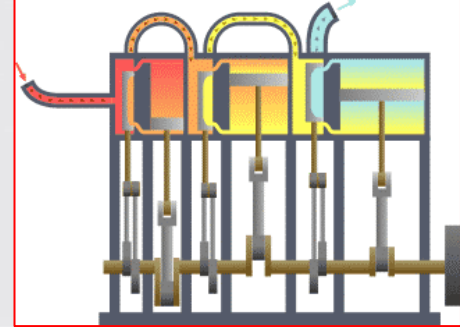




中国科学技术大学  
University of Science and Technology of China



# University Physics

## 大学物理



## 第二部分 热学

### (热力学第一定律)



## 第九章 热力学第一定律

- 热的物体与冷的物体接触，就有“**热**”流向冷物体，二者最后会达到一个共同的平衡温度
- 大量实验表明，两个热接触的物体，当有一定量的“热”离开一个物体时，就有等量的“热”进入另一个物体
- **热质**：无色、无质量的流体
- **热质守恒论**：热质既不能创造，也不能消灭，只能从一个物体转移到另一个物体。
- 后来工业生产和实验都表明**热质并不守恒**，人们就放弃了**热质说**



## □ 焦耳实验

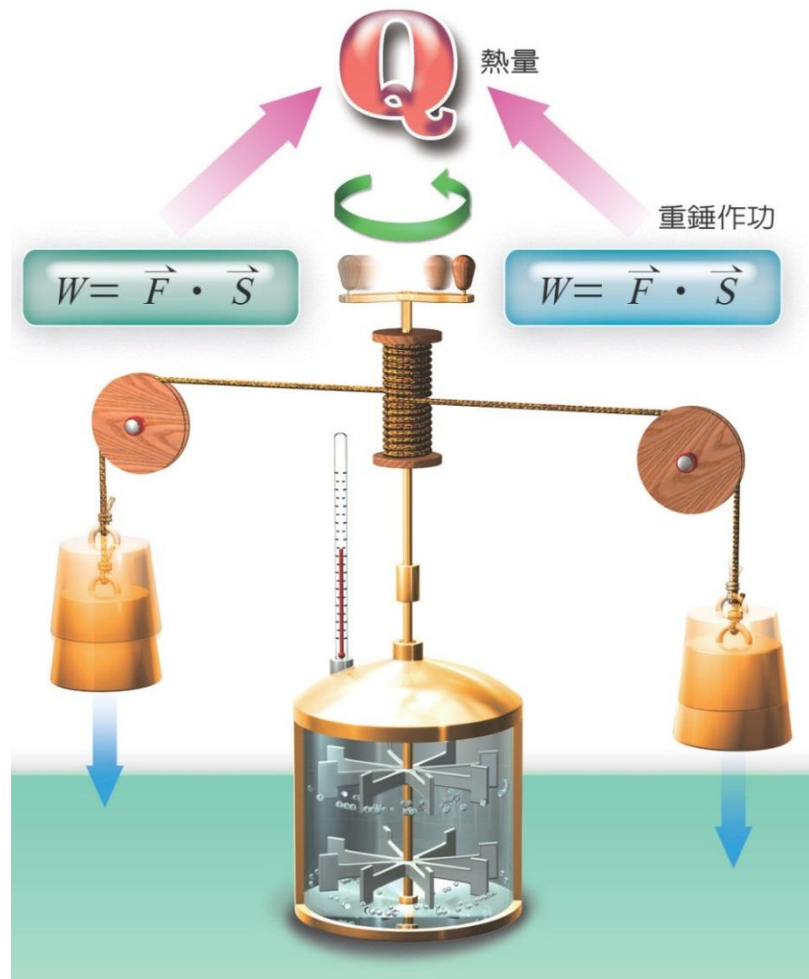
- 实验目的：通过精确测量水温的增加以及下落物体所做的功，寻找热与功之间的关系

- 实验结论1：热功当量

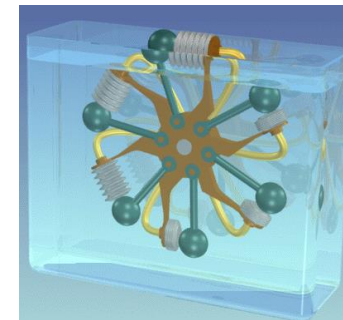
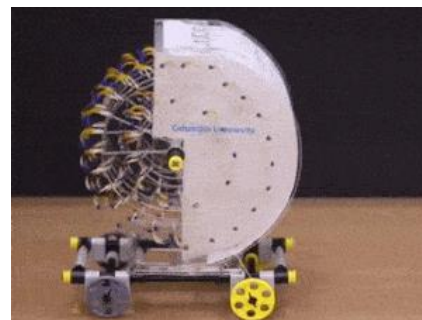
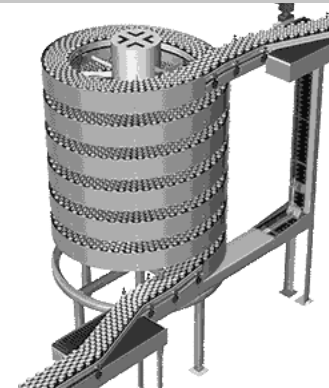
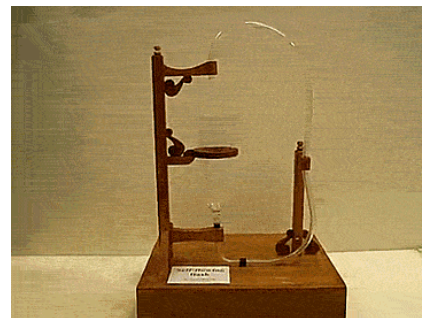
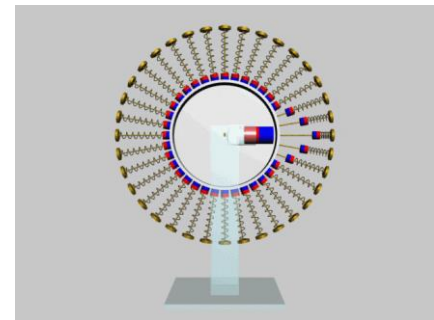
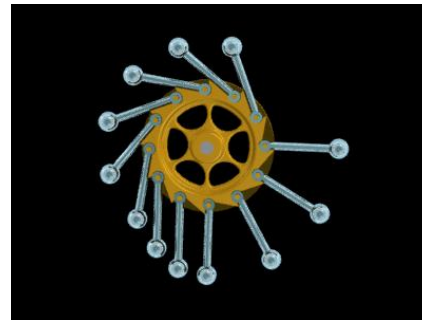
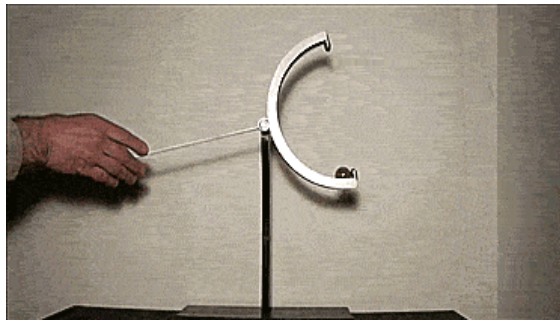
$$1cal = 4.18J$$

1卡 (*cal*) 1克水温度升高1度所需要的热量。

- 实验结论2：热和机械能都不是独立守恒的，但系统机械能和热的总量是守恒的。



## ■ 焦耳对热力学（科学）最大的贡献是揭示了**能量守恒定律**







## □ 热力学过程：

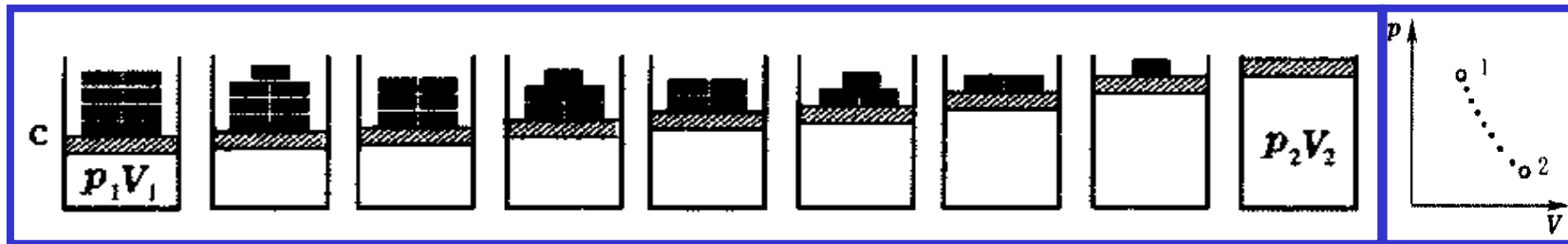
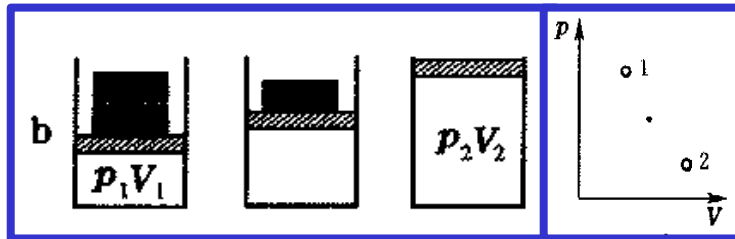
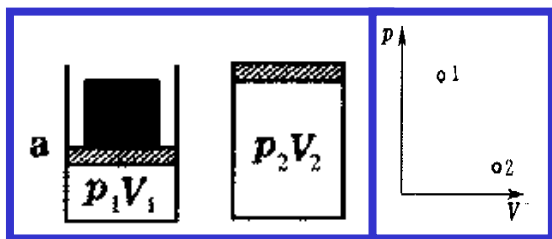
- **定义：**热力学**系统状态变化**的过程称为热力学过程
- **驱动因素：**外界作用、内部不均匀
- **系统状态：**非平衡态、没有统一的状态参量

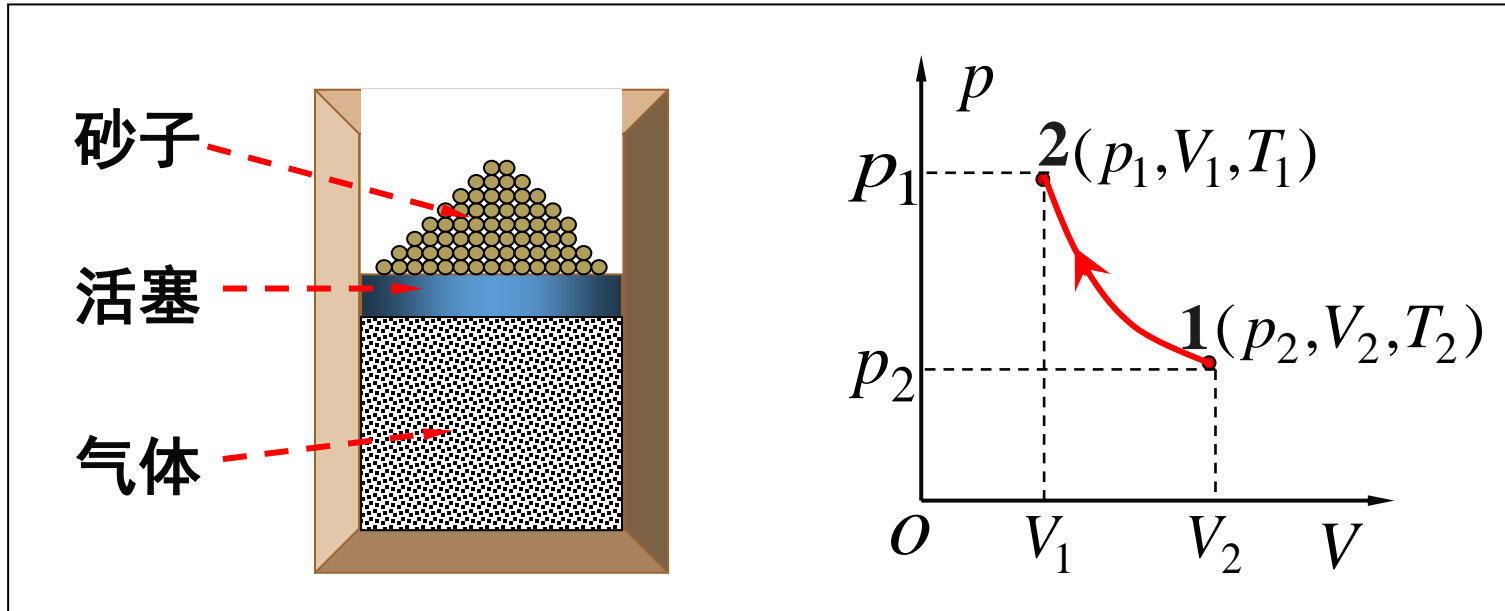
## □ **弛豫时间：**当维持系统平衡态的条件发生变化后，系统经历一个热力学过程，达到新平衡态所经历的时间。

- 弛豫时间内，系统处于**非平衡态**
- 弛豫时间和**参量变化的幅度**有关
- 弛豫时间和**变化参量的性质**有关，通常压强变化后的弛豫时间小于化学组分变化、温度变化后的弛豫时间
- 弛豫时间和**系统的线度**有关

□ **准静态过程**：由一系列视为**平衡态**组成的热力学过程

- 准静态过程是一个**理想过程**，当热力学过程进行得**无限缓慢**时可以看作准静态过程
- 对于实际的过程，如果经历的时间**远大于弛豫时间**，该过程就可以看作准静态过程
- 准静态过程有重要的理论意义。状态图（热力学坐标图）上的一段曲线代表一个准静态过程，**只有准静态过程才能在状态图上表示出来**





