

本章目录

§ 10.1 准静态过程

△ § 10.2 功

§ 10.3内能、热量、热力学第一定律

§ 10.4 热容量

§ 10.5 绝热过程

§ 10.6 循环过程

§ 10.7 卡诺循环

△§ 10.8 致冷循环

§ 10.1 准静态过程 (quasi-static process)

热力学系统从一个状态变化到另一个状态, 称为热力学过程(简称"过程")。

过程进行的任一时刻系统的状态并非平衡态。

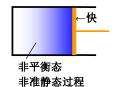
始平衡态 ⊏

一系列非 平衡态 末平衡态

热力学中,为能利用平衡态的性质,引入准静态过程的概念。

准静态过程:系统的每一状态都无限接近于 平衡态的过程。即准静态过程是由一系列平衡 态组成的过程。

准静态过程是一个<mark>理想化</mark>的过程,是实际过程的近似。



←缓慢 接近平衡态 准静态过程

平衡即个变) 过程即变化 → 新 → 统一于 "无限缓慢"

只有过程进行得无限缓慢,每个中间态才可 看作是平衡态。

如何判断"无限缓慢"?

引入**弛豫时间(relaxation time)τ**:
平衡破坏τ 恢复平衡

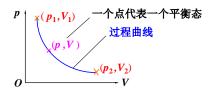
 $\Delta t_{\text{过程}} > \tau$: 过程就可视为准静态过程 所以无限缓慢只是个相对的概念。 例如分析内燃机气缸内的气体经历的过程: 气体压强的<u>驰</u>豫时间:

$$au_p = \frac{L}{\overline{v}}$$
 个 容器的线度 分子热运动平均速率

气缸线度: $L\sim 10^{-1}\,\mathrm{m}$ 分子平均速率: $\bar{v}\sim 10^2\,\mathrm{m/s}$ $\tau_p\sim 10^{-3}\,\mathrm{s}$

内燃机活塞运动周期 $\Delta t \sim 10^{-2} \, \mathrm{s} > \tau_p \, (10^{-3} \, \mathrm{s})$,所以汽缸的压缩过程可认为是准静态过程。

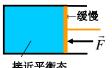
准静态过程可以用过程曲线来表示:



改变系统状态的方法: 1.作功 2.传热

△§10.2 功 (work)

通过作功可以改变系统的状态。



内能改变

系统状态改变

接近平衡态

此外还有摩擦功、电流功、电磁场的功等。 主要考虑体积功

准静态过程下系统对外界所作的功

$$dA = F_{in}dl = pSdl = pdV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$
 — 过程量

外界对系统所作的功

$$dA_{ex} = F_{ex}dl$$

准静态过程, 无摩擦

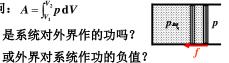
$$dA_{ex} = F_{ex}dl = pSdl = -pdV$$

通过作功改变系统热力学状态的微观实质: 分子规则运动的能量 分子无规则运动的能量

无摩擦的准静态过程

如图,系统经历的是一有摩擦的准静态过程,

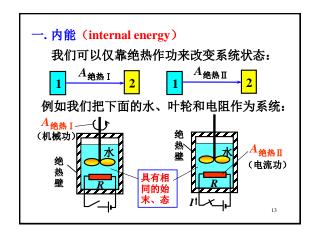
问: $A = \int_{V}^{V_2} p \, dV$ 是系统对外界作的功吗?



