

第 25 讲 习题课

第 8 章 热力学基础

课程内容

- 8.1 内能 功和热量 准静态过程
- 8.2 热力学第一定律
- 8.3 气体的摩尔热容
- 8.4 绝热过程
- 8.5 循环过程 卡诺循环
- 8.6 热力学第二定律
- 8.7 卡诺定理 克劳修斯熵
- 8.8 热力学第二定律的统计意义 玻耳兹曼熵

教学要求

了解绝热过程的推导、焦耳汤姆孙实验、了解熵增和热寂。

理解平衡过程、功、热量、内能的概念、气体的摩尔定体热容、气体的摩尔定压热容、及气体的摩尔定体热容和气体的摩尔定压热容关系、循环过程的概念、卡诺循环的定义和它的应用、可逆过程与不可逆过程、卡诺定理。

掌握并应用热力学第一定律、等温过程、等体过程、等压过程、绝热过程、热力学第二定律。

重点与难点

重点：热力学第一定律及等值过程的应用。

难点：可逆过程。

8.1 内能 功和热量 准静态过程

8.1.1 内能

由上一章得出理想气体的内能为

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

国际单位制中，内能、功和热量的单位均为焦耳。历史上热量还有一个单位叫卡(cal)，根据焦耳的热功当量实验，得出：

$$1\text{cal}=4.18\text{ J}$$

8.1.2 准静态过程

热力学系统的状态随时间变化的过程称为**热力学过程**。当一定量的处于平衡状态的气体与外界交换能量（通过做功或传递热量）时，它原来的平衡态受到破坏，经一定时间后，系统达到另一个新的平衡态。系统从一个平衡态变化到另一个平衡态，如果过程进行得无限缓慢，使经历的一系列中间状态都无限接近平衡态，这种过程叫做**准静态过程**（或平衡过程）。如果中间状态为非平衡态，这个过程则为**非准静态过程**。只有气体处于平衡态，才能在 $p-V$ 图上用一点表示其状态，所以当气体经历一准静态过程时，我们就可以在 $p-V$ 图上用一条相应的曲线来表示该过程，这曲线为两状态间的**准静态过程曲线**，简称**过程曲线**，如图 8-1 所示。

8.1.3 准静态过程的功和热量

1 体积功的计算

$$dW = pSdl = pdV$$

当 $dV > 0$ 时， $dW > 0$ ，系统体积膨胀，对外做正功；

当 $dV < 0$ 时， $dW < 0$ ，系统体积缩小，外界对系统做正功，即系统对外做负功。

若系统经历一有限的准静态过程，体积由 V_1 变为 V_2 ，则系统对外界所做的总功为

$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (8-2)$$

2 体积功的图示

3 热量

其一，热容量法， $dQ = \frac{M}{M_{mol}} C_m dT$ 和 $Q = \frac{M}{M_{mol}} C_m (T - T_0)$ ，式中 C_m 为物质在某过程中的

摩尔热容量，即 1mol 物质的热容量，其值由物质和过程决定， dT 及 $(T - T_0)$ 均为系统温度的改变；其二，通过热力学第一定律计算过程中的热量，这将在下一节中讨论。

8.2 热力学第一定律

8.2.1 热力学第一定律

如果有一系统，外界向它传递的热量（系统吸热）为 Q ，使系统内能从 E_1 变为 E_2 ，同时系统对外做功 W ，则有

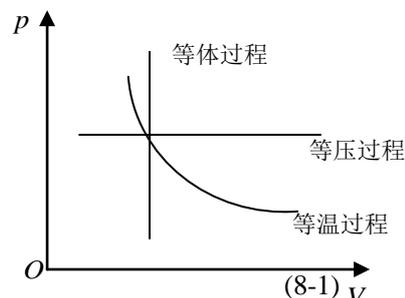


图 8-1 理想气体的几种准静态过程

$$Q = E_2 - E_1 + W \quad (8-3)$$

式(8-3)表示系统吸收的热量，一部分转化成系统的内能，另一部转化为系统对外所做的功。此即热力学第一定律的数学表达式。各量的单位皆为焦耳 (J)。

在式(8-3)中，规定系统从外界吸收热量， Q 为正值，反之为负值；系统内能增加， $(E_2 - E_1)$ 为正值，反之为负值；系统对外界做功， W 为正值，反之为负值。