在准静态过程中，系统任一时刻的状态都可以用一组确定的状态参数来描述。

### 一、内能 $U$ (状态量)

□ 热力学系统总能量 = 内能 + 宏观动能 + 宏观位能

□ 内能定义：物体内分子做无规运动的能量（动能和势能的总和）叫做物体的内能。

□ 内能是态函数  $U = U(V, T)$

■ 分子的无规则运动动能之和是温度的函数，分子间的势能和体积相关，系统内能  $U$  由状态参量  $V$  和  $T$  决定

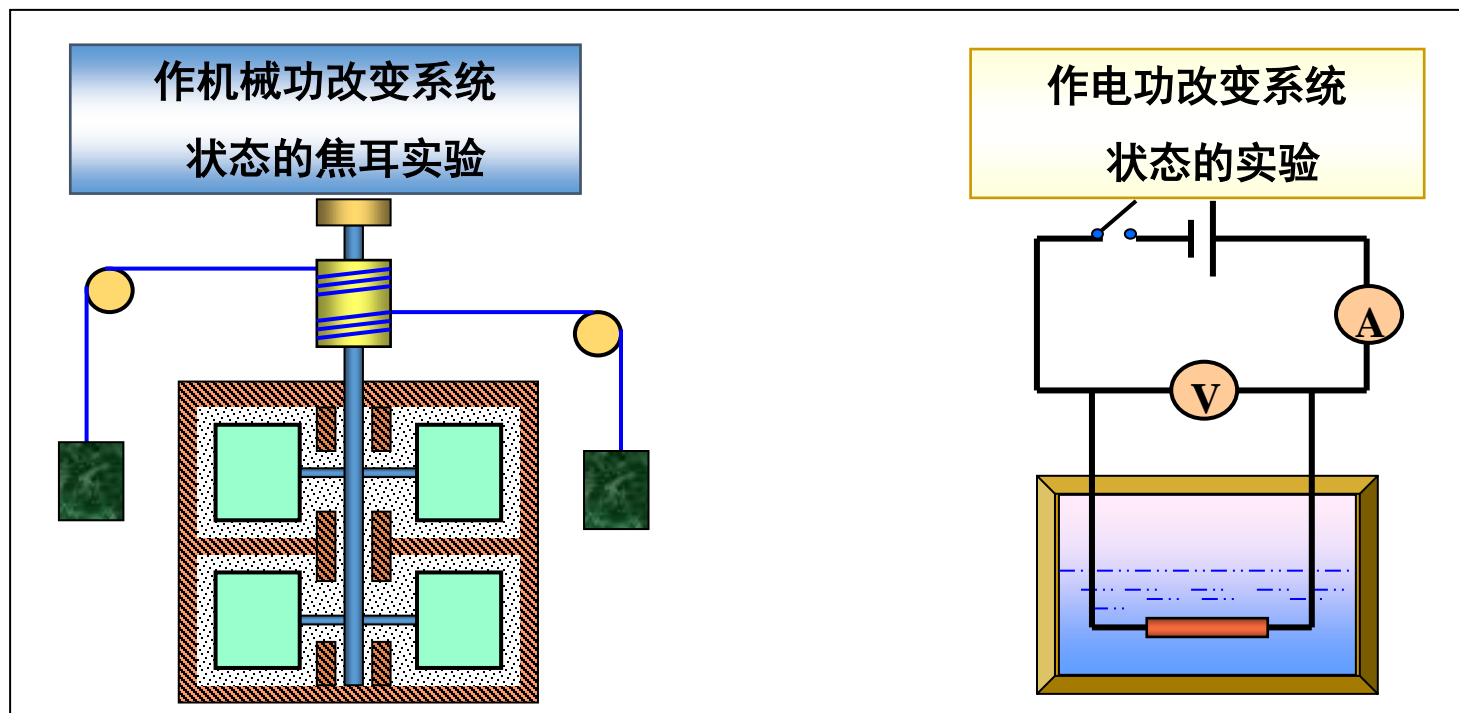
■ 内能的改变量只由初末状态决定，和具体过程无关



## ■ 内能是态函数的实验证明

无论什么方式做功（摩擦、通电等），**绝热系统**（即量热器里面的水）从同一初态( $p, T_1$ )达到同一末态( $p, T_2$ )，做功的数量是一样的。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = A_{\text{绝热}}$$





□ 对于理想气体分子间的相互作用忽略不计，不存在分子间的相互作用势能，理想气体的内能只是分子各种运动形式能量的和，只是温度的函数

■ 每个分子的平均能量（不计振动）  $\bar{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2}kT$

■ 1mol理想气体的内能：  $U = N_0 \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}(N_0k)T = \frac{i}{2}RT$

■  $\nu$  mol理想气体的内能：  $U = \frac{i}{2}\nu RT$   $U$ 是广延量

理想气体满足：  $PV = \nu RT$

所以内能  $U = \frac{i}{2}\nu RT = \frac{i}{2}PV$

后续都依照理想气体系统来讨论

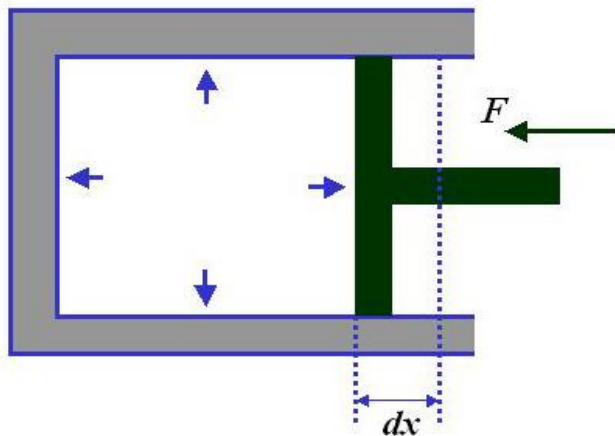
## 二、功 $W$ （过程量）

### □ 热力学功的表述

#### ■ 准静态过程外力对系统做功

$$dW = Fdx = -pdV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

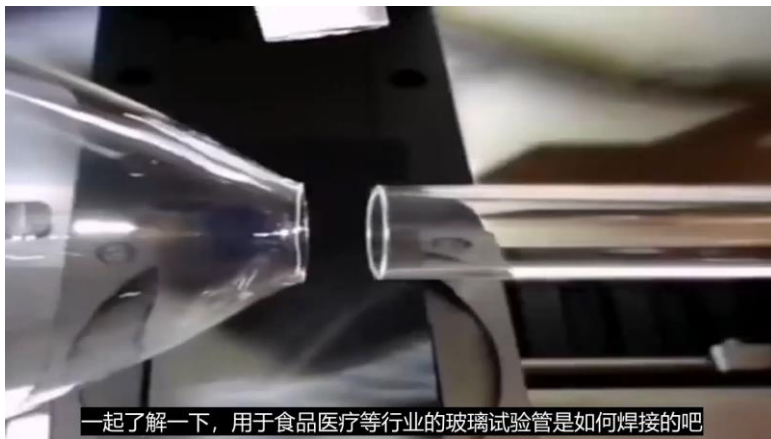


#### ■ 准静态过程中外界对热力学系统所作功可以用其状态参量来描述。

#### ■ 压缩气体， $V$ 减小，外界对系统做功；气体膨胀， $V$ 增大，外界对系统做负功，即系统对外界做功



□ **做功**可以改变系统的内能，其实质是**宏观的整体运动的能量转化**为**分子无规则的热运动能量**



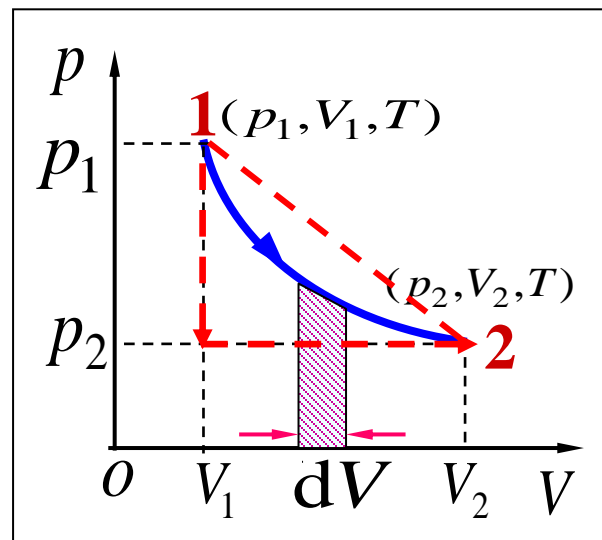
## □ 功是过程量

- 外界对系统做功的大小等于  $p-V$  曲线与  $V$  轴包围的面积
- 功的大小与经历的过程有关

- 等温过程  $dT=0$

$$W_T = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

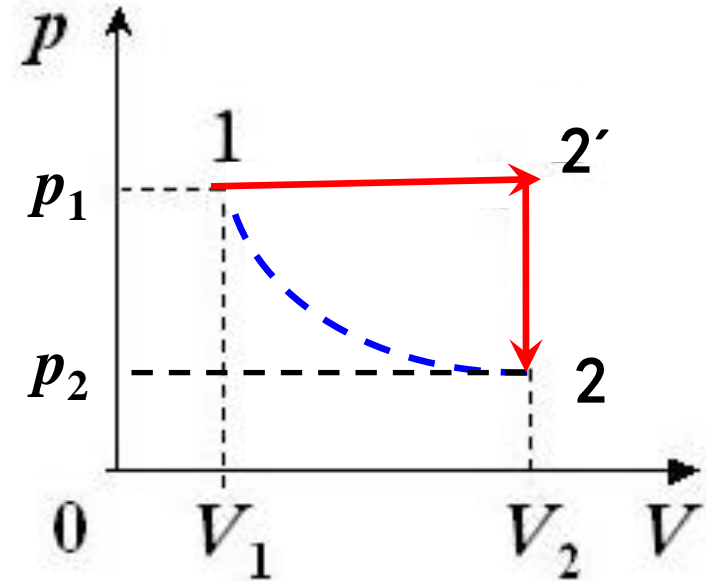
$$= -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



功是  $P-V$  图上过程  
曲线下的面积

- 等压过程

$$\begin{aligned}W_p &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV \\&= P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)\end{aligned}$$



- 等容过程

$$W_v = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

功是过程量，与所经历的路径有关。



### 三、热量 $Q$ （过程量）

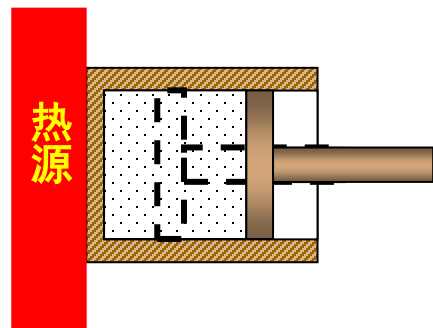
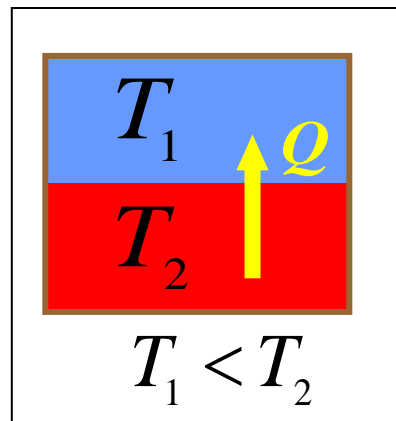
□ 热量：指在热力系统与外界之间依靠温差传递的能量。

□ 热量是过程量

物体系统从温度  $T_1$  升高到温度  $T_2$   
从外界吸收的热量 $\Delta Q$ 与所经历的热力学过程有关

■ 热量的微小变化不能写成全微分形式

■ 热量只能说“吸收”、“放出”等过程量词汇，不可说“含有”、“具有”等状态量词汇。



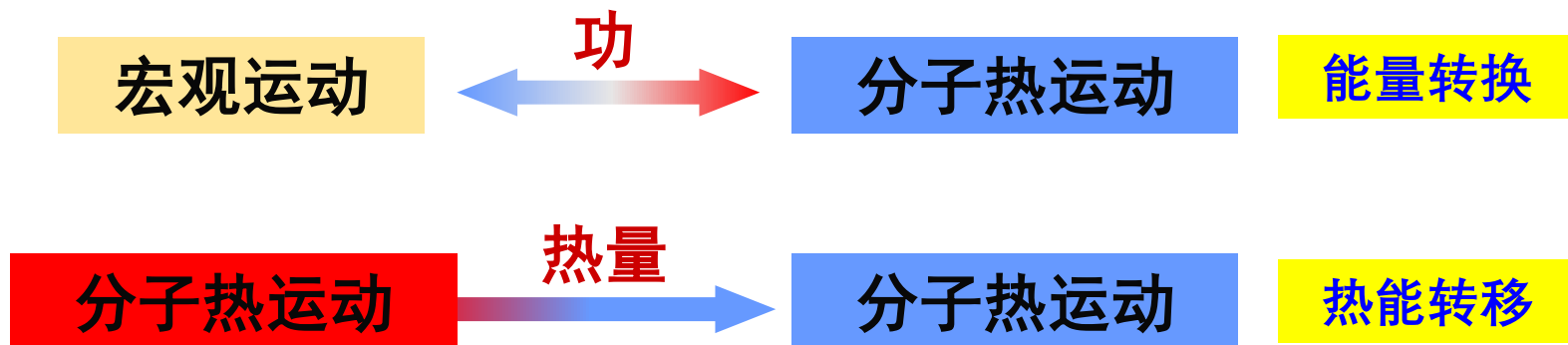


## □ 功与热量的比较

- 过程量：与过程有关；
- 等效性：改变系统热运动状态作用相同；

$$1 \text{ 卡} = 4.18 \text{ J} , \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ 卡}$$

- 功与热量的物理本质不同





## 四、热力学第一定律

### □ 热力学第一定律

系统内能的增量等于外界对系统做功与外界对系统传热之和

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \quad \text{系统（内能）视角}$$

### □ 第一定律公式的符号规定

	$\Delta U = U_2 - U_1$	$W$	$Q$
+	内能增加	外界对系统做功	系统吸热
—	内能减少	系统对外界做功	系统放热



## □ 常用的另一种形式

$$Q = U_2 - U_1 + W = \Delta U + W$$

热机视角

系统从外界吸收的热量,一部分**增加系统的内能**,另一部分用来**对外界做功**。

	$\Delta U = U_2 - U_1$	$W$	$Q$
+	内能增加	系统对外界做功	系统吸热
—	内能减少	外界对系统做功	系统放热



□ 适用于一切过程，一切系统

□ 推广：能量守恒定律

能量既不会凭空产生，也不会凭空消灭，它只能从一种形式转化为其他形式，或者从一个物体转移到另一个物体，在转化或转移的过程中，能量的总量不变。

## § 9-2 常见的热力学准静态过程



□ 准静态过程：等体过程、等压过程、等温过程、绝热过程

□ 计算各准静态过程的热量、功和内能的理论基础

$$(1) \begin{cases} dQ = dU + pdV \\ Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} pdV \end{cases}$$

