

# 第一章 热力学的基本规律 (2)



## 五、准静态过程

## 热力学过程中的功

### 1、非静态过程

一个热力学系统，经一个热力学过程，

由一个平衡态到达另一个平衡态，

如果在上述过程中，该系统所经历的每一个状态，

**都不是平衡态，**

那么，这个过程就是一个“**非静态过程**”。

实际过程都是非静态过程。

一个典型的非静态过程：

**气体向真空的自由膨胀**



## 2、准静态过程

一个热力学系统，经一个**无限缓慢**的过程，

由一个平衡态到达另一个平衡态。

在上述过程中，该系统所经历的每一个状态，

**都可以看作是平衡态，**

那么，这个过程**就可作为“准静态过程”。**

**准静态过程是一个理想的极限过程。**



### 3、热力学过程中的功

(1) 物体(系统)(气体, 液体或固体)

在**无摩擦的准静态过程中**的“**体积变化功**”:

$$dW = -pdV$$

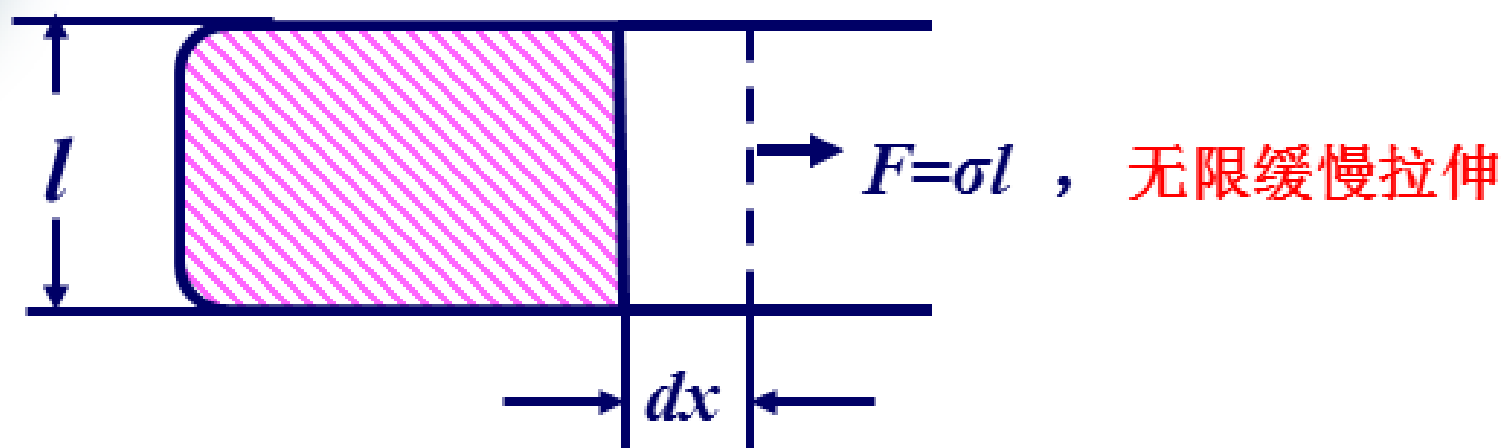
物体(系统)对外界做功:

$$dW' = -dW = pdV$$

准静态过程的“功”

