

第四章 热力学基础

4.1

热力学第一定律

4.2等值 4.3多方

4.4 循环卡诺循环

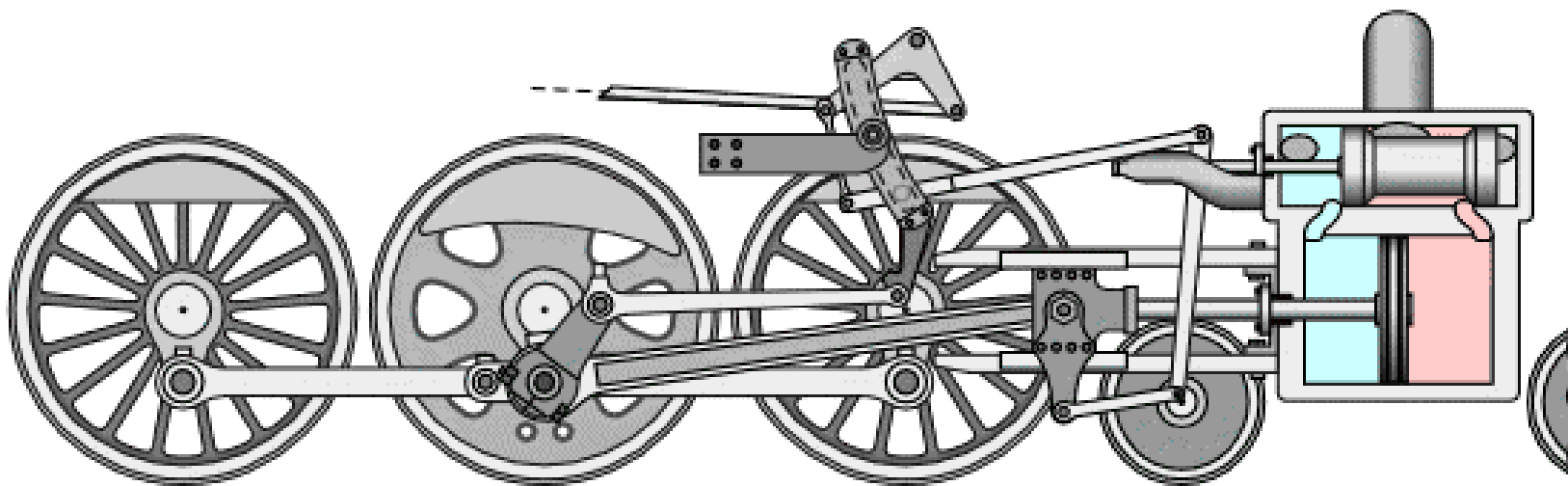
主要内容

4.5, 4.6

热力学第二定律

4.7 熵

4.0 蒸汽机



1776年，英国瓦特改良**蒸汽机**。实践推动科学。
1886年，德国西门子发明了**发电机**，电气时代。
1946年，美国物理学家毛琪利与工程师爱克特领导，为美国陆军研制出**电子计算机**。