解决过程中能  
量转换的问题

(2)  $pV = \nu RT$  (理想气体的状态方程，准静态过程适用)

(3)  $U = U(T) = \frac{i}{2} \nu RT$  (理想气体的内能)

(4) 根据过程的特点，结合状态方程，得到过程方程  
(常常利用过程特点、过程方程计算热力学过程的功)



## 一、等体过程

□ 过程特点：  $V = \text{常量}$

□ 过程方程：  $p / T = \text{常量}$

□ 能量特性：

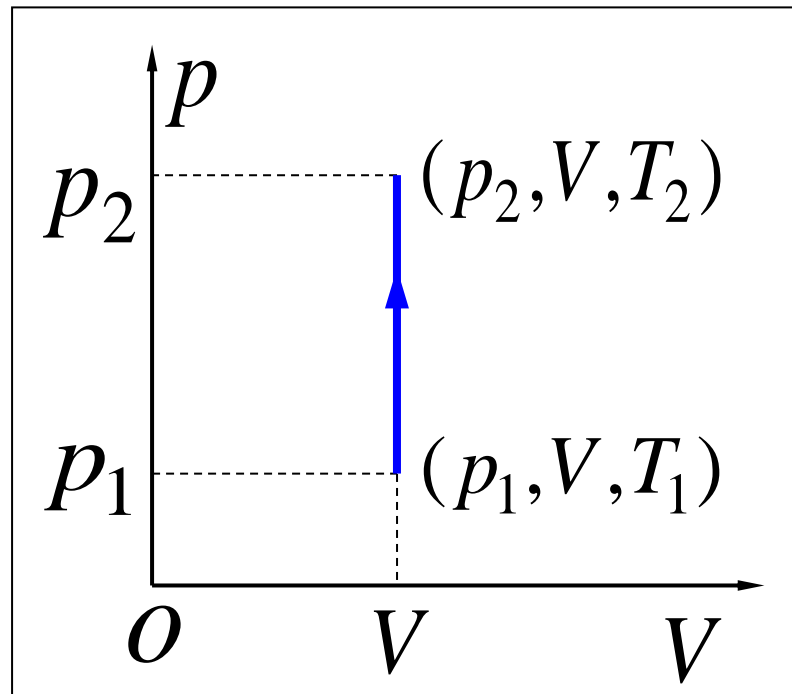
$$dV = 0, \quad dW = 0$$

不对外做功

由热力学第一定律

$$dQ_V = dU$$

吸收的热量等于内能的增量



## 二、等压过程

□ 过程特点：  $p = \text{常量}$

□ 过程方程：  $VT^{-1} = \text{常量}$

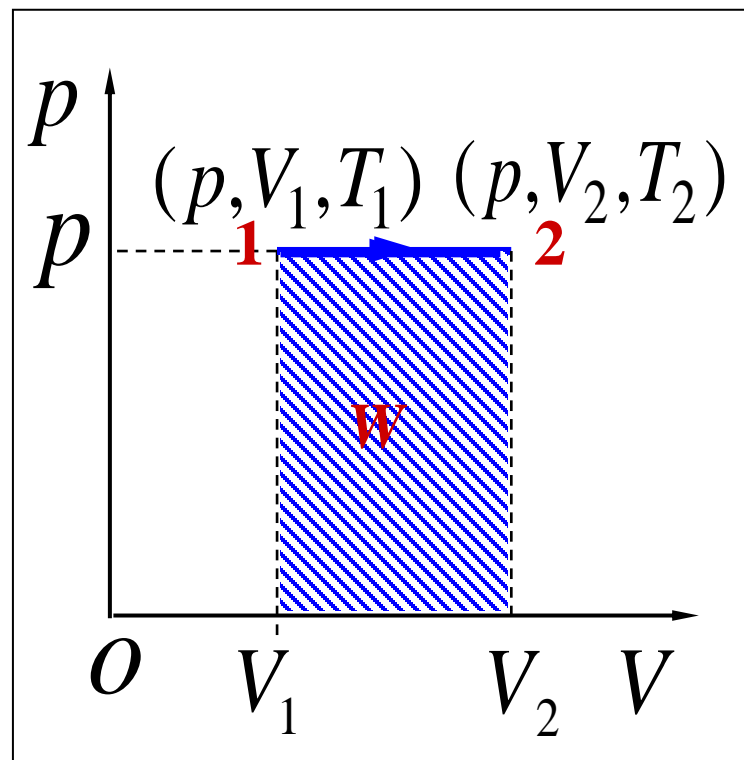
□ 能量特性：

做功  $W = p(V_2 - V_1)$

由热力学第一定律

$$\mathrm{d}Q_p = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W$$

吸收的热量等于内能的增量与对外做功之和





□ 态函数焓： $H = U + pV$

$$(dQ)_p = (dU + pdV)_p = [d(U + pV)]_p$$

定义  $H = U + pV$  物理量 H 称为焓

$$\text{则 } (dQ)_{\textcolor{red}{p}} = (dH)_{\textcolor{red}{p}}$$

■ 由于  $U$ 、 $pV$  都是由系统状态所决定的量，所以它们的和构成的物理量也是态函数。

■ 定压条件下从外界吸收的热量为

$$Q_P = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p = H_{(T_f)p} - H_{(T_i)p} = (\Delta H)_p$$

■ 焓在热化学和热学工程中很广泛的应用

### 三、等温过程

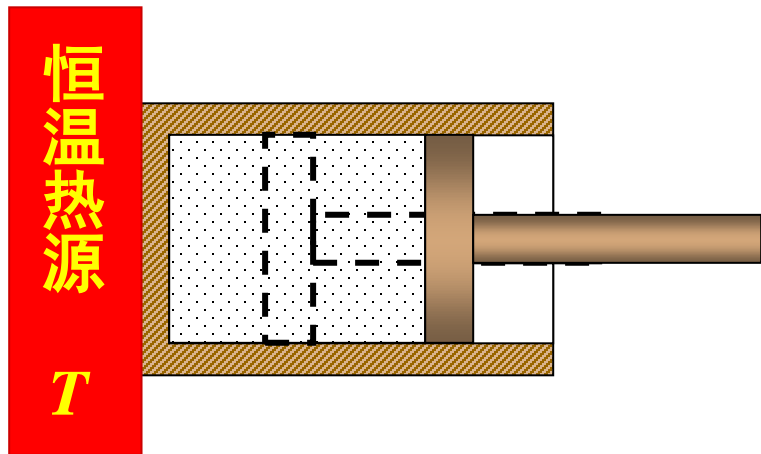
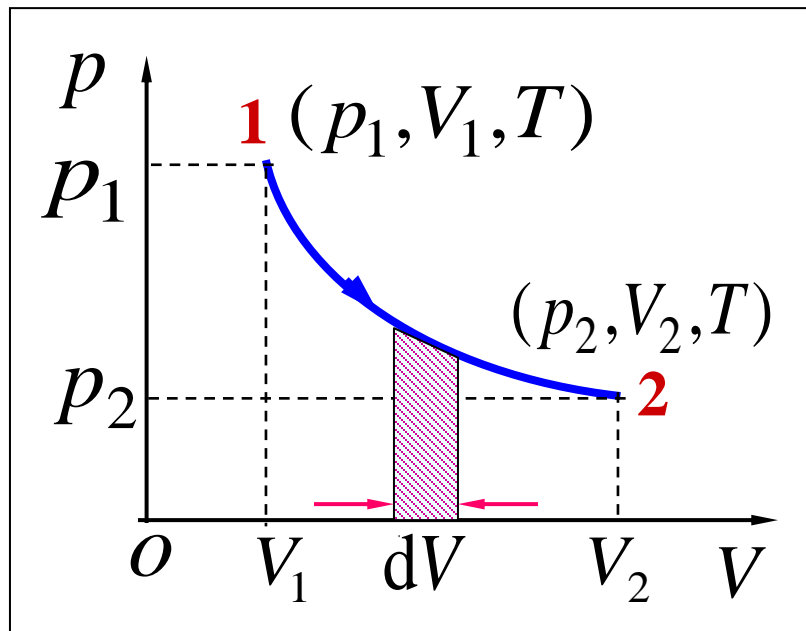
- 过程特点  $T = \text{常量}$
- 过程方程  $pV = \text{常量}$
- 能量特性：

$$dU = 0$$

由热力学第一定律

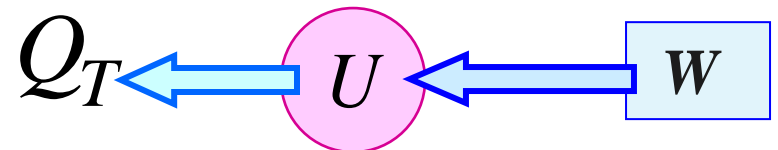
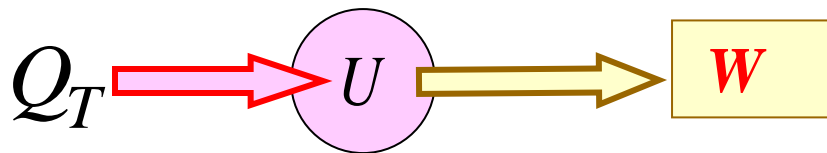
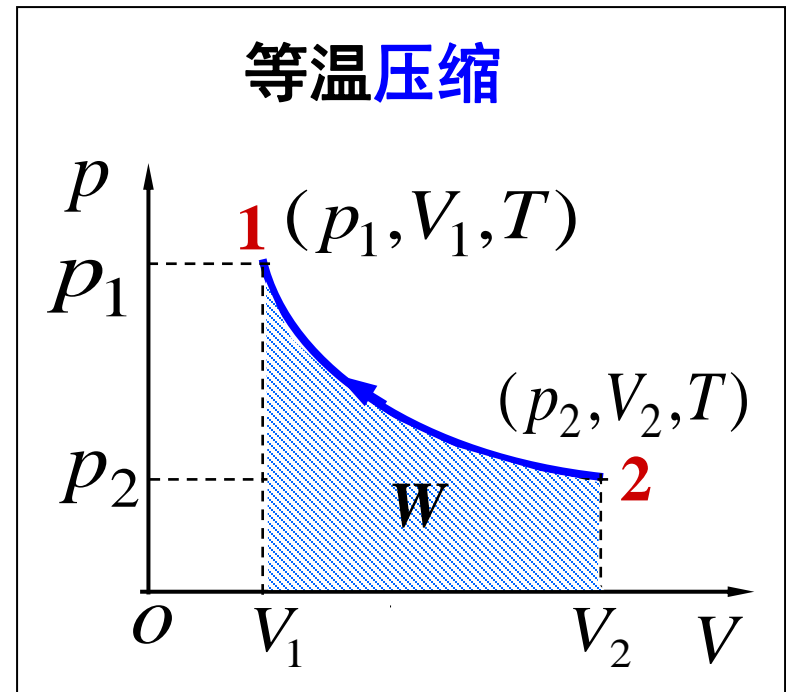
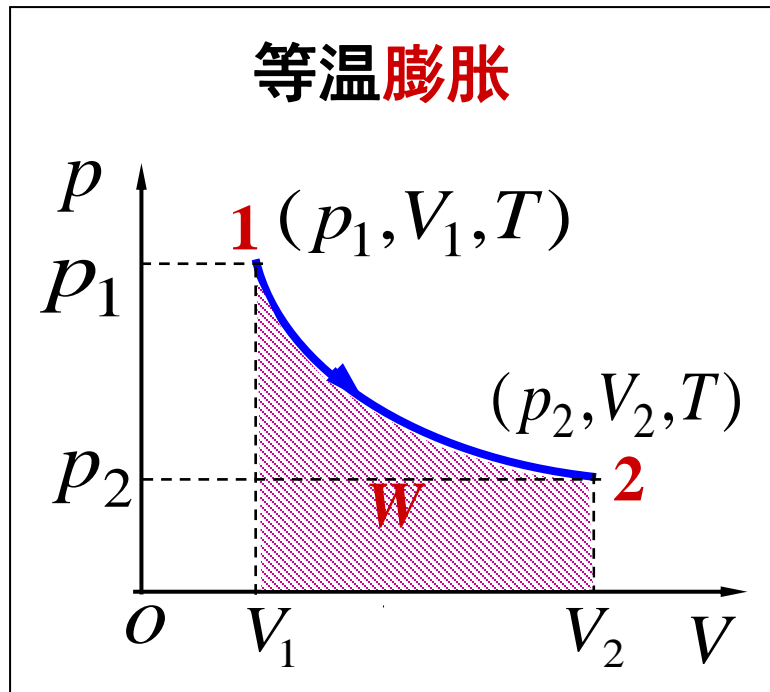
$$dQ_T = dW = p dV$$

吸收的热量全部用于对外做功





$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \boxed{\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}} = \boxed{\nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}}$$





例：气体等温过程  $\nu \text{ mol}$  的理想气体在保持温度不变的情况下，体积从  $V_1$  经过准静态过程变化到  $V_2$ 。求在这一等温过程中气体对外做功和它从外界吸收的热。

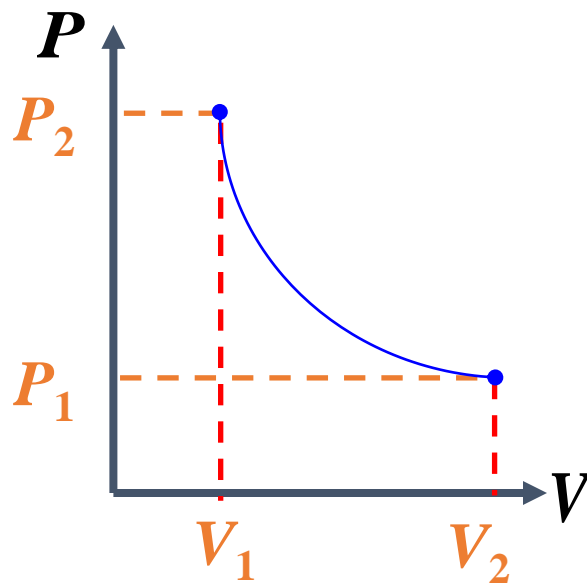
解： $\because pV = \nu RT$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV$$

