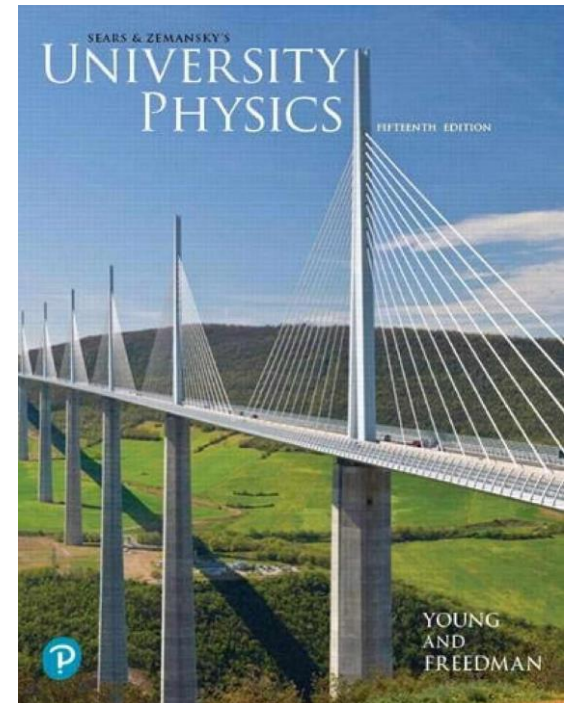


普通物理I PHYS1181

第17讲

温度和热量
Temperature and Heat



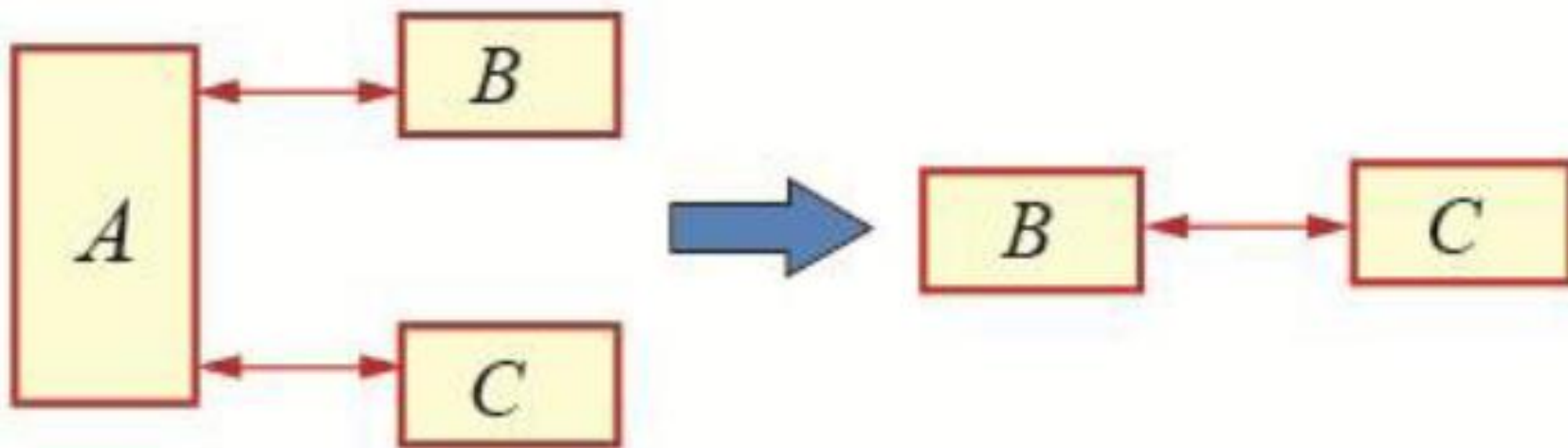
热平衡: 两热力学系统相互接触, 而与外界没有热量交换, 当经过了足够长的时间后, 它们的冷热程度不再发生变化, 则称这两系统达到了热平衡。



热力学第零定律 (热平衡的传递性)

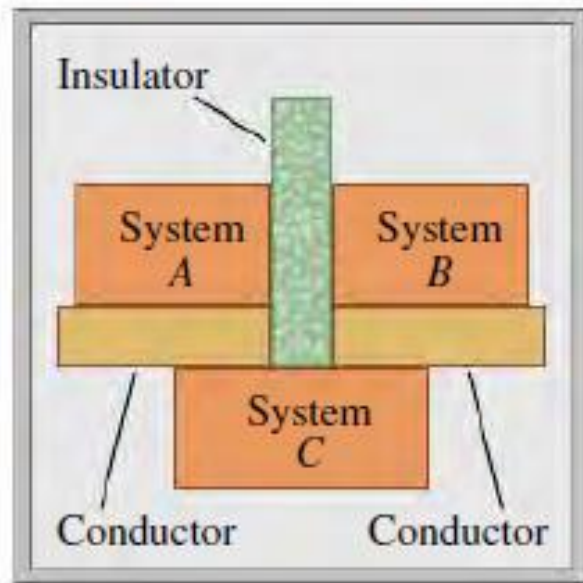
如果系统B、C同时和系统A达到热平衡，则系统B和C也处于热平衡——**热力学第零定律**。

The zeroth law of thermodynamics: If C is initially in thermal equilibrium with both A and B, then A and B are also in thermal equilibrium with each other.

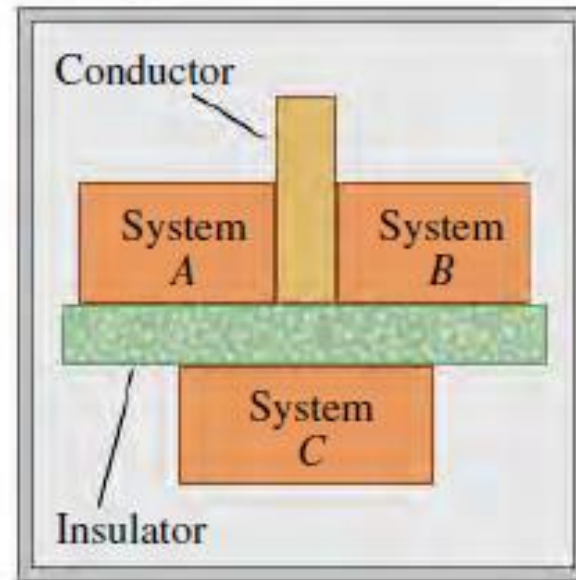


温度的概念起源于比较 – 冷 v.s. 热
日常认识中, “热” — 能量 — 是可以传递的。

(a) If systems *A* and *B* are each in thermal equilibrium with system *C* ...



(b) ... then systems *A* and *B* are in thermal equilibrium with each other.



- Two systems are in thermal equilibrium if and only if they have the same **temperature**. 具有相同温度的两个系统为热平衡。反而言之, 处于热力学平衡状态的两个系统具有相同的 (即确定的) 温度。

理想气体温度计

理想气体方程：

Ideal-gas equation:

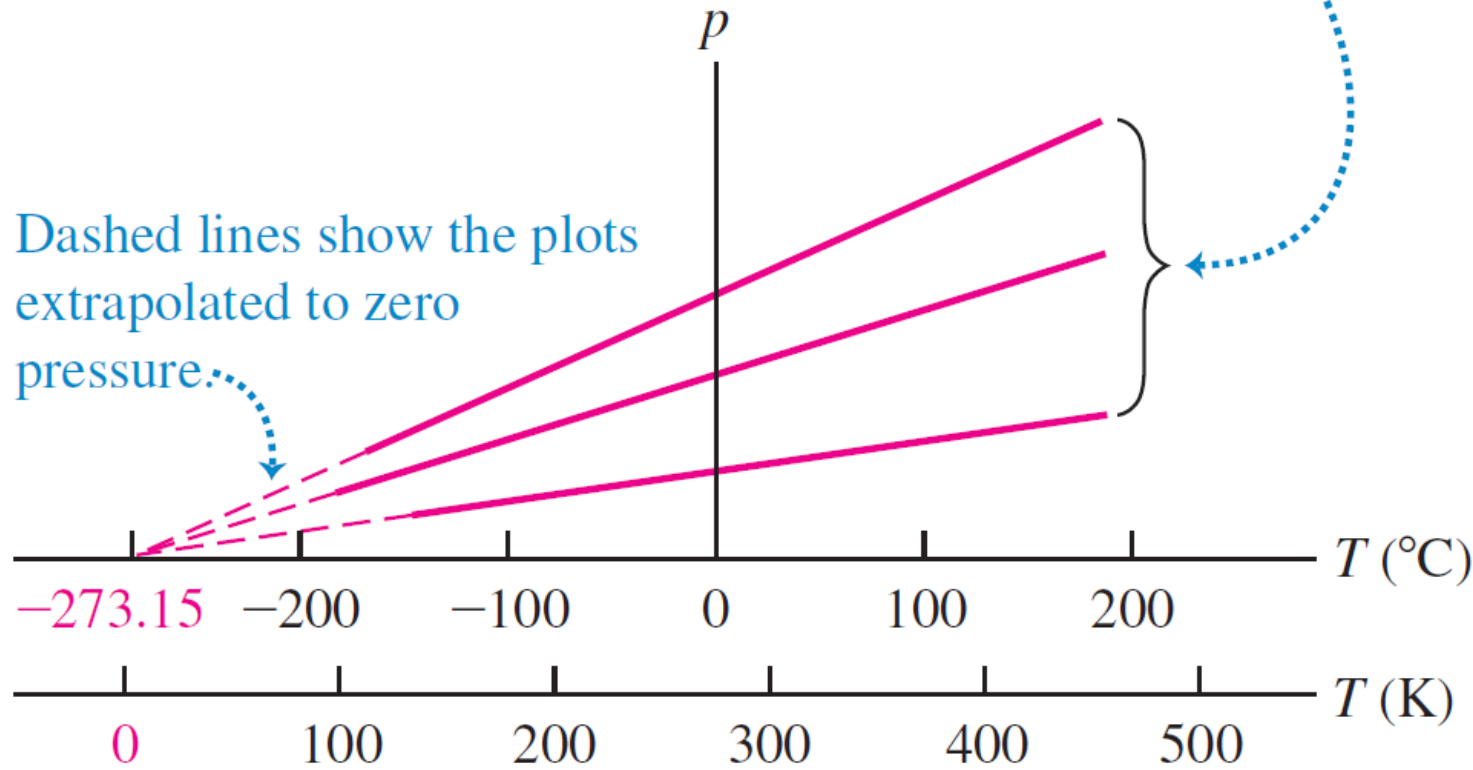
$$pV = nRT$$

Gas pressure → p ← Number of moles of gas
Gas volume → V ← Absolute temperature of gas
← R → Gas constant

Gas constant $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

理想气体为假想的气体。假设气体分子本身不占有体积，气体分子持续以直线运动，并且与容器器壁间发生弹性碰撞，因而对器壁施加压强，气体分子间无作用力，气体分子的平均能量与开尔文温度成正比。适用理想气体状态方程。

Plots of pressure as a function of temperature for gas thermometers containing different types and quantities of gas



Dashed lines show the plots extrapolated to zero pressure.

The extrapolated plots all reach zero pressure at the same temperature: -273.15°C .

$$\lim_{p \rightarrow 0} T(p) = -273.15^{\circ}\text{C}$$

各种不同气体作为测温物质，所测的温度只有微小差别，而且随气体压强降低，这差别渐渐降低，当压强趋于零时，这差别将消失。由此得到的**温度仅取决于气体的共同性质，与气体的种类无关。**

理想气体温标

实验表明，在压强趋于零的极限下，各种气体所确定的 T_V 趋于一个共同的极限温标，这个温标就称作**理想气体温标**。

$$T = T_{\text{tr}} \frac{p}{p_{\text{tr}}} = (273.16\text{K}) \frac{p}{p_{\text{tr}}}$$

日常生活的摄氏温度与热力学温度 T 的数值关系

$$\text{Kelvin temperature} \rightarrow T_{\text{K}} = T_{\text{C}} + 273.15 \leftarrow \text{Celsius temperature}$$

理想气体温标

定容气体温度计

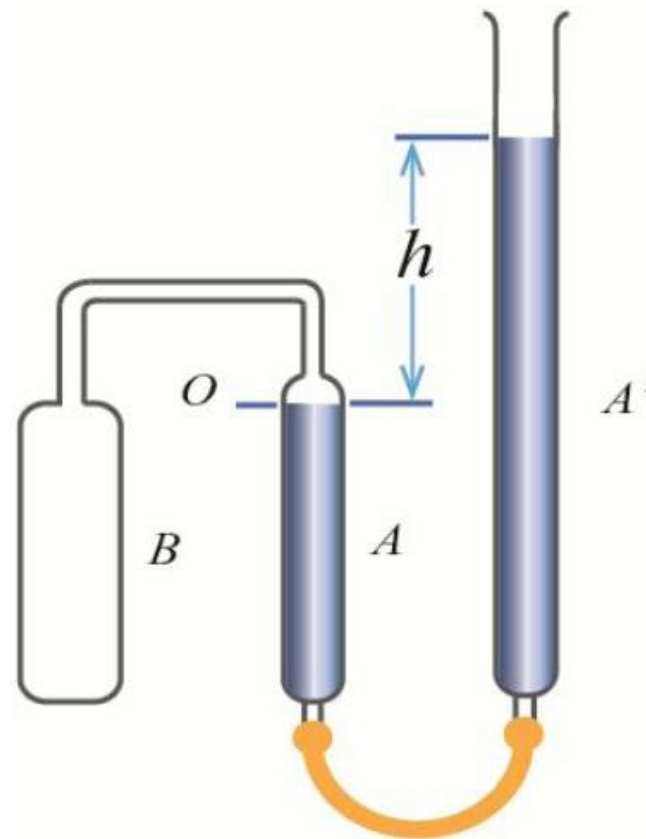
$$T(p) = 273.16K \cdot \frac{p}{p_{tr}}$$

定压气体温度计

$$T(V) = 273.16K \cdot \frac{V}{V_{tr}}$$

* T_{tr} :水三相点温度

定容气体温度计



例: 定容气体温度计的测温泡浸在水的三相点槽内时, 其中气体的压强为 $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。 (1) 当温度计测量 300 K 的温度时, 气体的压强是多少? (2) 当气体的压强为 $9.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 待测温度是多少?