如果系统经历一微小变化，即所谓微过程，热力学第一定律应写为

$$dQ = dE + dW \quad (8-4)$$

如果系统是通过体积变化来做功，则式(8-3)与式(8-4)可以分别表示为

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (8-5)$$

$$dQ = dE + p dV \quad (8-6)$$

说明 1 对于联结初态 1 到终态 2 的各种不同变化过程，内能增量 $E_2 - E_1$ 是相同的，与过程无关，从上文讨论可知，功是与过程有关的，于是根据热力学第一定律可知，热量也是过程量。两个过程量 Q 、 W 之差 $Q - W$ 与过程无关，等于内能增量 $E_2 - E_1$ 。

2 热力学第一定律的另一表述 我们把系统从某一初态出发，经历一系列过程后回到初态，既不需要外界供给热量，又能不停地对外做功的机械称为**第一类永动机**。显然这一过程是违背热力学第一定律的。因为内能是一个态函数，系统经一循环过程回到初态，内能不变， $\Delta E = 0$ ，而系统不从外界得到热量，即 $Q = 0$ ，由热力学第一定律必有 $W = 0$ ，也就是说，它对外做功是不可能的。因此热力学第一定律又可表述为：**第一类永动机是不可能制造成功的。**

8.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

1 等容过程

气体等容过程的特征是气体体积保持不变，即 $dV = 0, V = \text{恒量}$ 。

等容过程在 p - V 图上为一条平行于 p 轴的直线段，叫做等容线，如图 8-5 所示。理想气体等容过程有 $p/T = \text{恒量}$ ，称为过程方程。如初态与末态的状态参量关系为

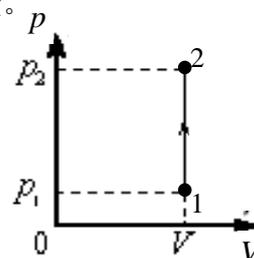


图 8-5 等容过程

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

由于等容过程 $dV = 0$, 所以气体对外不做功, 即 $p dV = 0$, $W = 0$, 由热力学第一定律, 得

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \quad (8-7)$$

上式说明在等容过程中, 系统从外界吸收的热量 ($Q_V > 0$) 全部用来增加系统的内能; 或系统向外界放出热量 ($Q_V < 0$), 它将减少同样数量的内能。上面各式中的脚标 V 表示体积不变。

2 等温过程

等温过程的特征是系统温度保持不变, 即 $dT = 0$, $T =$ 恒量。等温过程在 p - V 图上为一段双曲线, 如图 8-6 所示。理

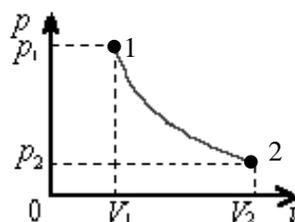


图 8-6 等温过程

想气体等温过程有 $pV =$ 恒量, 称为过程方程。如初态与末态的状态参量关系为

$$p_1 V_1 = p_2 V_2。$$

对于理想气体根据其内能表达式, 在等温过程, 因为 $dT = 0$, 所以 $dE = 0$, 因此等温过程中系统内能保持不变, 即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0$$

等温过程中理想气体做的功, 在微小变化时有

$$dW_T = p dV$$

及 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$, 因此, $dW_T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \frac{dV}{V}$, 根据热力学第一定律, 有

$$dQ_T = dW_T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \frac{dV}{V} \quad (8-8)$$

当系统内理想气体在等温过程中从初态 (p_1, V_1, T) 变化到末态 (p_2, V_2, T) 时, 气体做功为

$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \cdot \frac{1}{V} dV$$

$$= \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由热力学第一定律, 有 $Q_T = W_T$ 即

$$Q_T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8-9)$$

式 (8-9) 表明, 在在等温过程中, 理想气体吸收的热量全部用来对外做功, 系统内能保持不变。

3 等压过程

等压过程的特征是系统内气体压强保持不变, 即 $dp = 0$, $p =$ 恒量。等压过程在 p - V 图上为平行横轴 (V 轴) 的直线段。如图 8-7 所示, 理想气体等压过程有 $V/T =$ 恒量, 称为过程方程。如初态与末态的状态参量关系为

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

在等压过程, 由于 $p =$ 恒量, 当理想气体从初态 (p, V_1, T_1)