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

$$\because U = \frac{i}{2} \nu RT \quad T \text{ 不变} \quad \Delta U = 0$$

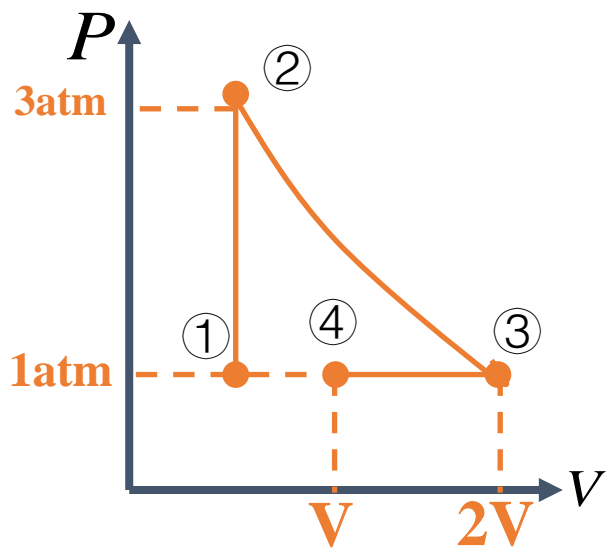
$$Q = \Delta U + W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$







**例：**质量为 $3.2 \times 10^{-3} \text{kg}$ ，温度为 $27^\circ\text{C}$ ，压强为 $1 \text{atm}$ 的氧气，先在**体积不变**的情况下，使其压强增至 $3 \text{atm}$ ，再经**等温膨胀**，使其压强降至 $1 \text{atm}$ ，然后在**等压**下使其体积减少一半。试求氧气在整个过程中内能的增量，吸收的热量和外界对氧气做功。并画出整个过程曲线。



- 关键是找出各**节点的状态参量**，有了状态量，就可以求各过程的内能增量，功和热量

- 已知条件：

$3.2 \times 10^{-3} \text{kg}$ 的氧气，即 $0.1 \text{mol}$

$T_1 = 300 \text{K}$ ,  $P_1 = 1 \text{atm}$ ,  $P_2 = 3 \text{atm}$

可以由状态方程求解状态1的体积 $V_1$ ，进而可以由过程特性求出其他节点状态参量

解：过程曲线如图。

$$\nu = \frac{3.2}{32} = 0.1 \text{ mol}, \quad P_1 = 1 \text{ atm}, \quad T_1 = 300 \text{ K}$$

$$V_1 = \nu R T_1 / P_1 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

● 1→2为等容升压过程

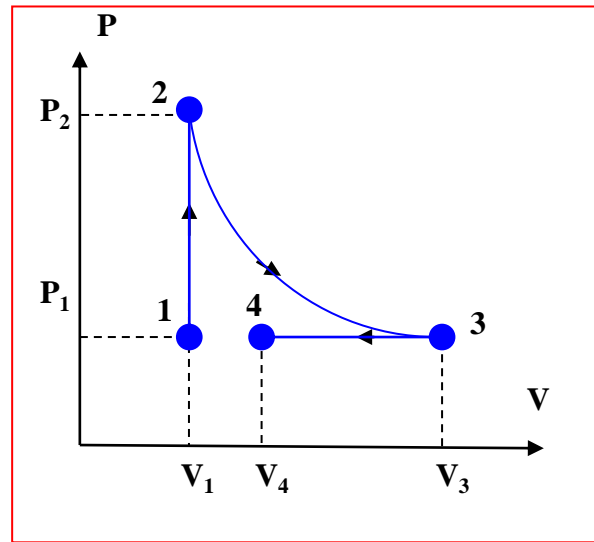
$$V_2 = V_1 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad T_2 = 3T_1 = 900 \text{ K}$$

$$W_{12} = 0, \quad Q_{12} = \Delta U_{12} = \nu \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = 1247 \text{ J}$$

● 2→3为等温膨胀过程

$$T_3 = T_2 = 900 \text{ K}, \quad P_3 = P_1 = 1 \text{ atm} \quad P_2 V_2 = P_3 V_3, \quad V_3 = P_2 V_2 / P_3 = 3V_2 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta U_{23} = 0 \quad Q_{23} = W_{23} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = \nu R T_2 \ln 3 = 822 \text{ J}$$

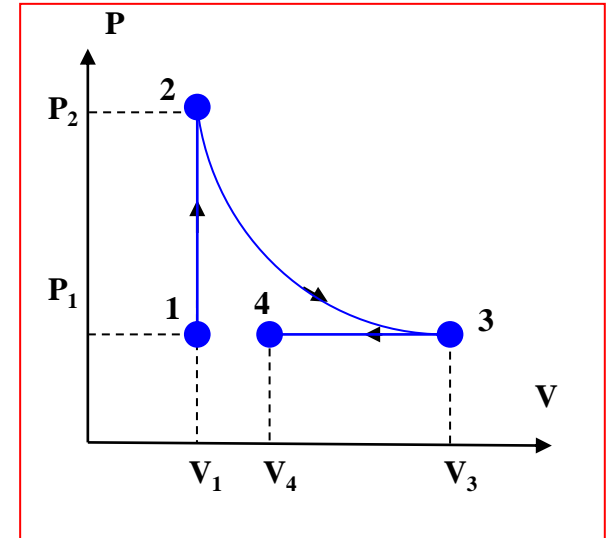


●  $3 \rightarrow 4$  为等压压缩过程

$$P_4 = P_3 = P_1 = 1 \text{ atm}, \quad V_4 = \frac{1}{2} V_3 = 3.75 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\frac{V_4}{T_4} = \frac{V_3}{T_3}, \quad T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = \frac{1}{2} T_3 = 450 \text{ K}$$

$$\Delta U_{34} = \nu \frac{5}{2} R (T_4 - T_3) = -935 \text{ J}$$



$$W_{34} = P_3 (V_4 - V_3) = -374 \text{ J} \quad Q_{34} = \Delta U + W = -1309 \text{ J}$$

● 整个过程的内能的增量、功、热量：

$$\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} = 312 \text{ J}, \quad \text{或} \quad \Delta U = U_4 - U_1 = \frac{5}{2} \nu R (T_4 - T_1)$$

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} = 448 \text{ J}$$

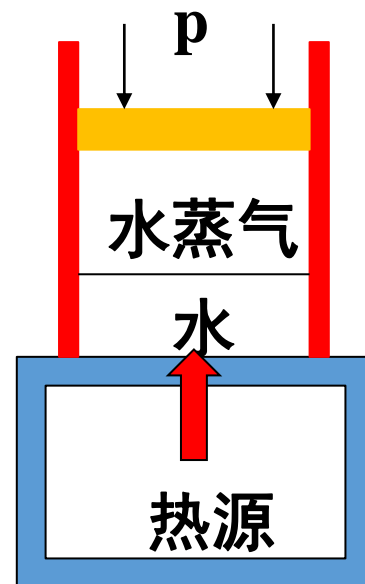
$$Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} = 760 \text{ J}$$

例：汽化过程。压强为  $1.01 \times 10^5 Pa$  时，1mol的水在  $100^\circ C$  变成水蒸气，它的内能增加多少？（已知在此压强下，水和水蒸气的摩尔体积分  $V_{l,m} = 18.8 cm^3 / mol$   $V_{g,m} = 3.01 \times 10^4 cm^3 / mol$ ，水的汽化热  $L = 4.06 \times 10^4 J / mol$ ）

解：水汽化吸热  $Q = \nu L = 4.06 \times 10^4 J$

对外做功：  $W = P(V_{g,m} - V_{l,m}) = 3.05 \times 10^3 J$

内能增加：  $\Delta U = Q - W = 3.75 \times 10^4 J$





## □ 绝热过程

柴油发动机的原理，神奇的绝热压缩，按压活塞棉花就会起火





- **绝热过程**：系统不与外界交换热量条件下的状态变化过程
- 绝对的绝热过程不存在，如下几类过程可近似视为绝热过程：
  - 被良好的**隔热材料包围的系统**中进行的过程
  - 进行得**很快的过程**，系统来不及和外界发生明显的热量交换，例如自由膨胀过程，汽车发动机中对气体的压缩过程（只需要0.02s）
  - 虽然进行的很慢，但是**交换的热量与其自身的总内能相比可以忽略的过程**，例如，深海洋流，循环一次需要几十年，但是海水总量大，水的热容又大，这样的过程也可以近似看成绝热过程
- **准静态绝热过程**指的是第一种情况下发生的准静态过程，或者第三种情形。



- 过程特征：与外界无热量交换的过程

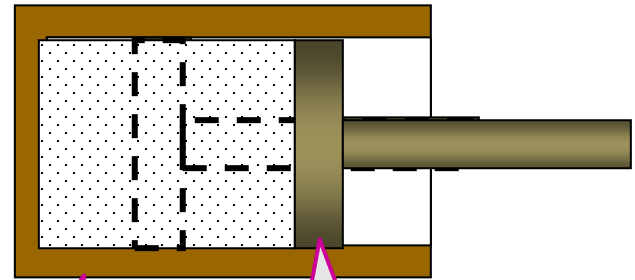
$$\delta Q = 0$$

- 能量特征

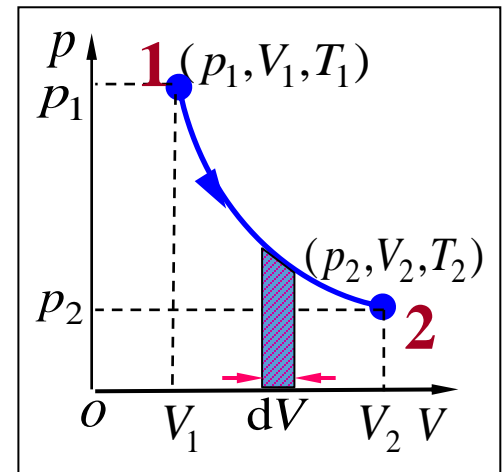
$$\delta W + dU = 0$$

$$\delta W = -dU$$

- 系统对外做功等于内能的减少，  
该功称为绝热功



绝热的汽缸壁和活塞



- 系统和外界间的热量传递会引起系统温度的变化，温度变化的大小和系统的性质有关、和升温的具体过程有关
- 热容C：系统升高单位温度所需要吸收的热量
  - 升温过程不同，需要吸收的热量不同，有不同的热容

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}, \quad c_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P, \quad c_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V$$

- 热容是广延量，在没有化学反应和相变的条件下，1mol物质温度升高1K所需要的热量称为**摩尔热容**

$$c_m = \frac{\Delta Q}{\nu \Delta T} = \frac{dQ}{\nu dT}, \quad c = \nu c_m$$

- 摩尔热容也和具体的热力学过程相关，最有实际应用意义的是**定容摩尔热容**和**定压摩尔热容**



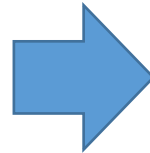
## 一、定容摩尔热容

□ 定义:  $C_{V,m} = \frac{dQ_V}{\nu dT}$       单位:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

□ 在等体过程中, 气体对外界不做功, 吸热只增加内能

$$Q_V = \Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} \Delta T$$

$$U = \frac{i}{2} \nu R T \Rightarrow \Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$



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

□ 定容过程系统吸热

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



## 二、定压摩尔热容

□ 定义:  $C_{p,m} = \frac{dQ_p}{\nu dT}$

□ 在等压过程中  $dQ_p = dU + p dV$

$$U = \frac{i}{2} \nu R T \Rightarrow dU = \frac{i}{2} \nu R dT, \quad pV = \nu R T \Rightarrow p dV = \nu R dT$$

$$dQ_p = dU + p dV = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT = \nu R \left( \frac{i}{2} + 1 \right) dT$$

$$C_{p,m} = \left( \frac{i}{2} + 1 \right) R$$

□ 定压过程系统吸热

$$dQ_p = \nu C_{p,m} dT$$



### 三、迈耶公式

□ 迈耶公式：定压摩尔热容和定体摩尔热容的关系

$$C_{v,m} = \frac{i}{2}R \quad C_{p,m} = \left(\frac{i}{2} + 1\right)R$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R = 8.31 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

□ 热容比（绝热指数）

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



**例：等体和等压过程** 20mol氧气由状态1变到状态2所经历的过程如图所示，试求这一过程的做功 $W$ 与吸热 $Q$ ，以及氧气内能的变化。

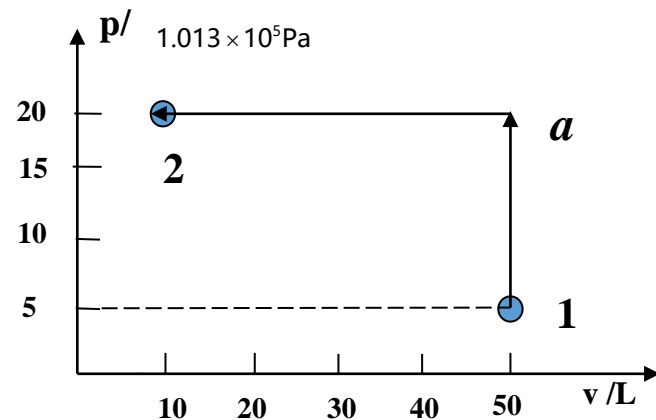
●  $1 \rightarrow a$  是定容过程  $W_{1 \rightarrow a} = 0$

$$\begin{aligned} Q_{1 \rightarrow a} &= \nu C_{v,m} (T_a - T_1) = \nu \frac{i}{2} R (T_a - T_1) \\ &= \frac{i}{2} (p_2 v_1 - p_1 v_1) = 1.90 \times 10^5 J \quad \text{吸热} \end{aligned}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow a} = Q_{1 \rightarrow a} = 1.90 \times 10^5 J \quad \text{内能增加}$$