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} pdV$$

## (2) 液体薄膜的“表面积变化功”：



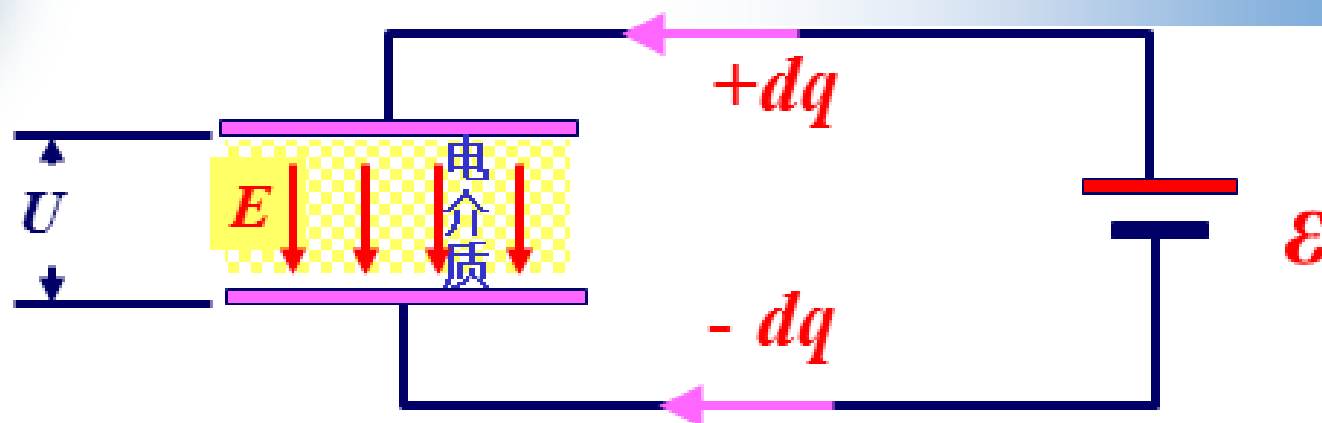
$\sigma$ ：单位长度薄膜的表面张力

拉伸过程为无限缓慢，故为准静态过程，且  $F$  为恒力，  
外力  $F$  的功：

$$dW = 2 \times F dx = 2 \times \sigma l dx = \sigma dA$$

$dA$  为二个面的总的面积变化

### (3) 电场使电介质极化（电场做功）：



电极板面积： $A$ ，板间距离： $l$ ，电荷密度： $\sigma$

板间电势差与电场强度： $U$ ， $E$

电介质相对介电常数： $\epsilon_r$

板间电位移矢量： $D$ ，电介质电极化强度： $P$

$$\therefore dq = A d\sigma, \quad U = E \times l$$

那么,在上述情况下,若将  $\pm dq$  电荷送至电板上,

外电源的做功:  $dW = Udq$

$$= E \times l \times A \times d\sigma = V \times E d\sigma$$

其中,  $V=l \times A$  为电极板间电介质的体积。

由电磁学可知, 
$$\begin{cases} \sigma = D \text{ (高斯定律)} \\ D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E + P \end{cases}$$

$$\therefore dW = V \times E d(\varepsilon_0 \varepsilon_r E + P)$$

在电介质中,  
激发电场的功

$$= V \times d \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E^2}{2} \right) + V \times E dP$$

使电介质发生极化的功

## (4) 外电源建立磁场做功

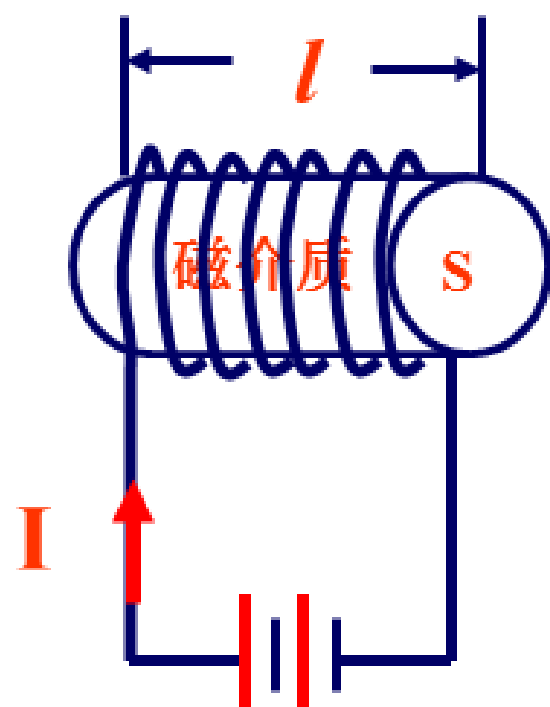
磁场使磁介质磁化做功：

热力学系统：磁介质

$H$ ：外磁场的磁场强度

$M$ ：单位体积的磁矩，  
称“磁化强度”

$B$ ：磁介质中的磁感应强度



$$dW = \varepsilon \times I \times dt$$

$$= V \times d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 V H \times dM$$

在磁介质中激发磁场的功

使磁介质发生磁化的功





## (5) 热力学过程中做功的总结:

广义力:  $Y_i$  (是与外参量 $y_i$ 相应的广义力)

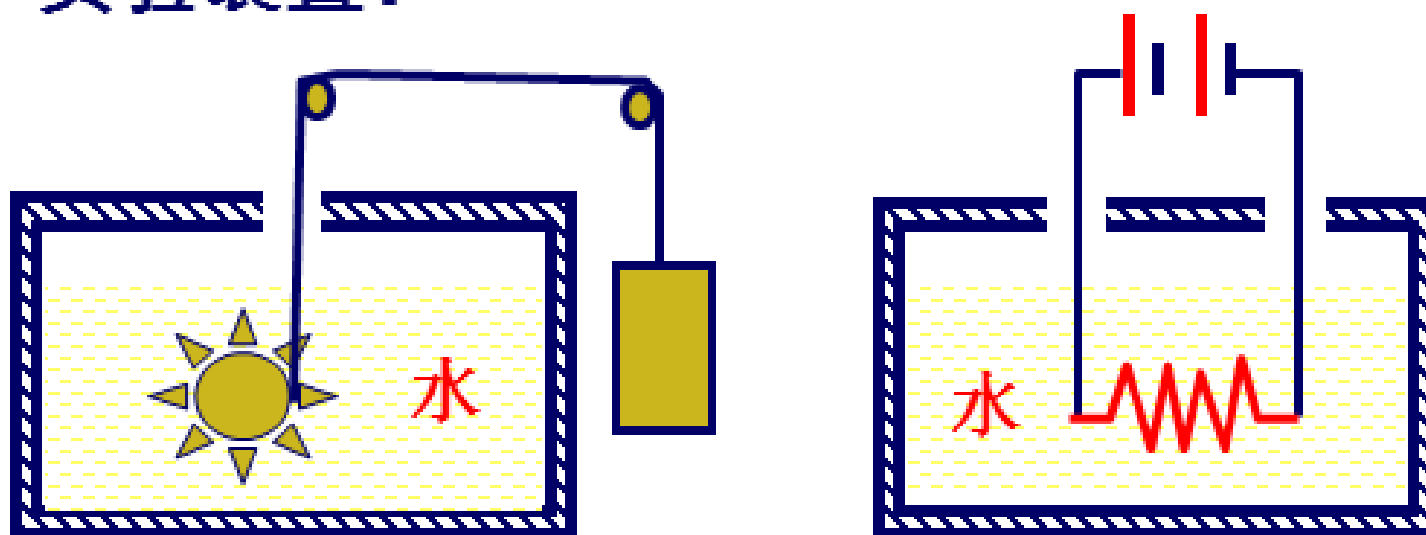
广义力做功:

