第七章热力学基础

华中科技大学大学物理 A 2025 年 5 月 7 日

1 notes

1.1 热力学第一定律

$$dQ = dE + dA$$

含义分别为系统吸收的热量、系统内能的增量、系统对外做的功 在**准静态过程**中,有:

$$A = \int_{V1}^{V2} P \mathrm{d}V$$

在非静态过程中则不一定,例如气体自由膨胀时做功一定为0 热容C的单位为 $J\cdot K$,定义式为

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$$

定义摩尔热容

$$C_m = \frac{1}{\nu} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$$

也可以定义比热容 (质量热容) 为单位质量气体的热容 定压热容、定容热容

1.2 理想气体的热容

容易推导迈耶公式

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

于是定义气体的摩尔热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1 + \frac{R}{C_{v,m}}$$

又由理想气体:

$$E_m = \frac{1}{2}(t+r+2s)RT$$

于是

$$C_{v,m} = \frac{\mathrm{d}E_m}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2}(t+r+2s)R$$

定义物体在相变过程中吸收的热量叫做潜热, 例如熔化热和汽化热

1.3 热力学第一定律对理想气体的应用

理想气体所经历的任意一个过程, 内能增量均满足

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

对于准静态绝热过程,有绝热方程

$$pV^{\gamma} = C_1$$

再利用 $pV = \nu RT$, 也可以写成

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

$$p^{\gamma - 1} T^{-\gamma} = C_3$$

绝热过程中功的表达式为

$$A = -\Delta E = -\nu C_{V,m} \Delta T$$

对于准静态绝热过程,有

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

可以用一个统一的公式来刻画理想气体等值过程

$$pV^n = \text{const.}$$

上式中 n=0 对应等压过程, $n\to\infty$ 对应等容过程, $n=\gamma$ 为绝热过程 若 $0 < n < \gamma$ 则为**多方过程**, 常数 n 称为多方指数

1.4 循环过程、卡诺循环

工质

热机效率 (循环效率):

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

其中 Q_1 为从高温热源吸热, Q_2 为向低温热源放热

卡诺循环: 两个等温过程和两个绝热过程, 循环效率为:

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

卡诺循环是高温热源 (T_1) 和低温热源 (T_2) 的之间效率最高的循环同样还有制冷机。定义制冷系数为:

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

其中 Q_2 为从低温热源吸热, Q_1 为向高温热源放热卡诺制冷机的制冷系数:

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

1.5 热力学第二定律

可逆过程要求系统周围一切也各自恢复原状

无摩擦的准静态过程是可逆过程

不可逆过程:系统恢复不了原态;恢复原态却引起了外界的变化 热力学第二定律

开尔文表述:不可能从单一热源吸收热量并将其完全转化为功 (第二类永动 机)

克劳修斯表述:不可能使热量自发地从低温物体传递到高温物体 卡诺定理:可逆卡诺热机的效率最高 可逆循环中有 $\oint \frac{dQ}{r} = 0$

1.6 熵 Entropy

克劳修斯熵公式 (热温比)

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

注意仅对可逆过程成立。对于不可逆过程,可以构造连接始末状态的可逆过程 熵增原理:

可逆过程
$$dS = dQ/T$$

不可逆过程
$$dS > dQ/T$$

于是在**孤立 (或绝热) 系统**中 $\Delta S \ge 0$, 其中 = 对应可逆过程, 这是热力学第二 定律的数学表达

温熵图 (T-S 图)

$$dQ = TdS$$

于是温熵图曲线下面积为吸收的热量,闭合曲线内的面积为做功 热力学概率 Ω 为宏观态对应的微观态的数目,是宏观态的函数 玻尔兹曼熵

$$S=k\mathrm{ln}\Omega$$

对应系统的非平衡态也有熵, 意义更为普遍

因平衡态的热力学概率最大, 因此克劳修斯熵是玻尔兹曼熵的最大值 熵具有可加性