

# 第七章

§7-1 准静态过程

§7-2 热力学第一定律

§7-3 等值过程和绝热过程

§7-4 循环

§7-5 热力学第二定律

§7-6 热力学第二定律的统计意义

# 第七章作业

10, 14, 17,  
19, 20, 24,  
25, 27, 34,  
35, 36, 38

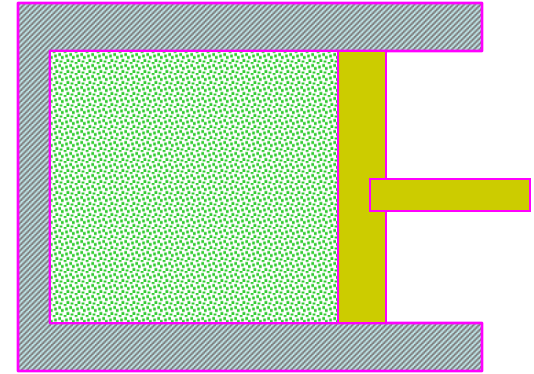
## § 7-1 准静态过程

### 1、热力学过程

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**。

### 2、非静态过程

在热力学过程的发生时，系统往往由一个平衡状态经过一系列状态变化后到达另一平衡态。如果中间状态为非平衡态，则此过程称**非静态过程**。



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

为从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间称为**弛豫时间**。

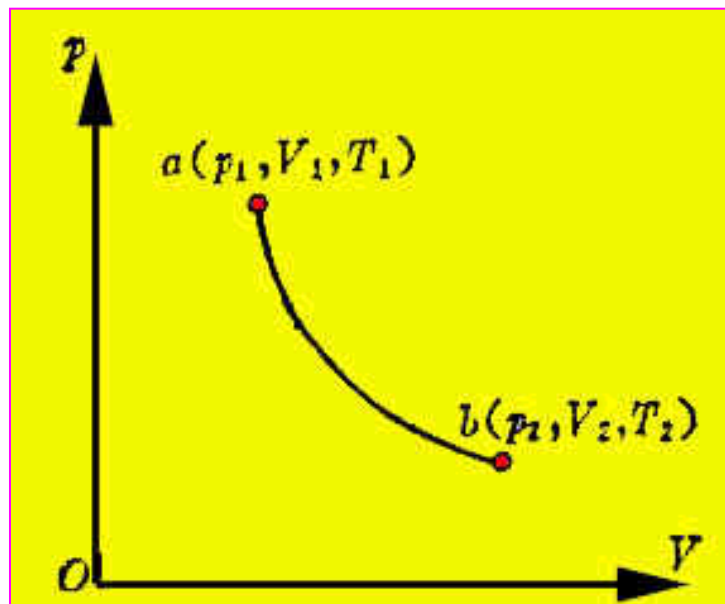
### 3、准静态过程

如果一个热力学系统过程在始末两平衡态之间所经历的之中间状态，可以近似当作平衡态，则此过程为**准静态过程**。

- 准静态过程只有在进行的“无限缓慢”的条件下才可能实现。
- 对于实际过程则要求系统状态发生变化的特征时间远远大于弛豫时间才可近似看作准静态过程。

**说明：**

系统的准静态变化过程可用 $pV$ 图上的  
一条曲线表示，称之为  
**过程曲线**。



## § 7-2 热力学第一定律

### 一、热力学第一定律

我们可以通过做功、传热等方式，把外界的能量传给气体。如果外界对气体作正功，同时气体又吸收热量，根据能量守恒定律，气体的能量必然增加。

从宏观上看，气体增加的能量表现在哪里呢？

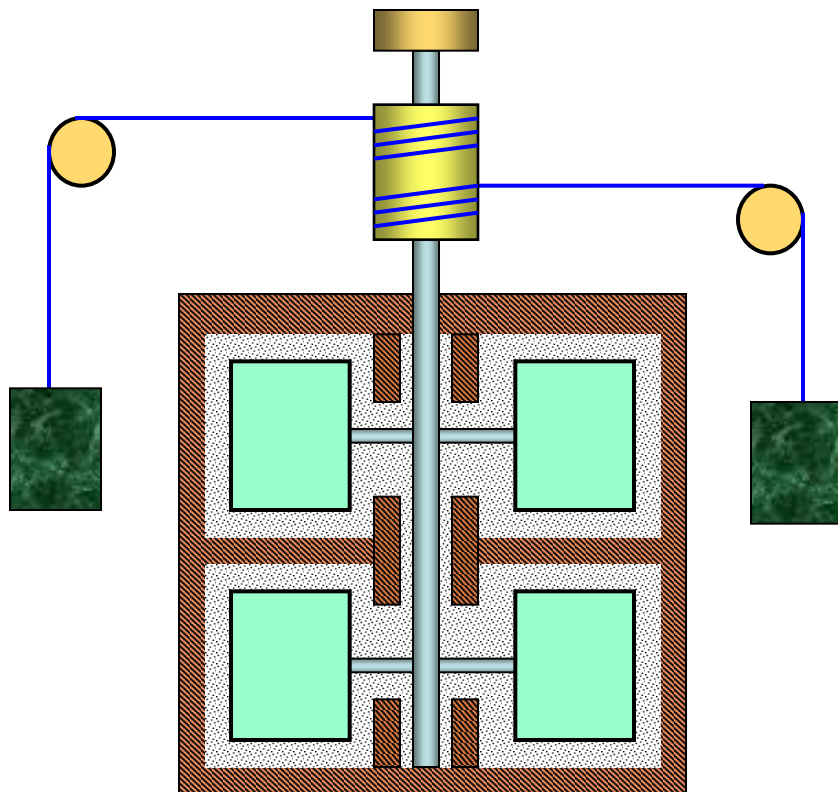
**气体变热了，温度升高了！**

从微观上看，气体增加的能量又表现在哪里呢？

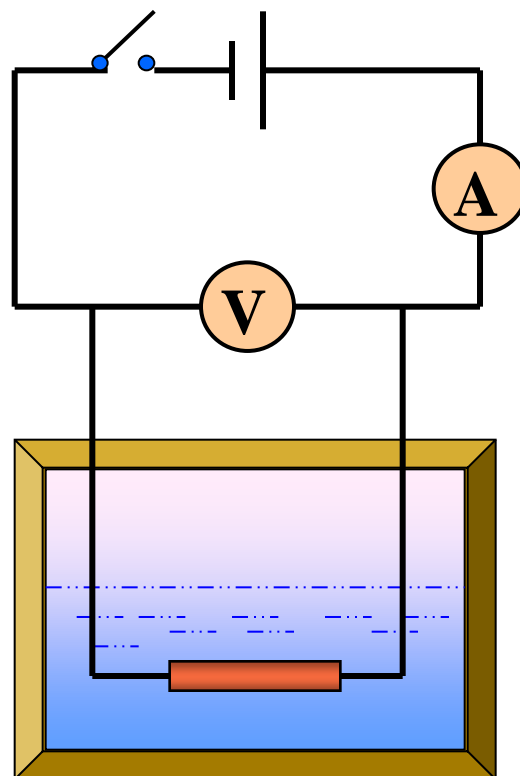
**气体分子运动的机械能！**

气体分子运动的动能与分子之间的势能、分子内部原子振动的动能与原子间的势能，总称为气体的**内能** (internal energy) 。

## 作机械功改变系统 状态的焦耳实验

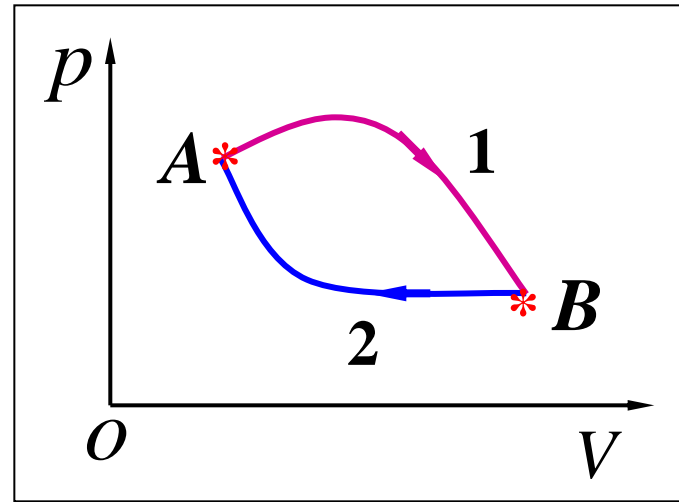
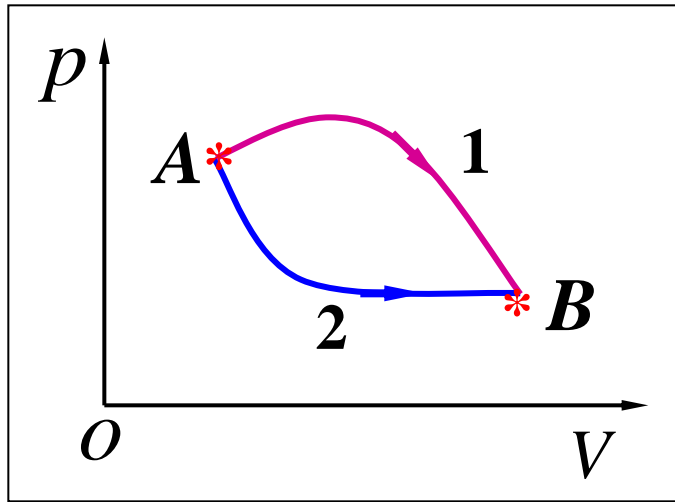


## 作电功改变系统 状态的实验



做功和热传递都能够改变系统状态，是等效的。

实验证明系统从  $A$  状态变化到  $B$  状态，可以采用做功和传热的方法，不管经过什么过程，只要始末状态确定，外界做功和传给系统的热量之和保持不变。



$$A'_{A1B} + Q_{A1B} = A'_{A2B} + Q_{A2B}$$

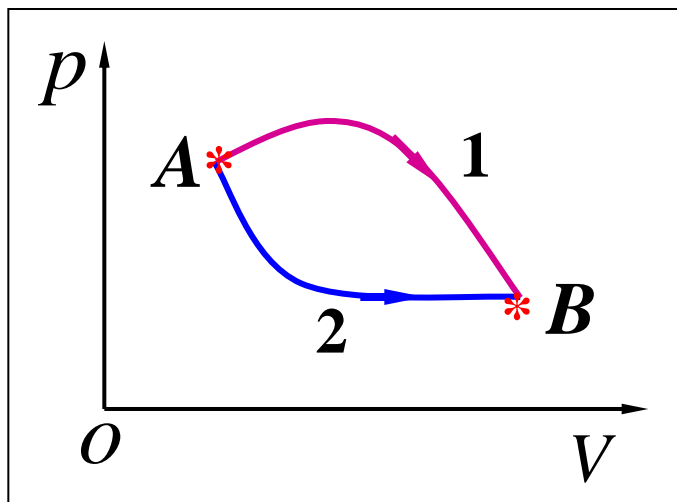
$$A'_{A1B2A} + Q_{A1B2A} = 0$$

$$\oint d(-A + Q) = 0$$

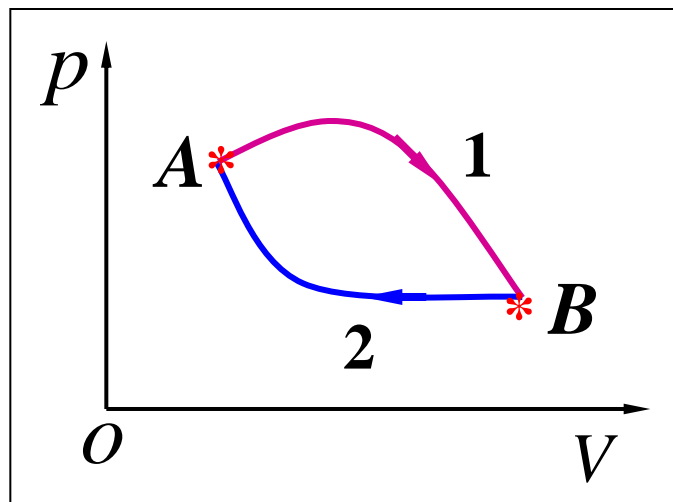
◆ **理想气体内能**：表征系统状态的单值函数，理想气体的内能仅是温度的函数。

$$E = E(T)$$

◆ 系统内能的增量只与系统起始和终了状态有关，与系统所经历的过程无关。



$$\Delta E_{AB} = C$$

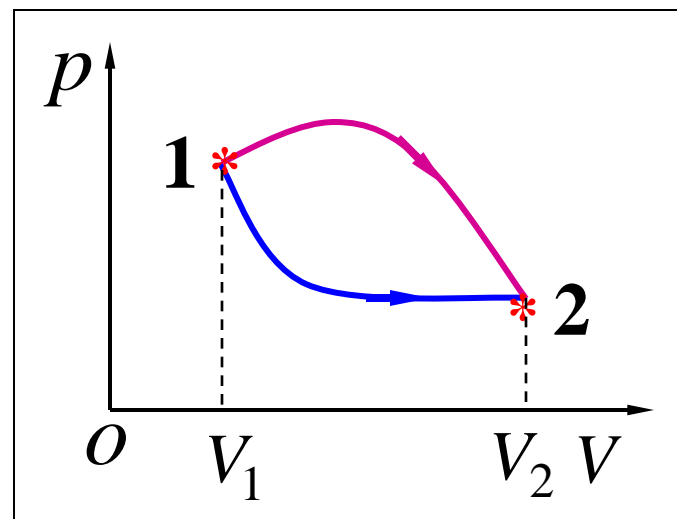


$$\Delta E_{A1B2A} = 0$$



$$Q = E_2 - E_1 + A$$

系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功。



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

微小过程

$$dQ = dE + dA = dE + p dV$$

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

## 第一定律的符号规定

	$Q$	$E_2 - E_1$	$A$
+	系统吸热	内能增加	系统对外界做功
-	系统放热	内能减少	外界对系统做功

### 注意

(1) 能量转换和守恒定律。第一类永动机(perpetual motion machine)——不消耗内能，不需外界传递热量而对外作功——是不可能制成的。

(2) 此定律只要求系统的初、末状态是平衡态，至于过程中经历的各状态则不一定是平衡态。

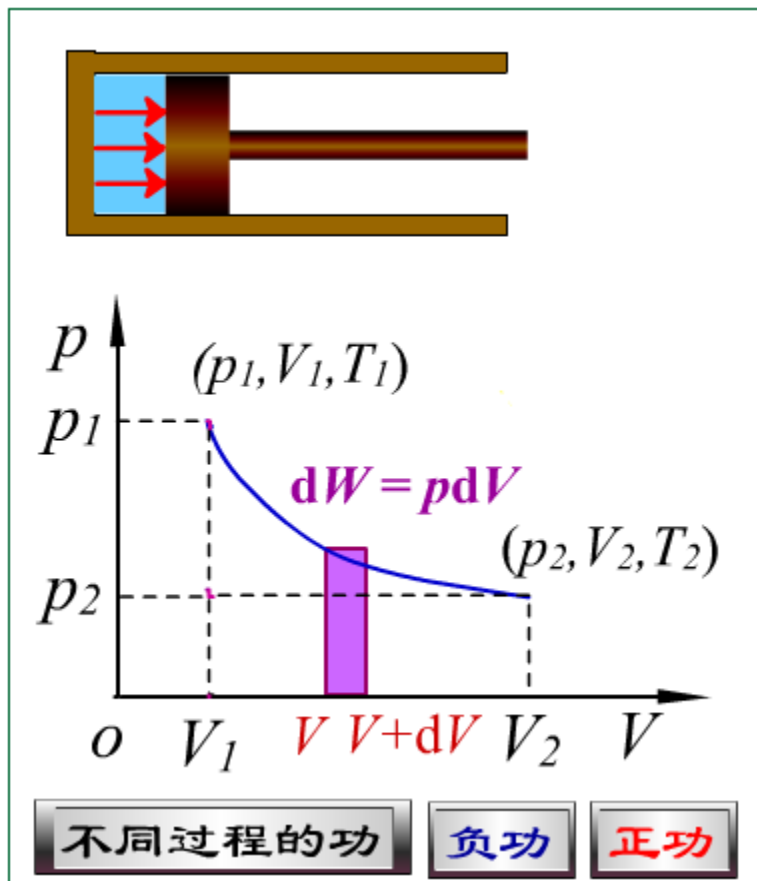
## 二、准静态过程中的体积功 (work)