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

## 六、内能 热力学第一定律

### 1、焦耳的 热功当量 实验：

实验装置：



实验目的：用各种方法（手段）对水做功，  
测量 “水的升温” 与 “功的多少” 的关系。



**内能 $U$ :**

物体中所有微观粒子无规则运动的动能与势能  
(粒子的振动势能、相互作用势能等)之和。

**热量 $Q$ :**

系统与外界由于温差而传递的能量。

**热量是过程量，功与热量具有等效性**




## 2、热力学第一定律：

系统在终态 B 和 初态 A 之间的内能之差，等于变化过程中外界对系统的功和系统从外界吸收的热量之和。

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q$$

$$\begin{cases} W > 0 & \text{外界对系统作正功;} \\ W < 0 & \text{外界对系统作负功} \\ & \text{(系统对外界做正功);} \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q > 0 & \text{系统吸热;} \\ Q < 0 & \text{系统放热;} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U > 0 & \text{系统内能增加;} \\ \Delta U < 0 & \text{系统内能减少。} \end{cases}$$



对热力学系统的无穷小变化，热力学第一定律可表述为：

$$dU = dQ + dW$$

第一定律对“平衡态”、“非平衡态”，  
“静态过程”、“非静态过程”、都适用！

“第一类永动机是不可能造成的”。

第一类永动机：一种只对外界做功，而不消耗能量的机器

即：一个热力学系统，不断经历状态变化后  
回到初态，不消耗内能，不从外界吸热，  
只对外做功。



### 3、热容量与内能、焓

(1)、热容量：
$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$C$  与系统所经历的过程无关。

(2)、摩尔 (mol) 热容量：一个强度量

$$c_m = \frac{C}{n} \quad n \text{ 为系统的 摩尔数}$$

(3)、定容热容量与内能：

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

对一般简单系统， $U=U(V, T)$ 。



#### (4)、等压过程与状态函数 焓：

$$\Delta Q = \Delta U - W = \Delta U + p\Delta V$$

$$= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV)$$

$$H = U + pV \text{ -----状态函数 焓}$$

在等压过程中焓的变化为：  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

#### (5)、定压热容量

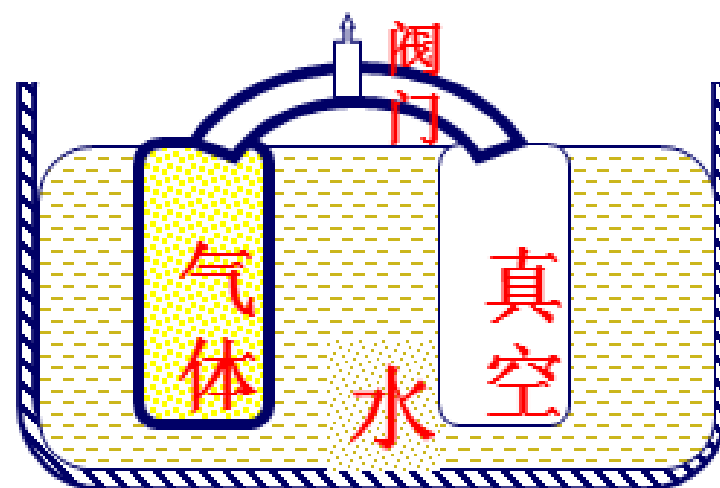
$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

对一般简单系统， $H = H(V, T)$ 。

## 七、理想气体的内能和焓

### 1、焦耳实验(1845)

打开阀门后，多次测量水温的变化，结果如下：



- (1) 在实验误差范围内，水温无变化；
- (2) 让气体无限稀薄（压强 $\rightarrow 0$ ），  
“水温无变化”的结果更趋于稳定；

### 2、焦耳定律

理想气体的内能只与温度有关，即  $U=U(T)$





## 焦耳定律的解释：

由于气体向真空自由膨胀，故该过程中  $W=0$ 。

由于膨胀结束后，水和气体温度均无变化，故该过程中  $Q=0$ 。

那么，由第一定律可知，**在膨胀前后**，气体的内能没有变化

所以，由  $U=U(T, V)$  可知， $V$  的变化不造成  $U$  的变化

即  $U$  与  $V$  无关，而只与  $T$  有关。



### 3、理想气体的内能与定容热容量

对一般简单系统， $U = U(V, T)$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

对理想气体，由于  $U = U(T)$  ，

所以有：
$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

进而有：
$$U = \int C_V dT + U_0$$

#### 4、理想气体的焓与定压热容量

对  $n$  摩尔理想气体，其焓可写为：

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T)$$


所以，理想气体的焓仅与温度有关

对一般简单系统， $H = H(V, T)$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

所以，对理想气体有： $C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$

进而有： $H = \int C_p dT + H_0$



由:  $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$      $C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$

$$H = U(T) + pV = U(T) + n R T$$

可得:  $C_P - C_V = nR$                       (迈耶公式)

令:  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$                       (泊松比, 比热容比)

可得:  $\begin{cases} C_V = nR/(\gamma-1) \\ C_P = nR\gamma/(\gamma-1) \end{cases}$