解: 记温度计内气体在水的三相点时的压强为 p_{tr} , 则有

$$T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$$

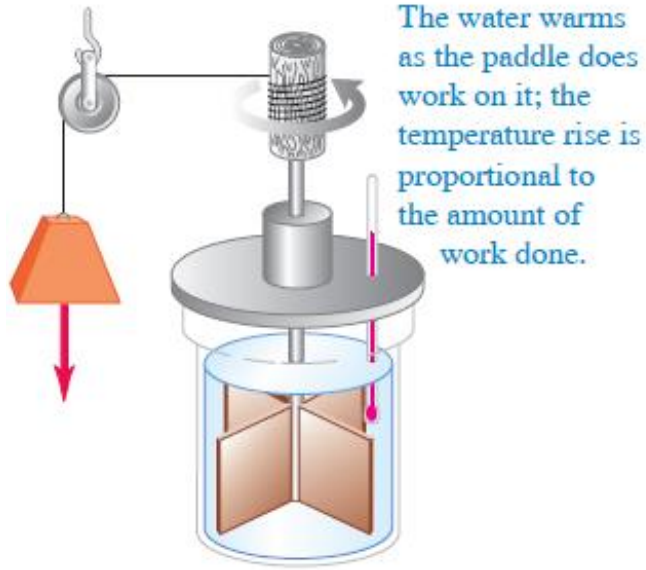
(1) 由 $T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$, 有

$$p = \frac{T(p)p_{\text{tr}}}{273.16 \text{ K}} = \frac{300 \text{ K} \times 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}}{273.16 \text{ K}} = 7.358 \times 10^3 \text{ Pa}$$

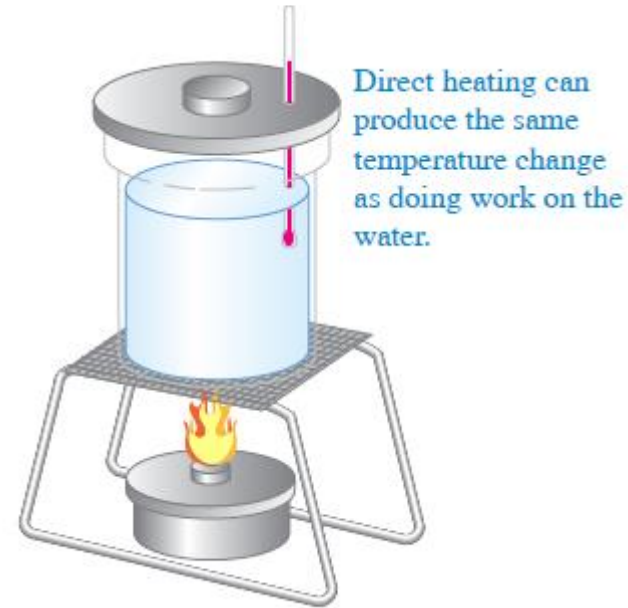
(2) 由 $T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}})$, 有

$$T(p) = 273.16 \text{ K} (p/p_{\text{tr}}) = \frac{273.16 \text{ K} \times 9.1 \times 10^5 \text{ Pa}}{6.7 \times 10^3 \text{ Pa}} = 3.710 \times 10^4 \text{ K}$$

D. 热量、卡路里和相变



做功可以提高温度



热传导也可以提高温度

热量定义：仅由于温度差而发生的能量传递称为热流或热传递，以这种方式传递的能量称为热量（ Q ）。

Energy transfer that takes place solely because of a temperature difference is called heat flow or heat transfer, and energy transferred in this way is called **heat**.

热量的标度-卡路里

卡路里（缩写为Cal.）：将1克水的温度从14.5°C提高到15.5°C所需要的热量。

The calorie (abbreviated cal) is the amount of heat required to raise the temperature of 1 gram of water from 14.5°C to 15.5°C.

注意：卡路里（Cal.）非能量的国际单位，焦耳（J）是能量国际单位。

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

$$1 \text{ Btu} = 778 \text{ ft} \cdot \text{lb} = 252 \text{ cal} = 1055 \text{ J}$$

热容量 Heat Capacity (简称热容)

热容量：使系统温度升高1K所需的吸收的热量

$$C = \lim_{DT \rightarrow 0} \frac{DQ}{DT} \quad \text{单位：J} \times \text{K}^{-1}$$

比热容：单位质量的热容, specific heat

摩尔热容量： $C_m = C/n$ n 是系统的物质质量(mol)

➤ C 、 C_m 与过程有关

例题:

A camper pours 0.300 kg of coffee, initially in a pot at 70.0 °C, into a 0.120 kg aluminum cup initially at 20.0 °C. What is the equilibrium temperature? Assume that coffee has the same specific heat as water and that no heat is exchanged with the surroundings.

解:

$$Q_C + Q_{Al} = m_C c_W \Delta T_C + m_{Al} c_{Al} \Delta T_{Al} = 0$$

$$m_C c_W (T - T_{0C}) + m_{Al} c_{Al} (T - T_{0Al}) = 0$$

$$T = \frac{m_C c_W T_{0C} + m_{Al} c_{Al} T_{0Al}}{m_C c_W + m_{Al} c_{Al}} = 66.0^\circ\text{C}$$

例 A glass contains 0.25 kg of Omni-Cola (mostly water) initially at 25 °C. How much ice, initially at -20 °C, must you add to obtain a final temperature of 0 °C with all the ice melted? Ignore the heat capacity of the glass.

解:

Cola



Ice



$$m_C c_W \Delta T_C + m_I c_I \Delta T_I + m_I L_f = 0$$

$$m_C c_W (T - T_{0C}) + m_I c_I (T - T_{0I}) + m_I L_f = 0$$

$$m_I [c_I (T - T_{0I}) + L_f] = -m_C c_W (T - T_{0C})$$

$$m_I = m_C \frac{c_W (T_{0C} - T)}{c_I (T - T_{0I}) + L_f}$$

$$m_I = 0.070 \text{ kg} = 70 \text{ g}$$

热辐射 Thermal radiation

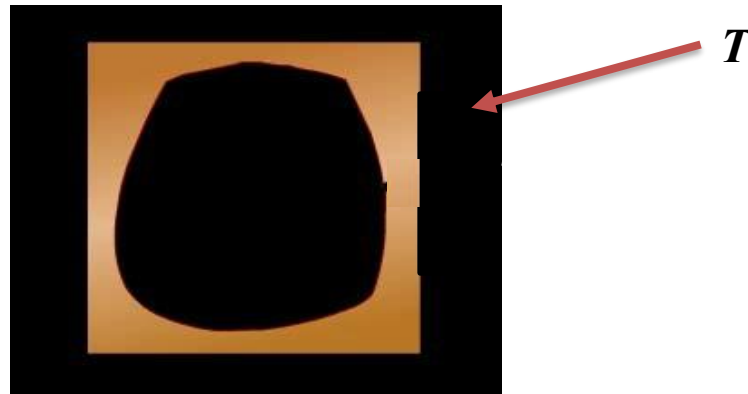
热辐射：受热的物体会辐射电磁波。

- 任何物体在任何温度下都辐射电磁波，热辐射强度和强度按频率的分布与辐射体的温度和性质有关。
- 如果辐射体对电磁波的吸收与辐射达到平衡，热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其它特性无关，称为平衡辐射。

黑体辐射 (平衡辐射)

考虑一个封闭的空窑，窑壁保持一定温度 T

- 窑壁将不断向空窑发射并吸收电磁波，窑内辐射场与窑壁达到平衡后，二者具有共同的温度：窑内**平衡辐射**，也称为**黑体辐射**。



平衡辐射特性

- 包含各种频率，沿着各个方向传播的电磁波，电磁波的振幅和相位都无规的；
- 窑内平衡辐射空间均匀并且各向同性；
- **内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度。**

热辐射速率H和温度T的关系:

Heat current in radiation $H = Ae\sigma T^4$

Area of emitting surface A

Emissivity of surface e

Absolute temperature of surface T

Stefan-Boltzmann constant σ

——斯特藩—玻耳兹曼 (Stefan—Boltzmann)定律

σ 称为斯特藩常量: $5.669 \times 10^{-8} W \times m^{-2} \times K^{-4}$

- 1879年斯特藩实验观测发现
- 1884年玻尔兹曼用热力学理论导出

净热辐射速率 H_{net} 和黑体温度T, 环境温度 T_s 的关系:

Net heat current in radiation $H_{net} = Ae\sigma(T^4 - T_s^4)$

Area of emitting surface A

Emissivity of surface e

Absolute temperatures of surface (T) and surroundings (T_s)

Stefan-Boltzmann constant σ

例题：人体表面积1.20平方米，表面温度30 °C = 303 K，人体辐射能量的总辐射速率是多少？如果环境温度为20 °C，人体辐射能量的净辐射速率是多少？人体的发射率e接近为1，与皮肤色素沉着无关。

解：

$$\begin{aligned}\text{总辐射速率 } H &= Ae\sigma T^4 \\ &= (1.20 \text{ m}^2)(1)(5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4)(303 \text{ K})^4 = 574 \text{ W}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{净辐射速率 } H_{\text{net}} &= Ae\sigma(T^4 - T_s^4) \\ &= (1.20 \text{ m}^2)(1)(5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4)[(303 \text{ K})^4 - (293 \text{ K})^4] \\ &= 72 \text{ W}\end{aligned}$$

Homework

1. “28”自行车车轮直径为71.12cm(相当于28英寸),内胎截面直径为3cm, 在 -3°C 的天气里向空胎里打气。打气筒长 30cm,截面半径1.5cm。打了20下,气打足了,问此时车胎内压强是多少?设车胎内最后气体温度为 7°C 。
2. 一个大热气球的容积为 $2.1 \times 10^4 \text{m}^3$,气球本身和负载质量共 $4.5 \times 10^3 \text{kg}$,若其外部空气温度为 20°C ,要想使气球上升,其内部空气最低要加热到多少度?
3. You are making pesto for your pasta and have a cylindrical measuring cup 10.0 cm high made of ordinary glass [$\beta = 2.7 \times 10^{-5} (\text{C}^{\circ})^{-1}$] that is filled with olive oil [$\beta = 6.8 \times 10^{-4} (\text{C}^{\circ})^{-1}$] to a height of 3.00 mm below the top of the cup. Initially, the cup and oil are at room temperature (22.0°C). You get a phone call and forget about the olive oil, which you inadvertently leave on the hot stove. The cup and oil heat up slowly and have a common temperature. At what temperature will the olive oil start to spill out of the cup?

Homework

4. A copper sphere with density 8900 kg/m^3 , radius 5.00 cm , and emissivity $e = 1.00$ sits on an insulated stand. The initial temperature of the sphere is 300 K . The surroundings are very cold, so the rate of absorption of heat by the sphere can be neglected. (a) How long does it take the sphere to cool by 1.00 K due to its radiation of heat energy? Neglect the change in heat current as the temperature decreases. (b) To assess the accuracy of the approximation used in part (a), what is the fractional change in the heat current H when the temperature changes from 300 K to 299 K ?

Homework

5. A metal wire, with density ρ and Young's modulus Y , is stretched between rigid supports. At temperature T , the speed of a transverse wave is found to be v_1 . When the temperature is increased to $T + \Delta T$, the speed decreases to $v_2 < v_1$. Determine the coefficient of linear expansion of the wire.

6. The molar heat capacity of a certain substance varies with temperature according to the empirical equation

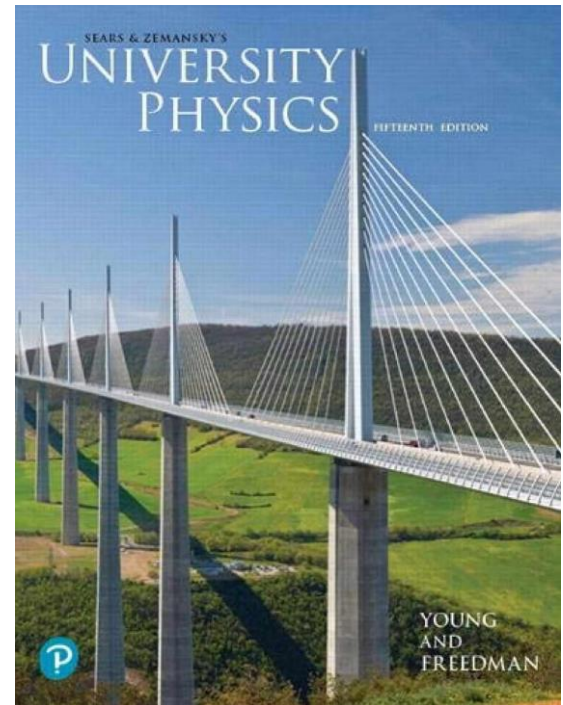
$$C = 29.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} + (8.20 \times 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2)T$$

How much heat is necessary to change the temperature of 3.00 mol of this substance from 27°C to 227°C ? (*Hint:* Use Eq. (17.18) in the form $dQ = nC dT$ and integrate.)