宏观运动能量



热运动能量

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。



准静态过程功的计算

$$dA = Fdl = pSdl$$

$$dA = p dV$$

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

注意：做功与过程有关<sub>11</sub>

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

$V_2 > V_1 \longrightarrow A > 0$  气体对外界做功

$V_2 = V_1 \longrightarrow A = 0$  气体对外界不作功

$V_2 < V_1 \longrightarrow A < 0$  外界对气体作正功,  
气体对外界作负功

**注意**

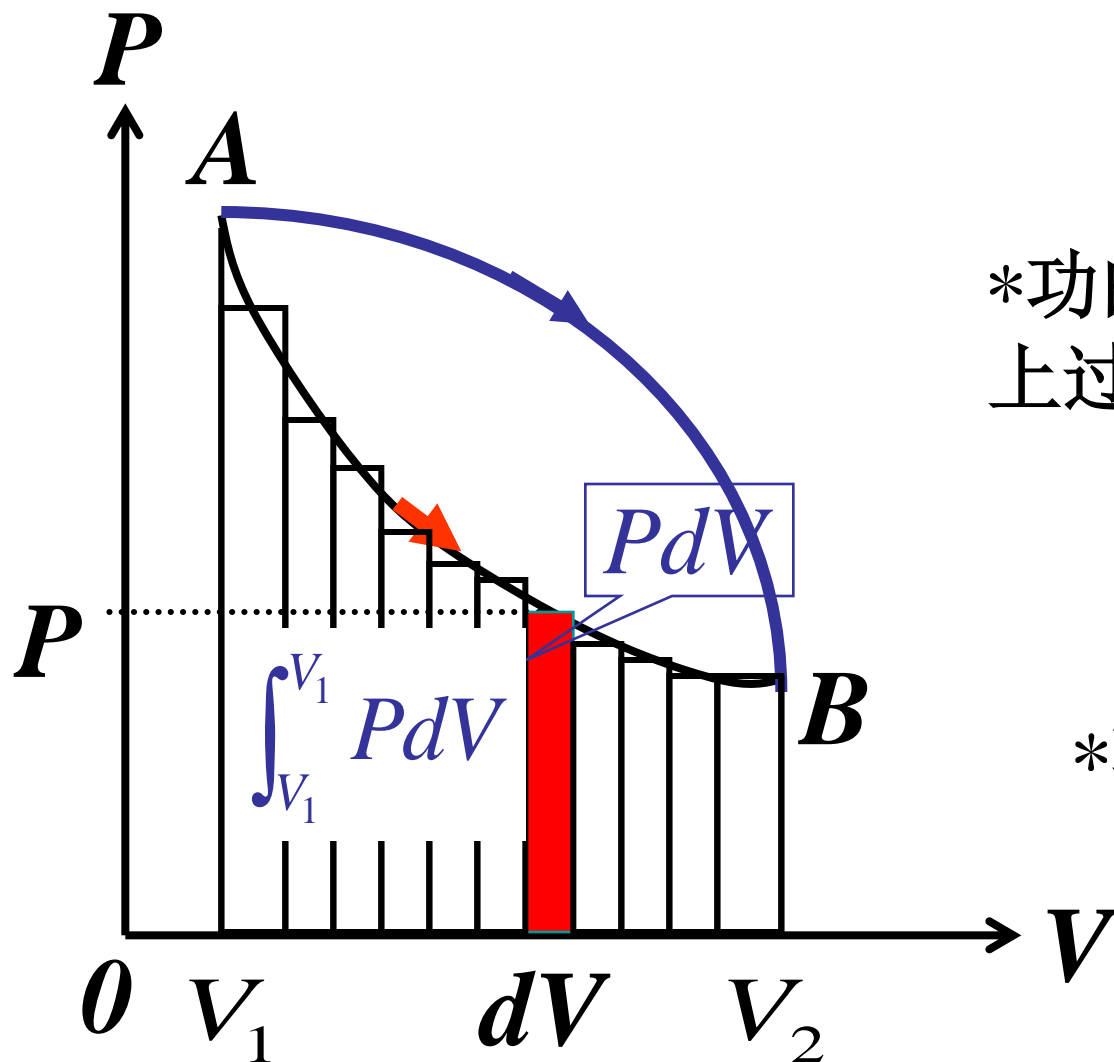
气体对外界做功

$$A > 0$$

外界对气体做功

$$A < 0$$

气体的自由膨胀过程中，系统对外作的功 $A$ 怎么求？



\*功的大小等于 $P$ — $V$ 图上过程曲线下的面积。

\*功是过程量

### 三、热量 (heat) 与摩尔热容

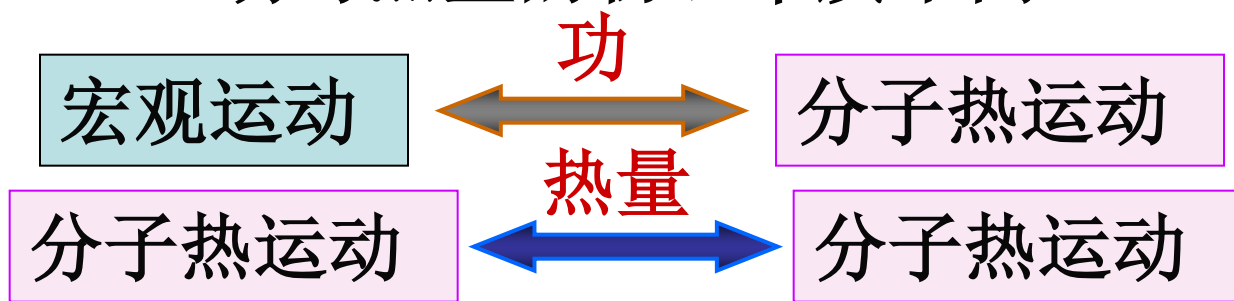
通过传热方式传递能量的量度，系统和外界之间存在温差而发生的能量传递。

#### 功与热量的异同

- 1) 过程量：与过程有关；
- 2) 等效性：改变系统热运动状态作用相同；

$$1 \text{ 卡(calorie)} = 4.18 \text{ J} , \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ 卡}$$

- 3) 功与热量的物理本质不同。



规定

吸热  $Q > 0$

放热  $Q < 0$

1mol 物质升高（或降低）单位温度所吸入（或放出）的热量称为**摩尔热容**：

$$C_m = \frac{dQ}{\mu dT}$$

由此可得：
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \mu C_m dT$$

摩尔热容 $C_m$ 也是一个过程量，与过程有关；

如果 $C_m$ 是个常量，则 $Q = \mu C_m \Delta T$

摩尔热容 $C_m$ 、比热 $c$ 与热容 $C$ 之间的关系：

$$C_m = Mc$$

$$C = mC_m$$

$$C_m = \frac{dQ}{\mu dT} = \frac{dE + dA}{\mu dT}$$

对理想气体,  $E = \mu \frac{i}{2} RT$

$$\therefore \Delta E = \mu \frac{i}{2} R \Delta T \quad dA = p dV$$

$$C_m = \frac{i}{2} R + \frac{p dV}{\mu dT}$$

与过程  
无关

反应具  
体过程



## § 7-3 等值过程和绝热过程

### 一、等值过程

计算各等值过程的热量、功和内能的理论基础

(1)  $pV = \mu RT$  (理想气体的共性)

(2) 
$$\begin{cases} dQ = dE + pdV \\ Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV \end{cases}$$

解决过程中能量转换的问题

(3)  $E = E(T)$  (理想气体的状态函数)

(4) 各等值过程的特性 .

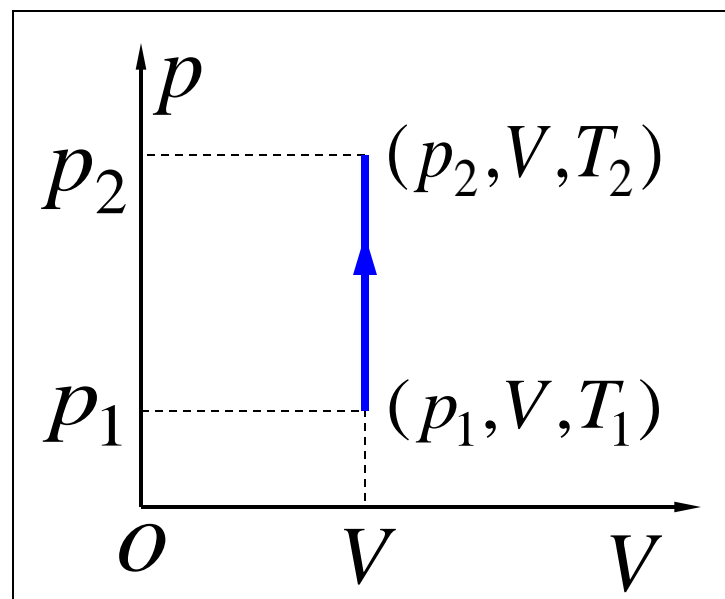
# 1、等体(等容)过程

特性  $V = \text{常量}$

过程方程  $pT^{-1} = \text{常量}$

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

热力学第一定律  $dQ_V = dE$



**定体摩尔热容(量):** 1mol 理想气体在等体过程中吸收热量  $dQ_V$ , 使温度升高  $dT$ , 其定体摩尔热容为

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT}$$

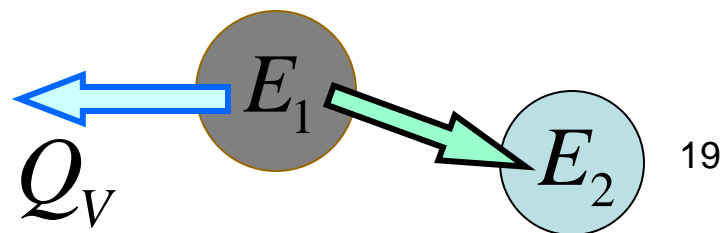
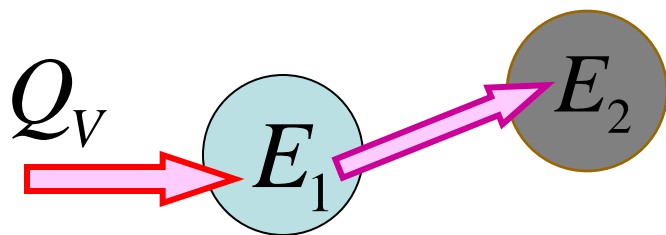
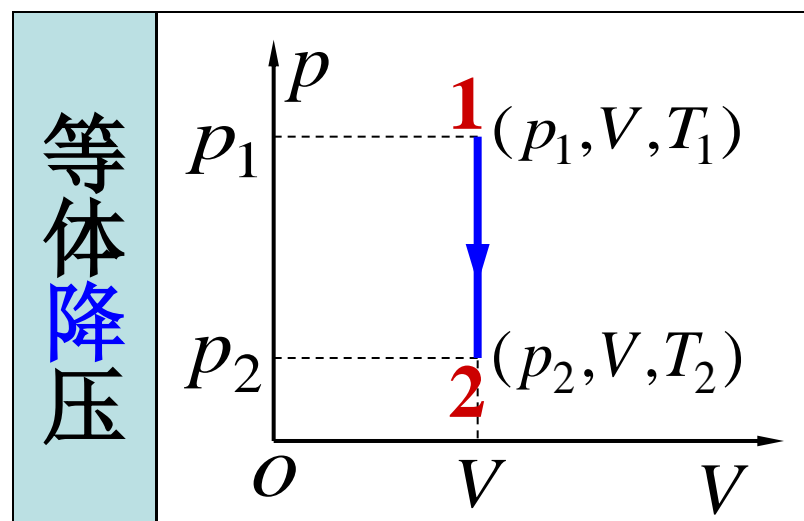
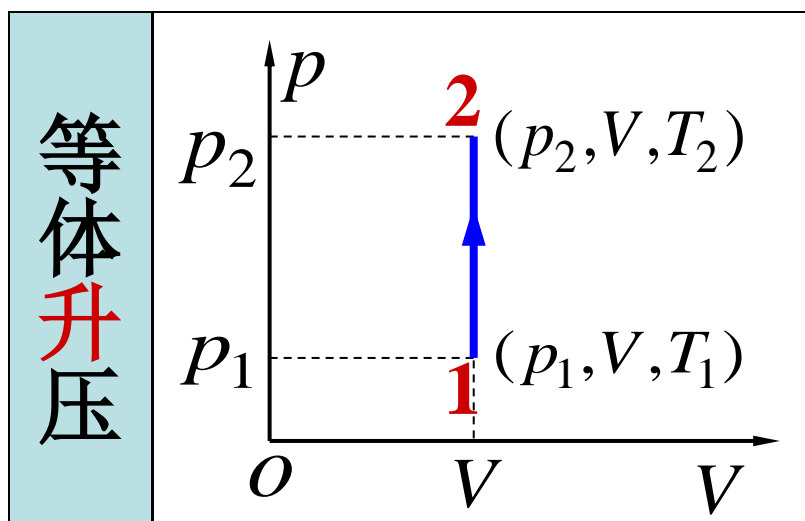
单位  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$dQ_V = C_{V,m} dT \quad \text{对 } \mu \text{ mol 气体} \quad dQ_V = dE = \mu C_{V,m} dT$$

等体过程中，外界传给气体的热量全部用来增加气体的内能，系统对外不作功。

热力学第一定律  $Q_V = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1) = E_2 - E_1$

$$= \mu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} V(p_2 - p_1)$$



根据摩尔热容公式，得到等体摩尔热容：

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R + \frac{pdV}{\mu dT} = \frac{i}{2} R$$

所以，理想气体的内能公式可以写作：

$$E = \mu \frac{i}{2} RT = \mu C_{V,m} T = \frac{i}{2} pV$$

$$\Delta E = \mu \frac{i}{2} R \Delta T = \mu C_{V,m} \Delta T = \frac{i}{2} \Delta(pV)$$

准静态理想气体的摩尔热容可以记为：

$$C_m = C_{V,m} + \frac{pdV}{\mu dT}$$

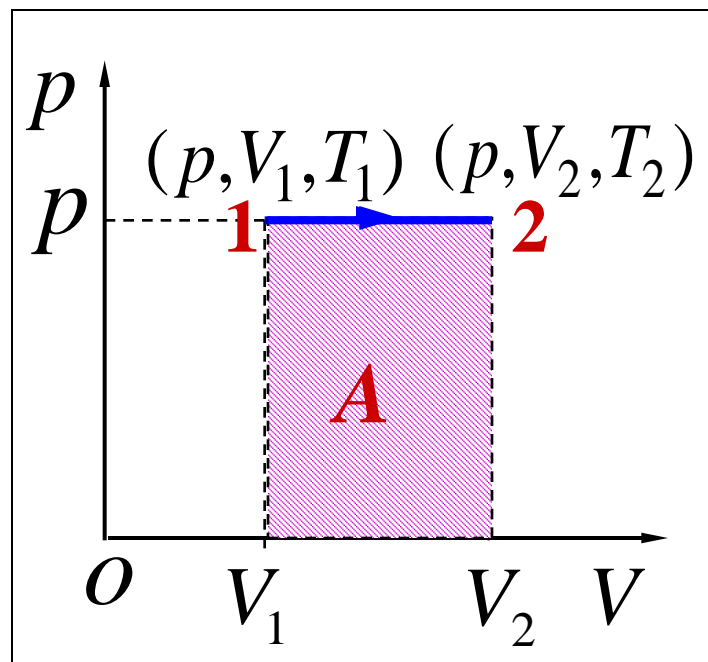
## 2、等压过程

特性  $p = \text{常量}$

过程方程  $VT^{-1} = \text{常量}$

功  $A = p(V_2 - V_1)$

热一律  $dQ_p = dE + dA$



气体吸热的一部分用来对外做功。

**定压摩尔热容：** 1mol 理想气体在等压过程中吸收的热量  $dQ_p$ ，温度升高  $dT$ ，其等压摩尔热容为

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT} \quad dQ_p = C_{p,m} dT$$

$$dQ_p = C_{p,m}dT = dE + pdV$$

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

$$pdV = RdT$$

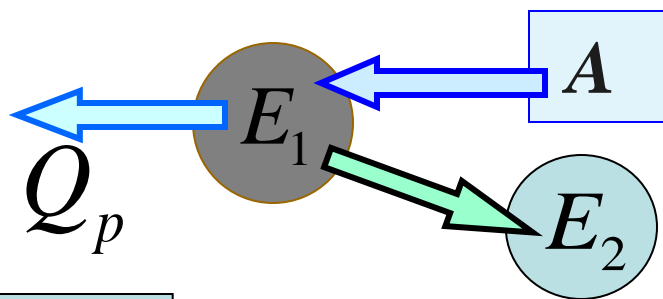
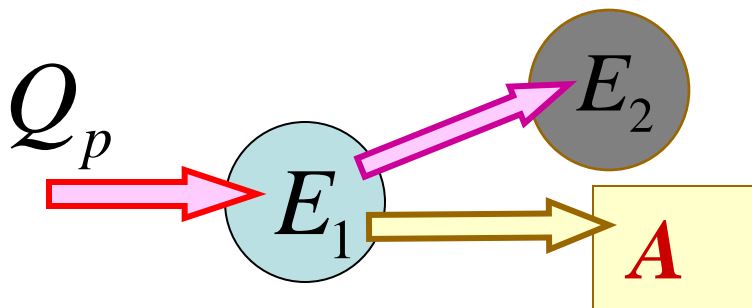
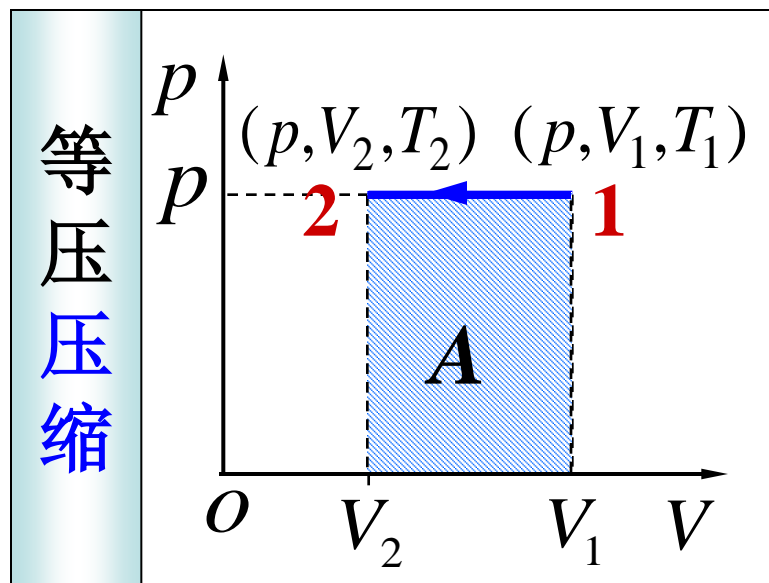
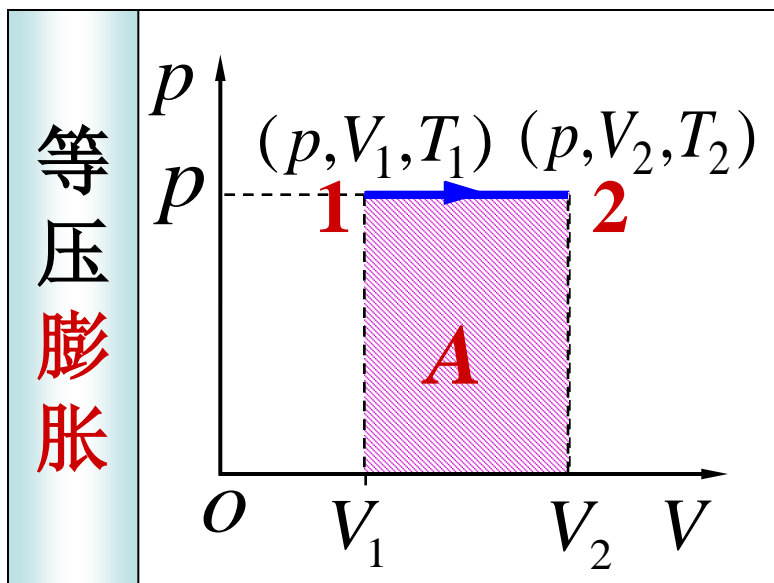
可得定压摩尔热容和定体摩尔热容的关系

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

比热容比  $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = (i+2)/i$

$$A = p(V_2 - V_1) = \mu R(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \mu C_{p,m}(T_2 - T_1), \quad E_2 - E_1 = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$