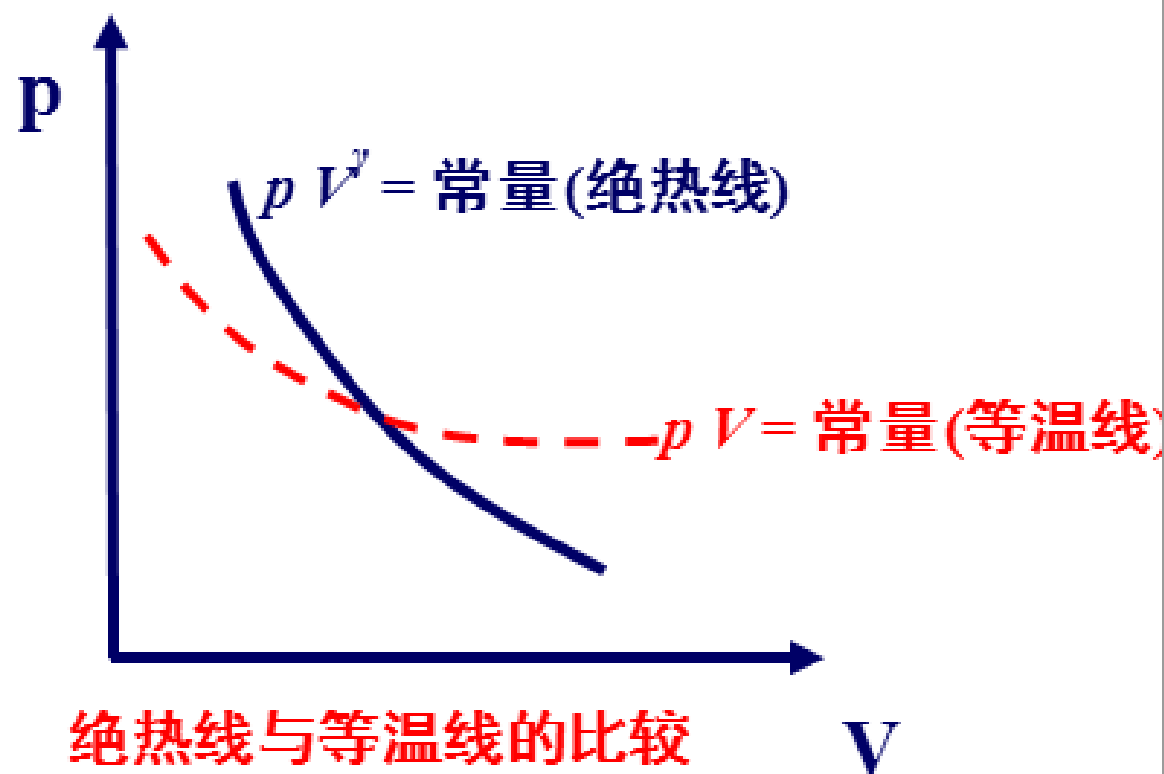
## 八、理想气体的绝热过程, $\gamma$ 值的测量

绝热过程方程, 绝热线与等温线

$$p V^\gamma = \text{常量}$$

