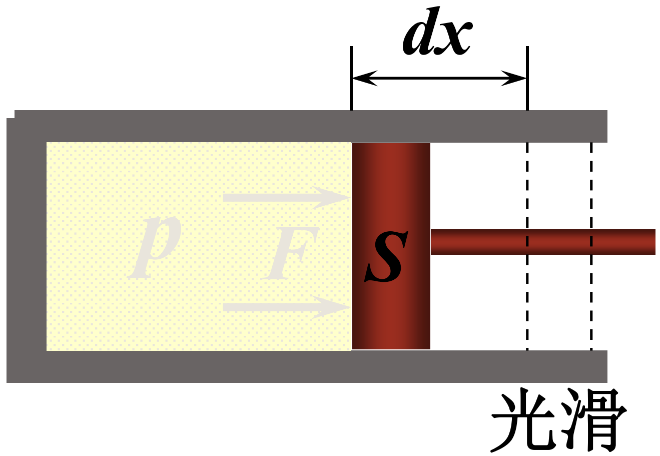
第二章 热力学第一定律及其应用

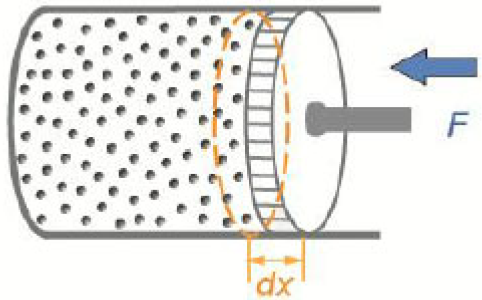
2024/5/27

§2.1 功与热量

改变系统状态的方法：1. 作功、　2. 传热



§2.1.1 功



例：考虑由一气缸和活塞封闭的气体在准静态压缩过程所做的功。气缸内气体分子通过碰撞活塞壁与外界交换能量。如图，活塞横截面积为***A***，气体压强为***P***。

- 考虑一个无限小的准静态压缩过程，外力***F***作用在活塞上推动活塞向左移动***dx***，则外界对气体的元功：

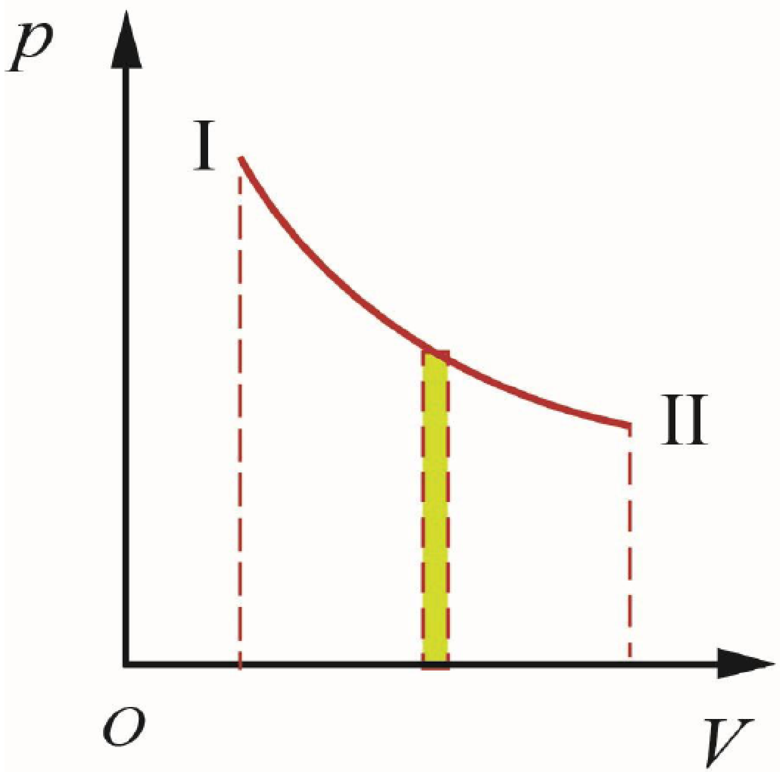
$$\text{đ}W = Fdx = pAdx = -pdV$$

当气体被压缩，外界对系统做正功， $\text{đ}W > 0$

当气体膨胀时，外界对系统做负功， $\text{đ}W < 0$

对于一个有限的准静态压缩过程，体积由V_1变为V_2，外界对系统做的总功为：

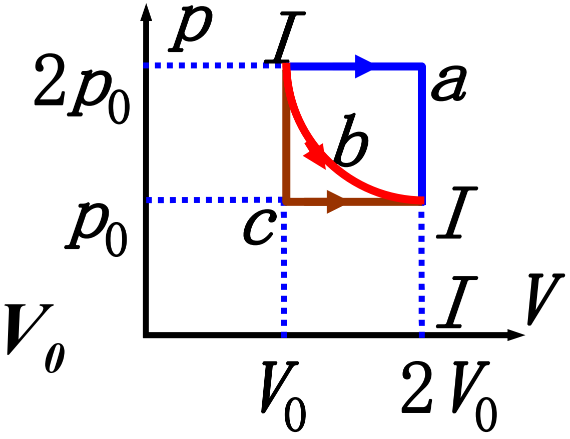
$$\boxed{W=\int đW=-\int_{V_1}^{V_2} p\,dV}$$



由积分的意义可知：

曲线下的总面积等于系统对外界做的总功。

例：如图，理想气体, $I(2p_0,V_0)\rightarrow II(p_0,2V_0)$，求：
计算沿路径 a, b, c 时外界对气体所作的功。



解：理想气体

(a)等体过程不作功，故

$$W_a=-\int_{V_0}^{2V_0}pdV=-2p_0\int_{V_0}^{2V_0}dV=-2p_0V_0$$

(b)等温膨胀作功，其一般公式：

$$W_b=-\int_{V_I}^{V_{II}}pdV=-\int_{V_I}^{V_{II}}\frac{\nu RT}{V}dV=-\nu RT\ln\frac{V_{II}}{V_I}$$

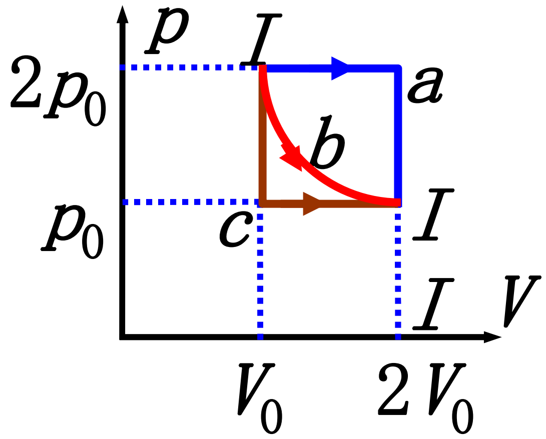
本例中 $p_0\cdot 2V_0=\nu RT$， $V_{II}/V_I=2$

$\therefore\ W_b=-2p_0V_0\ln 2$

(*c*) 与(*a*)类似，也可用面积法求：

$$p_0 \cdot (2V_0 - V_0) = p_0V_0, \Rightarrow \ W_c = -p_0V_0$$

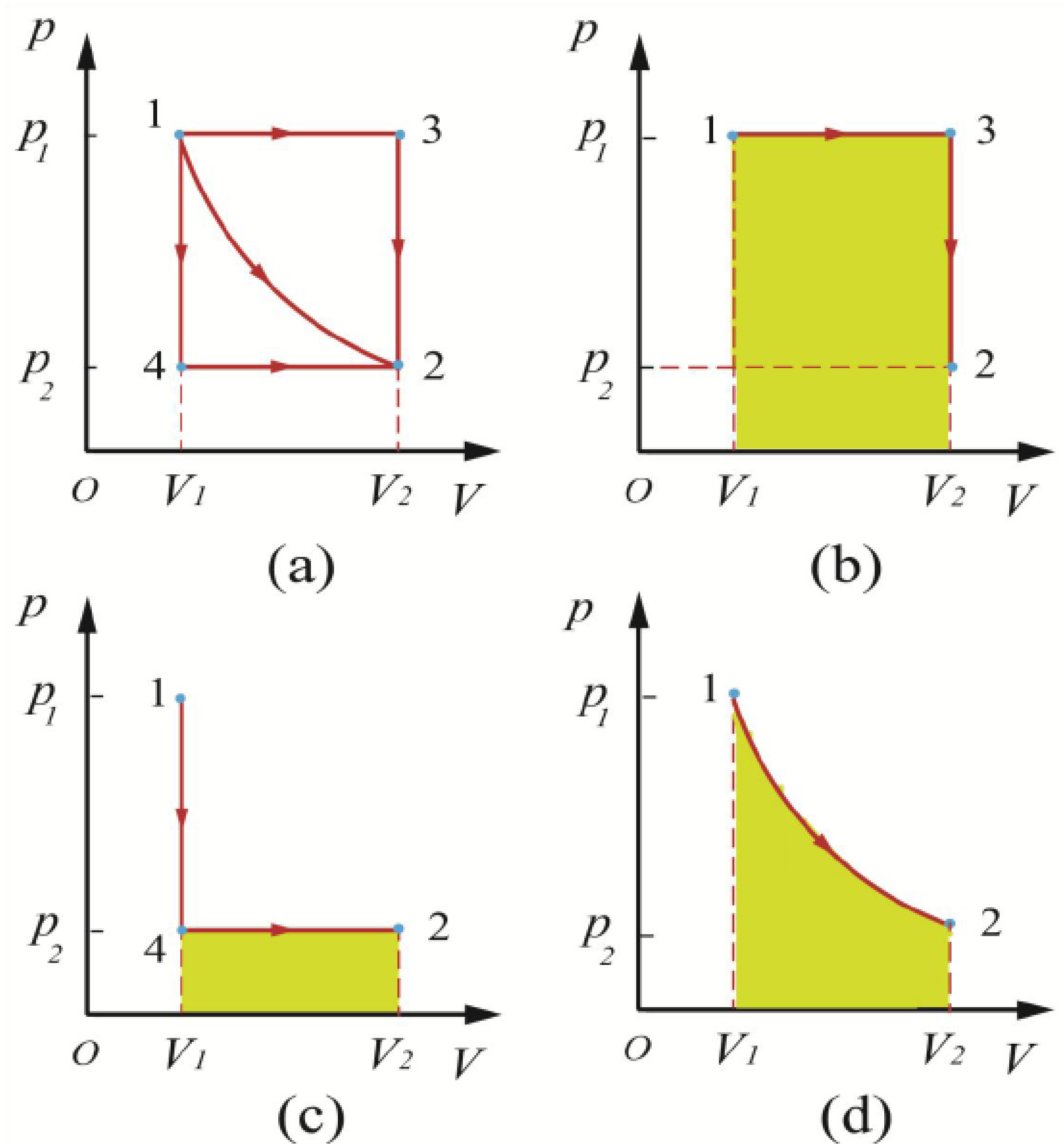
由上可见，$W_a \neq W_b \neq W_c$



可见作功与路径有关.

功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态

功是过程量



- 例题：固体等温压缩过程中，外界对固体所做的功。

$$W=-\int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$

固体的状态方程： $V=V(p,T)$

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

等温过程：$dT=0$且等温压缩系数 $\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$\Rightarrow dV=-\beta V dp=-\beta\frac{M}{\rho}dp$$

$$\Rightarrow W=\int_{p_i}^{p_f} p\beta\frac{M}{\rho}dp=\frac{\beta M}{2\rho}\left(p_f^2-p_i^2\right)$$

功的概念可以从力学领域推广到其他领域。

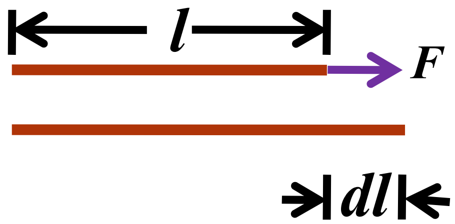
做功指在广义力的作用下产生了广义位移。
功包括：机械功（如：体积功、摩擦功、拉伸弹性棒所做的功、表面张力功）；电磁功（如：电流的功、电力功、磁力功）

通过作功改变系统内能的本质：（如：压缩气体）通过系统做宏观位移来完成。是外界有规则的运动能量和系统分子的无规则热运动能量的转化和传递。

- 其他形式的功

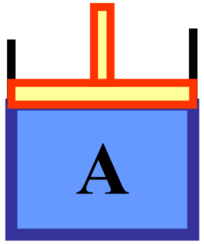
1. 细弹性丝长度变化过程

$$đW = Fdl$$



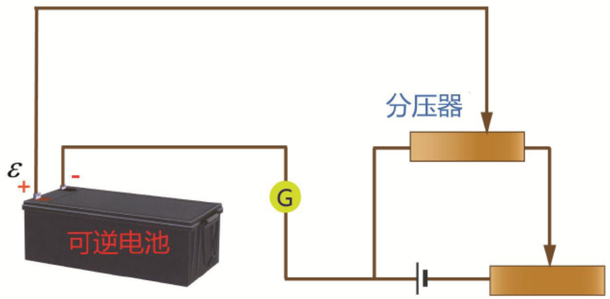
2. 液体表面膜表面积增加过程

$$đW = \alpha dA$$



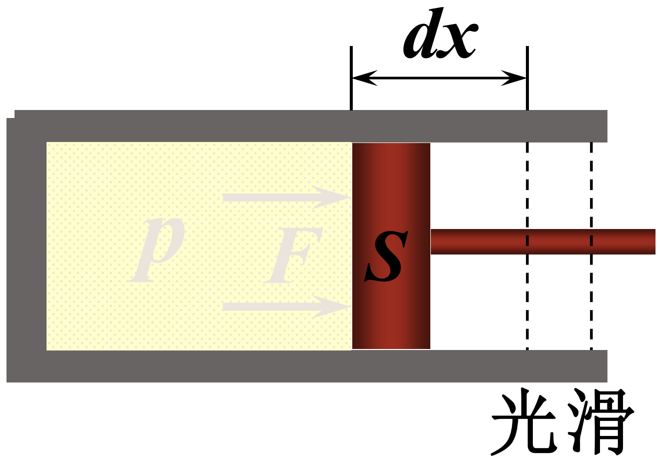
3. 可逆电池电荷转移

$$đW = \varepsilon \cdot dq$$



§2.1.2 热量

$$pV = \nu RT$$



- 热量的单位：在一个大气压下，1g纯水的温度从14.5^{o}C升到15.5 ^{o}C升高1度所需要的热量称为一个热量单位，称为卡（cal）

- 热的本质：

1）热质说

由普利斯特里提出的，他认为宇宙中热质的总量为一定值，热质会由温度高的物体流到温度低的物体。

- 热质说可以成功的解释许多物理现象：

空气受热的膨胀、物体温度的变化、热传导、摩擦生热等。

2）热动说

热是物质的一种运动形式，是粒子振动的宏观表现。

15世纪，培根从摩擦生热等现象中得出，热是一种膨胀的、被约束的而在其斗争中作用于物体的较小粒子之上的运动。

胡克用显微镜观察了火花。认为热并不是什么其他的东西。而是物体各个部位的非常活跃和极其猛烈的运动。

18世纪时，罗蒙诺索夫根据摩擦敲击能生热，物体受热熔化以及动杆物的发芽腐烂过程都因受热而加快、受冷而减缓的现象得出结论，认为热的充分根源在于运动。

1798年，英籍物理学家伦福德在《摩擦产生热的来源的调研》中讲述大炮钻炮膛时产生了无穷尽的热，因而提出机械功生热。

1799年，英国科学家戴维在《论热、光和光的复合》论文中，描述了两块冰互相摩擦熔解为水，而水的比热比冰还高，热质是不存在的。

1842年，德国医生买厄提出能量守恒定律，认为热是能量的一种形式，可以与机械能互相转化。

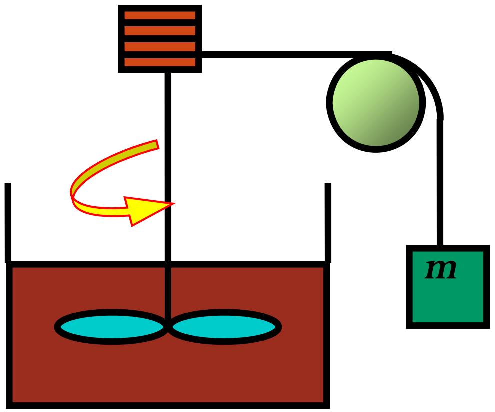
1840年起，焦耳用不同的机械生热法，来求热功当量。明确了热量与功之间的数量关系。

- 焦耳的热功当量实验

$$1cal = 4.154J$$

- 国际单位制：

$$1cal = 4.1855J$$



焦耳实验

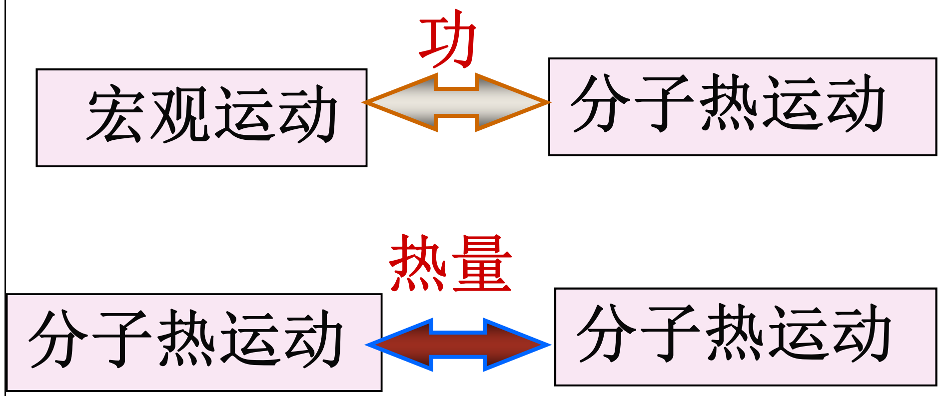
焦耳实验的物理意义：否定了热质说，建立了热和功的换算关系，为能量守恒定律的建立奠定了基础。

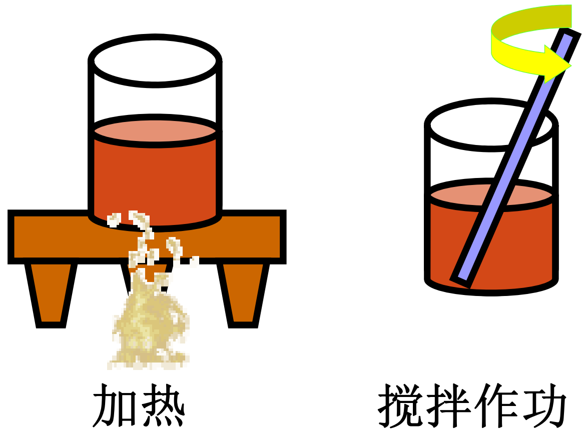
功与热量的异同

（1）都是能量传递与转换的方式与度量，都是过程量，不是状态函数； dQ dW

（2）等效性：改变系统热运动状态作用相同；

（3）功与热量的物理本质不同.





