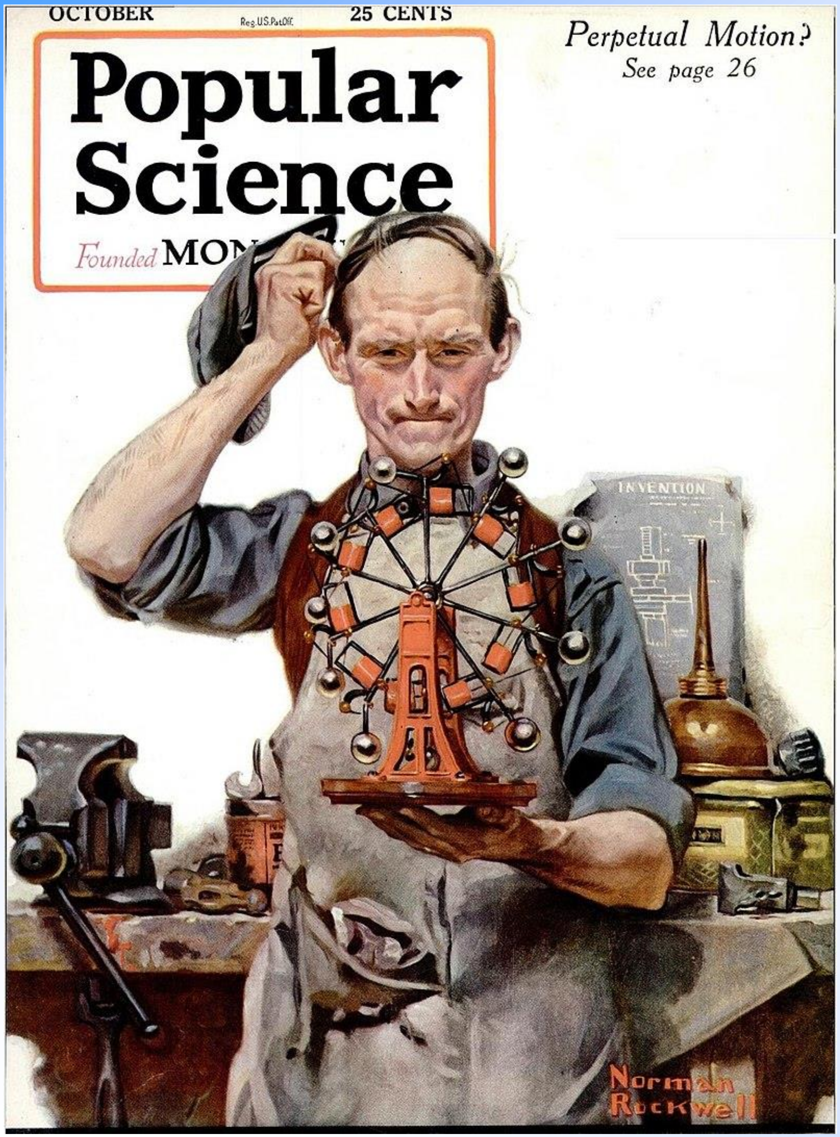
回顾：



第一类永动机是不可能制造的！

-----热力学第一定律

$$\boxed{Q = \Delta E + W}$$

$$\boxed{\mathrm{d}Q = \mathrm{d}W + \mathrm{d}E}$$ 微分形式

对理想气体：

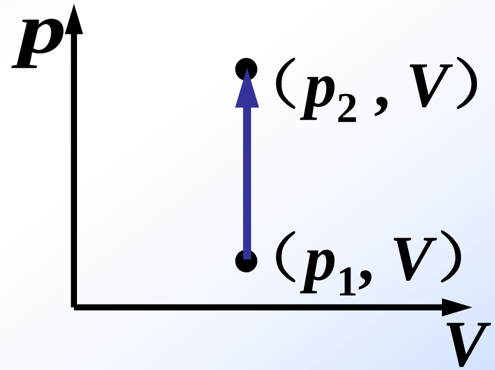
$$\begin{cases} W = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V \\ \Delta E = \dfrac{i}{2}\nu R\Delta T \\ Q = \nu\int_{T_1}^{T_2} C_m \mathrm{d}T \end{cases}$$

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

第3节 热力学第一定律对理想气体的应用

Applying the First Law of Thermodynamics to Ideal Gas

一、等容过程



特征 $\mathrm{d}V=0$， $\mathrm{d}W=0$

过程方程 $V=C_1$ 或 $\dfrac{p}{T}=C_2$

过程中吸热 $(\mathrm{d}Q)_V=\mathrm{d}E$

内能增量 $\Delta E=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=\nu\dfrac{i}{2}R\Delta T$

则 $Q=\Delta E=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$

或 $Q=\int\mathrm{d}Q=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$

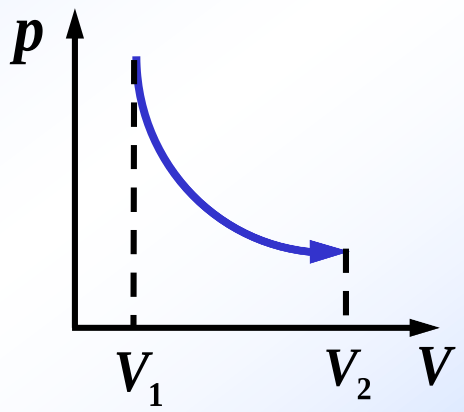
对外做功 $W=0$

结论：等容过程系统吸收的热量全部用来增加内能.

二、等温过程

设 ν 摩尔理想气体经历等温过程

特征 $\mathrm{d}T=0$



过程方程 $T=C_1$ 或 $pV=C_2$

内能增量 $\Delta E=0$

过程中吸热 $\mathrm{d}Q=\mathrm{d}W$

$$(Q)_T=W=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V$$

$$=\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\nu RT\mathrm{d}V=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\because\ p_1V_1=p_2V_2 \qquad \therefore\ W=\nu RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

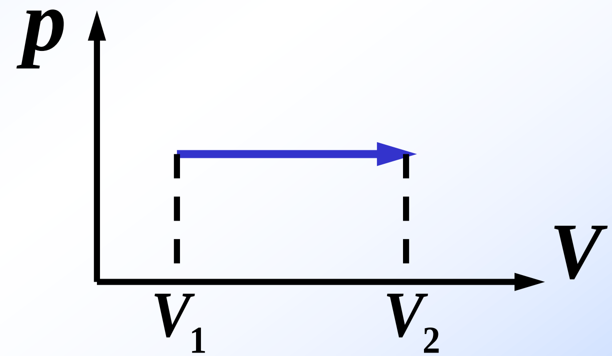
结论：系统吸收的热量全部用来对外做功.