普通物理I PHYS1181

第18讲

热学性质 Thermal Properties of Matter



热力学系统分类

根据系统与外界关系，可以分类如下：

- 孤立系统：与外界无任何相互作用的系统
- 封闭系统：与外界无质量相互作用的系统
- 开放系统：与外界有质量相互作用的系统
- 绝热系统：与外界无热相互作用的系统

包括能量
的交流

NVT , NVE , (N 粒子数, V 体积, E 能量)

以下属于上述哪类系统？ 宇宙、密闭的气缸、保温杯里的热水、。。。

热力学平衡态

在**不受外界条件影响**下，系统的**各种宏观性质（宏观物理量）不随时间变化，且有确定的值**时，我们称系统处于热力学平衡状态，简称**平衡态 (equilibrium)**。

系统处于热力学平衡态的**必要条件**：

- **力学平衡条件**：系统内部以及系统内部与外界外力平衡；通常情况下，力学平衡表现为压强处处相同。
- **热平衡条件**：系统各部分冷热程度必须一致，否则有热量的流动。
- **质量平衡条件**：
 - 化学平衡：正与逆反应的效果相互抵消，即可逆反应且正逆反应达到平衡。
 - 相平衡：系统内性质相同并与其它区域有明显分界的部分，称为相，对于多相系统，各相物质保持不变。

思考：怎样理解“热力学平衡态是一种动态平衡”？

状态参量

用来描述系统平衡态的几个相互独立的宏观物理量，称为状态参量。状态参量的个数由系统的复杂程度决定。

例如： i. 化学纯气体系统： P 不变时，增加 T ， V 增加；

V 不变时，增加 T ， P 增加。

故仅需两个参量即可，如 P (力学参量) 和 V (几何参量)

ii. 混合气体系统：除 P 和 V ，需增加一表明组分质量或摩尔数的参量，即一化学参量

iii. 电磁场中的系统：另外增加一电磁参量，如 E, B, P 或 M 等

准静态过程

iii.若砝码变为一堆沙子（二者质量相同），每拿走一粒沙子，即系统经历的每个过程都与平衡态偏离很小，这样的过程所经历的状态可近似看作为平衡态。

这样系统 $(P_0, V_0, T_0) \Rightarrow \dots \Rightarrow (P_1, V_1, T_0)$ 由这一系列近似为平衡态组成的热力学过程，称为准静态过程。

由于准静态过程经历的每一个状态都可视为平衡态，因此可用热力学坐标系中的一条曲线表示，曲线每一个点表示该系统的一个平衡态。

B. 状态方程(Equation of States)

处于平衡态的热力学系统，其热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系，称为系统的**状态方程**。

例如化学纯的气体、液体、固体的温度 T 都可分别由各自的压强 p 及体积 V 来表示

$$T = T(p, V) \quad \text{或} \quad f(T, p, V) = 0$$

理想气体的状态方程：

在气体压强趋于零，其温度不太高也不太低的情况下，不同种类气体在状态方程上的差异可趋于消失，气体所遵从的规律也趋于简单，这种压强趋于零的极限状态下的气体称为**理想气体**。

理想气体定律的延申

Ideal-gas
equation:

$$pV = nRT$$

Gas pressure \rightarrow Gas volume \rightarrow Number of moles of gas \rightarrow Absolute temperature of gas \rightarrow Gas constant

M 为摩尔质量， m 为质量， ρ 为密度。

$$pV = \frac{m_{\text{total}}}{M}RT$$

$$\rho = m_{\text{total}}/V$$



$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

例题

求地球的大气层气压随高度的变化。假设在所有海拔高度， $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $g=9.8\text{ m/s}^2$ 。

解：

截面积：A



$$p_1 + \rho g y_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \rho g y_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2$$

$$\rho A (y_1 - y_2) g = (p_2 - p_1) A$$

$$\rho g = (p_2 - p_1) / (y_1 - y_2)$$

$$\rho g = - dp/dy$$

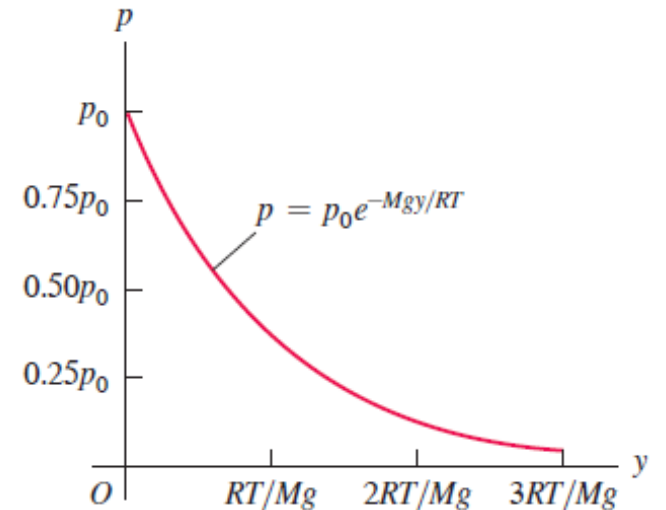
$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

$$\frac{dp}{dy} = - \frac{pM}{RT} g$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \frac{Mg}{RT} \int_{y_1}^{y_2} dy$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{Mg}{RT} (y_2 - y_1)$$

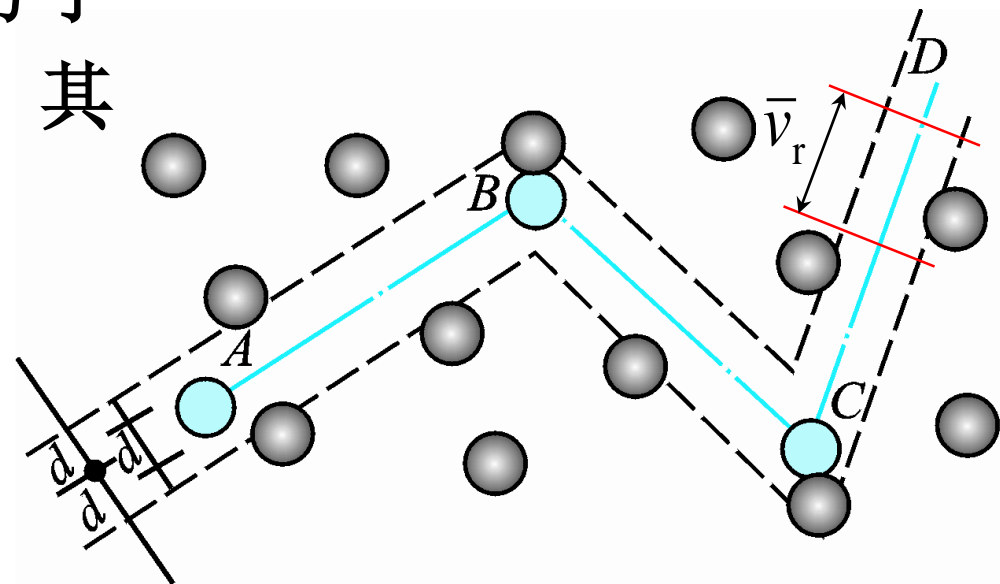
$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-Mg(y_2 - y_1)/RT}$$



平均碰撞频率： 单个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数

设分子直径均为 d ，某分子以平均相对速率 \bar{v}_r 运动，其他分子不动。

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v}_r n_V$$



可以证明： $\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v}$ （ \bar{v} 为分子的平均速率）

平均碰撞频率： $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n_V$

热运动的特征

➤ 平均自由程 ($\bar{\lambda}$) 进一步可求出气体中单个分子连续两次同其它分子碰撞之间平均通过的距离

$$\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_V}$$

分子运动学模型—理想气体

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3RT}{2N_A}$$

Boltzmann constant 玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molecule} \cdot \text{K}$$

Average translational kinetic energy of a gas molecule:

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3}{2}kT$$

Mass of a molecule

Absolute temperature of gas

Average value of the square of molecular speeds

Boltzmann constant

例题： 1. 常温常压下，一摩尔理想气体体积是多少？

$$pV = nRT$$

$$p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}; T = 300 \text{ K}$$



$$V = 0.0245 \text{ m}^3 \sim (0.3 \text{ m})^3$$

2. 常温常压下，如果只考虑平动，氧分子的平均动能和平均速度是多少？

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m(\overline{v^2})_{\text{av}} &= \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K}) \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 484 \text{ m/s}$$

Root-mean-square speed of a gas molecule $\rightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{(\overline{v^2})_{\text{av}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Average value of the square of molecular speeds $\rightarrow (\overline{v^2})_{\text{av}}$

Mass of a molecule $\rightarrow m$

Gas constant $\rightarrow R$

Molar mass $\rightarrow M$

Boltzmann constant $\rightarrow k$

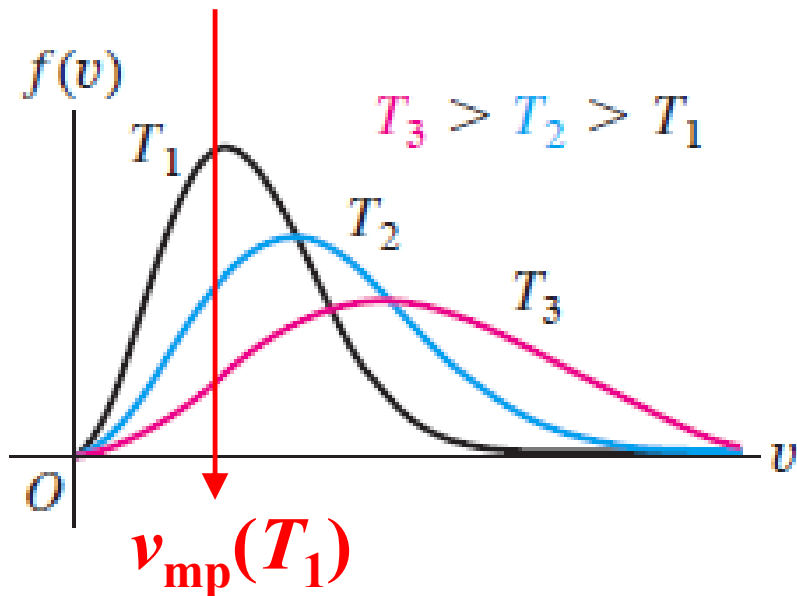
Absolute temperature of gas $\rightarrow T$

麦克斯韦尔-玻尔兹曼速率分布公式

Maxwell-Boltzmann distribution function

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Mass of a gas molecule m , Molecular speed v , Mass of a gas molecule m , Molecular speed v , Boltzmann constant k , Absolute temperature of gas T .



最概然速率

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

均方根速率

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

最概然速率的求解

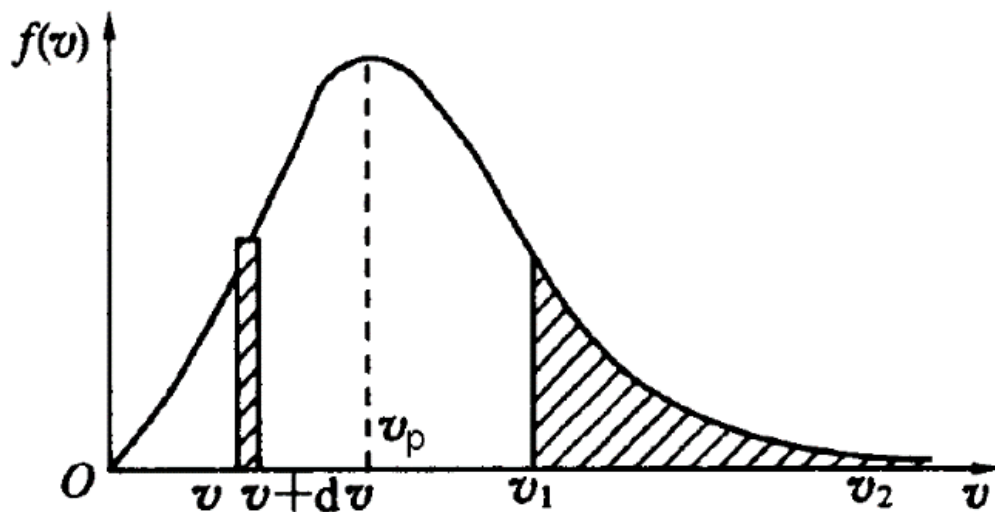
- 由麦克斯韦速率分布律可看出，速率 v 太大和太小， $f(v)$ 都很小，故有一速率 v_p ，此时分子出现的概率最大，称为分子运动的最概然速率（或最可几速率）

