

## 第一章 热力学基本规律

本章总课时安排 10 节

### § 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

#### 一、热力学研究对象

由大量微观粒子组成的宏观物质系统。

#### 二、系统的分类（孤立系、闭系、开系）

有无能量交换	有无物质交换	系统种类
无	无	孤立系
有	无	闭系
有	有	开系

#### 三、热力学平衡态

在不受外界影响的条件下，系统的性质不随时间变化的状态为热力学平衡态。

- 1、弛豫过程与弛豫时间；
- 2、不受外界影响条件；
- 3、热动平衡；
- 4、非孤立系的平衡态。

#### 四、状态函数

- 1、状态参量
- 2、状态函数
- 3、非热学特有参量（四类基本参量）  
几何参量、力学参量、化学参量、电磁参量
- 4、热学特有参量  
温度  $T$
- 5、简单系统

#### 五、相

一个物理性质均匀的系统称为一个相。根据相的数量，可以分为单相系和复相系。

#### 六、非平衡态的描述

#### 七、热力学量的单位

SI 制

### § 1.2 热平衡定律及温度

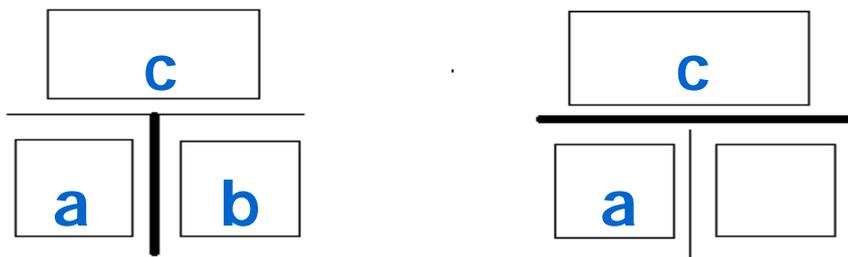
#### 一、态函数温度

- 1) 有关概念：绝热、热平衡；
- 2) 实验图例

#### 二、热平衡定律(热力学第零定律)

1、定律内容:

如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡, 它们彼此也处在热平衡.



示意图

2、推导过程如下:

若 A 与 B 平衡, 则有:

$$f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0$$

$$\therefore p_C = F_{AC}(p_A, V_A, V_C)$$

B 与 C 平衡, 有:

$$f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$$

$$\therefore p_C = F_{BC}(p_B, V_B, V_C)$$

$$\therefore F_{AC}(p_A, V_A, V_C) = F_{BC}(p_B, V_B, V_C)$$

由若平衡定律, A 与 B 平衡,

$$\therefore f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$$

故: 
$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$$

存在着态函数  $g(P,V)$  用来表征系统热平衡状态下的特征, 经验表明, 这就是系统的温度。

三、温度计与温标

- 1、经验温标: 凡是以某物质的某一属性随冷热程度的变化为依据而确定的温标称为经验温标。
- 2、理想气体温标:
- 3、热力学温标: (绝对温标)
- 4、摄氏温标: 单位--摄氏度--
- 5、华氏温标

注:

- 热力学温标: 不依赖任何具体物质特性的温标。
- 在理想气体可以使用的范围内, 理想气体温标与热力学温标是一致的。

## § 1.3 物态方程

### 一、物态方程

温度与状态参量之间的函数关系。

对于简单系统：有  $f(p, V, T) = 0$

### 二、常用物理量

常用的热力学系数如下：

$$1. \text{体积膨胀系数} \quad : \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$2. \text{压强系数} \quad : \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$3. \text{等温压缩系数} \quad : \kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$$

$$4. \text{三者之间存在关系} \quad : \kappa_T p \beta = \alpha$$

### 三、物态方程的示例：

#### 1、气体的物态方程.

a、玻—马定律与阿氏定律

b、理想气体状态方程:

c、实际气体的状态方程:

#### 2、范德瓦尔斯方程:

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

#### 3、昂尼斯方程:

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

$$\text{或: } pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots$$

#### 4、简单的固体和液体 (已知: $\alpha$ 、 $\kappa_T$ )

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]$$

#### 5、顺磁介质:

$$M = CH/T \text{ (实验公式)}$$

#### 6、液体表面薄膜

$$\sigma = \sigma_0(1 - \theta/\theta_0)$$

### 四、广延量和强度量

广延量：与系统的质量或摩尔数成正比的量。如体积，总磁矩等。

强度量：与系统的质量或摩尔数无关的量。如摩尔体积，密度等。

## § 1.4 准静态过程与功

### 一、准静态过程

- 1、系统从一个状态（平衡态或非平衡态）变化到另一个状态的过程叫热力学过程。
- 2、准静态过程：过程又无限靠近的平衡态组成，过程进行的每一步，系统都处于平

平衡态。

- 3、近似的准静态过程
- 4、准静态过程的判据和重要性质
  - a、驰豫时间判据
  - b、对于无摩擦阻力系统，外界作用力可用平衡态状态参量来表示。

## 二、准静态过程的功

1、体积变化功（外界对系统）  $dW = -Adx$

2、液体表面膜面积变化功  $dW = \sigma dA$

3、电介质的极化功  $dW = Vd(\frac{\epsilon_0 E^2}{2}) + VE dP$

4、磁介质的磁化功  $dW = Vd(\frac{\mu_0 H^2}{2}) + \mu_0 V H dm$

- 5、一般情况下，准静态中，外界对系统做的  
广义功：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

其中  $y_i$  -----外参量（广义位移）  
 $Y_i$ -----广义力

## § 1.5 热力学第一定律

### 1、热传递

[做功]：系统与外界传递能量的一种方式，外参量改变  $dx$ 。

[热传递]：温度不相同的两个物体之间相互接触，它们之间将有热量交换，叫做热传递，（外参量不变）能量是通过接触面上的分子碰撞和热辐射而传递的。

### 2、绝热过程中能量的传递与转化

#### 1) 绝热过程

某一过程中，系统的状态变化完全是由机械作用或电磁作用的结果，而没有受到其他影响，这样的过程称为绝热过程。

#### 2) 实例

- a) 机械做功；
- b) 电源做功。

注：在绝热过程中，外界对系统所作的功仅取决于系统的初、末状态，而与过程无关。

#### 3) 内能 $U$ ----态函数

$$U_B - U_A = W_S$$

绝热过程中外界对系统所做的功  $W_S$  定义一个态函数  $U$  在终态和初态之差。

上式意义：外界在过程中对系统所做的功可能化为系统的内能。

内能是一种能量形式，单位-----焦耳----J

#### 4) 热量定义

$$Q=U_B-U_A-W$$

当系统经历一个非绝热过程时，外界对系统所做之功自然不等于过程前后其内能的变化  $\Delta U=U_B-U_A$ ，两者之差即为系统在过程中以热量的形式从外界吸收的热量。

