



1. 准静态过程 从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程。

准静态过程在平衡态 $p-V$ 图上可用一条曲线来表示

2. 准静态过程功的计算 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$
(功是过程量)

3. 热量： 热量是高温物体向低温物体传递的能量。
(热量也是过程量)

➤ **摩尔热容：** 1mol理想气体温度升高1度所吸收的热量。(与具体的过程有关)

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

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

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

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





4. 理想气体的内能：理想气体不考虑分子间的相互作用，其内能只是分子的无规则运动能量（包括分子内原子间的振动势能）的总和，是温度的单值函数。

内能是**状态量** $E = E(T) = \nu i R T / 2$

➤ 理想气体内能变化与 $C_{V,m}$ 的关系 $dE = \nu C_{V,m} dT$

5. 热力学第一定律 系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功。

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

➤ 对于无限小过程 $dQ = dE + dW$

（**注意：**各物理量符号的规定）





过程	等体	等压	等温	绝热
过程特点	$dV = 0$	$dp = 0$	$dT = 0$	$dQ = 0$
过程方程	$\frac{p}{T} = C$	$\frac{V}{T} = C$	$pV = C$	$PV^\gamma = C_1$ $V^{\gamma-1}T = C_2$ $P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$
热一律	$dQ_v = dE$	$dQ_p = dE + pdv$	$dQ_T = pdv$	$dE + pdv = 0$
热量 Q	$\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
功 W	0	$P(V_2 - V_1)$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-\nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$
内能变化	$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$			
摩尔热容	$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$	$C_{P,m} = \frac{i+2}{2} R$	∞	0





6. 循环：系统经过一系列状态变化后，又回到原来的状态的过程叫循环. 循环可用 $p—V$ 图上的一条闭合曲线表示.

➤ **热机：**顺时针方向进行的循环

热机效率 $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

➤ **致冷机：**逆时针方向进行的循环

致冷系数 $e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

➤ **卡诺循环：**系统只和两个恒温热源进行热交换的准静态循环过程.

卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

卡诺致冷机
致冷系数

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





7. 热力学第二定律

- **开尔文表述**: 不可能制造出这样一种循环工作的热机, 它只使单一热源冷却来做功, 而不放出热量给其他物体, 或者说不使外界发生任何变化.
- **克劳修斯表述** 不可能把热量从低温物体自动传到高温物体而不引起外界的变化.

8. 可逆过程与不可逆过程

在系统状态变化过程中, 如果逆过程能重复正过程的每一状态, 而不引起其他变化, 这样的过程叫做**可逆**过程. 反之称为**不可逆**过程.

- 热力学第二定律的**实质**: 自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.





9. 卡诺定理

1) 在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率。

2) 工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

10. 熵: 在可逆过程中, 系统从状态A改变到状态B, 其热温比的积分是一态函数熵的增量。

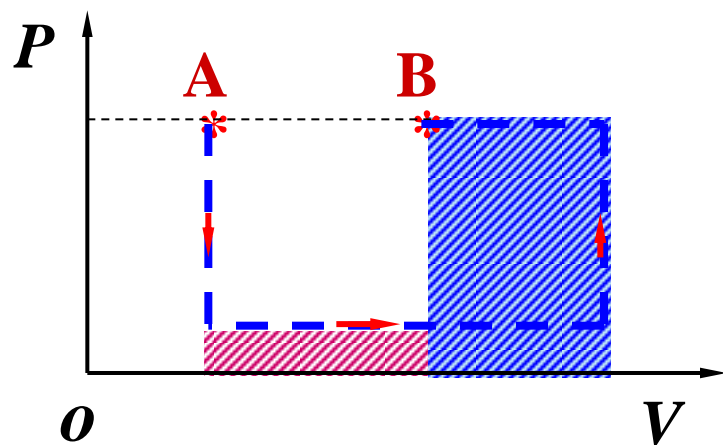
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad ds = \frac{dQ}{T}$$

➤ 熵增原理: 孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$ 。孤立系统中的可逆过程, 其熵不变; 孤立系统中的不可逆过程, 其熵要增加。