三、等压过程

设ν摩尔理想气体经历等压过程

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

特征 $\mathrm{d}p=0$



过程方程 $p=C_1$ 或 $\dfrac{V}{T}=C_2$

过程中吸热

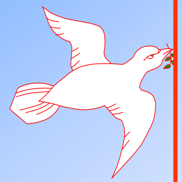
$$(Q)_p=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=\nu\frac{i+2}{2}R(T_2-T_1)$$

对外做功

$$W=\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V=p(V_2-V_1)=\nu R(T_2-T_1)$$

内能增量

$$\Delta E=(Q)_p-W=\nu\frac{i}{2}R(T_2-T_1)=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$



$$Q_p = \nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

$$W = \nu R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

结论

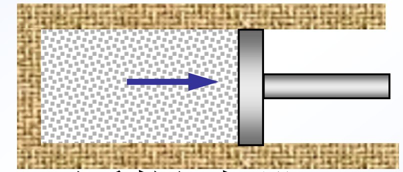
1° 等压过程中，系统吸收的热量一部分用来增加内能，一部分用来对外做功。

2° 在等容和等压两个等值过程中，均有

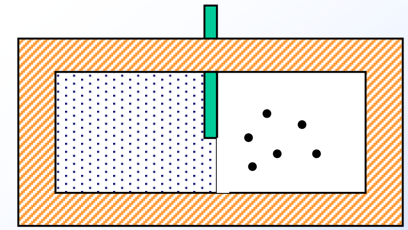
$$\Delta E = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

ΔE与过程无关，与过程是否为准静态过程也没有关系，它是理想气体内能增量的普遍式。

四、绝热过程——系统与外界无热量交换的过程



缓慢膨胀



自由膨胀

绝热过程 $\begin{cases}\text{准静态绝热过程}\\ \text{非准静态绝热过程}\end{cases}$

1. 准静态绝热过程

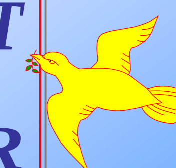
特征 $\mathrm{d}Q=0$ $\quad \mathrm{d}E+\mathrm{d}W=0 \quad \mathrm{d}W=-\mathrm{d}E$

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

对外做功 $W=-\Delta E=-\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$

$$=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{1-\gamma}$$

$$\boxed{\begin{aligned}&p_2V_2-p_1V_1=\nu R\Delta T\\ &(\gamma-1)C_{V,\mathrm{m}}=R\end{aligned}}$$



吸热 $Q=0$

结论: 当气体绝热膨胀对外做功时, 气体内能减少.

2. 理想气体准静态绝热过程的过程方程

$$dE = \nu \frac{i}{2} R dT \quad = \nu C_{V,m} \mathrm{d}T \qquad \mathrm{d}W = p\mathrm{d}V$$

$$\because \mathrm{d}E + \mathrm{d}W = 0 \quad \therefore \nu C_{V,m} \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0 \qquad (1)$$

在过程中任一时刻理想气体的状态满足

$$pV = \nu RT$$

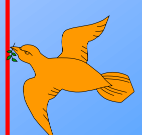
则有 $p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \nu R\mathrm{d}T \qquad (2)$

从(1)、(2)中消去$\mathrm{d}T$，得

$$(C_{V,m} + R) p\mathrm{d}V + C_{V,m} V\mathrm{d}p = 0$$

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

$$\boxed{\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma}$$



即 $\dfrac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \dfrac{\mathrm{d}V}{V} = 0$

积分可得 $\ln p + \gamma \ln V =$ 常量 或 $pV^{\gamma} = C_1$ 泊松方程

理想气体准静态绝热过程的过程方程

经推导可得
$$\left.\begin{aligned} pV^{\gamma} &= C_1 \\ TV^{\gamma-1} &= C_2 \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} &= C_3 \end{aligned}\right\} \text{绝热过程方程}$$

或
$$\left\{\begin{aligned} p_1V_1^{\gamma} &= p_2V_2^{\gamma} \\ T_1V_1^{\gamma-1} &= T_2V_2^{\gamma-1} \\ p_1^{\gamma-1}T_1^{-\gamma} &= p_2^{\gamma-1}T_2^{-\gamma} \end{aligned}\right.$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2} C_1 \frac{dV}{V^{\gamma}} = \int_{V_1}^{V_2} p_1V_1^{\gamma} \frac{dV}{V^{\gamma}} = p_1V_1^{\gamma}\left(\frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma}$$