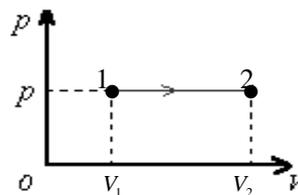


图 8-7 等压过程

等压膨胀到末态 (p, V_2, T_2) , 系统对外做功为

$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1) \quad (8-10)$$

由热力学第一定律可知, 在等压过程, 从初态 I 到达末态 II 时系统吸收的热量为

$$\begin{aligned} Q_p &= (E_2 - E_1) + W_p = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i+2}{2} R(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (8-11)$$

式 (8-11) 表明, 在等压过程中系统吸收的热量, 一部分用来增加系统的内能, 另一部分用来对外做功。

8.3 气体的摩尔热容

8.3.1 热容与摩尔热容

热容: 系统在某一无限小过程中吸收热量 dQ 与温度变化 dT 的比值称为系统在该过程的热容 (C)。即

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (8-12)$$

单位为 J/K 。单位质量的热容量叫比热容(c)，单位为 $J/(K \cdot kg)$ ，由物质和过程决定。热容与比热容的关系为 $C=Mc$ 。

摩尔热容: 1 mol 物质的热容叫摩尔热容 (C_m)， $C_m = \frac{dQ}{dT}$ ，其意义是 1mol 物质温度升高 1K 时所吸收的热量，单位为 $J/(mol \cdot K)$ 。热容量与摩尔热容量关系为 $C = \frac{M}{M_{mol}} C_m$ ，

式中 M 为物质的质量， M_{mol} 为物质的摩尔质量。比值 $\frac{M}{M_{mol}}$ 为对应的物质的量。

8.3.2 理想气体的摩尔热容

1 理想气体的摩尔定容热容

1 mol 理想气体在等容过程中吸取热量 dQ_V 与温度的变化 dT 之比叫摩尔定容热容 (记做 $C_{V,m}$)，即

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE}{dT} \quad (8-13)$$

对于理想气体， $E = \frac{i}{2} RT$ ，代入上式得理想气体摩尔定容热容为

$$C_{V,m} = \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} RT \right) = \frac{i}{2} R \quad (8-14)$$

由上式知理想气体摩尔定容热容只与分子自由度有关，而与气体的状态 (P, T) 无关。依式 (8-14)，理想气体内能表达式又可以写为

$$E = \frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} T \quad (8-15)$$

2 理想气体的摩尔定压热容

1 mol 理想气体在等压过程中吸取热量 dQ_P 与温度的变化 dT 之比叫气体摩尔定压热容 (记做 $C_{P,m}$)，即

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT} \quad (8-16)$$

由定压过程知 $dQ_p = dE + pdV$ ，所以

$$C_{p,m} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (8-17)$$

对于 1 mol 理想气体，因 $dE = C_{V,m}dT$ ，及定压过程 $PdV = RdT$ ，所以有

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad (8-18)$$

式 (8-18) 称为迈耶公式，表示 1 mol 理想气体的摩尔定压热容比摩尔定容热容大一个气体普适恒量 R ，也就是说，在定压过程中，温度升高 1K 时，1 mol 理想气体比在等容过程中多吸取 8.31J 的热量，用来转换为膨胀时对外所做的功。

3 比热容比

系统的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的比值，称为系统的比热容比，用符号 γ 表示。工程上称它为绝热系数。对于理想气体，由式 (8-14) 和式 (8-18) 得

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (8-19)$$

注 引入摩尔定压热容和摩尔定容热容后，可将质量为 M 、摩尔质量为 M_{mol} 的物质在等压和等容过程中当温度改变 dT 时所传递的热量表示为

$$dQ_p = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{p,m} dT \quad (8-20)$$

$$dQ_V = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{V,m} dT \quad (8-21)$$

4 理想气体与实际气体的 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 及 γ 值的比较

5 热容与温度的关系

8.4 绝热过程

8.4.1 绝热过程

绝热过程是系统和外界无热量交换的条件下进行的过程。

由于绝热过程 $dQ = 0$ ， $Q = 0$ ，将热力学第一定律应用于绝热过程

$$dE + dW = 0$$

或
$$dW = -dE \quad (8-22)$$

即在绝热过程中，系统对外做功完全来自于内能的减少为代价。对质量为 M 的理想气体，由温度为 T_1 的初状态绝热地膨胀到温度为 T_2 的末状态，在此过程中气体所做的功为

$$W_Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -(E_2 - E_1) = -\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (8-23)$$