比热容定义

热容

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

比热容  
(specific  
heat)

$$c = \frac{dQ}{mdT} = \frac{C}{m_{\text{t3}}}$$

### 3、等温过程

特征  $T = \text{常量}$

过程方程  $pV = \text{常量}$

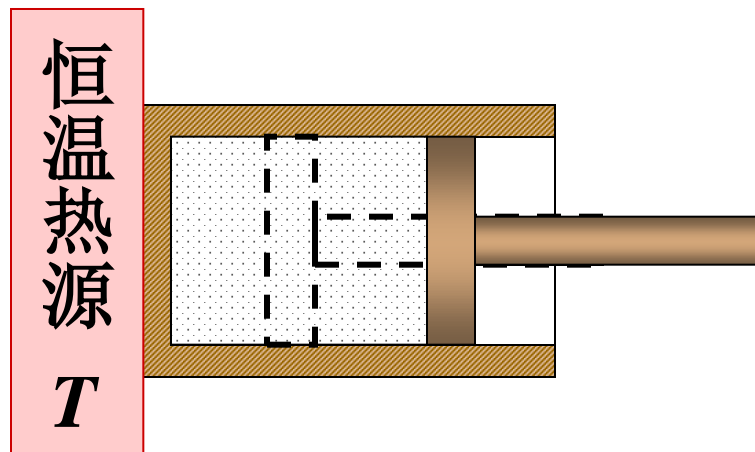
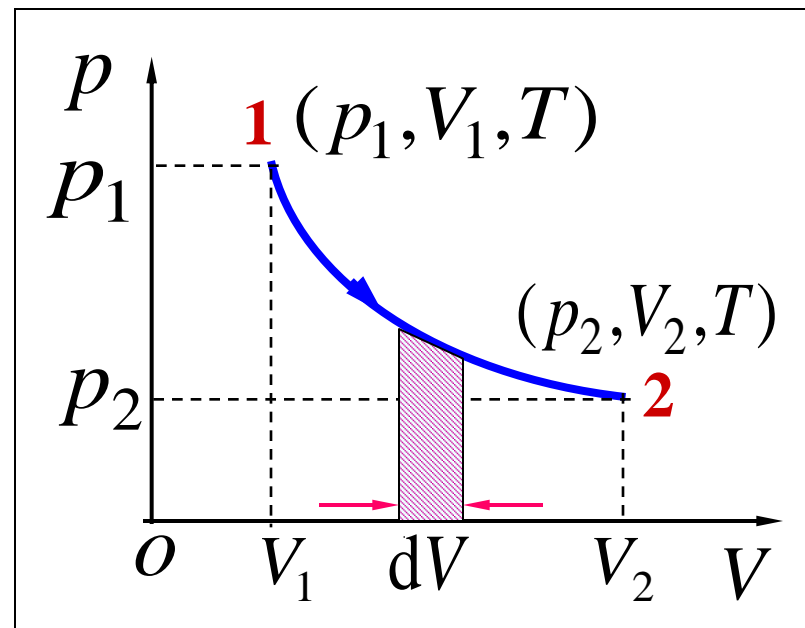
$$dE = 0$$

热力学第一定律

$$dQ_T = dA = p dV$$

气体吸热完全用于做功。

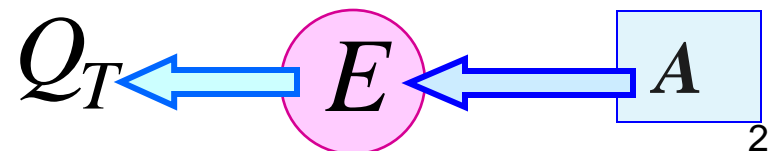
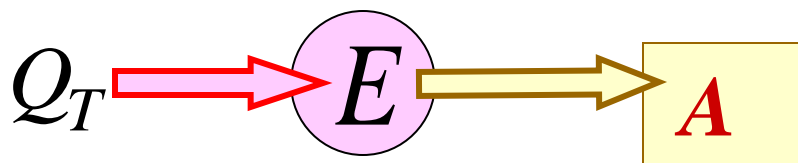
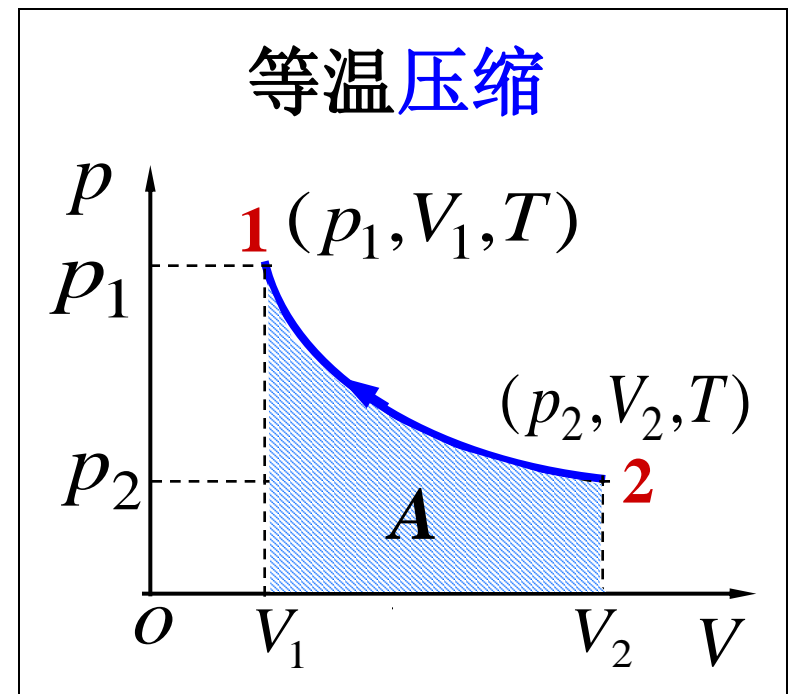
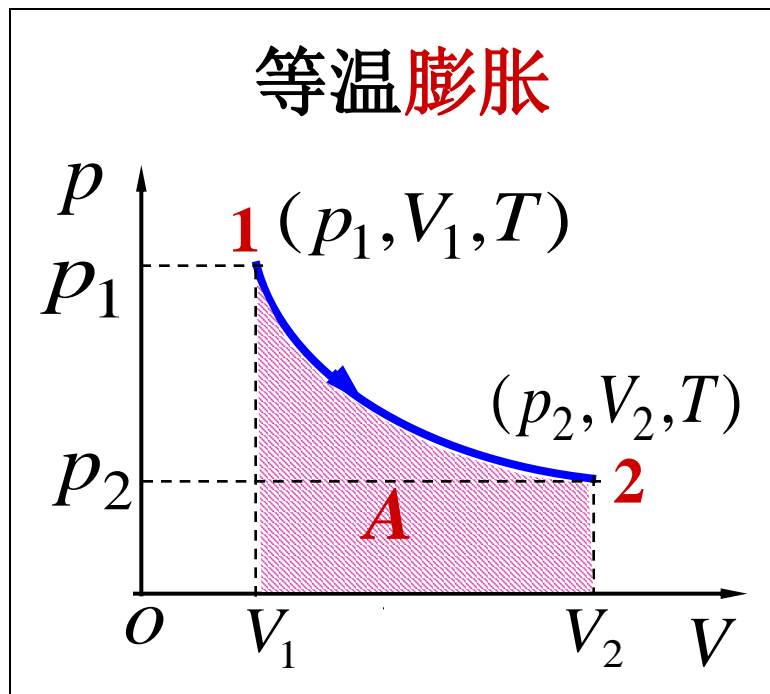
$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



$$\left( p = \mu \frac{RT}{V} \right)$$



$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} \mu \frac{RT}{V} dV = \boxed{\mu RT \ln \frac{V_2}{V_1}} = \mu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



## 二、绝热过程(adiabatic process)

与外界无热量交换的过程

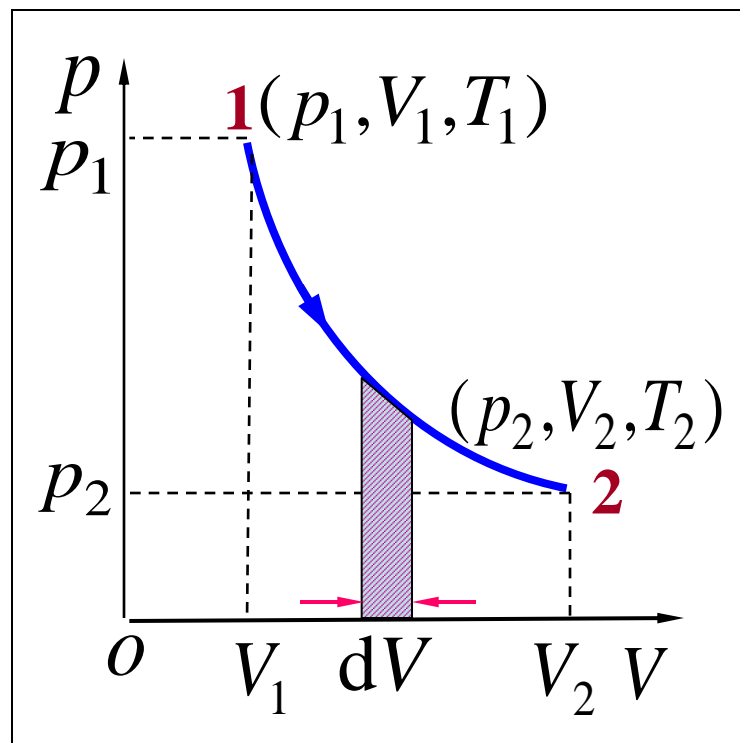
特征  $dQ = 0$

热一律  $dA + dE = 0$

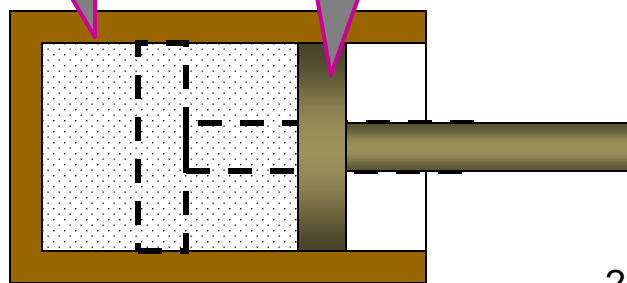
$$dA = -dE$$

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

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} \mu C_{V,m} dT \\ &= -\mu C_{V,m} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$



绝热的汽缸壁和活塞



由热力学第一定律有

$$A = -\Delta E$$

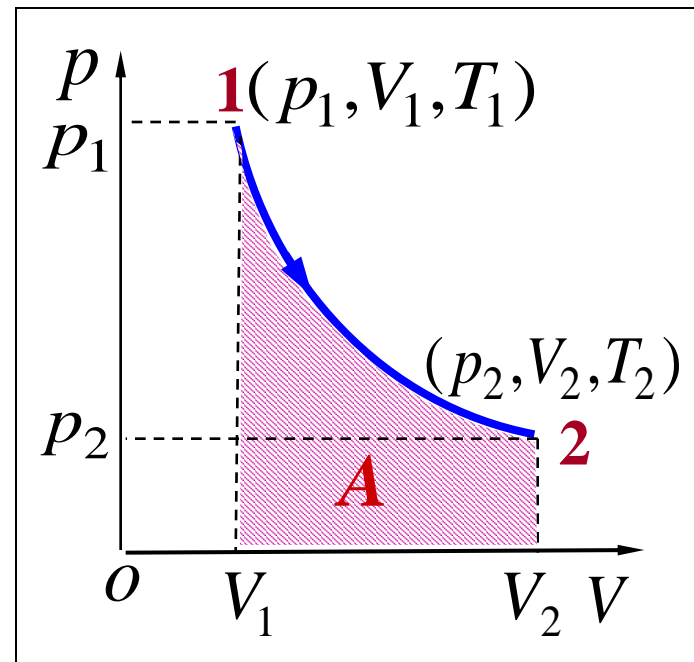
$$A = -\mu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

或  $A = \mu C_{V,m}(T_1 - T_2)$

若已知  $p_1, V_1, p_2, V_2$  及  $\gamma$

从  $pV = \mu RT$  可得  $A = C_{V,m} \left( \frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right)$

$$A = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$



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

## \* 绝热过程方程的推导

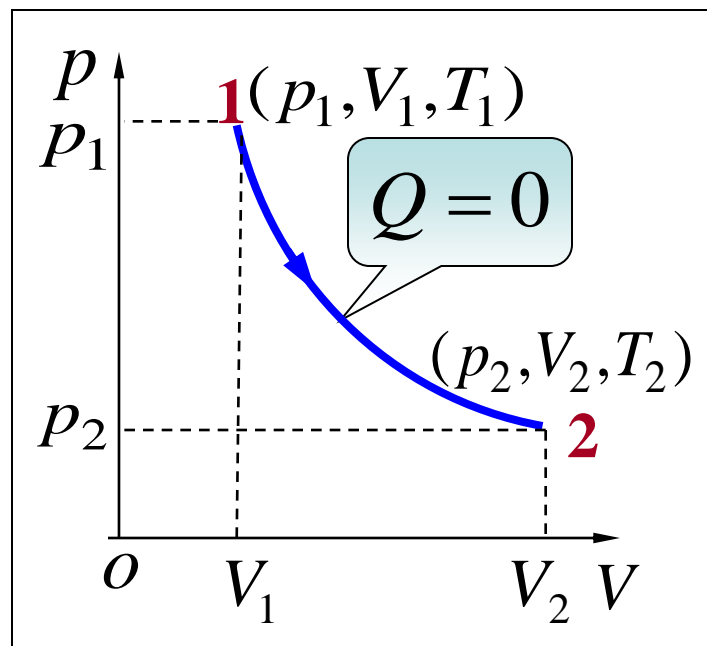
$$\because dQ = 0, \quad \therefore dA = -dE$$

$$\begin{cases} p dV = -\mu C_{V,m} dT \\ pV = \mu RT \end{cases}$$

$$\mu \frac{RT}{V} dV = -\mu C_{V,m} dT$$

分离变量得  $\frac{dV}{V} = -\frac{C_{V,m}}{R} \frac{dT}{T}$

$$\int \frac{dV}{V} = -\int \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$



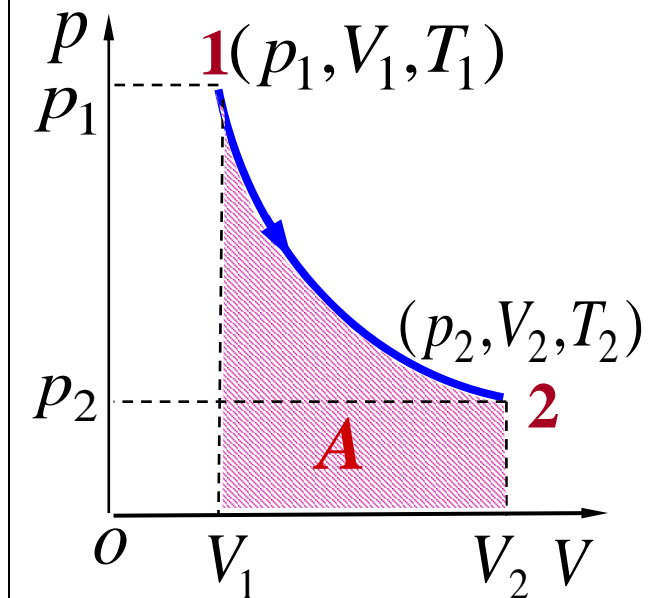
绝  
热  
方  
程

$$V^{\gamma-1} T = \text{常量}$$

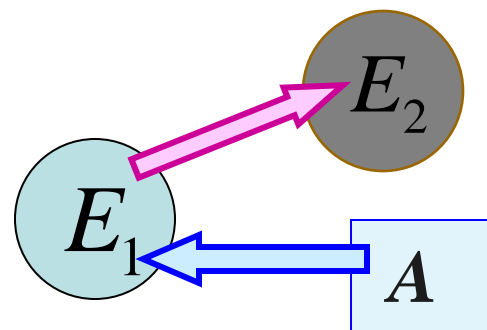
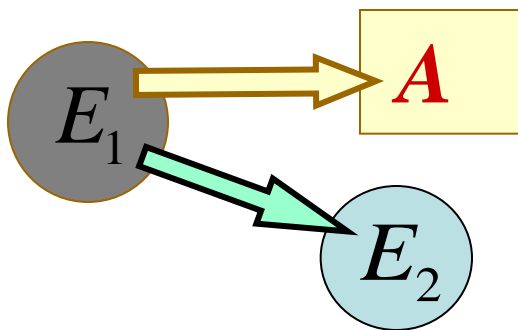
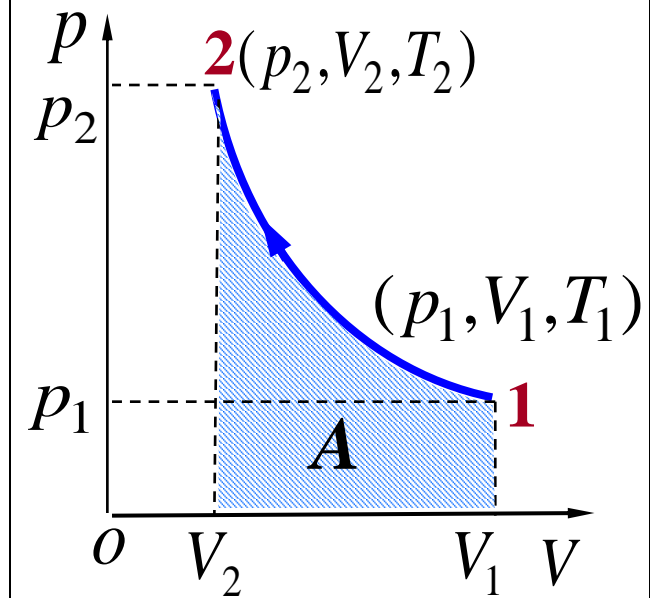
$$p V^{\gamma} = \text{常量}$$

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

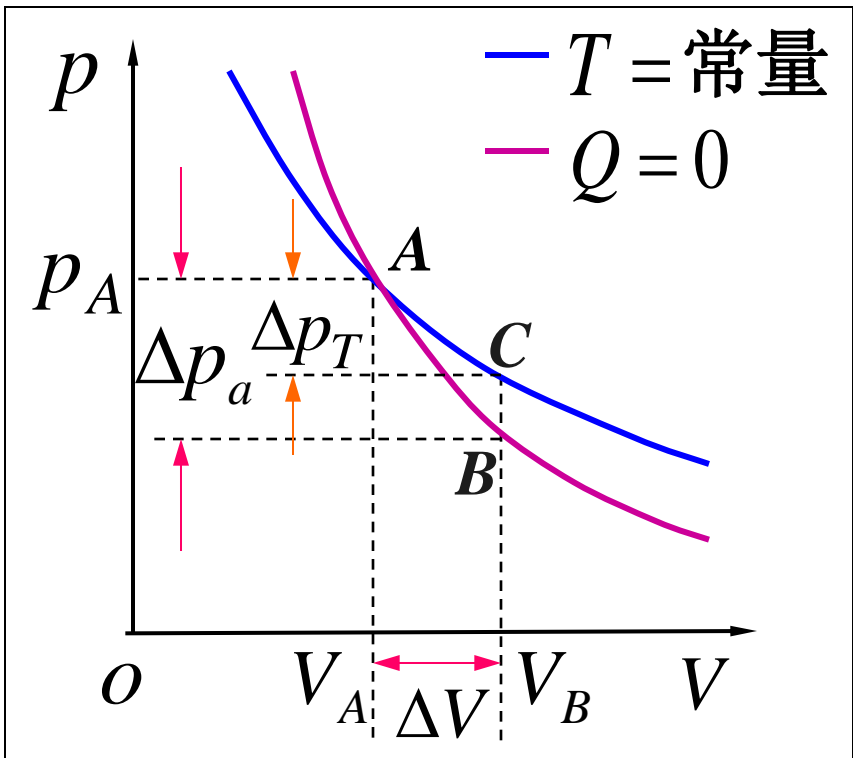
## 绝热膨胀



## 绝热压缩



# 绝热线(adiabat)和等温线(isotherm)



绝热线的斜率大于  
等温线的斜率.