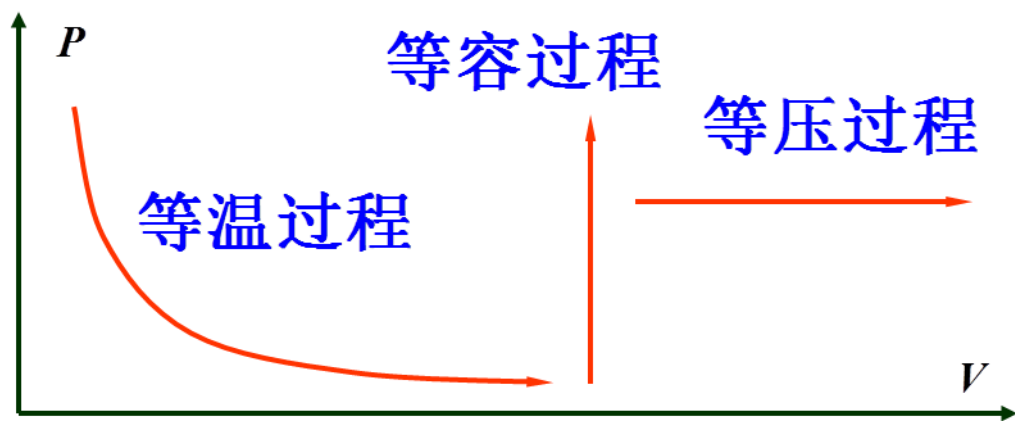
4.1.1 准静态过程

准静态过程：

过程中的每一状态都是平衡态的变化过程。准静态过程是理想过程。



理想气体准静态过程的 P - V 图示法



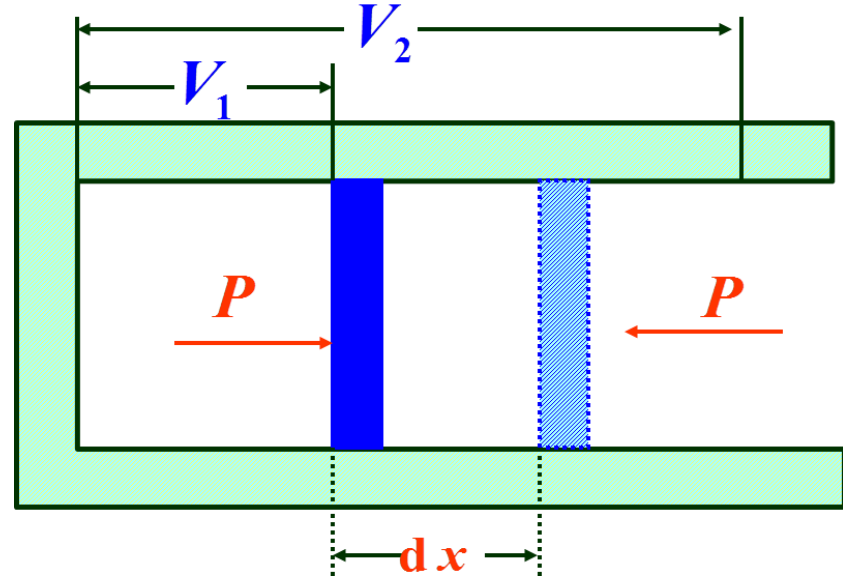
状态图中任何一点都表示系统的一个平衡态。
准静态过程可用曲线表示。

4.1.2 准静态过程的功

准静态过程的功：

$$\begin{aligned} dW &= F dx \\ &= PS dx = P dV \end{aligned}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