气体绝热膨胀对外做功，体积增大，内能减小，温度和压强均减小；被绝热压缩时，体积减小，内能增大，温度和压强均提高。可见在绝热过程中， p, V, T 三个状态参量均要变化。

8.4.2 绝热过程方程

或
$$pV^\gamma = \text{常量} \quad (8-28a)$$

这就是绝热过程方程。由理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ ，从上式中消去 p 或 V ，则绝

热过程方程又可表示为

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{常量} \quad (8-28b)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量} \quad (8-28c)$$

绝热线比等温线陡些。

8.5 循环过程 卡诺循环

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 = W_{\text{净}} \quad (8-29)$$

且 $W_{\text{净}} > 0$ ，这表示，正循环过程中的能量转换关系是系统将吸收的热量 Q_1 中的一部分转化为有用功 $W_{\text{净}}$ ，另一部分 Q_2 放回给外界。可见，正循环是一种通过工质使热量不断转换为功的循环。

8.5.1 热机 热机效率

$$\eta = \frac{\text{输出功}}{\text{吸收的热量}} = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (8-30)$$

8.5.2 致冷系数

。致冷系数的定义为

$$\omega = \frac{\text{从低温处吸收的热量}}{\text{外界对工质做净功大小}} = \frac{Q_2}{|W_{\text{净}}|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (8-33)$$

式中 Q_1 , Q_2 均为绝对值。显然, 对于从低温热源吸取的热量 Q_2 越大, 外界对工质做的功 $|W_{\text{净}}|$ 越小, 致冷机的致冷系数越高, 即致冷效果越佳。致冷系数可以大于 1, 所以不称它为致冷效率而为致冷系数。

8.5.3 卡诺循环

该循环由两个准静态等温过程和两个准静态绝热过程组成, 即在循环过程中工质只与两个恒温热源交换热量, 这种循环称为卡诺循环。按卡诺正循环工作的热机叫卡诺热机。则卡诺热机的效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (8-34)$$

由上式可知:

1 由于 $T_1 = \infty$ 和 $T_2 = 0$ 都不可能达到, 因而卡诺热机的效率总是小于 1 的。

2 卡诺热机的效率只与高、低温热源的温度有关, 而与工质性质无关。提高效率的途径是提高高温热源的温度或降低低温热源的温度。而通常后一种办法是不经济的。

3 $\eta = \frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 适用于一切热机, 而 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 仅适用于卡诺热机。

4 要完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温 and 低温两个热源。

5 可以证明: 在相同高温热源和低温热源之间工作的一切热机中, 卡诺热机的效率最高。

卡诺致冷机的致冷系数为

$$\omega_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (8-35)$$

8.6 热力学第二定律

8.6.1 开尔文表述

不可能制成一种循环动作的热机, 它只从一个单一温度的热源吸取热量, 并使其全部

变为有用功，而不引起其它变化。此即热力学第二定律的开尔文表述。在开尔文表述中“循环动作”、“单一热源”、“不引起其它变化”是三个关键条件。

8.6.2 克劳修斯表述

热量不可能自动地从低温物体传向高温物体。此即热力学第二定律的克劳修斯表述。

8.6.3 自然过程的方向性

8.6.4 可逆过程和不可逆过程

设有一个过程，使系统从某个状态 1 经过一系列的中间状态，最后变化到另一个状态 2。如果使系统进行逆向变化，由状态 2 经历与原过程完全一样的那些中间状态，回复到原状态 1；并且在逆向变化的过程中，原过程对外界所产生的一切影响逐步地被一一消除，在外界不留丝毫痕迹，则由状态 1 到状态 2 的过程，称为**可逆过程**。反之，如果系统不能逆向回复到 1，或当系统在回复到初状态 1 的逆向过程中，引起外界的变化，在外界留下了痕迹，使外界不能回复原状，则由状态 1 到状态 2 的过程，称为**不可逆过程**。由上节讨论可知，一切宏观自然过程都是不可逆过程。此即热力学第二定律的宏观物理意义。

单纯的、无机械能耗散的机械过程是可逆的。例如：一个单摆，在没有空气阻力和其他摩擦力作用时，则当它离开某一位置后，经过一个周期又回到原来位置，且周围一切都没有变化，即它的摆动过程是可逆的。