例：温度都由 $T_1 \to T_2$
状态发生了相同的变化

传热$\underline{\text{等效}}$作功

热容量

若系统在一无限小过程中吸收热量为 dQ ，温度变化为dT，则定义系统在该过程中的热容量为

$$\boxed{C = \frac{dQ}{dT}}$$

单位：J/K

比热容：单位质量物质的热容量为比热容

摩尔热容量：1mol物质的热容量为摩尔热容量

体积不变，定容热容为： $$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

压强不变，定压热容为： $$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$

热量计算问题

- 系统在某一n过程中从温度T_i到T_f所吸收的热量Q_n

$$Q_n = \int_{T_i}^{T_f} C_n dT = \int_{T_i}^{T_f} mc_n dT$$

式中，m为系统的质量，$c_n = \dfrac{C_n}{m}$为n过程系统的比热

通常，温度变化范围小，比热可近似看成常数，则有

$$Q_n = mc_n\left(T_f - T_i\right)$$

- 测量材料的比热c

已知材料的质量m_1，初始温度T_1，水的质量m_2，初始温度T_2，水的比热c_2，将待测材料放入绝热容器中的水里。等平衡后，测它们的共同温度T_f。

绝热条件，待测材料放出的热量等于水吸收的热量：

$$m_1 c_1 \left(T_1 - T_f\right) = m_2 c_2 \left(T_f - T_2\right)$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{m_2 \left(T_f - T_2\right)}{m_1 \left(T_1 - T_f\right)} c_2$$

§ 2.2 内能与热力学第一定律

§ 2.2.1 内能

绝热系统：系统与外界没有热量交换
绝热过程：绝热系统内发生的过程

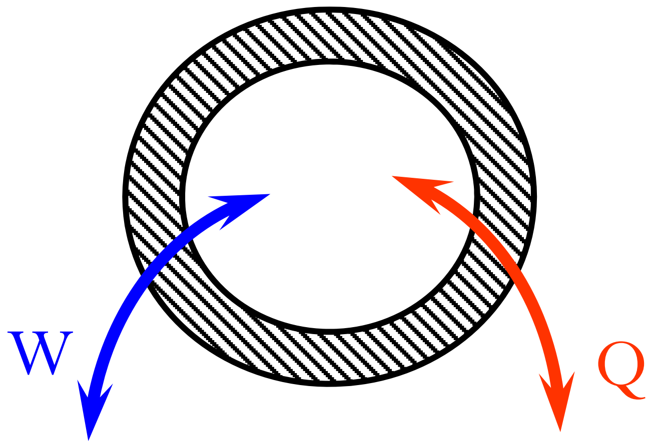
焦耳热功当量实验证明：绝热过程中对系统所做的功（绝热功）完全由系统的初态和终态所决定，与做功的方式和过程无关。

引入内能u： $\Delta U = U_f - U_i = W_a$

外界在绝热过程中对系统所做的功转换成了系统的内能。

§ 2.2.2 热力学第一定律

能量守恒（只考虑内能）



$$\Delta U = Q + W$$

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

热力学第一定律说明：外界对系统传递的热量，一部分使系统的内能增加，一部分用于系统对外界作功。

热力学第一定律是能量守恒定律在涉及热现象宏观过程中的具体表述。

- **W>0**，外界对系统作正功；

  W<0，外界对系统作负功。

- **Q>0**，系统从外界吸热；

  Q<0，系统往外界放热。

- 通过功和热量的测量可以确定系统内能的变化。
- 内能是态函数，与系统所处状态有关，与过程无关。
- 内能是广延量 $U = U' + U'' + \cdots$

特殊的热力学过程

- 无限小的元过程 $dU = đW + đQ$

- 循环过程 $\oint dU = \oint đW + \oint đQ$

要制造机器循环对外界做功，则要求：

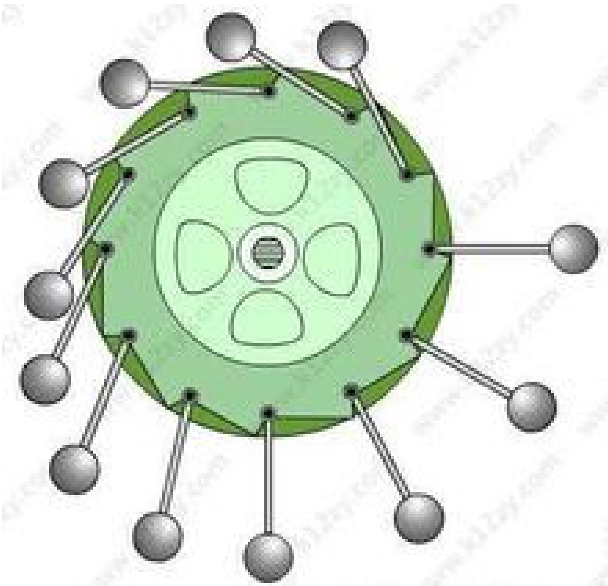
$$\oint dU = 0, \qquad Q = -\oint đW = -W$$

热力学第一定律亦可表述为：第一类永动机是不可能的。

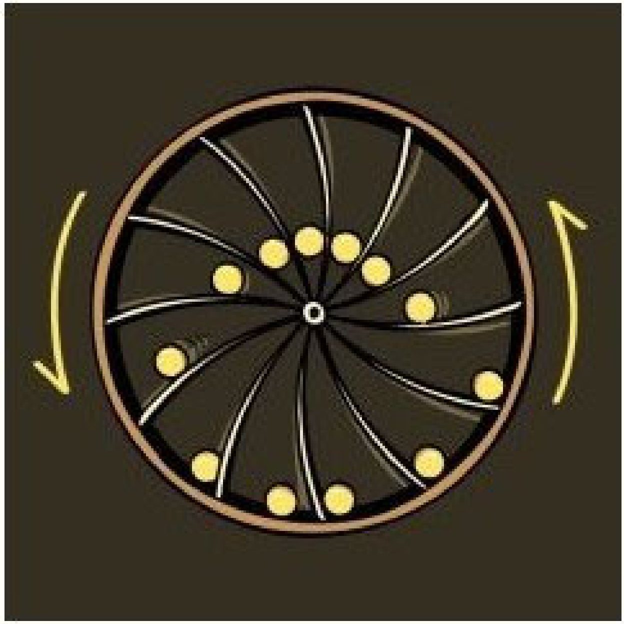
- 孤立系统 $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

即孤立系统内的任一热力学过程，内能不变。

永动机：制造一种不需要动力的机器，它可以源源不断的对外界做功



亨内考



达芬奇

永动机不可实现

永动机的研究是导致能量守恒定律建立的另一个重要线索。

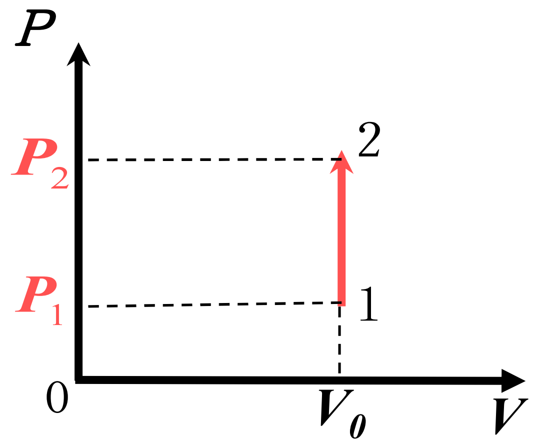
§ 2.3 热力学第一定律的应用

§ 2. 3. 1 热容量与焓

p-V系统

在无限小的准静态过程中，
外界对系统做功：

$$đW = -pdV$$



则由热力学第一定律可得系统吸收的热量： $đQ = dU + pdV$

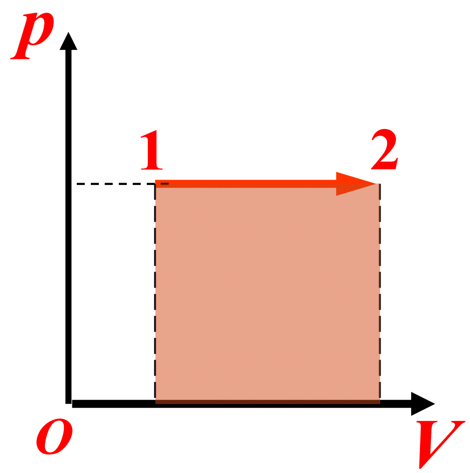
在等容过程中，dV=0，所以： $đQ = dU$

即系统在等体过程中吸收的热量等于系统内能的增量。

- 热容***C***：　$C=\frac{đQ}{dT}$

- 体积不变，定容热容为：$\boxed{C_V=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$

定压热容和焓



系统在状态变化过程中始终压强保持不变。 $dP = 0$

所以：$đQ = dU + pdV = d(U + pV)$

由于***U***和***pV***都是系统状态所决定的量，所以它们的和也是态函数。

定义一个新的态函数—焓，记为***H***：

$$\boxed{H = U + pV}$$

则有：

$$\boxed{đQ = dH}$$

即系统在等压过程中吸收的热量等于系统焓的增量。

- 压强不变，定压热容为：

$$\boxed{C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

定压条件下，系统从外界吸收的热量为：

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p$$

$$= H_p(T_f) - H_p(T_i) = (\Delta H)_p$$

化学反应热

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$$

- 化学反应热：化学反应会有放热/吸热现象。化学反应一般是在等压条件下进行的，即

$$Q_P=\Delta H=H_2-H_1$$

- 焓的重要意义：化学反应热

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)\quad \Delta H_{25^\circ C}=-285.84\times10^3 J$$

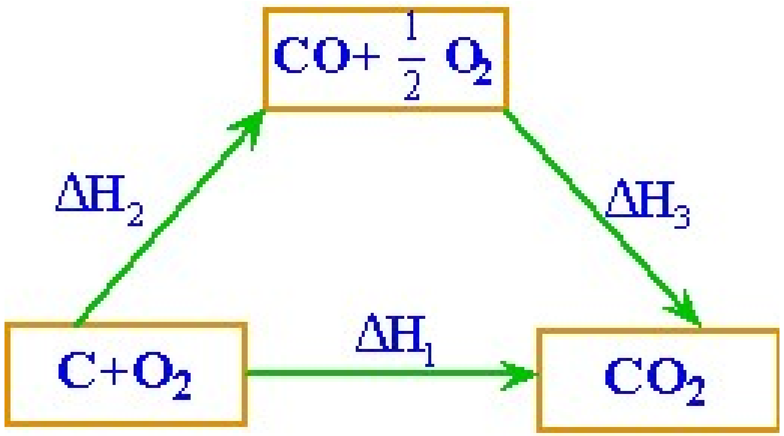
热化学方程式：表示化学反应与热效应关系的方程式

注意：***U***和***H***与系统状态有关，所以在方程式中应明确标明物态、温度、压强、组分等。

- 赫斯（**Hess**）定律

在等压或等体条件下，一个化学反应的热效应仅与反应物和生成物及其状态有关，而与反应途径或中间步骤无关。

- 意义：有些反应的反应热通过实验测定有困难（有些反应进行得很慢，有些反应不容易直接发生，有些反应的产品不纯、有副反应发生），可以用赫斯定律间接计算出来。



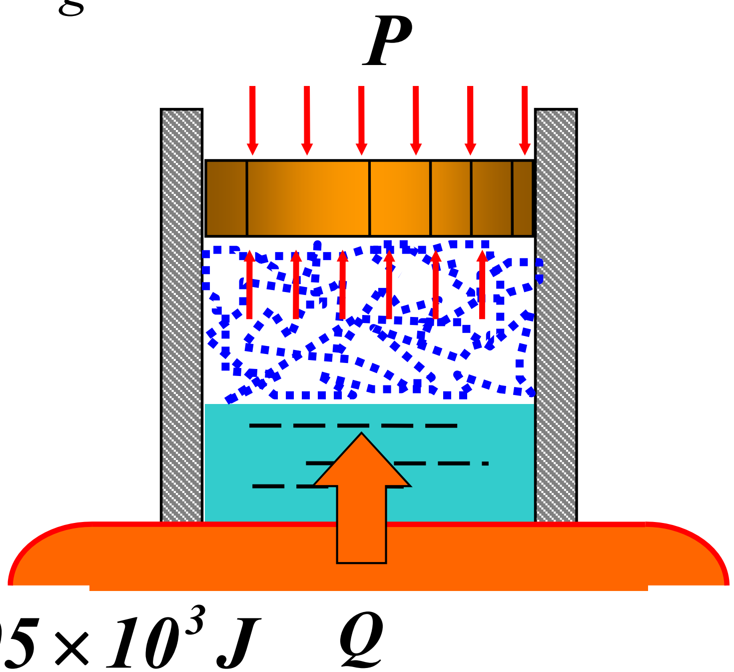
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

例: 在1atm下, 1mol的水在100°C变成水蒸气, 问其内能增加了多少? 已知：汽化热 $L = 4.06\times10^4$ J/mol

摩尔体积： $V_l = 18.8\text{cm}^3/\text{mol}$; $V_g = 3.01\times10^4\text{cm}^3/\text{mol}$

解: 水的汽化热是等温等压过程,

可设想为如图装置.