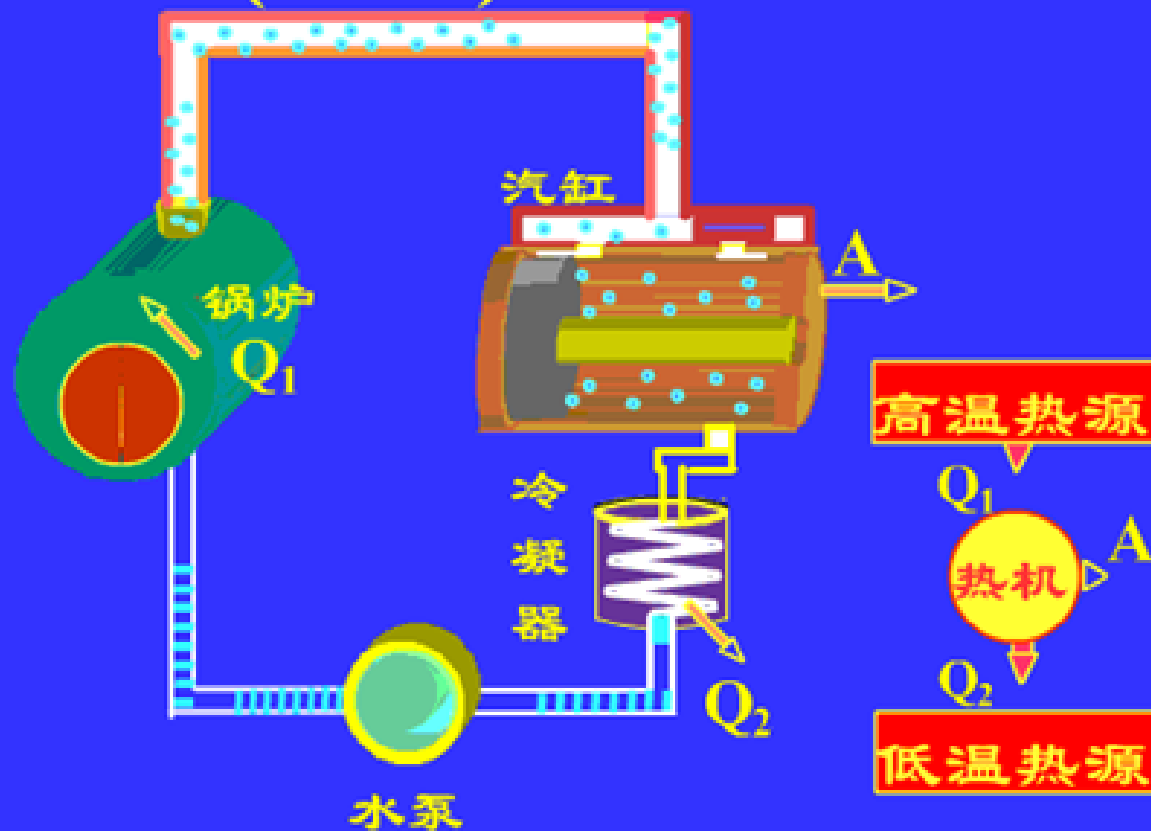
$$T V^{\gamma-1} = \text{常量},$$

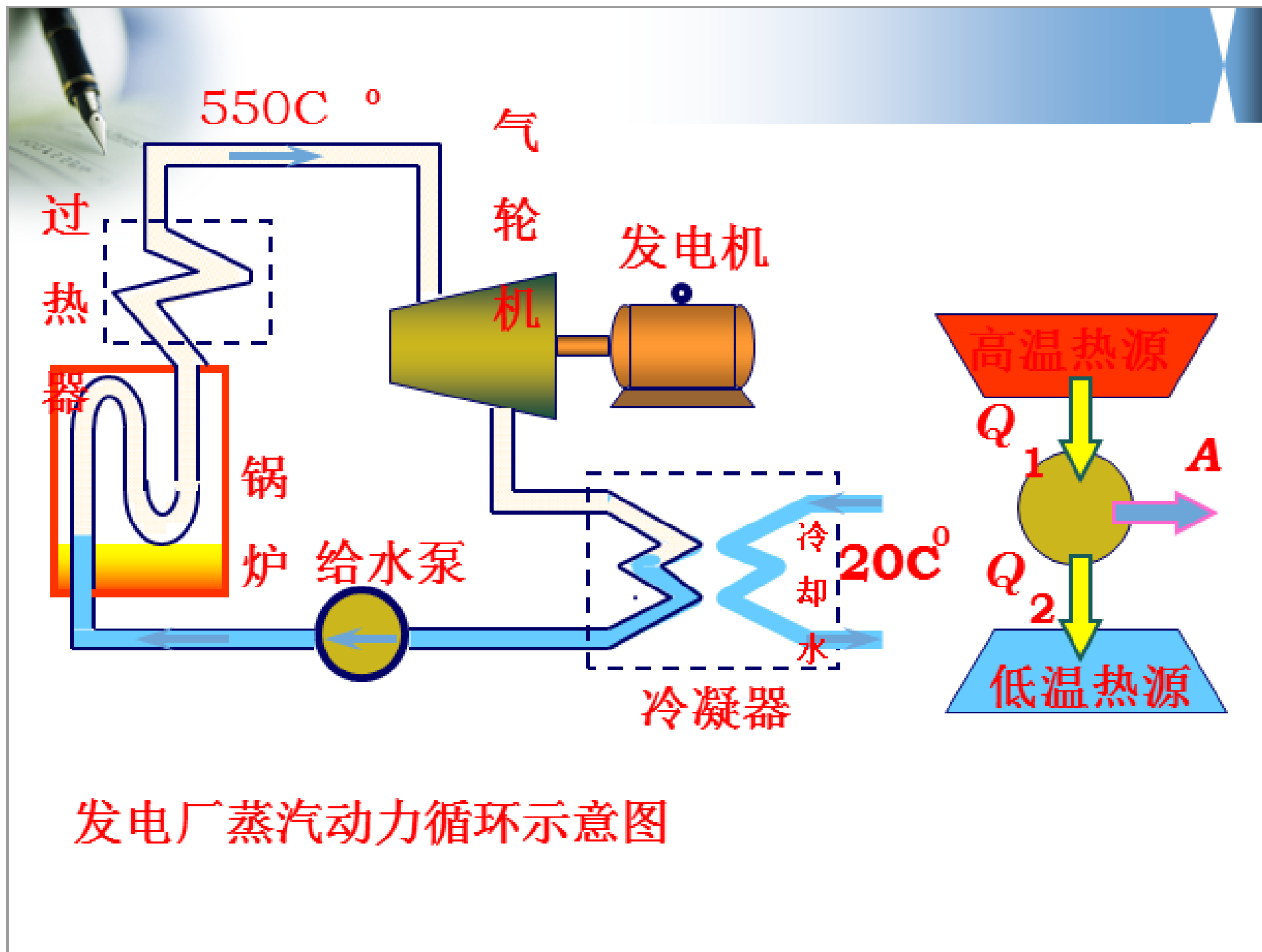
$$T^\gamma p^{\gamma-1} = \text{常量}$$