绝热过程曲线的斜率

$$pV^\gamma = \text{常量}$$

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

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$

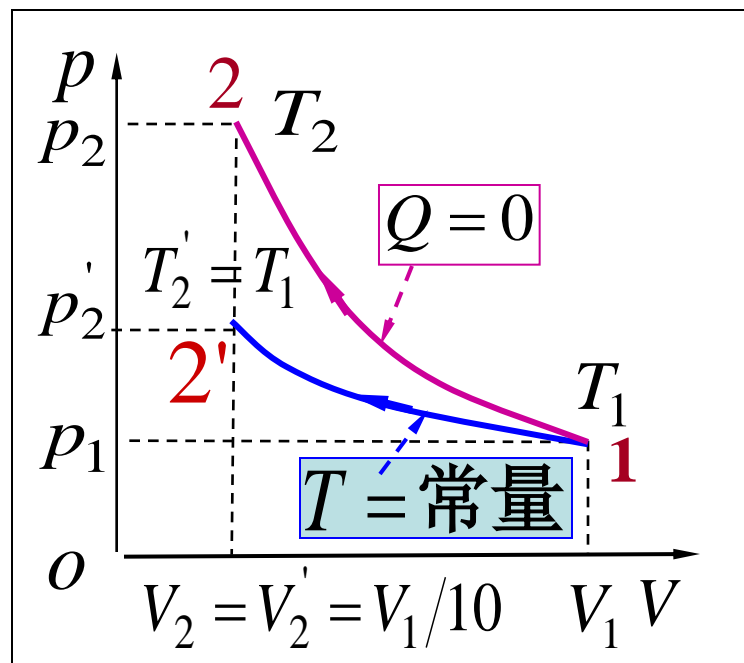
等温过程曲线的斜率

$$pV = \text{常量}$$

$$pdV + Vdp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$

**【例】** 设有 5 mol 的氢气，最初的压强为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  温度为  $20^\circ\text{C}$ ，求在下列过程中，把氢气压缩为原体积的  $1/10$  需作的功：**1)** 等温过程，**2)** 绝热过程．**3)** 经这两过程后，气体的压强各为多少？



**【解】 1) 等温过程**

$$A'_{12} = \mu RT \ln \frac{V_2'}{V_1} = -2.80 \times 10^4 \text{ J}$$

**2) 氢气为双原子气体**

由表查得  $\gamma = 1.41$ ，有

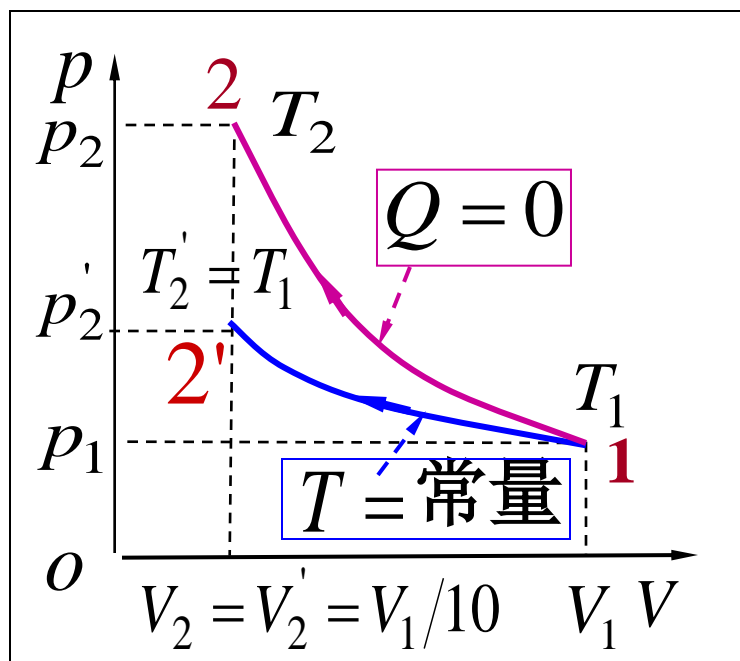
$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 753 \text{ K}$$

$$T_2 = 753\text{K}$$

$$A_{12} = -\mu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$A_{V,m} = 20.44\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$A_{12} = -4.70 \times 10^4 \text{J}$$



### 3) 对等温过程

$$p'_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = 1.013 \times 10^6 \text{Pa}$$

对绝热过程, 有  $p_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 2.55 \times 10^6 \text{Pa}$



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

**【解】** 氮气可视为理想气体, 其液化过程为绝热过程.

$$p_1 = 50 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T_1 = 300 \text{ K}$$

$$p_2 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

氮气为双原子气体由表查得  $\gamma = 1.40$

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

**【例】** 在一气缸内放有一定量的水，活塞与汽缸间的摩擦不计，缸壁由良导热材料制成. 作用于活塞上的压强  $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ . 开始时，活塞与水面接触. 若使环境 (热源) 温度非常缓慢地升高到  $100^\circ\text{C}$ . 求把单位质量的水汽化为水蒸汽，水的内能改变了多少？

**已知** 水的汽化热为  $L = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

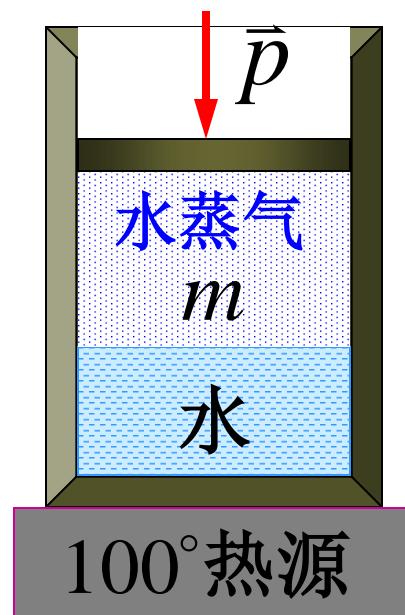
水的密度  $\rho_{\text{水}} = 1040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

水蒸汽的密度  $\rho_{\text{蒸汽}} = 0.598 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**【解】** 水汽化所需的热量  $Q = mL$

水汽化后体积膨胀为

$$\Delta V = m \left( \frac{1}{\rho_{\text{蒸汽}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right)$$



$$L = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \rho_{\text{水}} = 1040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

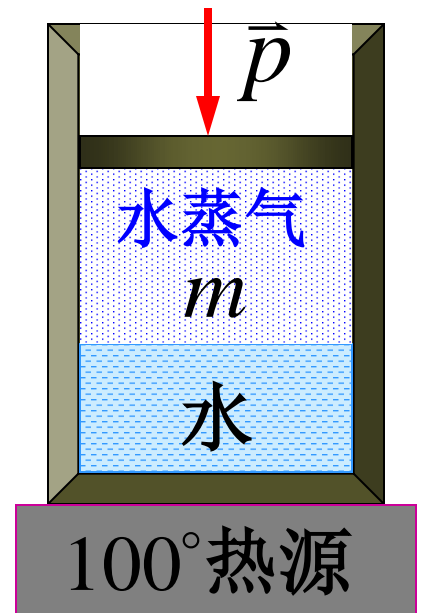
$$\rho_{\text{蒸汽}} = 0.598 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Delta V = m \left( \frac{1}{\rho_{\text{蒸汽}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right)$$

$$A = \int p dV = p \Delta V = pm \left( \frac{1}{\rho_{\text{蒸汽}}} - \frac{1}{\rho_{\text{水}}} \right)$$

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

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



## § 7-4 循环

### 一、循环 (cycle)

系统经过一系列变化状态过程后，又回到原来的状态的过程叫循环过程。

特征  $\Delta E = 0$

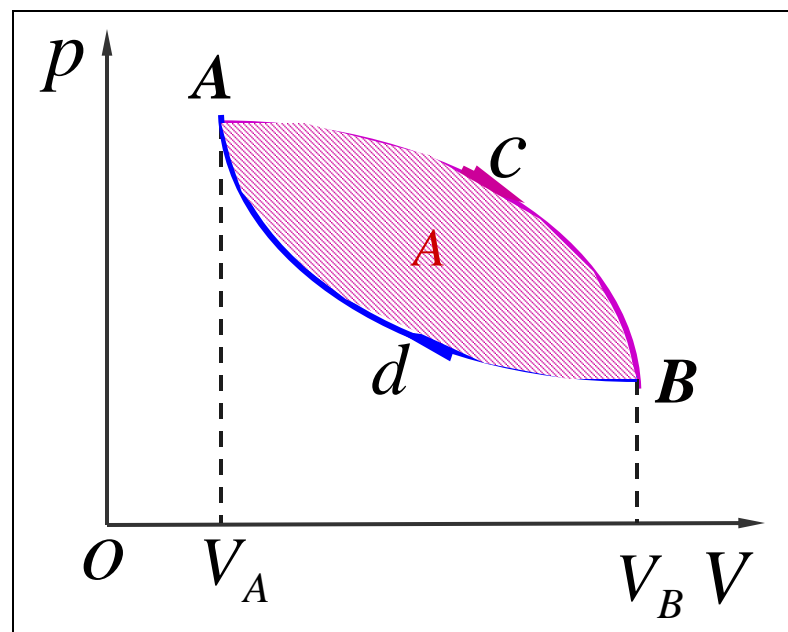
热力学第一定律  $Q = A$

净功  $A = Q_1 - Q_2 = Q$

总吸热  $\rightarrow Q_1$

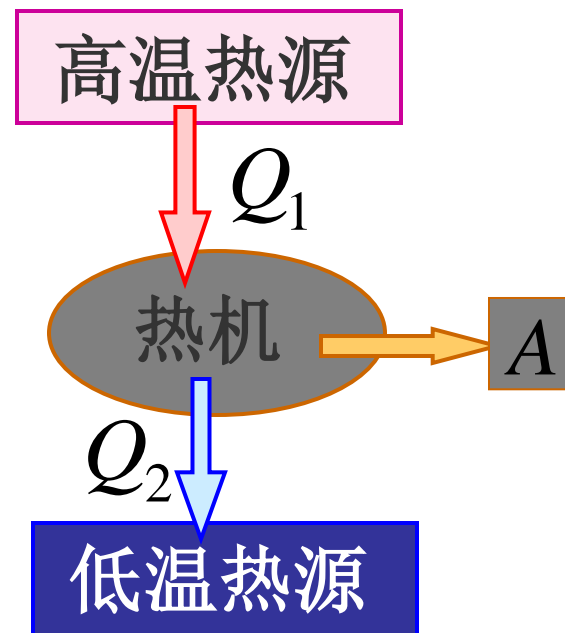
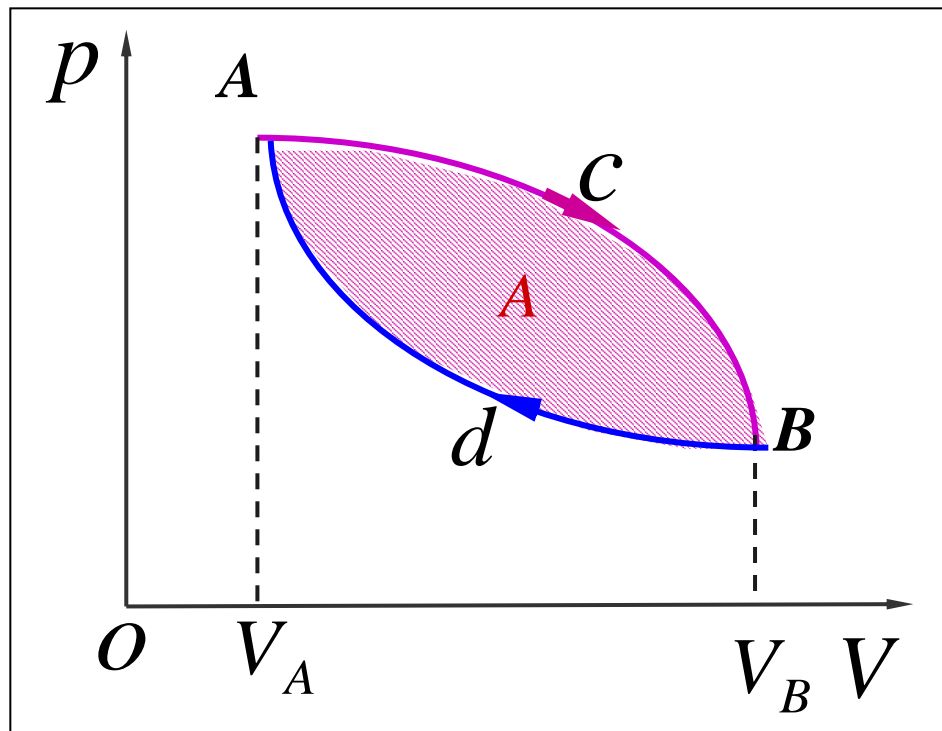
总放热  $\rightarrow Q_2$

(取绝对值)



正循环：顺时针方向； 逆循环：逆时针方向

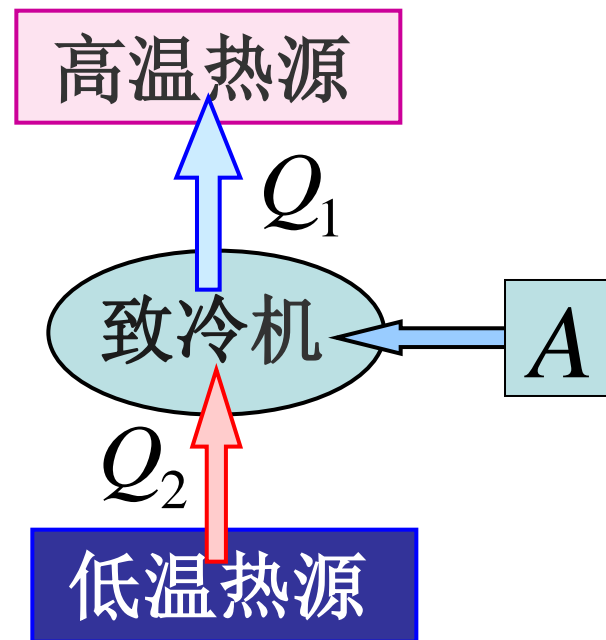
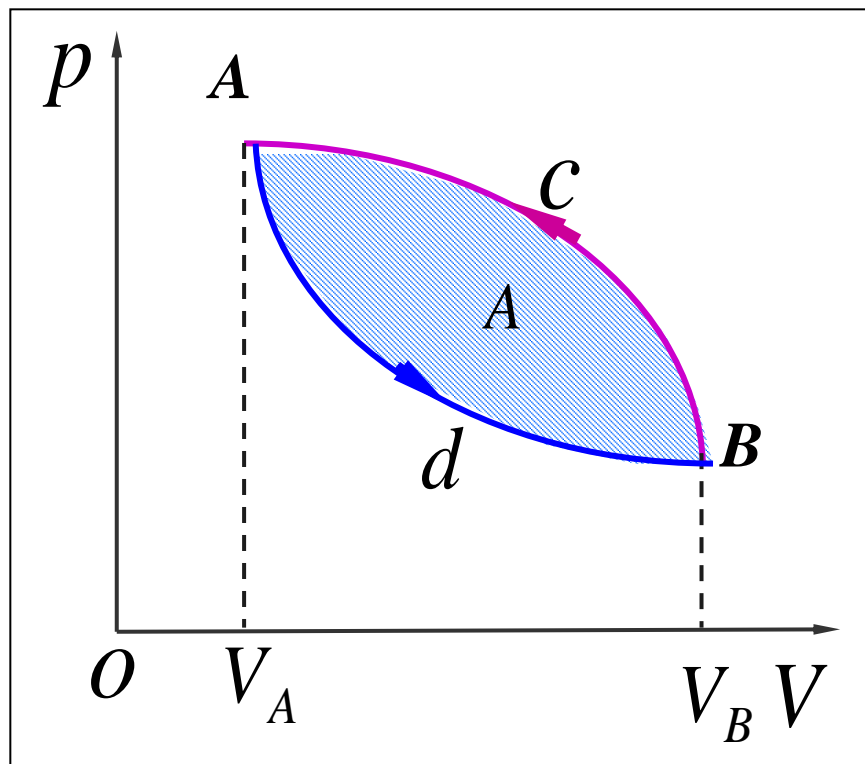
## 二 热机效率和致冷机的致冷系数