汽化过程中γ摩尔水吸热为

$$Q = \gamma L = 4.06\times10^4\,J$$

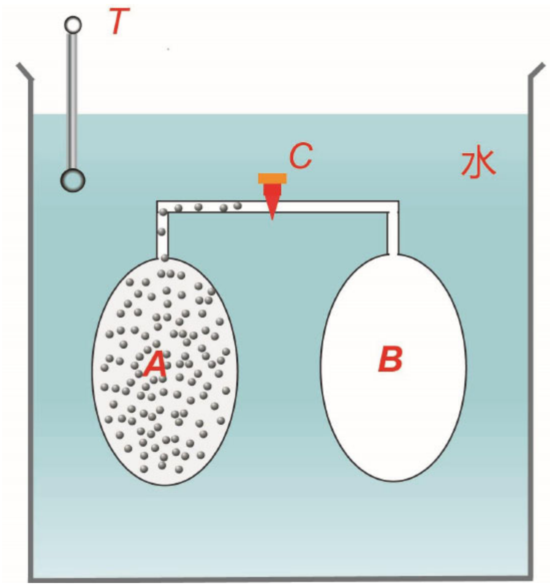
外界对系统作功为

$$W = -p(V_g - V_l)\gamma = \ldots = -3.05\times10^3\,J$$

由热力学第一定律, 水的内能增量为

$$\Delta U = Q + W = 3.75\times10^4\,J$$

§2.3.2 理想气体的内能与焓



- 气体从A部向真空膨胀时，不受阻碍，是**自由膨胀过程**，**W=0**。
- 在膨胀前后，水和气体平衡时水的温度不变，即：dT=0。这说明水和气体没有发生热量交换，是**绝热自由膨胀过程**，**Q=0**。

- 由热力学第一定律，得：　　***dU=0***

- 设气体内能***U***是***T***和***V***的态函数，则有：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

代入 $dU = 0, dT = 0$，且 $dV \neq 0$ ，则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

即内能***U***与***V***无关，或者说气体的内能只是温度***T***的函数，即：

$$\boxed{U = U(T)}$$

焦耳定律

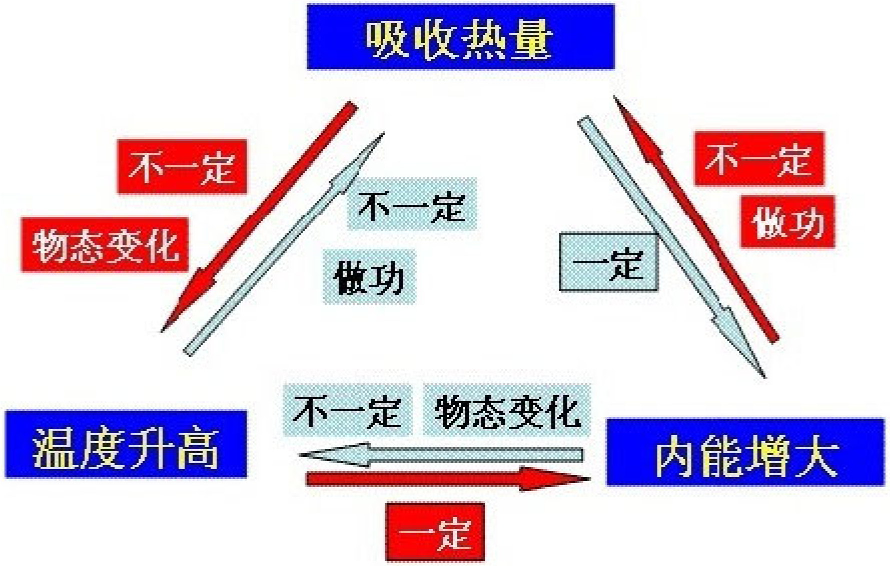
- 同理，可以验证内能***U***与***P***无关，或者说气体的内能只是温度***T***的函数。

理想气体的内能仅是温度的函数

- 气体的内能是由分子热运动的动能和分子间相互作用势能之和构成的。气体分子热运动的动能只是温度的函数，但是气体体积变化，分子间的平均距离会跟着变化，因而分子间的相互作用势能也会变化，因而气体的内能不仅与温度有关，而且还与体积（或压强）有关。
- 对于忽略分子间相互作用的理想气体，内能只是温度的函数，与体积（或压强）无关。

- 理想气体的严格定义：严格遵守状态方程和焦耳定律的气体。

$$\boxed{pV = \nu RT, \quad U = U(T)}$$


吸收热量
不一定
物态变化
不一定
做功
一定
不一定
做功
温度升高
不一定
物态变化
内能增大
一定

- 理想气体

ν ***mol***理想气体，$U=U(T), pV=\nu RT$

➡ $H=U+pV=U(T)+\nu RT=H(T)$

理想气体的焓和内能都仅是温度的函数

定容热容： $C_V=\dfrac{dU}{dT}$

理想气体的内能： $U=\int_{T_0}^{T}C_V dT+U_0$

一般而言，C_V是温度的函数，如果实际问题所涉及的温度范围不大，可以近似把C_V作为常数。

- 若以$C_{V,m}$表示定容摩尔热容量，则 $C_V = \nu C_{V,m}$

ν ***mol***理想气体的内能：

$$\boxed{U = \nu \int_{T_0}^{T} C_{V,m} dT + U_0}$$

- 同样，等压热容 $C_p = \dfrac{dH}{dT}$

理想气体的焓：$H = \int_{T_0}^{T} C_p dT + H_0$

ν ***mol***理想气体的内能：

$$\boxed{H = \nu \int_{T_0}^{T} C_{p,m} dT + H_0}$$

- 等压热容和等体热容

$$H = U + pV = U + \nu RT$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{d}{dT}\left(U + \nu RT\right) = \frac{dU}{dT} + \nu R$$

$$\boxed{C_p = C_V + \nu R}$$

1 ***mol*** 的理想气体： $\boxed{C_{p,m} = C_{V,m} + R}$ 迈耶公式

理想气体的定压摩尔热容量等于定容热容量与普适气体常量***R***之和。

- 定压热容总是大于定容热容。由于在等容条件下加热，不对外做功，气体吸收的热量都被用来增加气体内能使其温度升高。然而在定压加热时，因气体膨胀对外做功，吸收的热量只有一部分被用来增加内能使温度升高。所以定压条件下升高1度所需的热量要大于定容条件的。
- 对于固体，热膨胀较小，加热时对外做功很小，所以固体的定压热容和定容热容近似相等

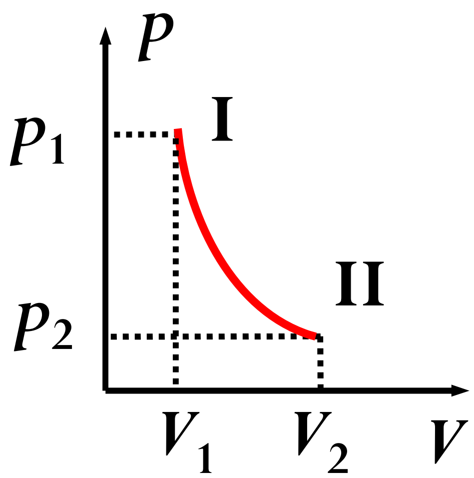
§2.3.3 理想气体准静态绝热过程与γ的测量

--系统与外界不交换热量的热力学过程。

--理想化过程：进行很快、系统与外界来不及交换热量的过程可以近似看成绝热过程

准静态绝热过程中任一微小过程，有

$$đQ = 0 \Rightarrow dU = đW$$



绝热过程中，系统的内能减少完全用于对外做功。

即 $$đQ = \nu C_{V,m} dT + pdV = 0$$

代入理想气体物态方程的微分形式，

$$pdV + Vdp = \nu RdT \Rightarrow đQ = \nu C_{p,m} dT - Vdp = 0$$

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}\frac{dV}{V}+\frac{dp}{p}=0$$

令**γ**为定压热容与定容热容之比，即热容比，有

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$ 其中 $$C_{V,m}+R=C_{p,m}$$

$$\Rightarrow\gamma\frac{dV}{V}+\frac{dp}{p}=0 \quad \boxed{\Rightarrow pV^{\gamma}=C_1}$$

理想气体泊松方程

联立理想气体物态方程，有

$$\boxed{TV^{\gamma-1}=C_2} \qquad \boxed{\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=C_3}$$

理想气体绝热方程

注：热容比γ也是T的函数，与体积压强无关

- 绝热过程的功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^{\gamma} \frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}}$$

$$= -p_1 V_1^{\gamma}\left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

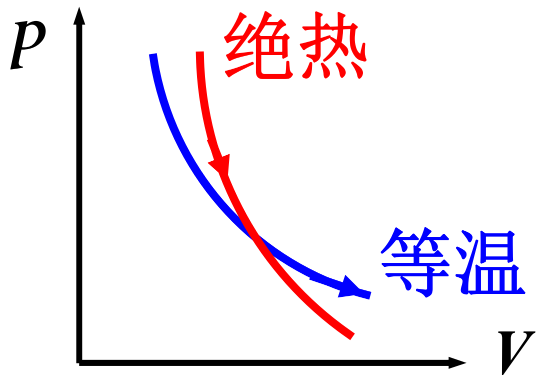
$$\Rightarrow \boxed{W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}}$$

绝热过程系统对外做的功

- 绝热线--等温线

绝热线斜率 $\left(\frac{dP}{dV}\right)_Q = -\gamma \frac{p}{V}$

等温线斜率 $\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V}$



绝热线比等温线更陡

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \qquad C_{V,m} + R = C_{p,m}$$

$$C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \gamma C_V = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\nu R$$

和

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{\nu} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

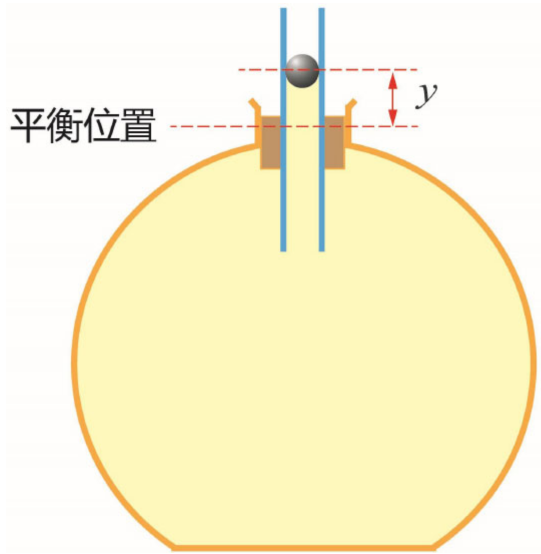
$$C_{p,m} = \frac{C_p}{\nu} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

理想气体的内能：$U = \int_{T_0}^{T} C_V dT + U_0$

理想气体的焓：$H = \int_{T_0}^{T} C_p dT + H_0$

- 洛夏德实验—测γ

例：如图所示，气体置于体积为V的瓶中，将一个截面积为A的均匀玻璃管插入瓶塞中。有一个质量为m的小金属球紧贴着塞入管中作为活塞，球与管内壁的摩擦可忽略不计。原先小球处于静止状态，现将球偏离平衡位置后放手，小球将振动起来。试求热容比γ



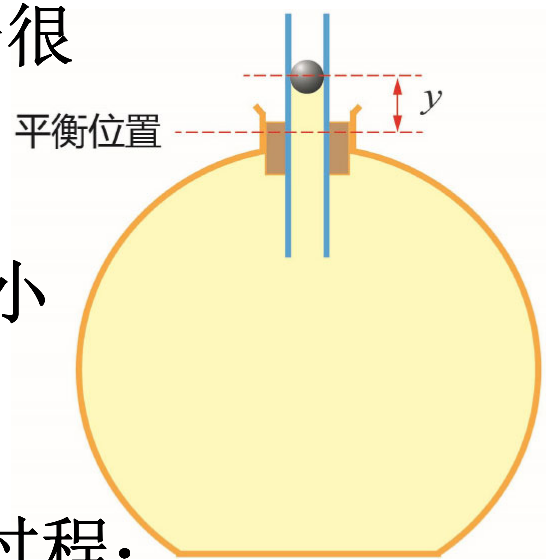
- 平衡时：

$$pA = p_0 A + mg$$

p为瓶内压强，p_0为大气压强

偏离平衡位置一小位移y，瓶内体积有一很小的改变量：

$$dV = Ady$$



从而，瓶内压强有一很小的改变量dp，小球受到向下的合力：Adp

小球发生小位移的过程很快，视为绝热过程：

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

代入，得到 $f = -\gamma pA \frac{dV}{V} = -\gamma A^2 \frac{p}{V} y$

$$f = -\gamma p A \frac{dV}{V} = -\gamma A^2 \frac{p}{V} y$$

简谐振动

振动周期：

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \Rightarrow \gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 p T^2}$$

测周期求得γ

- 声速测气体的γ

已知声速公式：

$$v = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$$

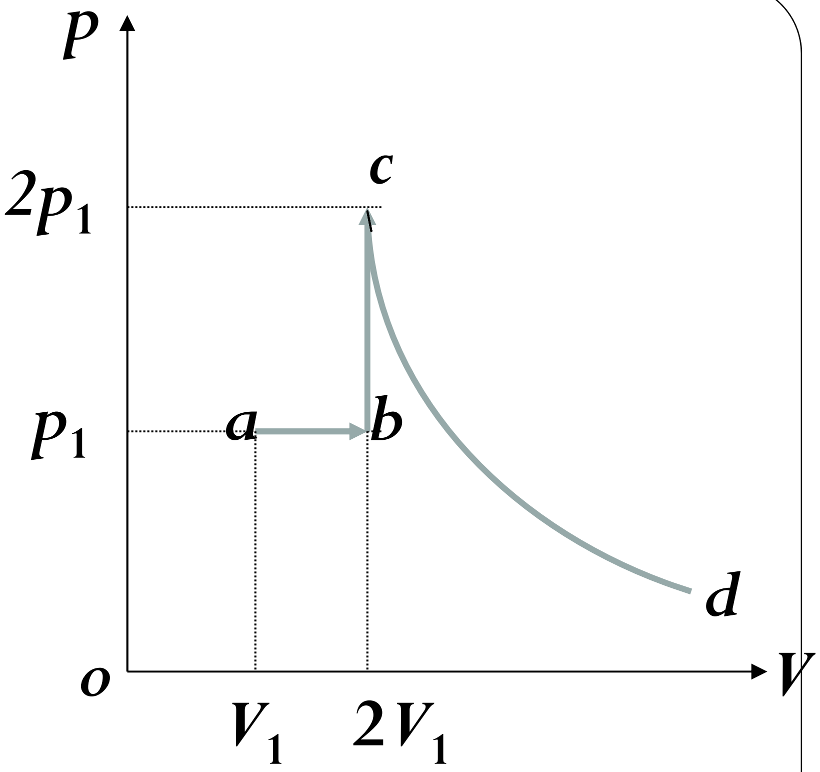
声波在气体中传播时，气体以声速频率作周期性的压缩和膨胀，此过程变化迅速，加上气体的导热系数小，可视为绝热过程。由绝热方程得：

$$pV^{\gamma} = C \rightarrow V^{\gamma}dp + \gamma pV^{\gamma-1}dV = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{\gamma p}{V}$$

因为$\rho = \frac{m}{V}$，所以

$$v^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{V^2}{m}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma p\frac{V}{m} = \gamma p\frac{1}{\rho}$$

例:1mol单原子理想气体（$C_{V,m}$=1.5R），由状态$a(p_1,V_1)$先等压加热至体积增大一倍，再等容加热至压强增大一倍，最后再经绝热膨胀，使其温度降至初始温度。试求：(1)状态d的体积V_d；(2)整个过程对外所作的功;(3)整个过程吸收的热量。



解：(1)根据题意　$T_a = T_d$

根据物态方程　$pV = \mu RT$

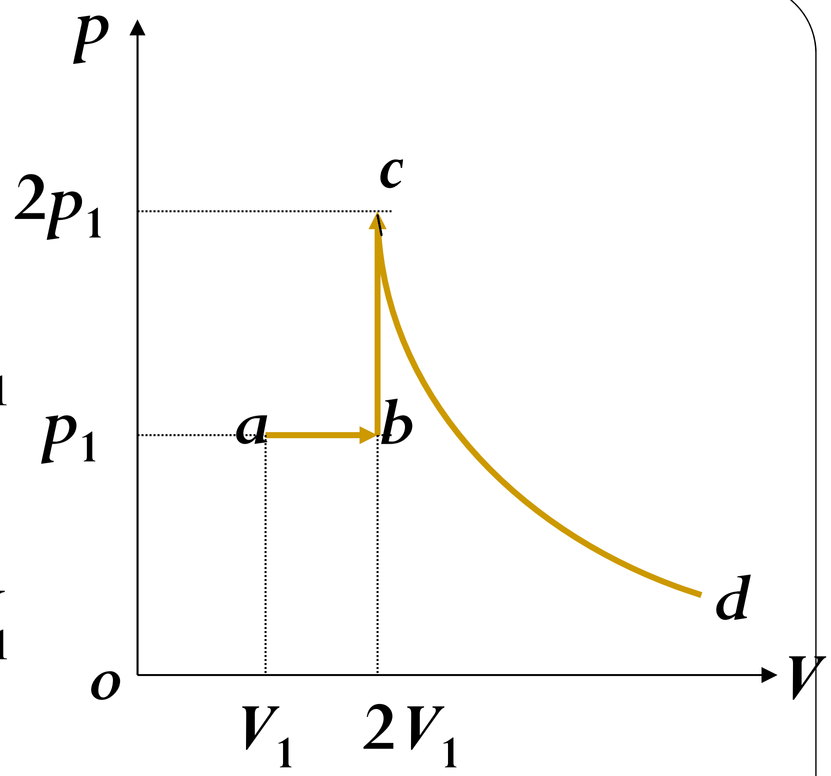
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4 p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