## 九、循环过程，理想气体的卡诺循环

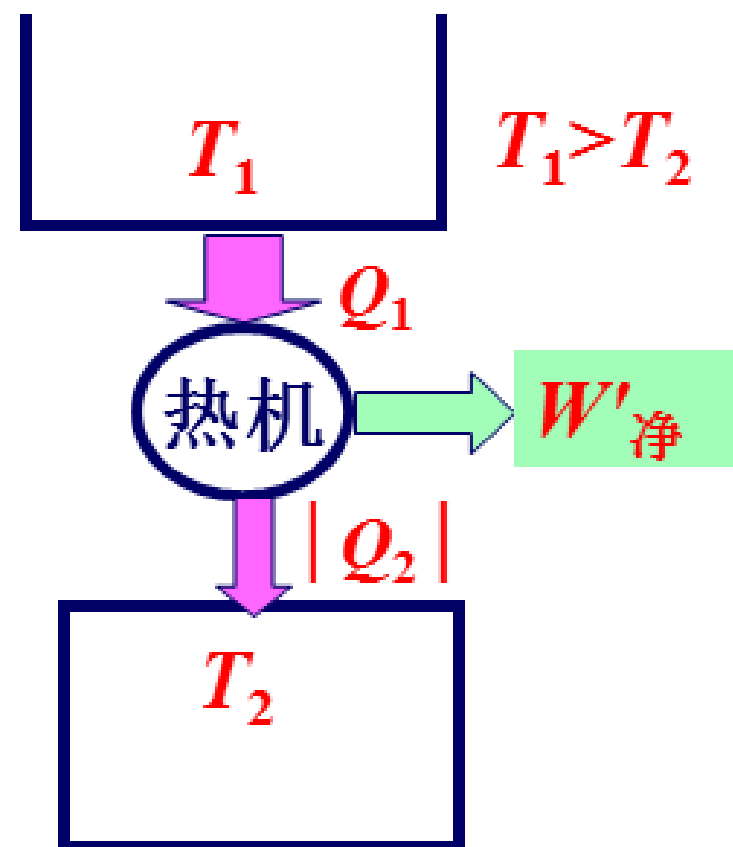
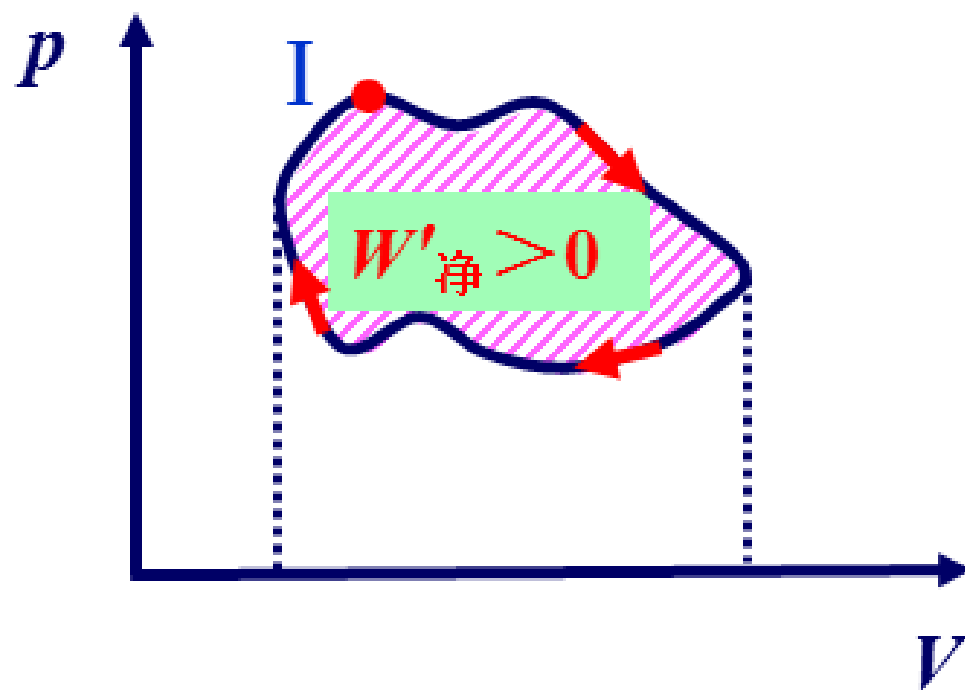
### 热机（原理）