无摩擦、无耗散(漏气、散热或电磁损耗等)的准静态过程是可逆的。以气体膨胀或压缩为例，如果过程进行得无限缓慢，使气体在过程中的每一时刻都处于平衡态，而且没有漏气、摩擦和散热等损耗，则当过程逆向进行时，就能重复原过程的所有中间状态而恢复原状，在外界也不留下任何痕迹。即在不考虑摩擦、漏气和散热等损耗的理想情形下，准静态过程是可逆的。

由若干个可逆过程组成的循环，叫做**可逆循环**。在一个循环中，如果有一个分过程是不可逆的，即使其余各分过程都是可逆的，这个循环仍是不可逆循环。

8.7 卡诺定理 克劳修斯熵

8.7.1 卡诺定理

为了提高热机的效率，卡诺从理论上进行了研究，提出了热机理论中非常重要的卡诺定理，它的具体内容是：

- 1 在相同的高温热源(T_1)与相同的低温热源(T_2)之间工作的一切可逆热机，不论用何

种工质，它们的效率都相等，即

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

2 在相同的高温热源 (T_1) 与相同的低温热源 (T_2) 之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于 (实际上是小于) 工作在同样热源之间的可逆热机，即

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

卡诺定理的意义在于指出热机效率的上限，即任何实际热机效率都不可能超过 $1 - \frac{T_2}{T_1}$ ，同时也指出了提高热机效率的有效途径，即提高高温热源的温度，尽量降低低温热源的温度；使热机工质的循环过程尽量接近可逆循环。

8.7.2 克劳修斯熵公式

1865 年，克劳修斯就通过将卡诺定理推广，得出结论：一个热力学系统由某平衡态 1 经可逆过程过渡到另一平衡态 2 时， $\frac{dQ}{T}$ 的积分与过程的具体形式（或者说与路径）无关。由此引进了一个由热力学系统的平衡态决定的函数并把其称为熵，以 S 表示。于是有，当系统由平衡态 1 变到平衡态 2 时，熵的增量为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (8-36)$$

对于一个微小的可逆过程，有

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (8-37)$$

式 (8-36) 和式 (8-37) 叫克劳修斯熵公式。

以上是对可逆过程而言的。如果过程是不可逆的，则由于任何一个不可逆因素，如摩擦或非平衡过渡，在外界和系统交换能量的过程中，都会引起系统的微观状态数的额外增加，因而有

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{不可逆过程}) \quad (8-38)$$

对有限的不可逆过程，将有

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{不可逆过程}) \quad (8-39)$$

式 (8-38) 和式 (8-39) 叫做克劳修斯不等式，是不可逆过程的热力学第二定律表示式。

根据克劳修斯熵公式和不等式，可以对熵和过程的关系作以下讨论。

1 对于孤立系统中进行的可逆过程，由于 dQ 总等于零，根据式 (8-37)，就总有

$$dS = 0 \quad (\text{孤立系统, 可逆过程})$$

2 如果孤立系统中进行了不可逆的实际过程，则由于 $dQ = 0$ ，式 (8-38) 给出

$$dS > 0 \quad (\text{孤立系统, 不可逆过程})$$

3 对于任意系统的可逆绝热过程，由于 $dQ = 0$ ，所以也有 $\Delta S = 0$ 。因此，任何系统的可逆绝热过程都是**等熵过程**。

利用第一定律公式 $dQ = dE + dW$ ，对可逆过程又有 $dW = pdV$ ，再由式 (8-7) 可得，对于任一系统的可逆过程，

$$TdS = dE + pdV \quad (8-40)$$

式 (8-40) 是热力学的基本关系式。

8.7.3 熵增加原理

有了熵概念之后，热力学第二定律可以表述如下：在孤立系统中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行，它是不可逆的。平衡态相当于熵最大的状态。此即**熵增加原理**，其数学表达式为

$$\Delta S > 0 \quad (\text{孤立系统, 自然过程}) \quad (8-41)$$

8.8 热力学第二定律的统计意义 玻尔兹曼熵

8.8.1 热力学第二定律的微观意义

综合分析可知：一切自然过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行。它说明了热力学第二定律的微观意义。