根据绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{5/3-1}}.2V_1 = 16V_1$$



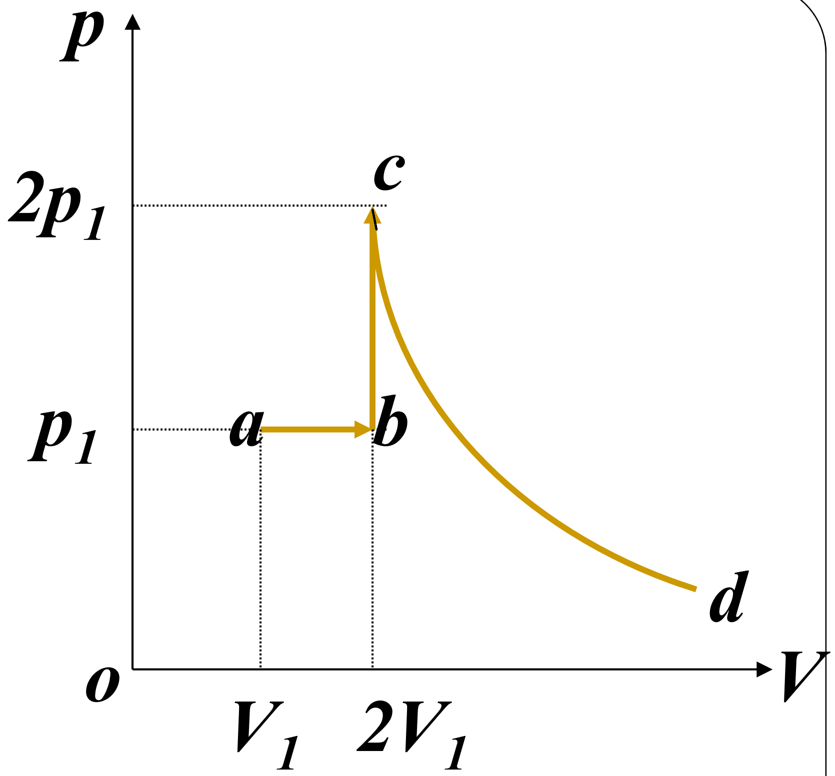
(2)先求各分过程的功

$$W_{ab} = p_1(2V_1 - V_2) = p_1 V_1 \qquad W_{bc} = 0$$

$$W_{cd} = -\Delta E_{cd} = C_{V,m}(T_c - T_d) = \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1 V_1$$

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} = \frac{11}{2}p_1 V_1$$

(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法



方法一：根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。

$$Q_{ab}=C_{p,m}(T_b-T_a)=\frac{5}{2}R(T_b-T_a)$$

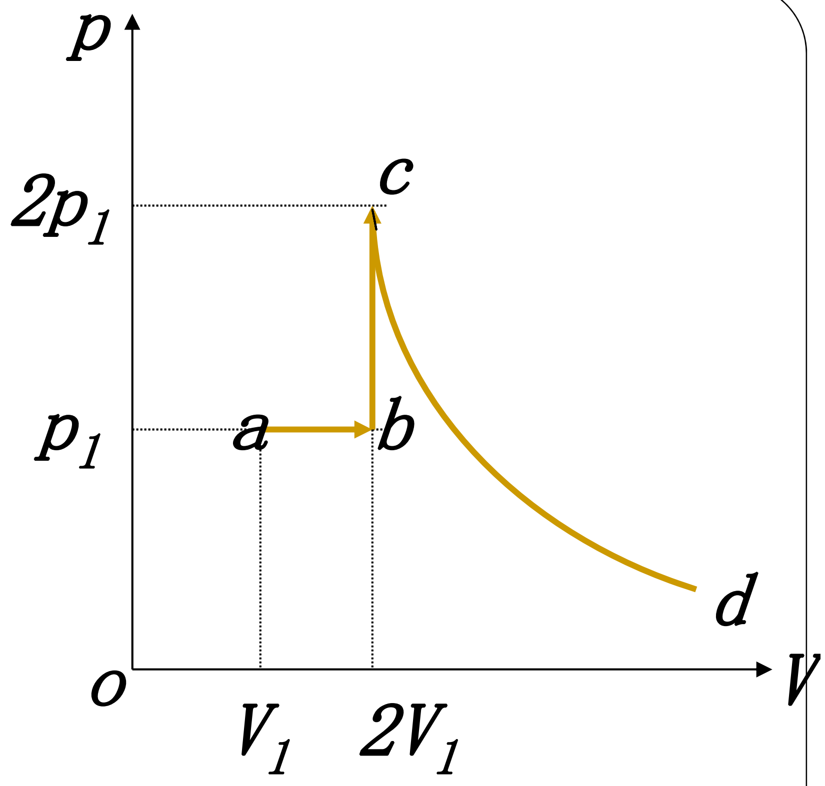
$$=\frac{5}{2}(p_bV_b-p_aV_a)=\frac{5}{2}p_1V_1$$

$$Q_{bc}=C_{V,m}(T_c-T_b)=\frac{3}{2}R(T_c-T_b)=\frac{3}{2}(p_cV_c-p_bV_b)=3p_1V_1$$

$$Q_{cd}=0$$

$$\boxed{Q=\frac{5}{2}p_1V_1+3p_1V_1+0=\frac{11}{2}p_1V}$$

<u>方法二</u>：对*abcd*整个过程应用热力学第一定律：



$$Q_{abcd} = W_{abcd} + \Delta E_{abcd}$$

由于 $T_a = T_b$　　故$\Delta E_{abcd} = 0$

$$W_{abcd} = \frac{11}{2} p_1 V_1$$

则$Q_{abcd} = W_{abcd} = \dfrac{11}{2} p_1 V_1$

例：0℃下空气的声速为331m/s，空气的摩尔质量M=28.96g/mol，求空气的热容比。

解：

$$\gamma = \frac{\rho v^2}{p} = \frac{M v^2}{RT} = 1.40$$

例：声波在空气中的传播速度为$v=\sqrt{\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_S}$。假设气体是理想气体，其定压和定容热容是常量。试证明气体单位质量的内能u和焓h可由声速及热容比γ给出：

$$u=\frac{v^2}{\gamma(\gamma-1)}+u_0, h=\frac{v^2}{\gamma-1}+h_0$$

证：

$$v^2=\gamma p\frac{1}{\rho}=\gamma pV$$

因为是理想气体，有

$$pV=\frac{1}{\mu}RT$$

代入，有

$$v^2=\frac{\gamma}{\mu}RT$$

所以，单位质量的内能u和焓h为

$$u = u_0 + \int c_V dT = u_0 + \int \frac{R}{\mu(\gamma - 1)} dT = u_0 + \frac{v^2}{\gamma(\gamma - 1)}$$

$$h = h_0 + \int c_p dT = h_0 + \int \frac{\gamma R}{\mu(\gamma - 1)} dT = h_0 + \frac{v^2}{\gamma - 1}$$

得证

例：大气温度随高度降低的主要原因是在对流层中不同高度之间的空气不断发生对流。由于气压随高度而降低，空气上升时膨胀，下降时收缩，空气的热导率很小，该膨胀收缩过程可视为绝热过程。试计算大气温度随高度的变化率$\frac{dT}{dz}$，并给出数值结果。

解：取z轴沿竖直方向向上。有

$$p(z+dz)=p(z)-\rho(z)g\,dz=p(z)+\frac{dp(z)}{dz}dz$$

得

$$\frac{dp(z)}{dz}=-\rho(z)g$$

由理想气体状态方程，得

$$p(z)\frac{\mu}{\rho(z)}=RT(z)$$

代入$\frac{dp(z)}{dz}$，消去$\rho(z)$，有

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\frac{\mu g}{RT(z)}p(z)$$

由绝热方程，得到气体在绝热过程中温度随压强的变化率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{T}{p}$$

综合上面两式，有

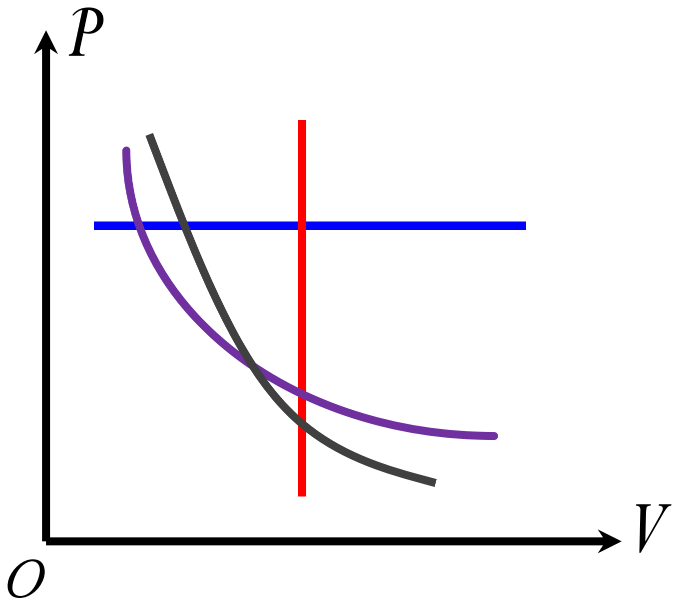
$$\frac{dT(z)}{dz} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \frac{dp(z)}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{\mu g}{R}$$

大气的主要成分是氮气和氧气（双原子分子），γ=1.4，平均摩尔质量$\mu = 29 \times 10^{-3} kg/mol$，代入上式，得

$$\frac{dT(z)}{dz} = -10\mathrm{K/km}$$

即每升高1km，温度降低10K（实际情况是6K左右）。

- 多方过程 $pV^{n} = C$



等压过程 $pV^{0} = C$

等容过程 $pV^{\infty} = C$

等温过程 $pV = C$

绝热过程 $pV^{\gamma} = C$

- 多方过程的推导

1mol理想气体 $dU = C_{V,m} dT$

$$dQ = C_m dT$$

$$dW = -pdV$$

$$dQ = dU + pdV$$

$$\Rightarrow \left(C_m - C_{V,m}\right) dT = pdV$$

1mol理想气体 $pdV + Vdp = RdT$

$$\Rightarrow \left(\frac{C_m - C_{V,m}}{R}\right)\left(pdV + Vdp\right) = pdV$$

整理得

$$\Rightarrow \left(C_m - C_{p,m}\right)\frac{dV}{V} + \left(C_m - C_{V,m}\right)\left(\frac{dp}{p}\right) = 0$$

若 $n = \dfrac{C_m - C_{p,m}}{C_m - C_{V,m}}$为常数，则两边积分得

$$pV^n = C$$

例 绝热密闭容器左右两侧分别充有1 mol 的氦气（He）和1 mol 的氮气（N_2），摩尔等容热容分别为1.5R和2.5R，均可当作理想气体。活塞可自由导热，自由滑动，忽略摩擦。初始时，两种气体的状态为 $p_{He} = 2\ \mathrm{atm}$，$T_{He} = 400\ \mathrm{K}$，$p_{N2} = 1\ \mathrm{atm}$，$T_{N2} = 300\ \mathrm{K}$。求达到平衡时两部分气体的状态参量p, V, T。

解：左右达到热平衡和力平衡，两边气体体积相同，根据理想气体状态方程两边气体体积为

$$V = \frac{1}{2}(V_{He} + V_{N2}) = \frac{1}{2}\left(\frac{RT_{He}}{p_{He}} + \frac{RT_{N2}}{p_{N2}}\right) = 0.020\ m^3$$

根据热力学第一定律，

$$Q_{He} = \Delta U_{He} + W_{He}，\quad Q_{N2} = \Delta U_{N2} + W_{N2}$$

总系统绝热，则

$$Q = Q_{He} + Q_{N2} = 0$$

活塞无摩擦滑动

$$W_{He} = -W_{N2}$$

由此可得

$$\Delta U_{He} + \Delta U_{N2} = \frac{3}{2}R(T - T_{He}) + \frac{5}{2}R(T - T_{N2}) = 0$$

代入数据得：T=337.5K, p=RT/V=1.35 atm

例：一定量的氧气，等容热容为2.5R，压强为$p=1.0$标准大气压，体积为$V=2.3$升，温度为$T=26$℃；经过一个多方过程达到压强为$p'=0.50$标准大气压，体积为$V'=4.1$升，试求：（1）多方指数n；（2）内能的变化；（3）对外界做的功；（4）吸收的热量。保留一位小数。

解：（1）多方方程为$pV^n=C$

$$\text{有}pV^n=p'V'^n=C$$

解得：$n=\dfrac{ln\left(\frac{p}{p'}\right)}{ln\left(\frac{V'}{V}\right)}=1.2$

（2）由理想气体状态方程得：$\dfrac{p'V'}{RT'}=\dfrac{pV}{RT}=\nu$

解得：$T'=266.7K=-6.5$℃，

$$\nu=\frac{pV}{RT}=\frac{1.01\times10^5\times2.3\times10^{-3}}{8.31\times(26+273.15)}=0.093mol$$

双原子分子$C_{V,m}=2.5R$

内 能 变 化 为 ： $\Delta U=\nu C_{V,m}\Delta T=0.093\times2.5\times8.31\times(-6.5-26)=-63.1J$

（3）系统对外界做功为：

$$-\Delta W=\int_1^2 pdV=\int_1^2 \frac{p_0V_0^{1.2}}{V^{1.2}}dV=$$

$$-\frac{1.01\times10^5\times\left(2.3\times10^{-3}\right)^{1.2}}{0.2}V^{-0.2}\Big|_{2.3l}^{4.1l}=126.8J$$

（4）系统吸收热量：$\Delta Q=\Delta U-\Delta W=63.7J$

例：把p-V系统的内能U看成p和V的函数，试导出下列方程：

$$a)\ đQ=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]dV;$$

$$b)\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\frac{C_V\beta}{\alpha};$$

$$c)\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\frac{C_p}{V\alpha}-p。$$

证： $a)\ đQ=dU+pdV$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV+pdV$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]dV$$

$$b)\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=-C_V\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}=\frac{C_V\beta}{\alpha};$$

其中：$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

注：当$f(x,y,z)=0$, 有

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$$

所以有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-1$$

$c)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial Q - p\partial V}{\partial V}\right)_p$$

$$= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

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

- 证明：$\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{P}}\right)_{\mathrm{T}} = pV\beta - (C_P - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$

证一：$đQ = \left[\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT + \left[\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp$

$\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial T}\right)_P = C_P - pV\alpha$ $\qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$= C_P dT + \left[\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial p}\right)_T - pV\beta\right]dp$$

两边在等容条件下对T求偏导

左侧为$\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = C_V$

$$C_V = C_P + \left[\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial p}\right)_T - pV\beta\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{V}}$$

*

数学上，当$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z})=\mathbf{0}$时，有

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$$

物理上，p、V、T间有联系，满足$f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{V},\boldsymbol{T})=\mathbf{0}$，有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1$$

所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{V}}=-\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}=\frac{\alpha}{\beta}$$

[或者等容条件

$$0=dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp=V\alpha dT-V\beta dp$$

也得到 $\frac{\beta}{\alpha}=\left(\frac{dT}{dP}\right)_V$]

代入*部分，化简，得证

证明：$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = pV\beta - (C_P - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$

证二

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= pV\beta + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= pV\beta - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

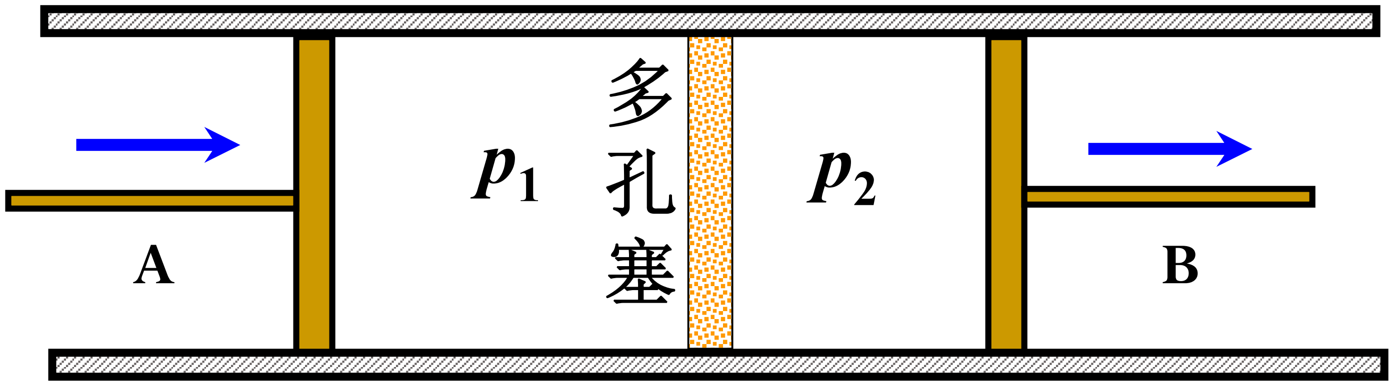
$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= pV\beta - (C_P - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$$