●  $a \rightarrow 2$  是等压过程，系统做功

$$W_{a \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_2 (V_2 - V_1) = -0.81 \times 10^5 J \quad \text{外界做功}$$



$$Q_{a \rightarrow 2} = \nu C_p (T_2 - T_a) = \nu \frac{i+2}{2} R (T_2 - T_a)$$

$$= \frac{i+2}{2} (P_2 V_2 - P_2 V_1) = -2.84 \times 10^5 J \quad \text{放热}$$

$$\Delta U_{a \rightarrow 2} = Q_{a \rightarrow 2} - W_{a \rightarrow 2} = -2.03 \times 10^5 J \quad \text{内能减少}$$

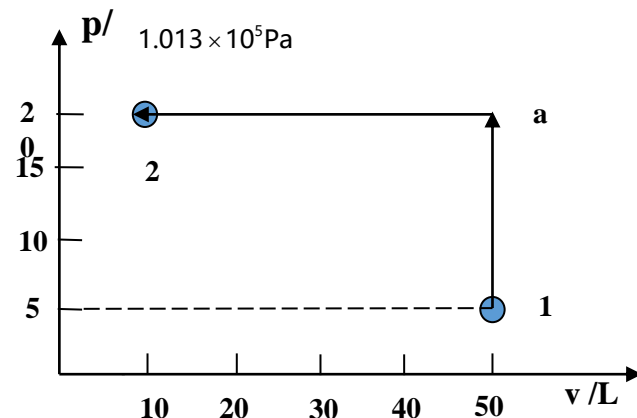
## ● 整个过程

做功  $W = W_{1 \rightarrow a} + W_{a \rightarrow 2} = -0.81 \times 10^5 J$

内能  $\Delta U = \Delta U_{1 \rightarrow a} + \Delta U_{a \rightarrow 2} = -0.13 \times 10^5 J$        $\Delta U = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_a)$

吸热  $Q = Q_{1 \rightarrow a} + Q_{a \rightarrow 2} = -0.94 \times 10^5 J$

外界对系统做功，系统内能减少，系统对外界放热

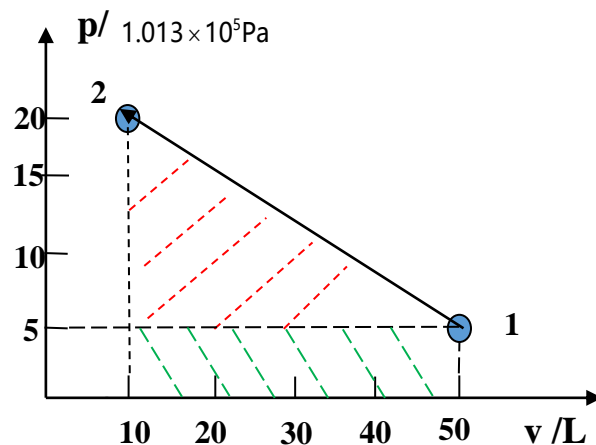




20mol氮气有状态1到状态2经历如下图所示过程，过程图线为一斜线。求这一过程的做功 $W$ 、吸热 $Q$ 、及内能 $U$ 变化。氮气当作刚性分子理想气体看待。

解：系统做功直接按面积方式计算，  
体积减小，外界对气体做功

$$W = - \left[ \frac{p_2 - p_1}{2} (V_1 - V_2) + p_1 (V_1 - V_2) \right]$$
$$= - \frac{p_2 + p_1}{2} (V_1 - V_2) = -0.51 \times 10^5 (J)$$



内能按定义：  $\Delta U = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = -0.13 \times 10^5 (J)$

吸收热量  $Q = \Delta U + W = -0.64 \times 10^5 J$



### 一、概念回顾

□ 系统不与外界交换热量条件下的状态变化过程称为**绝热过程**

□ 过程特征：与外界无热量交换的过程，即  $\mathrm{d}Q = 0$

□ 能量特征

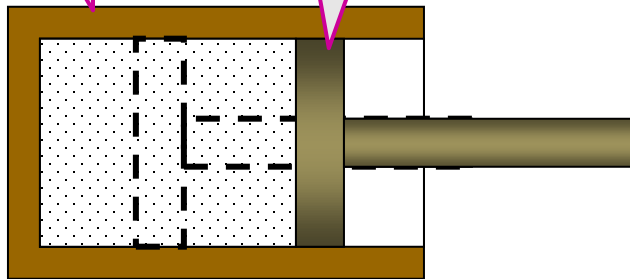
$$\mathrm{d}W + \mathrm{d}U = 0$$

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{d}U$$

系统对外做功等于内能的减少

□ 过程方程？

绝热的汽缸壁和活塞






## 二、准静态绝热过程

$$\cancel{dQ} = 0 \quad \Rightarrow \quad \cancel{dQ} = dU + \cancel{dW} = 0, \quad dU = -\cancel{dW}$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \nu C_{V,m} dT = -p dV \\ & PV = \nu RT \quad \Rightarrow \quad PdV + VdP = \nu R dT \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \nu C_{V,m} dT = -p dV \\ & PV = \nu RT \quad \Rightarrow \quad PdV + VdP = \nu R dT \end{aligned}} \right\}$$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \frac{(C_{V,m} + R)}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \\ & \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} & \Rightarrow \quad \frac{(C_{V,m} + R)}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \\ & \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma \end{aligned}} \right\} \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$



绝热(过程)方程:  $PV^\gamma = \text{const.}$



## □ 绝热（过程）方程

利用  $PV^\gamma = c$

以及理想气体状态方程  $pV = \nu RT$

绝  
热  
方  
程

$$pV^\gamma = \text{常量}$$

$$V^{\gamma-1}T = \text{常量}$$

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

## □ 绝热线和等温线

### ■ 交点处的斜率：绝热线大于等温线

#### ● 绝热过程曲线的斜率

$$PV^\gamma = \text{常量}$$

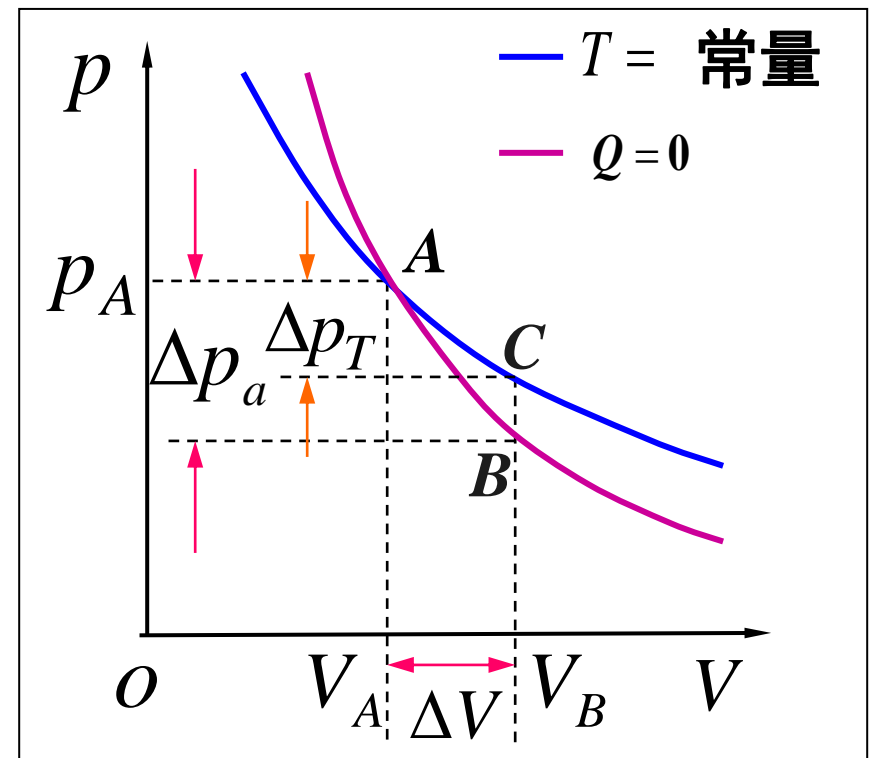
$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$

#### ● 等温过程曲线的斜率

$$PV = \text{常量} \quad PdV + VdP = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$



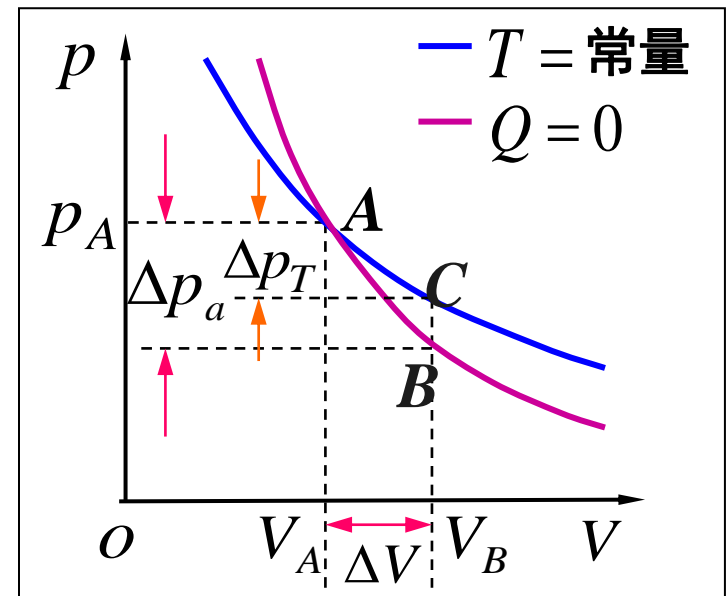
## ■ 绝热线更陡的物理解释

- 绝热线更陡可以理解为在交点附近，相同的 $\Delta V$ ，绝热线的 $\Delta P$ 更大

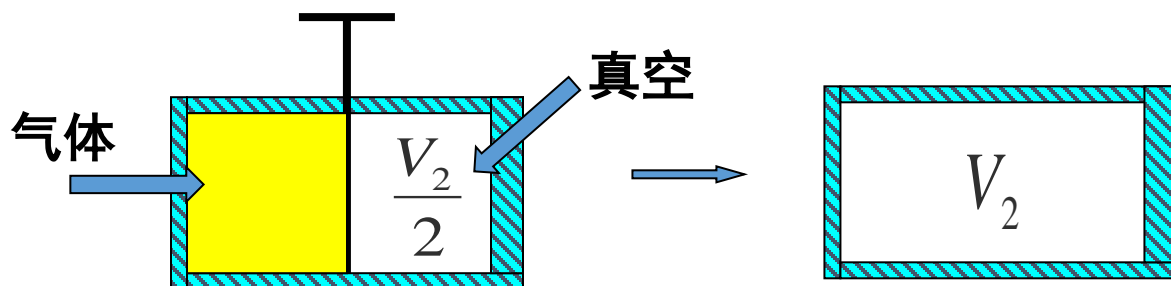
- 等温过程：设想系统有一个压缩，由于温度不变**内能不变**，压强的变化只是由于数密度引起的；

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

- 绝热过程：相同的压缩，由于没有热交换，**分子内能增加**，数密度相同，因而压强变化更大，因而在 $P$ - $V$ 图上绝热线的斜率更大。



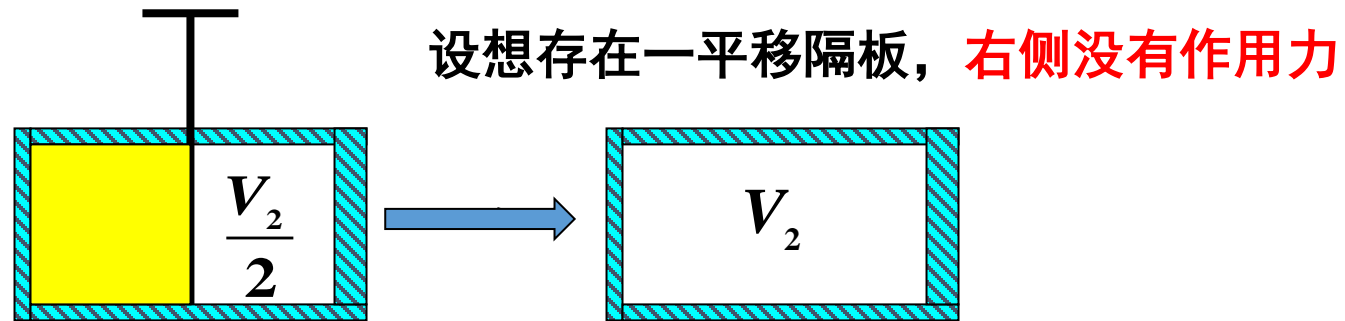
### 三、绝热自由膨胀过程



- **特点**：迅速以至于来不及与外界交换热量  $Q = 0$
- 绝热自由膨胀**不是**准静态绝热过程
- **过程方程**：**无**，因为是非准静态过程
- **处理办法**：只能靠普遍的定律（热力学第一定律）

第一定律  $W = -\Delta U$

## □ 理想气体绝热自由膨胀



- 因为自由膨胀 所以系统对外不作功
- 绝热自由膨胀前后的系统状态参量：

$$\begin{aligned} Q = 0 \Rightarrow W = -\Delta U \\ W = 0 \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \Delta U = 0 \\ U = N \bar{\varepsilon}_k = N \frac{i}{2} kT \end{aligned} \Rightarrow \Delta T = 0$$



$$\left. \begin{array}{l} V_2 = 2V_1 \\ PV = \nu RT \end{array} \right\} P_2 = \frac{1}{2} P_1$$

故，对于理想气体自由膨胀，有：

初态：  $P_1, V_1, T_1$     末态：  $\frac{1}{2} P_1, 2V_1, T_1$

■ 说明：

- 虽然  $T_1 = T_2$ ，但是不能说自由膨胀过程是等温过程（始末状态的温度相等，但不是准静态过程）。
- 上述始、末态关系只对理想气体成立。
- 对于实际气体，经过一自由膨胀过程，温度通常是要变化的。