答:都不是。因为系统压强 $p_{\P} \neq$ 外界压强p。 只有在无摩擦的准静态过程中,它才是系统 对外作的功,也是外界对系统作功的负值。

§ 10.3内能,热量,热力学第一定律

(internal energy, heat, first law of thermodynamics) 在前面的气体动理论中,我们曾讲述了内能 和热量的概念。但是,热力学的研究方法是独立 于统计物理的,在热力学的自身体系中,像内能 和热量这样的重要概念及度量,是有明确定义的。 因此,内能和热量的概念及度量,在热力学中都 必须独立地阐述,而不能简单地从气体动理论中 借用。



实验表明:只要1和2状态确定,则

 $A_{\text{max}} = A_{\text{max}}$ — 与过程无关

由此可定义系统的一个状态量——内能E, 定义内能E的增量满足关系:

$$E_2 - E_1 = A_{\text{绝热}_{1\rightarrow 2}(\text{外界})}$$

上式既给出了内能的概念,又给出了内能 的度量。

实验和理论都表明: $|E_{\text{\tiny 22}}| = E(T)$

二. 热量(heat)

我们已经有了内能的定义,由此可以进一步 通过内能的变化来定义热量。

传热也可以改变系统的状态。通过温度差传递 的能量叫热量,用Q来表示它。

考虑一个只传热不作功的过程: 外界不作功

17

 $E_1 \longrightarrow E_2$

定义热量: $Q = (E_2 - E_1)_{\pi \text{ fry}}$ Q < 0 系统放热 传热的微观本质是:

分子无规则运动的能量 —— 从高温向低温物体的传递

三. 热力学第一定律

(first law of thermodynamics)

有了功、热量和内能的度量,就可由实验进一 步给出这三者之间的关系了。

一般情况



实验表明:

 $Q = (E_2 - E_1) + A = \Delta E + A$ __ 热力学第一定律

A > 0 系统对外正作功, Q > 0 系统吸热。

E是状态量, A 是过程量, 由热力学第一定律 知,0必然也是过程量。

对任意元过程有:

$$dQ = dE + dA$$

热力学第一定律表明:

系统从外界吸收的热量等于系 统内能的 增量和系统对外界作功之和。

热力学第一定律是热现象中的能量转化 与守恒的定律。它适用于任何热力学系统的 任何过程(非准静态过程亦成立)。

循环过程: 思考 如下的"静电永动机"能否实现? TV 永动机能制成吗? 第一类永动机(截选).mpg

§ 10.4 热容量(heat capacity)

Δ 一. 摩尔热容(量)

定义系统温度升高1度所吸收的热量为系统的

热容量,即:

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

定体热容量

$$C_v = (\frac{dQ}{dT})_v$$
 (体积不变)

定压热容量

$$C_p = (\frac{\mathbf{d}Q}{\mathbf{d}T})_p$$

(压强不变)

一摩尔物质温度升高1度所吸收的热量叫

摩尔热容量, 即:

$$C_{\rm m} = \frac{1}{\nu} (\frac{\bar{\mathbf{d}} Q}{\mathbf{d} T}) \qquad \nu -$$

定体摩尔热容量
$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} (\frac{\overline{d}Q}{dT})_V$$

定压摩尔热容量
$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} (\frac{\overline{d}Q}{dT})_p$$

二. 理想气体的内能

等体过程 $dQ_v = dE_v$ $dQ_v = vC_{v,m}dT$ $dE_v = vC_{v,m}dT$

任意元过程:

$$\mathbf{d}E = \mathbf{d}E_V + \mathbf{d}E_T = \mathbf{d}E_V$$
 任意元过程

 $p \mid (E,T)$

 $\Delta E = \nu C_{\nu,m} \Delta T$ — 理想气体内能公式

三. 迈耶公式(Mayer formula)

对理想气体,考虑一个等压过程:

 $dQ_p = dE + dA_p (-)$

 $dQ_n = \nu C_{n,m} dT$

 $dE = v C_{v,m} dT$

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

 $dA_p = p dV = d(pV) = \nu R dT$ | 思考 | 为何 $c_{p,m} > c_{V,m}$?