气体膨胀时，系统（气体）对外界作正功；

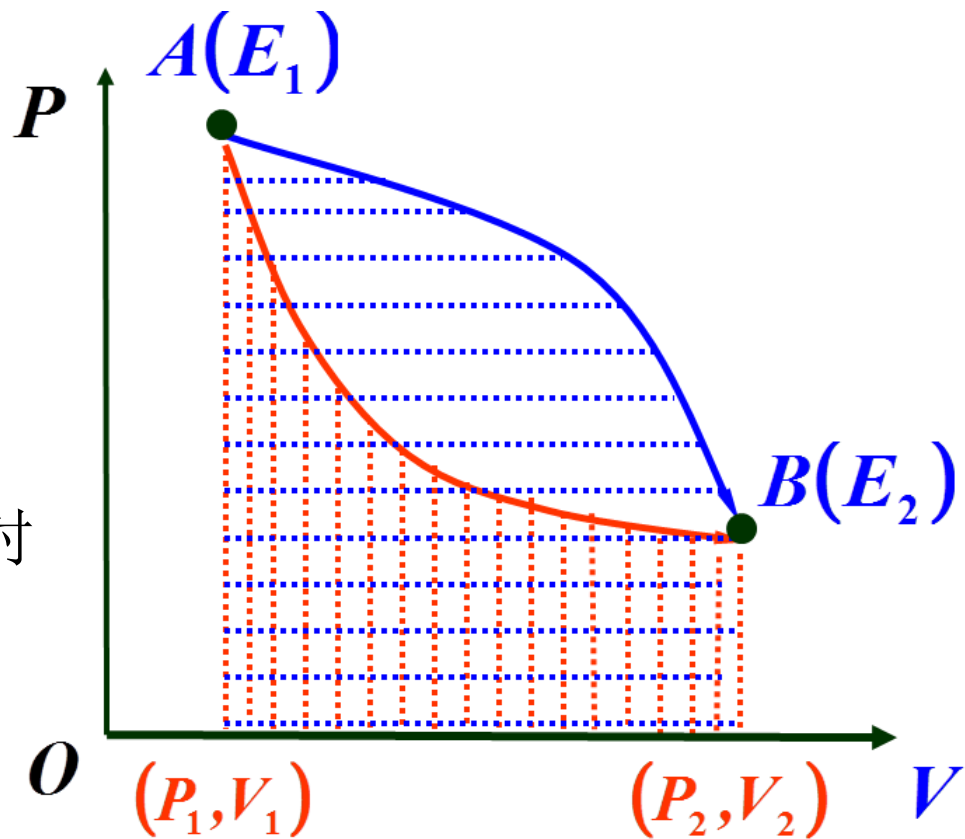
气体压缩时，系统（气体）对外界作负功。

注意，压强总是向外的。

4.1.2 准静态过程的功

准静态过程的功的特点：

- (1) 不仅和系统的始末状态有关，而且和经历的过程(路径)有关，是过程量
- (2) 外界对系统作的功等于系统对外界作功的负值。



4.1.2 准静态过程的内能

热力学系统内能：全部分子能量的总和。

理想气体的内能：

(1) **理想气体**的内能是温度的函数。

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

(2) 一般气体的内能是温度和体积的函数。

(3) 当气体状态一定时，其内能是一定的，系统的内能是一个**状态量**。

内能改变：系统内能增量取决于始末状态，与过程无关。

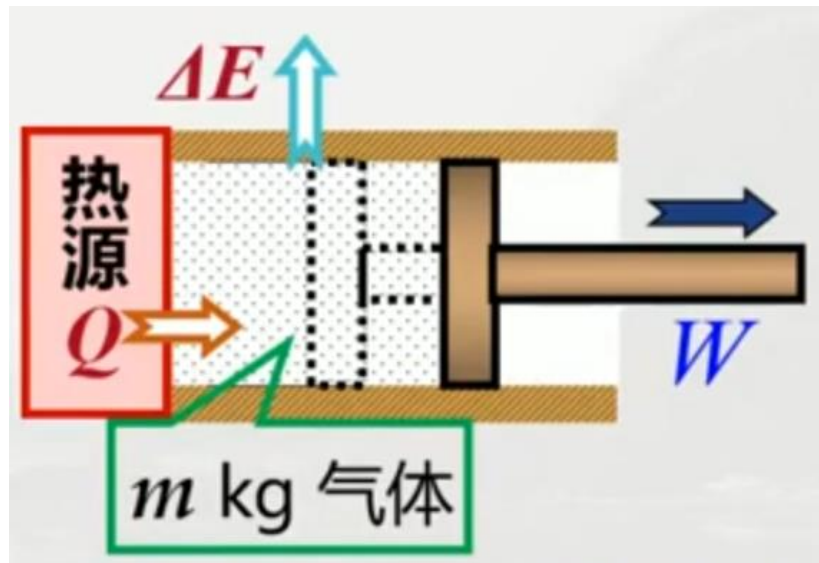
$$\Delta E_{12} = \int_1^2 dE = E_2 - E_1$$

4.1.2 准静态过程的热量

热量： 系统与外界由于存在**温度差**而传递的能量。

热量的特点：

- (1) 热量传递的多少与其传递方式有关。热量是**过程量**。
- (2) $dQ > 0$, 系统从外界**吸收热量**。
- (3) $dQ < 0$, 系统对外界**放出热量**。