§4.6.1 多孔塞实验与焦耳-汤姆孙实验

气体在绝热条件下，从大压强空间经多孔塞缓慢迁移到小压强空间的过程称为**绝热节流过程**

验证：实际气体的内能不仅与温度有关，而且也与体积或压强有关。



初态：温度T_1、体积V_1、压强P_1

末态：温度T_2、体积V_2、压强P_2

多孔塞实验：

节流过程中，外界对这部分气体所作的功为：

$$W=-\int_{V_1}^{0}p_1\mathrm{d}V+\left(-\int_{0}^{V_2}p_2\mathrm{d}V\right)=p_1V_1-p_2V_2$$

因过程是绝热的，$Q=0$，所以，由热力学第一定律可得：

$$U_2-U_1=W+Q=p_1V_1-p_2V_2$$

即， $H_2=H_1$ 绝热节流过程是等焓过程。

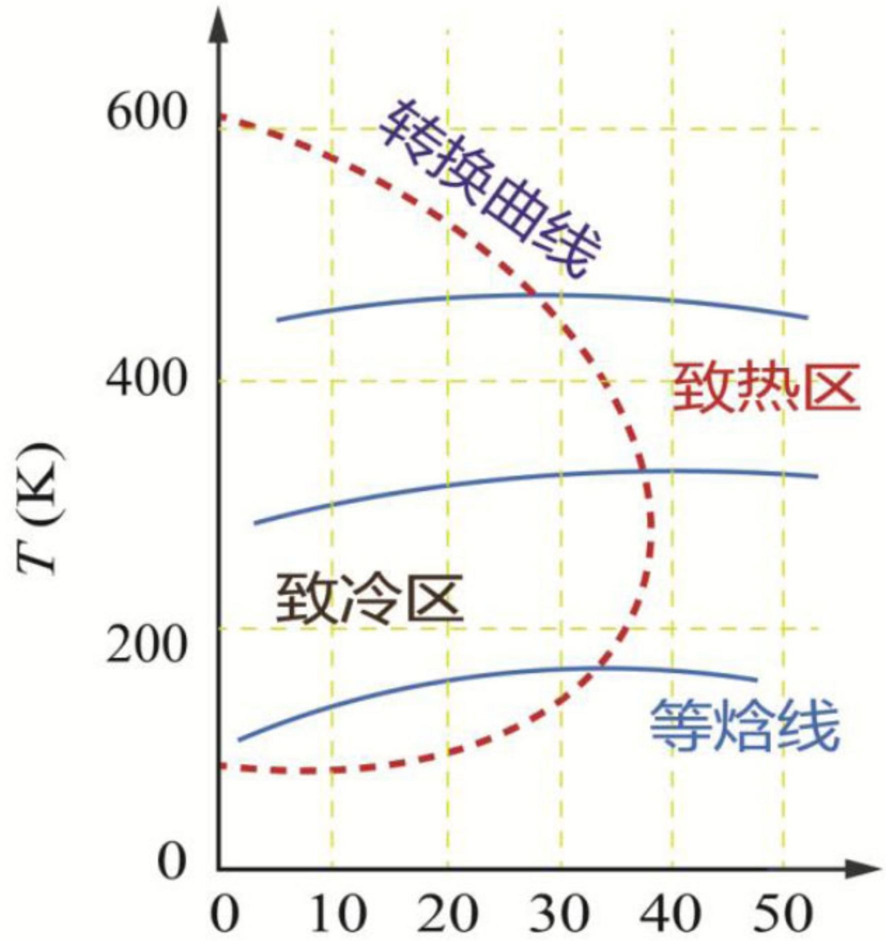
实验发现：节流过程中，气体的温度随压强会变化，这一现象被称为焦耳—汤姆孙效应。

对真实气体，节流膨胀后温度发生变化。

正焦耳--汤姆逊效应：节流膨胀后温度降低；

负焦耳--汤姆逊效应：节流膨胀后温度升高。

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$ 焦—汤系数



对理想气体，节流膨胀后温度不发生变化。

焦—汤效应

因为 $\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$

等焓条件

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right)_T\right]$$

对于理想气体 $U = U(T), pV = \nu RT$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right) = 0 \Rightarrow \alpha_i = 0$$

理想气体经节流过程后，温度不随压强变化。

对于实际气体

$$U = E_k + E_P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$$

实际气体内能=分子热运动的动能+分子间的势能

$E_k(T)$　分子热运动的动能仅由温度决定

E_p　分子间的势能与分子间距离r有关，气体体积增大压强减小时，分子间的平均距离增大，势能会变化。一般不为0。
制冷区（压强较低），$r>r_0$，E_p为负的引力势能，$\left(\partial E_p/\partial p\right)_T < 0$
制热区（压强较高），$r<r_0$，E_p为正的斥力势能，$\left(\partial E_p/\partial p\right)_T > 0$

范德瓦尔斯方程

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)$$

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

$$\Rightarrow pV=RT+bp-\frac{a}{V}+\cancel{\frac{ab}{V^2}}$$

其中，斥力起作用时，**a~0**；引力起作用时，**b~0**

节流过程中，制冷区，**$r>r_0$**，引力起作用，**b~0**：

$$pV=RT-\frac{a}{V}\Rightarrow\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)<0$$

制热区，**$r<r_0$**，斥力起作用，**a~0**：

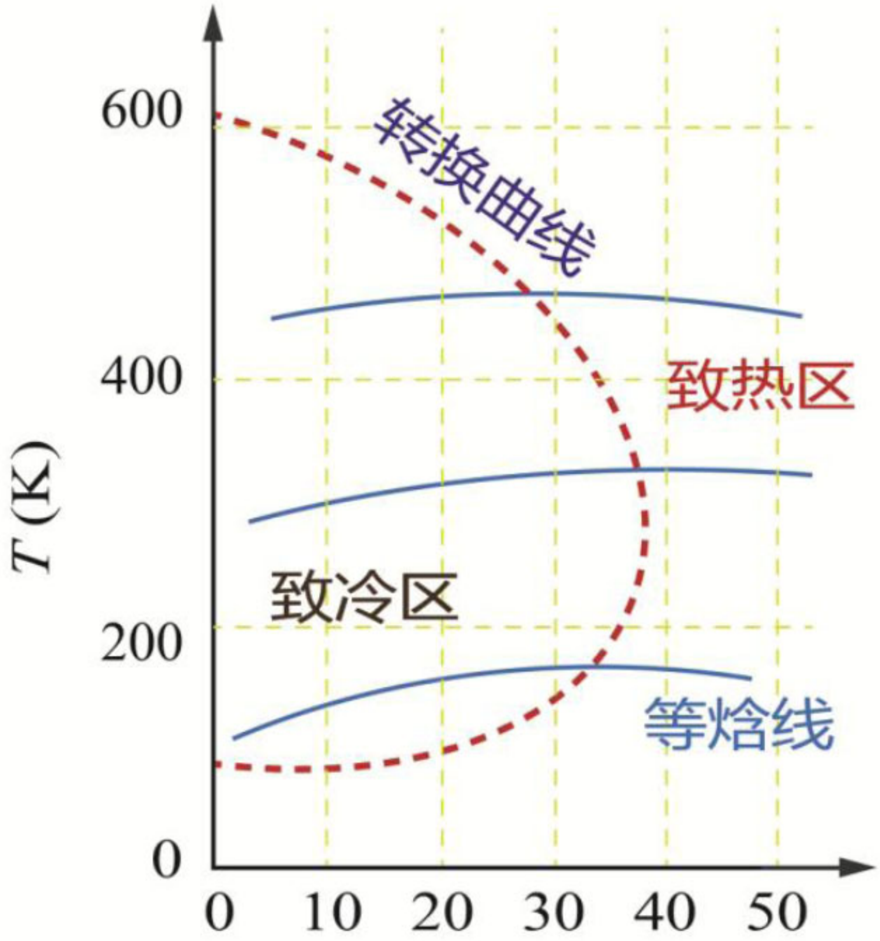
$$pV=RT+bp\Rightarrow\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)>0$$

- 综合两项分析，得到：

制冷区，$\alpha_i > 0$，正焦耳-汤姆逊效应，节流膨胀后温度降低；

制热区，$\alpha_i < 0$　负焦耳-汤姆逊效应：节流膨胀后温度升高。

反转曲线　$\alpha_i = 0$



反转曲线 $\alpha_i = 0$

$$\alpha_i = -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]$$

代入 $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\Rightarrow \alpha_i = -\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V\right]$$

范德瓦尔斯方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right]^{-1}$$

代入

$$\Rightarrow \alpha_i = \frac{RTbV^3 - 2aV(V-b)^2}{C_p\left[2a(V-b)^2 - RTV^3\right]}$$

反转曲线 $\alpha_i = 0$

$$\Rightarrow T = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$$ 反转曲线方程

$$\Rightarrow T_{i\max} = \frac{2a}{Rb}$$ 最大反转温度

应用：获得低温，为研究低温条件下的材料性质（超导、超流）和被分子热运动掩盖的物理特性（精细光谱结构、半导体深能级）创造条件

例 1mol氩气从初始温度300K和初始体积$10^{-3}m^3$分别通过以下过程膨胀至$2\times10^{-3}m^3$，计算温度的降低。1）绝热自由膨胀；2）可逆绝热膨胀；3）绝热节流膨胀。1）视为理想气体，3）为实际气体，服从范式方程，其中$a=0.136m^6\cdot Pa/mol^2$，$b=3.22\times10^{-5}m^3/mol$。$C_{V,m}=12.6J/(mol\cdot K), C_{p,m}=20.9J/(mol\cdot K)$。

解：1）绝热，dQ=0；自由膨胀，dW=0；

由热一，有 dU=0，理想气体，dT=0

2）代入绝热方程，有

$$T=\frac{V_0^{\gamma-1}}{V^{\gamma-1}}T_0=190K, \Delta T=T-T_0=-110K$$

3）绝热节流过程等焓，有

$$dU = C_{V,m}\Delta T = C_{V,m}(T - T_0) = -d(pV)$$
$$= p_0V_0 - pV$$

联立范式方程

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$
$$\left(p_0 + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT_0$$

其中$C_{V,m}$，a，b，V_0, T_0, V已知，p_0, p, T未知，解得

$$T = 266K, \Delta T = T - T_0 = -4K$$

对比绝热膨胀制冷和绝热节流制冷，知在一般温度下，绝热膨胀制冷效果更好。

例：在25℃时，某气体的$p-V-T$可表达为$pV=RT+6.4\times10^4P$ 。在 25℃, $30MPa$ 时将该气体进行节流膨胀，问膨胀后气体的温度上升还是下降？

解：焦汤系数

$$\alpha_i=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T+V\right]$$

$$=-\frac{1}{C_p}\left[\frac{RT}{V-6.4\times10^4}\frac{V-6.4\times10^4}{-p}+V\right]$$

$$=-\frac{1}{C_p}6.4\times10^4<0$$

所以，节流膨胀后，温度升高

例：评价绝热膨胀的降温效果

解：类似焦汤系数，定义一个绝热降压降温系数

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

绝热过程，对绝热方程求微分，有

$$(\gamma - 1)p^{\gamma-2}T^{-\gamma}dp + (-\gamma)p^{\gamma-1}T^{-\gamma-1}dT = 0$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = (1 - 1/\gamma)\frac{T}{p}$$