热量单位：焦耳-----J

### 3、热力学第一定律（能量转化与守恒定律）

1) 数学表达式：  $U_B-U_A = W+ Q$

2) 意义：

系统在终态和初态的内能之差，等于在过程中外界对系统所做的功与系统从外界吸收的热量之和。

或：通过做功和热传递两种方式所传递的热量都转化为系统的内能。

注：① 内能是状态函数 与过程无关。

② 功和热量均为过程量，与过程有关。

3) 微观解释

内能：是系统内分子无规则运动的能量总和的统计平均值。

$$U = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{ki} + E_{pi} + E_{内i}$$

内能是广延量，

$$U = \sum_{j=1}^M U_j = U_1 + U_2 + \dots +$$

4) 能量转化与守恒定律

**内容表述：**自然界一切物质都是具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在传递和转化过程中，能量的数量保持不变。

另一表述：第一类永动机是不能制成的。

证明：

∵ 系统经历一个有限过程有：

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W$$

当系统经历一个循环过程而回到初始状态时，对循环过程积分，由上公式得到：

$$0 = \oint \bar{d}Q + \oint \bar{d}W = Q + W$$

即：  $Q = -W$

上式表明，系统经循环过程后，系统对外界做的功（-W），等于从外界吸收的热量 Q，若外界不供给热量，则系统不能对外界做功。因此，第一类永动机是不可能造成的。

证毕。

**作业布置：**

**P64: 1.1, 1.2, 1.3**

§ 1.6 热容量  $C_v$  与焓  $H$ 

## 一、热容量

## 1、热容量:

一个系统在某一过程中温度升高 1K 所吸收的热量, 称为系统在该过程的热容量。

即:

$$\text{定义式: } C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

单位: 焦耳/开 -----  $J \cdot K^{-1}$

注意: 广延量, 与物质固有性质和质量有关

2、摩尔热容量  $C$ 

1 摩尔物质的热容量  $C$

系统的热容量与摩尔热容量的关系为:  $C = nc$

## 3、比热

单位质量的物质在某一过程中的热容量称为物质在该过程的比热。

$$\text{即: } c_{\text{比}} = \frac{C}{n}$$

4、等容热容量  $C_v$ 、等压热容量  $C_p$ 

$C_v$ : (等容过程)

$$\because dV = 0, W = 0, \therefore Q = \Delta U$$

$$\text{则: } C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

物理含义:  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$  表示体积不变的条件下, 内能随温度的变化率。

注:  $\because U$  是  $T, V$  的函数, 所以  $C_v$  也是  $T, V$  的函数。

$C_p$ : (等压过程)

$\because$  外界对系统所做的功为:

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

则有:  $Q = \Delta U + p\Delta V$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p$$

$\therefore$

$$= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

## 二、焓 H (状态函数)

### 1、引入

$$H = U + pV$$

等压过程焓的变化:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (= Q)$$

焓的重要特征是: 在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增加值。

则:

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

注:  $C_p$  是 T, p 的函数。

到此为止, 已经引入两个状态函数: 内能 U、焓 H。

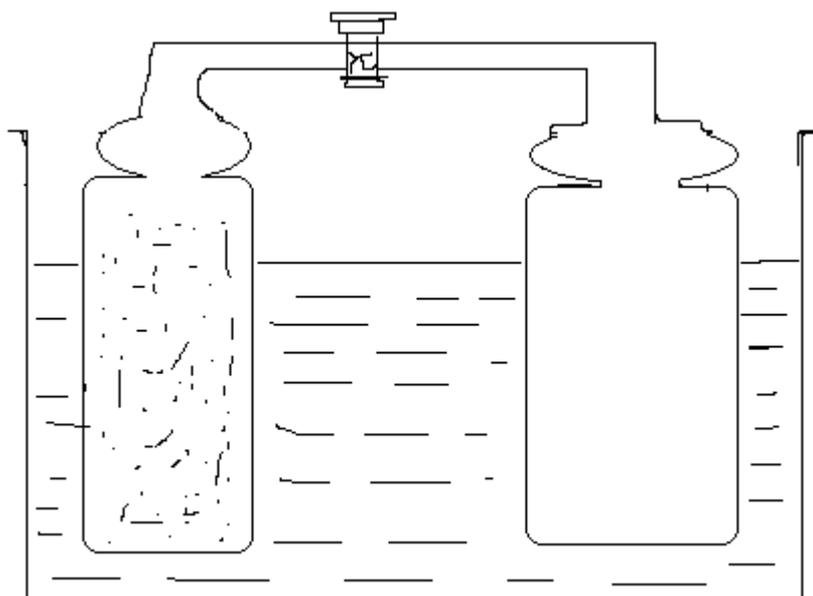
## § 1.7 理想气体内能

### 1、自由膨胀实验

实验目的: 研究气体的内能----焦耳;

实验结果: 水温不变。

实验装置图: 如图所示。



自由膨胀实验

真空膨胀: 不受外界阻力  $W=0$

水温不变, 无热量交换  $Q=0$

推出结果:  $\Delta U = Q + W = 0$

结论: 气体的内能在过程前后不变。

## 2、焦耳定律

1) 内容：气体的内能只是温度的函数，与体积无关，这个结果称为焦耳定律。

2) 推导过程：

选  $T, V$  为状态参量，内能函数为  $U=U(T, V)$

这三个变量之间存在这一函数关系，则有：

$$f(U, T, V) = 0$$

利用规律：
$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$
 推出

所以：
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

其中  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  为焦耳系数，它描述在内能不变的过程中，温度随体积的变化率。