3. 等温线与绝热线的比较

等温过程方程

$pV =$ 常量

等温线的斜率

$$K_T = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T$$

$$= -\frac{p}{V}$$

绝热过程方程

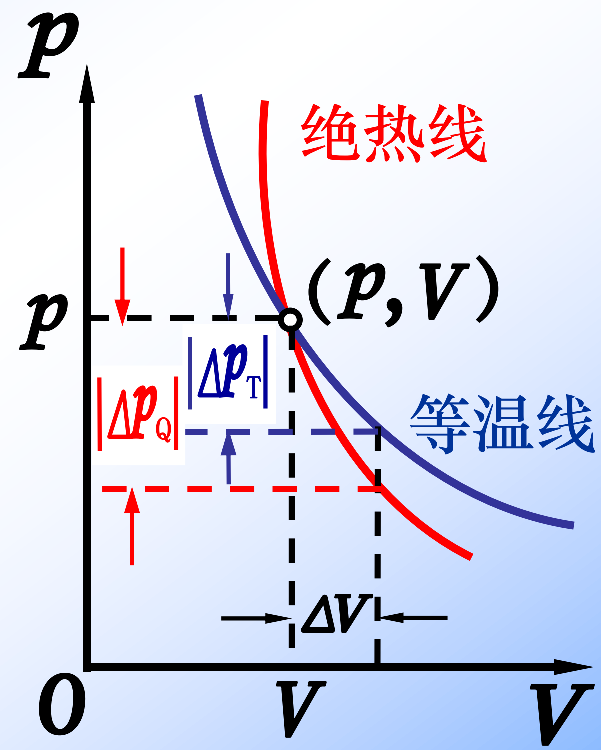
$pV^{\gamma} =$ 常量

绝热线的斜率

$$K_Q = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_Q$$

$$= -\gamma\frac{p}{V}$$

其中 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$



$|K_Q| > |K_T|$

绝热线较陡

绝热线比等温线陡峭的物理解释

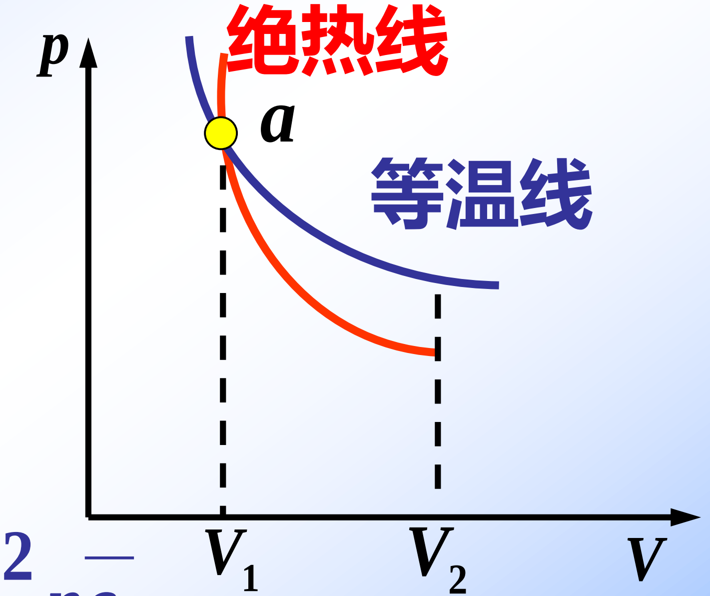
考虑从V_1膨胀到V_2的准静态过程

等温过程：温度T不变

绝热过程：$Q = \Delta E + A = 0$

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

所以温度降低



等温：$p\downarrow V\uparrow =$ 恒量

分子密度$n\downarrow$ 而：$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$

绝热：$\frac{p\downarrow\downarrow V\uparrow}{T\downarrow} =$ 恒量 $\downarrow \bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$

可见，从相同初态a作同样的体积膨胀时，绝热过程的压强比等温过程的压强减少得多些。

过程	特征	过程方程	Q	W	ΔE
等容	$\Delta V=0$	$\frac{p}{T}=C$	$\nu C_{V,m}\Delta T$	0	$\nu C_{V,m}\Delta T$
等压	$\Delta p=0$	$\frac{V}{T}=C$	$\nu C_{p,m}\Delta T$	$p\Delta V=\nu R\Delta T$	$\nu C_{V,m}\Delta T$
等温	$\Delta T=0$	$pV=C$	$Q=A$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0
绝热	$Q=0$	$pV^{\gamma}=C$ $V^{\gamma-1}T=C$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C$	0	$-\nu C_{V,m}\Delta T$	$\nu C_{V,m}\Delta T$

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{(i+2)R/2}{iR/2}=\frac{i+2}{i}>1$$

$$Q=W+\Delta E$$

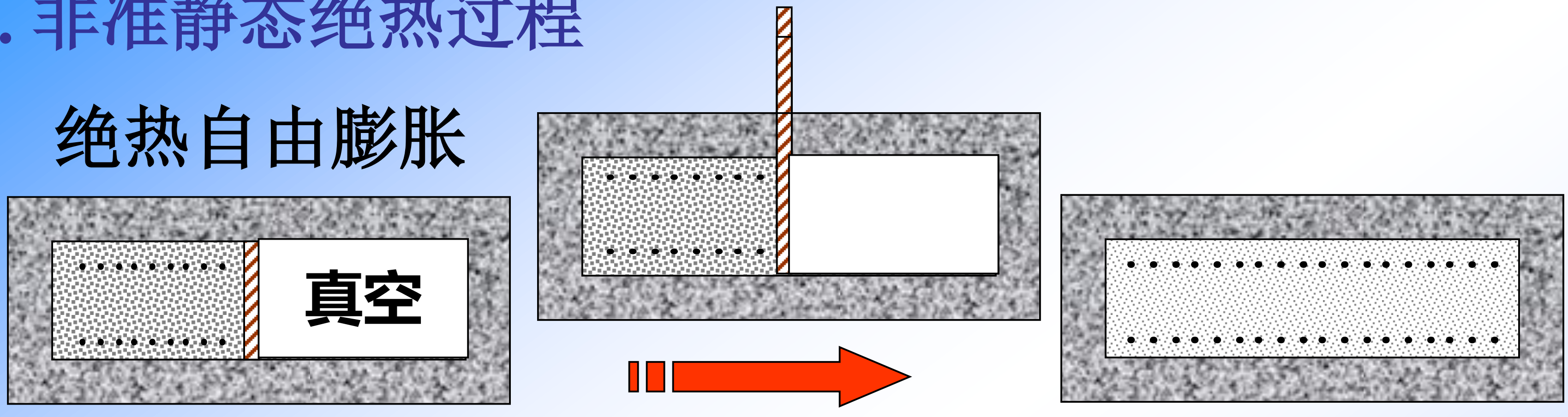
过程	特征	过程方程	Q	W	ΔE
等容	$\Delta V=0$	$\dfrac{p}{T}=C$	$\nu C_{V,m}\Delta T$	0	$\nu C_{V,m}\Delta T$
等压	$\Delta p=0$	$\dfrac{V}{T}=C$	$\nu C_{p,m}\Delta T$	$p\Delta V=\nu R\Delta T$	$\nu C_{V,m}\Delta T$
等温	$\Delta T=0$	$pV=C$	$Q=A$	$\nu RT\ln\dfrac{p_1}{p_2}$	0
绝热	$Q=0$	$pV^{\gamma}=C$ $V^{\gamma-1}T=C$ $p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C$	0	$\dfrac{p_2V_2-p_1V_1}{1-\gamma}$	$\nu C_{V,m}\Delta T$

