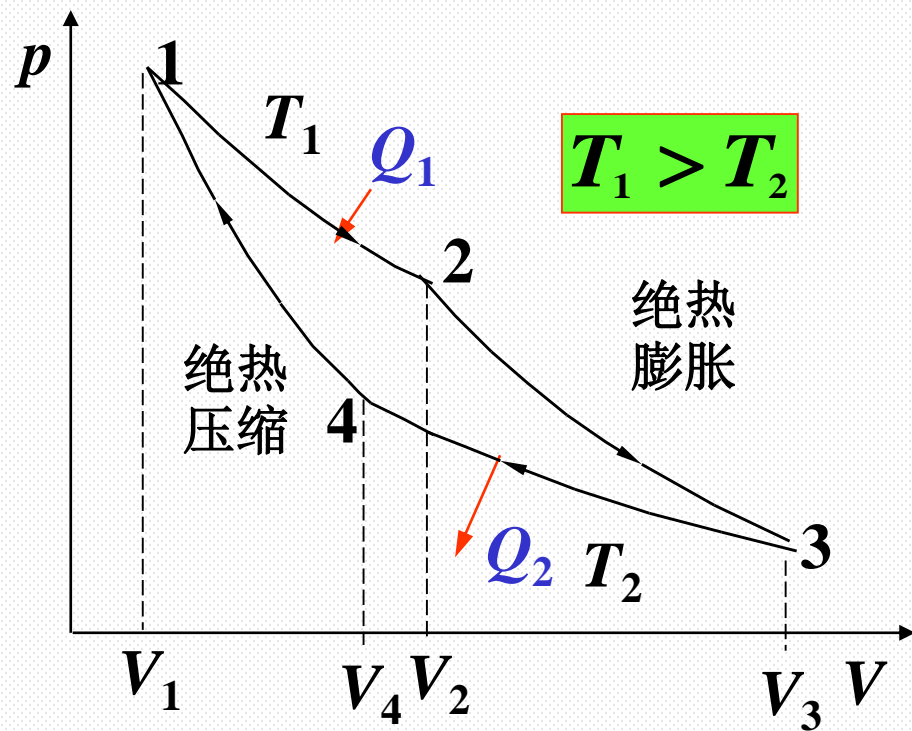
- 1→2等温膨胀
- 2→3绝热膨胀
- 3→4等温压缩
- 4→1绝热压缩

四个过程组成。



卡诺正循环——卡诺热机

卡诺逆循环——卡诺制冷机



1→2等温膨胀

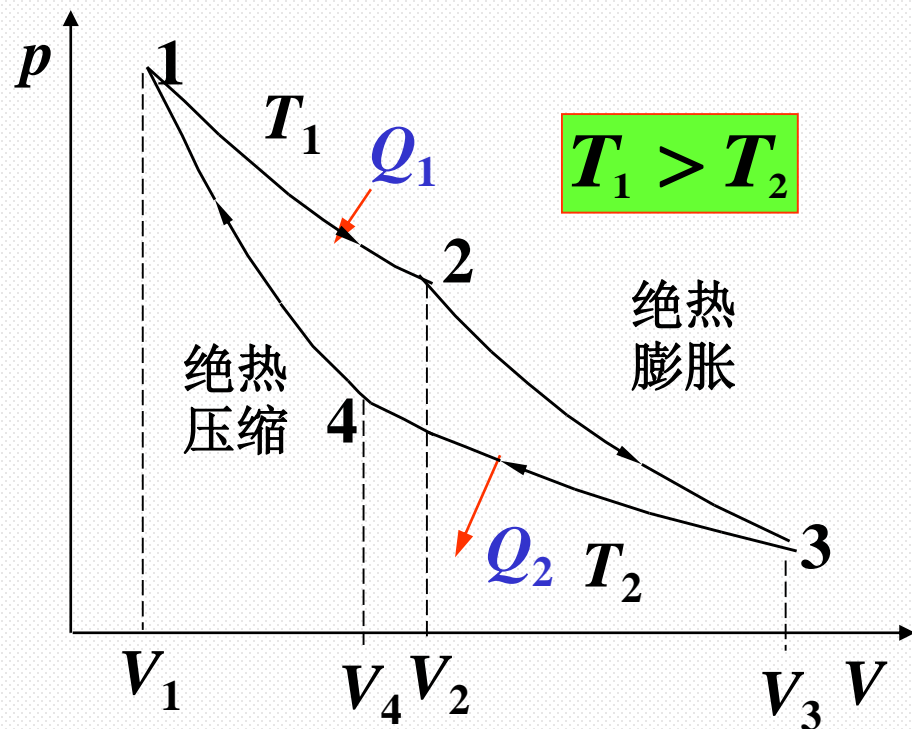
系统对外做功 $A_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