已知焦耳实验得出  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$

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

表明：气体的内能只是温度的函数，与体积无关，这个结果称为焦耳定律。

注意：

1) 焦耳定律适用范围：在气体压强  $\rightarrow 0$  的极限条件下才适用。一般情况下  $U = U(T, V)$

2) 理想气体，严格遵守焦耳定律、玻意耳定律、阿氏定律的气体称为理想气体。

3) 气体内能的微观解释：

从微观角度来看气体的内能是气体分子无规则运动能量总和的平均值统计，在无外场时，分子无规则运动的能量包括：

$$E = E_k + E_p + E_{\text{相}} \quad (\text{分子平均距离有关—与体积有关})$$

$$\overbrace{E_k + E_p}^{\text{与体积无关}} \quad \text{理气 稀薄}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{理想气体内能与体积无关}}$$

## 3、理想气体的相应量

定容热容量：
$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

(只是单一变量的函数，故可以用作微分符号表示微商，不用偏微商)

内能函数积分式：

$$U = \int C_v dT + U_0$$

焓:  $H = U + pV = U + nRT$  也是温度的函数。

∴理想的焓只是温度的函数, 故偏导数也可写成

$$\text{导数: } C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$\text{又得到焓: } H = \int C_p dT + H_0$$

$$\text{故推得: } C_p - C_v = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(U + nRT) - \frac{dU}{dT} = nR$$

$$\text{所以: } C_p - C_v = nR$$

$$\text{定义: } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR \quad (R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K})$$

注意: 理想气体定压热容量和定容热容量为 T 的函数, 故  $\gamma$  也是温度的函数。

$$U = C_v T + U_0$$

$$H = C_p T + H_0$$

当温度变化范围不大, 可以把理想气体的热容量  $C_v$ 、 $C_p$  和  $\gamma$  视为常数, 故得到上述结果。

## § 1.8 理想气体绝热过程

### 一、准静态绝热过程

热 I 定律表达式:

$$dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$$

因为: 绝热过程:  $\bar{d}Q = 0$

准静态过程, 外界对气体做功,  $\bar{d}W = -pdV$

由焦耳定律得到内能全微分可表述为:

$$dU = C_v dT \quad (\text{P}_{31} \quad 1.7.3 \text{ 公式: } C_v = \frac{dU}{dT})$$

则得到:  $C_v dT + pdV = 0$

又, 理想气体物态方程全微分, 由公式  $pV = nRT$

$$pdV + Vdp = nRdT$$

利用  $C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{nR}{\gamma-1}$ ,  $C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma-1}$  得到

$$\left. \begin{aligned} p dV + V dp &= C_v (\gamma - 1) dT \\ C_v dT + p dV &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{推导出:}$$

$$pV^\gamma = C$$

意义：理想气体在准静态绝热过程中所经历各个状态，其压强与体积的  $\gamma$  次方的乘积是恒定不变的。

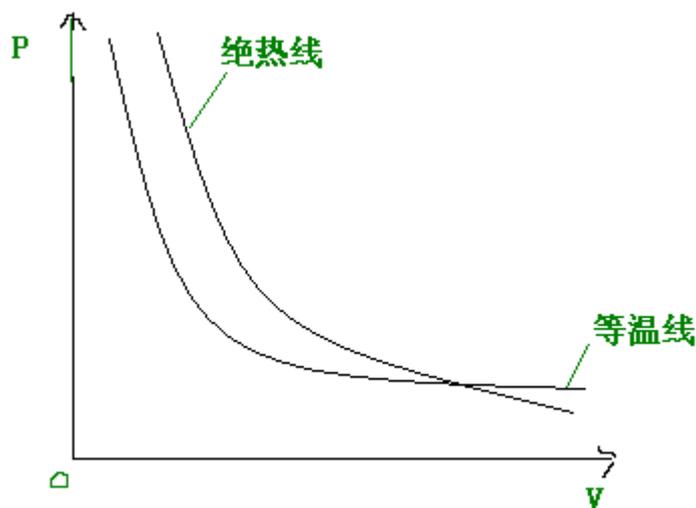
## 二、绝热线

绝热线

$$\because \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

$\therefore$  故与等温线相比，绝热线的斜率更陡些。

线图如下：



## 三、T---V 线， P---V 线

将  $pV^\gamma = C$  与  $pV = nRT$  联立分别消去  $P$ ,  $V$  可得到下列两种关系式：

$$TV^{\gamma-1} = \text{恒量}$$

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

## 四、实例分析

某一气体的  $\gamma$  值可通过测量在该气体中声速来确定。

声速公式是:

$$\alpha = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad \text{其中} \begin{cases} p \text{ 压强} \\ \rho \text{ 介质的密度} \end{cases}$$

$$\therefore \alpha^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$$

其中  $v = \frac{1}{\rho}$  是介质的比体积 (单位质量的体积)

$$\text{由} \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\text{得到:} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -\gamma \frac{p}{V}$$

$$\text{所以} \alpha^2 = \gamma p v = -\gamma \frac{p}{\rho}$$

例: 在  $0^\circ\text{C}$  下空气的声速为  $331\text{ m/s}$  空气摩尔质量  $m^+ = 28.96\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \gamma &= \alpha^2 \frac{\rho}{p} = \alpha^2 \frac{\rho}{nRT} = \alpha^2 \frac{\rho V}{nRT} = \alpha^2 \frac{m^+}{RT} \\ &= (331\text{ m/s})^2 \frac{28.96\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{ mol}^{-1}\cdot 273\text{ K}} = 1.40 \end{aligned}$$

作业布置:

第二次: P66 1.6, 1.7, 1.11, 1.12, 1.13

第三次: P66

## § 1.9 理想气体卡诺循环

### 一、本节内容

#### 1、热机效率

热力学知识的一个重要应用是, 利用热机将  $Q \rightarrow W$  驱动机械得以对外做功, 提供动力。

本节讨论热机的效率问题; 介绍热力学第一定律; 理想气体的性质。

工作物质-----理想气体

热机作用-----:  $Q \rightarrow W$

#### 2、能量转化

讨论理想气体准静态等温、绝热过程中的能量的转化。

### 1) 等温过程

1mol 理想气体、等温变化，则有： $pV = RT$

$$\text{又外界做功： } W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_B}{V_A} \text{-----(1)}$$

又根据焦耳定律： $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

则根据第一定律有：气体在过程中从热源吸收的热量 Q

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A} \text{----- (2)}$$

上两式表明，在等温膨胀过程中，理想气体从热源吸收的热量，并且全部转化为对外做的功。

在等温压缩过程中，外界对气体做功，通过气体转化为热量传递给热源。 /

### 2) 绝热过程中

$$pV^\gamma = C$$

当理想气体在该过程中体积由  $V_A \text{-----} \rightarrow V_B$  外界所做的功是：

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right)$$

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma = C$$

$$W = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma-1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_v (T_B - T_A)$$