8.8.2 热力学概率与玻尔兹曼熵

1 热力学概率

2 玻尔兹曼熵

在一定条件下，两个子系统有热力学概率分别为 Ω_1 和 Ω_2 ，对应的状态函数分别为 S_1 与 S_2 ，则在同一条件下系统的热力学概率为 $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ，所以

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

也就是说熵具有可加性，若一系统由两个子系统组成，则该系统的熵 S 等于两个子系统的熵 S_1 与 S_2 之和，即

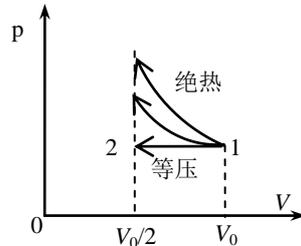
$$S = S_1 + S_2 \quad (8-43)$$

此式表明，熵与内能等热力学状态参量一样，具有可加性。这样的状态量称为广延量。温度与压强等热力学参量不具有这种可加性，称为强度量。

例 1 填空题

(1) 一定量理想气体，从同一状态开始把其体积由 V_0 压缩到 $\frac{1}{2}V_0$ ，分别经历等压、等温、绝热三种过程。其中：_____过程外界对气体做功最多；_____过程气体内能减小最多；_____过程气体放热最多。

[答案：绝热；等压；等压。从 p-V 图可知



题 1 图

绝热线下面积最大，故外界做功最多。

由 $pV = \nu RT$ 可知，等压过程压缩后温度最低，故内能减小最多。

$$Q_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_0 V_0 \ln 2, \quad Q_p = \nu C_p \Delta T = \left(\frac{i}{2} + 1\right) \nu R \Delta T = -\frac{i+2}{2} \frac{1}{2} p_0 V_0$$

因 $i \geq 3$ 故 $\frac{i+2}{4} > \ln 2$ ，且绝热 $Q_r=0$ ，故等压放热最多。]

(2) 常温常压下，一定量的某种理想气体，其分子可视为刚性分子，自由度为 i ，在等压过程中吸热为 Q ，对外做功为 W ，内能增加为 ΔE ，则 $W/Q =$ _____。 $\Delta E/Q =$ _____。

[答案： $\frac{2}{i+2}$ ； $\frac{i}{i+2}$ 。 $Q_p = \nu C_p \Delta T = \frac{i+2}{2} \nu R \Delta T$ ， $W_p = p(V_2 - V_1) = \nu R \Delta T$ ，

$\Delta E_p = \nu C_v \Delta T = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$ 。]

(3) 一理想卡诺热机在温度为 300 K 和 400 K 的两个热源之间工作。若把高温热源温度

提高 100 K, 则其效率可提高为原来的_____倍; 若把低温热源温度降低 100 K, 则其逆循环的致冷系数将降低为原来的_____倍。

[答案: 1.6 ; $\frac{1}{3}$ 。由 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 及 $e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 可得。]

(4) 绝热容器被隔板分成两半, 一半是真空, 另一半是理想气体。如果把隔板撤去, 气体将进行自由膨胀, 达到平衡后气体的内能_____, 气体的熵_____。(增加、减小或不变)。

[答案: 不变; 增加。绝热自由膨胀中, $W=0, Q=0$, 由热力学第一定律 $Q = \Delta E + W$ 得 $\Delta E=0$; 绝热自由膨胀为不可逆过程, 熵增加。]

例 2 选择题

(1) 关于可逆过程和不可逆过程有以下几种说法:

- ① 可逆过程一定是准静态过程。
- ② 准静态过程一定是可逆过程。
- ③ 不可逆过程发生后一定找不到另一过程使系统和外界同时复原。
- ④ 非静态过程一定是不可逆过程。

以上说法, 正确的是: []

- (A) ①、②、③、④. (B) ①、②、③.
- (C) ②、③、④. (D) ①、③、④.

[答案: D. 准静态过程不一定是可逆过程。因准静态过程中可能存在耗散效应, 如摩擦、粘滞性、电阻等。]

(2) 热力学第一定律表明: []

- (A) 系统对外做的功不可能大于系统从外界吸收的热量。
- (B) 系统内能的增量等于系统从外界吸收的热量。
- (C) 不可能存在这样的循环过程, 在此循环过程中, 外界对系统做的功不等于系统传给外界的热量。
- (D) 热机的效率不可能等于 1.