定义 比热容比 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$

四. 理想气体热容量的理论公式

由气体分子动理论,对刚性分子理想气体:

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

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

$$\mathbf{d}E = v C_{V,m} \mathbf{d}T$$

$$\begin{cases} C_{V,m} = \frac{1}{2}R \end{cases}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i} = \begin{cases} \frac{5}{3} = 1.67 & (単) \\ \frac{7}{5} = 1.40 & (双) \\ \frac{8}{6} = 1.33 & (爹) \end{cases}$$

热容量是可以实验测量的, γ 的理论值 可以与γ的实验值比较(见书P363表10.1)。

▲ 常温下:

对单原子分子气体理论值与实验值符合 得相当好:

对双、多原子分子气体符合稍差:

▲ 在大的温度范围上看,热容与温度有关, 即 $C_{V,m}$, $C_{n,m}$ 和 γ 都并非常量。这是经典 理论无法解释的。

*根据量子理论, 分子能量是量子化的:

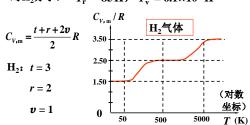


 $kT > \Delta \varepsilon_r$ 时转动能级才能激发(转动起作用) $kT > \Delta \varepsilon_r$ 时振动能级才能激发(振动起作用)

特征温度:
$$T_{\rm r}^* = \frac{\Delta \varepsilon_{\rm r}}{k}$$
, $(10^0 - 10^1 \,\mathrm{K})$

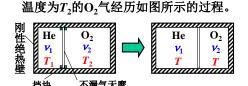
$$T_{\rm v}^* = \frac{\Delta \varepsilon_{\rm v}}{k}$$
, $(10^3 \,\mathrm{K})$

对
$$H_2$$
分子: $T_r^* = 85 \text{ K}$, $T_v^* = 6.1 \times 10^3 \text{ K}$



常温下,不易发生振动能级的跃迁,分子可视为刚性(振动自由度被"冻结")。

[例] 已知: ν_1 mol、温度为 T_1 的He气和 ν_2 mol、



求: 终态的 T=?

(可撤掉) 擦的导热板

解:在该过程中,虽然 $He \ n \ O_2$ 之间有热和功的交换,但它们总体的内能是不变的。

$$\Delta E_{\rm He} + \Delta E_{\rm O_2} = 0$$

$$v_1 C_{V, \text{mHe}}(T - T_1) + v_2 C_{V, \text{mO}_2}(T - T_2) = 0$$

将
$$C_{V,\text{mHe}} = \frac{3}{2} R \, \text{和} \, C_{V,\text{mO}_2} = \frac{5}{2} R 代入上式$$

得
$$T = \frac{3v_1T_1 + 5v_2T_2}{3v_1 + 5v_2}$$

28

§ 10.5 绝热过程 (adiabatic process)

绝热过程:系统和外界没有热量交换的过程。 下列条件下的过程可视为绝热过程:

- ▲ 良好绝热材料包围的系统发生的过程;
- ▲ 进行得较快而来不及和外界发生热交换 的过程。

特点:
$$dQ = 0$$

由 $dQ = dE + dA \rightarrow dE = -dA$

一. 理想气体的准静态绝热过程

过程进行时间 << 传热所需时间

热一:
$$\frac{0 = p \, dV + \nu \, C_{V,m} \, dT}{dA}$$
 ①

$$pV = v RT \rightarrow p dV + V dp = v R dT$$
 2

$$R = C_{n,m} - C_{V,m} \tag{3}$$

① ② ③:
$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

常温下
$$\gamma = \text{const.}$$

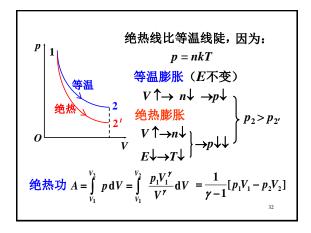
$$\int \frac{\mathrm{d}\,p}{p} = \int -\gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} \to \ln p = -\gamma \ln V + C'$$

$$\ln(pV^{\gamma}) = C' \Rightarrow \ln C$$

$$\vdots \qquad pV^{\gamma} = C - \text{绝热过程方程}$$
或 $p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$
另有 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

