第一章知识点梳理和典型例题

内部资料请勿外传，有任何问题和建议请联系 dinggj@ustc.edu.cn

一、基本概念和基本规律

（1）状态参量:确定平衡态的最少几个可以独立变化的物理量称为**状态参量**。其他宏观量可以表示为状态参量的函数，称为**状态函数**。

（2）热力学第零定律：如果物体 A 和物体 B 同时与物体 C 达到热平衡，则 A 和 B 之间也将处于热平衡状态，这种规律被称为热力学第零定律（或热平衡定律）。

$$\left.\begin{array}{l} A\text{、}B\text{达到热平衡} \\ A\text{、}C\text{达到热平衡} \end{array}\right\} \Rightarrow B\text{、}C\text{也达到热平衡}$$

- 平衡定律的物理意义：一切互为热平衡的系统都具有一个共同的宏观性质，即存在一个共同的状态函数，称为温度。

（3）物态方程：处于热平衡的热力学系统各状态量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系称为该物质的物态方程或称状态方程。

简单系统物态方程的一般形式: $f(p, V, T)$

- **三个与物态方程密切相关的物理量**

定压膨胀系数: $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

定容压力系数: $\beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

等温压缩系数: $\kappa_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

三者关系： $\alpha = \beta\kappa_T p$

（4）功的一般表达式：

$$\require{cancel}\cancel{d}W = Y_1 dy_1 + Y_2 dy_2 + \cdots = \sum_i Y_i dy_i$$

几种常用的功小结：

广义功（W）	广义力（Y）	广义坐标（y）
体积功 $\cancel{d}W = -pdV$	$-p$	V
面积功 $\cancel{d}W = \sigma dA$	σ	A
拉丝功 $\cancel{d}W = FdL$	F	L
电极化功 $\cancel{d}W = VEdP$	VE	P
磁化功 $\cancel{d}W = \mu_0 VHdM$	$\mu_0 VH$	M

（5）热力学第一定律：一个热力学过程中系统从外界吸收的热量等于过程前后内能的变化ΔU与外界对系统所做的功 W 两者之差，

$$Q = \Delta U - W \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

微分形式：$dU = \cancel{d}W + \cancel{d}Q$

（6）定容热容量： $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

（7）定压热容量: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$， $H \equiv U + \quad p$

（8）焦耳定律：气体的内能只是温度的函数，与体积无关，即 $U=U(T)$，

即 $dU = C_V(T)dT$

理想气体的热力学第一定律：$\cancel{d}Q = C_V(T)dT + pdV$

（9）理想气体重要过程:（建议会推导过程方程以及做功和吸热）

- 绝热过程方程：$pV^{\gamma} = \mathrm{Const}$
- 多方过程方程：$pV^{n} = \mathrm{Const}$

(10)热机循环效率： $\eta = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$

Q_1：从高温热源吸收的热量， Q_2 ：向低温热源放出的热量

（11）热力学第二定律的两种典型表述:

①开尔文氏表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化

②克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化

（12）克劳修斯不等式: $\oint \dfrac{đQ}{T} \le 0, \begin{cases} =: \text{可逆循环过程} \\ <: \text{不可逆循环过程} \end{cases}$

（13）态函数熵: $S - S_0 = \int_{P_0}^{P} \dfrac{đQ}{T}$

- 熵（变）的计算：

（**建议掌握一些实际不可逆过程例如热传导的熵变**）

① 确定系统的初态和末态（不必关心实际过程）

②选择一能使系统从初态过渡到末态的可逆过程 $P_0 \to P$（不管实际过程）

③根据熵的定义，计算积分 $S - S_0 = \int_{P_0}^{P} \dfrac{đQ}{T}$

注意：需写出 $đQ$ 的正确表达式

（14）热力学基本方程： $dU \le TdS + đW$，其中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。如果只有体积变化功的可逆过程，则 $dU = TdS - pdV$，这是研究可逆过程和平衡态性质的基础。

（15）熵增原理： $dS \ge 0$，系统的熵在绝热过程中永不减少，在可逆绝热过程中不变，在不可逆绝热过程中增加。

（**建议掌握利用熵增原理计算最大输出功、证明一些热力学不等式相关问题**）

二、典型例题

例题 1：对某一气体进行测量，得到如下的关系式：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -Tf(p)$$

这里a是常数，$f(p)$只是p的函数。试证明：

（1）$f(p) = \frac{R}{p^2}$；

（2）该气体的物态方程是$pV = RT - \frac{ap}{T}$

解：（1）由态函数的柯西-黎曼条件可得

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}$$

于是有

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(-Tf(p)\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2}\right)$$