热机（正循环） $A > 0$

热机效率

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

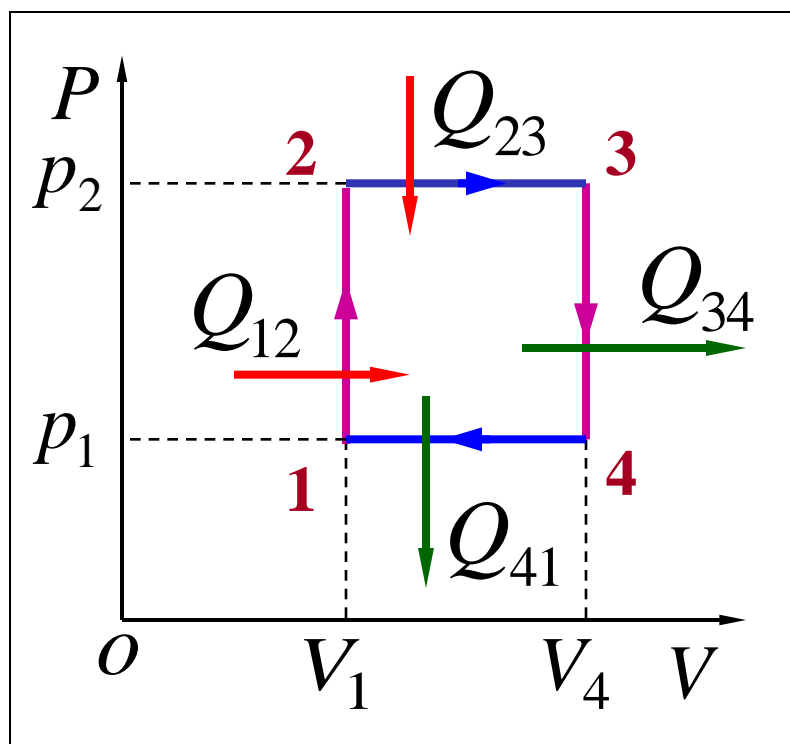


制冷机（逆循环） $A < 0$

制冷机制冷系数

$$\omega = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

**【例】** 1 mol 氦气经过如图所示的循环过程，其中  $p_2 = 2p_1$ ， $V_4 = 2V_1$  求 1—2、2—3、3—4、4—1 各过程中气体吸收的热量和热机的效率。



**【解】** 由理想气体物态方程得

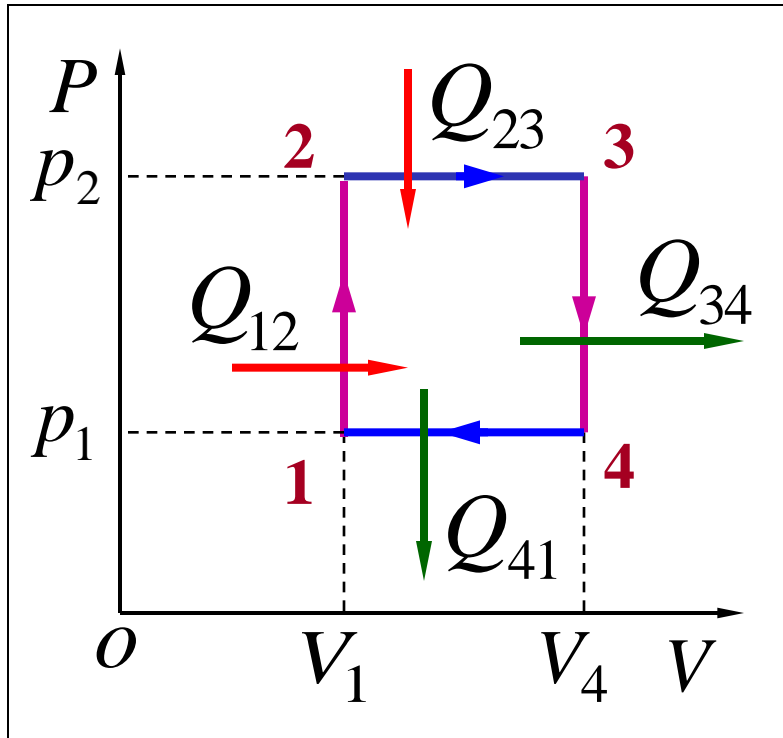
$$T_2 = 2T_1 \quad T_3 = 4T_1$$

$$T_4 = 2T_1$$

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

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

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



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

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

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

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23}$$

$$= C_{V,m}T_1 + 2C_{p,m}T_1$$

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

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

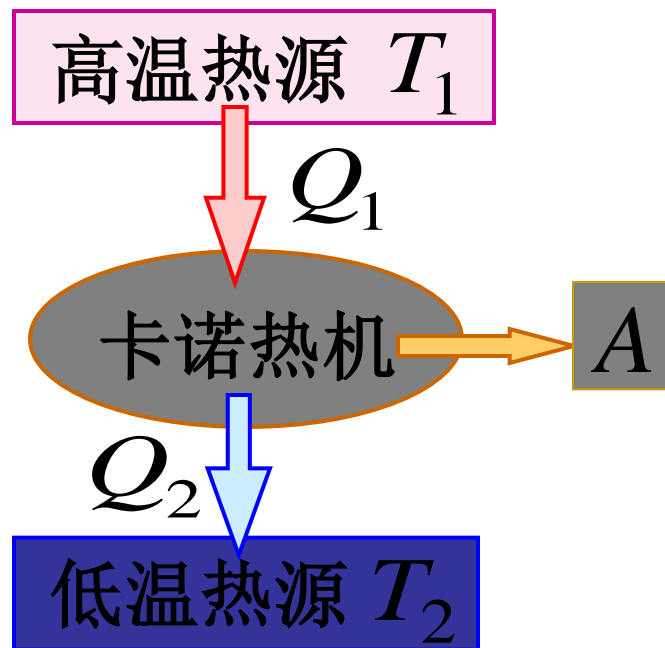
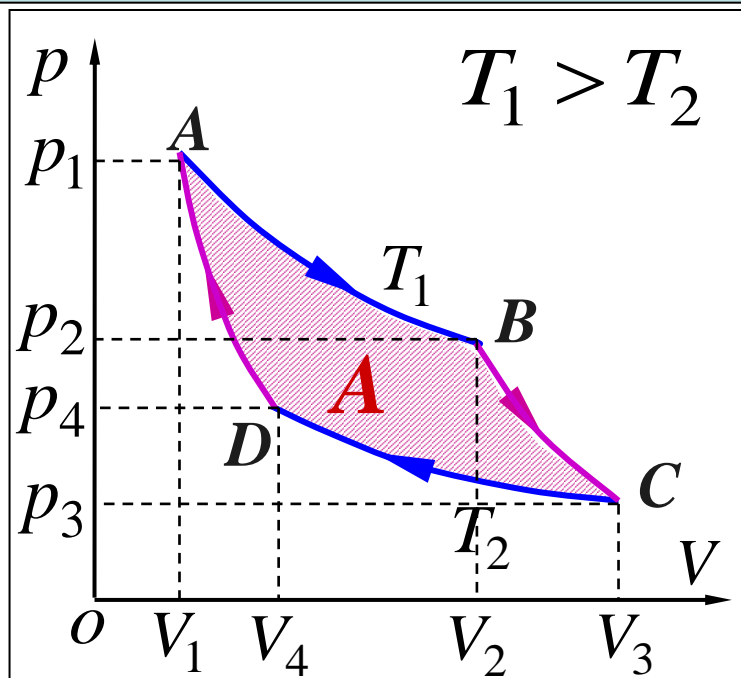
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\cancel{RT_1}}{\cancel{T_1}(3C_{V,m} + 2R)} = 15.3\%$$



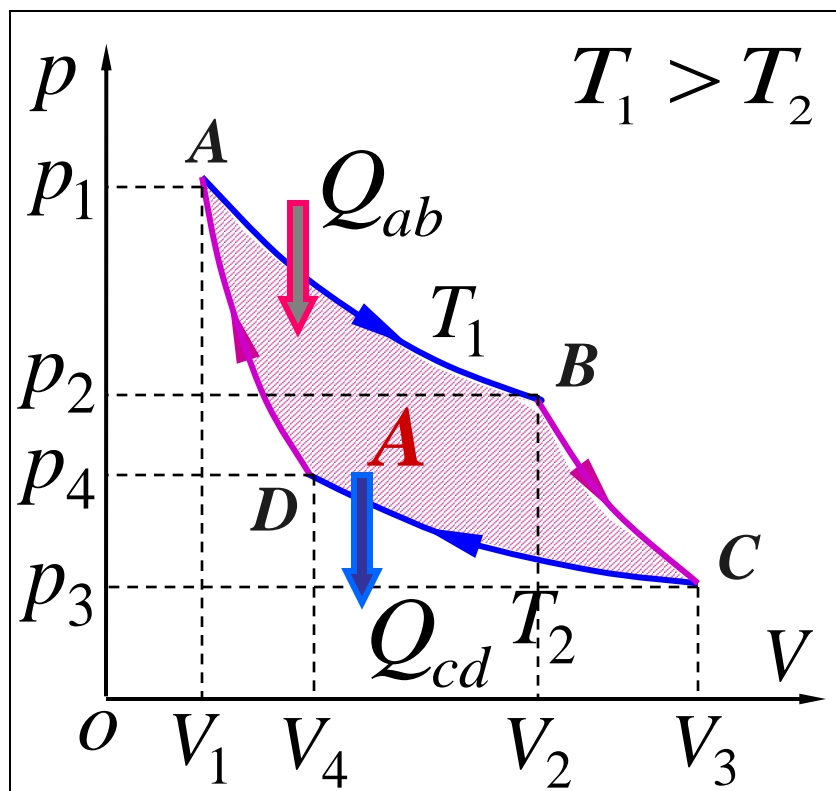
### 三 卡诺循环(Carnot cycle)

1824 年法国的年青工程师卡诺提出一个工作在两热源之间的理想循环——卡诺循环. 给出了热机效率的理论极限值; 他还提出了著名的卡诺定理.

卡诺循环是由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成.



# \* 理想气体卡诺循环热机效率的计算



## 卡诺循环

$A \rightarrow B$  等温膨胀

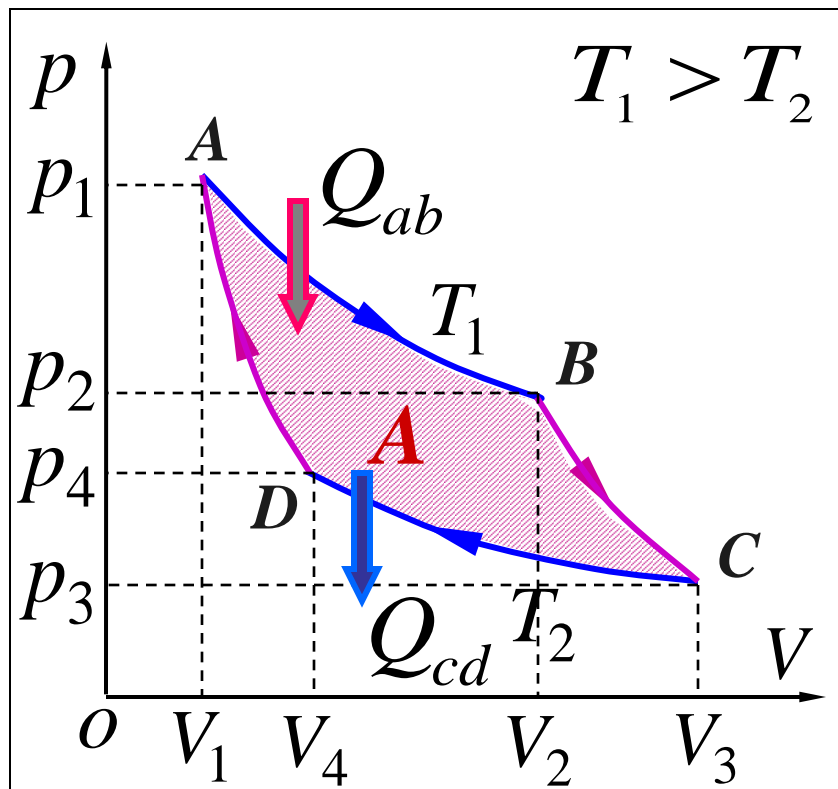
$B \rightarrow C$  绝热膨胀

$C \rightarrow D$  等温压缩

$D \rightarrow A$  绝热压缩

$A \rightarrow B$  等温膨胀吸热

$$Q_1 = Q_{ab} = \mu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$Q_1 = \mu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**$C-D$  等温压缩放热**

$$Q_2 = |Q_{cd}| = \mu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

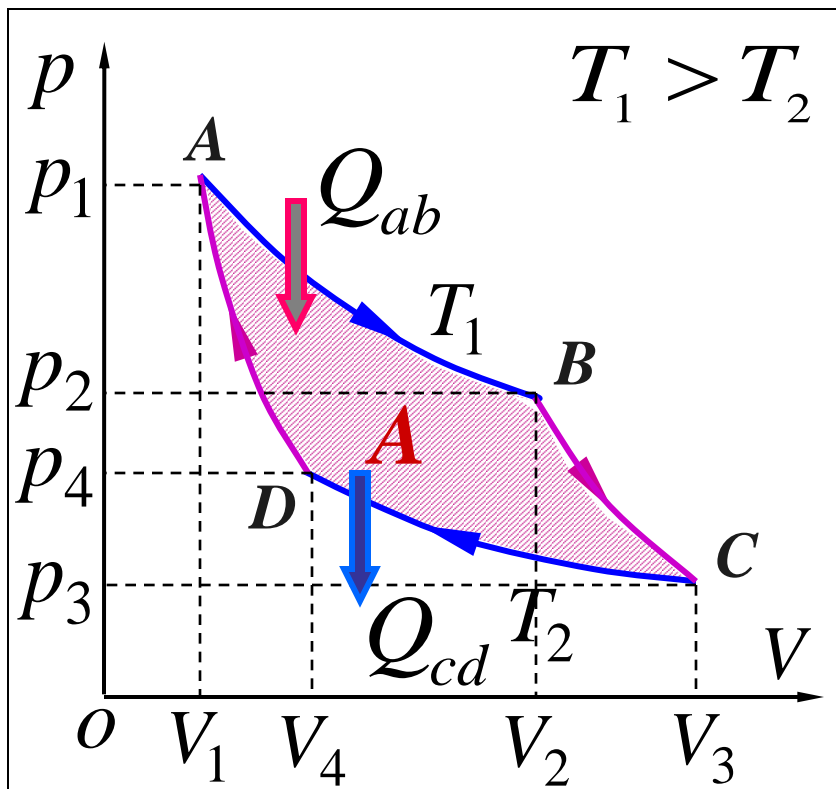
**$B-C$  绝热过程**

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

**$D-A$  绝热过程**

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

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



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

➤ 卡诺热机效率

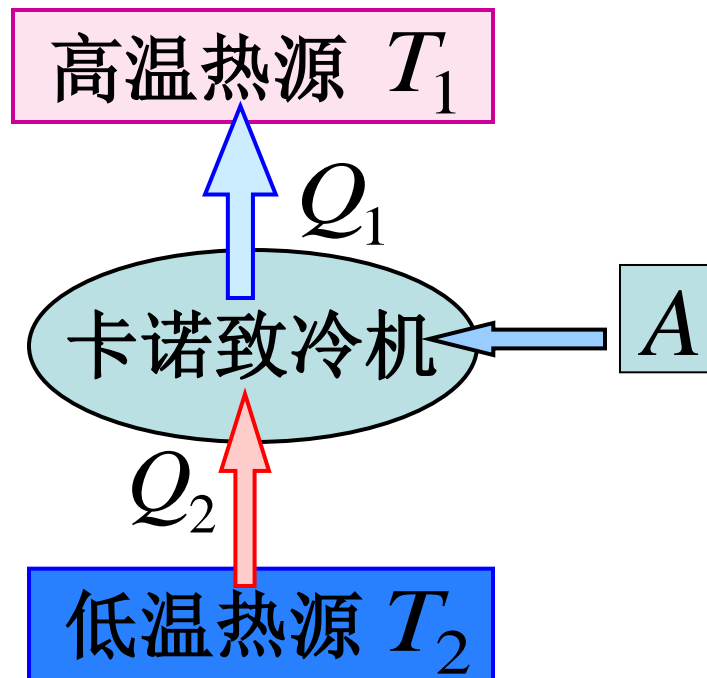
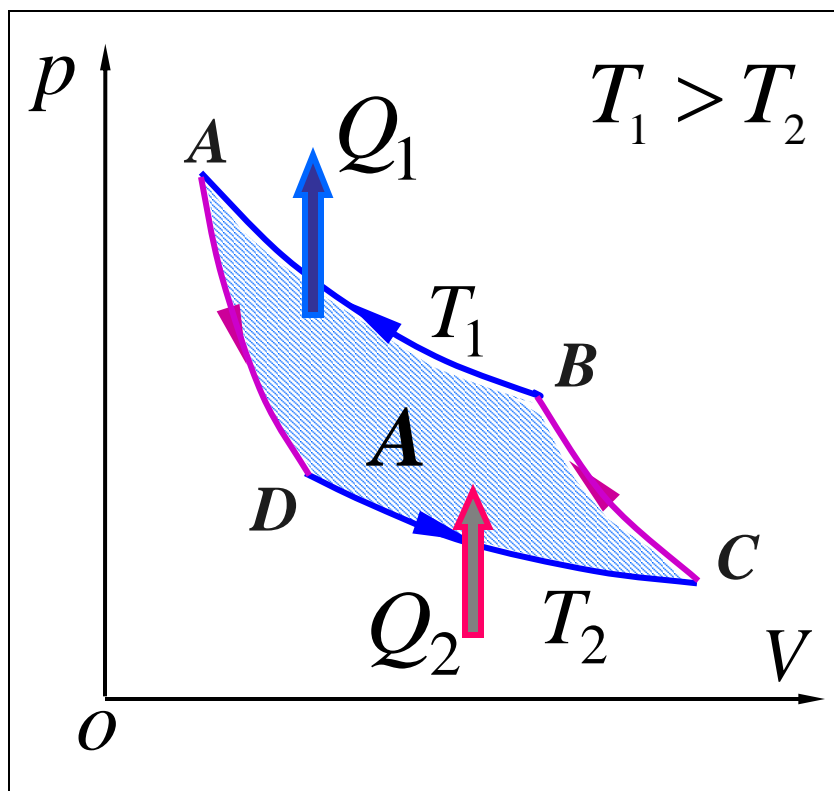
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

同时得到

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

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的温度有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高。

## \* 卡诺致冷机（卡诺逆循环）

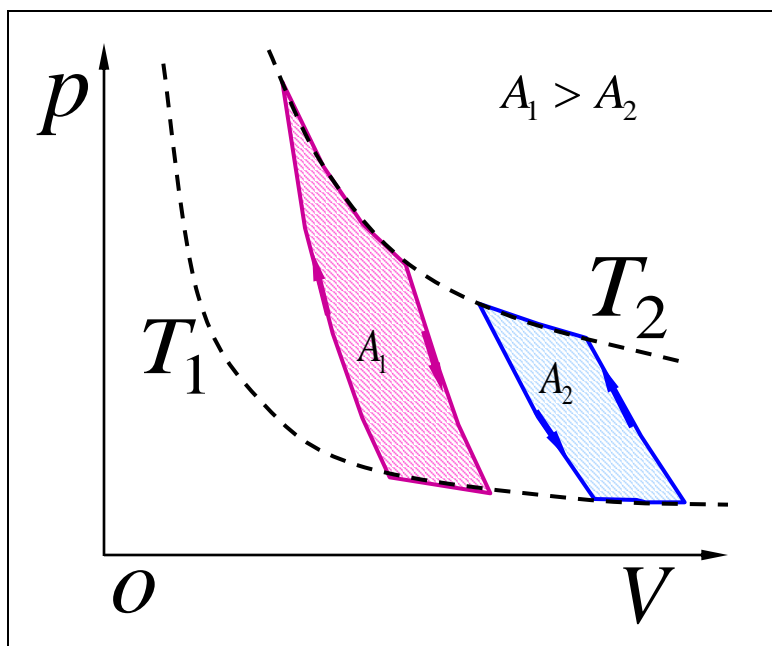


卡诺致冷机**致冷**系数

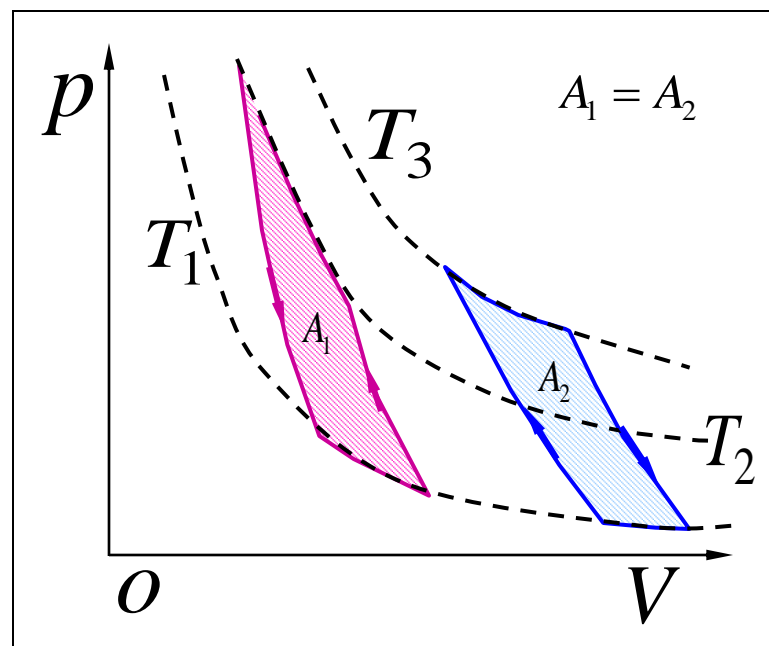
$$\omega = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