系统从外吸热 $Q_1 = A_{AB} > 0$

2→3绝热膨胀

系统对外做功 $A_{23} = \nu \frac{i}{2} R (T_1 - T_2)$

系统从外吸热 $Q = 0$



3→4等温压缩

外界对系统做功 $A_{34} = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$

系统对外放热 $Q_2 = A_{34} < 0$

4→1绝热压缩

外界对系统做功 $A_{41} = -\nu \frac{i}{2} R (T_1 - T_2)$

系统从外吸热 $Q = 0$



等温
过程

$$1 \rightarrow 2 : Q_1 = A_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$3 \rightarrow 4 : |Q_2| = |A_{34}| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

绝热
过程

$$\left. \begin{array}{l} 2 \rightarrow 3 : T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 : T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{array} \right\} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (\text{闭合条件})$$

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



卡诺热机循环的效率

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

说明

- ① η 与理气种类、 M 、 p 、 V 的变化无关，只与 T_1 、 T_2 有关。
- ② $T_1 \uparrow$ ， $T_2 \downarrow \rightarrow \eta_c \uparrow$ ，实用上是 $\uparrow T_1$ 。为提高效率指明了方向！

现代热电厂： $T_1 \sim 600^\circ\text{C}$ ， $T_2 \sim 30^\circ\text{C}$

理论上： $\eta_c \sim 65\%$ ，实际： $\eta < 40\%$

原因：非卡诺，非准静态，有摩擦。



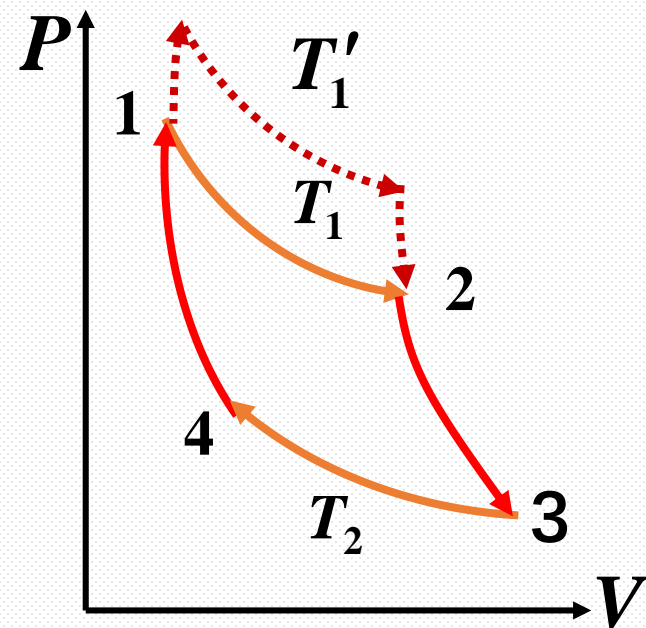
例7 一卡诺热机, 当高温热源的温度为 127°C , 低温热源的温度为 27°C 时, 其每次循环对外做净功 8000J . 今维持**低温热源的温度不变**, 提高高温热源的**温度**, 使其每次循环对外做净功 10000J . 若两个卡诺循环工作在相同的两条绝热线之间。

求: (1)第二个循环热机的效率 η' ;
(2)第二个循环高温热源的**温度** T'_1 。

解: $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 4$ 等温
 $2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 1$ 绝热

对第二个循环:

$T'_2 = T_2$, 放出热量 $Q'_2 = Q_2$,





对第一个循环： $T_1=127^\circ\text{C}$ $T_2=27^\circ\text{C}$ $A=8000\text{J}$

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{27+273}{127+273}=0.25=\frac{A}{Q_1}=\frac{8000}{Q_1}$$

$$\therefore Q_1=32000\text{ J} \quad Q_2=Q_1-A=24000\text{ (J)}$$

对第二个循环： $Q'_1=A'+Q_2=34000\text{ (J)}$

$$\eta'=A'/Q'_1=5/17\approx 29.4\%$$

$$\eta'=1-T'_2/T'_1=1-T_2/T'_1 \Rightarrow T'_1=425\text{ K}$$



三、卡诺逆循环及其致冷系数

理想气体的卡诺致冷循环

致冷系数：

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{吸}}}{|A_{\text{净}}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

