

第 8 章 热力学基础

本章核心任务 计算理想气体由 (p_1, V_1, T_1) 变化至 (p_2, V_2, T_2) 的功、热、内能变、熵变、循环效率

○ 基本概念

1. 系统与环境

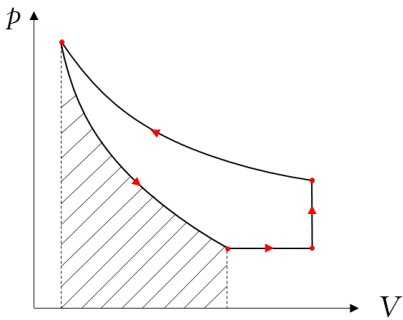
- ① **系统**：要研究的物质，本章中就是一坨气体
 - ② **环境**：除了系统外的所有物质
- 系统与环境间可以交换物质，也可以交换能量，本课程只研究无物质交换的系统

2. 状态与过程

- ① **状态**：系统表现出来的宏观性质总和，包括温度、体积、压力、内能 E 等
- 描述系统状态的物理量称为**状态函数**，它们的变化只与过程的初末态相关，与具体途径无关
- ② **过程**：系统从一个状态变化到另一个状态，有多个途径

状态和过程可以用 $p-V$ 图上的点和有向线表示

过程	特点	p-V 图特点
等体过程	体积恒定不变	竖直线
等压过程	初末态压力相等	水平线
等温过程	初末态温度相等	曲线 斜率 $-(p/V)$
绝热过程	逆时针	曲线 斜率 $-(\gamma p/V)$
循环过程	初末态相同	闭合曲线



3. 热和功

- ① **热 Q** ：系统与环境间由于温度差异交换的能量 $Q > 0$ 系统吸热 $Q < 0$ 系统放热
 - ② **功 A** ：系统与环境间除热以外交换的能量形式 $A > 0$ 环境对系统做功 $A < 0$ 系统对外做功
- 热力学只要求计算**体积功**（系统由于体积膨胀对抗环境压力 $p_{\text{外}}$ 所做的功）

体积功定义式

$$dA = -p_{\text{外}} dV$$

4. 热力学第一定律

热力学第一定律

$$\Delta E = Q + A$$

- ΔE ：系统状态变化前后的热力学能（内能）变
- 只和过程的初态和末态有关，与状态无关

5. 热容

- 1mol 物质在特定过程升高 1K 所吸收的热量，本课程中热容可以认为是常数

理想气体的等体热容

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

理想气体的等压热容

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

6. 热机

- 循环过程中物质在不同阶段吸收热量或放出热量，两者存在差异使系统净做功或净吸收功

过程	p-V 图特点	热	功	工程应用	特点
正循环	顺时针	吸热 > 放热	系统对外做净功	热机	高温热源的热量转化为功
逆循环	逆时针	吸热 < 放热	环境对系统做净功	致冷机	低温热源的热量和功传向高温热源

7. 熵

与热力学第二定律相关的状态函数，微观上表征系统的混乱程度

一 求末态

1. 什么时候需要求末态

- 题目没有明确告知末态的 p 、 V 和 T （至多告知其中一个）

2. 如何求末态

- 已知 p 、 V 、 T 其中一个，且过程是绝热准静态过程，用绝热方程 + 理想气体状态方程（例 1）

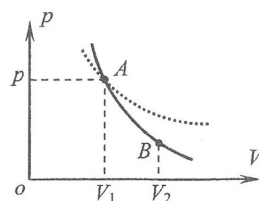
理想气体绝热准静态过程初末态关系（绝热方程）

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

摩尔热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1 + \frac{2}{i}$$

例 1 （11-12, 3(节选)）某理想气体在 $p-V$ 图上等温线与绝热线相交于 A 点，如图所示。已知 A 点的压强 $p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，体积 $V_1 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，而且 A 点处等温线斜率与绝热线斜率之比为 0.714。现使气体从 A 点绝热膨胀至 B 点，其体积 $V_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，求 B 点的压强。



解 分析：B 点仅体积已知，且 $A \rightarrow B$ 是绝热过程，因此用绝热方程求解

∵ A 点处等温线斜率与绝热线斜率之比为 0.714，即

$$\therefore -\frac{p_A}{V_A} / -\gamma \frac{p_A}{V_A} = \frac{1}{\gamma} = 0.714$$

∴ 解得 $\gamma = 1.4$

∴ 由绝热方程 $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$ ，代入 p_A 、 V_A 、 V_B 、 γ ，解得 $p_B = 7.58 \times 10^4 \text{ Pa}$