最概然速率 v_p ，可由下面求出

$$\text{令 } \frac{df(v)}{dv} = 0$$

可求得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$



平均速率和均方根速率的求解

- 可求 $\bar{v}, \overline{v^2}$, 即

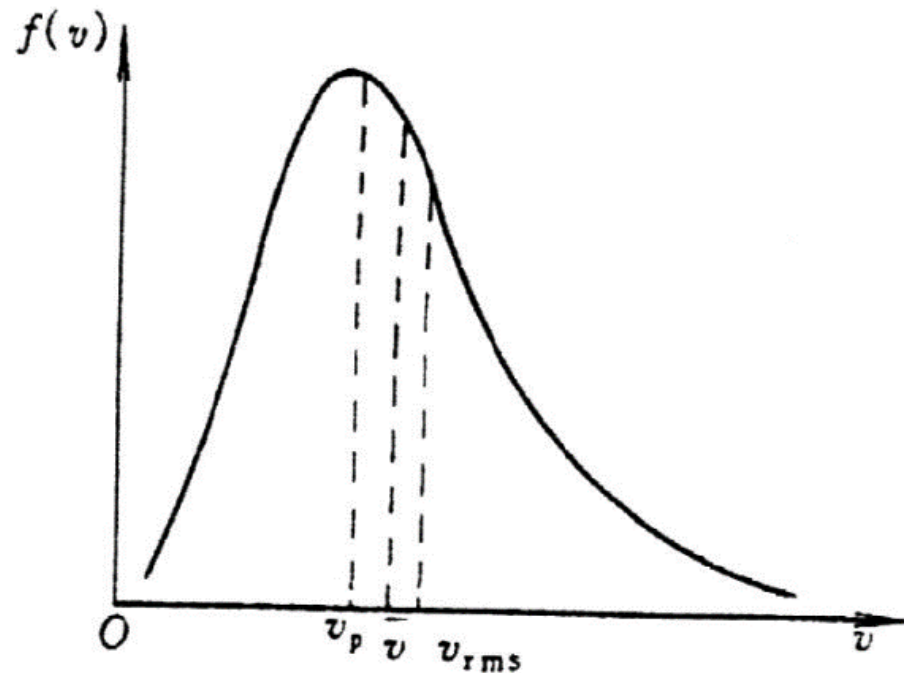
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \text{----- 平均速率}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{----- 方均根速率}$$

对理想气体, 我们有:

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$



能量按自由度均分定理

由理想气体分子的平均平动动能为：

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

即分子的平均平动动能 $3kT/2$ 均匀的分配给了每一个平动自由度上，将这个结论推广到分子的转动与振动中，可得出一个普遍定理：

能量按自由度均分定理：在温度为T的平衡状态下，系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能，其大小为 $kT/2$ ，简称**能量均分定理**。

单原子理想气体等容热容

$$k = R/N_A$$

C_V : 摩尔等容热容



$$dQ = nC_V dT$$

$$dQ = dU = (3/2)nRdT$$



$$nC_V dT = \frac{3}{2}nR dT$$

Molar heat capacity
at constant volume,
ideal gas of point particles

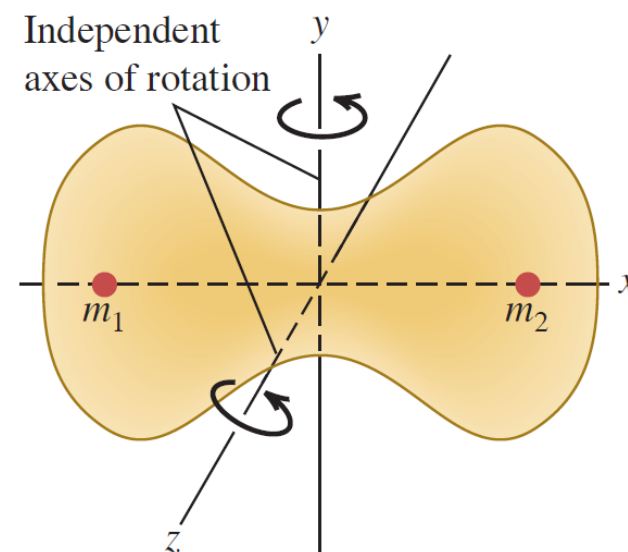
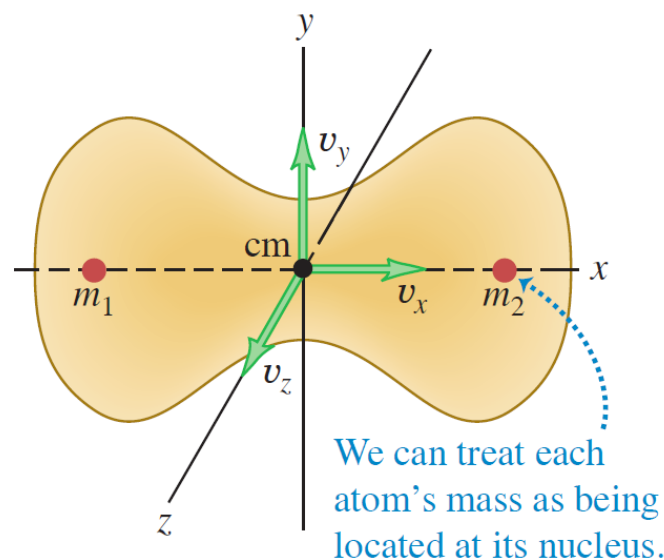
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Gas constant

$$C_V = \frac{3}{2}(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

双原子分子的等容热容

- 双原子分子的平均动能除了3个平动自由度的能量，还有2个转动自由度的能量。
- 按照能量均分定理，5个自由度内能为 $(5/2)nRT$ 。 n 为摩尔数。



Molar heat capacity at constant volume, ideal diatomic gas $\rightarrow C_V = \frac{5}{2}R \leftarrow$ Gas constant

例题

一容器被中间的隔板分成相等的两半,一半装有氦气,温度为250K;另一半装有氧气,温度为310K。二者压强相等。求去掉隔板两种气体混合后的温度。

解 混合前,对氦气有 $p_1V_1 = \nu_1RT_1$,对氧气有 $p_2V_2 = \nu_2RT_2$ 。由于 $p_1V_1 = p_2V_2$,所以有

$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2$$

混合前的总内能为

$$E_0 = E_1 + E_2 = \frac{3}{2}\nu_1RT_1 + \frac{5}{2}\nu_2RT_2 = \frac{8}{2}\nu_1RT_1$$

混合后,气体的温度变为 T ,总内能为

$$E = \frac{3}{2}\nu_1RT + \frac{5}{2}\nu_2RT = \left(\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2}\right)\nu_1RT$$

由于混合前后,总内能相等,即 $E_0 = E$,所以有

$$\frac{8}{2}\nu_1RT_1 = \left(\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2}\right)\nu_1RT$$

由此得

$$T = \frac{8T_1}{3 + 5T_1/T_2} = \frac{8 \times 250}{3 + 5 \times 250/310} = 284 \text{ (K)}$$

HOMEWORK

1. 氮分子的有效直径为 $3.8 \times 10^{-10} \text{m}$, 求它在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间间隔。

2. 一篮球充气后,其中有氮气 8.5g , 温度为 17°C , 在空中以 65 km/h 做高速飞行。求: (1)一个氮分子(设为刚性分子)的热运动平均平动动能、平均转动动能和平均总动能;

(2)球内氮气的内能;

(3)球内氮气的轨道动能。

3. 温度为 27°C 时, 1 mol 氦气、氢气和氧气各有多少内能? 1g 的这些气体各有多少内能?

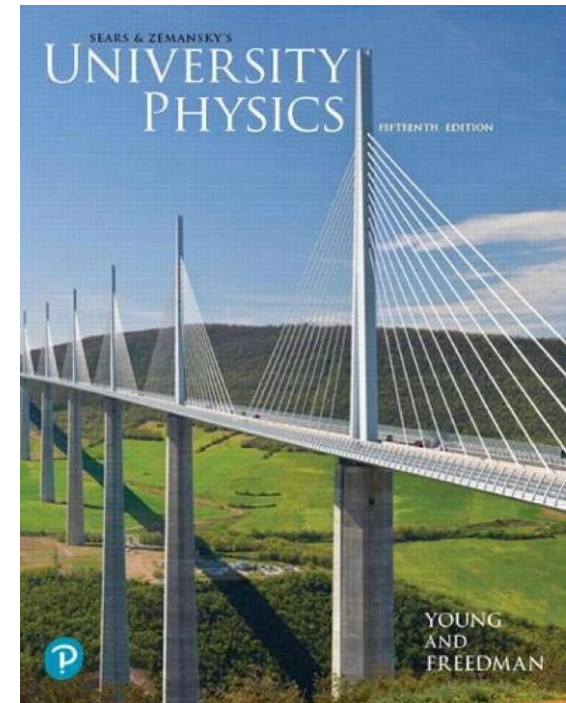
4. A container with rigid walls holds n moles of a monatomic ideal gas. In terms of n , how many moles of the gas must be removed from the container to double the pressure while also doubling the rms speed of the gas atoms?

普通物理I PHYS1181

第19讲

热力学第一定律

First Law of Thermodynamics



本章主要内容

A. 功和能量

Work and energy

B. 重要热力学过程

Important processes of thermodynamics

C. 热力学第一定律

First law of thermodynamics

D. 理想气体热力学

Thermodynamics of the ideal gas

E. 理想气体绝热过程

The adiabatic process of ideal gas

功 Work

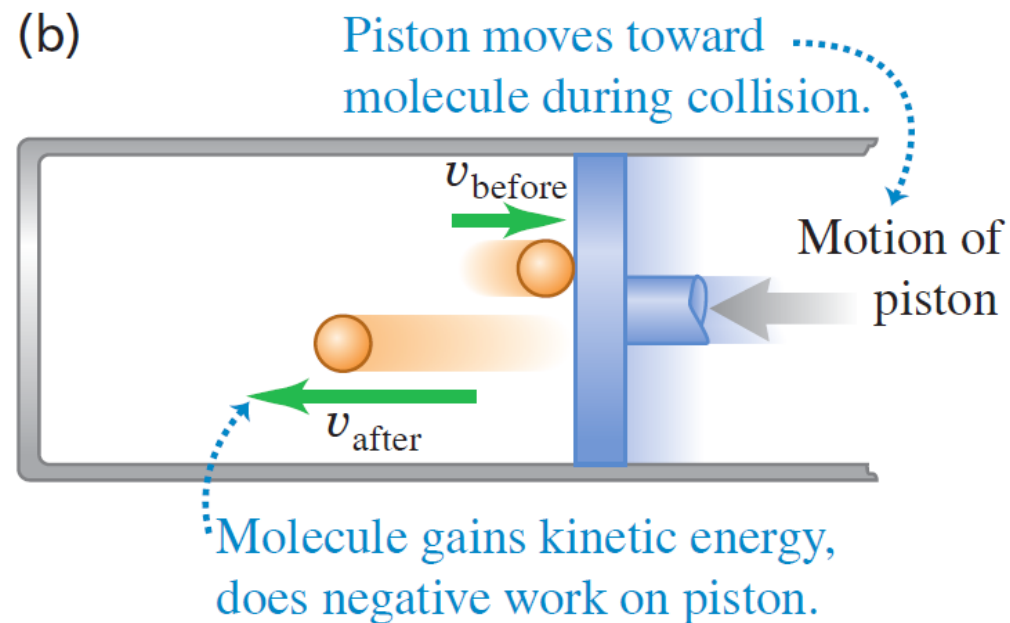
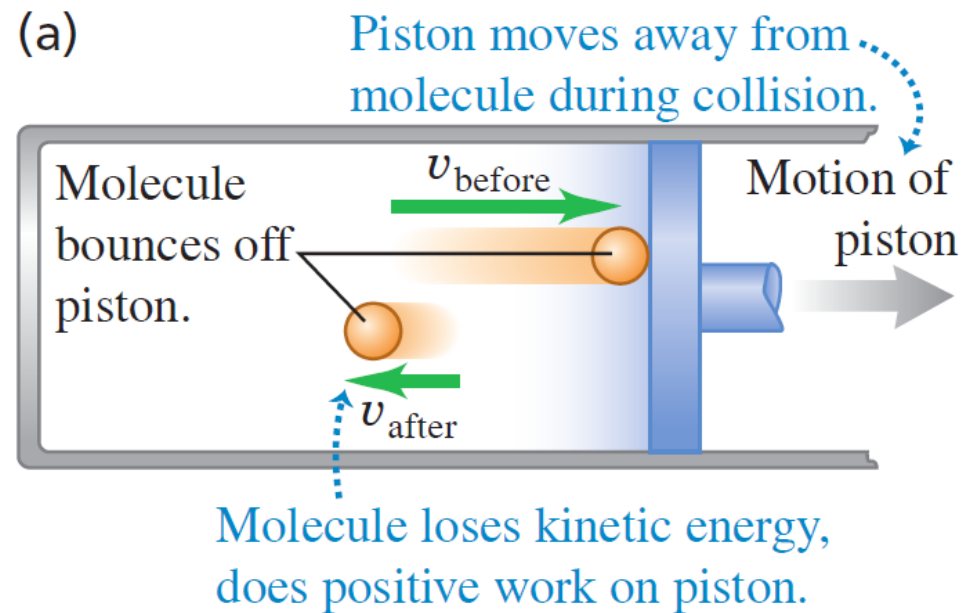
例：考虑由一气缸和活塞封闭的气体在准静态压缩过程所做的功。气缸内气体分子通过碰撞活塞壁与外界交换能量。如图，活塞横截面积为 A ，气体压强为 P 。