例 一定量的理想气体，由平衡态 $A \rightarrow B$ ，则无论经过什么过程，系统必然：

- A)** 对外作正功； **B)** 内能增加；
C) 从外界吸热； **D)** 向外界放热。



$$T_B > T_A$$

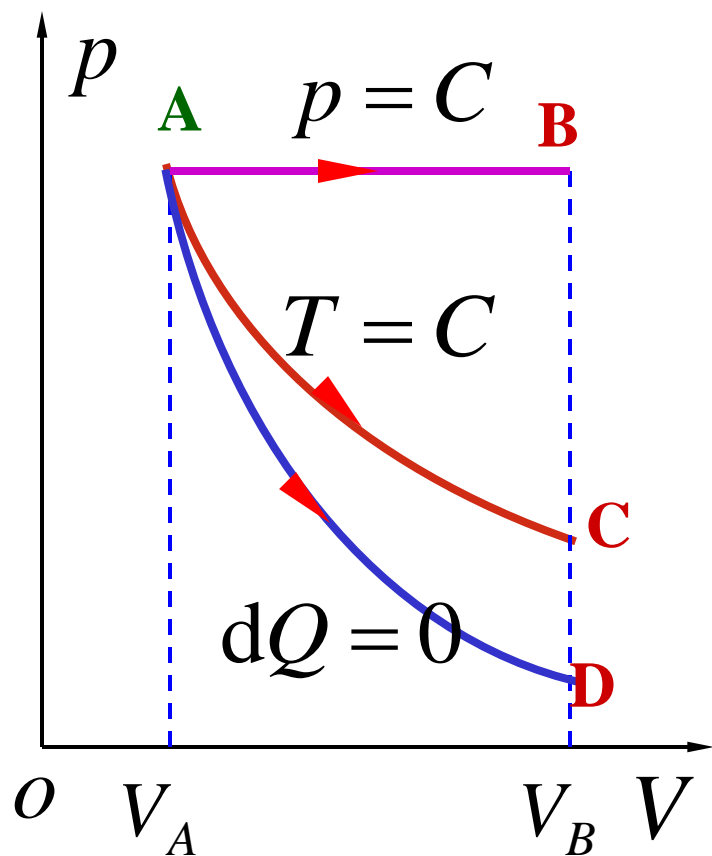
答： (**B**)

功和热量都是过程量，始末状态确定后，不同过程，功和热量是不同的；而内能是状态量只决定于始末状态，与过程无关。





例 一定量的理想气体从体积 V_A 膨胀到体积 V_B 分别经过如下的过程，其中吸热最多的过程是什么过程？（A-B等压过程；A-C 等温过程；A-D 绝热过程）



解
$$\left\{ \begin{aligned} Q_{AB} &= \Delta E_{AB} + W_{AB} \\ Q_{AC} &= W_{AC} \\ Q_{AD} &= 0 \end{aligned} \right.$$