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{(i+2)R/2}{iR/2}=\frac{i+2}{i}>1$$

$$Q=W+\Delta E$$

4. 非准静态绝热过程

绝热自由膨胀



$1\ (V_1, p_1, T_1)$　　　　$2\ (V_2, p_2, T_2)$

自由膨胀过程中每个时刻都不是平衡态，但过程中：

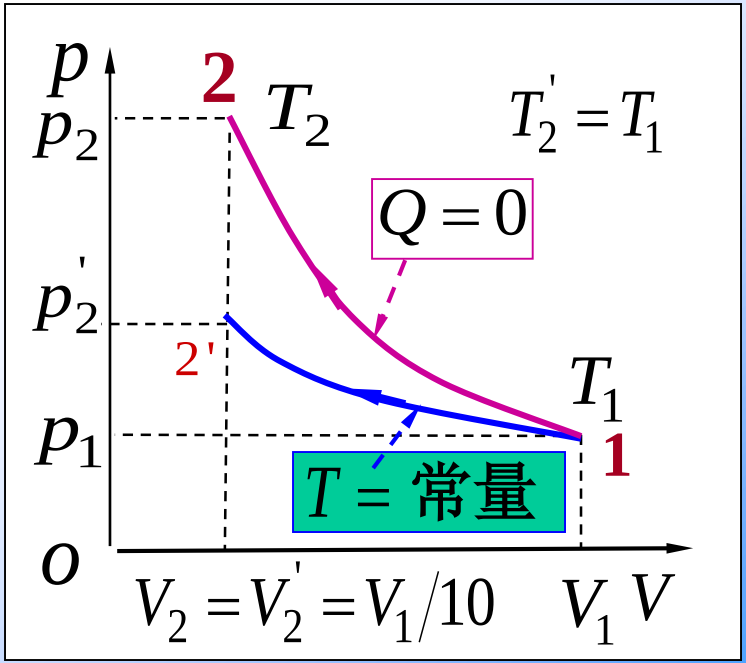
$W = 0,\ Q = 0,\quad \therefore \Delta E = 0$, 则 $\Delta T = 0,\ T_2 = T_1$

$$\left.\begin{aligned} p_1V_1 &= \nu RT_1 \\ p_2V_2 &= \nu RT_1 \end{aligned}\right\} p_1V_1 = p_2V_2 \xrightarrow{V_2 = 2V_1} \boxed{p_2 = \frac{1}{2}p_1} \ ?\ \boxed{\cancel{p_2 = \frac{1}{2^\gamma}p_1}}$$

注意　（1）尽管$T_2 = T_1$，但此过程不是等温过程。

（2）由于是非准静态过程，所以绝热过程方程不适用.

例1 设有 5 mol 的氢气，最初温度 $20^\circ\mathrm{C}$，压强 $1.013\times10^5\,\mathrm{Pa}$ ，求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？



已知：$\nu = 5\,\text{mol} \quad T_0 = 293\,\text{K}$

$P_0 = 1.013\times10^5\ \text{Pa} \quad V = 0.1V_0$

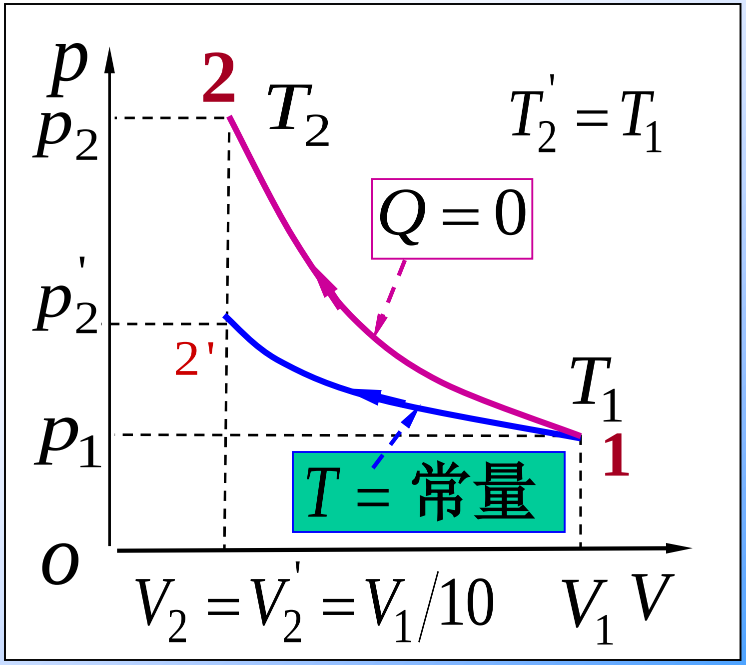
解　（1）等温过程

$$W'_{12} = \nu RT \ln\frac{V'_2}{V_1} = -2.80\times10^4\ \text{J}$$

（2）氢气为双原子气体

由表查得$\gamma = 1.41$，有

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



$$W_{12} = -\nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \qquad C_{V,m} = 20.44\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$W_{12} = -4.70\times10^{4}\,\mathrm{J}$$

（3）对等温过程

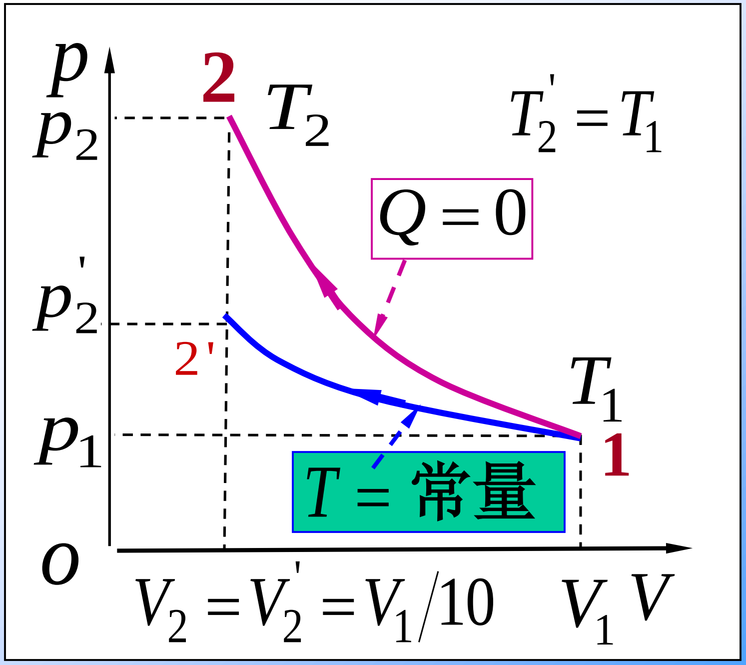
$$p_2' = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= 1.01\times10^{6}\ \mathrm{Pa}$$