# 讨论

图中两卡诺循环  $\eta_1 = \eta_2$  吗？



$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$

**【例】** 一台电冰箱放在室温为  $20^{\circ}\text{C}$  的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在  $5^{\circ}\text{C}$ 。现每天有  $2.0 \times 10^7 \text{ J}$  的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需作多少功，其功率为多少？设在  $5^{\circ}\text{C}$  至  $20^{\circ}\text{C}$  之间运转的致冷机（冰箱）的致冷系数，是卡诺致冷机致冷系数的  $55\%$ 。

**【解】** 
$$\omega = \omega_{\text{卡}} \times 55\% = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \times \frac{55}{100} = 10.2$$

由致冷机致冷系数  $\omega = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$  得  $Q_1 = \frac{\omega + 1}{\omega} Q_2$

房间传入冰箱的热量  $Q' = 2.0 \times 10^7 \text{ J}$  热平衡时  $Q' = Q_{27}$

房间传入冰箱的热量  $Q' = 2.0 \times 10^7 \text{ J}$  热平衡时  $Q' = Q_2$

$$Q_1 = \frac{\omega + 1}{\omega} Q_2 = \frac{\omega + 1}{\omega} Q' = 2.2 \times 10^7 \text{ J}$$

保持冰箱在  $5^\circ \text{C}$  至  $20^\circ \text{C}$  之间运转，每天需做功

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_1 - Q' = 0.2 \times 10^7 \text{ J}$$

功率

$$P = \frac{A}{t} = \frac{0.2 \times 10^7}{24 \times 3600} \text{ W} = 23 \text{ W}$$



**【例】** 求1mol氧气在如图循环过程中的效率

**【解】**  $a \rightarrow b$  过程, 等温:  $\Delta E = 0$

吸热膨胀  $Q_{ab} = A_1 = \mu RT_a \ln \frac{V_b}{V_a}$   
 $= p_a V_a \ln \frac{V_b}{V_a} = 3.15 \times 10^3 \text{ J}$

$b \rightarrow c$  为等压过程

$$A_2 = p_c (V_c - V_b) = -2.27 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{bc} = \mu C_p (T_c - T_b) = \frac{7}{2} R (T_c - T_b) = \frac{7}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = -7.95 \times 10^3 \text{ J}$$

$c \rightarrow a$  为等体过程

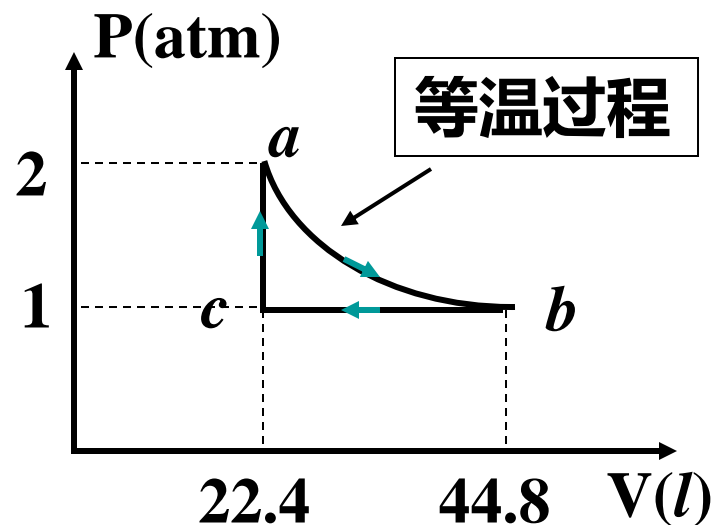
$$A_3 = 0$$

$$Q_{ca} = \Delta E = \mu C_V (T_a - T_c) = \frac{5}{2} (RT_a - RT_c) = \frac{5}{2} (p_a V_a - p_c V_c) = 5.675 \times 10^3 \text{ J}$$

总过程: 放热  $Q_2 = -Q_{bc} = 7.95 \times 10^3 \text{ J}$

吸热  $Q_1 = Q_{ab} + Q_{ca} = 8.825 \times 10^3 \text{ J}$

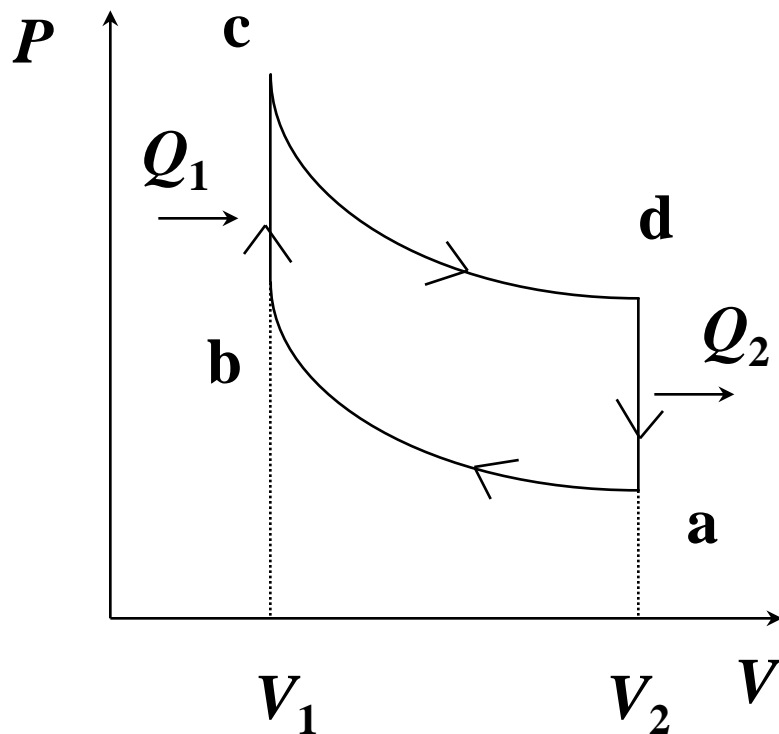
作功  $A = A_1 + A_2 + A_3 = 0.88 \times 10^3 \text{ J}$



效率  $\eta = \frac{A}{Q_1} \cong 10\%$

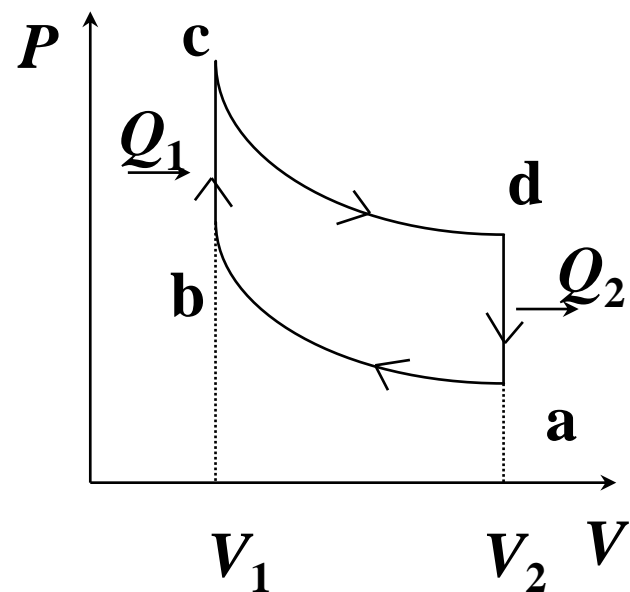
或  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \cong 10\%$

**【例】** 奥托循环是理想汽油机循环，它由两个等容线与两个绝热线组成，如图所示。已知 $V_1$ 、 $V_2$ 和 $\gamma$ 。求该热机的效率。



**【解】** 计算, 吸热  $Q_1$   $Q_1 = \nu C_V (T_c - T_b)$

同理, 放热  $Q_2$   $Q_2 = \nu C_V (T_d - T_a)$



循环效率:  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$

由绝热过程  $T_c V_1^{\gamma-1} = T_d V_2^{\gamma-1}$

$$T_b V_1^{\gamma-1} = T_a V_2^{\gamma-1}$$

两式相减, 整理后得:

$$\frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

得循环效率为:

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

只决定于体积压缩比, 若压缩比 7,  
 $\gamma=1.4$ , 则  $\eta=55\%$ , 实际只有25%。

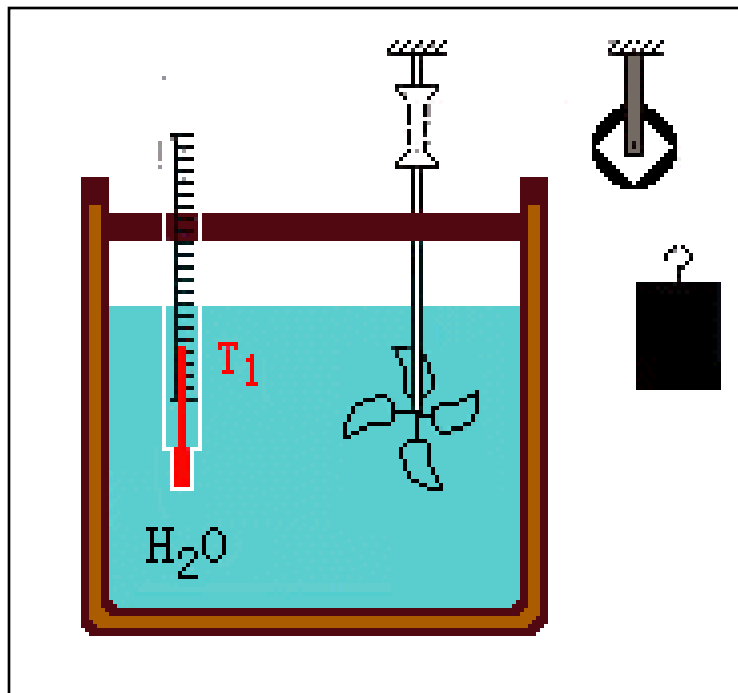
# § 7-5 热力学第二定律

## 一、热力学第二定律

### 自然过程的方向

? 只满足能量守恒的过程一定能实现吗?

➤ 功热转换 **transform between work and heat**



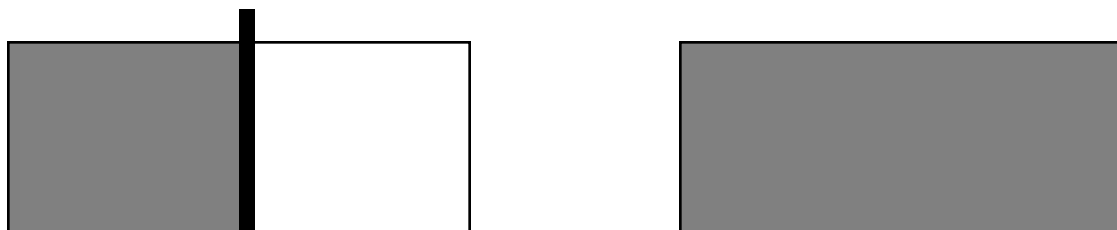
通过摩擦而使功变热的过程是不可逆的；或热不能自动转化为功；或，**唯一效果是**热全部变成功的过程是不可能的。

功热转换过程**具有方向性**。

## ➤ 热传导 (heat conduction)

热量由高温物体传向低温物体的过程是不可逆的；  
或，热量不能自动地由低温物体传向高温物体。

## ➤ 气体的绝热自由膨胀 (adiabatic free expansion)



气体向真空中绝热自由膨胀的过程是不可逆的。

## ➤ 非平衡态到平衡态的过程是 不可逆的

不可逆的  $\longleftrightarrow$  自动地

✓ 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

## ➤ 第二定律的提出

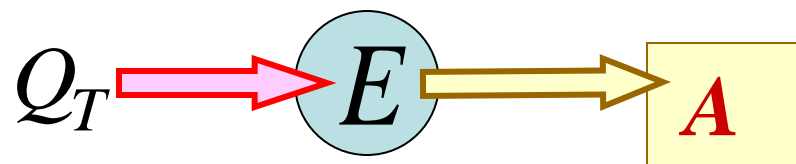
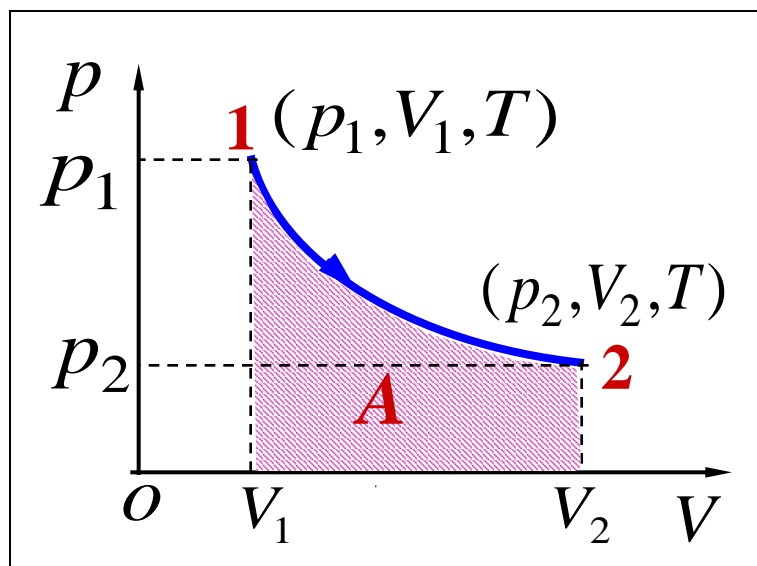
1) 功热转换的条件第一定律无法说明.

2) 热传导的方向性、气体自由膨胀的不可逆性问题第一定律无法说明.

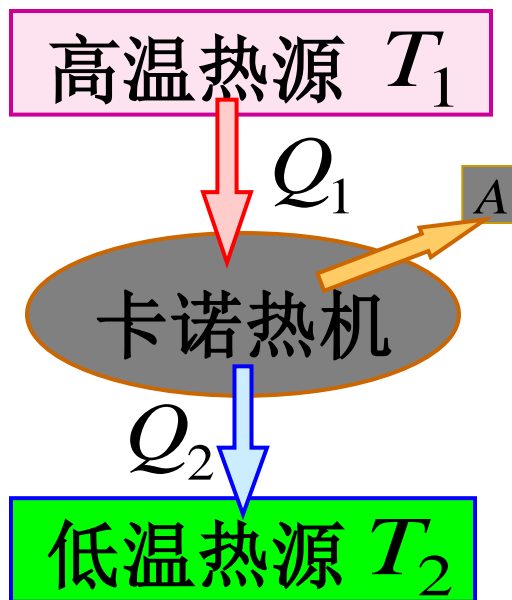
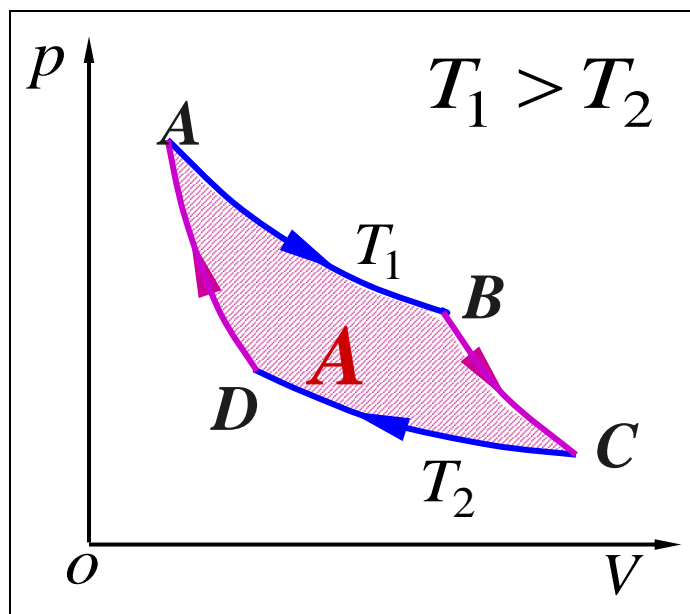
### 热力学第二定律有两种表述方式

1、开尔文表述：不可能制造出这样一种**循环**工作的热机，它只使**单一**热源冷却来做功，而**不**放出热量给其他物体，或者说**不使外界发生任何变化**。