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：

$$dW = Fdx = pAdx = -pdV$$

当气体被压缩，外界对系统做**正**功， $dW > 0$

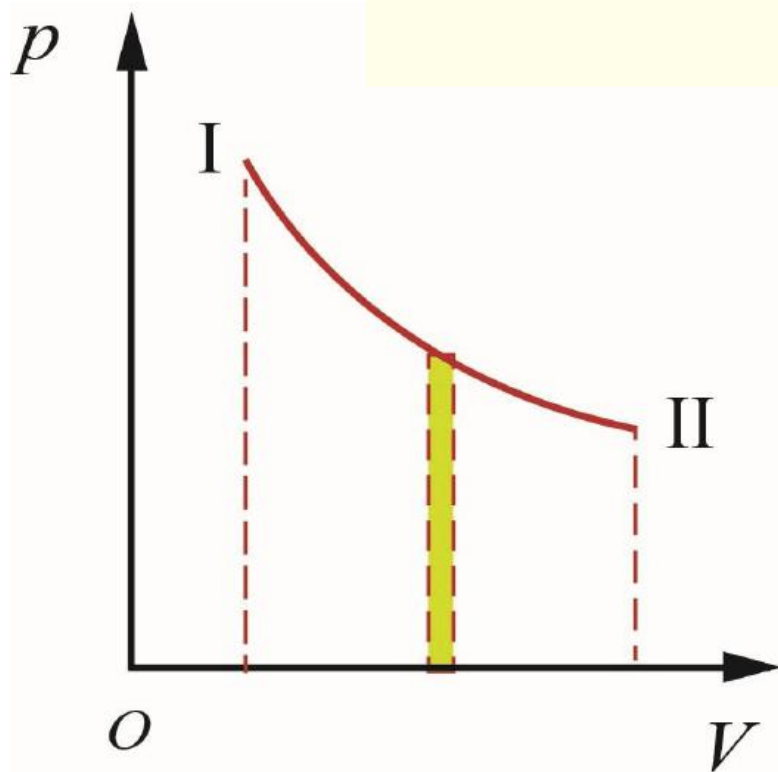
当气体膨胀时，外界对系统做**负**功， $dW < 0$



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

Work done in a volume change $\rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

Upper limit = final volume
Integral of the pressure with respect to volume
Lower limit = initial volume



当气体被压缩，系统对外界做**负**功，
当气体膨胀时，系统对外界做**正**功。

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。

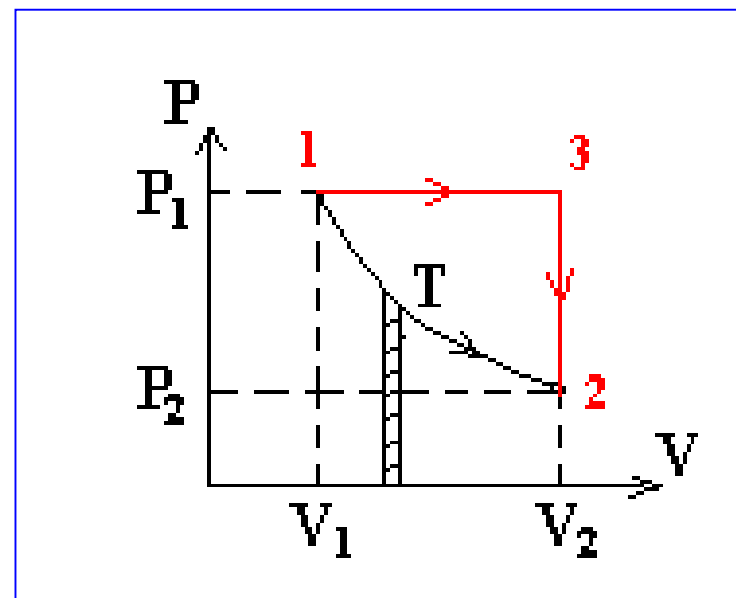
例： ν mol理想气体保持温度 T 不变，体积从 V_1 准静态变到 V_2 ，求等温过程的功。

解： 理想气体满足：

$$pV = \nu RT$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

$dV > 0$, $W < 0$, 外界对系统做负功，或者系统对外界做正功



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

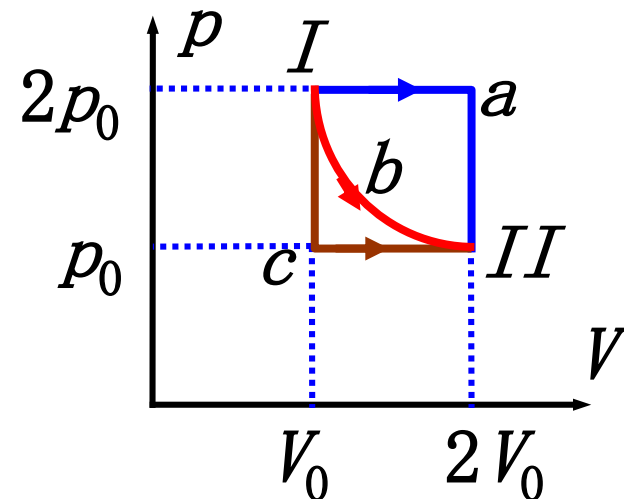
$$W_a = -\int_{V_0}^{2V_0} p dV = -2p_0 \int_{V_0}^{2V_0} dV = -2p_0V_0$$

(b) 等温膨胀做功，其一般公式：

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

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

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

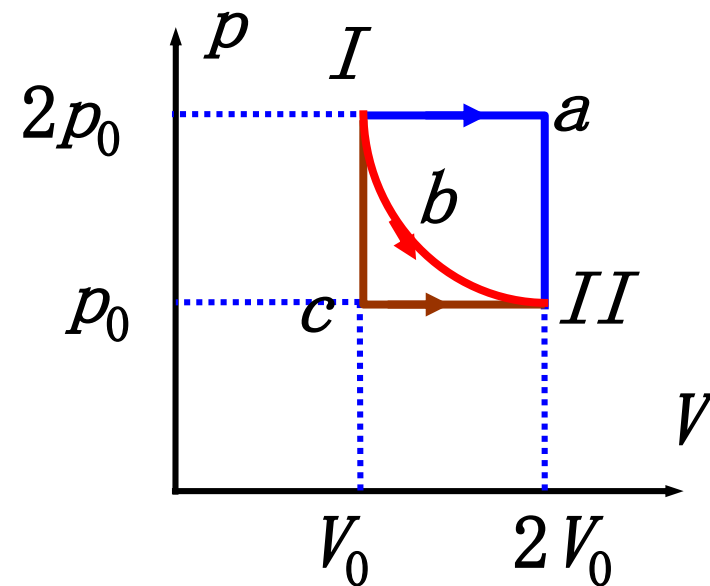


(c) 与(a)类似, 也可用面积法求:

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

由上可见, $W_a \neq W_b \neq W_c$

可见**做功与路径有关**.

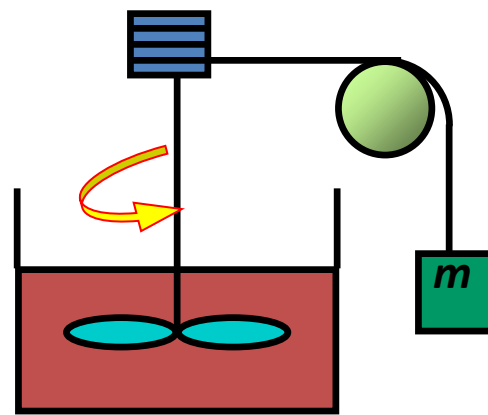


- 焦耳的热功当量实验

$$1\text{cal} = 4.154\text{J}$$

- 国际单位制:

$$1\text{cal} = 4.1855\text{J}$$



焦耳实验

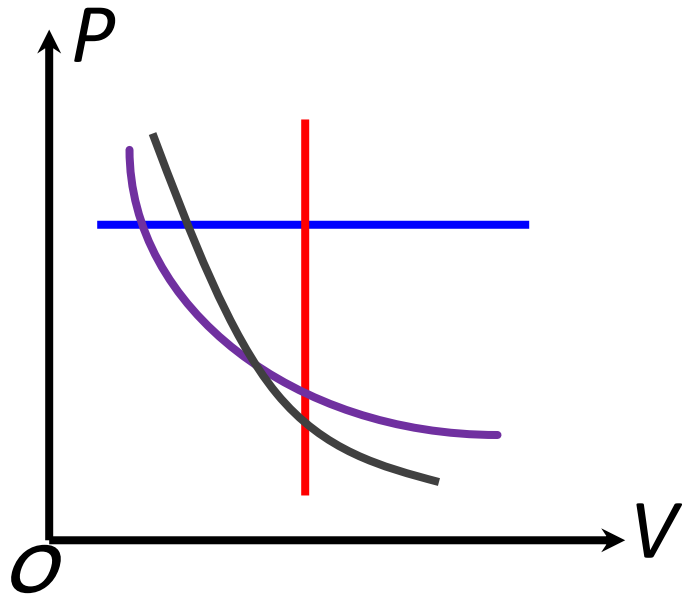
焦耳实验的物理意义：否定了热质说，建立了热和功的换算关系，为能量守恒定律的建立奠定了基础。

B. 重要的热力学过程

Important thermodynamic processes

多方过程： $pV^n = C$

Polytropic Process



Isobaric Process 等压过程 $pV^0 = C$

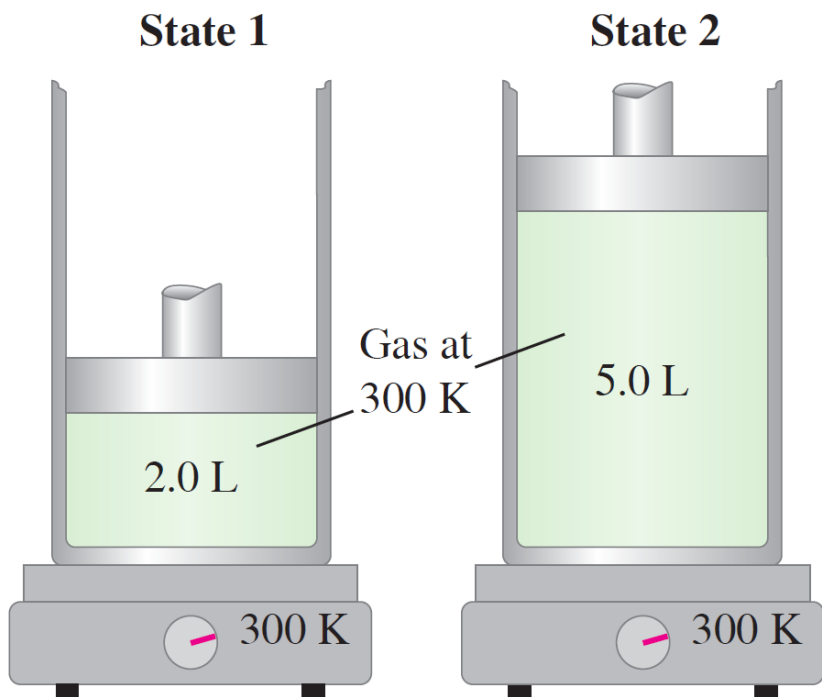
Isochoric Process 等容过程 $pV^\infty = C$

Isothermal Process 等温过程 $pV = C$

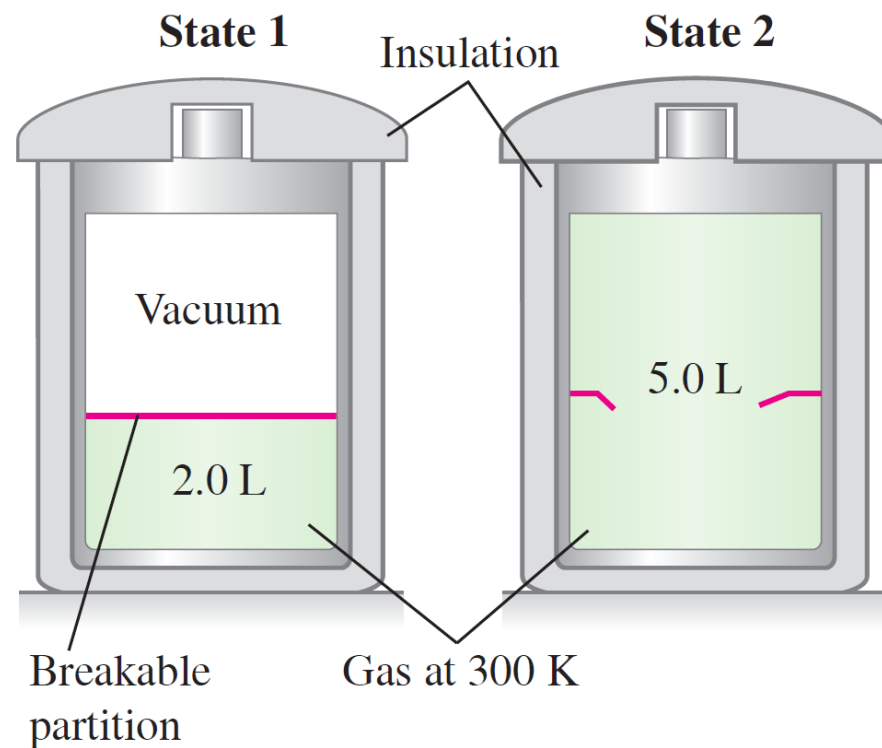
Adiabatic Process 绝热过程 $pV^\gamma = C$

请分析 (a) 和 (b) 的两个过程的做功和热量变化情况:

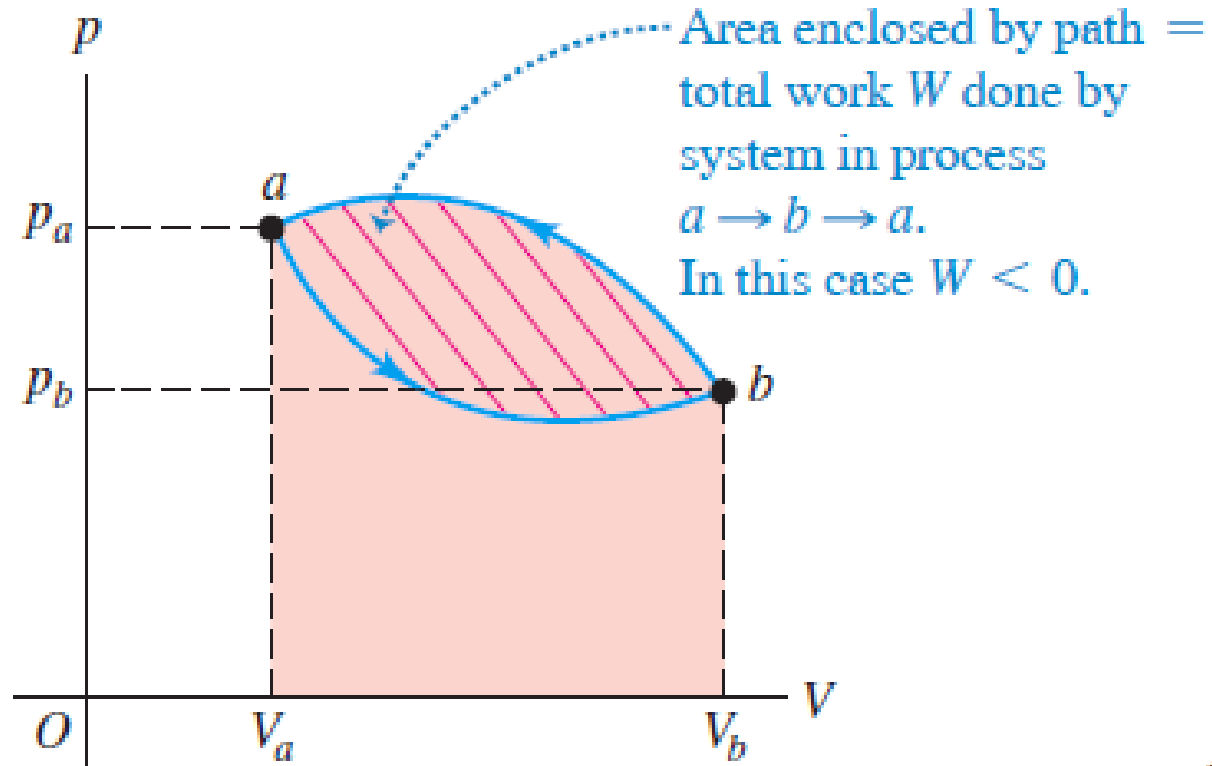
(a) System does work on piston; hot plate adds heat to system ($W > 0$ and $Q > 0$).



(b) System does no work; no heat enters or leaves system ($W = 0$ and $Q = 0$).

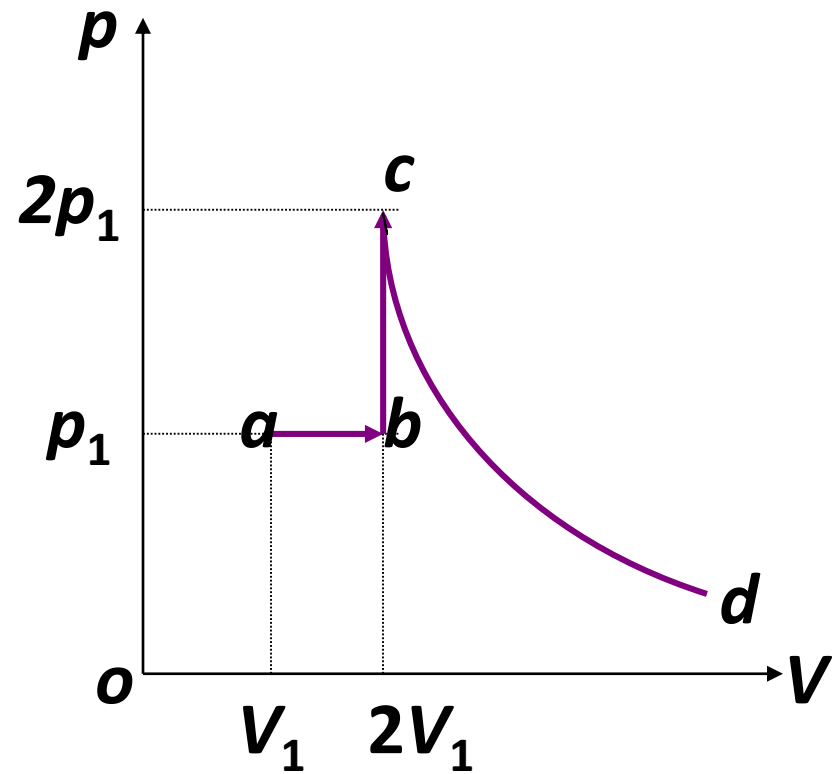


循环过程 Cyclic Process



Sizes and signs of work and heat are dependent on the process.

例: 1mol 单原子理想气体, 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 $pV = nRT$

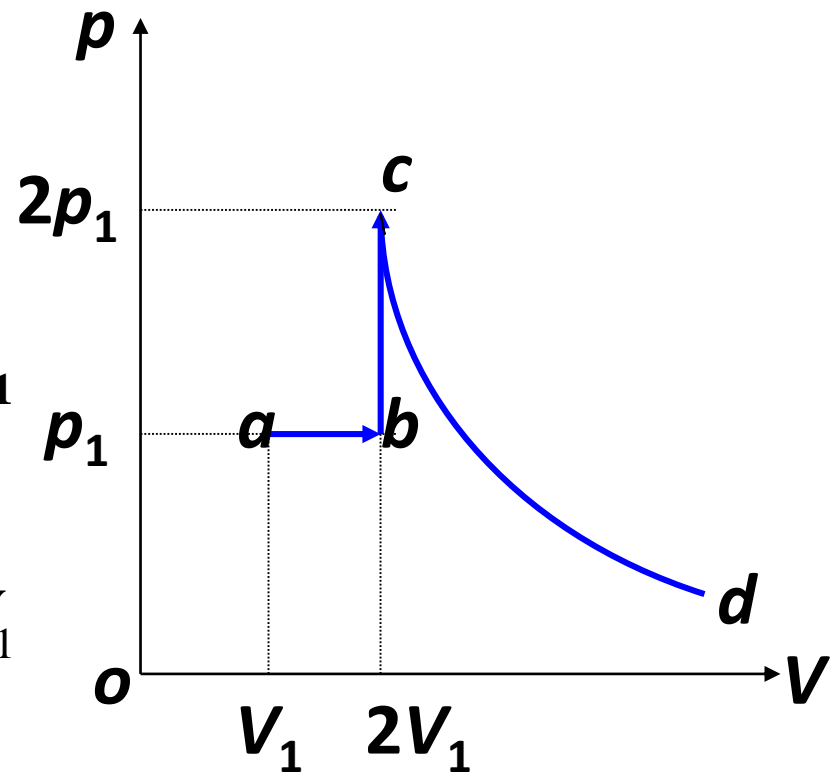
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

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

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

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

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



(2)先求各分过程的功

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

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

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

(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

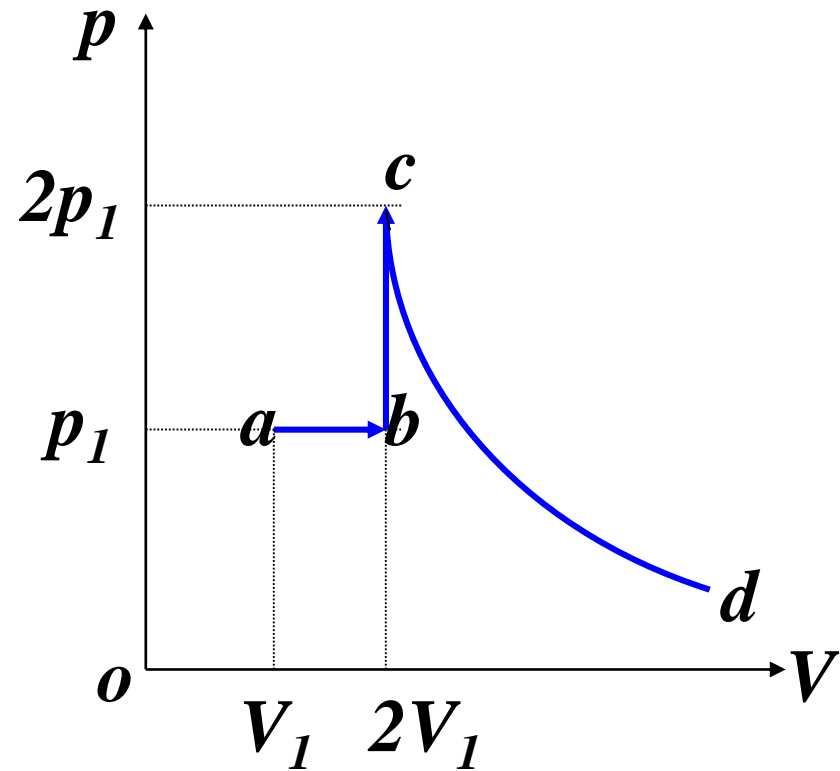
解： 根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= C_{p,m} (T_b - T_a) = \frac{5}{2} R(T_b - T_a) \\ &= \frac{5}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \end{aligned}$$

$$Q_{bc} = C_{V,m} (T_c - T_b) = \frac{3}{2} R(T_c - T_b) = \frac{3}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = 3 p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0$$

$$Q = \frac{5}{2} p_1 V_1 + 3 p_1 V_1 + 0 = \frac{11}{2} p_1 V_1$$



C. 内能与热力学第一定律

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。

Work done to the system

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。

CAUTION Is it internal?

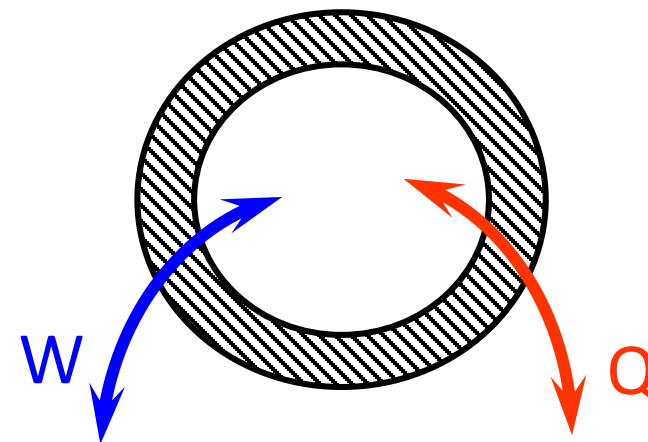
Does the internal energy include potential energy arising from the interaction between the system and its surroundings?

If the system is a glass of water, placing it on a high shelf increases the gravitational potential energy arising from the interaction between the glass and the earth.

But this has no effect on the interactions among the water molecules, and so the internal energy of the water does not change.

热力学第一定律

能量守恒（只考虑内能）



First law of
thermodynamics:

Internal energy change of thermodynamic system

$$\Delta U = Q - W$$

Heat added to system

Work done by system

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做功。

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。**

特殊的热力学过程

无限小的元过程

First law of
thermodynamics,
infinitesimal process:

$$dU = dQ - dW$$

Infinitesimal internal energy change
Infinitesimal heat added
Infinitesimal work done

循环过程

Cyclic Process

$$\oint dU = \oint dQ - \oint dW$$

孤立系统过程

Isolated Process

$$\int dU = 0; \quad Q = \int dW = W$$

孤立系统内的任一热力学过程，内能不变。

热力学第一定律亦可表述为：第一类永动机是不可能的。

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 $L = 4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$
 摩尔体积: $V_l = 18.8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$; $V_g = 3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

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

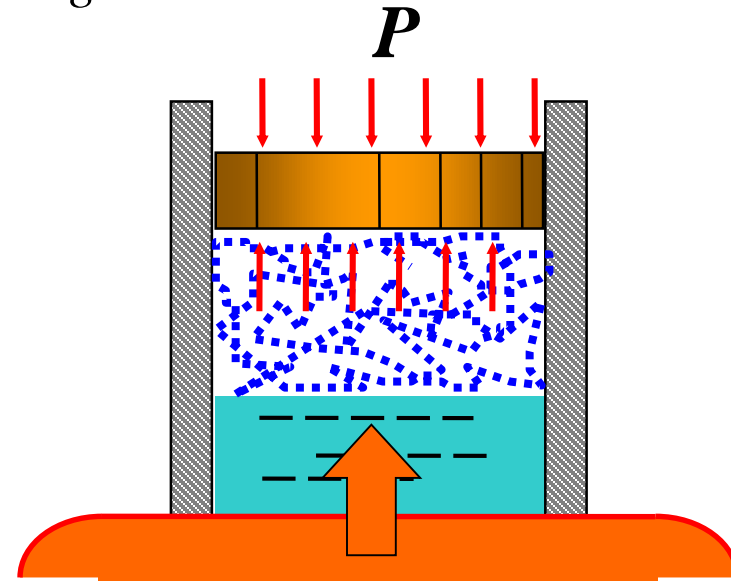
$$Q = \gamma L = \gamma 4.06 \times 10^4 \text{ J}$$

外界对系统做功为

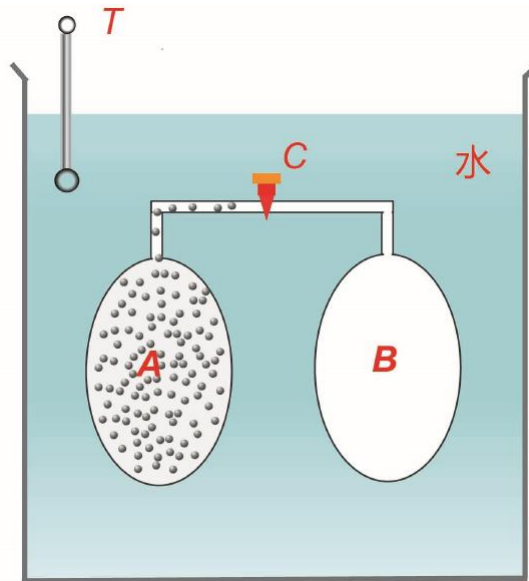
$$W = -p(V_g - V_l)\gamma = \dots = -3.05 \times 10^3 \text{ J} \quad Q$$