上公式中右侧是理想气体在终态 B 和初态 A 的内能之差。

(这可用第一定律得出  $W = \Delta U \text{-----} \because Q = 0$ )

表明：在绝热压缩过程中，外界对气体做功，且这功全部转化为气体的内能，而使得气体的温度升高；

在绝热膨胀过程中，外界对气体做负功，实际上是气体对外界做功，这功是由气体在过程中所减少的内能转化而来的，气体的内能既然减少，其温度就降低。

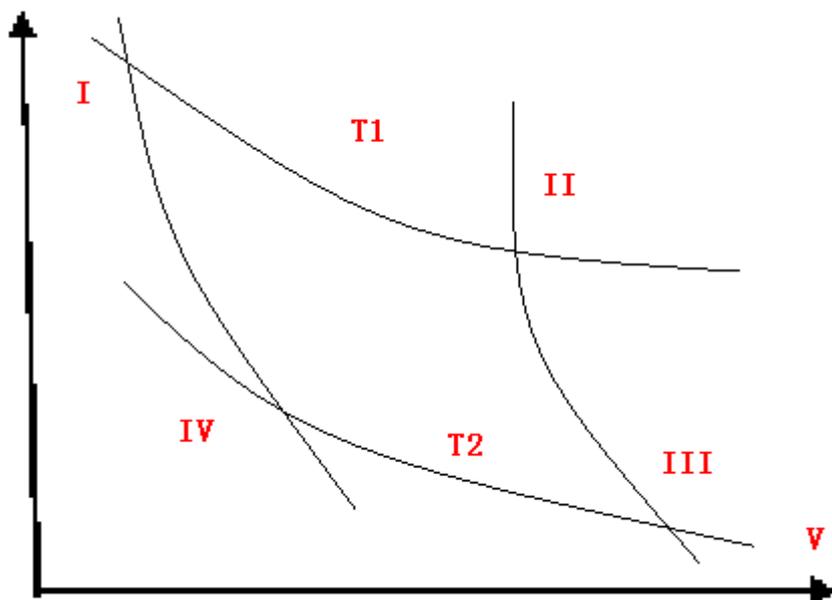
## 二、卡诺循环

### 1、循环过程

工作物质-----理想气体 1mol;

工作过程-----四个准静态过程-----两绝热，两等温。

#### (一) 等温膨胀过程



∴ 在绝热过程中

$$\begin{cases} Q_{23} = Q_{41} = 0 \\ W_{23} = -W_{41} \end{cases}$$

∴ 只需要看两个等温过程即可。

在由 I-----到 II 的等温过程中:

$T_1$  恒定

状态 I ( $p_1, V_1, T_1$ )

状态 II ( $p_2, V_2, T_2$ )

吸收  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

### (二) 绝热膨胀过程

气体由状态 II ( $p_2, V_2, T_1$ ) ----→ 状态 III ( $p_3, V_3, T_2$ )

该过程中气体吸收的热量:

$$Q_{23} = 0$$

### (三) 等温压缩过程

$T_2$  恒定

III ( $p_3, V_3, T_2$ ) ----→ 状态 IV ( $p_4, V_4, T_2$ )

该过程中, 外界对气体所做的功, 被气体以热量的形式释放出来给外界.

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

### (四) 绝热压缩过程

气体由状态 IV ( $p_4, V_4, T_2$ ) ----→ I ( $p_1, V_1, T_1$ )

该过程中,气体吸收的热量为 0

∴ 气体回到原来状态

∴ 该过程中  $\Delta U = 0$

整个循环过程中气体对外界做的净功  $W$  应等于气体在循环过程中所吸收的净热量  $Q_1 - Q_2$

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

∴ 过程 II 和过程 IV 是准静态绝热过程,

$$\therefore \text{有} \quad \left. \begin{array}{l} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{消去 } T_1 T_2} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\therefore W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 2、热机效率 $\eta$

整个循环过程中: 气体从高温热源吸收的热量为:  $Q_1$ ,  
对外界做了功为  $W$

故热功转化的效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

即:

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

注: 1)  $\eta < 1$  (恒小于 1), 原因是气体只把它从高温热源所吸收的热量的一部分转化为机械功, 其余的热量在低温热源释放了。

2)  $\eta$  大小只取决于两个绝热的温度。

## 三、致冷机的工作系数

冰箱制冷原理, 将热量从低温物体送到高温物质。

致冷机的工作循环-----逆卡诺循环

外界对系统做功:

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

气体在低温热源  $T_2$  处吸收热量:

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

在高温热源处放出热量:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

定义:  $\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

## § 1.10 热力学第二定律

### 1、过程的方向性

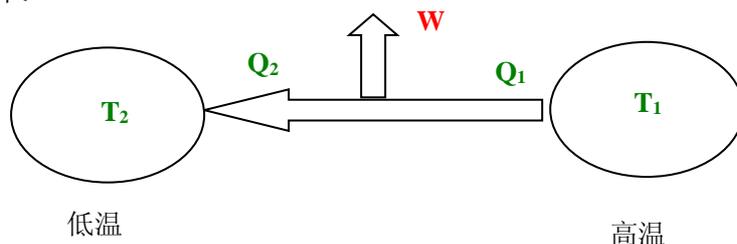
凡是实际过程中凡是涉及到热量及内能与其它形式的能量(如机械能、电磁能等),则所有过程都具有方向性,普遍而言,凡是涉及热现象的实际过程均具有方向性。

热力学第二定律要解决的是:

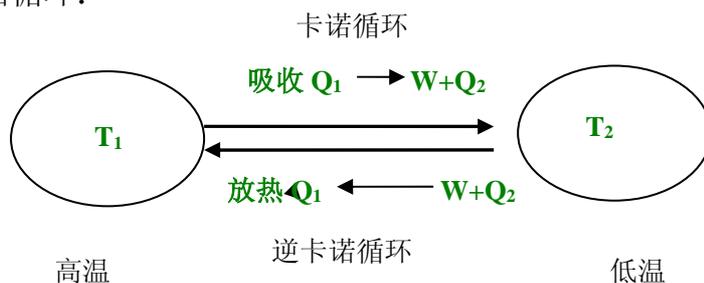
与热现象有关的实际过程的方向问题。第一定律指出的是能量转化过程中的守恒问题。

### 2、卡诺循环与逆卡诺循环

卡诺循环:



逆卡诺循环:



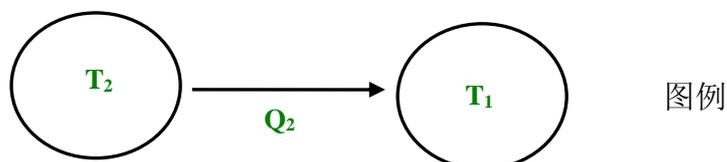
注意:

热机的工作过程,其必须工作于两个热源之间的工作物质从高温热源吸收热量,在低温处放热,这样才可以获得机械功。

### 3、克氏、开氏表述

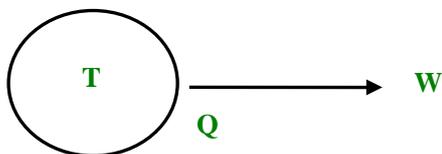
#### A、克氏表述

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。



## B、开氏表述

不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用的功而不引起其他变化。  
另一表述：第二类永动机是不可能造成的。



## C、说明：

理解：前提条件：“不引起其他变化”。

有其他变化的情形下：

$Q_1 \rightarrow W$  可实现

理想气体等温膨胀过程,吸收热量全部转化为机械功.

其它变化: 理想气体体积膨胀.

## 4、两种表述的等效性

试证明：若克氏表述不存在，则开氏表述也不成立。

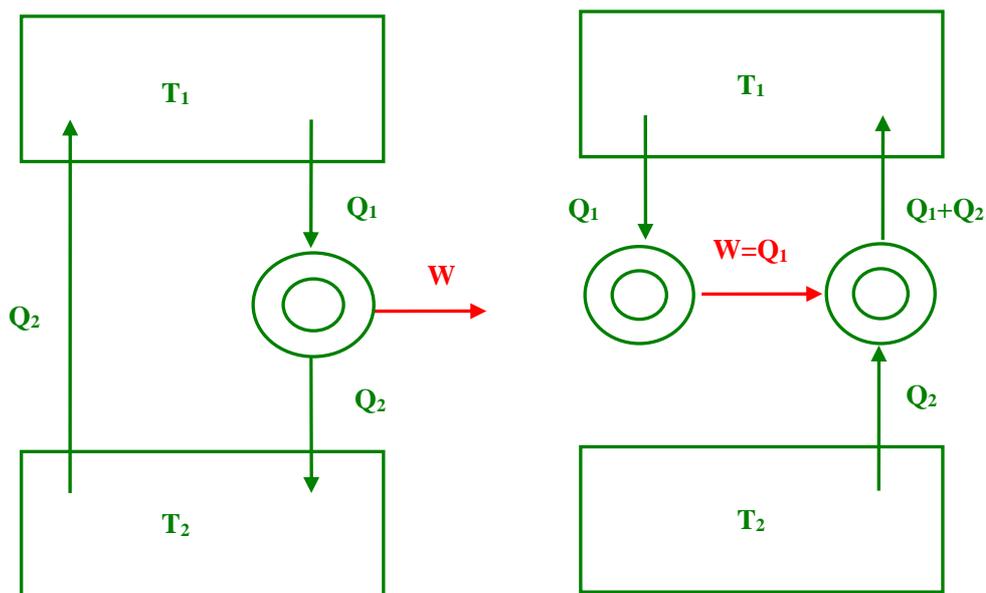
证明：考虑一个卡诺热机，工作物质从  $T_1$  处吸收热量  $Q_1$ ，在  $T_2$  处放热  $Q_2$  对外做功  $W=Q_1-Q_2$

若克氏表述不成立，即可以将热  $Q_2$  从  $T_2$  处吸取，然后送到高温热源  $T_1$  而不引起其他变化。则可见全部过程最终效果是从温度  $T_1$  热源处吸取： $Q_1-Q_2$  的热量，将之完全变成有用的功，这样开氏表述也就不能立。

试证明 2： 若开氏表述不成立，则克氏表述也不成立。

证明：

若开氏表述不成立，一个热机能够从温度  $T_1$  的热源吸取热量  $Q_1$  使之全部变为有用的功  $W$ ， 就可以利用这个功带动一个逆卡诺循环，整个过程的最终结果是将热量  $Q_1$  从温度  $T_2$  的低温热源处传到温度为  $T_1$  的高温热源处而未引起其他变化，这样克氏 表述也不成立。



## 5、可逆过程和不可逆过程

### 1) 概念

可逆过程：一个过程发生后，它所产生的影响可以完全消除掉而另令一切恢复到原状。这个过程称为可逆过程。

不可逆过程：一个过程发生后，它所产生的影响，不论用任何复杂曲折的方法都不可能把它留下的后果消除掉而令一切恢复到原状。这个过程称为不可逆过程。

### 2) 实例分析

无摩擦的准静态过程：自然界中与热现象有关的实际过程都是不可逆的过程，如：趋向平衡的过程；气体自由膨胀过程；扩散过程；各种爆炸过程，这些都是具有方向性的过程。

**注意：**(1) 热力学第二定律的实质在于指出了一切与热现象有关的实际过程都有其自发进行的方向，是不可逆的。

(2) 第二定律有多种表述形式

(3) 可用一个态函数熵在终态和初始态的数值来判断过程的性质和方向。

(4) 熵给出了热力学第二定律的数学表述。

## § 1.11 卡诺定理

1、目的：用热力学第 II 定律证明卡诺定理

2、内容：所有工作于两个一定温度之间的热机，以可逆热机的效率为最高。

证明：设有两个热机 A、B 他们的工作物质在各自的循环中，

A	B
高温热源 $Q_1$ 吸收	$Q_1'$
低温热源 $Q_2$ 释放	$Q_2'$
对外做功 $W_1$	$W'$
效率 $\eta_A = \frac{W}{Q_1}$	$\eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$