## 九、循环过程，理想气体的卡诺循环

1、正向循环(热循环、吸热做功循环)，  
热机，热机效率  $\eta$







## 热力学系统(热机, 工作物质)

从高温热源吸热:  $Q_1 > 0$

向低温热源放热:  $Q_2 < 0$

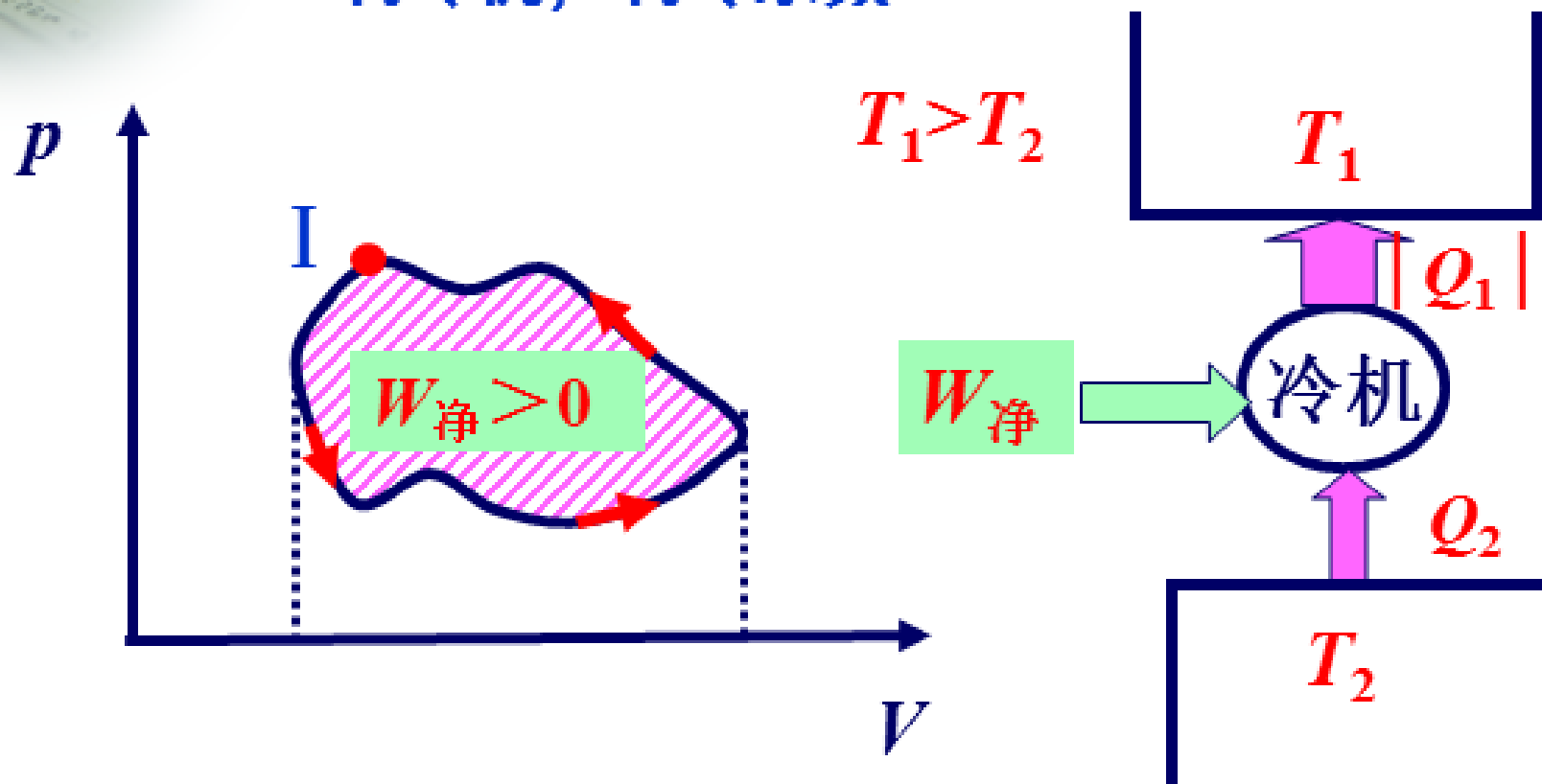
$$Q_1 = W'_{\text{净}} + |Q_2|$$

∴ 热机对外做净功:  $W'_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2| > 0$

热机效率:

$$\eta = \frac{W'_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

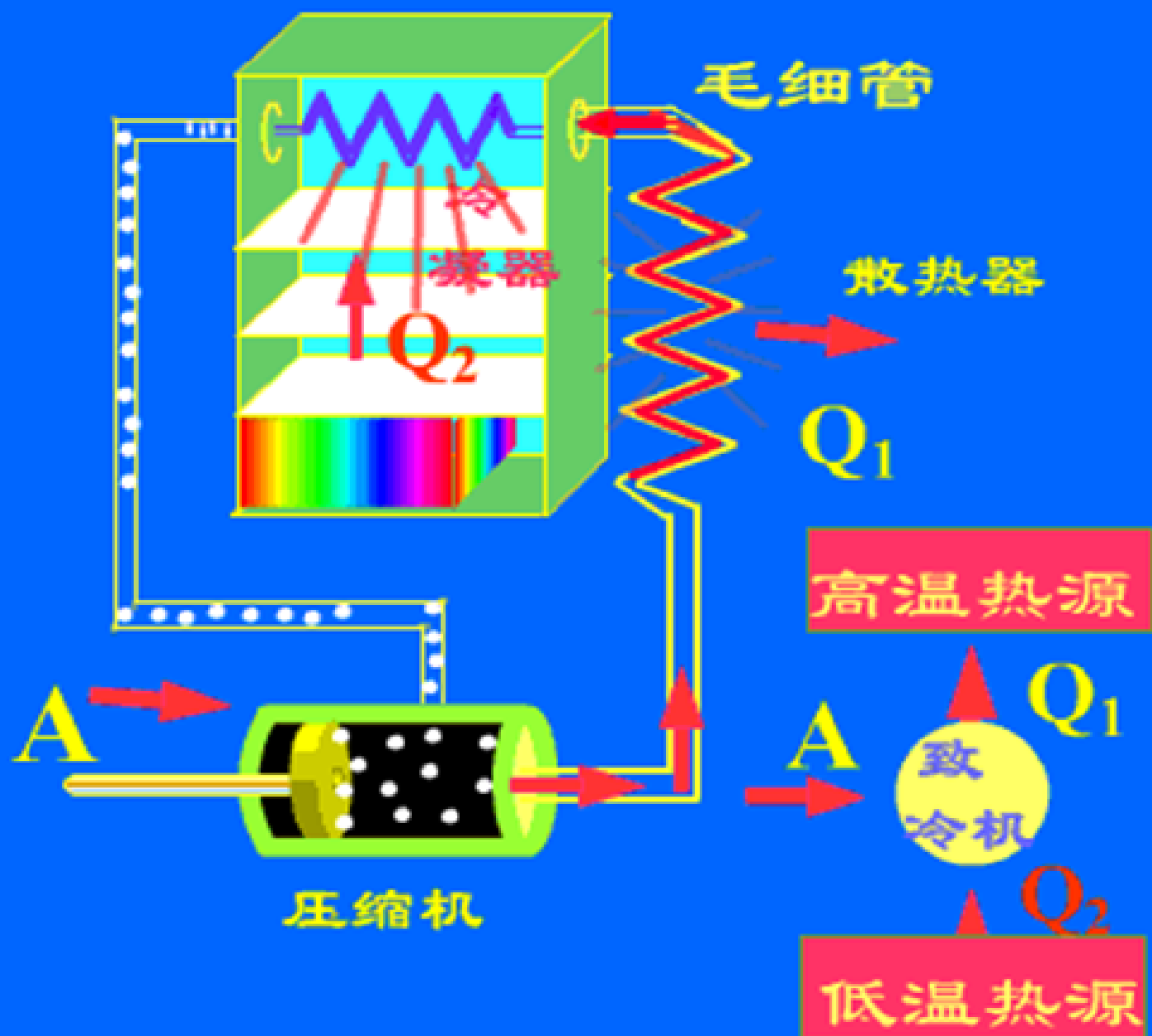
## 2、逆向循环(致冷循环、耗功致冷循环), 制冷机, 制冷系数 $\varepsilon$



