

# 第一章 热力学基础

内容：系统、气块、分子、相变等

## 1.1 基本概念

系统	由微观粒子组成，与周围环境以任意方式相互作用着的 <b>宏观客体</b> 。
外界（环境）	一旦系统范围被确定，所有可能与之发生相互作用的其他物质称为环境或外界。
相互作用方式	<b>能量交换</b> ： <b>做功</b> （一般发生体积变化）、 <b>热传递</b> （温差） <b>物质质量交换</b>
热力学系统	
孤立系	与外界没有物质与能量交换（理想保温杯、反应堆内部系统等）
封闭系统（闭系）	与外界 <b>没有物质</b> 交换，但有 <b>能量交换</b> 的系统（大气的一般情况近似）
开放系统（开系）	与外界 <b>同时有物质与能量</b> 交换（大气本身）
大气	常选择大气某一空间当作 <b>封闭系统</b> 来处理，因为： 1. <b>空间上</b> ，研究 <b>空气容积够大</b> ，其边缘与环境空气的 <b>夹卷</b> 对系统内部特性影响很小，可忽略 （若有强风切变，则夹卷作用强，甚至可能云体切断，不可视作封闭系统；且 <b>不适合强烈湍流</b> 混合空气） 2. 研究是包含在大块空气中的一 <b>小部分空气</b> ，由于特性相同，混合作用不影响系统特性 3. 在某一较少 <b>时间</b> ，云内部热力学变化远大于外界交换的热力学变化，可近似系统隔离。
热力学系统状态	在某一时刻，当系统的温度、压力、提及、物态、能量等状态参量一定时，则称该热力学系统处于一个状态 通常情况下大气中热力学系统的热力学参变量在时刻变化着，因此，大气中 <b>热力学系统的状态时刻在改变</b> <b>理想气体状态方程</b> 是大气热力学中描述气块（系统）状态的基本表达式
平衡态	系统内部各部分宏观性质都不随时间而变化的情形，称为平衡态
热力学过程	热力学系统从一个状态到另一个状态的变化
准静态过程	变化过程进行地无限慢，变化过程中的每一步都近似平衡态。这是一种理想过程。
绝热过程	系统与外界 <b>只通过做功的方式互相作用</b> 。 <b>不通过热交换的方式</b> ，使系统能量发生变化。 例如气球的上升膨胀等。
非绝热过程	热交换与做功同时互相作用。对流云边缘与环境存在热交换，为非绝热过程。对流云内部如果没有降水，为绝热；如果有 <b>降水（物质交换）</b> ，为 <b>非绝热</b> 。
可逆过程	热力学系统经过某一过程达到另一过程后，如果存在另一过程，它能使 <b>系统和外界完全复原</b> ，同时又 <b>完全消除原来过程对外界所产生的一切影响</b> ，则原来的过程称为 <b>可逆过程</b> 。 相态变化是可逆过程。自然界中热传导、气体自由膨胀等都是 <b>不可逆过程</b> 。
气块假说	宏观上足够小而微观上含有大量分子和粒子的空气团。
条件	气块内 <b>物理量呈现均匀分布</b> （有空气分子、水汽等各类物质），服从热力学定律和状态方程。
气块内分子运动	服从麦克斯韦-波尔兹曼方程：分子运动速率取决于温度

## 1.2 气体状态方程与湿度

### 理想气体状态方程

推导

$$\text{分子动能 } E_k = \frac{1}{2}mv_x^2$$

$$\text{牛二定律 } F_m = ma = m \frac{dv_x}{dt} = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

$$\text{动量变化: } \Delta p = 2mv_x$$

$$\text{分子每隔 } \frac{2L}{v_x} \text{ 撞击 A 面一次, 得到 } F_m = \frac{mv_x^2}{L}$$

$$\text{收到压强 } P_x = \frac{F_m}{A} = \frac{mv_x^2}{V_{\text{体积}}}$$

$$\text{设共有 } N \text{ 个分子 } P_x = N \frac{mv_x^2}{V_{\text{体积}}}$$

分子各个方向上都有速度  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  大量分子做布朗运动  $v^2 = 3v_x^2$  (统计上各个方向运动速率一致)