吸热过程：2→3 吸热 Q_2

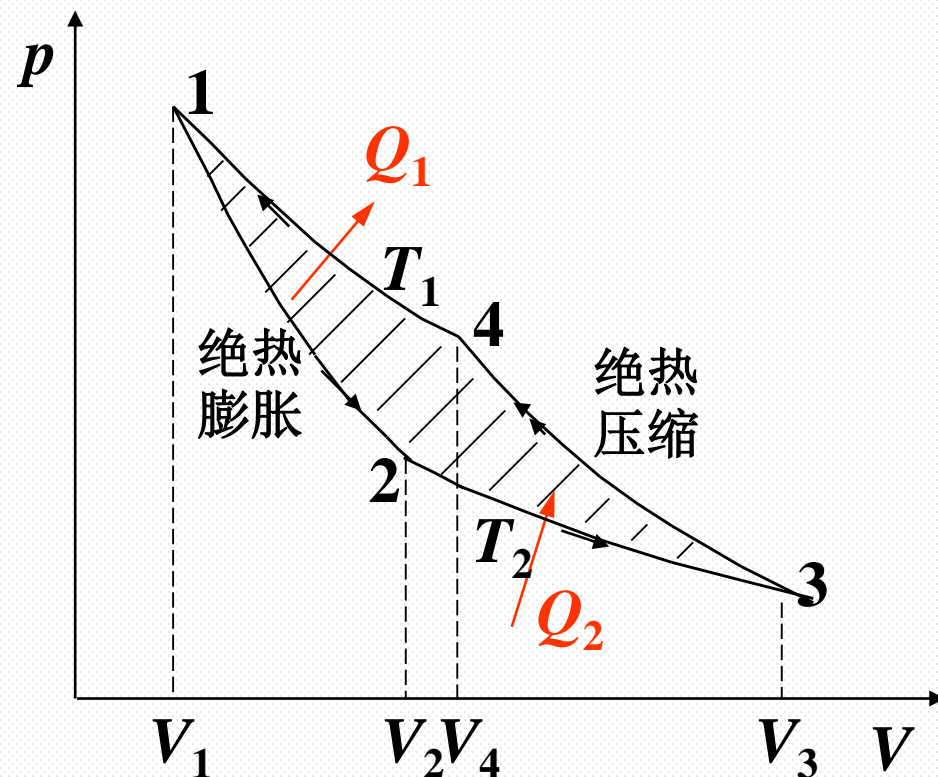
放热过程：4→1 放热 Q_1

同理可得：

$$|Q_1|/Q_2 = T_1/T_2$$

卡诺致冷机（逆循环）的致冷系数

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





卡诺逆循环的致冷系数

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

例如：家用电冰箱内的温度为 $270K$ ，室温为 $300K$ ，若按卡诺致冷循环计算，致冷系数 $\varepsilon=?$

$$T_2=270K, T_1=300K \quad \varepsilon=T_2 / (T_1 - T_2) = 270 / (300 - 270) = 9$$

但实际上最好情况： $\varepsilon \approx 5 \sim 6$

注意：① T_2 越低，两热源温差越大，致冷系数越低。

➤说明要得到更低的 T_2 ，就要花更大的外功。

② 放出的热量是可以利用的。 ③ $T_1 \neq T_2, \quad \varepsilon_{\text{卡}} \neq \infty$



例8 一台冰箱工作时，其冷冻室的温度为 -10°C ，室温为 15°C 。
若按理想卡诺制冷循环计算，则此制冷机每消耗 10^3J 的功，
可以从冷冻室中吸出多少热量？

解： 制冷系数 $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273 - 10}{(273 + 15) - (273 - 10)} = \frac{263}{25} = 10.5$

$$\text{又 } \varepsilon = \frac{Q_2}{A}$$

$$\therefore Q_2 = \varepsilon A = 10.5 \times 10^3 \text{ (J)}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{吸}}}{A'_{\text{净}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$