在一般温度下，绝热膨胀制冷效果很好。在低温几K情况下，绝热膨胀制冷效果下降

§2.3.5 循环过程与热机效率

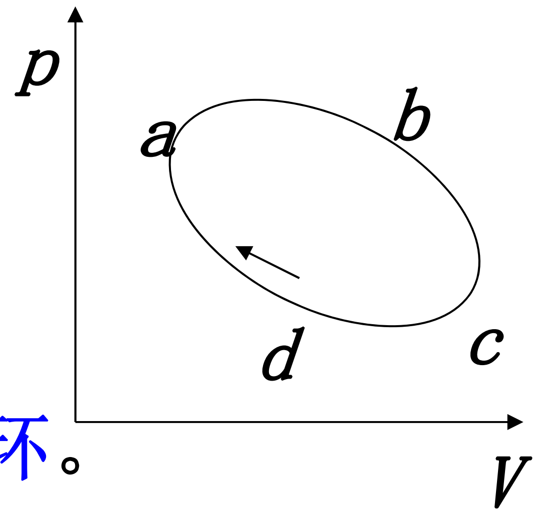
1.循环过程的特点

系统经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程，简称循环。

循环工作的物质称为工作物质。

循环过程的特点：$\Delta U=0$

若循环的每一阶段都是准静态过程，则此循环可用p-V 图上的一条闭合曲线表示。



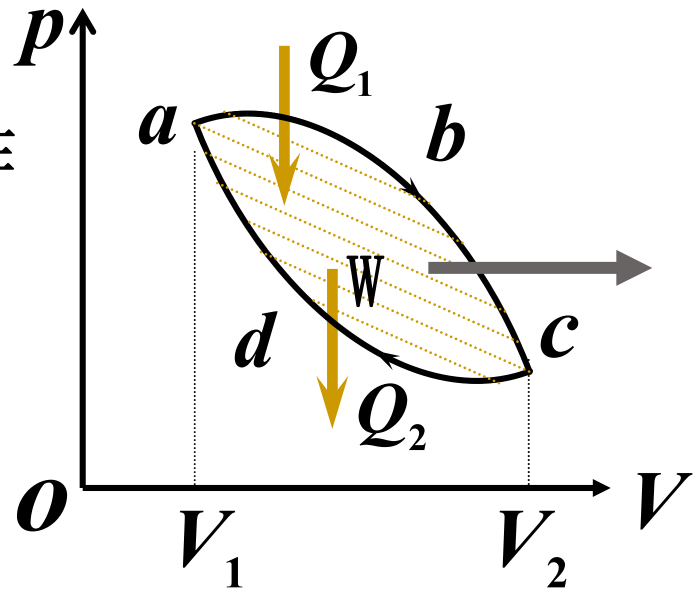
沿顺时针方向进行的循环称为正循环。

沿逆时针方向进行的循环称为逆循环。

正循环

$\Delta U = 0$

工作物质在整个循环过程中对外作的净功W等于曲线所包围的面积。



整个循环过程

工作物质从外界吸收热量的总和为Q_1放给外界的热量总和为Q_2

$$Q_{净} = Q_1 - Q_2 \qquad Q_{净} = W > 0$$

正循环过程是将吸收的热量中的一部分$Q_{净}$转化为有用功，另一部分Q_2放回给外界

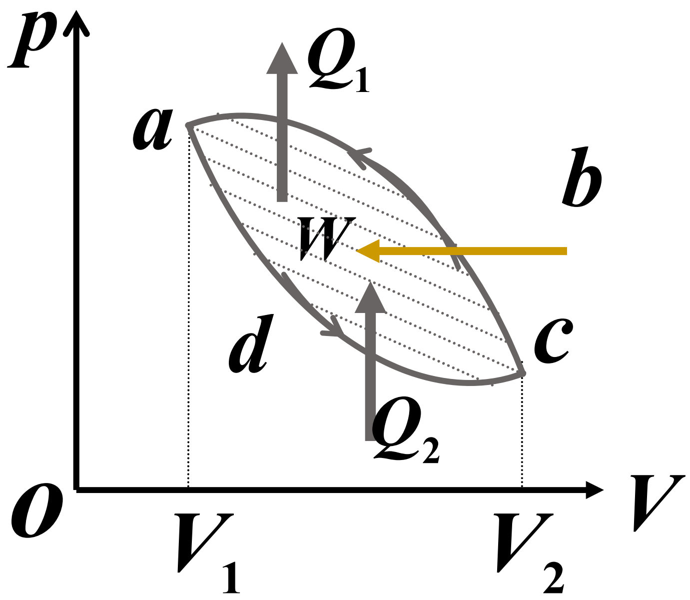
逆循环

工作物质在整个循环过程中对外作的净功W等于曲线所包围的面积。

整个循环过程

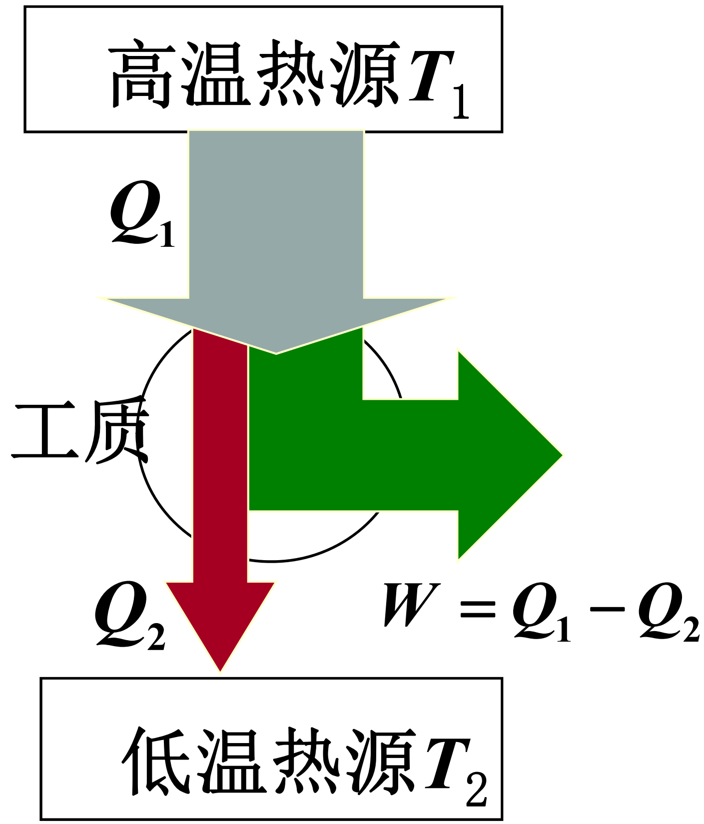
工作物质放给外界的热量的总和为Q_1(取绝对值)，从外界吸收热量总和为Q_2

$$Q_{净}=Q_1-Q_2 \qquad Q_{净}=W$$

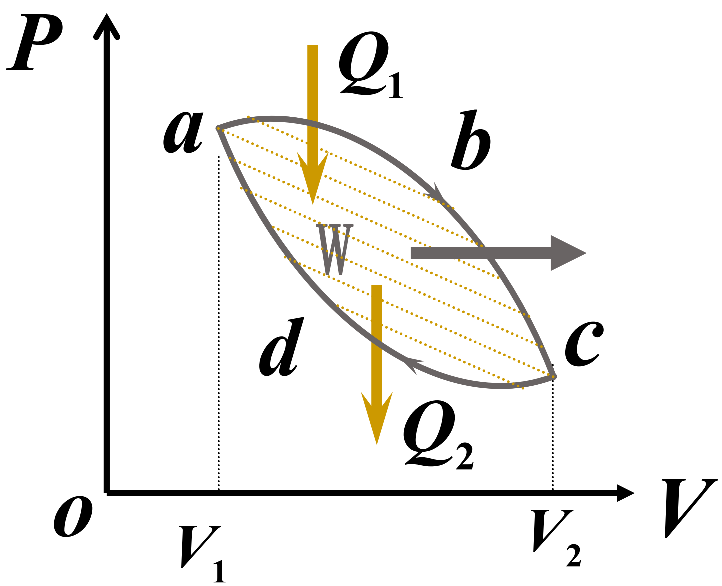


2. 热机效率

热机:通过工作物质从高温热源吸收热量，系统将吸收热量的一部分转化为对外界所做的功，将其余的热量传递给低温热源而恢复原状态，这样不断循环的机器即热机。



热机性能的重要标志之一就是它的效率.



热机效率:
(efficiency)

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

热机类型	效率%
汽油发动机 汽车/卡车	10~15
柴油发动机 汽车/卡车/机车	15~20
蒸汽机车	10

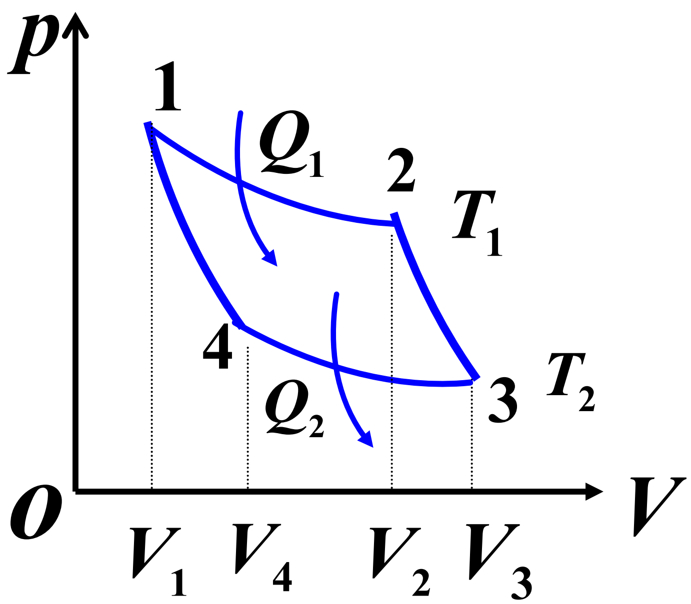
卡诺循环

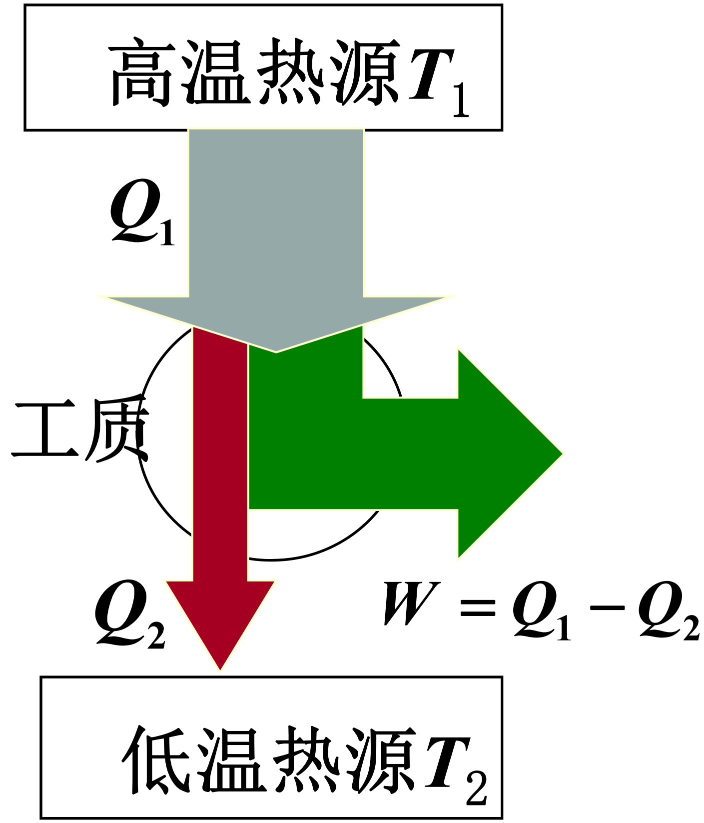
为了探索如何用较少的燃料获得较多的动力，以提高效率和经济效益，1824年，法国青年工程师卡诺设计了一种理想热机的循环过程，而且从理论上可以证明卡诺热机是效率最高的一种热机。

萨迪·卡诺

由两个等温过程和两个绝热过程所组成的循环称之为卡诺循环。

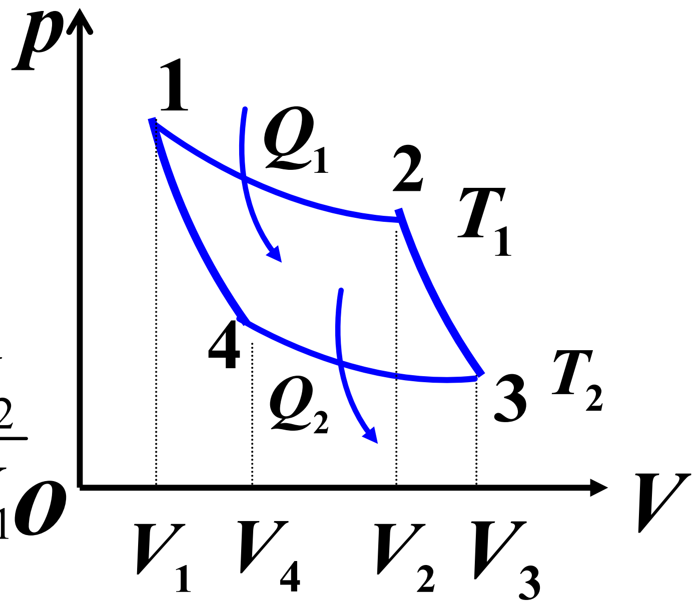
卡诺热机





1→2：与温度为T_1的高温热源接触，T_1不变，体积由V_1膨胀到V_2，从热源吸收热量为：

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu R T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



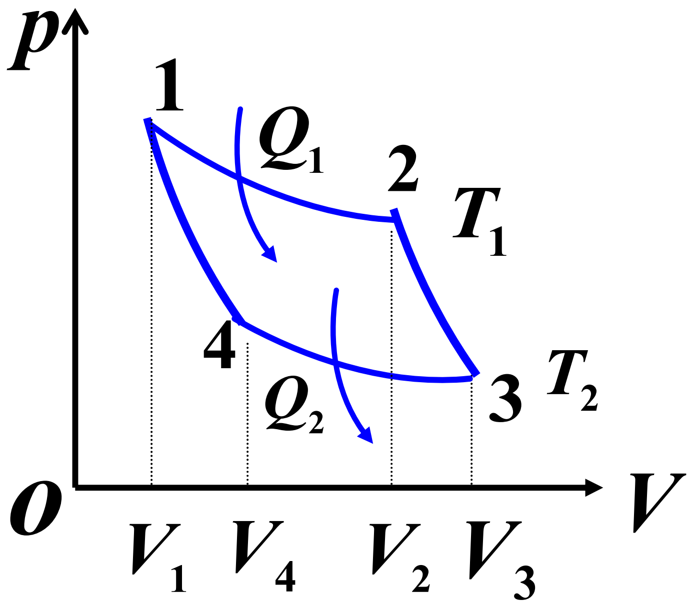
2→3：绝热膨胀，体积由V_2变到V_3，吸热为零。

3→4：与温度为T_2的低温热源接触，T_2不变，体积由V_3压缩到V_4，从热源放热为：

$$Q_2 = \mu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1：绝热压缩，体积由V_4变到V_1，吸热为零。

$$Q_1 = \mu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} \qquad Q_2 = \mu RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}$$



$$\eta_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln\frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln\frac{V_2}{V_1}}$$

对绝热线23和41：

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

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

$$V_3 / V_4 = V_2 / V_1$$

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

卡诺热机的效率

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

卡诺循环效率

说明：

（1）完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温和低温热源。

（2）卡诺循环的效率只与两个热源温度有关。

（3）卡诺循环效率总小于1。

例：现代热电厂，水蒸气温度580^0C, 冷凝水温度约30^0C

理论 $\eta_c = 1 - \frac{303}{853} = 64.5\%$

实际 最高约36%

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

- 提高热机效率的方法：

  提高高温热源的温度（容易）

  降低低温热源的温度（困难）

例： 蒸汽机的锅炉温度 $200 \sim 300^\circ C$

内燃机气缸内的温度 $1000 \sim 2000^\circ C$

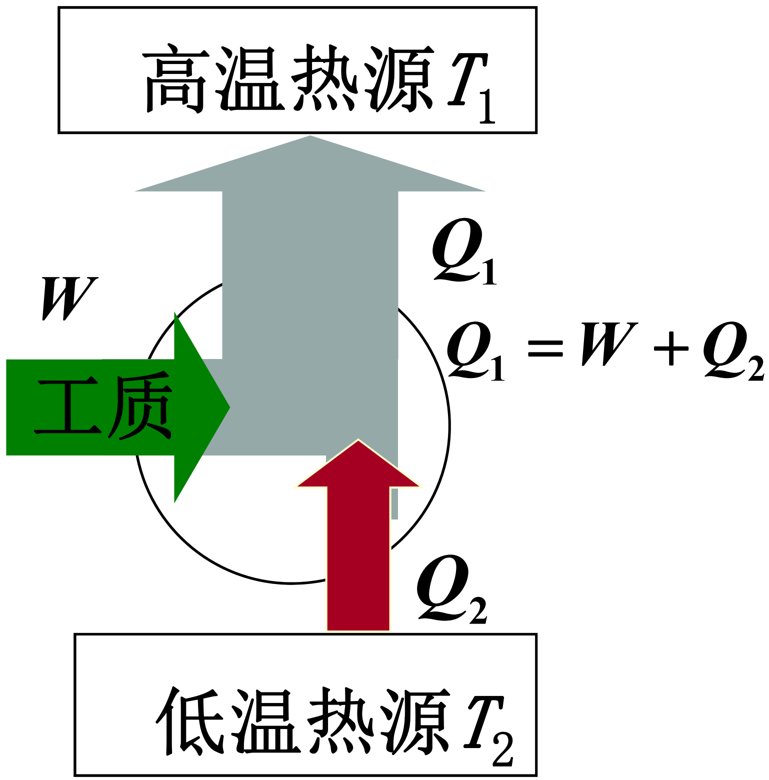
低温热源是周围环境的大气

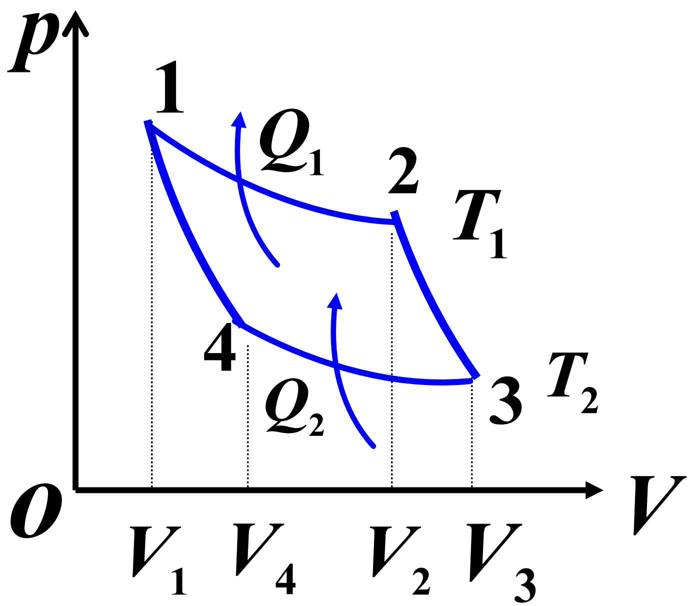
蒸汽机 $\eta_C = 12\% - 15\%$

内燃机 $\eta_C = 30\% - 40\%$

卡诺制冷机 逆向卡诺循环反映了制冷机的工作原理，其能流图如图所示。

工质把从低温热源吸收的热量Q_2和外界对它所作的功W以热量的形式传给高温热源Q_1.

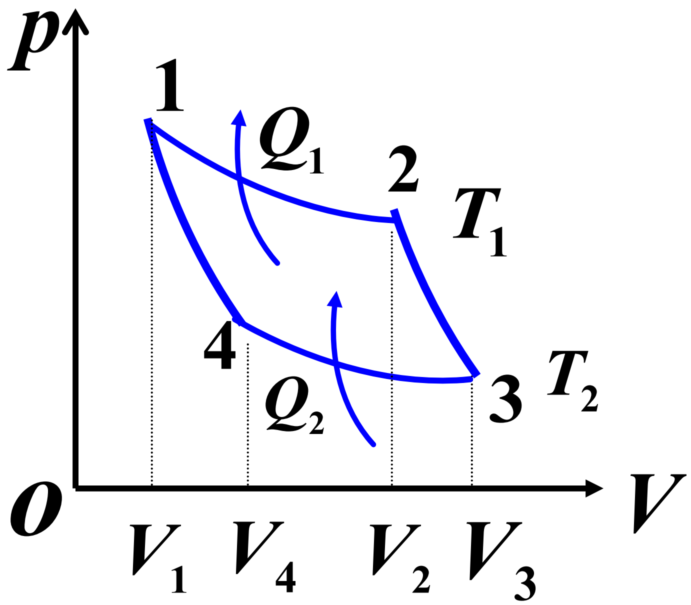




$$Q_2 = \mu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_1 = \mu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_3 / V_4 = V_2 / V_1$$



制冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \qquad \varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

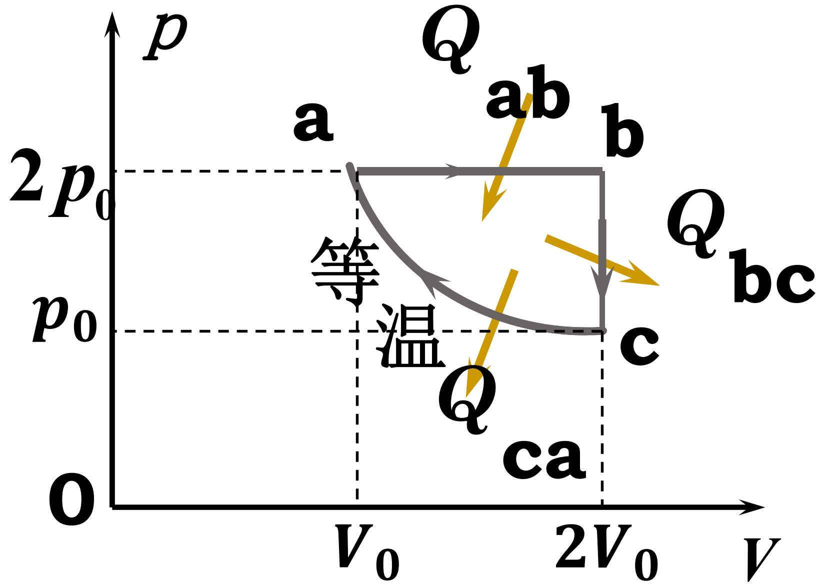
例 1*mol*氧气作如图所示的循环. 求循环效率.