$$P = \frac{Nmv^2}{3V}$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

$$P = \frac{3NkT}{3V} = \frac{NkT}{V}$$

将 P 和 V 建立关系, V 和 T 建立关系, 将微观量转换为宏观量。

方程

$$PV = NkT$$

$$PV = nR^*T$$

$$PV = mRT$$

$$P = \rho RT$$

P 压强, V 体积, N 分子数, n 物质的量, m 质量,  $\rho$  密度,  $R^*$  气体常数, T 温度, R 空气气体常数, k 玻尔兹曼常数

### 湿空气状态方程

$$\text{水汽: } e = \rho_v R_v T$$

(下标 v 表示 vapor)

$$\text{湿空气: } P_m = \rho_m R_m T$$

(下标 m 表示 moist)

$$R_m = \frac{m_v R_v + m_d R_d}{m_v + m_d} = q R_v + (1 - q) R_d = q \frac{1}{\varepsilon} R_d + (1 - q) R_d = (1 + 0.608q) R_d$$

$$\text{虚温 即为 } (1 + 0.608q)T = (1 + \frac{0.378e}{p})T$$

假设有两个均含有水汽的气块, 有  $T_{v1} > T_{v2}$ , 则第一个气块含水量大

### 湿度参量

比湿

$$q = \frac{m_v}{m_d + m_v}$$

混合比

$$w = \frac{m_v}{m_d} \quad (\text{一般小于 } 30g/kg)$$

相对湿度

$$f = \frac{e}{e_s} = \frac{w}{w_s}$$

绝对湿度

$$h = \frac{m_v}{V} \quad \text{即水汽密度}$$

### 大气静力平衡

$$P = P_s e^{-\frac{gz}{RT}} \quad dp = -\rho g dz \quad P_s \text{ 为地表气压}$$

- ① 温度决定了气压随高度的变化
- ② 跟暖空气相比, 冷空气中气压随高度的减小率较大
- ③ 高纬度地区气压随高度的减小率比低纬度地区大

### 大气标高

将  $\frac{z}{RT}$  用 H 表示, 称为大气标高

### 气块状态的变化

由理想气体状态方程  $PV = nR^*T$ , 可得理想气体状态的变化:  $dP = -P \frac{dV}{V} + P \frac{dT}{T}$

## 1.3 内能与热力学第一定律

### 1.3.1 热力学第一定律

#### 热力学系统内能

包括：① 分子动能，其宏观表现为温度 ② 分子势能，其宏观表现为相态

内能是热力学系统所具有的一个状态，因此是状态函数

改变方法：① 热量的传输（即加热或减热） ② 做功（系统对外，或外界对系统）

热量传输和做功是过程函数

#### 基本表达式

##### 符号

$$dU_{\text{内能变化}} = \delta Q_{\text{外界对系统传递热量}} + \delta W_{\text{外界对系统所作的功}}$$

适用于：封闭系统

定义朝向系统为正

1. 系统对外界做功， $\delta W < 0$       外界对系统做功， $\delta W > 0$
2. 系统从外界吸热， $\delta Q > 0$       系统对外界放热， $\delta Q < 0$
3. 系统内能增加， $dU > 0$       系统内能减少， $dU < 0$