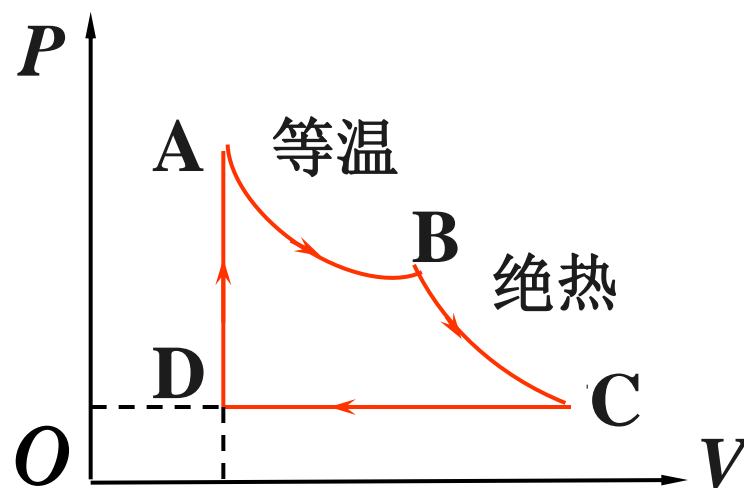
$$\therefore W_{AB} > W_{AC} > W_{AD}$$

$$\Delta E_{AB} > 0, \quad \Delta E_{AD} < 0$$

$$\therefore Q_{AB} > Q_{AC} > Q_{AD} = 0$$



例 一定量理想气体的循环过程如 $P-V$ 图所示，请填写表格中的空格。

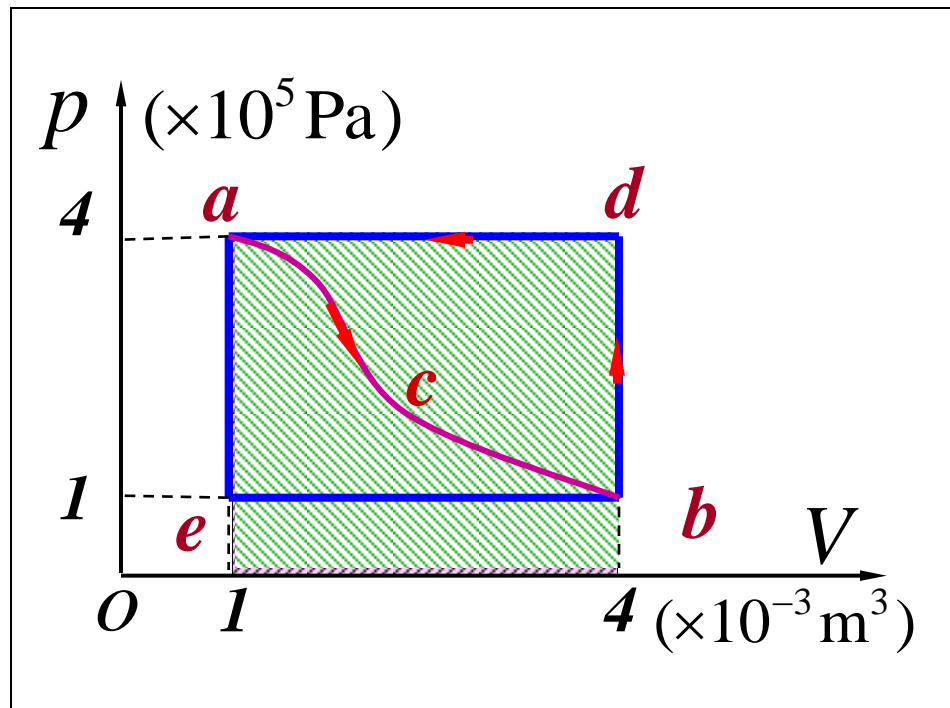


过程	内能增量 $\Delta E/\text{J}$	做功 W/J	吸热 Q/J
A \rightarrow B	0	50	50
B \rightarrow C	-50	50	0
C \rightarrow D	-100	-50	-150
D \rightarrow A	150	0	150
ABCD	循环效率 $\eta = 25\%$		





例：一定量的理想气体经历 acb 过程时吸热 200 J，
则经历 acbda 过程时，吸热多少？



解 $Q_{acb} = 200\text{J}$

$$W_{acb} = Q_{acb} - \Delta E_{ba}$$

$$\because P_a V_a = P_b V_b \quad \therefore T_a = T_b$$

$$W_{acb} = Q_{acb} = 200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = W_{acbda} = W_{acb} + W_{da}$$

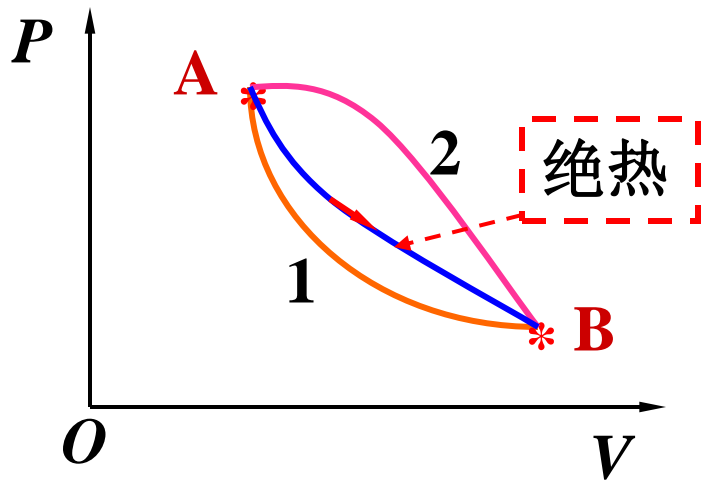
$$W_{da} = -1200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = -1000\text{J}$$





例：讨论理想气体下图过程中，各过程 Q 的正负。



$$\boxed{\text{A—B}} \quad Q_{AB} = 0$$

$$W_{AB} = -\Delta E_{AB} > 0$$

$\boxed{\text{A—1—B}}$

$$Q_{A1B} = \Delta E_{AB} + W_{A1B} = W_{A1B} - W_{AB}$$

$$\because W_{A1B} < W_{AB} \quad \therefore Q_{A1B} < 0$$

$\boxed{\text{A—2—B}}$

$$Q_{A2B} = \Delta E_{AB} + W_{A2B} = W_{A2B} - W_{AB}$$

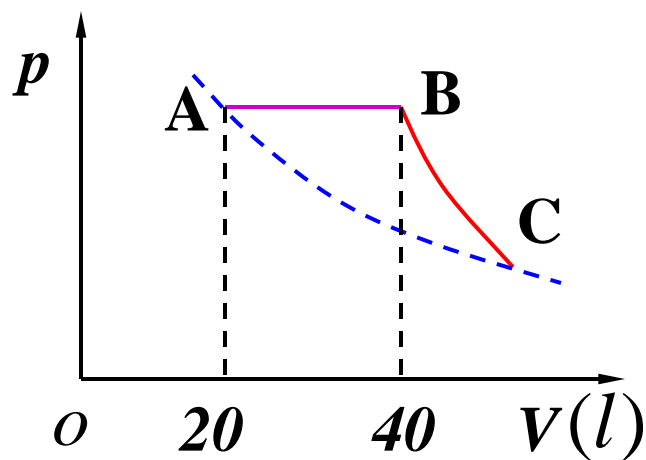
$$\because W_{A2B} > W_{AB} \quad \therefore Q_{A2B} > 0$$





例 已知 2 mol 氦气 $t_1 = 27^\circ\text{C}$, $V_1 = 20\text{l}$ 先等压膨胀体积倍增, 后绝热膨胀至原温度。

- 1) 画 $P-V$ 图 2) 在这过程中氦气**吸热**



$$Q_{\text{吸}} = Q_{AB} = 2C_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$T_1 = (273 + 27)\text{K}$$

$$C_{p,m} = 20.79\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\because \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \therefore T_2 = 600\text{K}$$