可得

$$f(p) = \frac{R}{p^2}$$

（2）

$$
\begin{aligned}
dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\
&= \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2}\right) dT - \frac{RT}{p^2} dp \\
&= \frac{R}{p} dT + Td\left(\frac{R}{p}\right) + \frac{a}{T^2} dT \\
&= d\left(\frac{RT}{p} - \frac{a}{T}\right)
\end{aligned}
$$

可得

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T} + const$$

取理想气体极限可知$const = 0$，所以该气体的物态方程为

$$pV = RT - \frac{ap}{T}$$

例题 2: 设 1mol 某气体的物态方程为$p(V-b) = RT$，内能$U = C_V T + 常数$，其中C_V是常数，试证明：

（1）此气体的绝热方程为 $p(V-b)^{\gamma} = 常数$，这里$\gamma = \dfrac{C_V + R}{C_V}$；

（2）证明以此气体作为工作物质的卡诺循环的效率与理想气体相同；

解：（1）根据热力学第一定律

$$\text{đ}Q = dU + pdV$$

由题设，绝热过程中无热量交换，

$$\text{đ}Q = 0,\quad dU = C_V dT = \frac{C_V}{R} d\left[p(V-b)\right] = \frac{C_V}{R}\left[pdV + (V-b)dp\right]$$

可得

$$\frac{C_V}{R}\left[pdV + (V-b)dp\right] + pdV = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V-b} + \frac{dp}{p} = 0$$

积分可得该气体的绝热方程为

$$p(V-b)^{\gamma} = 常数$$

（2）过程略。

例题3：有一体积为$2V$ 的容器，容器被一传热很慢并且可以自由移动的挡板分成左右两个部分。这两部分均有N摩尔理想气体，其温度分别保持在T_L和T_R不变。由于挡板传热很慢，两部分气体内部可以近似处于各自的平衡态。试求：

①求左右两部分气体的压强。

② 求左右两部分气体的密度（即气体摩尔数/占据体积）。

③ 单位时间里通过挡板从左向右传到的热量为$\kappa(T_L-T_R)$，求熵产生率。

解（关键步骤和方程）：

$$pV_L = NRT_L \to V_L = NRT_L/p \qquad pV_R = NRT_R \to V_R = NRT_R/p$$

$$2V = V_L + V_R = NR(T_L+T_R)/p$$

$$p = NR(T_L+T_R)/(2V)$$

$$\rho_L = N/V_L = p/RT_L = \frac{N(T_L+T_R)}{2VT_L} \qquad \rho_R = \frac{N(T_L+T_R)}{2VT_R}$$

$$\begin{aligned}\dot{S}_e &= \frac{-\dot{Q}_L}{T_L} + \frac{\dot{Q}_R}{T_R} = \kappa\left(-\frac{T_L-T_R}{T_L} + \frac{T_L-T_R}{T_R}\right) \\ &= \kappa\left(\frac{T_L}{T_R} + \frac{T_R}{T_L} - 2\right)\end{aligned}$$

例题4：涡轮机的工作过程是Brayton 循环。这一循环由四个过程构成：等压膨胀（压强为p_1），绝热膨胀，等压压缩（压强为p_2）和绝热压缩。假设工作气体为理想气体，其定压热容量C_p和定容热容量C_V是常数，其中$C_p/C_V \equiv \gamma$也是常数，且工作过程是可逆的。试求：

①在$p-V$图上画出工作过程。

②计算每个过程的吸热和对外做功。

③计算该热机的工作效率。

解：①图略

②

等压膨胀理想气体绝热过程$pV^{\gamma}=const$，

$$Q_{12}=\int_{T_1}^{T_2}C_pdT=C_p(T_2-T_1)$$

$$W_{12}=\int_{V_1}^{V_2}pdV=p_1(V_2-V_1)=NR(T_2-T_1)$$

$$Q_{23}=0$$

$$W_{23}=\int_{V_2}^{V_3}pdV=\int_{V_2}^{V_3}\frac{C}{V^{\gamma}}dV=\frac{1}{\gamma-1}\left[\frac{C}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{C}{V_3^{\gamma 1}}\right]=\frac{NR(T_2-T_3)}{\gamma-1}$$

$$Q_{34}=-C_p(T_3-T_4)$$

$$W_{34}=p_2(V_4-V_3)=NR(T_4-T_3)$$

$$Q_{41}=0$$

$$W_{41}=\frac{NR(T_4-T_1)}{\gamma-1}$$

③

总功

$$W=W_{12}+W_{23}+W_{34}+W_{41}=NR\left[T_2-T_1+\frac{T_2-T_3}{\gamma-1}+(T_4-T_3)+\frac{T_4-T_1}{\gamma-1}\right]$$
$$=\frac{NR\gamma}{\gamma-1}[T_2-T_1+T_4-T_3]=C_p(T_2-T_1+T_4-T_3)$$