二 求体积功

1. 不是准静态过程

- 本课程只涉及自由膨胀（通俗讲就是“向真空膨胀”），此时 $p_{\text{外}} = 0$ ：

体积功（自由膨胀）

$$A = 0$$

2. 特殊准静态过程

体积功（等体过程）

$$A = 0$$

体积功（等压过程）

$$A = -p\Delta V$$

体积功（等温准静态过程）

$$A = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

体积功（绝热准静态过程）

$$A = \frac{\Delta(pV)}{\gamma - 1}$$

3. 一般准静态过程（会告诉你过程的 $p-V$ 关系）

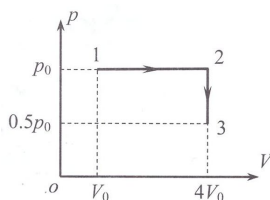
- 如果是通过数学式 $p = f(V)$ 告知，将该式代入定义式进行积分

体积功（准静态过程）

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

- 如果是通过 $p-V$ 图上的线（一般是线段）告知，直接求该线下方的面积（注意过程箭头向右要取负号）

例 2-1 （19-20，5）1mol 单原子理想气体从初始状态 p_0 、 V_0 开始加热，先经等压膨胀到体积为 $4V_0$ ；然后经等体冷却到压强变为 $0.5p_0$ ，试计算上述整个过程中气体系统所做的总功



解 $1 \rightarrow 2$ （等压过程）： $A = -p_0(4V_0 - V_0) = -3p_0V_0$

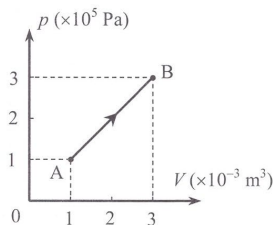
$2 \rightarrow 3$ （等体过程）： $A = 0$

\therefore 整个过程 $A = -3p_0V_0$

例 3-1 （18-19，4）如图所示，1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B，求此过程中：

（1）气体对外做的功；

解 这是一般准静态过程，由图像可知曲线下方面积为梯形，面积易求。过程是向右进行的，因此



$$A = -\frac{(1+3) \times 2}{2} (10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3) = -400 \text{ J}$$

提示 图像中的单位带 10 的次方，可以暂时忽略次方，最后根据导出单位处理

二 求内能变

1. 只需要一条公式

- 理想气体的内能只与温度有关 → 将初末态温度代入公式即可（除绝热过程用 $\Delta E = A$ 算更方便以外）

理想气体内能变

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$$

例 2-2 (19-20, 5) 1mol 单原子理想气体从初始状态 p_0 、 V_0 开始加热, 先经等压膨胀到体积为 $4V_0$; 然后经等体冷却到压强变为 $0.5p_0$, 试计算上述整个过程中总的内能变化

解 ∵ 单原子理想气体 ∴ $i=3$ $C_{V,m}=1.5R$

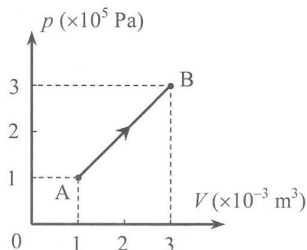
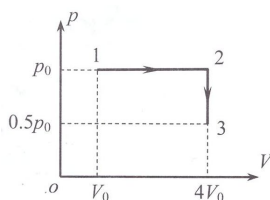
$$\therefore 1 \text{ 温度 } T_1 = \frac{p_0 V_0}{R} \quad 3 \text{ 温度 } T_3 = \frac{0.5p_0 \cdot 4V_0}{R} = \frac{2p_0 V_0}{R}$$

$$\therefore 1 \rightarrow 3 \quad \Delta E = \nu C_{V,m} (T_3 - T_1) = 1.5R \left(\frac{2p_0 V_0}{R} - \frac{p_0 V_0}{R} \right) = 1.5p_0 V_0$$

例 3-2 (18-19, 4) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程中: (2) 气体内能的增量;

解 代入公式

$$\Delta E = \nu C_{V,m} (T_B - T_A) = \frac{3}{2} R \left(\frac{3 \times 3}{R} - \frac{1 \times 1}{R} \right) = 12(10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 1200 \text{ J}$$



三 求热

1. 等体/等压/绝热过程

- 绝热过程 $Q=0$, 等体和等压可利用对应的热容计算

等体过程热

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

等压过程热

$$Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T$$

2. 一般过程

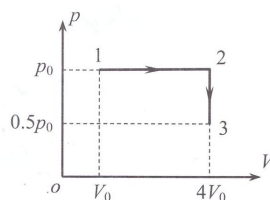
- 一般过程无法直接求解, 需要利用 $\Delta E = Q + A$, 先计算出 A 和 ΔE , 再算出 Q

例 2-3 (19-20, 5 (节选)) 1mol 单原子理想气体从初始状态 p_0 、 V_0 开始加热, 先经等压膨胀到体积为 $4V_0$; 然后经等体冷却到压强变为 $0.5p_0$, 试计算上述整个过程中气体系统交换的总热量