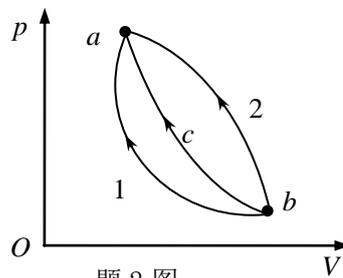
[答案: C. 热力学第一定律描述热力学过程中的能量守恒性质。]

(3) 如题 2 图所示, bca 为理想气体绝热过程, $b1a$ 和 $b2a$ 是任意过程, 则上述两过程中气体做功与吸收热量的情况是: []

- (A) $b1a$ 过程放热, 做负功; $b2a$ 过程放热, 做负功。

- (B) $b1a$ 过程吸热, 做负功; $b2a$ 过程放热, 做负功.
 (C) $b1a$ 过程吸热, 做正功; $b2a$ 过程吸热, 做负功.
 (D) $b1a$ 过程放热, 做正功; $b2a$ 过程吸热, 做正功.

[答案: B. $b1acb$ 构成正循环, $\Delta E = 0$, $W_{\text{净}} > 0$, $Q = Q_{b1a} + Q_{acb} = W_{\text{净}} > 0$, 但 $Q_{acb} = 0$,
 $\therefore Q_{b1a} > 0$ 吸热; $b1a$ 压缩, 做负功
 $b2acb$ 构成逆循环, $\Delta E = 0$, $W_{\text{净}} < 0$, $Q = Q_{b2a} + Q_{acb} = W_{\text{净}} < 0$, 但 $Q_{acb} = 0$, $\therefore Q_{b2a} < 0$
 放热; $b2a$ 压缩, 做负功]



题 2 图

(4) 根据热力学第二定律判断下列哪种说法是正确的。 []

- (A) 功可以全部变为热, 但热不能全部变为功.
 (B) 热量能从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体.
 (C) 气体能够自由膨胀, 但不能自动收缩.
 (D) 有规则运动的能量能够变为无规则运动的能量, 但无规则运动的能量不能变为有规则运动的能量.

[答案: C. 热力学第二定律描述自然热力学过程进行的条件和方向性。]

(5) 设有以下一些过程:

- (1) 两种不同气体在等温下互相混合.
- (2) 理想气体在定体下降温.
- (3) 液体在等温下汽化.
- (4) 理想气体在等温下压缩.
- (5) 理想气体绝热自由膨胀.

在这些过程中, 使系统的熵增加的过程是: []

- (A) (1)、(2)、(3). (B) (2)、(3)、(4).

(C) (3)、(4)、(5). (D) (1)、(3)、(5).

[答案: D. 熵是系统内分子热运动的无序性的一种量度。]

例 3 如图, 一系统从状态 a 沿过程 $a \rightarrow c \rightarrow b$ 到达 b 态, 有热量 335J 传入系统, 系统对外界做功 106J , 求 (1) 若沿 adb 过程系统对外做功 42J 则有多少热量传入系统? (2) 若系统由状态 b 沿曲线过程返回状态 a 时, 外界对系统做功 84J , 问系统是吸热还是放热? 热量传递是多少?

解: 由 abc 过程可求出 b 态和 a 态的内能之差

$$Q = \Delta E + W$$

$$\Delta E = Q - W = 335 - 106 = 229 \text{ J}$$

abd 过程, 系统作功 $W = 42\text{J}$

$$Q = \Delta E + W = 229 + 42 = 271 \text{ J}$$

系统吸收热量

ba 过程, 外界对系统作功

$$W = -84 \text{ J}$$

$$Q = \Delta E + W = -229 - 84 = -313 \text{ J} \text{ 系统放热}$$

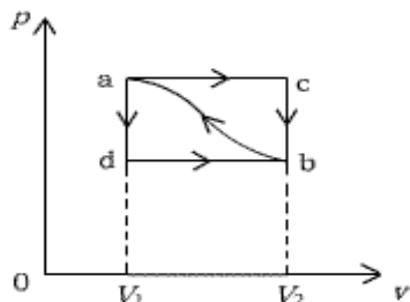
例 4 如图所示, 1mol 氧气 (1) 由状态 A 等温地变化到状态 B ; (2) 由状态 A 等体地变化到状态 C , 再由状态 C 等压地变到状态 B ; 试分别计算以上两种情况下, 氧气的内能增量, 对外做的功和吸收的热量。(已知 $V_1 = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,

$$V_2 = 44.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3, p_2 = 1 \text{ atm})$$