（单位质量系统） $du = \delta q + \delta w$

#### 其他表达形式

不考虑相态的变化，单位质量的系统内能的变化为： $du = c_v dT$   $c_v$ 为体积一定，单位质量系统比热容

单位质量的外界对系统所做的功为： $\delta w = -p dv$   $dv$ ：单位质量的系统的体积变化

$c_v dT = \delta q - p dv$  系统内能的变化等于系统从外界吸收的热量减去系统对外界所作的功

$\delta q = c_v dT + p dv$  系统从外界吸收的热量会转化成系统的内能，并可能导致系统对外界做功

#### 等压比热容

$\delta q = c_v dT + p dv$  单位质量  $p v = m R T \Rightarrow p dv + v dp = R dT$

$\delta q = c_v dT + R dT - v dp = (c_v + R) dT - v dp$  假设气块加热等压膨胀，则

$\delta q = (c_v + R) dT$  故定义  $c_p = c_v + R$  为等压比热容。 $c_p$ 为压强一定，单位质量气块每上升一度需要的能量  
要保持压强不变，需要一部分能量对外做功  $c_p \approx 1005$   $c_v \approx 718$

$$\delta q = c_p dT - v dp$$

### 1.3.2 焓

#### 推导

由  $\delta q = c_v dT + p dv$ ，可得  $\Delta q = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)$   $\Delta q = (u_2 + p v_2) - (u_1 + p v_1)$

则  $\Delta q = h_2 - h_1$

#### 定义式

$$h = u + p v$$

#### 解释和注意

对于一个封闭系统，当其压强一定时，该系统吸收或释放的热量等于其焓的变化。焓是状态函数  
焓本身并不具备实际物理意义，我们关心的是焓的变化

#### 微分形式

$dh = du + p dv \Rightarrow \delta q = dh - v dp$  （热力学第一定律的另一种表达式）

$dh = (c_v + R) dT = c_p dT$  气块发生焓的变化=等压做功同时温度变化

#### 具体应用

气体绝热过程

热力学第一定律： $\delta q = c_v dT + p dv$   $\delta q = c_p dT - v dp$

如果绝热，则  $\delta q = 0$ ，故  $c_v dT = -p dv$   $c_p dT = v dp$

$$c_p dT = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \frac{c_p dT}{T} = R \frac{dp}{p} \Rightarrow T = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{R}{c_p}} \quad \text{其中 } T_0 \text{ 即为位温}$$

$$0 = \frac{c_v dT}{T} + \frac{p dv}{T} \Rightarrow 0 = c_v d \ln T + R d \ln v$$

$$0 = c_p d \ln T - R d \ln p \quad \text{由于有 } \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

可得  $d \ln p + d \ln v = d \ln T$ ， $0 = c_v d \ln p + c_p d \ln v$

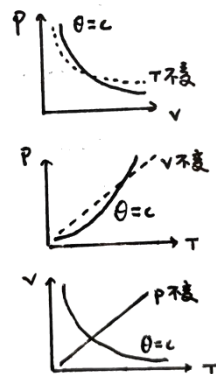
$$d \ln T^{c_v} + d \ln V^R = 0 \quad d \ln T^{c_p} - d \ln p^{-R} = 0 \quad d \ln P^{c_v} + d \ln V^{c_p} = 0$$

有  $T^{c_v} V^R = C$   $T^{c_p} p^{-R} = 0$   $P^{c_v} V^{c_p} = 0$  （泊松方程）

$$p v^\eta = C \quad (\eta = 1.4)$$

$$T p^{-k} = 0 \quad (k = 0.286)$$

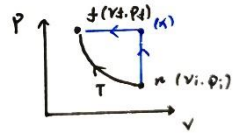
$$T v^{\eta^{-1}} = C$$



## 例题 1. 求由 n→f 过程中气体所作的功（两条路径）

① 有  $\int_{v_1}^{v_2} p dv = nRT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$       ② 上升第一段不做功，第二段  $p dv = p(v_2 - v_1)$

如果是绝热过程，则运用泊松方程解答。



## 1.3.3 相变潜热

### 相变

$\delta Q = lm$  该式表达一定质量物体相变吸收或放出热量

### 焓和相变

假设有热源缓慢加热液态水，液态水上方有活塞。经过一段时间，其中一部分水变为水蒸气，阀门被顶起。（由于缓慢，近似平衡→等压变化）其所吸热  $\delta q = c_p dT - v dp = c_p dT = dh$ （然而，发现  $dT$  为 0， $dq$  也为 0，明显错误。注意： $c_p dT$  是没有相态变化中焓的变化）要修改为