解:

$$Q_{ab}=\mu C_{p,m}(T_b-T_a)$$

$$Q_{bc}=\mu C_{V,m}(T_c-T_b)$$

$$Q_{ca}=\mu RT_c\ln\frac{V_0}{2V_0}$$



$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{\mu C_{V,m}(T_b-T_c)+\mu RT_c\ln 2}{\mu C_{p,m}(T_b-T_a)}$$

$$=1-\frac{C_{V,m}(2T_c-T_c)+RT_c\ln 2}{C_{p,m}(2T_c-T_c)}=\frac{2-2\ln 2}{7}=8.7\%$$

例 设有一以理想气体为工质的热机循环，如图所示．试证其循环效率为

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

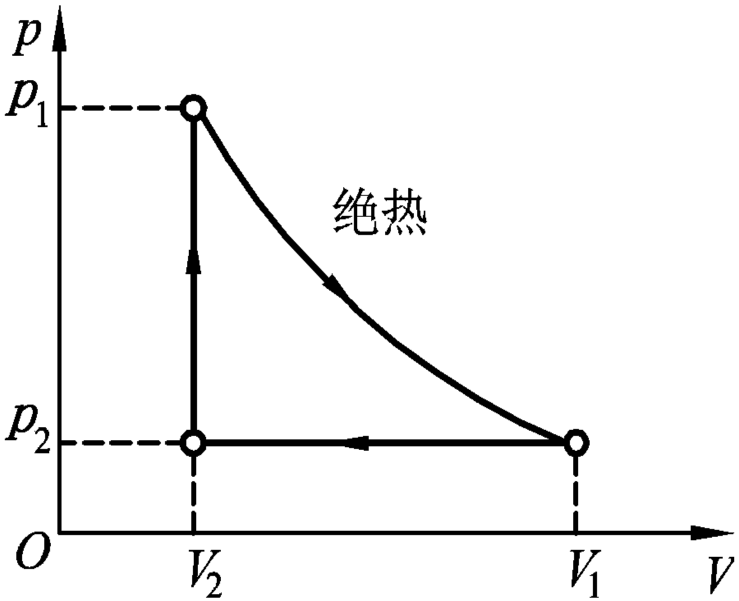
证：

$$PV = nRT$$

等体过程　吸热

$$Q_1 = \mu C_V (T_2 - T_1)$$

$$= C_V \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_2 V_2}{R}\right)$$



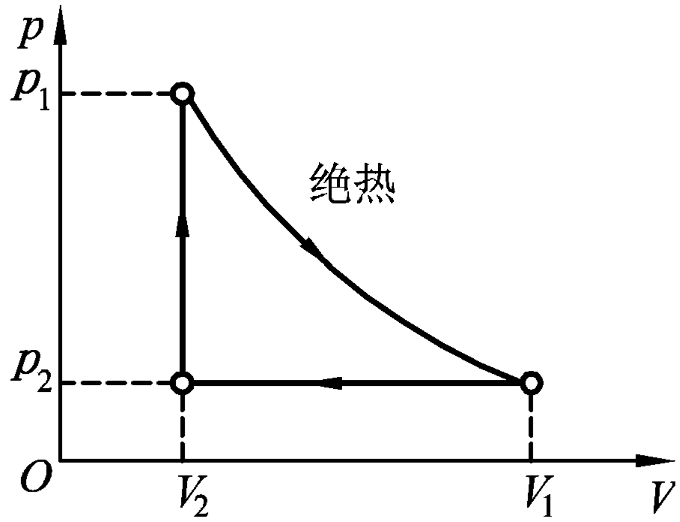
绝热过程

$$Q_3 = 0$$

$$PV = \mu RT$$

$$Q_1 = C_V\left(\frac{p_1V_2}{R} - \frac{p_2V_2}{R}\right)$$

等压压缩过程　　放热



$$Q_2 = \mu C_p(T_2' - T_1')$$

$$|Q_2| = \mu C_P(T_1' - T_2')$$

$$= C_P\left(\frac{p_2V_1}{R} - \frac{p_2V_2}{R}\right)$$

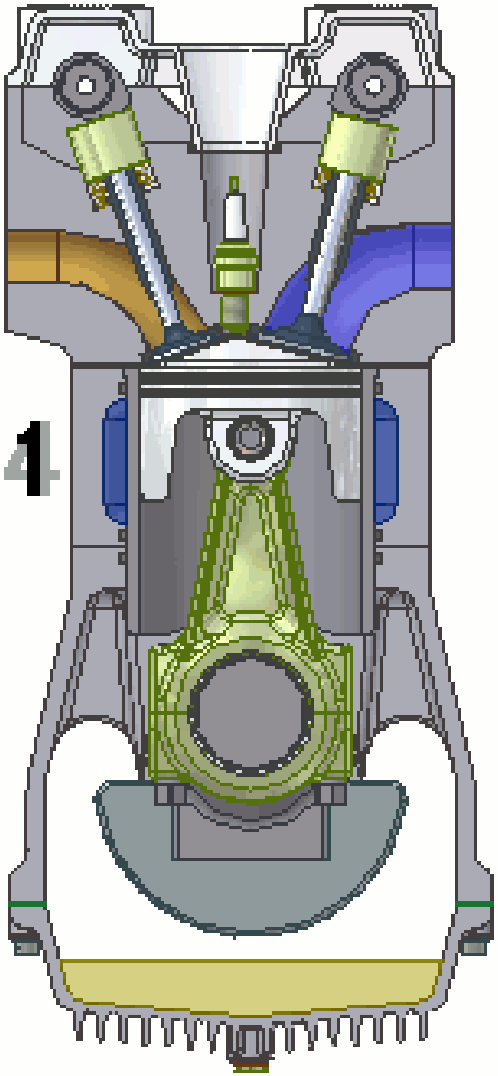
循环效率

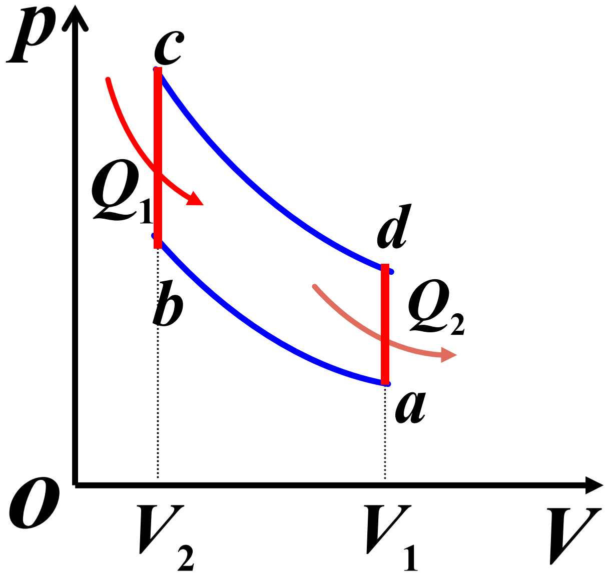
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{C_p(p_2V_1 - p_2V_2)}{C_V(p_1V_2 - p_2V_2)}$$

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

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

奥托循环





$a \to b$：绝热压缩

$b \to c$：等容吸热（汽油燃烧）

$c \to d$：绝热膨胀（动力冲程）

$d \to a$：等容放热

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

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

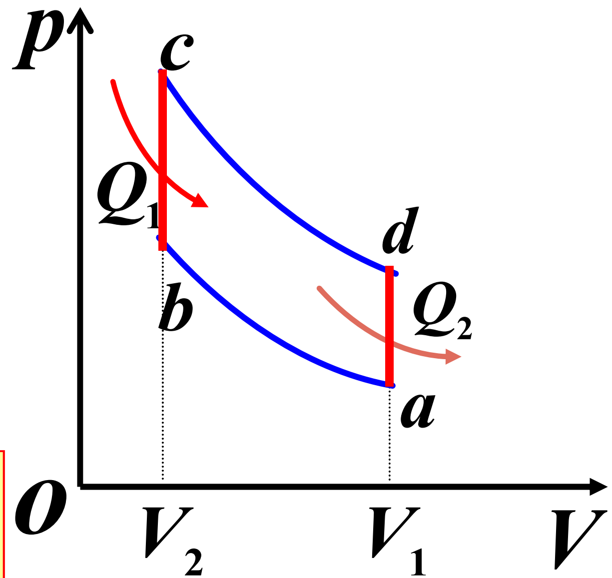
$$a \rightarrow b \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \qquad V^{\gamma-1}T = \text{恒量}$$

$$c \rightarrow d \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

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

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

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

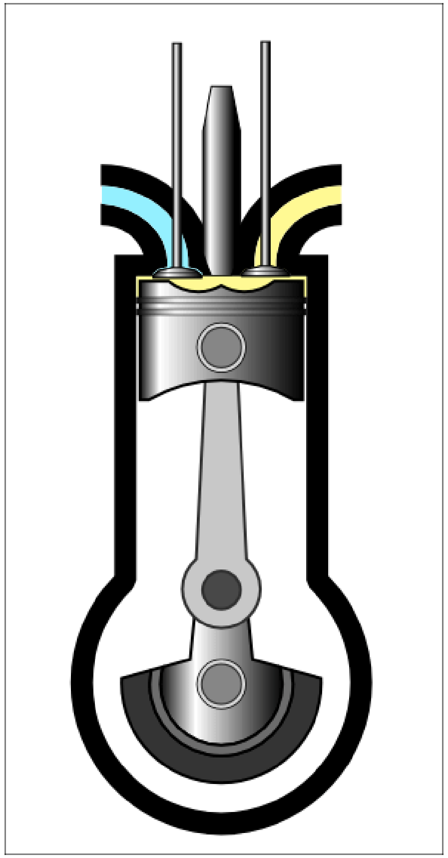


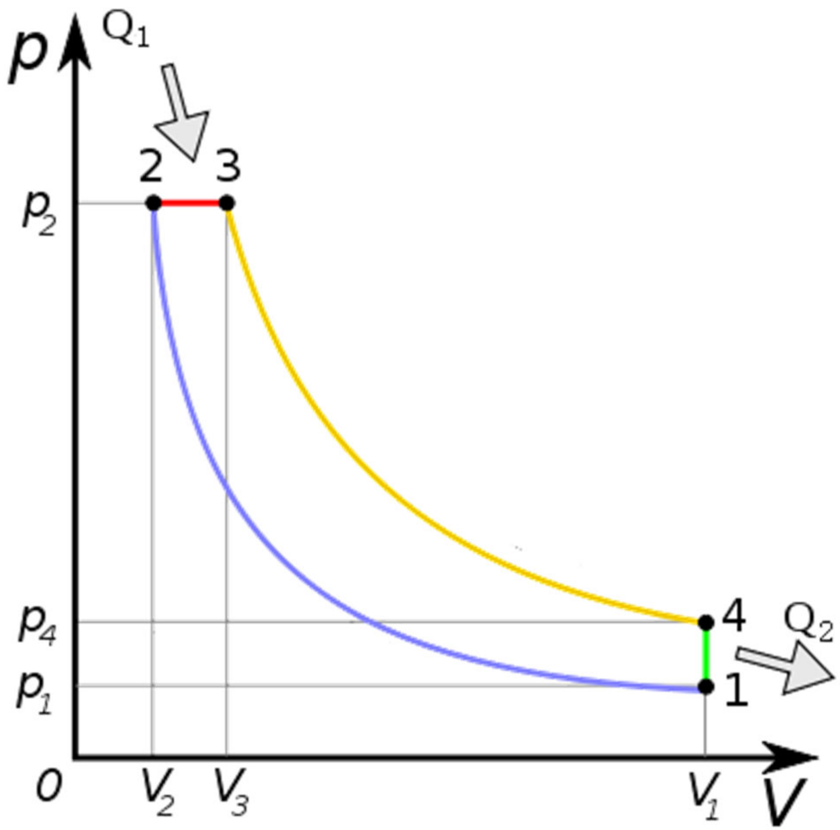
$$\frac{V_1}{V_2} = 7 \quad \gamma = 1.4$$

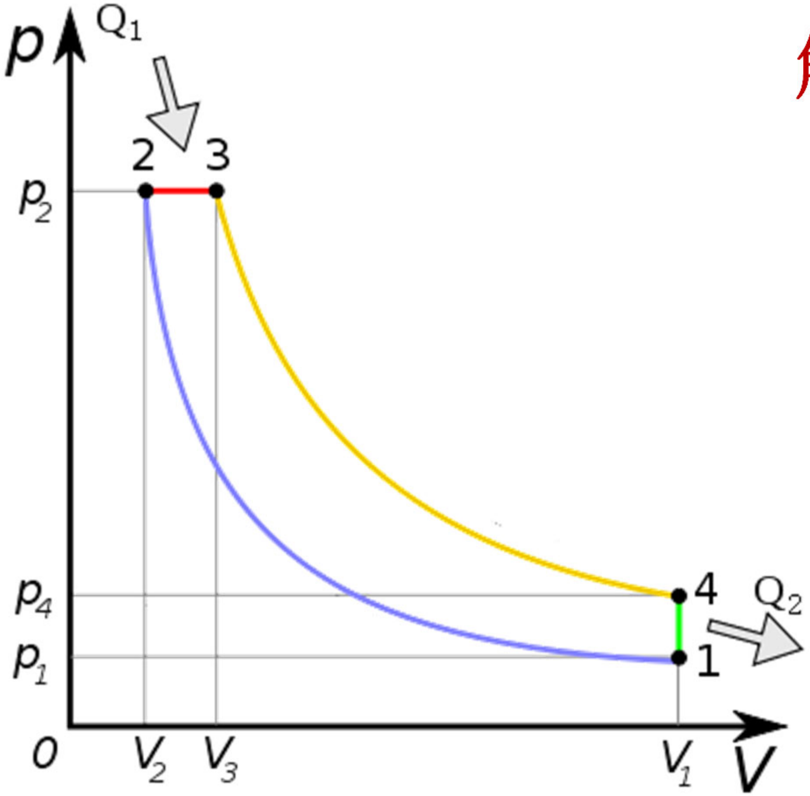
$\eta = 55\%$ 实际 $\eta = 25\%$

汽油内燃机的压缩比不能大于7，否则当空气和汽油的混合气在尚未压缩到b状态时，温度就已升高到足以引起混合气燃烧。

狄塞尔循环：四冲程柴油机的理想工作过程。如下图，1-2为绝热压缩，2-3为等压膨胀，3-4为绝热膨胀，4-1为等体降压。已知压缩比 $r=V_1/V_2$，定压膨胀比为 $\rho=V_3/V_2$ 求：狄塞尔循环的效率。







解： 由等体过程和等压过程

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

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

对等压过程和绝热过程

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \qquad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_3 / T_2 = V_3 / V_2$$

循环效率为 $\eta = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1} = 1 - \dfrac{C_{V,m}(T_4 - T_1)}{C_{p,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \dfrac{1}{\gamma}\dfrac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_4 / T_2 - T_1 / T_2}{T_3 / T_2 - 1}$$

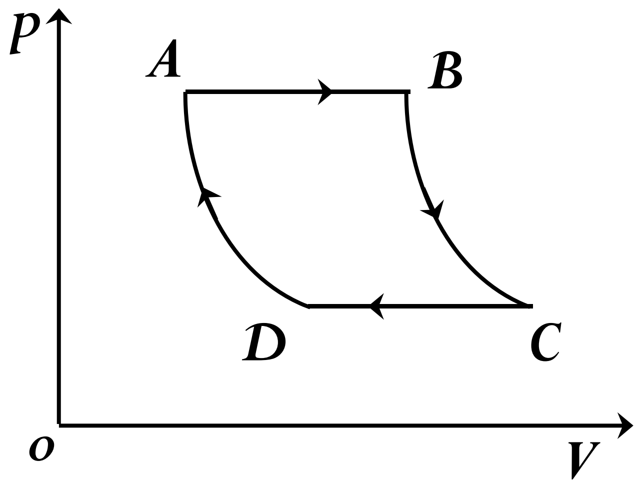
$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{(T_4 / T_3)(T_3 / T_2) - T_1 / T_2}{T_3 / T_2 - 1}$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{\left(V_3 / V_1\right)^{\gamma-1}(V_3 / V_2) - \left(V_2 / V_1\right)^{\gamma-1}}{V_3 / V_2 - 1}$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{\left(V_2 / V_1\right)^{\gamma-1}(V_3 / V_2)^{\gamma} - \left(V_2 / V_1\right)^{\gamma-1}}{V_3 / V_2 - 1}$$