对绝热过程，有

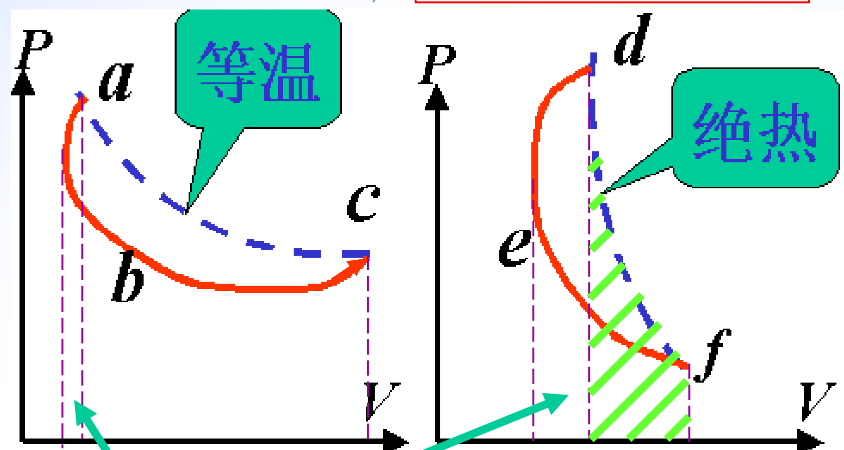
$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$= 2.55\times10^{6}\ \mathrm{Pa}$$



例1一定量的理想气体, 分别经历*abc*，*def* 过程。这两过程是吸热还是放热？

$$Q = \Delta E + A$$



做负功区

解： *abc*过程

$$Q = \Delta E + A$$

*ac*过程：(+)　0　(+)

*abc*过程：(+)　0　(+)

∴ 在*abc*过程

$Q > 0$，系统吸热。

def 过程：　$Q = \Delta E + A$

df 过程：　0　(−)　(+)　$|\Delta E| = A$

def 过程：　(−)　不变　变小

∴ $Q < 0$　系统放热。

A. 吸热

B. 放热

C. 不吸不放

D. 无法确定

五、多方过程

理想气体在等温过程中进行着完全的功、热之间的转换，这时满足过程方程： $pV=$ 常量

而在绝热过程中，气体与外界完全没有热交换，过程方程为: $pV^{\gamma}=$常量

实际上，在气体压缩或膨胀时所经历的过程常常是一个介于等温和绝热之间的过程，过程方程可写为

$pV^{n}=$常量, $n=\dfrac{C-C_p}{C-C_V}$

这种过程称为多方过程

其中常数 n 称为多方指数

等温、绝热、等压、等容过程是多方过程的特例.

$n=1,\ pV=$常量, 等温过程

$n=\gamma,\ pV^{\gamma}=$常量, 绝热过程

$n=0,\quad C=C_p,$ 等压过程

$n\to\infty,\quad C=C_V,$ 等容过程

$1<n<\gamma,$ 介于等温与绝热之间的过程

例4 一理想气体在某过程中压强与体积满足关系 pV^2=常量，求此过程中气体的摩尔热容量$C_{n,\mathrm{m}}$。

解： $C_{n,\mathrm{m}} = \dfrac{1}{\nu}\left(\dfrac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)$ $\qquad \text{đ}Q = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V$ $\qquad \boxed{pV = \nu RT}$

$\because\ \mathrm{d}E = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \qquad \therefore\ \text{đ}Q = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$

对过程方程求微分, 得 $V^2\mathrm{d}p + 2pV\mathrm{d}V = 0$

化简 $V\mathrm{d}p + 2p\mathrm{d}V = 0$

再对状态方程求微分得 $p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \nu R\mathrm{d}T$