$$Q_{AB} = 1.25 \times 10^4 \text{J}$$

- 3) A-B-C 过程氦气的内能变化 $\because \Delta T = 0, \therefore \Delta E = 0$

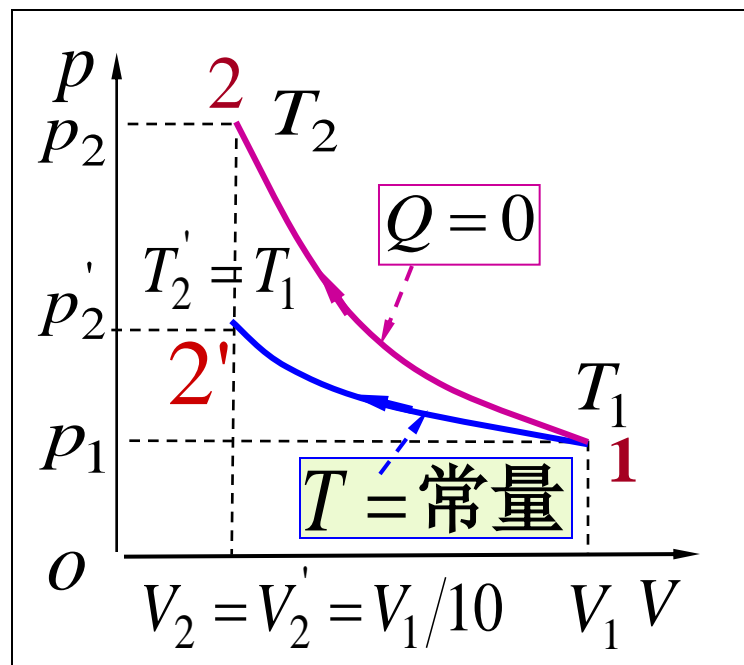
- 4) A-B-C 过程气体做的总功

$$Q = \Delta E + W = W = 1.25 \times 10^4 \text{J}$$





例 设有 5 mol 的氢气，最初的压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 温度为 20° ，求在下列过程中，把氢气压缩为原体积的 $1/10$ 需作的功：**1)** 等温过程，**2)** 绝热过程．**3)** 经这两过程后，气体的压强各为多少？



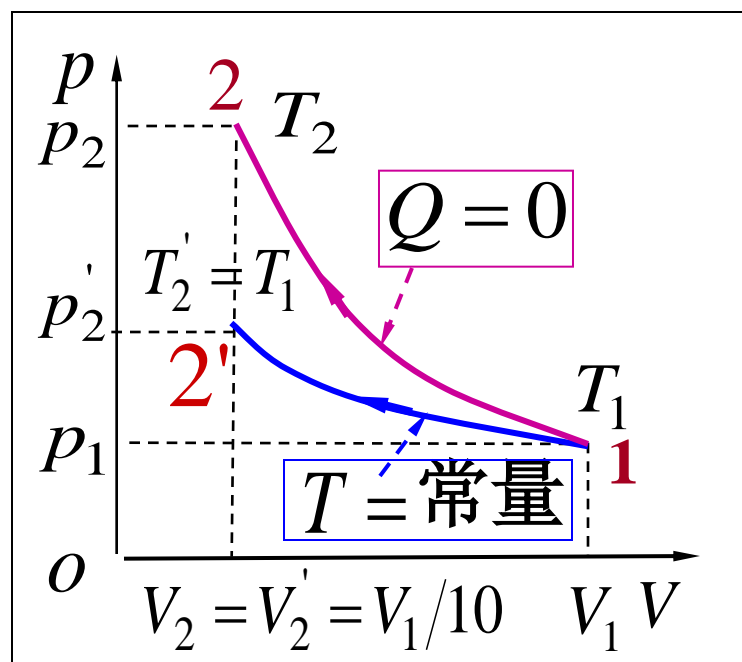
解 **1)** 等温过程

$$W'_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2'}{V_1} = -2.80 \times 10^4 \text{ J}$$

2) 氢气为双原子气体

$$\gamma = C_{p,M} / C_{v,M} = 7/5$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 753 \text{ K}$$



$$T_2 = 753\text{K}$$

$$W_{12} = -\frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$C_{V,m} = 20.44\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$W_{12} = -4.70 \times 10^4 \text{J}$$

3) 对等温过程

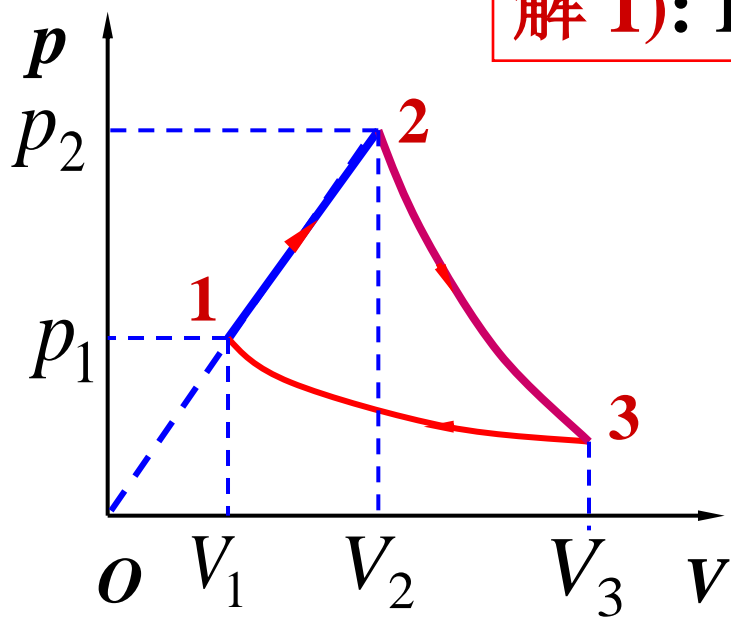
$$p'_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = 1.013 \times 10^6 \text{Pa}$$