例：一定量理想气体，从初态  $(p_1, V_1)$  开始经过准静态绝热过程，体积膨胀到  $V_2$ ，求这一过程中气体对外做功。设该气体比热比为  $\gamma$ 。

● 直接计算（泊松方程）

$$PV^\gamma = \text{常数} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV$$

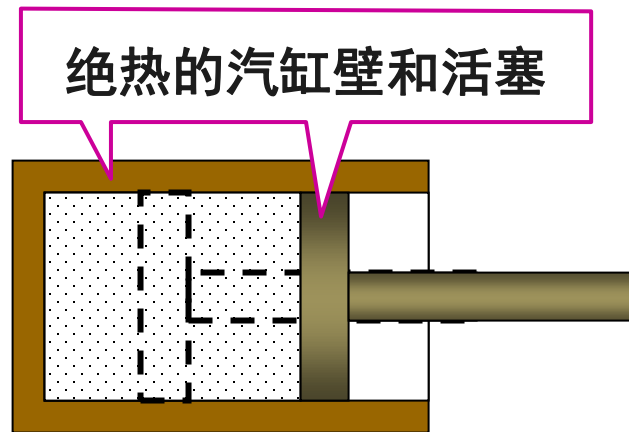
$$= P_1 V_1^\gamma \frac{1}{1-\gamma} (V^{1-\gamma}) \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$= P_1 V_1^\gamma \frac{1}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma})$$

$$\text{因为 } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

所以

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$





- 利用第一定律：

## 绝热过程

$$W = -\Delta U = -\nu \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{i}{2} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i} \quad \longrightarrow \quad \frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1}$$

$$\longrightarrow \quad W = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

### 一、循环过程

□ **循环过程**：系统经过一系列变化状态过程后，又回到原来的状态的过程

热力学第一定律  $Q = \Delta U + W$ ,  $dQ = dU + dW$

■ 内能：  $\Delta U = 0$        $Q = W$

$$W = Q_1 - Q_2 = Q$$

■ 吸放热

- 微过程中， $dQ > 0$  系统吸热、 $dQ < 0$  系统放热
- 循环过程中的总吸热  $Q_1$ 、总放热  $Q_2$ （取绝对值）

■ 功

- 微过程中，系统对外做功  $dW > 0$ ，外界对系统做功  $dW < 0$
- 循环过程的**净功**  $W = \oint dW$

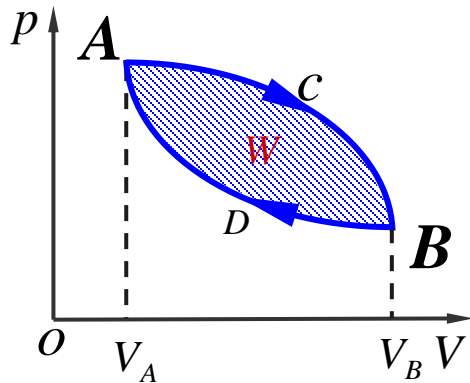


□ **准静态循环过程**：所经历的过程都是准静态过程的循环过程

■ 可用状态图(比如 $P$ - $V$ 图)上的一条**闭合曲线**表示

■  $\Delta U=0, Q=W$

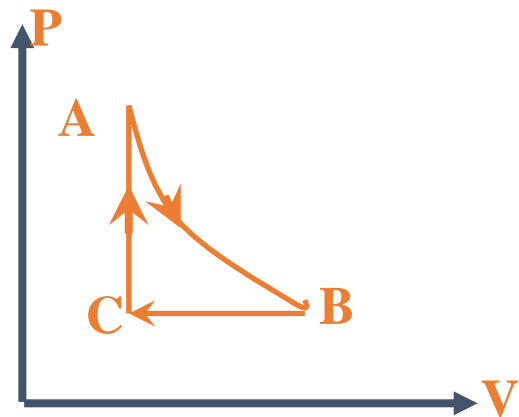
在一个循环中**系统对外界做正功**，**系统必然吸热**；反之，如**外界对系统做正功**，**系统必然放热**。



## □ 循环过程可分为正循环和逆循环

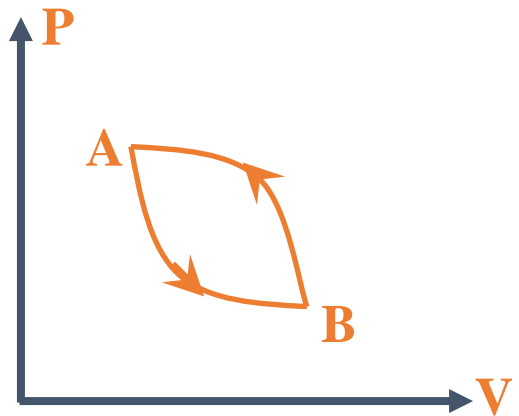
■ **正循环**：系统**顺时针方向**回到初始状态A的循环。

- 系统在这一循环中做**正功**
- 根据热力学第一定律系统**吸热**

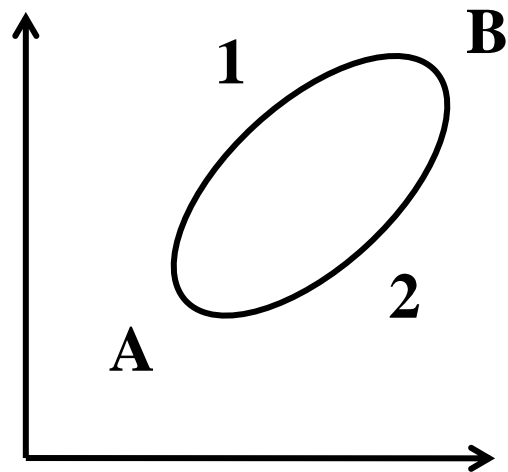


■ **逆循环**：系统**逆时针方向**回到初始状态A的循环。

- 系统在这一循环中做**负功**
- 根据热力学第一定律系统**放热**



**例** 某系统吸热800J，对外做功500J，由状态A沿路径1变到状态B，气体内能改变了多少？如果气体沿路径2由状态B回到状态A，外界对系统做功300J，气体放热多少？



$$Q = \Delta U + W$$

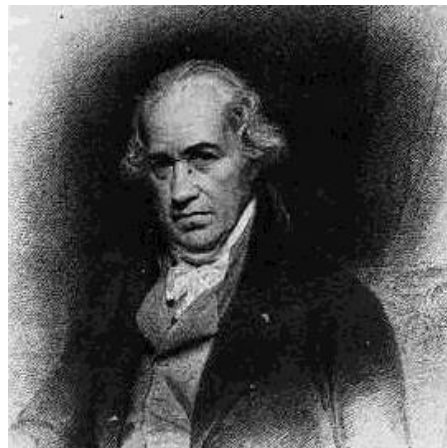
$$\Delta U = Q - W = 800 - 500 = 300 J$$

$$Q' = \Delta U' + W' = -300 - 300 = -600 J$$

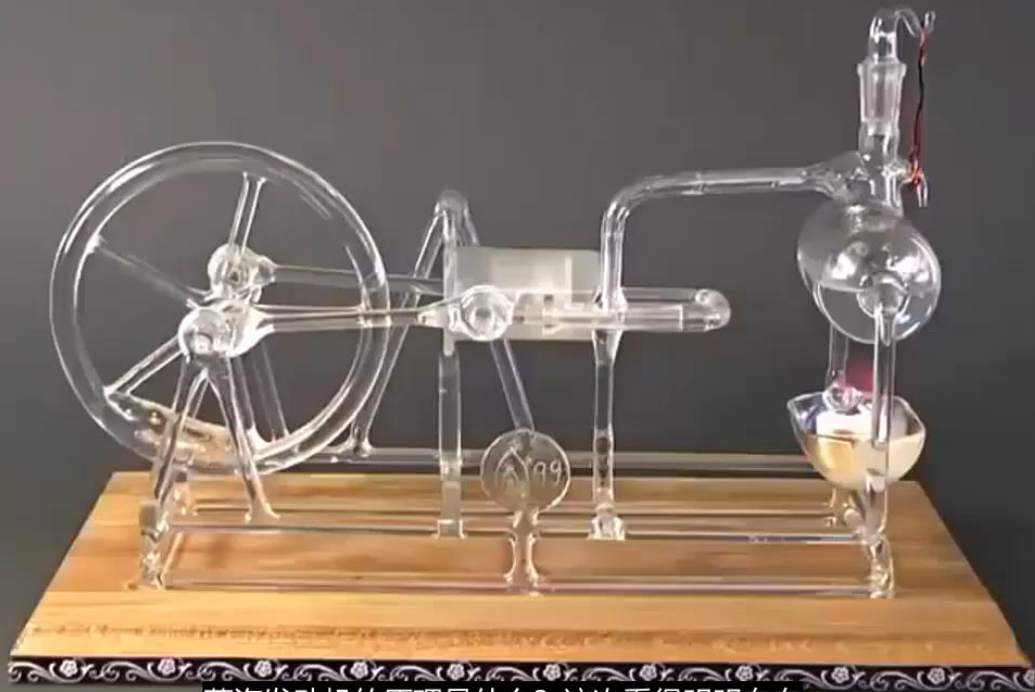
过程2中气体放热600J

## 二、热机循环

- 1698年萨维利、1705年纽可门先后发明了蒸汽机，但效率极低
- 1765年瓦特进行了重大改进，大大提高了效率，使得蒸汽机成为一种实用设备。



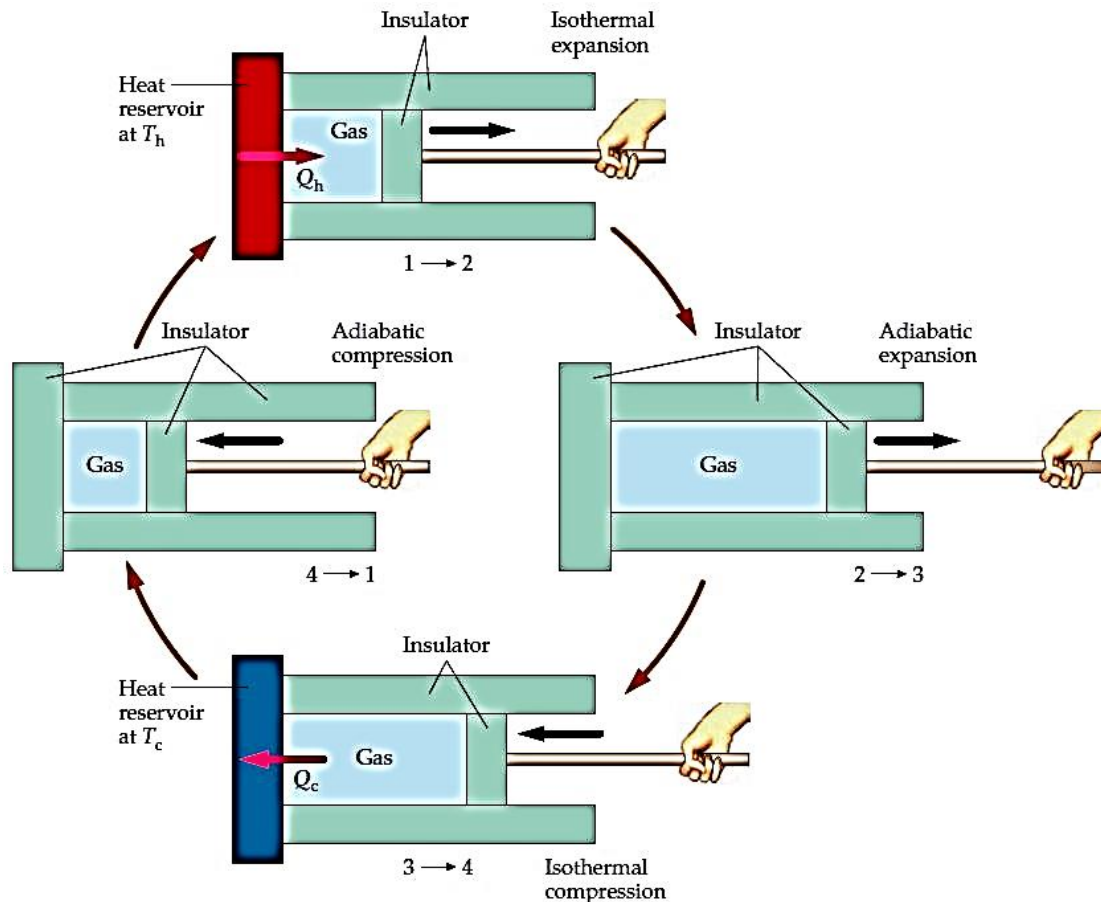
卡特 (1736-1819)