4.1.2 准静态过程的热量

温度发生微小变化，吸收热量：

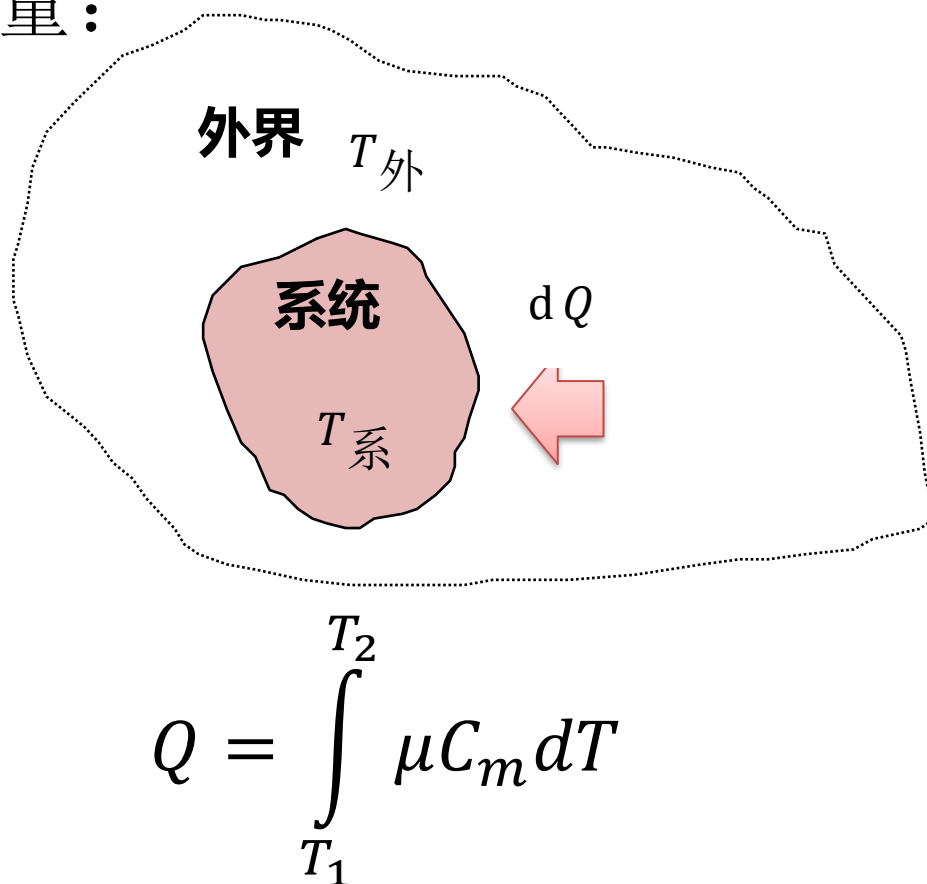
$$dQ = \mu C_m dT$$

摩尔热容： 1mol的物体，
温度升降1K时，吸收或放
出的热量。

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

摩尔热容一般**与温度有关**，
温度变化不大，可视为常量。

摩尔热容与过程有关： 不同的过程热容可能不同。
常用的是：定压热容，定体热容。有无定温热容？



4.1.2 准静态过程的热量

热容

整个系统温度升高1度所吸收的热量。

$$\frac{dQ}{dT}$$

比热容

1kg的物质温度升高 1 度所吸收的热量。

$$\frac{dQ}{dT} / m$$

摩尔热容

1 mol的物质温度升高1度所吸收的热量。

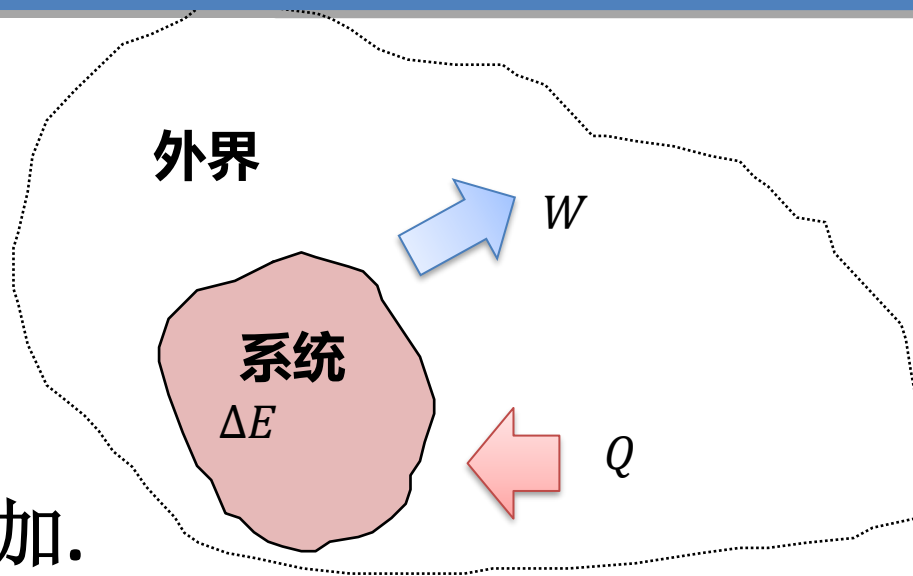
$$\frac{dQ}{dT} / \mu$$

4.1.2 准静态过程的热量

热力学第一定律:

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

符号规定: $Q > 0$ 系统吸热.
 $\Delta E > 0$ 系统内能增加.
 $W > 0$ 系统对外界作正功.



微小的热力学过程: $dQ = dE + dW$

系统和外界可通过做功, 或传热进行能量交换。

交换过程中, 能量守恒。

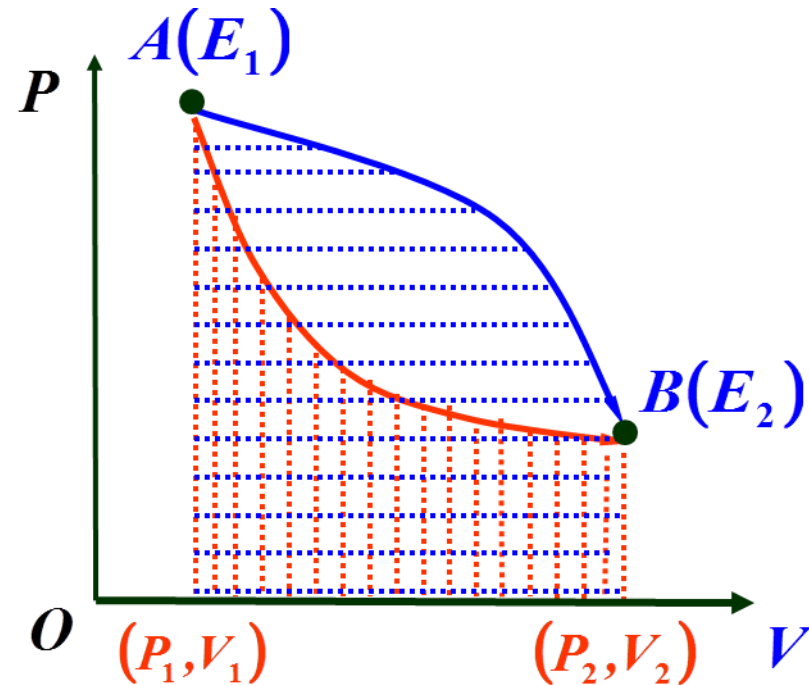
4.1.3 热力学第一定律

准静态过程的热力学第一定律

$$dQ = dE + P dV$$

热量 Q 是过程量

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



1. 初态和末态是平衡态，但过程中系统可以是非平衡态。
2. 能量守恒。要对外做功，需吸收热量，或消耗内能。

第一类永动机：不消耗内能，不需要能源，持续做功。

4.1.3 热力学第一定律

4.11

4.12

4.2.1 等体过程

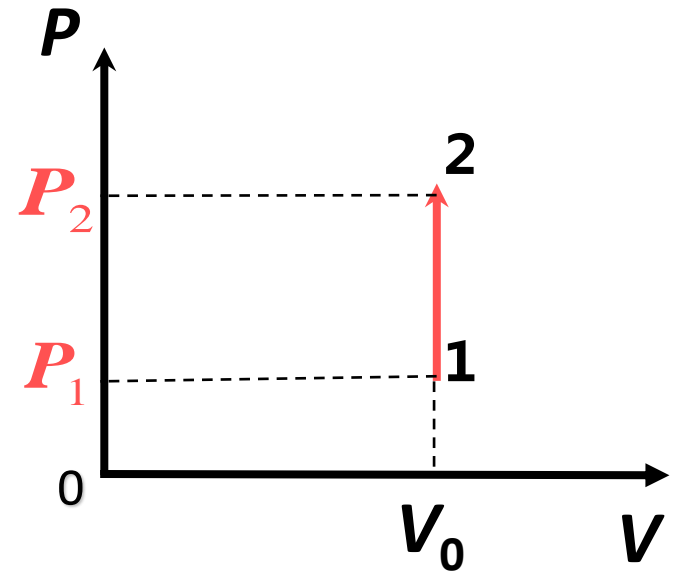
等体过程： 体积始终不变，系统对外不作功。

$$dV = 0 \Rightarrow dW = p dV = 0$$

吸收的热量全用于增加内能。

$$dQ_V = dE$$

$$dE = \mu \frac{i}{2} R dT$$



4.2.1 等体过程

等体摩尔热容：在体积不变时，一摩尔气体温度改变1K时所吸收或放出的热量。

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2}R \qquad E = \frac{i}{2}\mu RT$$