对绝热过程, 有 $p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 2.55 \times 10^6 \text{Pa}$





例 1mol 双原子分子理想气体经过如图的过程，其中1—2为直线过程、2—3为绝热过程、3—1为等温过程.已知 T_1 , $T_2 = 2T_1$, $V_3 = 8V_1$. **求：** 1) 各过程的功、热量和内能变化； 2) 此循环热机效率.

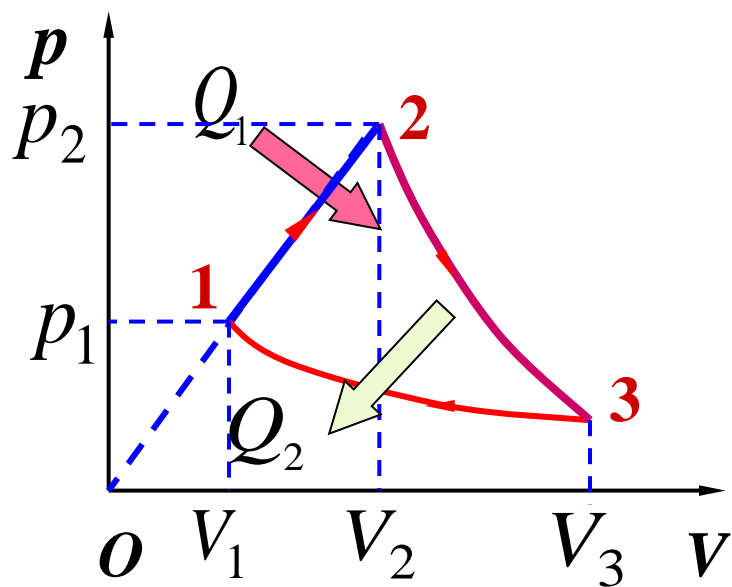


解 1): 1—2

$$\Delta E_{12} = \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} RT_1$$

$$\begin{aligned} W_{12} &= \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(V_1 - V_2) \\ &= \frac{1}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{2} RT_1 \end{aligned}$$

$$Q_{12} = \Delta E_{12} + W_{12} = 3RT_1$$



$$Q_{12} = 3RT_1$$

$$\boxed{2-3} \quad Q_{23} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{23} &= C_{V,m}(T_3 - T_2) \\ &= C_{V,m}(T_1 - T_2) = -\frac{5}{2}RT_1 \end{aligned}$$

$$W_{23} = -\Delta E_{23} = 5RT/2$$

$$\boxed{3-1} \quad \Delta E_{31} = 0$$

解: 2)

$$W_{31} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = -RT_1 \ln 8 \quad \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_{31}|}{Q_{12}}$$

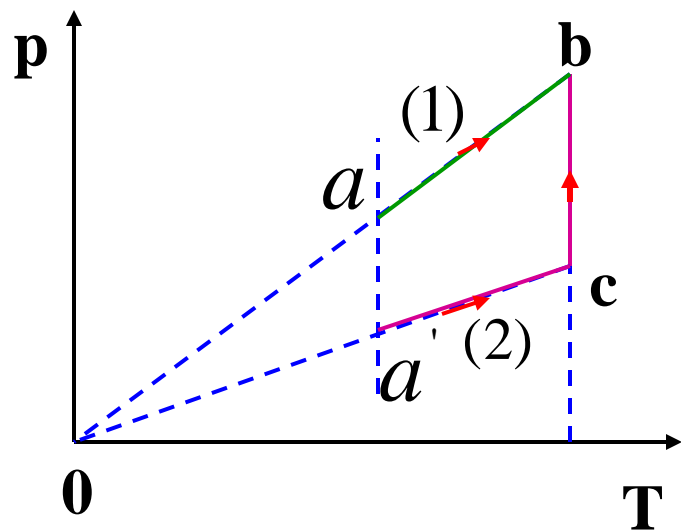
$$Q_{31} = \Delta E_{31} + W_{31} = -RT_1 \ln 8$$