以上两式相减，得 $p\mathrm{d}V = -\nu R\mathrm{d}T$

故 $\text{đ}Q = \nu(C_{V,\mathrm{m}} - R)\mathrm{d}T$

代入第一个式子，得 $C_{n,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} - R$

第4节 循环过程 卡诺循环

Cyclic process and Carnot Cycle

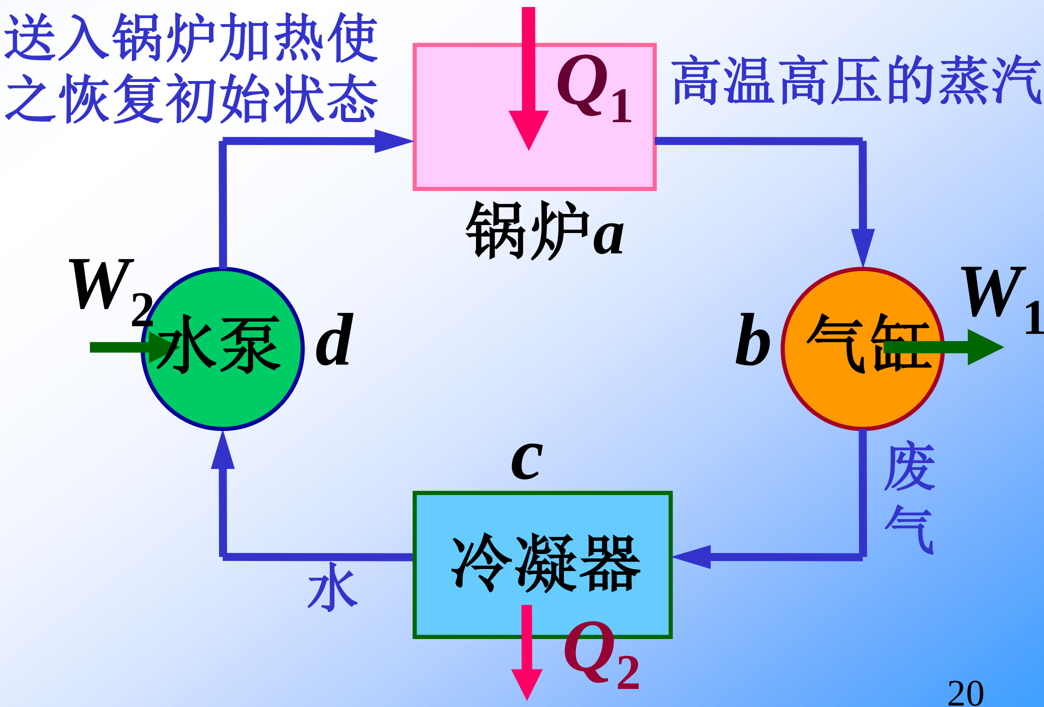
一、热机和循环过程

1. 循环过程

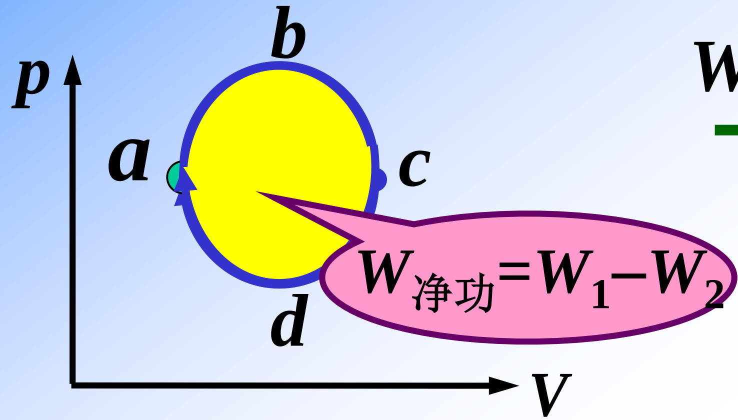
系统的工作物质(简称工质)，经一系列变化又回到初始状态的整个闭合过程，称为循环过程。

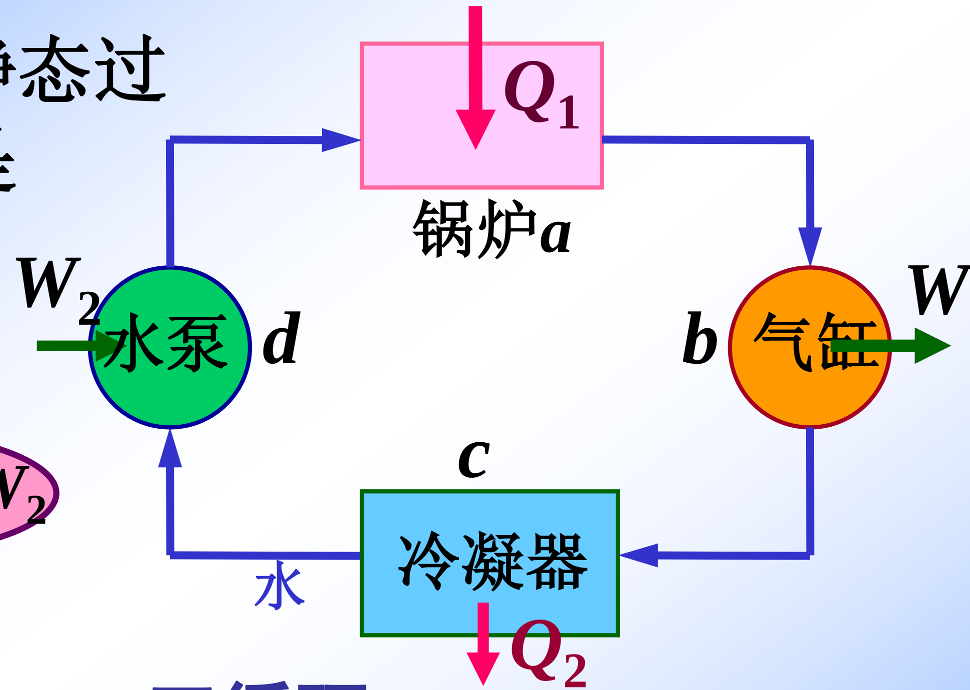
以蒸汽机为例

蒸汽机的工质
水(液态和蒸汽)