系统吸热：

$$\Delta Q_V = \mu C_V \Delta T$$

理想气体的内能增量可以表示为：

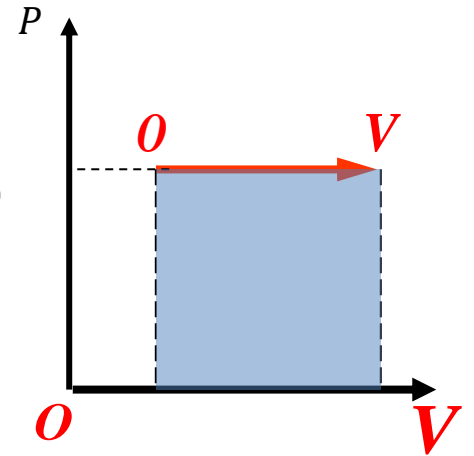
$$\Delta E = \mu C_V \Delta T$$

4.2.2 等压过程

等压过程： 压强始终不变

气体对外做功： $W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p(V_2 - V_1)$

内能增量： $\Delta E = \mu C_V (T_2 - T_1)$



系统吸热： $Q_p = \Delta E + W = \Delta E + p(V_2 - V_1)$

$$pV = \mu RT \quad Q_p = \mu(C_V + R)(T_2 - T_1)$$

升高同样温度，等压过程中理想气体吸收热量大于等体过程，因为要对外做功。

4.2.2 等压过程

等压摩尔热容：一摩尔气体在压强不变时，温度改变1K时所吸收或放出的热量。

$$Q_p = \mu(C_V + R)(T_2 - T_1) = \mu C_p \Delta T$$

迈耶公式：

$$C_p = C_V + R = \frac{i + 2}{2} R$$

为什么等压热容要大于等体热容？

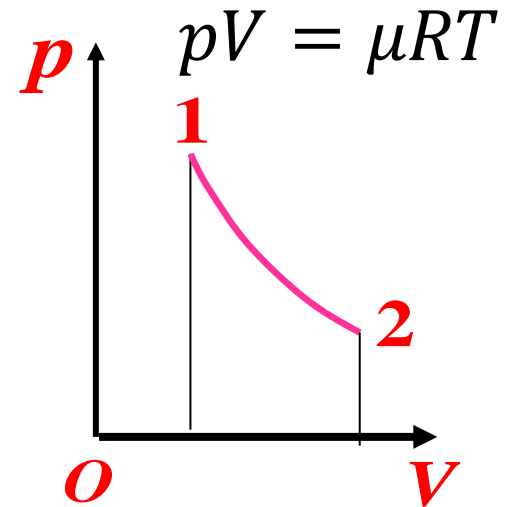
4.2.3 等温过程

等温过程： 温度始终不变 $dT = 0$

内能增量： $\Delta E = 0$

气体对外做功, 吸收热量:

$$\begin{aligned} Q_T = W &= \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \mu RT \frac{dV}{V} \\ &= \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \mu RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$



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。

例：一定量的氧气（可视为刚性双原子分子理想气体）经历如图所示的三个等值过程。试求各等值过程中气体吸收的热量 Q ，对外做功 W ，内能增量 ΔE 及气体在整个过程中上述物理量的总和。

$A \rightarrow B$ 等压膨胀

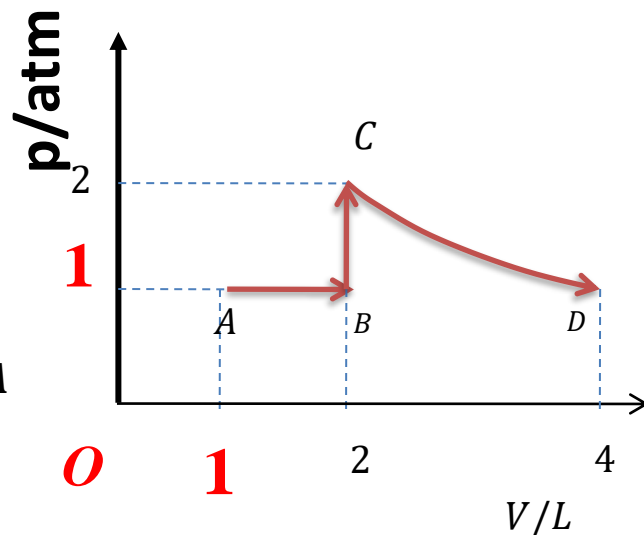
$$1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$W_{AB} = p_A(V_B - V_A) = p_A V_A$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB} &= \mu C_V(T_B - T_A) = \mu \frac{5}{2} R(T_B - T_A) \\ &= \frac{5}{2}(p_B V_B - p_A V_A) = \frac{5}{2} p_A(V_B - V_A) = \frac{5}{2} p_A V_A \end{aligned}$$

$$Q_{AB} = W_{AB} + \Delta E_{AB} = \frac{7}{2} p_A V_A \quad \text{或者直接由}$$

$$Q_{AB} = \mu \frac{7}{2} R(T_B - T_A) = \frac{7}{2}(p_B V_B - p_A V_A) = \frac{7}{2} p_A V_A$$