绝热过程

$$C=pV^{\gamma}\Rightarrow C=p^{\frac{1}{\gamma}}V=p^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}}T\Rightarrow T=Cp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2=C_2p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\qquad T_3=C_2p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_1=C_1p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\qquad T_4=C_1p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$W=C_p[C_2p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-C_1p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}+C_1p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-C_2p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}]$$
$$=C_p(C_2-C_1)[p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}]$$

$$\eta=\frac{W}{Q_{12}}=1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

例题 5： 已知某系统的内能以及物态方程分别为

$$U = bVT^4,\quad pV = \frac{U}{3}$$

其中b为常量，试求熵的表达式，设$T=0$时，熵为零。

解：首先写出热力学第一定律

$$TdS = dU + pdV$$

题目中告诉了物态方程和内能，则有

$$p = \frac{1}{3}bT^4,\quad dU = bT^4dV + 4bT^3VdT$$

把以上两式代入第一定律微分式中，有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}S &= \frac{4}{3}bT^3\mathrm{d}V + 4bVT^2\mathrm{d}T = \frac{4}{3}bT^3\mathrm{d}V + \frac{4}{3}bV\mathrm{d}T^3 \\ &= \mathrm{d}\left(\frac{4}{3}bT^3V\right)\end{aligned}$$

两边积分，得到

$$S - S_0 = \frac{4}{3}bT^3V$$

其中 S_0 为积分出来的熵常数．根据已知条件，当 $T=0$ 时，$S=0$．因此 $S_0=0$．于是，熵的表达式为：

$$S = \frac{4}{3}bT^3V$$

例题 6: 已知 1mol 范德瓦尔斯气体的物态方程为$(p + a/V^2)(V - b) = RT$，这里a和b是常数，假设范德瓦尔斯气体的定压热容量C_V是常数，

（1）证明范德瓦尔斯其体的内能为

$$U = U_0 + C_VT - \frac{a}{V}$$

（2）证明其绝热方程为 $T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} =$常数

（3）计算由体积V_1自由膨胀到V_2，引起的温度变化ΔT；

解：由物态方程可得

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

由能态方程可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{RT}{V-b}-p=\frac{a}{V^2}$$

由题意 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$，所以

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=C_V dT+\frac{a}{V^2}dV=d\left(C_V T-\frac{a}{V}\right)$$

所以范德瓦尔斯其体的内能为

$$U=U_0+C_V T-\frac{a}{V}$$

（2）绝热过程中 $đQ=0$，利用热力学第一定律

$$0=đQ=dU+pdV=C_V dT+\frac{a}{V^2}dV+pdV=C_V dT+\frac{RT}{V-b}dV$$

所以有

$$\frac{dT}{T}+\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V-b}=0$$

两边同时积分可得绝热方程

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}}=\text{常数}$$

（3）自由膨胀过程，外界对系统不做功，系统也不从外界吸热，是等内能过程，即

$$C_V T_1-\frac{a}{V_1}=C_V T_2-\frac{a}{V_2}$$

可得

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

例题7：有一热机工作于初始温度为T_1和T_2的两个均匀的物体之间，假设两物体是相同的，且有恒定的热容量C，试证明：热机能给出的最大功为

$$W_{\max} = C\left(T_1 + T_2 - 2T_f\right)$$

这里$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$是两个物体的终了温度。

（建议顺便回顾一下汪志诚教材习题1.22）

证明：设Q_1和Q_2分别为热机循环过程中从温度为T_1的物体吸收的热量和向温度为T_2的物体放出的热量，热机对外做功为W，则由热力学第一定律可得

$$W = Q_1 - Q_2$$

其中

$$Q_1 = C(T_1 - T_f), \quad Q_2 = C(T_f - T_2)$$

于是对外做功

$$W = C\left(T_1 + T_2 - 2T_f\right)$$

两个物体和热机看成一个大系统，该大系统与外界是绝热的，，按照熵增加原理

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{热机} = C\ln\frac{T_f}{T_1} + C\ln\frac{T_f}{T_2} + 0 = C\ln\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0$$

所以$T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$。当热机做可逆循环时，$\Delta S = 0$，$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$，此时热机输出最大功，为

$$W_{\max} = C\left(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}\right)$$