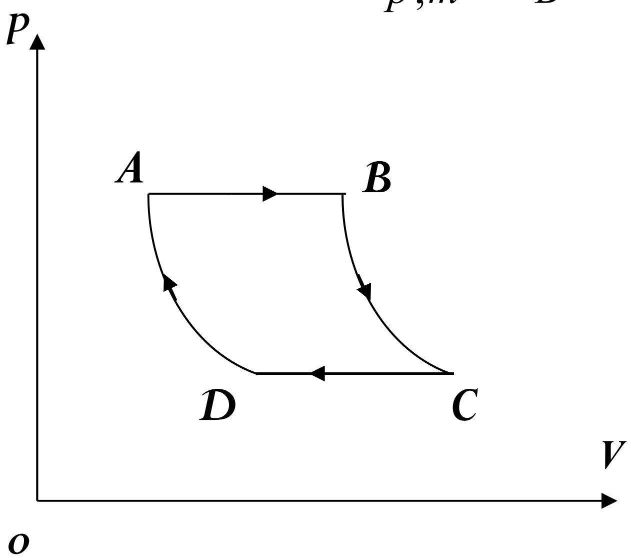
$$= 1 - \frac{r^{1-\gamma}}{\gamma}\frac{\rho^{\gamma} - 1}{\rho - 1}$$

布莱顿循环：燃气轮机的理想工作过程。如下图，A-B为等压膨胀，B-C为绝热膨胀，C-D为等压压缩，D-A为绝热压缩。已知：T_C =300K, T_B =400K。 试求：此循环的效率。



解： $$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_{DC}|}{Q_{AB}}$$

$$\eta = 1 - \frac{\nu C_{p,m}(T_C - T_D)}{\nu C_{p,m}(T_B - T_A)} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} = 1 - \frac{T_C(1 - T_D/T_C)}{T_B(1 - T_A/T_B)}$$



$$\left.\begin{aligned} p_A^{\gamma-1} T_A^{-\gamma} &= p_D^{\gamma-1} T_D^{-\gamma} \\ p_B^{\gamma-1} T_B^{-\gamma} &= p_C^{\gamma-1} T_C^{-\gamma} \\ p_A = p_B,\ & p_C = p_D \end{aligned}\right\} \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C}$$

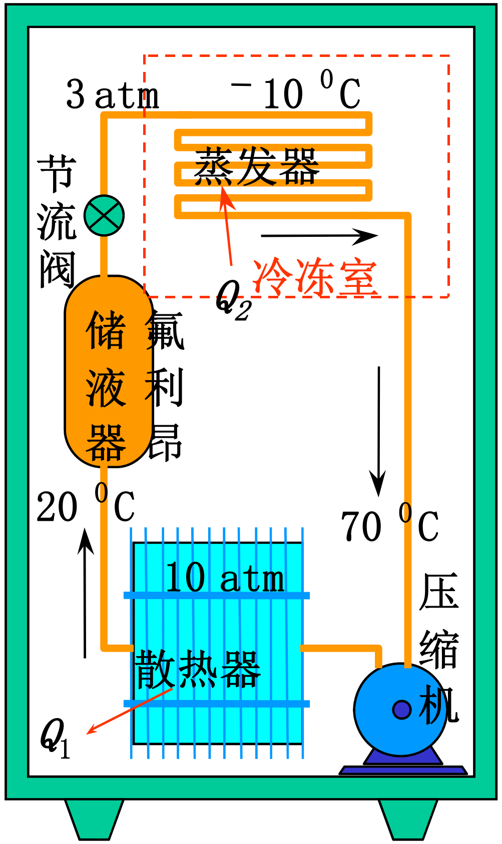
$$\eta = 1 - \frac{T_C(1 - T_D/T_C)}{T_B(1 - T_A/T_B)} = 1 - \frac{T_C}{T_B} = 25\%$$

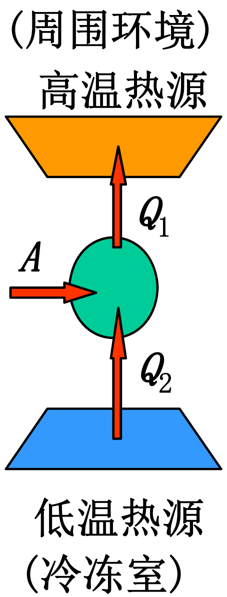
- 制冷机和热泵

电冰箱的工作原理

工质用较易液化的物资，如氨和氟里昂。

家用电冰箱循环示意图





基本物理原理：

物体相变 气态⇒液态，放热

液态⇒气态，吸热

氨气在压缩机内被急速压缩，使其压强增大，且温度升高。进入散热器（高温热源）后，由于向冷却水（或周围空气）放热而凝结为液态氨。

液态氨经过节流阀的小孔通道后，降压降温并且部分汽化，再进入蒸发器。

液态氨将从冷冻室（低温热源）中吸热，使冷冻室温度降低而自身全部蒸发为蒸汽。

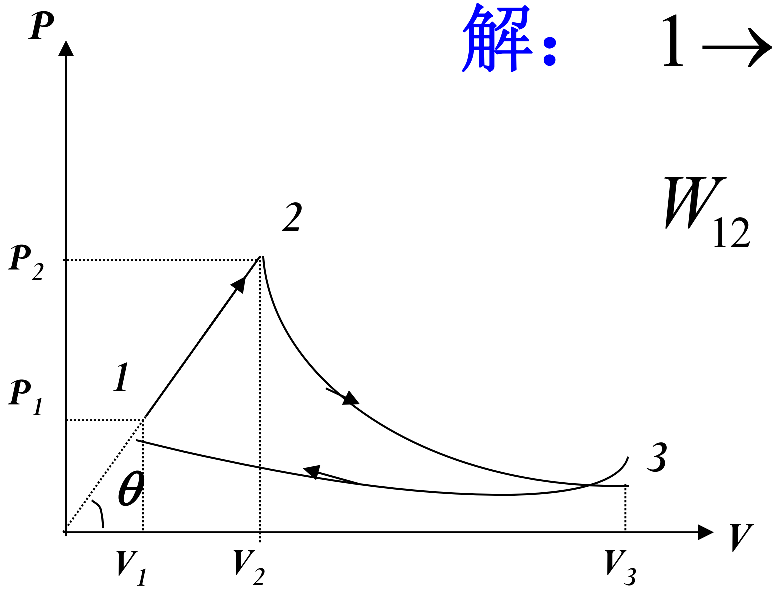
此氨蒸汽最后被吸入压气机进行下一个循环。

例 1mol 双原子分子$\left(C_V=\frac{5}{2}RT\right)$理想气体作如图的可逆循环过程，其中1–2为直线，2–3为绝热线，3–1为等温线. 已知θ=45°, $T_2=2T_1$，试求：

（1）各过程的功，内能增量和传递的热量；

（用T_1和已知常数表示）

（2）此循环的效率 η.



解：$1\rightarrow 2, p=V$

$$W_{12}=\frac{1}{2}(p_1+p_2)(V_2-V_1)$$

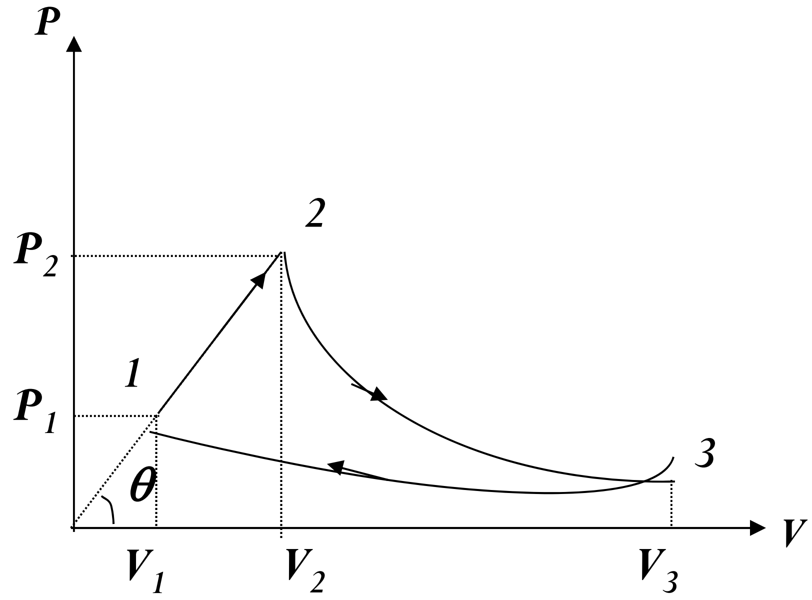
$$=\frac{1}{2}(p_2V_2-p_1V_1)=\frac{1}{2}R(T_2-T_1)$$

$$=\frac{1}{2}RT_1$$

$$\Delta U_{12} = vC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}RT_1$$

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

$2 \rightarrow 3$绝热过程 $Q_{23} = 0$



$$\Delta U_{23} = -W_{23}$$

$$= vC_{V,m}(T_3 - T_2) = -\frac{5}{2}RT_1$$

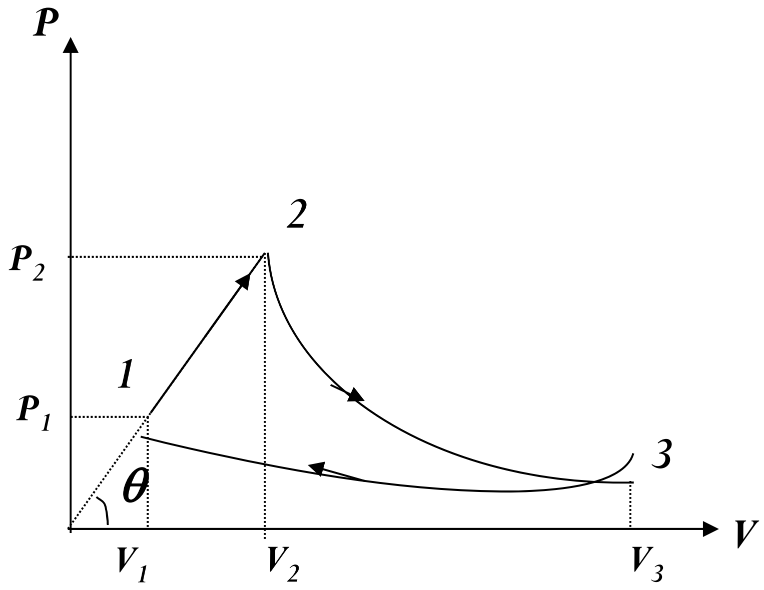
$3 \rightarrow 1$等温过程 $\Delta U_{31} = 0$

$$W_{31} = Q_{31} = vRT_1 \ln\frac{V_1}{V_3}$$

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$$

$$V_2 = \sqrt{2}V_1$$

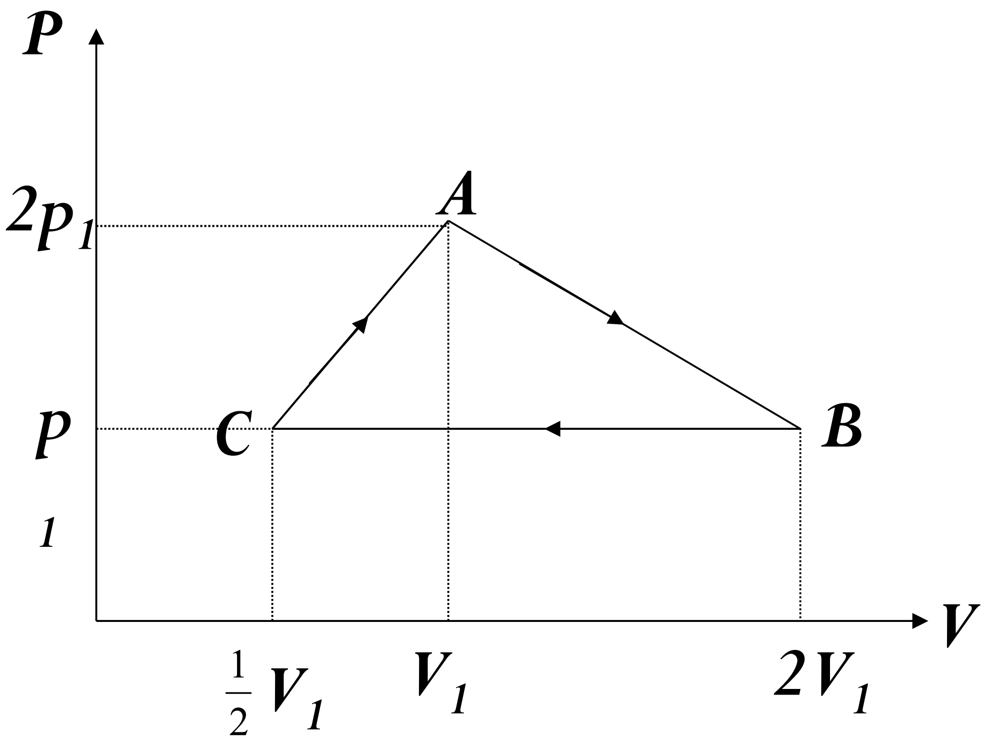
$$V_3 = 8V_1$$



$$W_{31} = Q_{31} = vRT_1 \ln\frac{V_1}{V_3} = -3RT_1 \ln 2$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_{31}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{3RT_1 \ln 2}{3RT_1} = 30.1\%$$

例 1*mol* 多原子分子(Cv=3R)的理想气体，经如图所示的循环，求：该循环的效率。



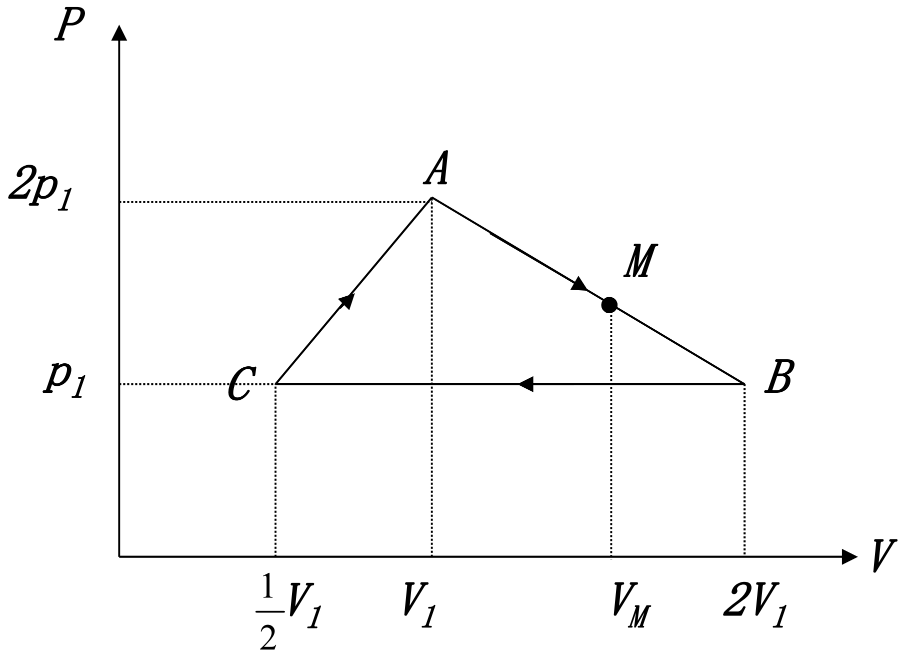
解： $$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

$$W = S_{\Delta ABC} = \frac{3}{4} p_1 V_1$$

$$p = -\frac{p_1}{V_1} V + 3p_1$$

$$dQ = \nu C_{V,m} dT + pdV$$

$$= (12p_1 - 7\frac{p_1}{V_1} V) dV$$



$$\frac{dQ}{dV} = 0$$ 吸放热转换点

$$V = \frac{12}{7} V_1$$

$$Q_{AM}=\int_{V_1}^{V_M}(12p_1-7\frac{p_1}{V_1}V)dV=\frac{25}{14}p_1V_1$$

$$Q_{CA}=\nu C_{V,m}(T_A-T_C)+S_{\square}=\frac{21}{4}p_1V_1$$

$$\eta=\frac{W}{Q_{吸}}$$

$$=\frac{W}{Q_{CA}+Q_{AM}}$$

$$=10.7\%$$