设 A 为可逆机， 证明：  $\eta_A \geq \eta_B$

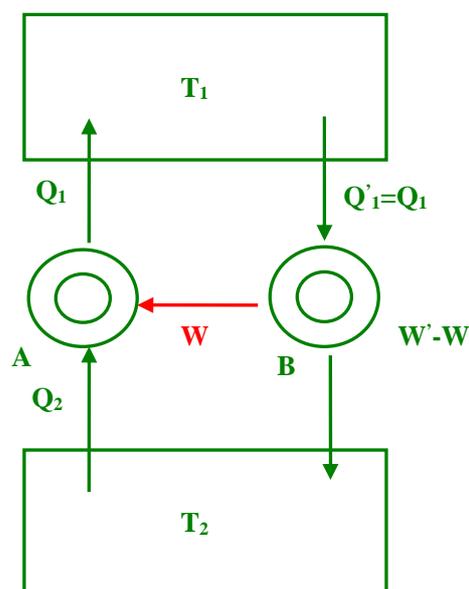
证明： 设  $Q_1 = Q_1'$  用反证法，若定理成立，

即若  $\eta_A < \eta_B$  由  $Q_1 = Q_1'$  推得  $W_1' > W_1$

循环终了时有 由从单一热源吸收热量而来故与第二定律开氏表述违背。

故不能有  $\eta_A < \eta_B$ ， 而必定有：  $\eta_A \geq \eta_B$

推论： 所有工作于两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等。



## § 1.12 热力学温标

用理想气体温标

均规定水的三相点的温度为 273.16

单位：开尔文 K

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{可逆卡诺热机的效率})$$

## § 1.13 克劳修斯等式与不等式

### 1、热机效率

$$\text{一般热机: } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\text{可逆热机: } \eta_{\text{可}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

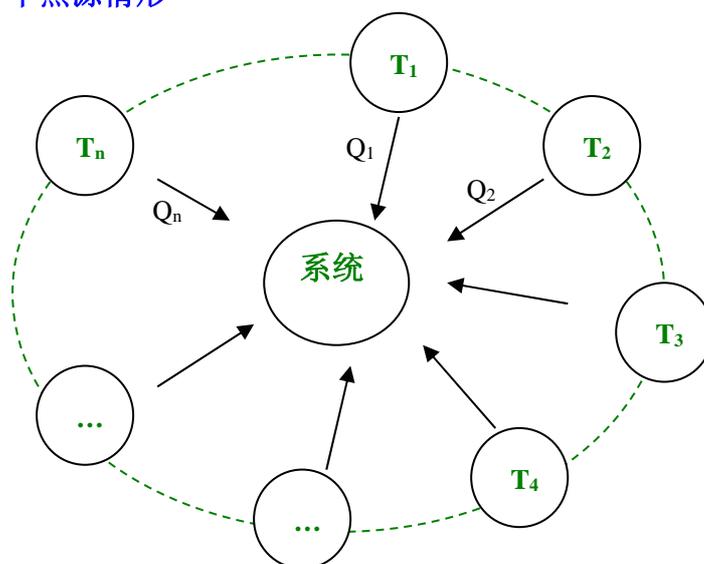
根据卡诺定理有： $\eta \leq \eta_{\text{可}}$

$$\text{推知: } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow \text{对称形式: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

### 3、克劳修斯等式与不等式

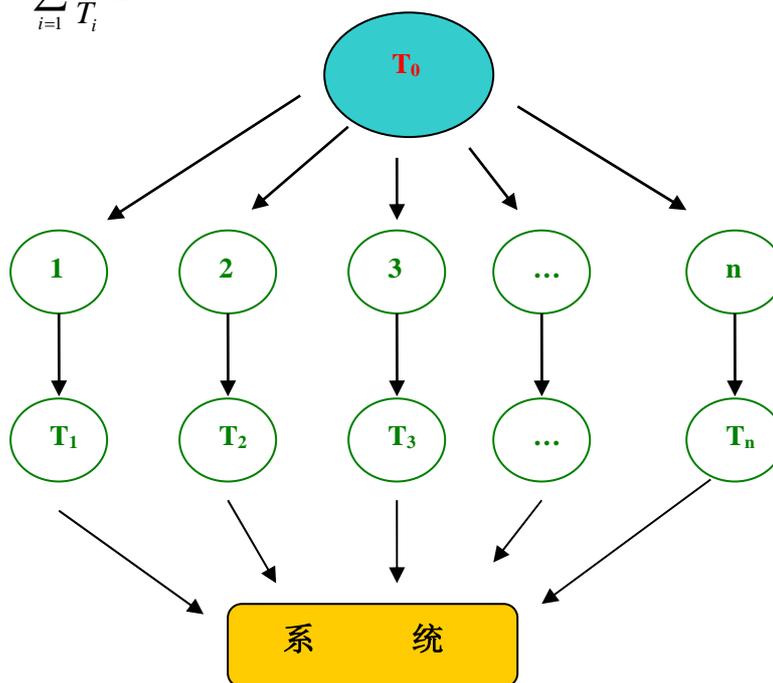
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

### 4、推广到 n 个热源情形



例题: 试证明:  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

证明:  
见右图



$$\because Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

对 i 求和, 得到

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

### 5、积分形式

对于更普遍得循环过程, 求和变为积分.

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 \quad \begin{cases} = \text{号} & \text{适用于可逆过程} \\ \neq \text{号} & \text{不可逆过程} \end{cases}$$

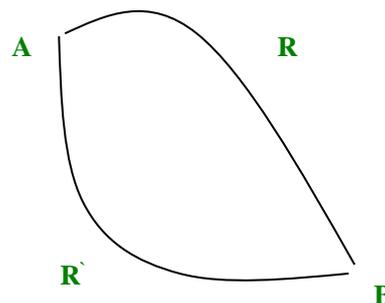
## § 1.14 熵和热力学基本方程

### 一、引入熵

根据克氏等式引入状态函数熵。

根据克氏等式:  $\oint \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$

系统从初态 A 经历可逆过程到达 B, 又经历另一可逆过程到达 A, 构成一个循环过程。



$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q_R}{T} + \int_B^A \frac{\bar{d}Q_{R'}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q_R}{T} = -\int_B^A \frac{\bar{d}Q_{R'}}{T} = \int_A^B \frac{\bar{d}Q_{R'}}{T}$$

表明由初态 A 经历两个不同的可逆过程 R, R' 积分的值  $\int_A^B \frac{\bar{d}Q_R}{T}$  相等。

### 1、熵的定义

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T}$$

即：两个平衡态之间的积分，等于这两个态之间状态函数的差值。该状态函数即为熵。

符号：S。

单位：J/K-----J.K<sup>-1</sup>

注：

1) 仅对可逆过程，积分  $\int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T}$  的值才与路径无关；