若每一段过程都是准静态过程，表现在 p-V 图上就是





过程按顺时针进行 ——**正循环**

反之——**逆循环**

注意

1° 循环过程的特征： $\Delta E = 0$

2° 通过各种平衡态(或准静过程) 组合起来实现

3° 热功计算: 按各不同的分过程进行，综合起来求得整个循环过程的**净吸热、净功**。

2. 热机效率

热机: 利用工质做功把热能转变成机械能的装置

各种热机都是重复地进行着某些过程而不断的吸热做功。

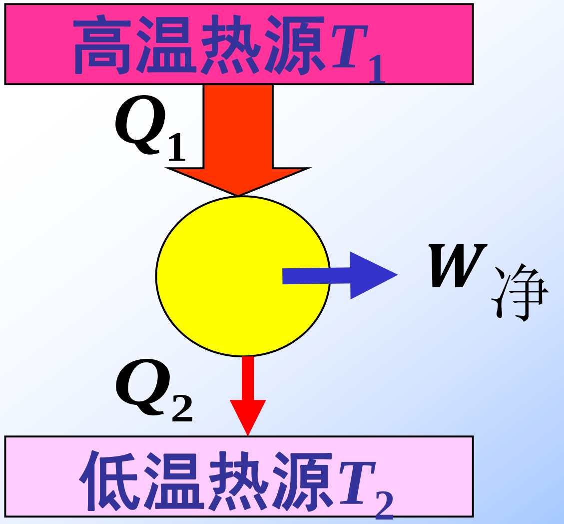
从高温热源T_1吸热Q_1

对外做净功$W_{净}$

向低温热源T_2放热Q_2

工质回到初态 $\Delta E = 0$

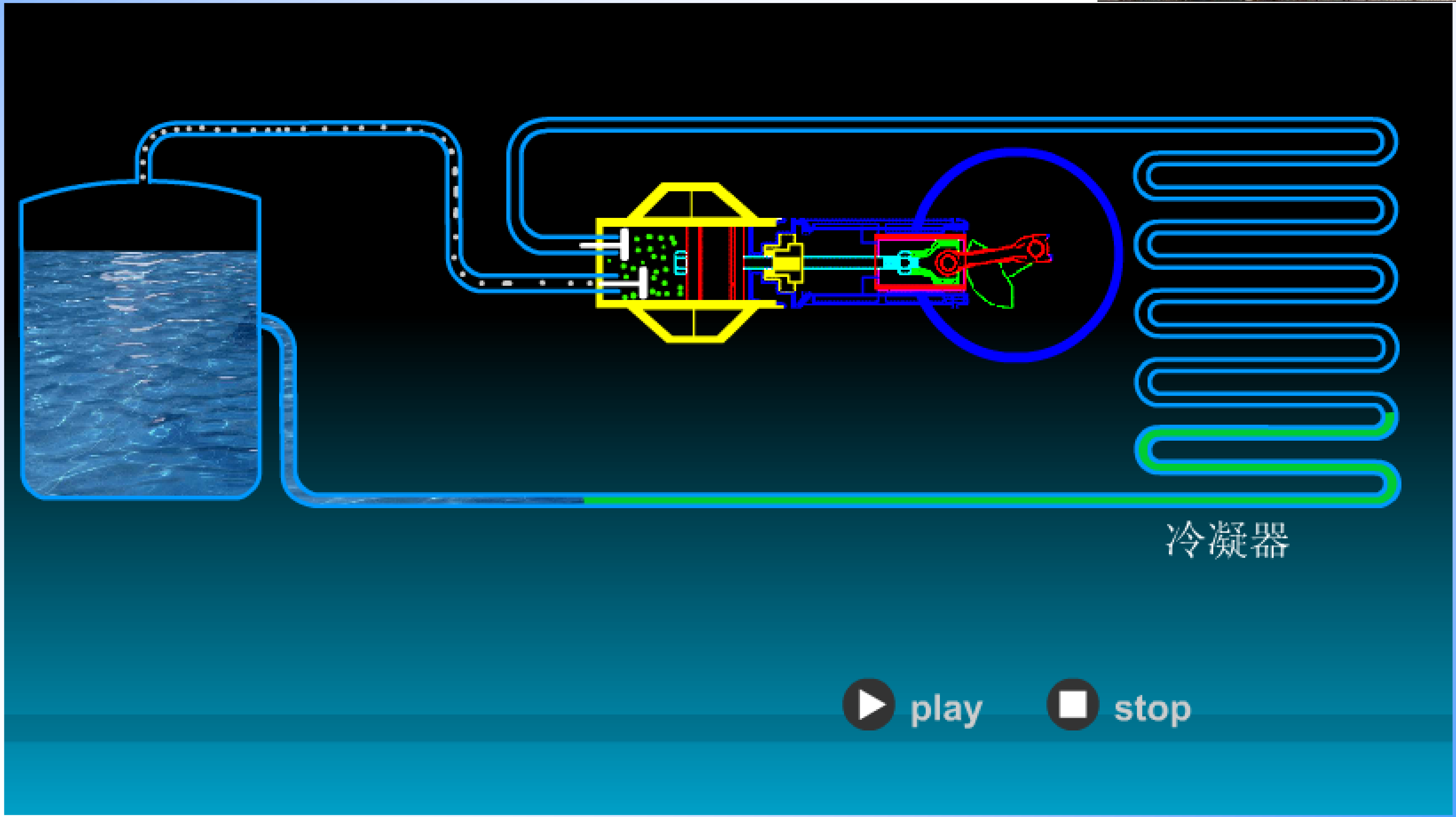
$$W_{净} = Q_1 - |Q_2|$$



热机效率

$$\eta = \frac{W_{净}}{Q_{总吸}} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$$

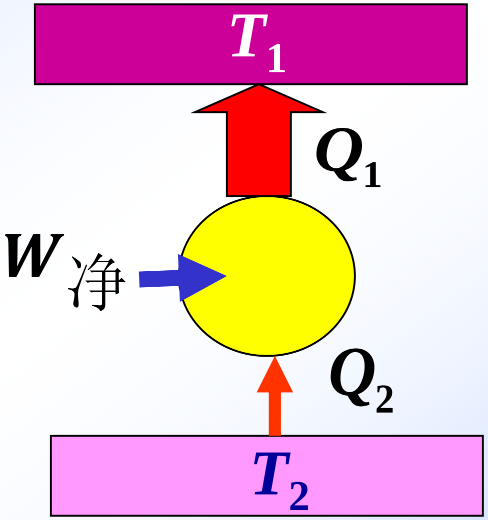
热机循环过程示意图



3. 致冷系数

将热机的工作过程反向运转

——致冷机



从低温库T_2吸热Q_2

外界做净功 $W_净$

向高温库T_1放热Q_1

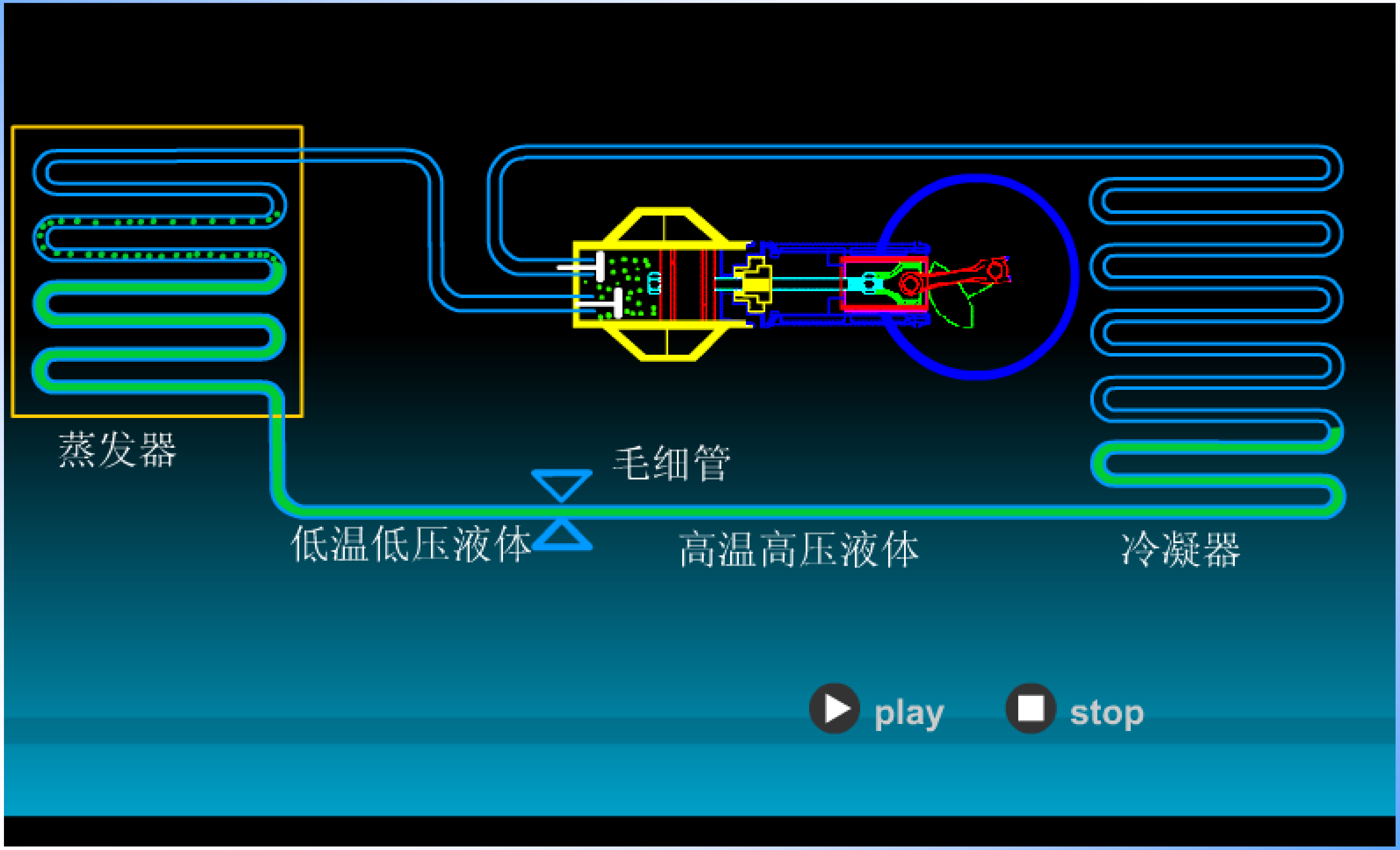
工质回到初态 $\Delta E = 0$ $|W_净| = |Q_1| - Q_2$