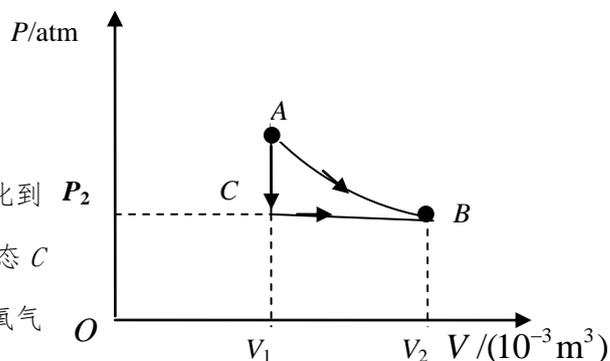
解: (1) 由状态 A 等温地变化到状态 B

氧气的内能增量 $\Delta E = 0$

$$\begin{aligned} \text{对外做的功} \quad W &= p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1.013 \times 10^5 \times 44.8 \times 10^{-3} \ln 2 \\ &= 31.46 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$



习题 3 图



习题 4 图

吸收的热量 $Q = W = 31.46 \times 10^2 J$

(2) 氧气的内能增量 $\Delta E = 0$

$$\begin{aligned} \text{对外做的功 } W &= p_2(V_2 - V_1) = 1.013 \times 10^5 \times (44.8 - 22.4) \times 10^{-3} \\ &= 22.69 \times 10^2 J \end{aligned}$$

吸收的热量 $Q = W = 22.69 \times 10^2 J$

例 5 3mol 氧气在压强为 2atm 时体积为 $40 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，先将它绝热压缩到一半体积，接着再令它等温膨胀到原体积，求(1) 这一过程的最大压强和最高温度;(2) 这一过程中氧气吸收的热量，对外做的功以及内能的变化。

解：设初态为状态 1，绝热压缩到一半体积时为状态 2，等温膨胀到原体积时为状态 3。

(1) 状态 1 时

$$p_1 V_1 = 3RT_1 \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{3R} = \frac{2 \times 1.013 \times 10^5 \times 40 \times 10^{-3}}{3 \times 8.31} = 325 K$$

绝热压缩到一半体积时 $p_1 V_1^{1.4} = p_2 V_2^1$

$$p_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1.4} p_1 = \left(\frac{40 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \right)^{1.4} \times 2 \times 1.013 \times 10^5 = 5.347 \times 10^5 Pa$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{3R} = \frac{5.347 \times 10^5 \times 20 \times 10^{-3}}{3 \times 8.31} = 429 K$$

等温膨胀到原体积时 $T_3 = 429 K$

$$p_2 V_2 = p_3 V_3 \Rightarrow p_3 = \frac{p_2 V_2}{V_3} = \frac{1}{2} \times 5.347 \times 10^5 = 2.67 \times 10^5 Pa$$

这一过程的最大压强为 p_2 ；最高温度为 T_2 。

(2) 氧气吸收的热量

$$Q = 3 \times 8.31 \times 429 - 3 \times 8.31 \times 325 = 7413.9 J$$

$$\text{内能的变化 } \Delta E = 3 \times 8.31 \times \frac{5}{2} \times (429 - 325) = 6481.8 J$$

$$\text{对外做的功 } W = Q - \Delta E = 7413.9 - 6481.8 = 931.9 J$$

例 6 1 mol 的理想气体在 400K 和 300K 之间进行卡诺正循环，在 400K 的等温线上，初始体积为 $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，最后体积为 $5 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。计算：(1) 气体在此循环过程中从高温热源吸收的热量；(2) 所做的功；(3) 向低温热源放出的热量。

解：卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{400} = 0.25$

(1) 气体在此循环过程中从高温热源吸收的热量

$$Q_1 = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 8.31 \times 400 \ln 5 = 5349.77 \text{ J}$$

(2) 所做的功

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \Rightarrow W = \eta Q_1 = 0.25 \times 5349.77 = 1337.44 \text{ J}$$

(3) 向低温热源放出的热量

$$Q_2 = Q_1 - W = 5349.77 - 1337.44 = 4012.33 \text{ J}$$

作业：4、10、21