简单地说：**单一热源的热机是不可能制成的。**  
**或第二类永动机是不可能实现的。**



等温膨胀过程是从单一热源吸热做功，而**不**放出热量给其它物体，但它非循环过程。



卡诺循环是循环过程，但需两个热源，且使外界发生变化。

**1. 第二类永动机：**人们把想象中能够从单一热源吸收热量，全部用来做功而不引起其他变化的热机叫做第二类永动机。

## **2. 第二类永动机不可能制成**

表示机械能和内能的转化过程具有方向性。尽管机械能可以全部转化为内能，内能却不能全部转化成机械能，同时不引起其他变化。

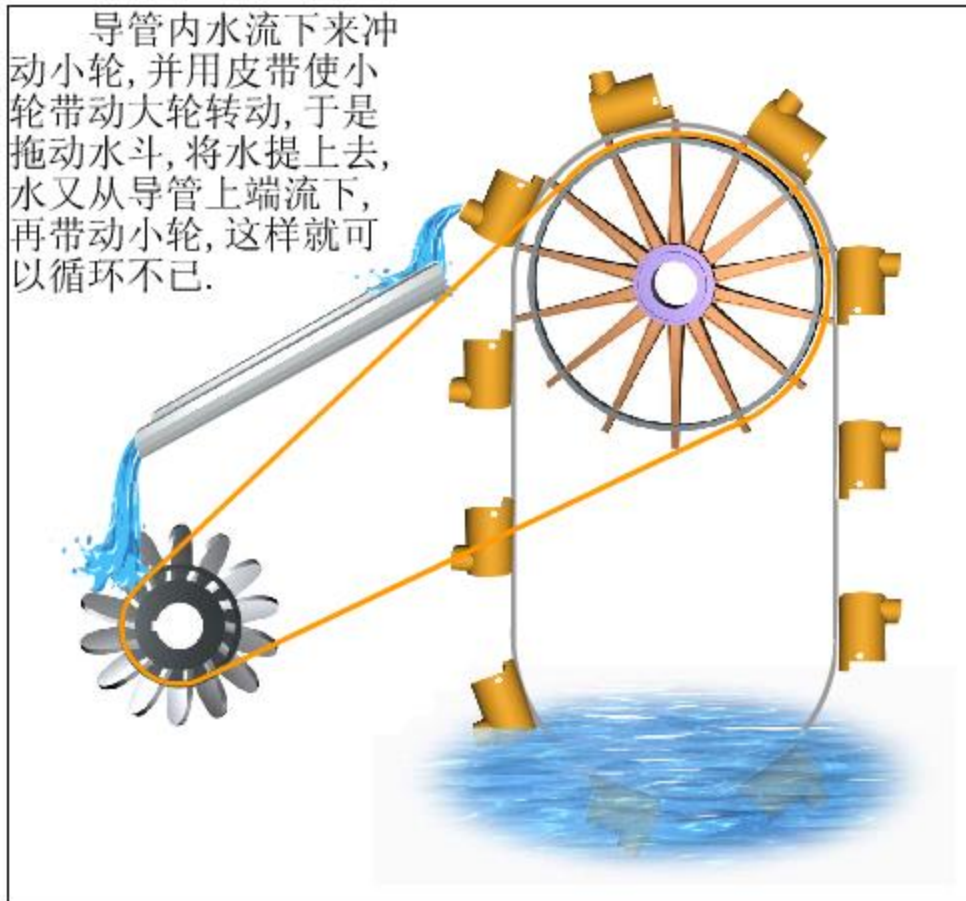
## **3. 第一类永动机和第二类永动机**

它们都不可能制成，第一类永动机的设想违反了能量守恒定律；第二类永动机的设想虽不违反能量守恒定律，但违背了跟热现象相联系的宏观过程具有方向性的自然规律。



# 永动机的设想图

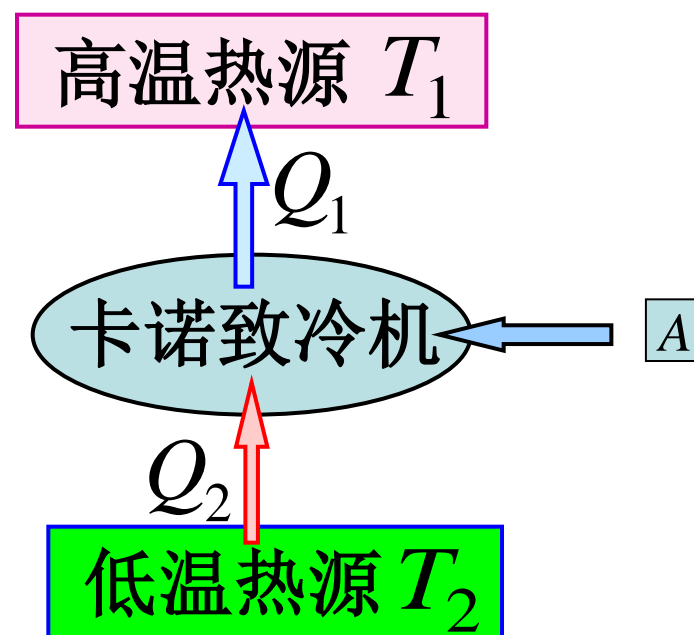
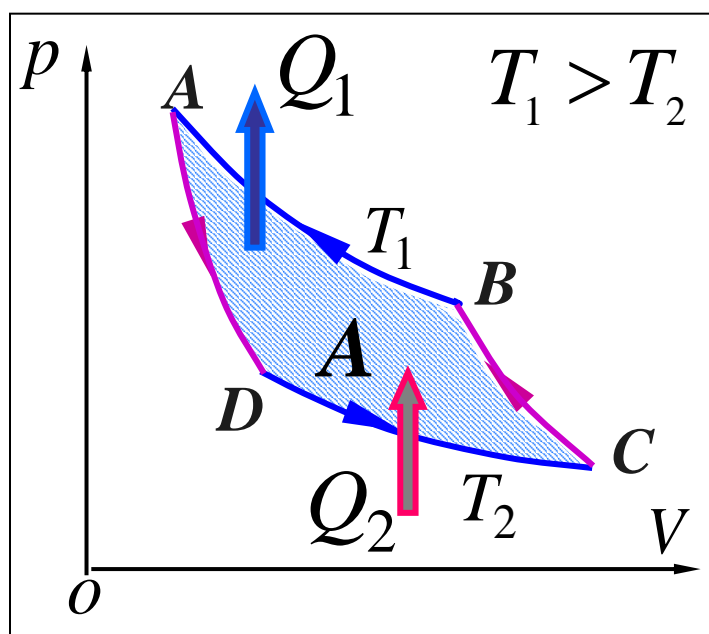
导管内水流下来冲  
动小轮,并用皮带使小  
轮带动大轮转动,于是  
拖动水斗,将水提上去,  
水又从导管上端流下,  
再带动小轮,这样就可  
以循环不已。



“单一热源吸热，并将其全  
转变为功的热机，叫**第二  
永动机**，如果能制成，从  
水吸热，只要使海水冷却  
2，就会给出 $10^{21}$  kJ 能量，  
当于 $10^{14}$  吨煤燃烧所提供  
热量，可供全世界所有的  
厂用数万年。这并不违背  
力学第一定律（能量守恒  
，无数事实证明，这种努  
是徒劳的。

能够不需要外界作功而把热量从低温物体传向高温  
物体的装置，叫**理想制冷机**。

**2、克劳修斯表述：** 热量不可能**自动**从低温物体传到高温物体而**不引起外界的变化**。



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

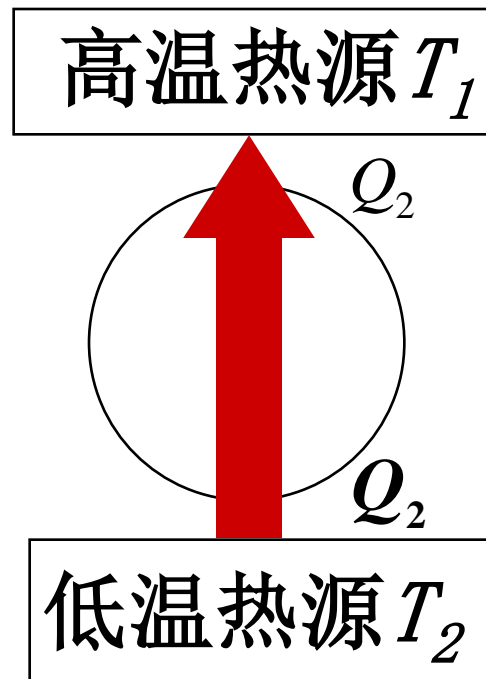
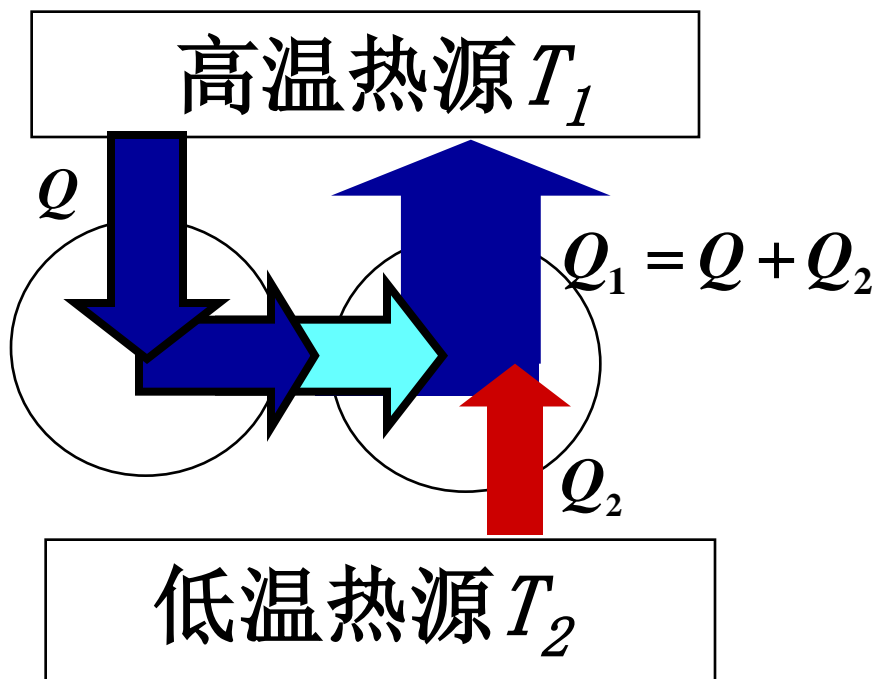


## 注意

- 1 热力学第二定律是大量实验和经验的总结.
- 2 热力学第二定律开尔文说法与克劳修斯说法具有等效性.
- 3 热力学第二定律可有多种说法, 每一种说法都反映了自然界过程进行的方向性.

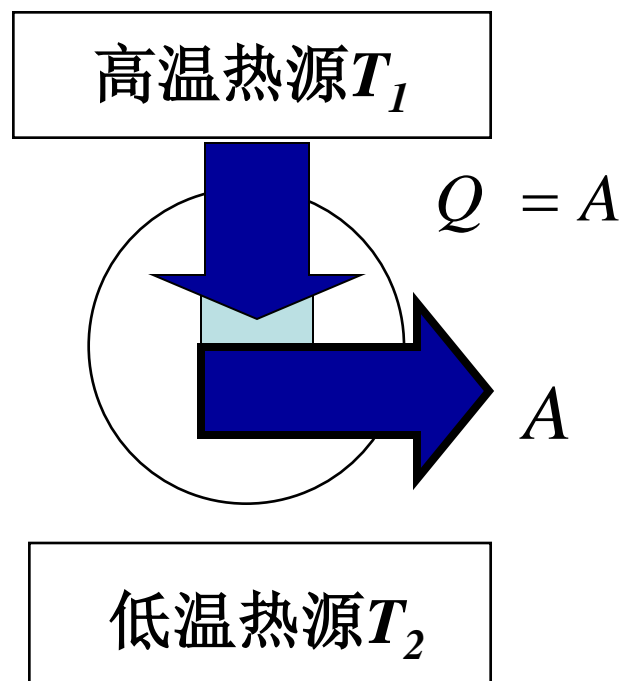
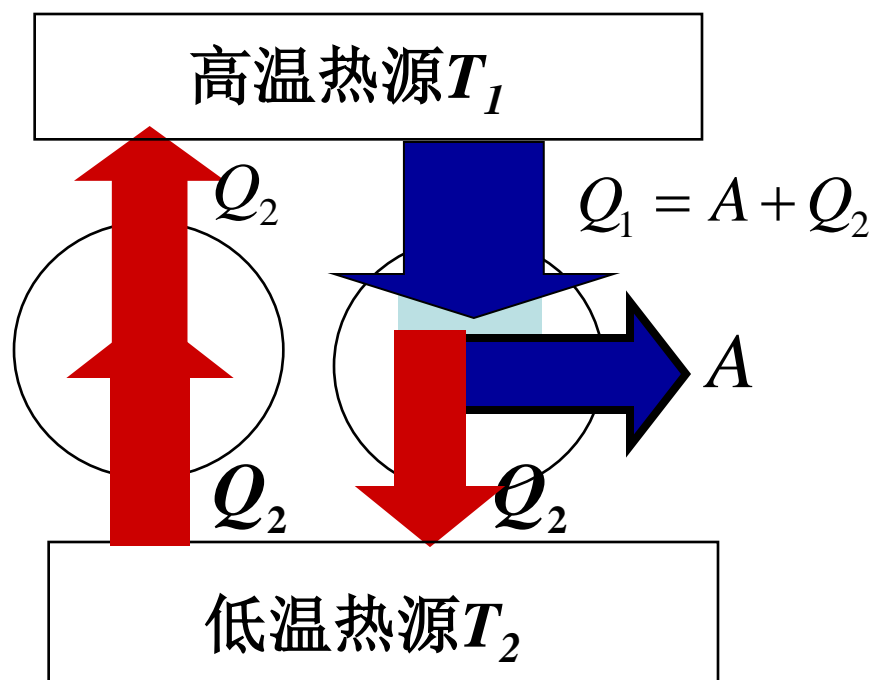
## 二、两种表述的等效性

如果开尔文表述成立，则克劳修斯表述也成立，反之亦然。**反证法**，如果开尔文不成立，那么可劳修斯表述也不能成立。



如果克劳修斯表述不成立，开尔文表述也不成立。

假设，热可以自动从低温物体传向高温物体，



这将导致热可以全部转变成有用功。

各种实际宏观过程的方向性都是相互沟通的；一种过程的方向性存在(或消失)，则另一过程的方向性也存在(或消失)。

1. 若功热转换的方向性消失

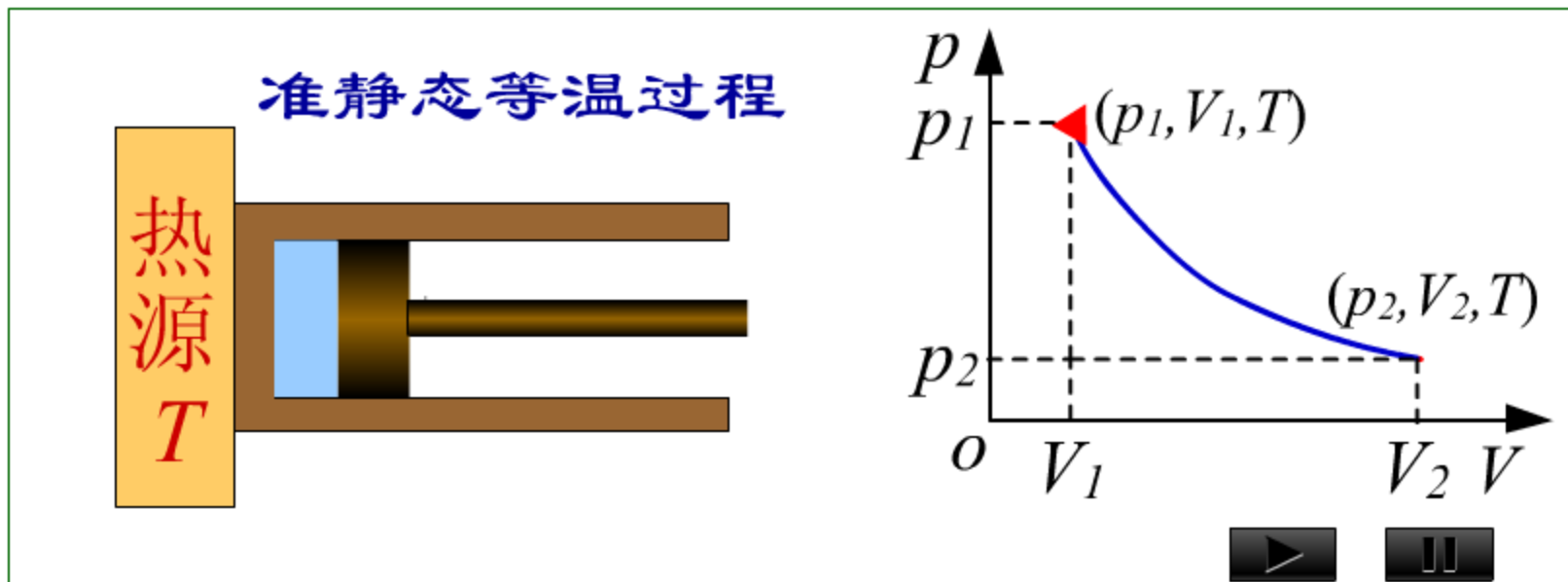
⇒ 热传导的方向性也消失

2. 若热传导的方向性消失

⇒ 功热转换的方向性也消失

### 三、可逆过程和不可逆过程

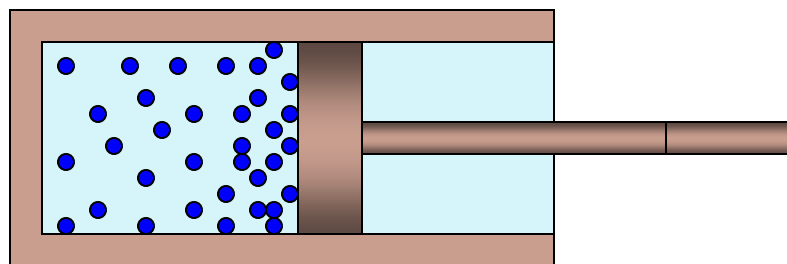
\* **可逆过程**：在系统状态变化过程中,如果逆过程能重复正过程的每一状态, 而不引起其他变化, 这样的过程叫做可逆过程。



准静态无摩擦过程为可逆过程

\* **不可逆过程**：在不引起其他变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽能重复但必然会引起其他变化，这样的过程叫做不可逆过程。

**非准静态过程为不可逆过程。**



\* **可逆过程的条件**

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





不可逆过程**不是不能逆向进行**，而是说**当过程逆向进行**时，逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消除，既外界或系统有了变化。