$\delta q = dl = d(\Delta h)$  此时，焓的变化即为相变潜热

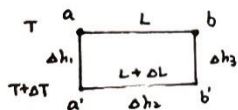
$$dh_b - dh_a = dl, h_b = c_{pb} dT \quad (c_{pb}(\text{气态}) - c_{pa}(\text{液态})) = \frac{dl}{dT}$$

相变潜热随着温度是变化的，取决于两状态等压比热容的差。但其变化量很小，近似为常数（0°C 时）

例题 如左图，从 a→b，有相变潜热 L。如果走第二种路线，则有

$$a \rightarrow a', \text{ 有 } \Delta h_1 = c_{pa} dT; b' \rightarrow b, \text{ 有 } \Delta h_2 = c_{pb} dT, \text{ 则 } c_{pa} dT - c_{pb} dT + L + \Delta L = 0$$

$$\text{故 } \Delta L = c_{pa} dT - c_{pb} dT$$



### 潜热 I 显热

相变过程中单位质量物质吸收或放出的热量，有热量变化，但无温度变化  
热量变化显现在温度上

## 1.4 热力学第二定律

### 1.4.1 热力学第二定律

#### 第二类永动机

从环境中吸收热量，全部用于对外做功。

零式发动机（1881，约翰·噶姆吉）机器可以不停从海水中吸热，机器内有液氨，吸热变为气态氨。气态氨做功变为液态氨。不可能从海水单一热源变为有用的功而不产生其他影响。

#### 引入

热力学第一定律指出能量不能被创造也不能被毁灭，只能被转化，即能量守恒和转化。但是，没有回答过程的方向性（可逆与不可逆）。

#### 克劳修斯表述

不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响

#### 开尔文表述

不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不产生其他影响

#### 核心内容

自然界一切热现象过程都是不可逆的；不可逆过程所产生的后果，无论用任何方法，都不可能完全恢复原状而不引起其他变化

例如在热传导过程发生后，虽然可以用致冷机把热量从低温物体再传回高温物体。热传导过程被恢复了，然而又产生了一个功变热的不可逆过程。总之一句话，不可逆过程的后果是不可磨灭的，这是第二定律关于过程不可逆性最重要的一点

### 1.4.2 卡诺循环

#### 循环总示意图

##### I 可逆等温膨胀

此时，温度相同  $\Delta T = 0$ ，有内能变化  $\Delta U_{12} = c_v dT = 0$

$$\text{有做功 } W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nR^* T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nR^* T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

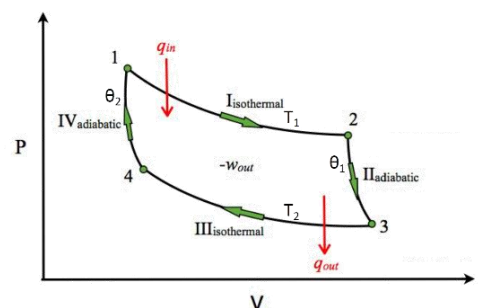
故此过程：  $Q_{12} = W_{12}$

$$\Delta U_{12} = 0$$

$$W_{12} = nR^* T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{12} = W_{12}$$

吸收热量全部转化为做功



I：可逆等温膨胀      II：可逆绝热膨胀  
III：可逆等温压缩      IV：可逆绝热压缩

## II 可逆绝热膨胀

此步，由于绝热， $Q_{23} = 0$  由于膨胀降温，有内能变化 $\Delta U_{23} = c_v(T_2 - T_1)$

故此过程： $W_{23} = -\Delta U_{23} = -c_v(T_2 - T_1)$

$$\Delta U_{23} = c_v(T_2 - T_1) \quad W_{23} = -\Delta U_{23} \quad Q_{23} = 0$$