$$\eta \cong 30.7\%$$





补充题：（选择题 18）过程 $a \rightarrow b$; $a' \rightarrow c \rightarrow b$



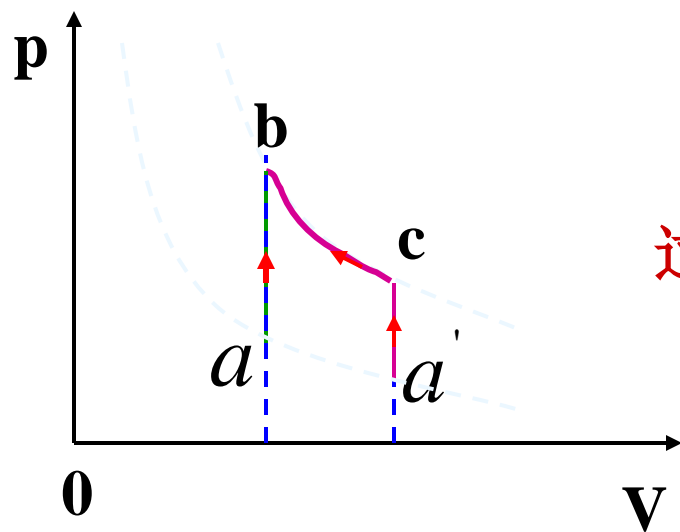
两过程 Q_1 和 Q_2 关系

(A) $Q_1 < 0, Q_1 > Q_2$

★(B) $Q_1 > 0, Q_1 > Q_2$

(C) $Q_1 < 0, Q_1 < Q_2$

(D) $Q_1 > 0, Q_1 < Q_2$



过程 $a \rightarrow b$ $Q_1 > 0$

过程 $a' \rightarrow c \rightarrow b$ $Q_2 = Q_{a'c} + Q_{cb}$

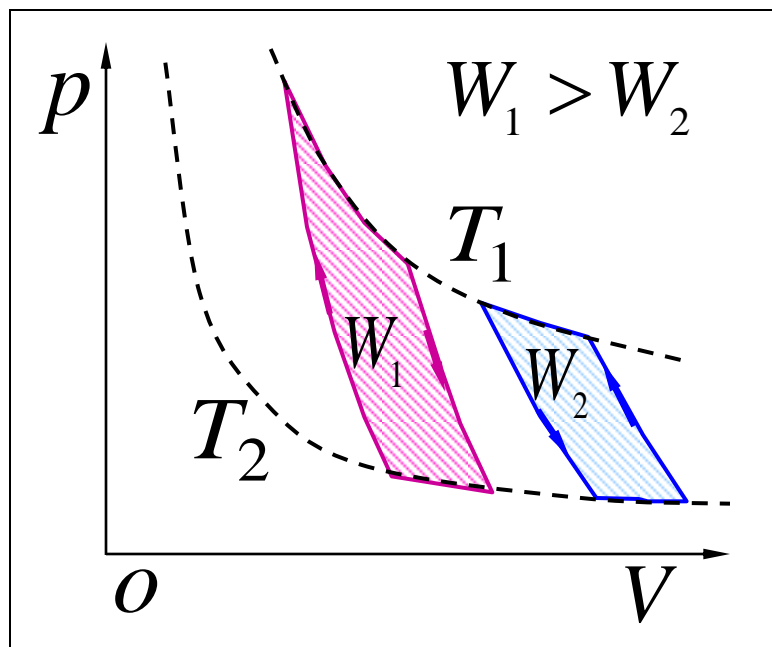
$$Q_{a'c} = Q_1 \quad Q_{cb} < 0$$

$$\therefore Q_1 > Q_2$$