2) 若系统从 A 到 B 经历的是不可逆过程，A, B 两态的熵差仍根据 A 到 B 的一个可逆过程来定义。

### 2、无穷小过程的可逆过程

$$ds = \frac{\bar{d}Q}{T}$$

## 二、热力学基本方程

### 1. 公式

∴ 热力学第 I 定律：
$$dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$$

在可逆过程终若只有体积变化的功：
$$\bar{d}W = -pdV$$

在根据热力学第 II 定律有：
$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \longrightarrow$$

$$dU = TdS - pdV$$

注意：上式表明，只要两态给定，状态变量的增量就有确定的值，与连接两态的过程无关。

## 2. 通式

$$\because \bar{d}W = i \sum Y_i dy_i$$

\(\therefore\) 热力学基本方程的一般形式为:

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

## 三、熵的广延性

对于非平衡系统, 整个系统的熵定义为处在局域平衡的各部分的熵之和:

$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

### § 1.15 理想气体的熵

※ 内容: 讨论理想气体的熵函数

#### 一、推导过程

##### 1、公式 I

对于 1mol 理想气体

$$dU_m = C_{vm} dT, \quad pV_m = RT$$

代入  $dS = \frac{dU + pdV}{T}$  有:

$$dS_m = \frac{C_{v,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$$

积分得:  $S_m = \int_{T_0}^T \frac{C_{v,m}}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S'_{m0}$

其中  $S'_{m0}$  是 1mol 理想气体在考虑态的熵 ( $T_0, V_{m0}$ )

若 温度变化范围不大  $C_{v,m}$  可视为常数。

则有  $S_m = C_{v,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$

$$S_{m0} = S'_{m0} - C_{v,m} \ln T_0 - R \ln V_{m0}$$

推广到  $n$  摩尔理想气体的情形有:

$$S = nC_{v,m} \ln T + R \ln V + S_0$$

$$S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$$

## 2、公式 II

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0$$

推导:

将  $pV_m = RT$  取对数微分得

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T}$$

代入公式:  $dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$ , 消去  $\frac{dV_m}{V_m}$

得:  $dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \left( \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right)$

利用:  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$  (n=1 mol)

得到:  $dS_m = \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \frac{dp}{p}$ , 积分

$$S_m = \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} + S'_{m,0} \implies$$

$$S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0}$$

$$(S_{m0} = S'_{m0} - C_{p,m} \ln T_0 + R \ln p_0)$$

对于 n mol 理想气体, 熵可以表示为:

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0 \quad (S_0 = nS_{m0})$$

## 二、实例分析

例如: 一理想气体, 初态温度 T 体积  $V_A$ , 经过准静态等温过程体积膨胀到  $V_B$ , 求过程前后气体得熵变。

解: 气体在初态 (T,  $V_A$ ) 的熵为:

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

在终态 (T,  $V_B$ ) 的熵为:

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

注意, 因 n 没有变, 故  $S_0$  守恒。

所以, 过程前后的熵变为

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\because V_B > V_A \quad \therefore \Delta S > 0$$

作业: 11, 12, 17, 19

### § 1.16 热力学第 II 定律的数学描述

1、目的

第 14 节根据克氏等式引入了状态函数  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T}$ 。

根据克氏等式和不等式给出热力学第二定律的数学表述, ( $dU = TdS - pdV$ )

设系统由 A 态变化到终态 B, 又经过一个可逆过程, 从 B 回到 A 构成一个循环过程:

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 \quad \text{或} \quad \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T} + \int_B^A \frac{\bar{d}Q_r}{T} \leq 0$$

由熵函数的定义可知:  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\bar{d}Q_r}{T}$

则有:  $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T}$

对于无穷小过程:  $dS \geq \frac{\bar{d}Q}{T}$

根据热力学第一定律:  $dU = \bar{d}Q + \bar{d}W$  得到

### 2、数学表述

$$dU \leq TdS + \bar{d}W$$

注:

1) 等号适用于可逆过程, T 为热源、系统的温度, 若只有体积变化的功则为:

$$\bar{d}W = -pdV$$

结果即为:

$$dU = TdS - pdV$$

2) 不等号适用于不可逆过程, T 为热源温度。功  $\bar{d}W$  的一般不能写成  $-pdV$  的形式 (因为可能有其它形式的功)

3) 违反上述不等式的过程是不可能发生的。

$dU \leq TdS + \bar{d}W$  这是热力学第二定律的数学描述。

### 3、熵增加原理

#### 1) 绝热过程情形

因为：绝热过程中  $\bar{d}Q = 0$

$$S_B - S_A \geq 0$$

表明经绝热过程后，系统的熵永不减少。

其中  $\left\{ \begin{array}{l} \text{等号适用于可逆过程} \\ \text{不等号适用于不可逆过程} \end{array} \right.$

故：系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆过程绝热过程后熵增加，在绝热条件下，熵减少的过程是不可能实现的，这个结论称为熵增加原理。

#### 2) 推广初终态不平衡情形

注：可将热力学第 II 定律的数学表述推广到初态和终态不是平衡的情形，并且熵增加原理也适用。

这时，将系统分为个局域平衡，即同样得到初态末态不平衡时的增加原理。

### 4、熵增加原理的应用

对孤立系统中所发生的过程进行分析： $\Delta S > 0$

### 5、统计意义

熵是系统中微观粒子无规则运动的混乱程度的量度。孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行的。

## § 1.17 熵增原理应用举例

### 1、两方面应用

- 1) 不可逆过程前后熵变的计算；
- 2) 熵增加原理的应用。

### 2、实例分析

例题 1、热量  $Q$  从高温热源  $T_1$  传到低温热源  $T_2$ ，求熵变。

解：

∵ 总的熵变等于两个热源的熵变之和。从高温热源传  $Q$  到低温热源是一个不可逆过程。设想一个可逆过程，它引起两个热源变化与原来的不可逆过程中的引起的变化相同。根据熵函数定义，可以通过所设想的可逆过程求在原来不可逆过程前后两个热源的熵变。

设高温热源  $T_1$  将  $Q$  传给另一个温度为  $T_1$  的热源，过程是可逆的，则有：

$$\Delta S_1 = \frac{-Q}{T_1}$$

设在低温热源  $T_2$  从另一个低温  $T_1$  吸收热量  $Q$ , 此过程也是可逆的, 则有:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