$B \rightarrow C$ 等体压缩

$$W_{BC} = 0$$

$$\Delta E_{BC} = \mu C_V (T_C - T_B) = \mu \frac{5}{2} R (T_C - T_B)$$

$$= \frac{5}{2} (p_C V_C - p_B V_B) = \frac{5}{2} V_B (p_C - p_B)$$

$$= \frac{5}{2} p_B V_B = 5 p_A V_A$$

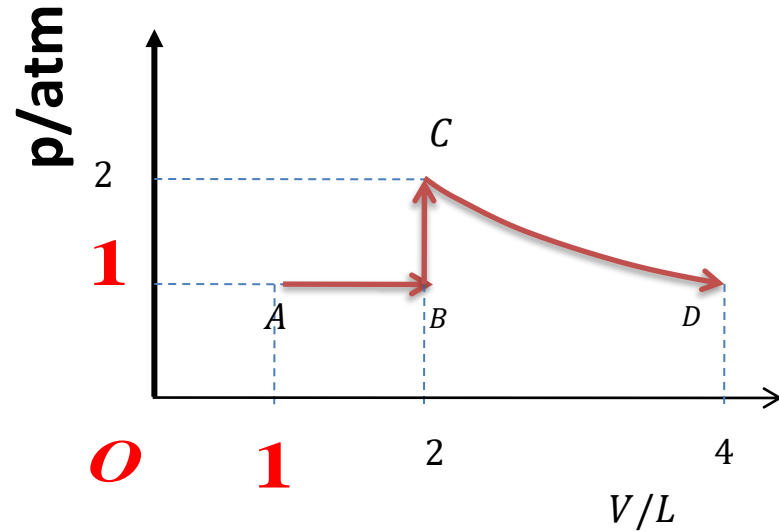
$$Q_{BC} = \Delta E_{BC} = 5 p_A V_A$$

$C \rightarrow D$ 等温膨胀

$$W_{CD} = \mu R T_C \ln \frac{V_D}{V_C} = p_C V_C \ln \frac{V_D}{V_C} = 4 \ln 2 p_A V_A$$

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

$$Q_{CD} = W_{CD} = 4 \ln 2 p_A V_A$$



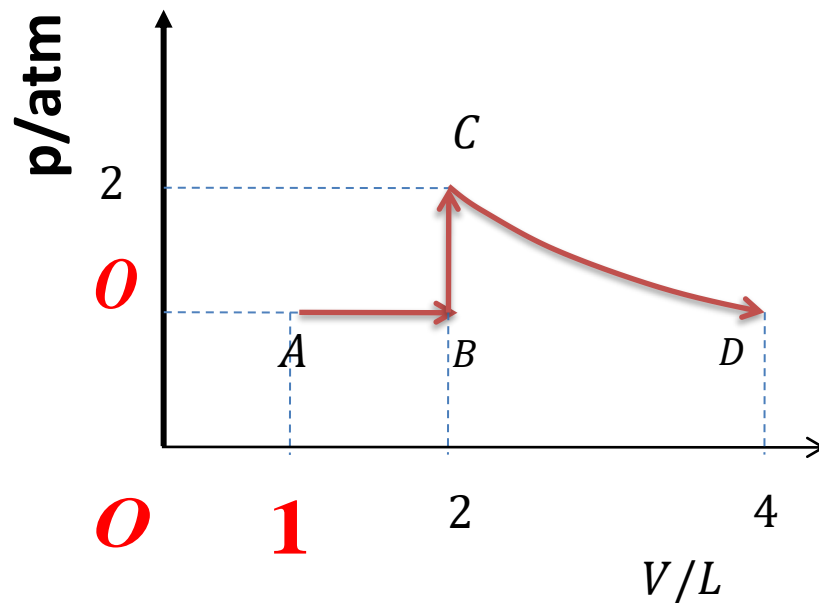
4.2 等值过程例题

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} = (1 + 4 \ln 2) p_A V_A$$

$$\Delta E = \Delta E_{AB} + \Delta E_{BC} + \Delta E_{CD} = \frac{15}{2} p_A V_A$$

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} \\ = \left(\frac{17}{2} + 4 \ln 2 \right) p_A V_A$$