致冷系数 $w = \dfrac{Q_{2吸}}{|W_净|} = \dfrac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$

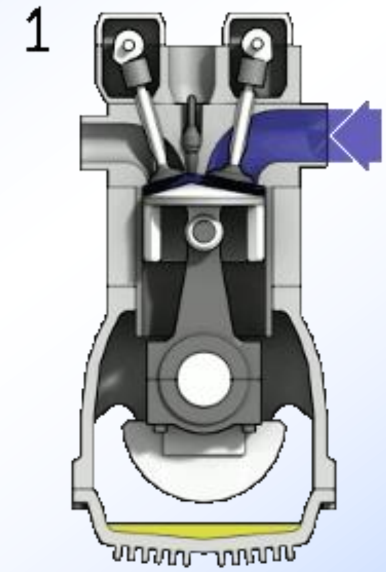
w 越高越好

（吸一定的热量Q_2 需要的净功越少越好）

冰箱循环过程示意图



例5 空气标准奥托循环
（四冲程内燃机进行的循环过程）



(1) 绝热压缩$a \to b$，气体从

$V_1 \to V_2$

(2) 等容吸热$b \to c$ (点火爆燃)，

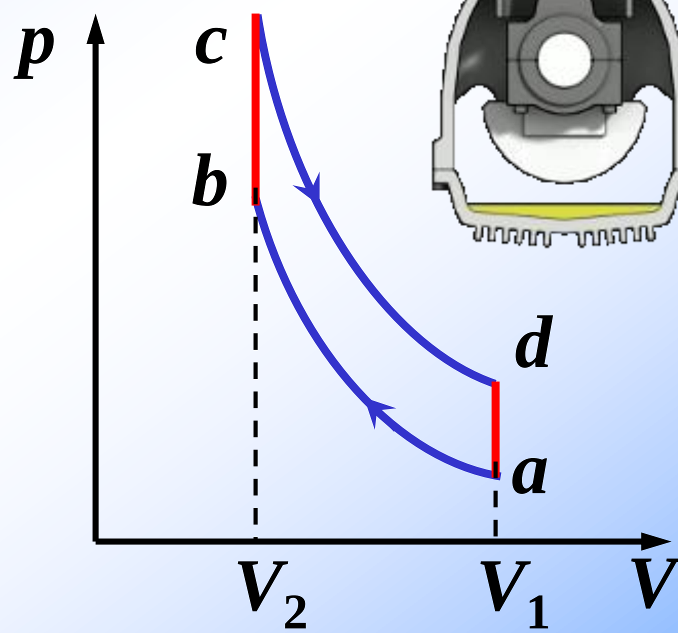
$(V_2, T_2) \to (V_2, T_3)$

(3) 绝热膨胀$c \to d$ (对外作功)，

气体从$V_2 \to V_1$

(4) 等容放热$d \to a$，$T_4 \to T_1$

求$\eta = ?$



解：$b \to c$ 吸热 $$Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2)$$

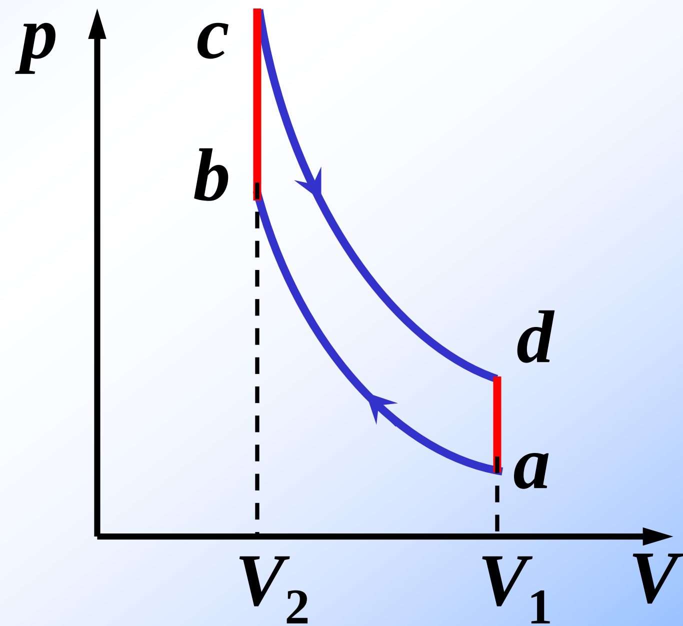
$d \to a$ 放热 $$|Q_2| = \nu C_{V,m}(T_4 - T_1)$$

$b \to c$ 吸热 $Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2)$

$d \to a$ 放热 $|Q_2| = \nu C_{V,m}(T_4 - T_1)$

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

$$\eta_{奥托} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$



利用 $a \to b$, $c \to d$ 两绝热过程

$$TV^{\gamma-1} = C'' \begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1} \end{cases}$$

可得 $$\frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = r^{\gamma-1}$$

压缩比

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

$$\eta_{奥托} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

$r\uparrow, \eta\uparrow$, $r \le 7$; 若 $r = 7$, $\gamma = 1.4$, $\eta = 54\%$

汽油引擎---如：四冲程内燃机