由热力学第一定律, 水的内能增量为

$$\Delta U = Q + W = 3.75 \times 10^4 \text{ J}$$



D. 理想气体热力学



焦耳实验

- 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：

$$U = U(T)$$

焦耳定律

理想气体等压热容和等容热容的关系

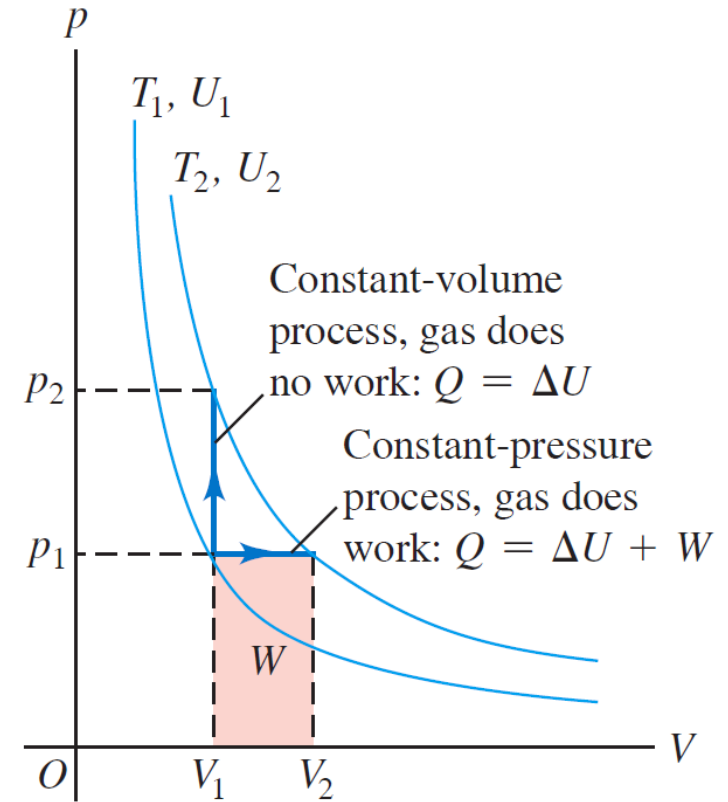
Relating C_p and C_v for an Ideal Gas

等容过程: $W=0 \Rightarrow dU=dQ = nC_v dT$

等压过程 $dQ = nC_p dT \Rightarrow dU = nC_p dT - nR dT$
 $dW = p dV = nR dT$

理想气体的内能只和温度有关, 因此:

$$nC_v dT = nC_p dT - nR dT \Rightarrow C_v = C_p - R$$



For an ideal gas:

$$C_p = C_V + R$$

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)
 Gas constant (pointing to R)

Ratio of heat capacities

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)

Monatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

diatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

TABLE 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)	C_p (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_V$
Monatomic	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatomic	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.32	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

E. 理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量

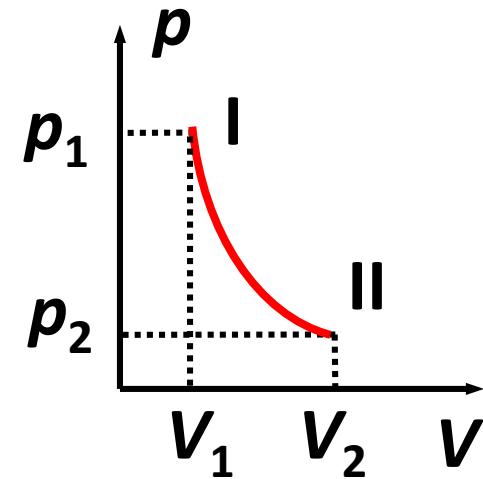
- 系统与外界不交换热量的热力学过程。
- 理想化过程：进行很快、系统与外界来不及交换热量的过程可以近似看成绝热过程

准静态绝热过程中任一微小过程，有

$$\delta Q=0 \Rightarrow dU=-\delta W$$

绝热过程中，系统的内能减少完全用于对外做功。 n 为气体摩尔数。

$$\delta Q=nC_VdT+p dV=0$$



$$nC_V dT + p dV = 0$$

代入理想气体方程 $pV = nRT$, 可得:

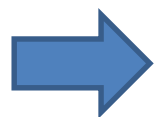
$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

将 R/C_V 用如下关系代替: $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$

$$\text{可得: } \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constant}$$



$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$\Rightarrow pV^\gamma = C_1$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = C_3$$

绝热过程系统对外做的功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$
$$= p_1 V_1^\gamma \left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

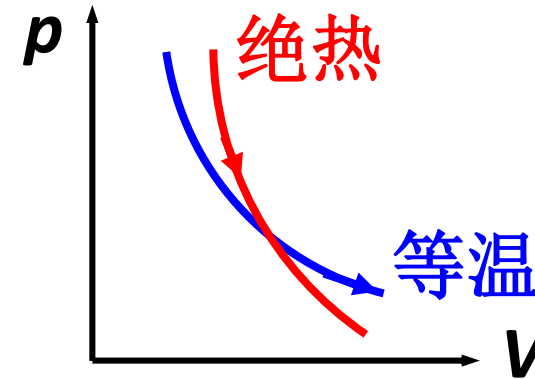


$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

- 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

绝热过程的功的另一种表达

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



Work done by an ideal gas, adiabatic process

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

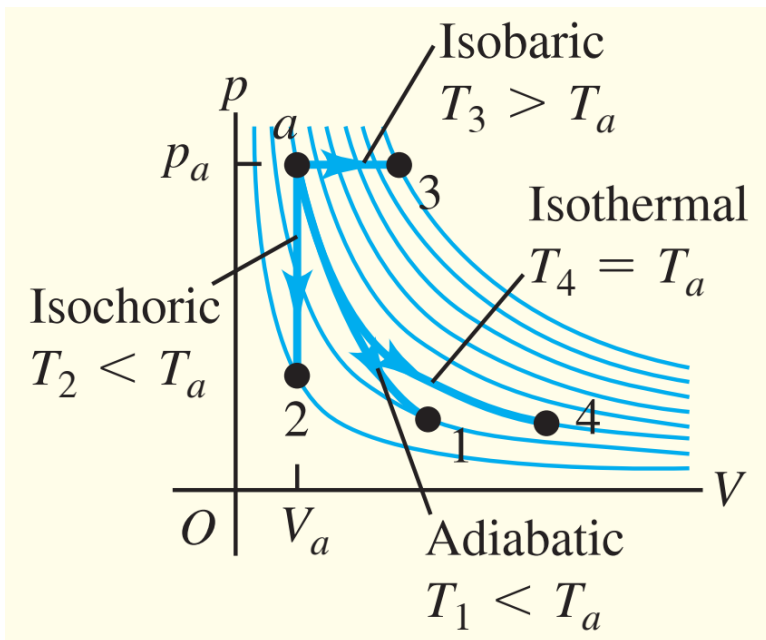
Number of moles

Initial temperature

Final temperature

Molar heat capacity at constant volume

熟练掌握等压、等容、等温、绝热过程



Isobaric Process 等压过程

$$pV^0 = p = \text{常数}$$

Isochoric Process 等容过程

$$pV^\infty = \text{常数}$$

Isothermal Process 等温过程

$$pV = nRT = \text{常数}$$

Adiabatic Process 绝热过程

$$pV^\gamma = \text{常数}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

上述过程均满足 $pV^\lambda = \text{常数}$, 思考: 任意两种过程函数是否有且只有一个交点?

Some Special Results

Constant Quantity

Process Type

($\Delta U = Q - W$ and $\Delta U = nC_V \Delta T$ for all paths)

p

Isobaric

$$Q = nC_p \Delta T; W = p \Delta V$$

T

Isothermal

$$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i); \quad \Delta U = 0 \quad \text{等温过程, 内能不变}$$

$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$

Adiabatic

$$Q = 0; \quad W = -\Delta U \quad \text{绝热过程, 热量不变}$$

V

Isochoric

$$Q = \Delta U = nC_V \Delta T; \quad W = 0 \quad \text{等容过程, 不做功}$$

Homework

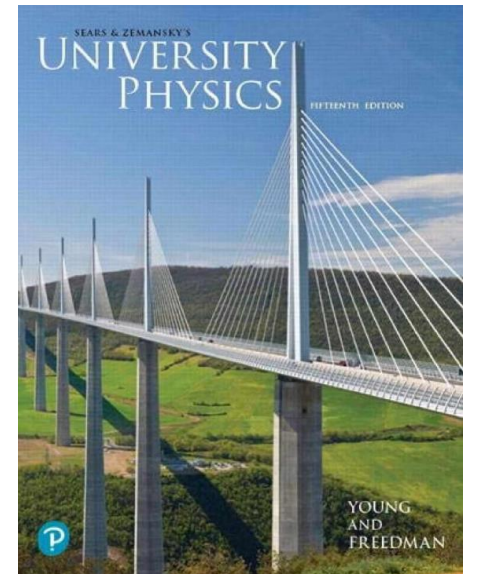
1. 64 g氧气的温度由0 °C升至50 °C, (1)保持体积不变; (2)保持压强不变。在这两个过程中氧各吸收了多少热量?各增加了多少内能?对外各做了多少功?
2. 10 g氦气吸收 10^3 J的热量时压强未发生变化,它原来的温度是300 K,最后的温度是多少?
3. 一定量的氮气,压强为1 atm,体积为10 L,温度为300 K。当其体积缓慢绝热地膨胀到30 L时其压强和温度各是多少?在过程中它对外界做了多少功?内能改变了多少?
4. 3 mol氧气在压强为2 atm时体积为40 L,先将它绝热压缩到一半体积,接着再令它等温膨胀到原体积。(1)求这一过程的最大压强和最高温度;(2)求这一过程中氧气吸收的热量、对外做的功以及内能的变化;(3)在P-V图上画出整个过程曲线。

普通物理I PHYS1181

第 20 讲

热力学第二定律

Second Law of Thermodynamics



本章主要内容

A. 可逆和不可逆过程

Reversible and irreversible processes

B. 热机和效率

Heat engine and efficiency

C. 制冷机和系数

Refrigerators and coefficient of performance

D. 热力学第二定律

The second law of thermodynamics

E. 卡诺循环

The Carnot cycle

F. 熵

Entropy

A. 可逆与不可逆过程

可逆过程(reversible process): 系统从初态出发经历某一过程变到末态, 若可以沿原过程反向进行, **并使系统和外界都复原**, 则原过程称为可逆过程。