制冷系数: 
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W_{\text{净}}} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

# 电冰箱

原理



### 3、卡诺循环 卡诺热机

卡诺：一个具有科学家素质的法国工程师

为寻找提高热机工作效率的方  
卡诺设想了一种理想热机，**称  
为“卡诺热机”。**

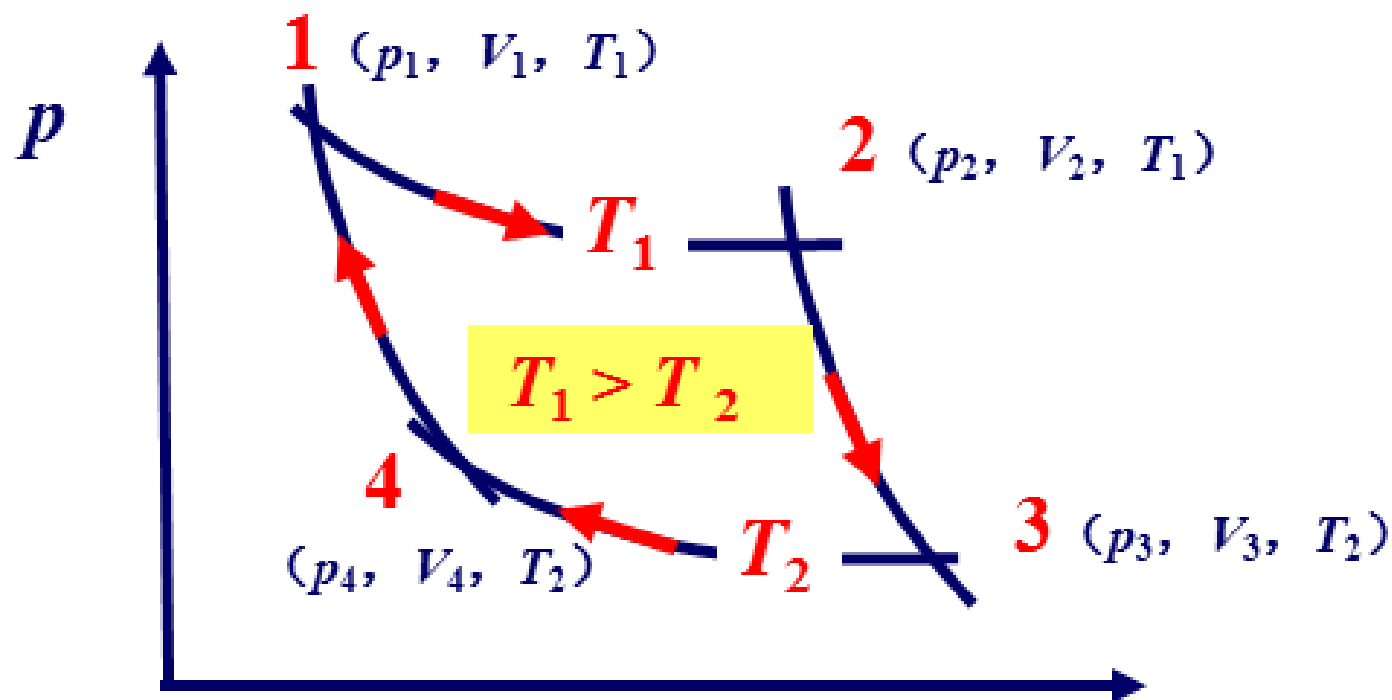
只有两个恒温热源

卡诺循环：由两条等温线和  
两条绝热线组成的**准静态**循环。



**卡诺热机在热力学理论和工程技术中占有重要地位**

## 4、理想气体的无摩擦的(正)卡诺循环



1、与高温源接触

等温吸热，膨胀

2、与高温源分开

外压高于内压，绝热压缩

内压高于外压，绝热膨胀

4、与低温源分开

等温放热，压缩

3、与低温源接触



可逆卡诺热机的效率：

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_3|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

强调：该  $\eta$  是“理想气体”、“无摩擦”、  
“准静态”卡诺循环的效率！！  
即“可逆卡诺循环的效率”！！

## 5、理想气体的卡诺制冷机的制冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_3}{|Q_1| - Q_3} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$