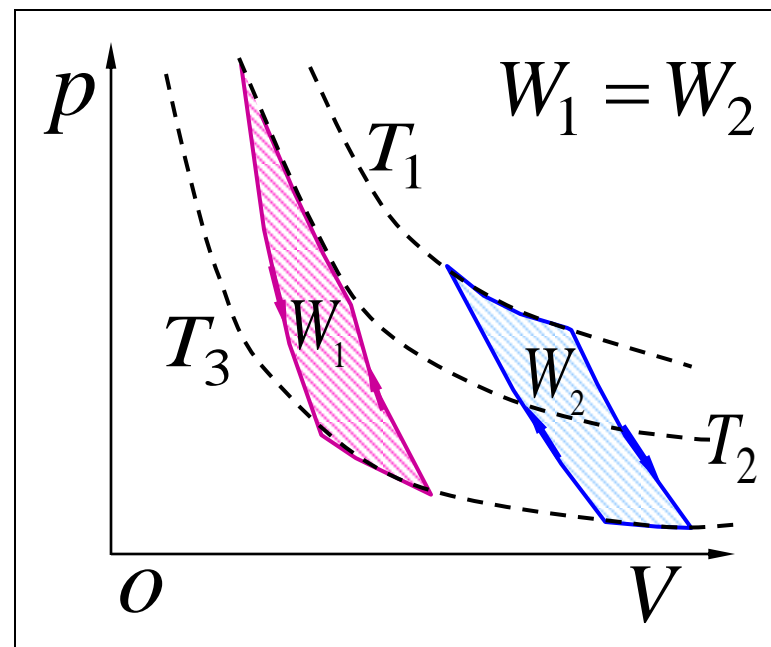




图中两卡诺循环 $\eta_1 = \eta_2$ 吗？



$$\eta_1 = \eta_2$$

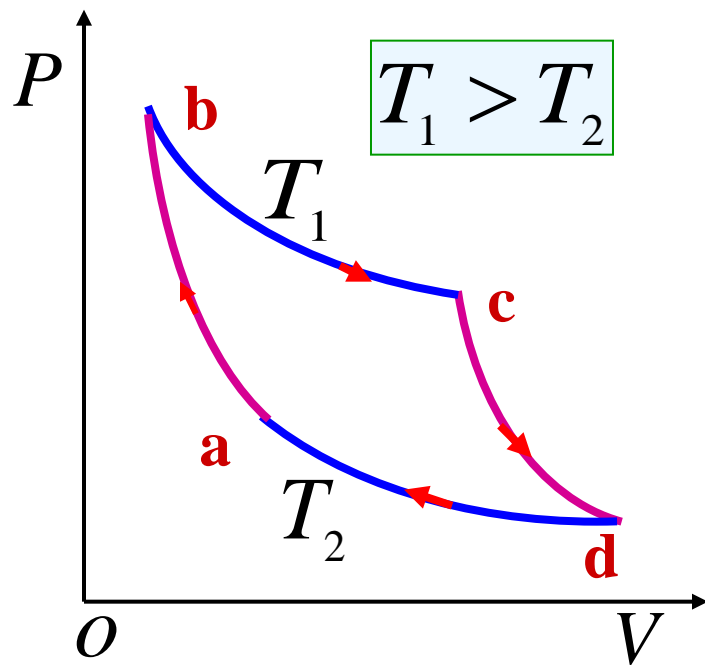
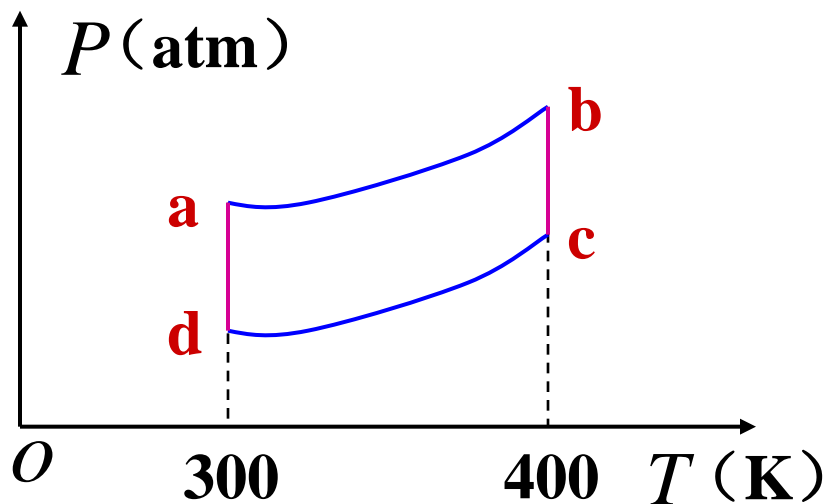


$$\eta_1 < \eta_2$$





例 一定量的理想气体，在 $P-T$ 图上经历如图所示的循环过程 $abcda$ ，其中 ab 、 cd 为两个绝热过程，
求： 该循环过程的效率。



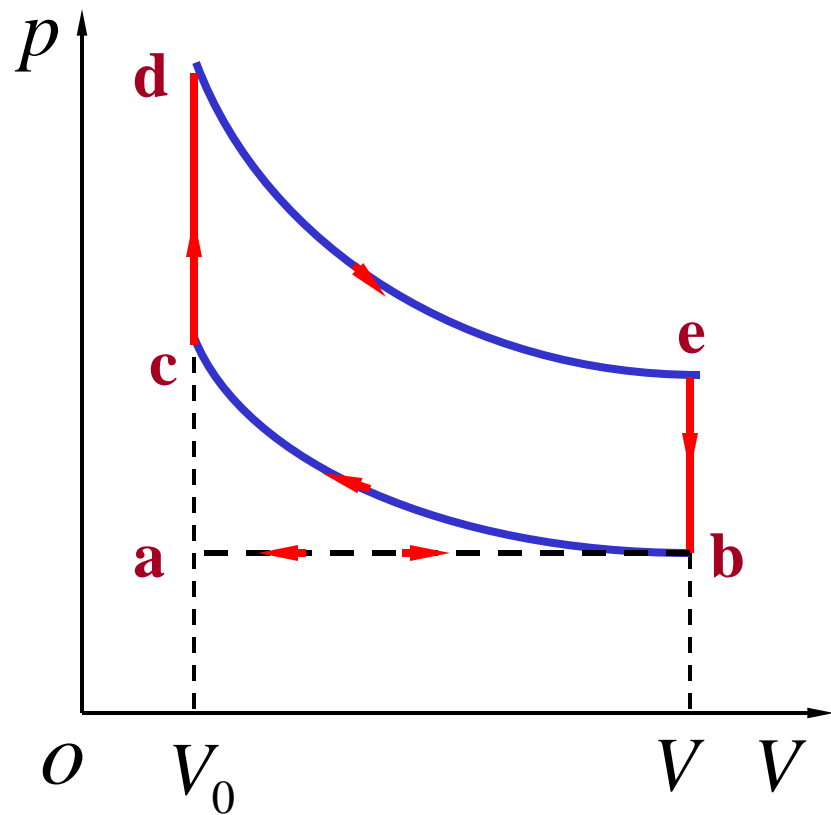
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{400} = 25\%$$





例：证明奥托循环的效率为 $\eta = 1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(\gamma-1)}$