故在所设想的可逆过程前后, 两个热源的总熵变为:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

故这也是原来两个热源间直接传递热所引起的熵变。又由于两个热源与外界是绝热的, 熵增加原理要求:

$$\Delta S \geq 0, \quad \text{而 } T_1 > T_2 \quad \therefore Q \geq 0$$

若  $Q < 0$ , 即热量从低温热源传到高温热源而不引起其他变化是不可能实现的。

例题 2. 将质量相同而温度分别为  $T_1, T_2$  的两杯水在等压下绝热地混合, 求熵变。

解: 两杯水等压混合后, 终态温度为:  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ , 以  $T, p$  为状态参量, 两杯水的初态分别为  $(T_1, p)$  和  $(T_2, p)$ , 终态均为  $(\frac{T_1 + T_2}{2}, p)$

根据热力学基本方程有:

$$dH = dU + pdV$$

压强不变时,  $dS = \frac{dU + pdV}{T}$

积分后得到, 两杯水的熵变为:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

总的熵变等于两个熵变之和:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

当  $T_1 \neq T_2$  时,  $(T_1 - T_2)^2 > 0$ 。容易证明  $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$

故知  $\Delta S > 0$  可见两杯水时等压绝热混合是一个不可逆过程。

例题 3、理想气体初态温度为  $T$ , 体积为  $V_A$ , 经绝热过程自由膨胀体积膨胀为  $V_B$ , 求气体的熵变。

解: 根据理想气体熵函数的表达式:

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

将初态和终态的状态量代入，可得到气体初态的熵为：

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

气体终态的熵为：

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

故过程前后气体的熵变为：

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\because \frac{V_B}{V_A} > 1 \quad \text{故 得到: } S_B - S_A > 0$$

这说明理想气体绝热过程是一个不可逆过程。

注意：

- 1) 这个结果与理想气体的从 (T, V<sub>A</sub>) 等温膨胀到状态 (T, V<sub>B</sub>) 过程中，气体的熵变是完全相同的。这是因为熵是状态函数的原因。
- 2) 气体经绝热自由膨胀过程后，熵增加-----过程的不可逆，准静态等温过程不是绝热的，过程前后熵增加-----过程可逆。

## § 1.18 自由能和吉布斯函数

### 一、回顾

§ 1.16 节给出了热力学第二定律的数学描述并指出对于绝热系统可以用熵函数判断系统中可能发生的变化。

#### A、由热机效率引入克劳修斯等式不等式

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 & \text{(求和式)} \\ \oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 & \text{(积分式)} \end{cases}$$

其中等号适用于可逆过程；不等式适用于可逆过程。

#### B、由克劳修斯等式不等式引入熵及热力学基本方程

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 \quad \Longrightarrow$$

$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q_R}{T} + \int_B^A \frac{\bar{d}Q_{R'}}{T} = 0 \quad \text{(考虑可逆过程)} \quad \Longrightarrow$$

$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q_R}{T} = \int_A^B \frac{\bar{d}Q_{R'}}{T} = \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T}$$

引入状态函数熵 S

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{(只要是可逆的，则与 AB 的 积分路径无关)}$$

注意：若  $A \rightarrow B$  是可逆的过程，熵变直接积分  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  即可；

若  $A \rightarrow B$  是不可逆过程，总可以找到一个可逆过程，只要其初态相同，均可以用此可逆过程的积分来求其熵变。

### C、热力学基本定律

实质上是将熵的定义应用于第一定律公式中，将第一定律的形式改变一下表示而矣。

$$\begin{cases} dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \\ \bar{d}W = -pdV \\ dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dS = \frac{dU + pdV}{T} \\ dU = TdS - pdV \end{cases} \quad \bar{d}W = \sum_i Y_i dy_i$$

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

### 二. 自由能 F 的引入

1、引入熵是用来判断绝热过程进行的方向。

对于系统在其它约束条件下，我们引入新的状态量，来表述其变化过程的方向，如：F, G。

- 1) 条件：系统处于等温变化过程。  $A \rightarrow B$
- 2) 推导：

两态熵差  $\therefore S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

$$S_B - S_A \geq \frac{Q}{T} \quad (\text{据 } S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ 得})$$

等号———可逆等温过程；

不等号———不可逆等温过程

又  $\therefore$  热力学第一定律有：

$$U_B - U_A = Q + W \quad \text{代入上公式有 } S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

- 3) 引入 F——自由能  
 $F = U - TS$

则有： $F_A - F_B \geq -W$

4) 物理含义———最大功定理

在等温过程中，系统自由能得减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功，该结论称为~。

2、讨论

- 1) 在绝热过程中：

$$dU = 0 + \bar{d}W \quad dS \geq \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$$

即系统在该过程中将其所减少的（过程）内能转化为对外所作的功。

2) 在可逆等温过程中:

$$F_A - F_B = -W$$

系统 将其所减少的只有能转化为对外所作的功

3) 自由能的意义

由自由能定义:  $U = F + TS$

其中:  $F$  是内能的一部分, 在可逆等温过程中转化为功。

$TS$ : 束缚能。

4) 在等温等容时 (只有体积变化功)

则当体积不变时  $W=0$  则

$$\text{由 } F_A - F_B \geq -W \quad \Longrightarrow \quad \Delta F \leq 0$$

即在等温等容过程中, 系统的自由能永不增加。在等温等容条件下, 系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行。

注意:

①  $T, V$  不变的 复合系统;

② 广延性质推广。

3、 $G$ ——吉布斯函数的引入

对于等温等压条件下的系统:

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

其中, 外界对系统作的功  $W = -p(V_B - V_A) + W_1$

$$\text{所以: } S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T}$$

定义: 吉布斯函数

$$G = U - TS + pV \quad (= F + pV)$$

$$\text{则有: } S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T} \quad \Longrightarrow$$

$$G_A - G_B \geq -W_1$$

意义: 表明, 在等温等压过程中, 除体积变化功外, 系统对外界所作的功不大于吉布斯函数的减少。也即, 吉布斯函数的减少是在等温等压过程中除体积变化功外, 从系统所得到的最大功。

若无其它形式的功,  $W_1=0$

则:  $G_A - G_B \leq 0$

表明经等温等压过程后, 吉布斯函数永不增加, 在等温等压条件下, 系统中发生的不可逆过程, 总是朝着吉布斯函数减少的方向进行。

#### 4、 作业布置

P68-69: 1.20 1.22 1.25 1.26 四题。

#### 5、 思考题