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

$$\}$$
自己推导



▲理气的多方过程:

pV'' = 常量 n 称 多方指数

 $n=\gamma$ 绝热过程 n=0 等压过程

n=1 等温过程 $n=\infty$ 等体过程

可以证明:对于多方过程摩尔热容C

$$C = C_{V,m}(\frac{\gamma - n}{1 - n})$$

习题10.15要求对多方过程做进一步讨论。 33

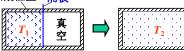
pV'' = 常量 $n = \infty$ 等体过程

$$pV^n = p_0V_0^n \Rightarrow (\frac{V}{V_0})^n = \frac{p_0}{p} \Rightarrow n = \ln(\frac{p_0}{p}) / \ln(\frac{V}{V_0})$$

$$\begin{split} C_{n,m} &= C_{V,m} (\frac{\gamma - n}{1 - n}) \\ C_{n,m} &= \frac{dQ}{dT} = \frac{dE + dA}{dT} = C_{V,m} + \frac{pdV}{dT} \\ pV^{n} &= a = RTV^{n-1} \Rightarrow RV^{n-1}dT + (n-1)RTV^{n-2}dV = 0 \\ RV^{n-1} \left[dT + (n-1)TdV / V \right] &= 0 \Rightarrow dT + (n-1)pdV / R = 0 \end{split}$$

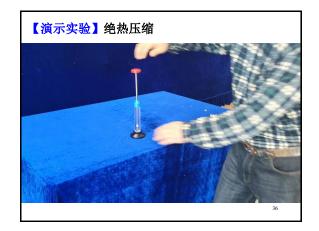
二.绝热自由膨胀(非准静态绝热过程)

绝热刚性壁 隔板

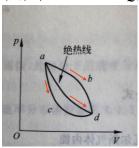


器壁绝热: Q=0 向真空膨胀: A=0 $\}$ $\xrightarrow{\text{热}-/4}$ $E_1=E_2$

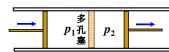
对理想气体: $T_1 = T_2$ (是否等温过程?) 对真实气体: 分子力以引力为主时 $T_2 < T_1$ 分子力以斥力为主时 $T_2 > T_{1.5}$



【例题】过程如图所示,讨论理想气体在下列过程中 ΔE 、 ΔT 、W、Q的正负



*Δ三. 节流过程(throttling process) 节流过程: 气体通过多孔塞或小孔向压强较 低区域膨胀的过程。



焦耳 — 汤姆孙效应: 实际气体通过节流过程 (Joule-Thomson effect) 温度会升高或者降低。

温度降低的称为正焦耳— 汤姆孙效应,可用来制冷和制取液态空气。

→ P₁ P₂ → 多孔塞

设: 气体通过多孔塞前: 内能 E_1 、体积 V_1 , 气体通过多孔塞后: 内能 E_2 、体积 V_2 , p_1 和 p_2 保持恒定,过程绝热,

$$Q = 0$$
, $A = p_2V_2 - p_1V_1$,

由热 I 律有:

$$0 = E_2 - E_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

气体的绝热节流过程是等焓过程。

理想气体内能只是温度的函数,不存在焦耳 — 汤姆孙效应。

实际气体都存在焦耳 — 汤姆孙效应,说明它们的内能与体积有关,即气体分子间存在相互作用力。

40

焓是状态函数,是等压过程中系统吸的热量:

$$\mathbf{d}Q_p = \mathbf{d}E + p\,\mathbf{d}V = \mathbf{d}(E + pV) = \mathbf{d}H$$

内能是等体过程中系统吸的热量:

$$\mathbf{d} Q_V = \mathbf{d} E + p \, \mathbf{d} V = \mathbf{d} E$$

内能 E、焓 H与系统热容量的关系分别为:

$$C_v = (\frac{\mathbf{d}Q}{\mathbf{d}T})_v = (\frac{\partial E}{\partial T})_v$$

$$C_p = (\frac{dQ}{dT})_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$$

【例】理想气体绝热自由膨胀 $V_1 \rightarrow V_2 = 2V_1$

求: P₂





解: 有人根据绝热过程方程求得:

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)' = \frac{P_1}{2'}$$
 (×) 不是准静态过程!