解 ∵ 单原子理想气体 ∴ $i=3$ $C_{V,m}=1.5R$ $C_{p,m}=2.5R$

$$1 \rightarrow 2 \text{ (等压过程): } Q = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2.5R \left(\frac{p_0 \cdot 4V_0}{R} - \frac{p_0 \cdot V_0}{R} \right) = 7.5p_0 V_0$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ (等体过程): } Q = \nu C_{V,m} (T_3 - T_2) = 1.5R \left(\frac{0.5p_0 \cdot 4V_0}{R} - \frac{p_0 \cdot 4V_0}{R} \right) = -3p_0 V_0$$



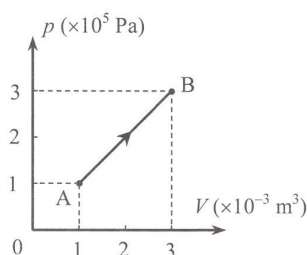
∴ 整个过程 $Q = 7.5p_0V_0 - 3p_0V_0 = 4.5p_0V_0$

例 3-3 (18-19, 4 (节选)) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程中:

(3) 气体吸收的热量;

解 这题的过程是一般过程, 前面已经求过这题的 A 和 ΔE 了, 因此

$$Q = \Delta E - A = 1600J$$



四 求熵变

1. 特殊过程 (等温、等体、等压)

· 代入下列公式即可

等体过程熵变

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等压过程熵变

$$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

理想气体等温过程熵变

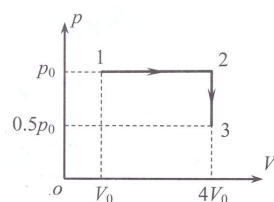
$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

2. 一般过程

- 熵是状态函数, 因此熵变只和初末状态有关
- 用特殊过程连接两个状态, 计算这些特殊过程的熵变然后相加

例 2 (19-20, 5 (节选)) 1mol 单原子理想气体从初始状态 p_0 、 V_0 开始加热, 先经等压膨胀到体积为 $4V_0$; 然后经等体冷却到压强变为 $0.5p_0$, 试计算上述整个过程中气体系统的熵变

解 求内能变的时候已经得到 1 和 3 处的温度了, 同理可得 2 处温度 $\frac{4p_0V_0}{R}$



$$1 \rightarrow 2 \text{ (等压过程): } \Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2.5R \ln 4 = 5R \ln 2$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ (等体过程): } \Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = 2 \times 1.5R \ln \frac{1}{2} = -3R \ln 2$$

$$\text{因此总熵变 } \Delta S = 5R \ln 2 - 3R \ln 2 = 2R \ln 2$$

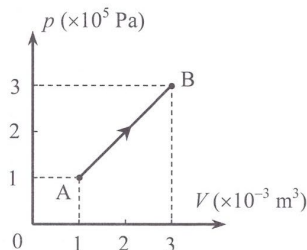
例 4 (18-19, 4 (节选)) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程的熵变

解 过程为 $A(1,1) \xrightarrow{p=V} B(3,3)$, 找一个中间状态 $C(1,3)$, 设计过程

$$A(1,1) \xrightarrow{\text{等}p} C(1,3) \xrightarrow{\text{等}V} B(3,3)$$

因此过程的熵变

$$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_C}{T_A} + \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_C} = \frac{5}{2} R \ln \frac{1 \times 3}{1 \times 1} + \frac{3}{2} R \ln \frac{3 \times 3}{1 \times 3} = 4R \ln 3$$



五 求循环效率

1. 卡诺循环

- 工作在两个热源（高温热源 T_1 ，低温热源 T_2 ），由两个等温过程、两个绝热过程组成的循环
- 直接套公式即可（卡诺循环一般考小题）

卡诺热机效率

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

卡诺制冷系数

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

2. 一般循环

- ① 求出循环每个步骤的热 Q ，算出循环总共的吸热值 $Q_{\text{吸}}$ 和放热值 $Q_{\text{放}}$ （都取绝对值）
或者求出其中一个，然后求出净做功（循环的圈的面积）
- ② 代入公式求出循环效率

热机效率

$$\eta = \frac{-A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$$

制冷系数

$$e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}$$

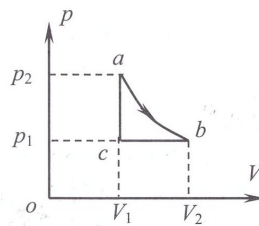
例 1 （-21，10）一卡诺热机，工作物质在温度为 127°C 和 27°C 的两个热源间工作。在一个循环过程中，该热机的循环效率为_____；将此热机逆向运行（变为卡诺制冷机），如果每个循环要从低温热源抽走 1200J 的热量，则外界必须做的功为_____J。