(设工质可视为理想气体)。



奥托循环过程

a — b 等压进气过程

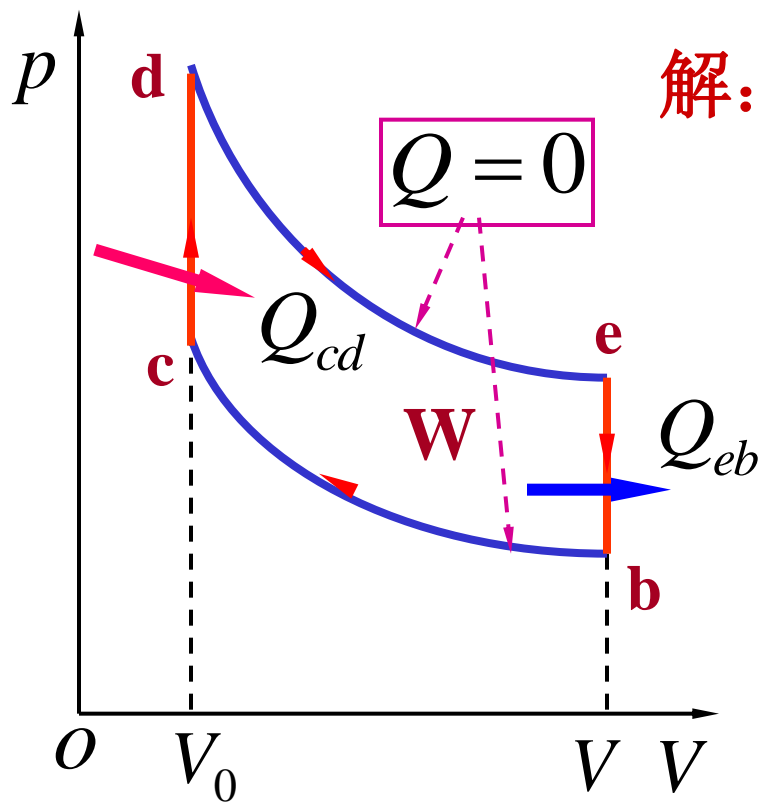
b — c 绝热压缩过程

c — d **爆炸**等体升压过程

d — e 绝热膨胀过程

e — b 排气口开等体降压

b — a 等压排气过程



解:

$$Q_{cd} = \nu C_{V,m}(T_d - T_c)$$

$$Q_{eb} = \nu C_{V,m}(T_b - T_e)$$

$$\because Q_1 = Q_{cd} \quad Q_2 = |Q_{eb}|$$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$$

d \rightarrow **e** 绝热过程

$$T_d V_0^{r-1} = T_e V^{r-1}$$

$$(T_d - T_c) V_0^{\gamma-1} = (T_e - T_b) V^{\gamma-1}$$

b \rightarrow **c** 绝热过程

$$T_c V_0^{r-1} = T_b V^{r-1}$$

$$\therefore \eta = 1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-(\gamma-1)}$$

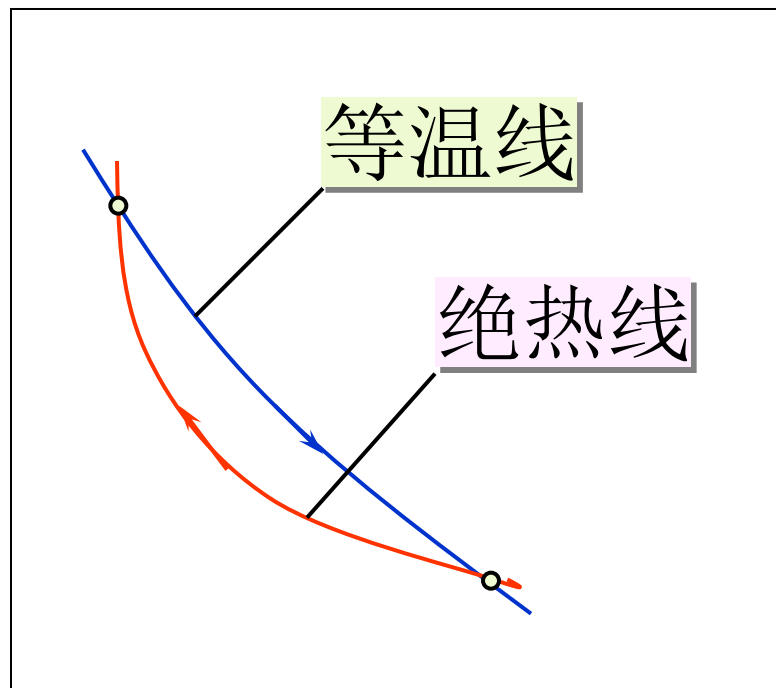




问：一条等温线与一条绝热线能否有两个交点？

答：不可能。

因为，若一条等温线与一条绝热线有两个交点，则两条曲线构成了一个循环过程，它仅从单一的热源吸热，且全部转换为功，热机效率达100%，违背了热力学第二定律的开尔文说法，所以不成立。





例 下列四个假想的循环过程，哪个可行？