4.2 等值过程作业

4.13

4.14

4.3.1 绝热过程

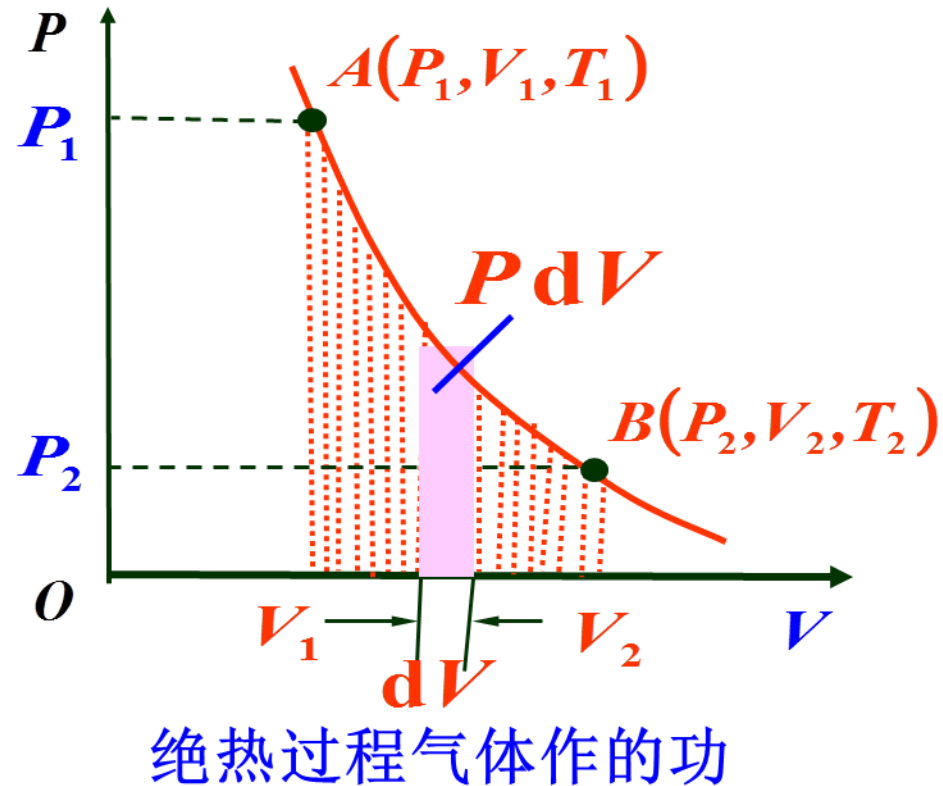
绝热过程：

不与外界交换热量的过程

绝热过程的特点：

$\Delta Q = 0$ 非等值过程。

过程方程： 联立热力学第一定律和状态方程，消去温度参量。



$$dQ = 0, dW = -dE \Rightarrow P dV = -\mu C_V dT$$

$$PV = \mu RT \Rightarrow P dV + V dP = \mu R dT$$

4.3.1 绝热过程

$$\begin{aligned} dQ = 0, dW = -dE \\ PV = \mu RT \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} P dV &= -\mu \frac{i}{2} R dT \\ P dV + V dP &= \mu R dT \end{aligned}$$

$$\text{联立, 消去 } dT \Rightarrow 1 + \frac{V dP}{P dV} = -\frac{2}{i} \Rightarrow \frac{V dP}{P dV} = -\frac{2+i}{i}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} \Rightarrow \gamma = -\frac{V dP}{P dV}$$

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \quad \text{积分} \Rightarrow \gamma \ln V + \ln P = C$$

三个绝热过程方程: $PV^\gamma = C_1$

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

4.3.1 绝热过程

绝热线和等温线

绝热过程: $pV^\gamma = \text{常数}$



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

等温过程: $pV = \text{常数}$

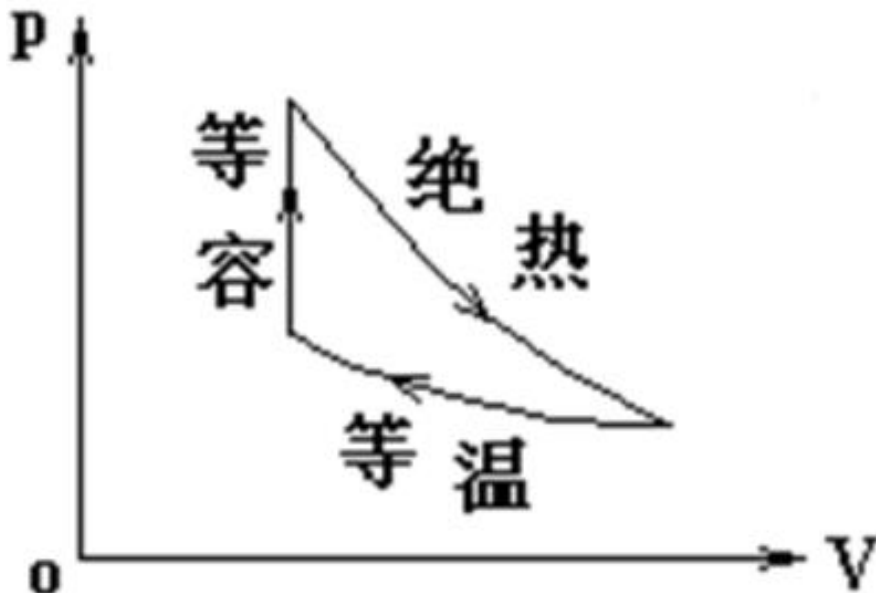


$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{等温}} = -\frac{p_A}{V_A}$$

物理角度:

$$p = nkT$$

增加相同的体积后,
等温过程只是 n 减小;
绝热过程 n 和 T 均减小

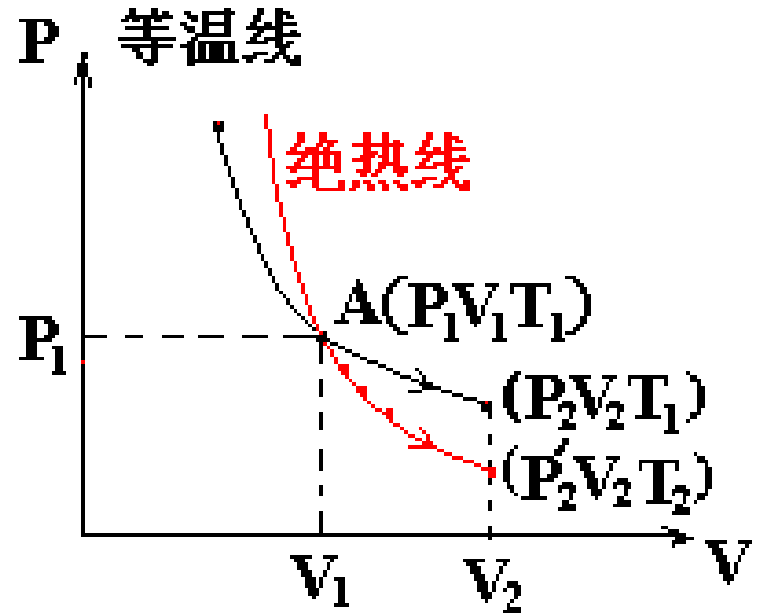


4.3.1 绝热过程

内能改变: $\Delta E = \mu C_V \Delta T$

对外做功:

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$$



$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

4.3.1 绝热过程

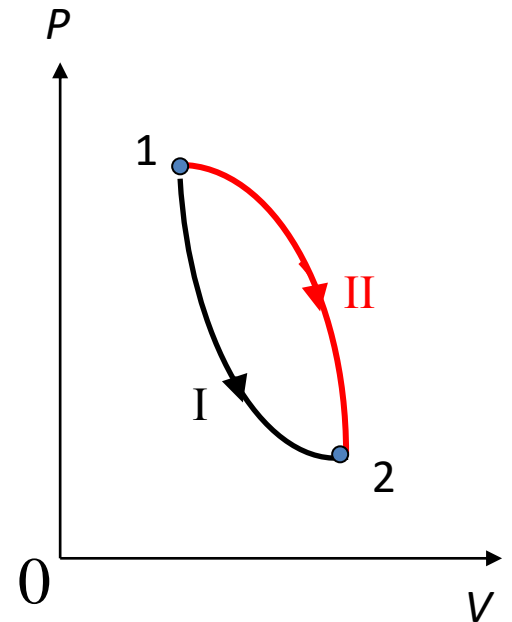
例题： 已知理想气体经历如图 I, II 两个过程。其中，I 过程为绝热过程。问：II 过程吸热还是放热？

两个过程的内能变化相同。
但过程 II 的做功大于过程过程 I

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

过程 II 的吸收的热量更多。

II 为吸热过程



4.3.1 绝热过程作业

4.15

4.16

4.3.2 多方过程

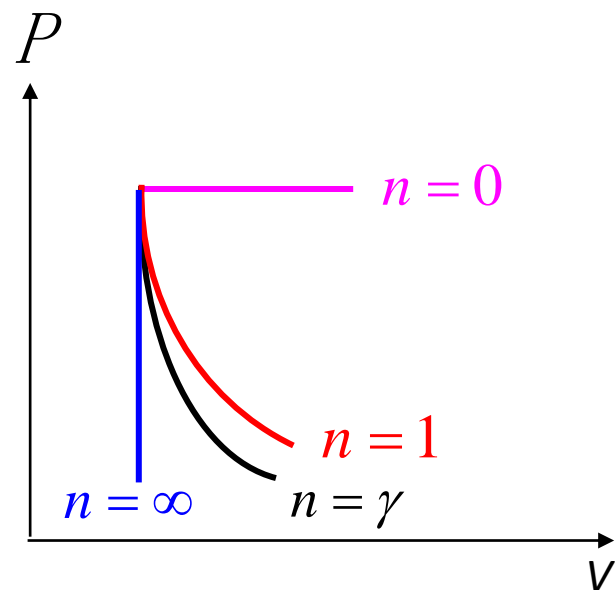
多方过程:实际气体中进行的过程，既不是温度不变（等温）又不能完全与外界不交换热量（绝热），而是介于两者之间。满足如下方程： $PV^n = C$

多方指数:

- $n=0$: 等压过程
- $n=1$: 等温过程
- $n=\gamma$: 绝热过程
- $n=\infty$: 等体过程

等体过程的系数: $PV^n = P_0V_0^n$

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^n = \frac{P_0}{P} \qquad \frac{V}{V_0} = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{1}{n}}$$



4.3.2 多方过程

气体对外做功:

$$W = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$$

摩尔热容与等体热容关系:

$$Q = \mu C_{n,m} dT = \Delta E + W = \mu C_{V,m} dT + \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$$

$$\Rightarrow Q = \mu C_{V,m} dT - \frac{\mu R dT}{n - 1} \Rightarrow C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n - 1}$$

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

4.3.2 多方过程

摩尔热容:

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

$$n = 0, \quad C_{n,m} = \gamma C_{V,m} = C_{P,m} \quad \text{等压}$$

$$n = 1, \quad C_{n,m} = \infty \quad \text{等温}$$

$$n = \gamma, \quad C_{n,m} = 0 \quad \text{绝热}$$

$$n = \infty, \quad C_{n,m} = C_{V,m} \quad \text{等体}$$

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

$n < 1$ or $n > \gamma$ 时, $C_{n,m} > 0$ 吸收热量, 温度上升。

$1 < n < \gamma$ 时, $C_{n,m} < 0$ 吸收热量, 温度反下降。