有人根据理想气体物态方程求得:

$$\frac{P_1V_1}{T} = \frac{P_2V_2}{T} \rightarrow P_2 = P_1\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{2} (\checkmark)$$

但注意:这只是初、末态温度相同而已, 不是准静态等温膨胀过程!

准静态等温膨胀过程: (隔板慢慢向右移动)

$$\begin{split} \Delta E &= 0 \\ Q &= A = \int\limits_{V_1}^{V_2} P \, \mathrm{d}V = \nu R T \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \nu R T \ln 2 > 0 \end{split}$$

— 吸热并对外作功过程

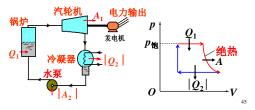
绝热自由膨胀过程: $\Delta E = A = Q = 0$

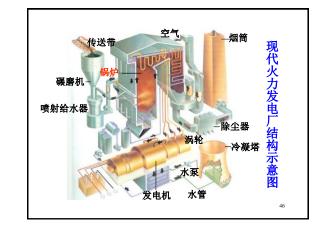
准静态等温膨胀过程≠绝热自由膨胀过程 ≠准静态绝热膨胀过程(等熵过程)

理气过程	ΔE	A	Q	
等压	$ u C_{V,m} \Delta T$	p ΔV vR ΔT	$\nu C_{p,m} \Delta T$	
等温	0	$ uRT \ln(V_2/V_1) $ $ uRT \ln(p_1/p_2) $	$ uRT \ln(V_2/V_1) $ $ uRT \ln(p_1/p_2)$	
等体	$\nu C_{V,\mathrm{m}} \Delta T$	0	$ u C_{V,m} \Delta T$	
绝热	$ u C_{V,m} \Delta T$	$ \begin{array}{c} -\nu C_{V,m} \Delta T \\ \underline{p_1 V_1 - p_2 V_2} \\ \gamma - 1 \end{array} $	0	
多方	$ u C_{V,m} \Delta T $	$\frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n - 1}$	$ \frac{vC_{\rm m} \Delta T}{vC_{V,\rm m} \frac{\gamma - n}{1 - n} \Delta T} $	

§ 10.6 循环过程(cycle process)

循环过程:系统(如热机中的工质)经一系列变化后又回到初态的整个过程叫循环过程。 实例:火力发电厂的热力循环







如果循环的各阶段为准静态过程,循环过程 可用状态图,如p-V图上的闭合曲线表示。



循环过程中,系统将和一系列热源交换热量。

循环一周系统或工质复原,内能不变 $\Delta E = 0$ 。

18

热循环 (正循环)

设在整个过程中:

 Q_1 — 吸收的总热量

 $|Q_2|$ — 放出的总热量



系统对外界作的净功A

- = 系统净吸热 $Q_1 |Q_2| > 0$
- = 循环曲线所围面积

定义热循环效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$

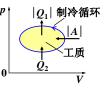
蒸气机 $\eta \sim +$ 几%, 内燃机 $\sim 20-30\%$ 。

制冷循环 (逆循环)

设在整个过程中:

 $|Q_1|$ 一放出的总热量

 Q_2 — 吸收的总热量

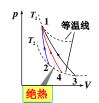


外界对系统作净功|A/

- = 系统净放热 $|Q_1| Q_2 > 0$
- = 循环曲线所围面积

50

【例】 热容量可以为负吗?分析图示三个过程



 $\mathbf{\acute{H}:} \quad C = \frac{\mathbf{d}Q}{\mathbf{d}T}$

因 dT > 0 $(T_1 > T_2)$,

若 dO > 0 则 C > 0

若 dQ < 0 则 C < 0

若 dQ = 0 则 C = 0

三个过程的 ΔE 相同,且大于 0:

$$\Delta E_{21} = \Delta E_{41} = \Delta E_{31} > 0$$

p T₁ 1 等温线 T₂ 4 3 V

 $Q = \Delta E + A = \Delta E - A_{\#}$

♦ 4 → 1 绝热过程:

 $Q_{41} = \Delta E_{41} - A_{41} + = 0$

 $C_{41} = 0$

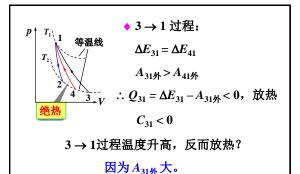
◆ 2 → 1 过程:

 $\Delta E_{21} = \Delta E_{41}$, $A_{214} < A_{414}$

 $\therefore Q_{21} = \Delta E_{21} - A_{21} + > 0$,吸热

 $C_{21} > 0$

52



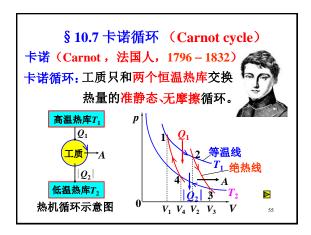
另法: 从循环分析

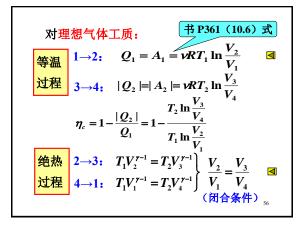
◆ 1 → 4 → 3 → 1 逆循环:

Q₁₄₃₁ < 0, 总的放热
1 → 4 绝热, 4 → 3 吸热
∴ 3 → 1 必放热!

C₃₁ < 0
◆ 1 → 4 → 2 → 1 正循环:
Q₁₄₂₁ > 0, 总的吸热
1 → 4 绝热, 4 → 2 放热, ∴ 2 → 1 必吸热!

 $C_{21} > 0$





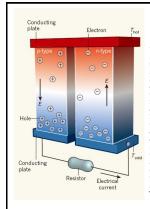
卡诺热机循环的效率 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 说明: ① η_c 与理气种类、M、p、V的变化无关,只与 T_1 、 T_2 有关。

② $\uparrow T_1$ 或 $\downarrow T_2 \rightarrow \eta_1$ ↑,实用上是 $\uparrow T_1 \rightarrow \eta_2$ ↑。

现代热电厂: $T_1 \sim 600$ °C, $T_2 \sim 30$ °C (900K) (300K)

理论上: $\eta_c \sim 65\%$, 实际: $\eta < 40\%$,

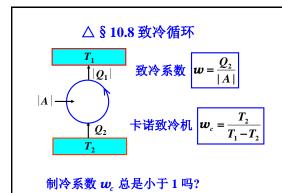
原因: 非卡诺,非准静态,有摩擦。



 $\eta_c = 1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}}$

Working principle of a thermoelectric generator. A thermoelectric generator consists of two thermoelectric semiconductors (n+ype and p-type) subjected to a temperature difference, $T_{loc} = T_{coult}$ and electrically connected in series through conducting plates on the top and bottom. In then-type semiconductor, most charge carriers are negatively charged electrons, whereas in the other one most of the carriers are positively charged holes. In a temperature gradient, electrons and holes tend to accumulate on the cold side. An electric field E develops between the cold side and the hot side of each material, which gives a voltage when integrated over the length of each. The voltages of the n- and p-type semiconductors add up and drive an electrical resistor. The product of the voltage and the current is the electrical power output of the generator.

The ugly duckling, Nature, 508 (2014) 327



数据概念

若 $T_1 = 293 \text{ K (室温)}$, $\boldsymbol{w}_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

T_2	273	223	100	5	1
w_{c}	13.6	3.2	0.52	0.017	0.0034

低温热源 T_2 越低, w_c 越小,致冷越困难。

一般致冷机的 we: 2~7

60





中英文名称对照表

热力学第一定律 — First law of thermodynamics

准静态过程 — quasi-static process

弛豫时间 — relaxation time

内能 — internal energy

热量 — heat

热容量 — heat capacity 迈耶公式 — Mayer formula

绝热过程—adiabatic process

节流过程 — throttling process 焦耳 — 汤姆孙效应 — Joule-Thomson effect

焓 — enthalpy 循环过程 — cycle process 卡诺循环 — Carnot cycle