## III 可逆等温压缩

由于温度相同 $\Delta T = 0$ ，有内能变化 $\Delta U_{34} = c_v dT = 0$

$$\text{有做功 } W_{34} = \int_{V_3}^{V_4} P dV = nR^*T_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{1}{V} dV = nR^*T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

故此过程： $Q_{34} = W_{34}$

$$\Delta U_{34} = 0 \quad W_{34} = nR^*T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad Q_{34} = W_{34}$$

## IV 可逆绝热压缩

由于绝热， $Q_{41} = 0$  由于压缩升温，有内能变化 $\Delta U_{41} = c_v(T_1 - T_2)$

故此过程： $W_{41} = -\Delta U_{41} = -c_v(T_1 - T_2)$

$$\Delta U_{41} = c_v(T_1 - T_2) \quad W_{41} = -\Delta U_{41} \quad Q_{41} = 0$$

全过程综合 做功： $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = nR^*T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nR^*T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$

$$\text{由于绝热过程泊松方程} \begin{cases} T_1 V_2^{\eta-1} = T_2 V_3^{\eta-1} \\ T_1 V_1^{\eta-1} = T_2 V_4^{\eta-1} \end{cases}, \text{ 故 } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$W = nR^* \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) \text{ 做的总功集中于 } 1 \rightarrow 2 \text{ 和 } 3 \rightarrow 4$$

$$\text{热量: } Q = Q_{12} + Q_{34} = W_{12} + W_{34} = W$$

## 意义

① 可以定义热机效率 $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ，热力学效率仅取决于两个热源的温度。因此，通过只有一个热源下工作的热机做功是不可能的。证明了热力学第二定律

② 如果水平方向上的大气被认为是卡诺循环则 $T_1 = \text{赤道温度}$ ， $T_2 = \text{极地温度}$ ，可解释冬天环流更强

$$\text{令: } Q_1 = Q_{12} = nR^*T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = Q_{34} = -nR^*T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\text{若不可逆: } \widetilde{Q}_1 < nR^*T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \widetilde{Q}_2 < -nR^*T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{\widetilde{Q}_1}{T_1} + \frac{\widetilde{Q}_2}{T_2} < 0$$

推广一般： $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  当且仅当可逆时取等号（小于0能量有损耗，不能还原原状态）

## 1.5 熵

### 定义

$$S = \int_{S=0}^S \frac{\delta Q_r}{T} \quad \text{其中下标 r 表示可逆过程}$$

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} \frac{\delta Q_r}{T}, \text{ 对于无限小过程有: } dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

熵的变化量等于可逆过程中系统吸收或释放的热量与系统温度之比

### 可逆情况

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{等于号表示可逆过程，大于号表示不可逆过程}$$

$$\text{右图: 从 } i \rightarrow f, \left[ \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \right]_r + \left[ \int_f^i \frac{\delta Q}{T} \right]_{ir} \leq 0 \rightarrow s_i - s_f \geq \left[ \int_f^i \frac{\delta Q}{T} \right]_{ir} \Rightarrow \Delta S \geq \left[ \int_f^i \frac{\delta Q}{T} \right]_{ir}$$

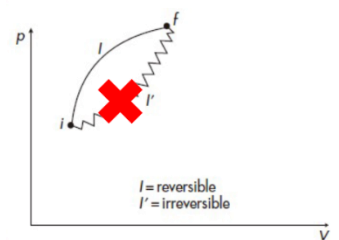
绝热不可逆过程  $dS > 0$

### 微观解释

能量包的概率分布情况，其分布的混乱程度。能量有更大的概率分散分布

### 理想气体的熵

综合 $pV = nRT$ 和 $dQ = c_p dT - v dp$ ，可以推导出一系列式子：



$$\textcircled{1} \quad dS = \frac{\delta Q_r}{T} = c_p \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T} = c_p \frac{dT}{T} - nR^* \frac{dp}{p} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\textcircled{2} \quad dS = \frac{\delta Q_r}{T} = c_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} = c_v \frac{dT}{T} + nR^* \frac{dV}{V} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$