蒸汽发动机的原理是什么？这次看得明明白白



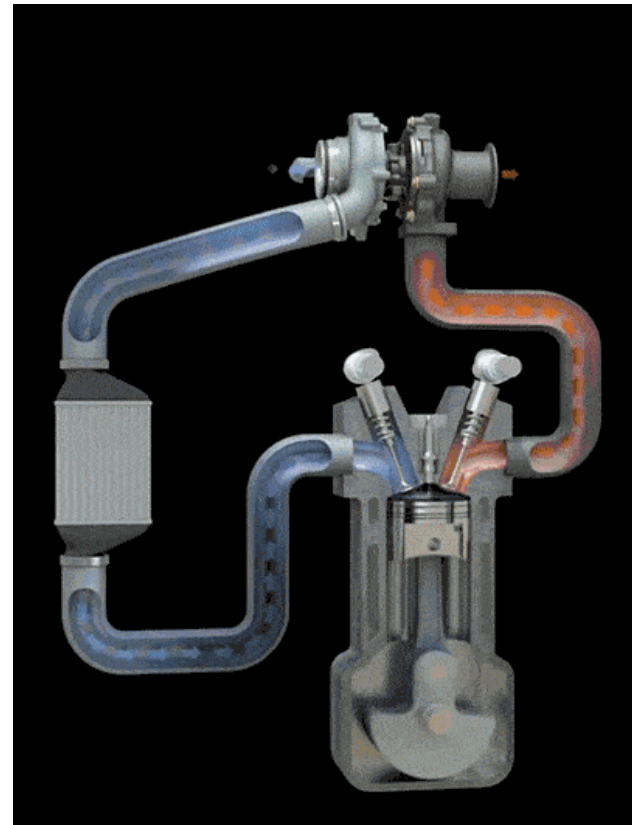
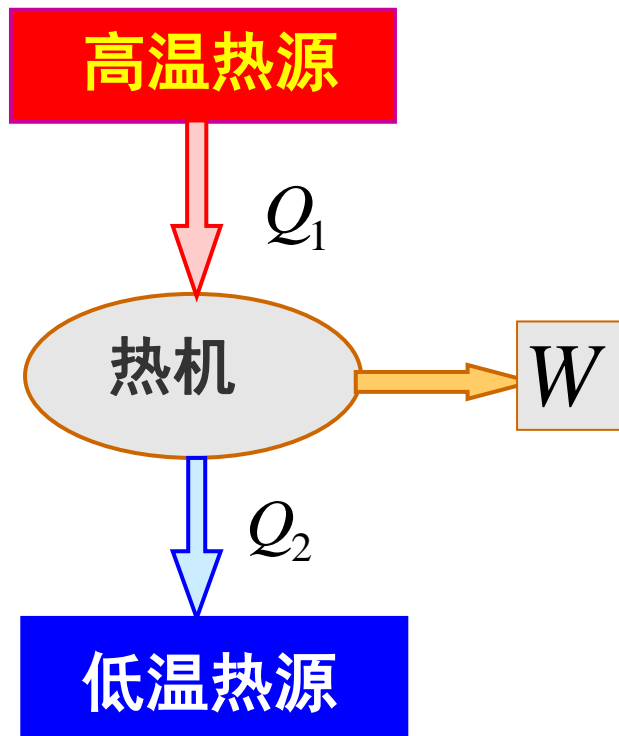
- 热机的发明导致了第一次工业革命的出现，同时促进了热力学理论研究
- 1824年卡诺发表了关于热机的著名论文，提出了著名的卡诺定理，给出了热机效率的理论极限值。



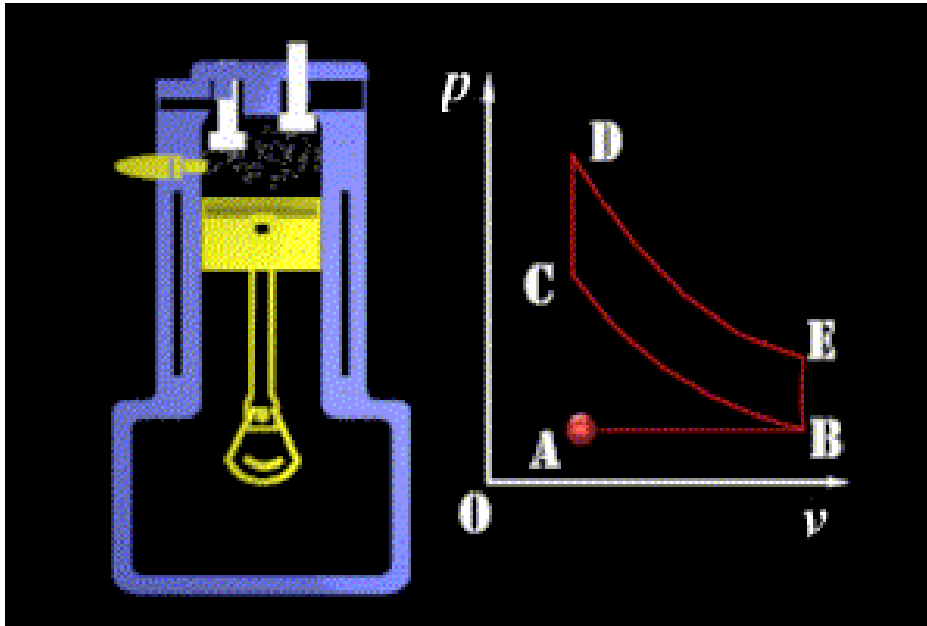
卡诺 (1796-1832)



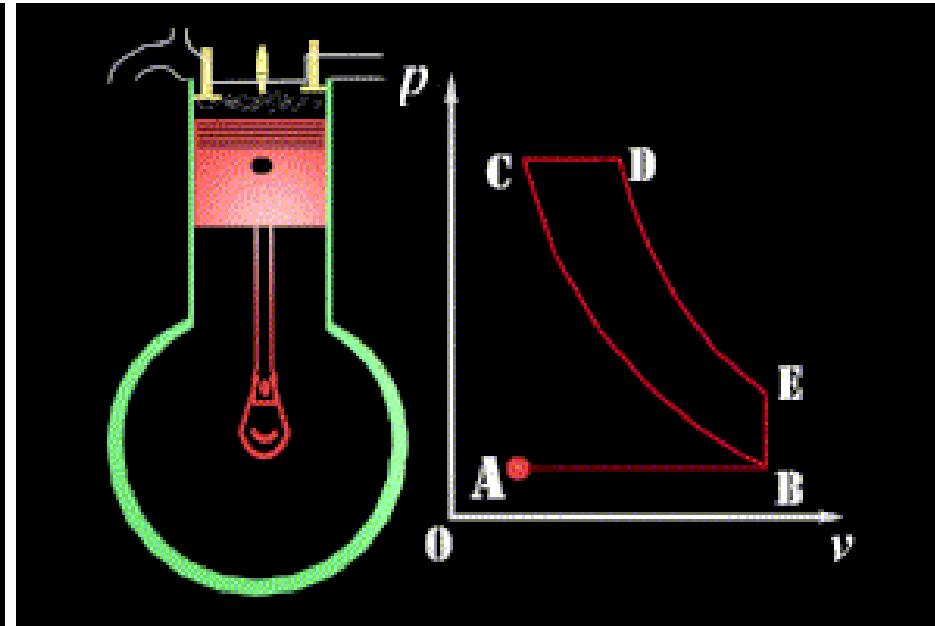
□ **热机**：持续地将热量转变为功的机器。



# □ 热机循环：正循环 $W > 0$



奥托循环  
(汽油机循环)



迪赛尔循环  
(柴油机循环)

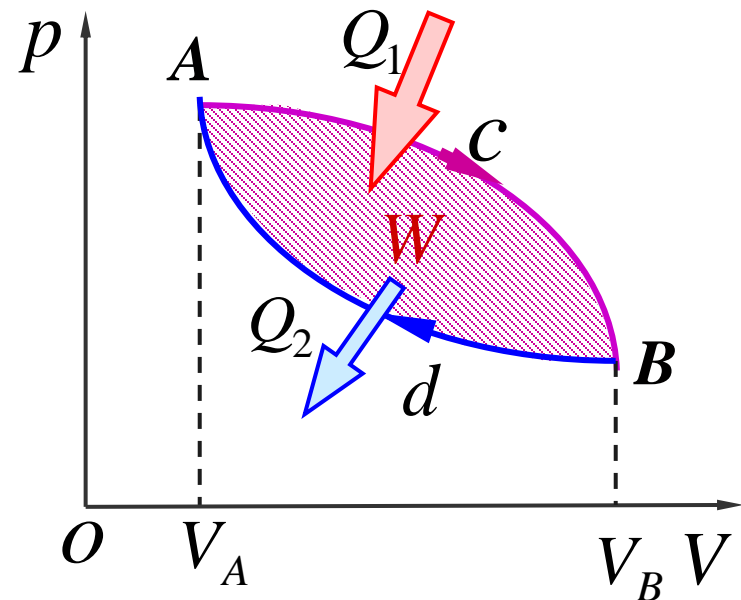


□ **热机效率**：一次循环过程中，热机的工作物质---**工质**对外做的净功占它从高温热源吸收热量的比率。

热机效率

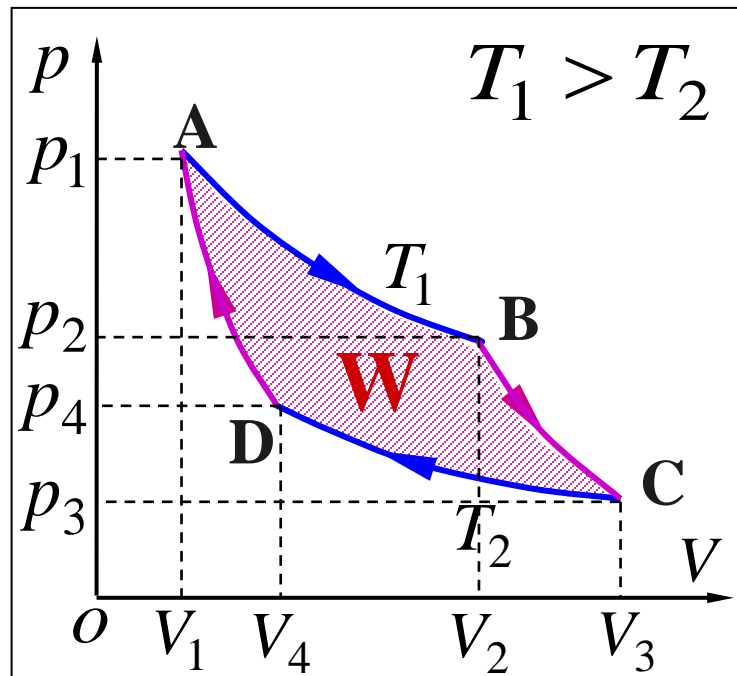
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

**注意：**这里的 $Q$ 都是**绝对值**！



## □ 卡诺循环

■ 组成：两个准静态**等温**过程和两个准静态**绝热**过程



### 卡诺循环

A — B 等温膨胀

B — C 绝热膨胀

C — D 等温压缩

D — A 绝热压缩

■ 工质：理想气体

## □ 卡诺热机的效率

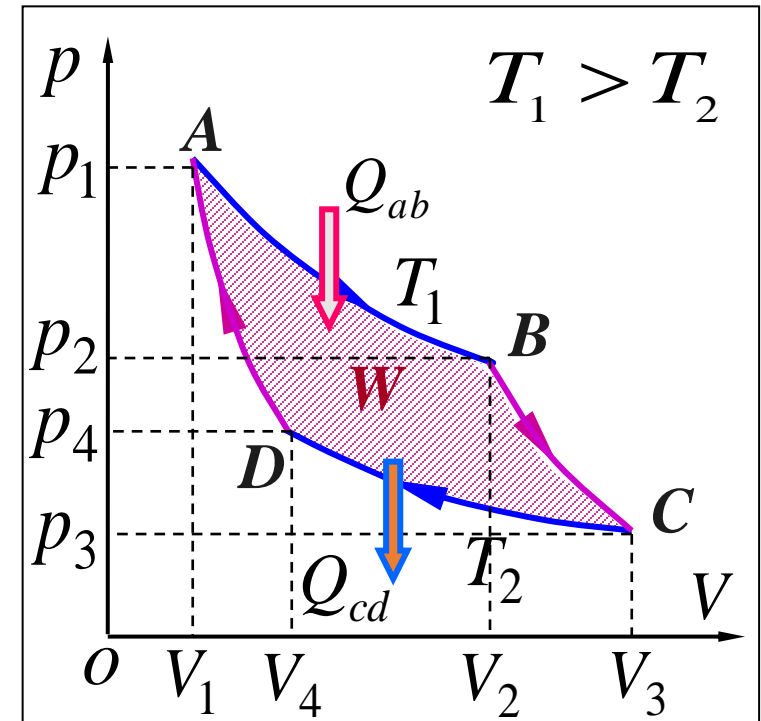
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

**A — B 等温膨胀吸热**

$$Q_1 = Q_{ab} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**C — D 等温压缩放热**