解 首先要将摄氏温度转换成热力学温度： $27^\circ\text{C} \rightarrow 300\text{K}$ ， $127^\circ\text{C} \rightarrow 400\text{K}$

$$\text{因此循环效率 } \eta = 1 - \frac{300\text{K}}{400\text{K}} = 25\%$$

$$\text{变成制冷机后，由制冷机效率 } e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow \frac{1200\text{J}}{A} = \frac{400\text{K}}{100\text{K}} \Rightarrow A = 300\text{J}$$

例 2 （16-17，4（节选）） 1mol 单原子分子理想气体的循环过程如图所示， ab 是等温膨胀过程， $V_2 = 2V_1$ ， bc 是等压压缩过程， ca 是等体过程，求此循环效率。



解 该循环为正循环，由 3 个过程组成（计算过程省略）

$$a \rightarrow b: \text{等温过程, } Q = -A = \nu RT \ln(V_2 / V_1) = p_1 V_2 \ln 2 \quad \text{且由等温线, } p_2 V_1 = p_1 V_2$$

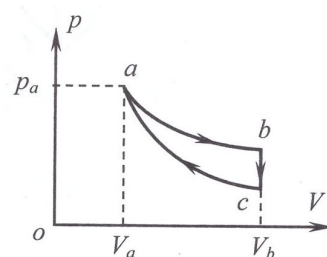
$$b \rightarrow c: \text{等压过程, } Q = \nu C_{p,m} \Delta T = 2.5R \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_1 V_2}{R} \right) = -2.5 p_1 V_1$$

$$c \rightarrow a: \text{等体过程, } Q = \nu C_{v,m} \Delta T = 1.5R \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_1 V_1}{R} \right) = 1.5 p_1 V_1$$

$$\therefore Q_{\text{吸}} = p_1 V_2 \ln 2 + 1.5 p_1 V_1, \quad Q_{\text{放}} = 2.5 p_1 V_1$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{2.5 p_1 V_1}{p_1 V_2 \ln 2 + 1.5 p_1 V_1} = 1 - \frac{2.5}{2 \ln 2 + 1.5} = 13.38\%$$

例 3 (17-18, 5 (节选)) 气缸内有一定量的氧气 (视为刚性分子的理想气体), 作如图所示的循环过程, 其中 ab 是等温过程, bc 为等体过程, ca 是绝热过程。已知 a 点状态参量为 p_a 、 V_a 、 T_a , b 点的体积 $V_b = 3V_a$ 。试求: (1) ab 、 bc 、 ca 过程中氧气吸收的热量; (2) 该循环的效率 η



解 (1) 由于氧气是双原子分子, 因此 $i=5$, $\gamma=1.4$

$$\text{由等温线: } T_b = T_a \rightarrow p_a V_a = p_b V_b \rightarrow p_a = 3p_b$$

$$\text{由绝热线: } p_a V_a^\gamma = p_c V_b^\gamma \rightarrow p_a = p_c 3^\gamma$$

$$a \rightarrow b: \text{等温过程, } Q_{ab} = -A = \nu RT \ln \frac{V_b}{V_a} = \nu RT_a \ln 3 = p_a V_a \ln 3$$

$$b \rightarrow c: \text{等体过程, } Q_{bc} = \nu C_{V,m} (T_c - T_b) = 2.5 \nu R \left(\frac{p_c V_c}{\nu R} - \frac{p_a V_a}{\nu R} \right) = 2.5(3^{-0.4} - 1) p_a V_a$$

$$c \rightarrow a: \text{绝热过程, } Q_{ca} = 0$$

$$(2) \eta = 1 - \frac{Q_{bc}}{Q_{ab}} = 1 - \frac{2.5(3^{-0.4} - 1) p_a V_a}{p_a V_a \ln 3} = \frac{2.5(3^{-0.4} - 1)}{\ln 3} \times 100\% = 19\%$$

公式总结 公式虽然多, 但都可以很轻松的由过程特点以及基本公式推导出来, 所以不要怕!

过程	特点	功	内能变	热	熵变	热容
等体过程	V 为常量	$A = 0$	$Q_V = \Delta E = \nu C_V \Delta T$		$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$C_V = \frac{i}{2} R$
等压过程	p 为常量	$A = -p \Delta V$	$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$	$Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T$	$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$C_p = C_V + R$
等温过程	T 为常量	$A = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta E = 0$	$Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$	—
绝热过程	$pV^\gamma = \text{常数}$	$A = \Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \frac{\Delta(pV)}{\gamma - 1}$		$Q = 0$	$\Delta S = 0$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
一般过程	—	$A = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$	$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$	$Q = \Delta E - A$	设计过程	—

卡诺热机效率

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

卡诺制冷机效率

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

热机效率

$$\eta = \frac{-A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$$

卡诺制冷机效率

$$e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}$$