不可逆过程是相互关联的。

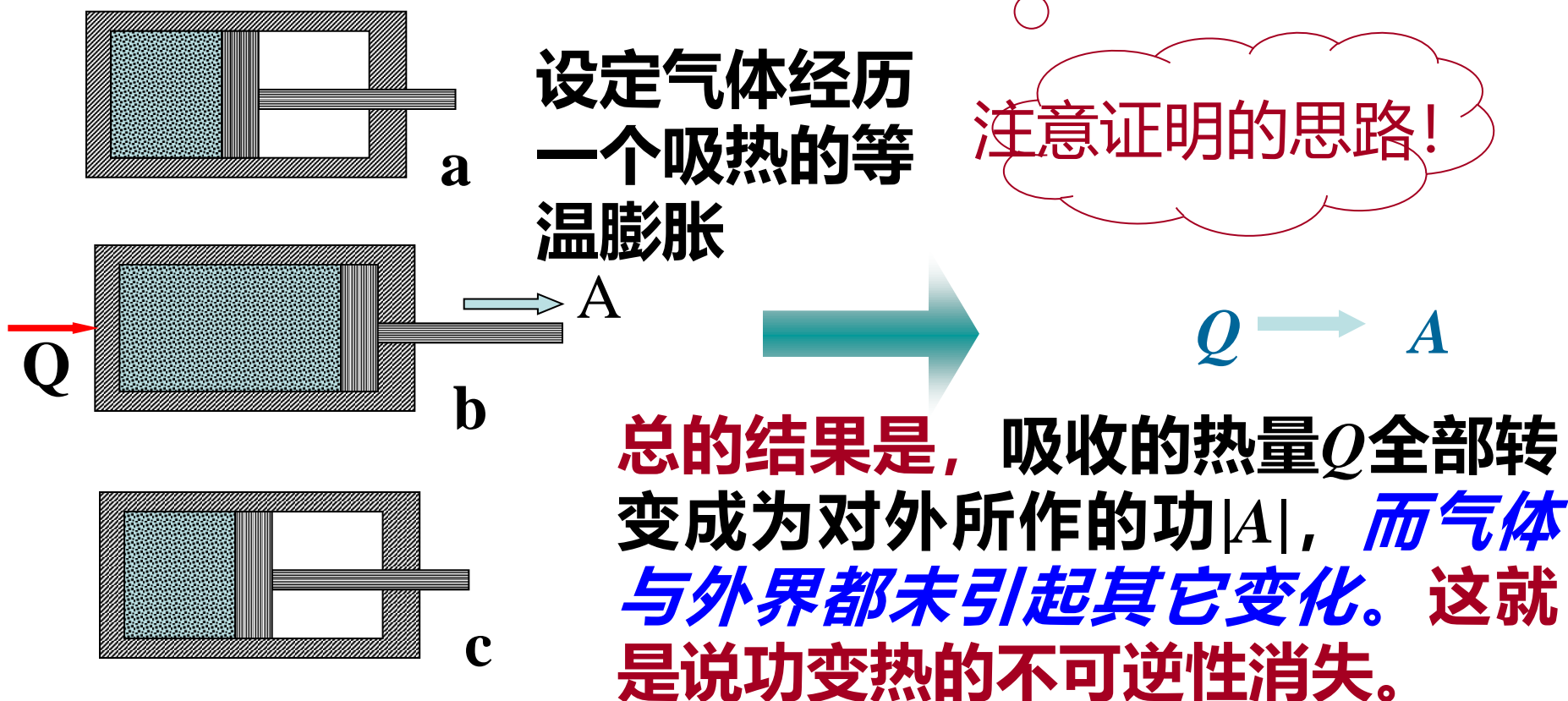
一种宏观过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性；反之，**若一种实际过程的不可逆性消失了，其它实际过程的不可逆性也随之消失。**



在热现象中，**只有无摩擦准静态过程是可逆的。**  
卡诺循环是可逆循环。

# – 由功变热过程的不可逆性推断理想气体绝热自由膨胀的不可逆性。

假定：气体绝热自由膨胀的不可逆性消失了。



类似的例子不胜枚举，都说明自然界中，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的，  
而且各种不可逆过程是相互关联的

那么这个方向性遵守什么规律呢？

微观本质如何呢？

如何来定量描述？

## 四、卡诺定理

(1) 在相同的高温热源 $T_1$  和相同的低温热源 $T_2$  之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关；

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

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

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

### 卡诺定理的意义

1.给出了热机效率的极限

2.指出提高热机效率的途径：

过程——尽可能接近可逆机；

热源——尽可能提高热源的温度差。（ $T_2$ 有限，提高 $T_1$ ）

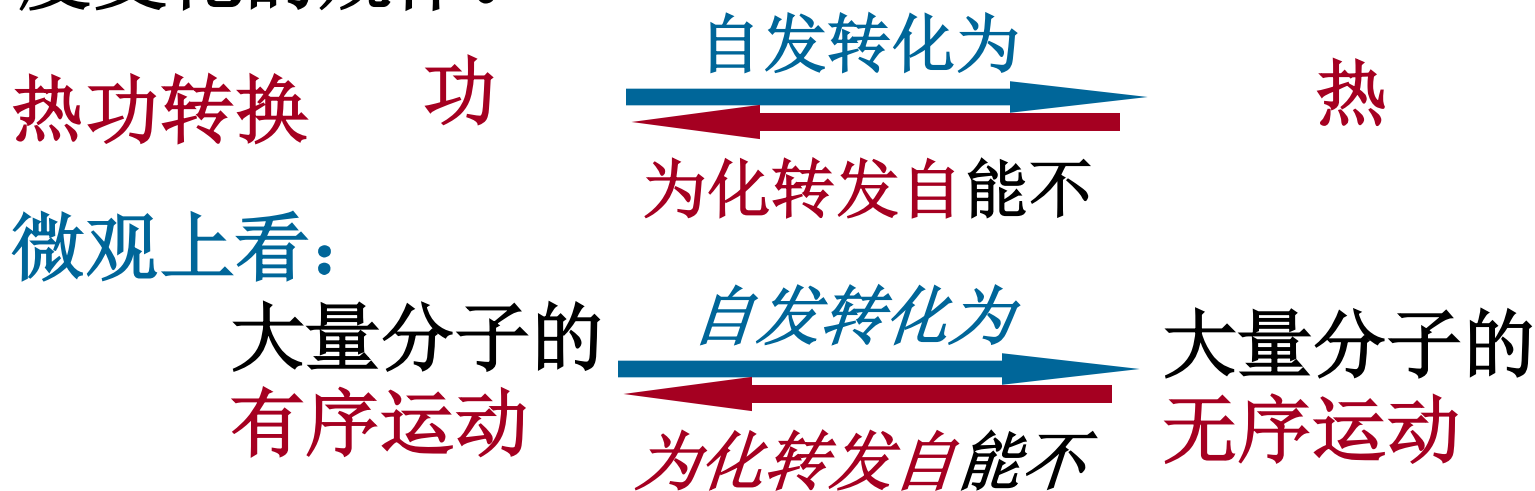
## 五、能量的退化

1. 能量耗散：流散的内能无法重新收集起来加以利用的现象叫做能量耗散.
2. 能量耗散从能量转化的角度反映出自然界中的宏观过程具有方向性.

## § 7-6 热力学第二定律的统计意义

### 一、自发热力学过程方向性的微观意义

从微观看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热一律说明热运动过程中能量要遵守的规律。热二律说明大量分子的运动的无序程度变化的规律。



**结论是：** 向无序状态方向自发进行！

# 热传导

初态（两个温度不同的系统）



末态（温度相同的系统）

温度是分子无序运动平均动能大小的量度

初态（两个系统平均动能不同，分子运动无序，但仍可区分）




末态（两个系统平均动能相同，分子运动无序，也不可区分，即更加无序）

**结论：** 向无序性增大的方向自发进行！

## 气体绝热自由膨胀

气体体积 $V_1$   气体体积 $V_2$   
不能自由压缩为

气体分子由占据较  
小的空间  气体分子由占据较大  
的空间

**结论：** 向更加无序的状态方向自发进行！

热力学第二定律的微观意义或者说统计意义：

一切自然过程总是沿着分子运动的无序性增大的方向进行。

说明：它涉及大量分子的运动的无序性变化的规律，因此热力学第二定律是一条统计规律。

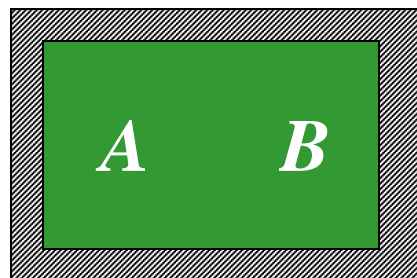
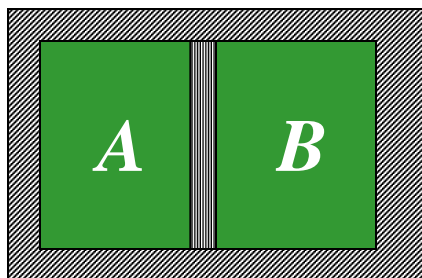


## 二、热力学第二定律的统计解释

以气体自由膨胀为例

一个被隔板分为A、B相等两部分的容器，装有4个涂以不同颜色分子 $a, b, c, d$ 。

开始时，4个分子都在A部，抽出隔板后分子将向B部扩散并在整个容器内无规则运动。

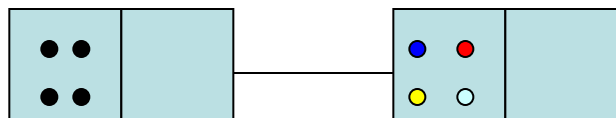


分析到达末态时每种宏观状态对应多少微观状态数。

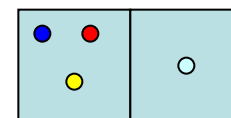
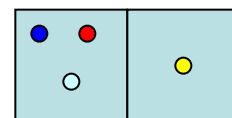
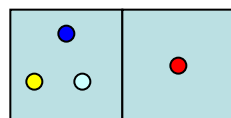
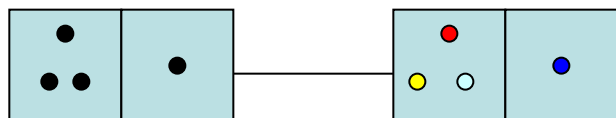
分布  
(宏观态)

详细分布  
(微观态)

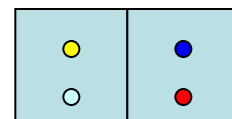
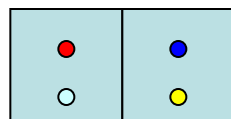
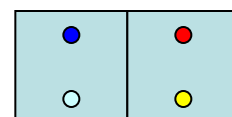
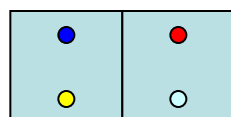
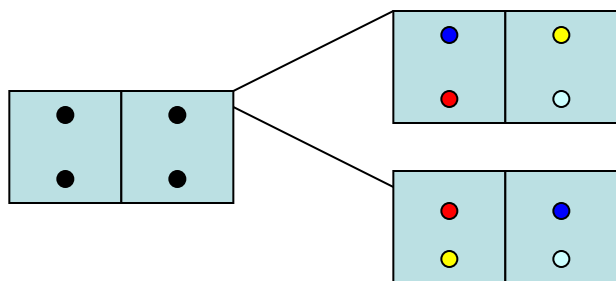
微观状态数  $\Omega$



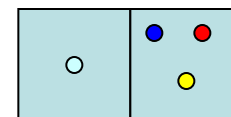
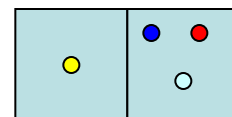
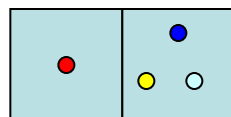
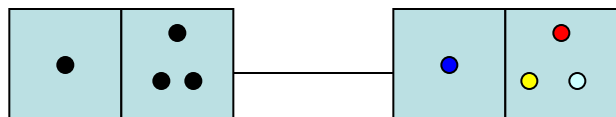
1



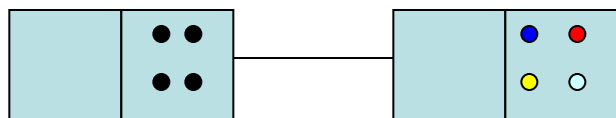
4



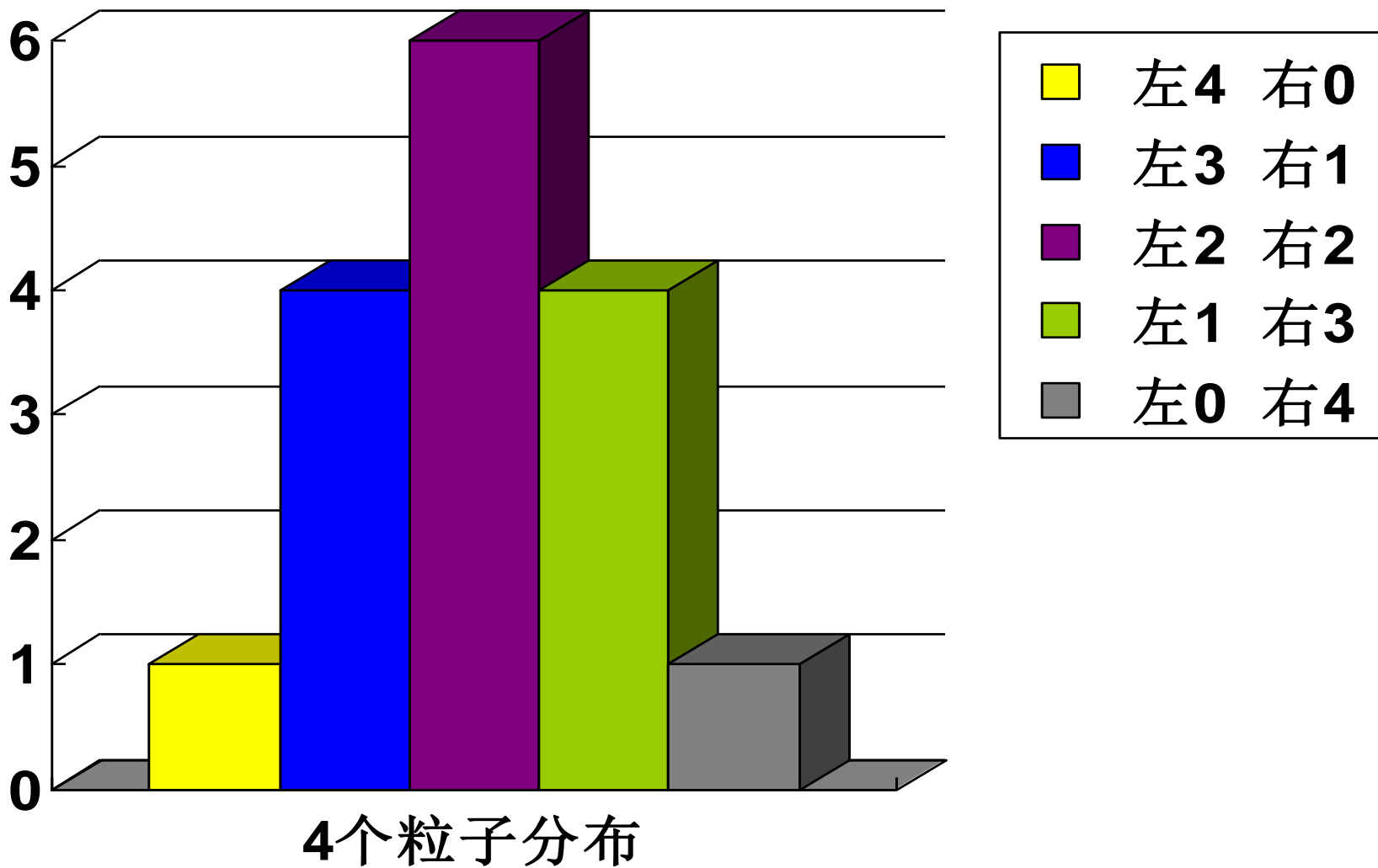
6



4

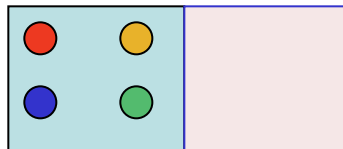


1

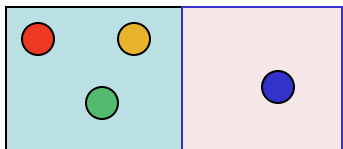


◆假设所有的微观状态其出现的可能性是相同的。

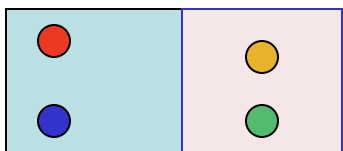
# 可分辨粒子总数 $N = 4$



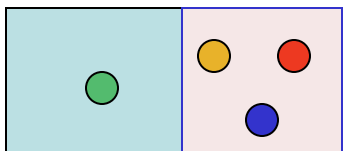
$n_1 = 1$  第  $i$  种分布的可能状态数  $n_i$



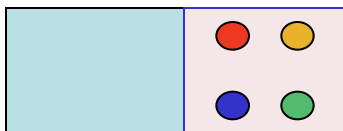
$n_2 = 4$



$n_3 = 6$



$n_4 = 4$



$n_5 = 1$

各种分布的状态总数  $\sum_i n_i = 16$

粒子集中在左空间的概率

$$W = \frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$$

粒子均匀分布的概率

$$W' = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

$N$	1	2	4	$N$	$\infty$
$W_{\text{(左)}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2^2}$	$\frac{1}{2^4}$	$\frac{1}{2^N}$	0

一般来说，若有 $N$ 个分子，则共 $2^N$ 种可能方式，而 $N$ 个分子全部退回到 $A$ 部的几率 $1/2^N$ .对于真实理想气体系统 $N \sim 10^{23}/\text{mol}$ ，这些分子全部退回到 $A$ 部的几率为  $\boxed{1/2^{10^{23}}}$

此数值极小，意味着此事件永远不会发生。从任何实际操作的意义上说，不可能发生此类事件。



**在一定的宏观条件下，各种可能的宏观态中哪一种是实际所观测到的？**

**那种宏观态包含的微观态数多，这种宏观态出现的可能性就大。**

**对应于微观状态数最多的宏观状态就是系统在一定宏观条件下的平衡态。**

均匀分布这种宏观态，相应的微观态最多，热力学几率最大，实际观测到的可能性或几率最大。对于 $10^{23}$ 个分子组成的宏观系统来说，均匀分布这种宏观态的热力学几率与各种可能的宏观态的热力学几率的总和相比，此比值几乎或实际上为100%。因此，实际观测到的总是均匀分布这种宏观态。即系统最后所达到的平衡态。

对于孤立系统，分子的动能在各处大致相同的宏观态所包含的微观态数大大超过其他情况。

⇒在宏观上就表现为热量**自动**从高温传到低温。

在孤立系统中分子速度方向作完全无规则分布的宏观态所包含的微观态远大于分子速度方向同向排列时的宏观态所包含的微观态数。

⇒宏观上表现为功向热的自动转变

### 三、熵增加原理

定义：与同一宏观态相应的微观态数为**热力学概率**。  
记为 $\Omega$ 。

**热力学概率意义：**

系统内分子热运动无序性的一种量度。

➤ 一切自发过程的普遍规律

概率小的状态  $\longrightarrow$  概率大的状态

热力学第二定律的统计表述：

孤立系统内部所发生的过程总是从包含微观态数少的宏观态向包含微观态数多的宏观态过渡，从热力学几率小的状态向热力学几率大的状态过渡。



熵

$$S = k \ln \Omega$$

$\Omega$  热力学概率（微观状态数）、无序度、混乱度.

(1) 熵的概念建立，使热力学第二定律得到统一的定量的表述.

(2) 熵是孤立系统的无序度的量度.（平衡态熵最大.）（ $\Omega$  愈大， $S$  愈高，系统有序度愈差.）

**熵增加原理：** 孤立系统中的熵永不减少。

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

孤立系统中的可逆过程，其熵不变；

孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

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

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

➤ 熵增加原理成立的**条件**：孤立系统或绝热过程。

➤ 熵增加原理的应用：给出自发过程进行方向的判据。

**热力学第二定律亦可表述为：**一切自发过程总是向着熵增加的方向进行-----**熵增加原理**。



玻耳兹曼是统计物理学的泰斗，其贡献十分突出，以他的英名命名的方程、公式很多，也都很重要。

在他的墓碑上没有墓志铭，唯有玻耳兹曼关系式镌刻在他的胸像上面的云彩中。