$$Q_2 = |Q_{cd}| = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)}$$

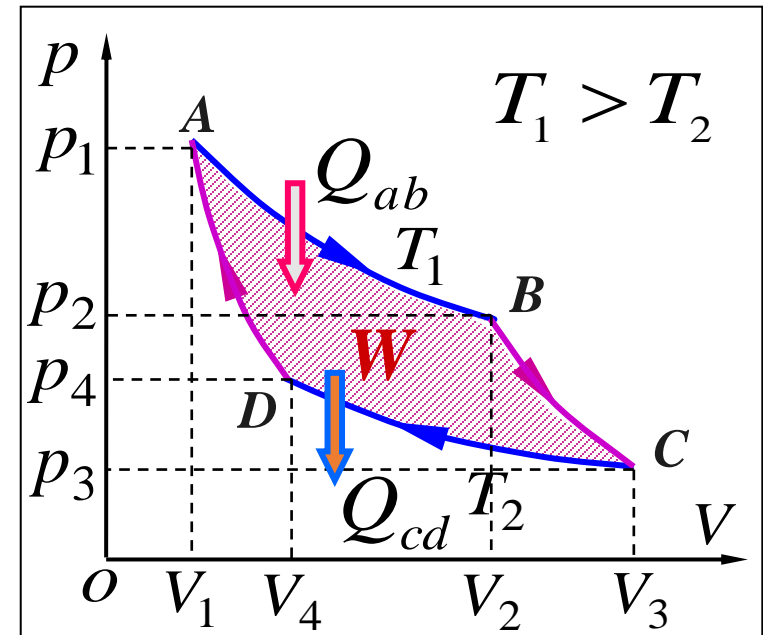
**$B \rightarrow C$  绝热过程**

$$V_2^{\gamma-1} T_1 = V_3^{\gamma-1} T_2$$

**$D \rightarrow A$  绝热过程**

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$



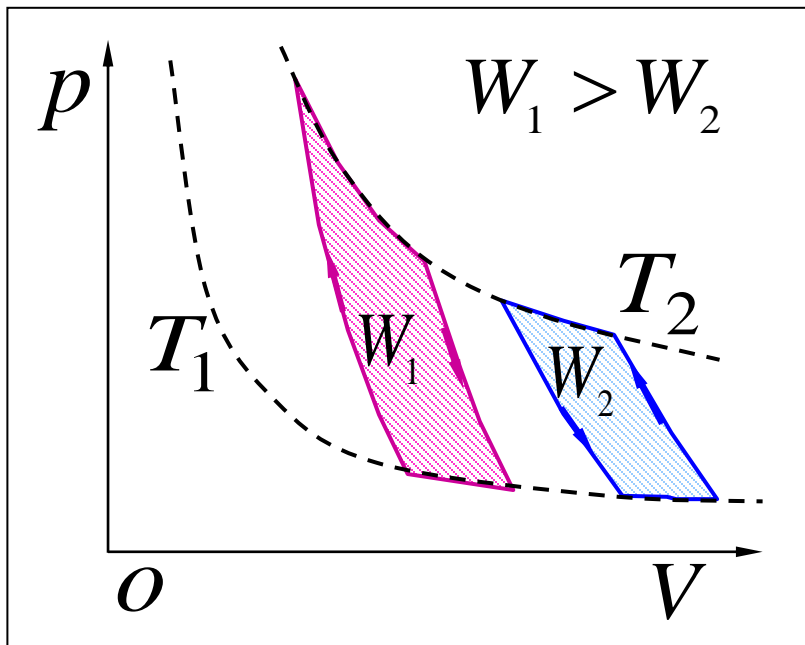
**卡诺热机效率**

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

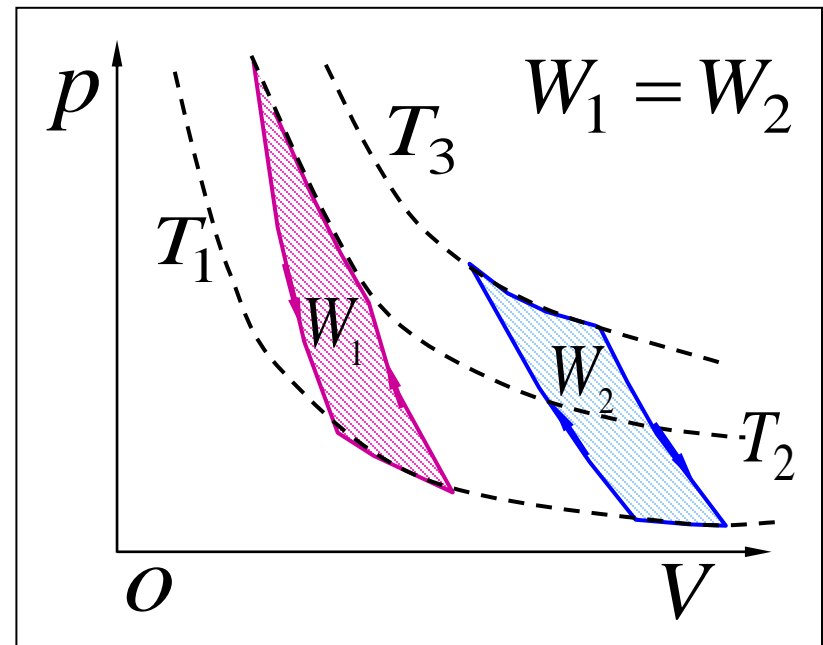


## ■ 讨论

- 卡诺热机效率  $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  , 只与 $T_1$ 和 $T_2$ 有关,  
与物质种类、膨胀的体积无关



$$\eta_1 = \eta_2$$



$$\eta_1 < \eta_2$$



- 热机效率的理论指导作用

提高  $\eta_c$   $\left\{ \begin{array}{l} T_1 \uparrow \\ T_2 \downarrow \end{array} \right.$  提高高温热源的温度现实些

- 低温热源温度  $T_2 \neq 0$  （热力学第三定律）

说明热机效率  $\eta_c \neq 1$  且只能  $\eta_c < 1$

进一步说明

- ✓ 热机循环不向低温热源放热是不可能的
- ✓ 热机循环至少需要两个热源





- 疑问：由热力学第一定律，循环过程中如果  $\eta = 1$

相当于把吸收的热量全作功，从能量转换看**不违反热力学第一定律**，但为什么实际做不到？

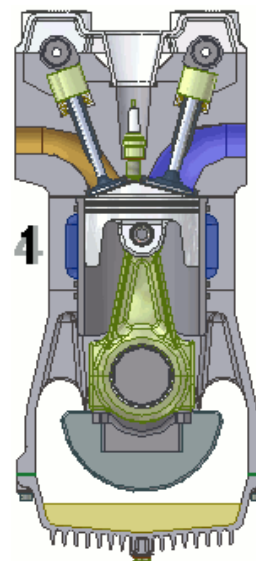
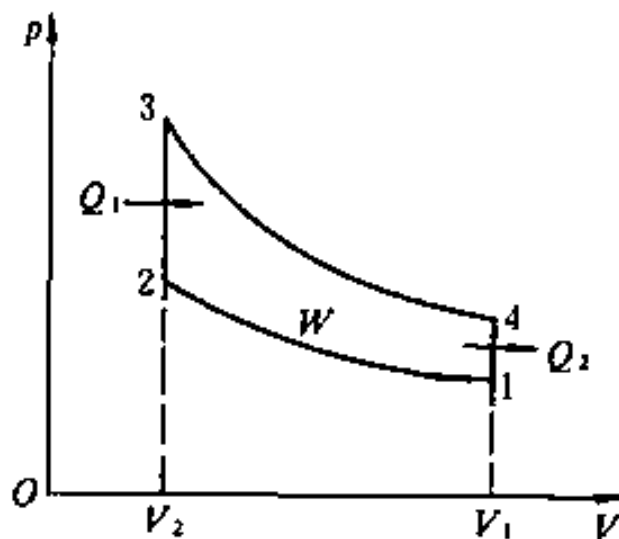
表明必然还有一个独立于热力学第一定律的定律存在，这就是**热力学第二定律**

- 卡诺循环的另一个重要的理论意义

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

即卡诺循环中工质从高温热源吸收的热量与低温热源放出的热量之比，等于两个热源的温度之比，因此通过测量热量可以知道两个热源的温度比。比如，定义水的三相点温度为273.16K，就可以给出一个温标。

**例** 四冲程**汽油机**的理想工作过程称为**奥托循环**。如下图，1-2和3-4为绝热过程，2-3和4-1为等体过程。定义压缩比  $r = V_1 / V_2$  。求：奥托循环的效率。



**汽油机工作过程：**在吸气冲程中空气和汽油的混合气体吸入气缸，由状态1绝热压缩至体积状态2(体积达到最小)时点火燃烧，压强迅速增大至状态3，绝热膨胀，对外做功，压强减小至状态4；由状态4降温降压后形成废气经排气冲程排出，然后下一轮吸气冲程吸入混合气体进行下新的循环。



由于气缸内不是同一种工质的循环，且经过燃烧和化学变化，定量分析比较困难。理论研究上用理想气体的准静态过程代替实际过程-----空气标准奥托循环（不考虑燃烧）。

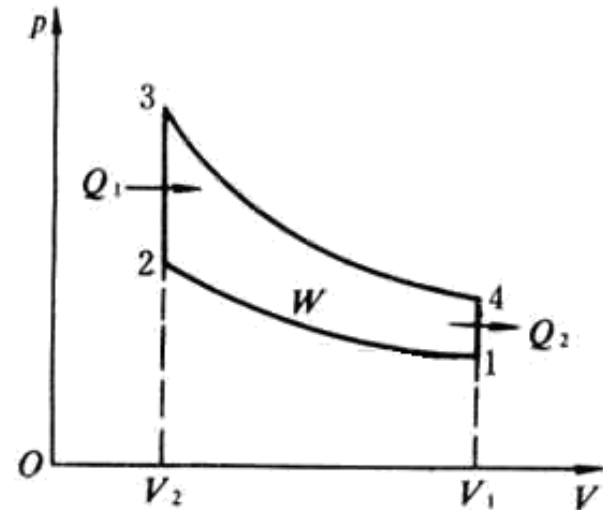
● 2-3过程吸热

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

● 4-1过程放热

$$Q_2 = \nu C_{V,m} (T_4 - T_1)$$

$$\bullet \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$



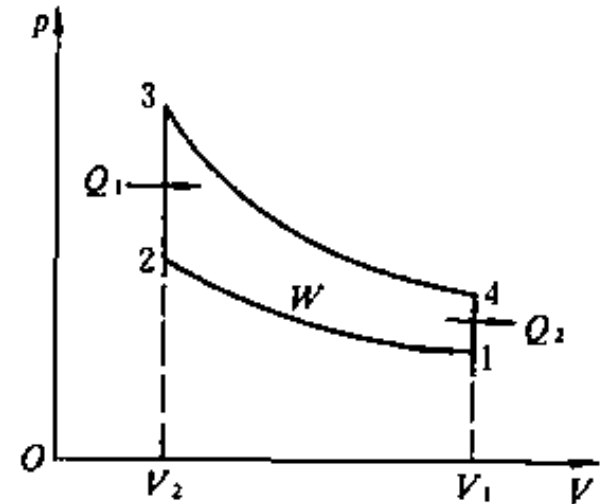


由绝热方程  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

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

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



故循环效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - r^{1-\gamma}$$

奥托循环的效率只由压缩比 $r$ 决定。



热机压缩比  $r = V_1 / V_2$  一般为10,

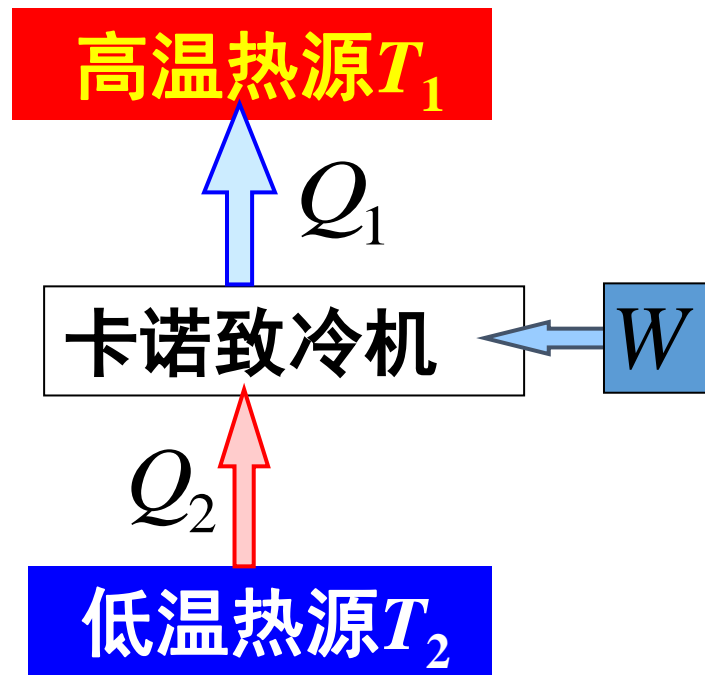
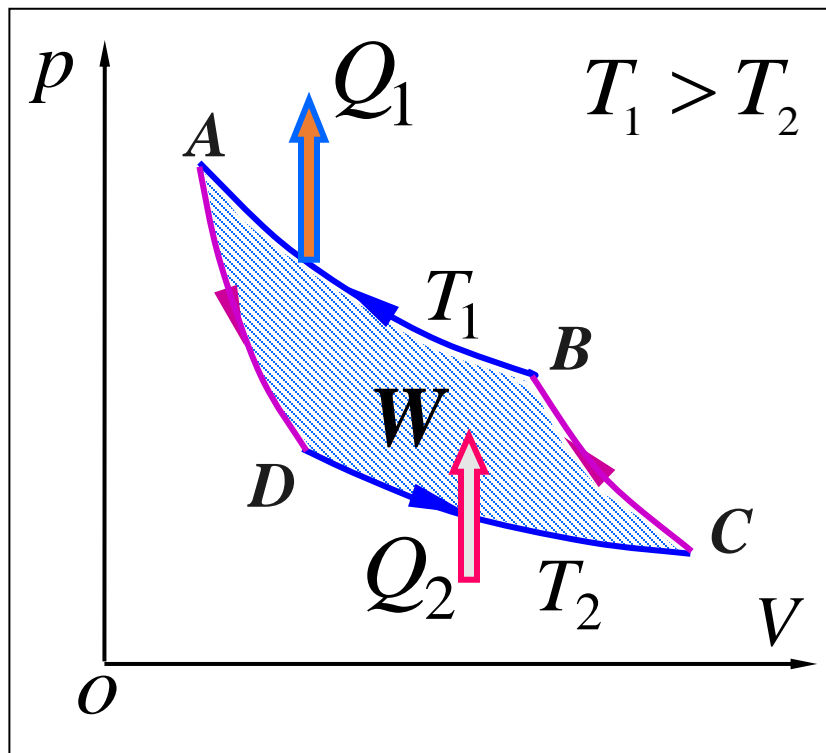
空气  $\gamma=1.4$  ( $i=5$   $\gamma = \frac{2+5}{5} = 1.4$ )

$$\eta = 1 - (0.1)^{0.4} = 1 - 0.398 = 0.62 \approx 60\%$$

实际效率比这还要小很多, 大约30%

### 三、致冷循环

#### 卡诺致冷机（卡诺逆循环）



卡诺致冷机致冷系数  $\varepsilon_c = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$



**例** 电冰箱放在室温为 $20^{\circ}\text{C}$ 的房间里，冰箱储藏柜中的温度维持在 $5^{\circ}\text{C}$ 。现每天有  $2.0 \times 10^7 \text{J}$  的热量自房间传入冰箱内，若要维持冰箱内温度不变，外界每天需作多少功，其功率为多少？设在  $5^{\circ}\text{C}$  至  $20^{\circ}\text{C}$  之间运转的致冷机（冰箱）的致冷系数是卡诺致冷机致冷系数的 55%。

**解**  $\varepsilon = \varepsilon_c \times 55\% = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \times \frac{55}{100} = 10.2$

由致冷机致冷系数  $\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$  得  $W = \frac{Q_2}{\varepsilon}$

房间传入冰箱的热量  $Q' = 2.0 \times 10^7 \text{J}$  热平衡时  $Q' = Q_2$

冰箱每天需做功  $W = \frac{Q_2}{\varepsilon} = \frac{Q'}{\varepsilon} = 0.2 \times 10^7 \text{J}$

功率  $P = \frac{W}{t} = \frac{0.2 \times 10^7}{24 \times 3600} \text{W} = 23 \text{W}$