不可逆过程(irreversible process): 若一个过程一旦发生, 总是找不到一个能使系统与外界同时复原的过程, 则原过程是不可逆过程。

B. 循环过程与热机效率

1. 循环过程

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**。

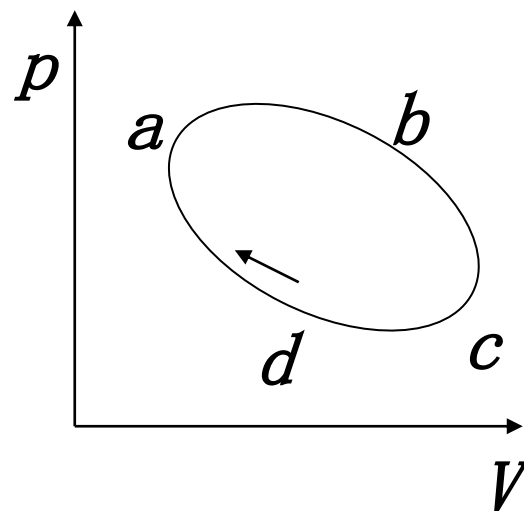
循环工作的物质称为**工作物质**。

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。

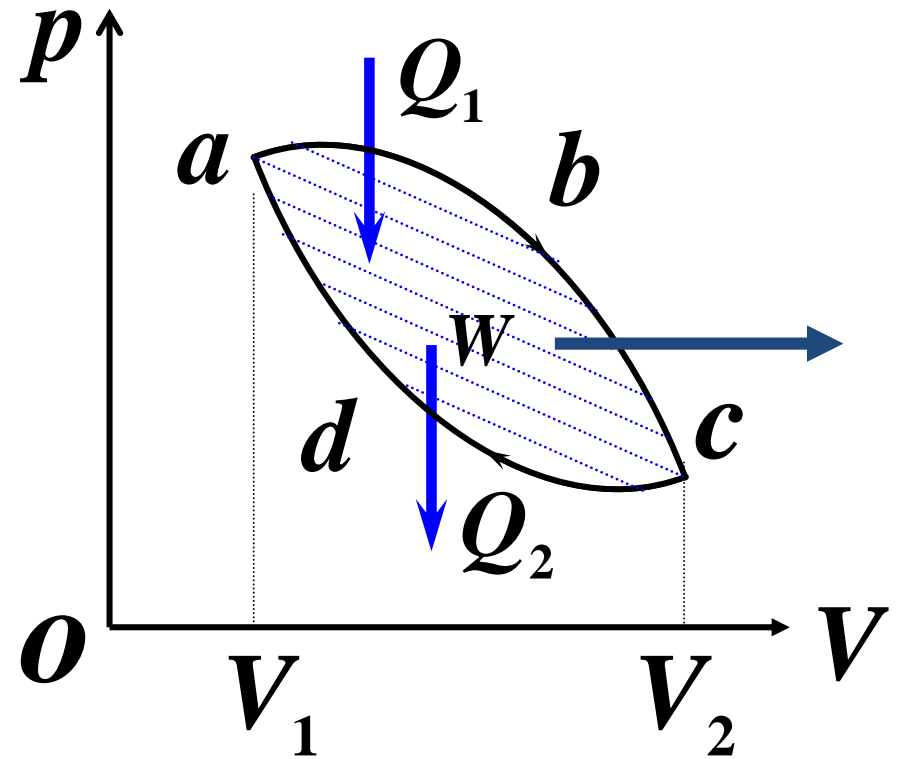
整个循环过程

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

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

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



逆循环

$$\Delta U = 0$$

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。

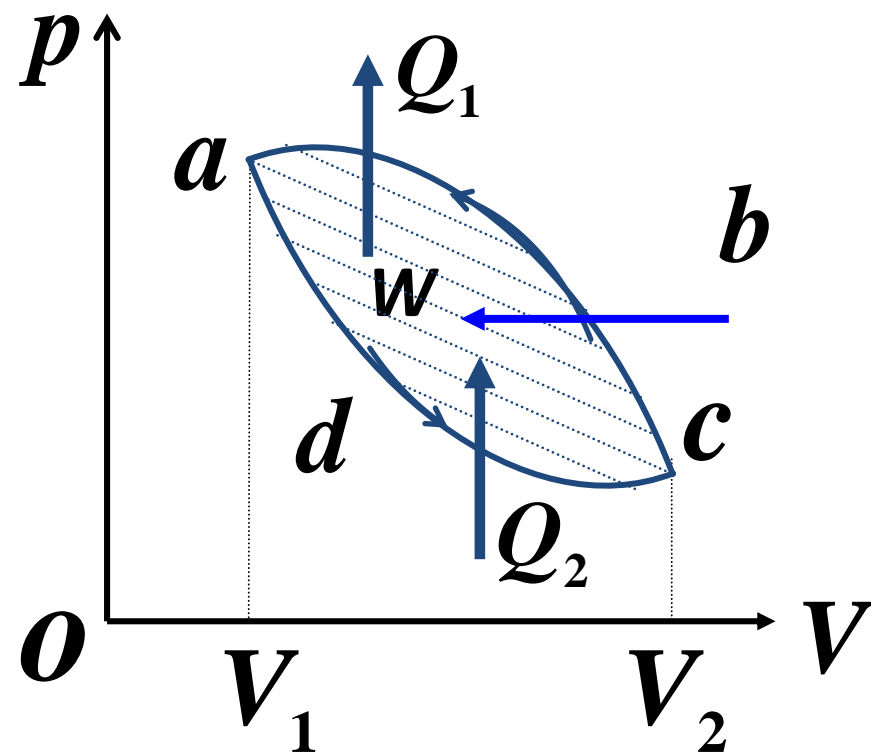
整个循环过程

工作物质放给外界的热量的总和为

Q_1 (取绝对值),

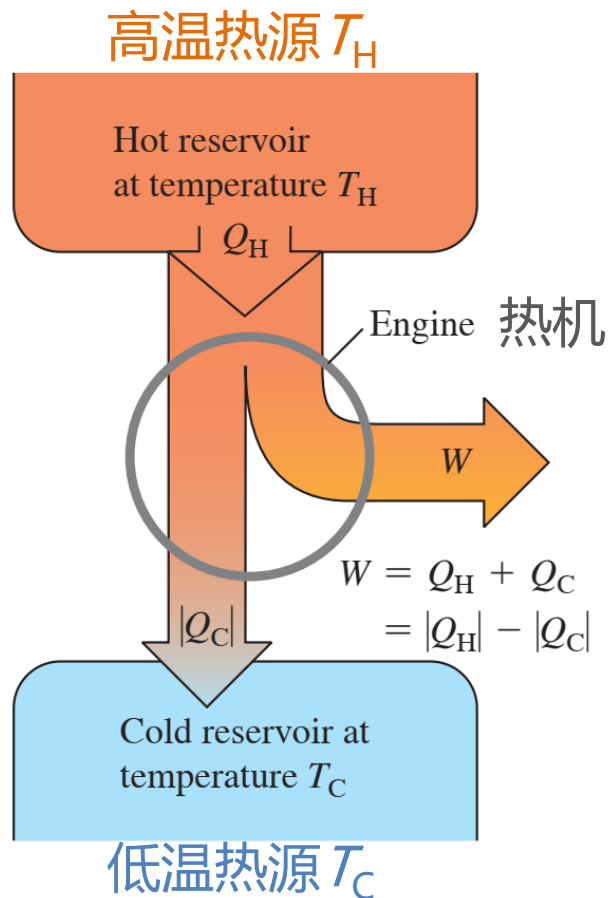
从外界吸收热量总和为 Q_2

$$Q_{\text{净}} = Q_1 - Q_2 \quad Q_{\text{净}} = W$$



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。



$$Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

$$W = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

Thermal efficiency of an engine

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right|$$

Work done by engine \leftarrow
Heat rejected by engine \leftarrow
Heat absorbed by engine \rightarrow

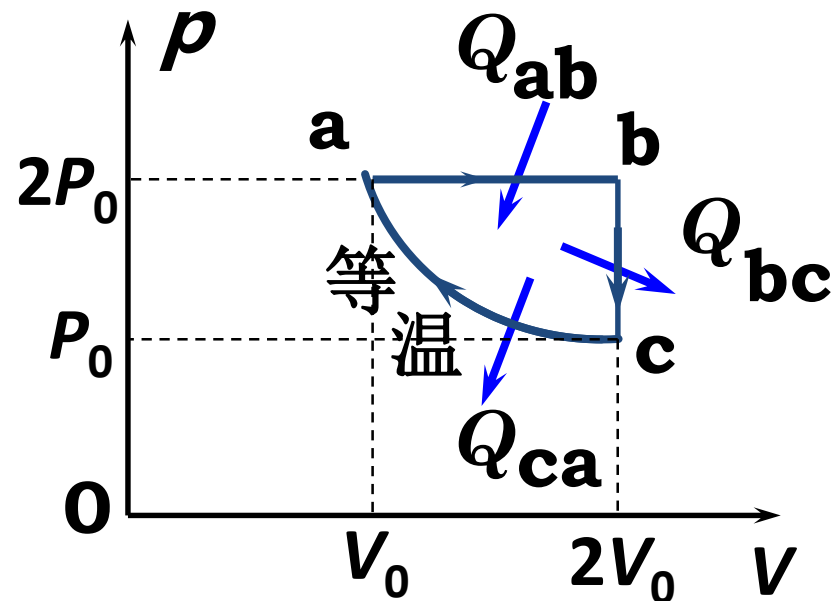
例: 1mol氧气作如图所示的循环.求循环效率.

解:

$$Q_{ab} = nC_{p,m}(T_b - T_a)$$

$$Q_{bc} = nC_{V,m}(T_c - T_b)$$

$$Q_{ca} = nRT_c \ln \frac{V_0}{2V_0}$$



$$e = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \left| \frac{Q_{bc} + Q_{ca}}{Q_{ab}} \right| = 1 - \frac{nC_{V,m}(T_b - T_c) + nRT_c \ln 2}{nC_{p,m}(T_b - T_a)}$$

$$= 1 - \frac{C_{V,m}(2T_c - T_c) + RT_c \ln 2}{C_{p,m}(2T_c - T_c)} = \frac{2 - 2 \ln 2}{5 + 2} = 8.77\%$$

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

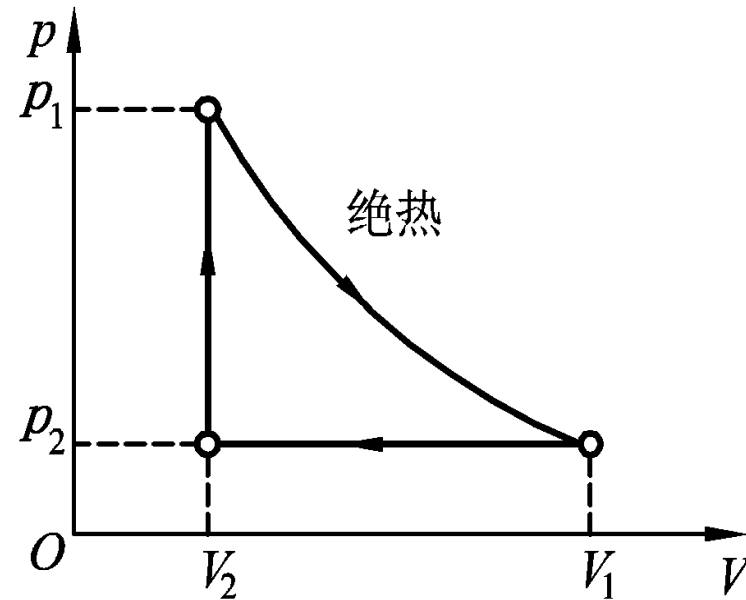
证: 等体过程 吸热

$$PV = nRT$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= nC_V(T_2 - T_1) \\ &= C_V \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) \end{aligned}$$

绝热过程

$$Q_3 = 0$$



$$PV = nRT$$

等压压缩过程 放热

$$Q_2 = nC_p(T_2' - T_1')$$

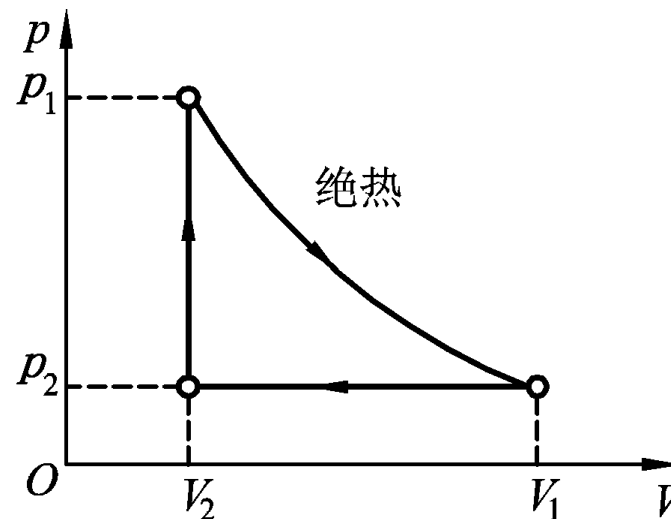
$$|Q_2| = nC_p(T_1' - T_2')$$

$$= C_p \left(\frac{p_2 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right)$$

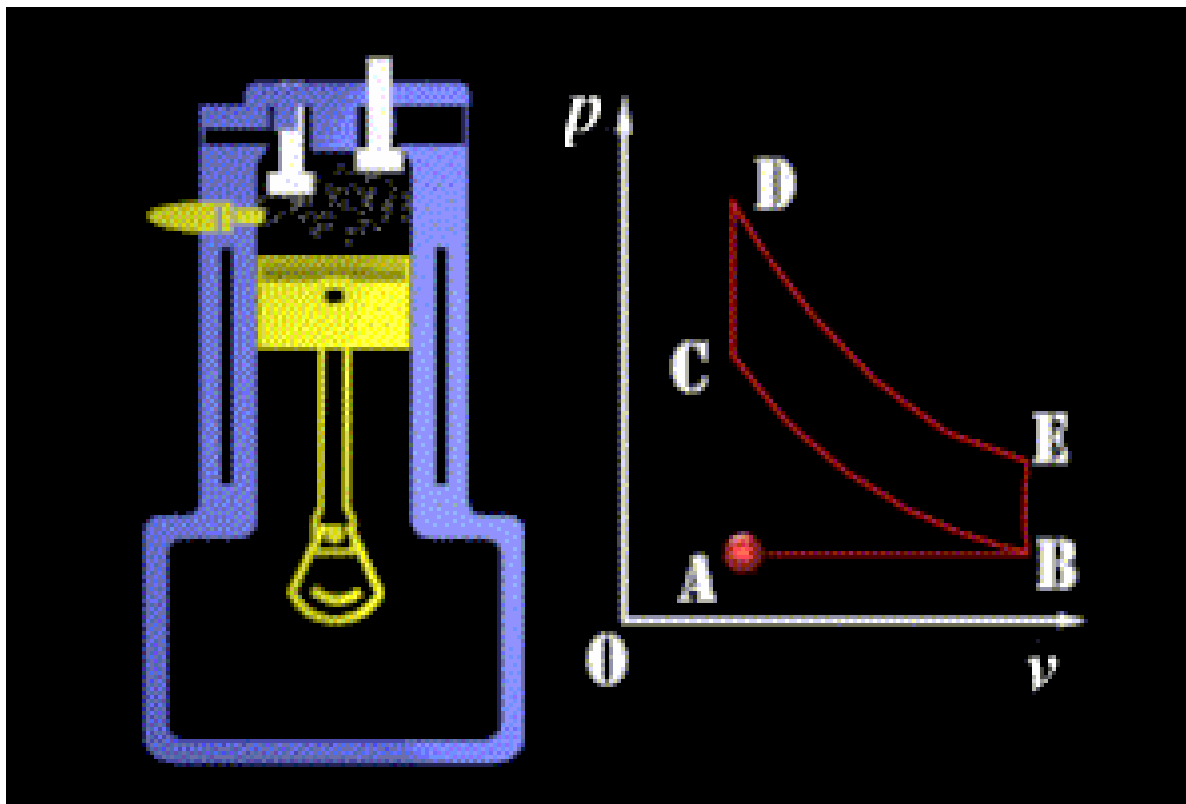
循环效率 $e = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{C_p(p_2 V_1 - p_2 V_2)}{C_v(p_1 V_2 - p_2 V_2)}$

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

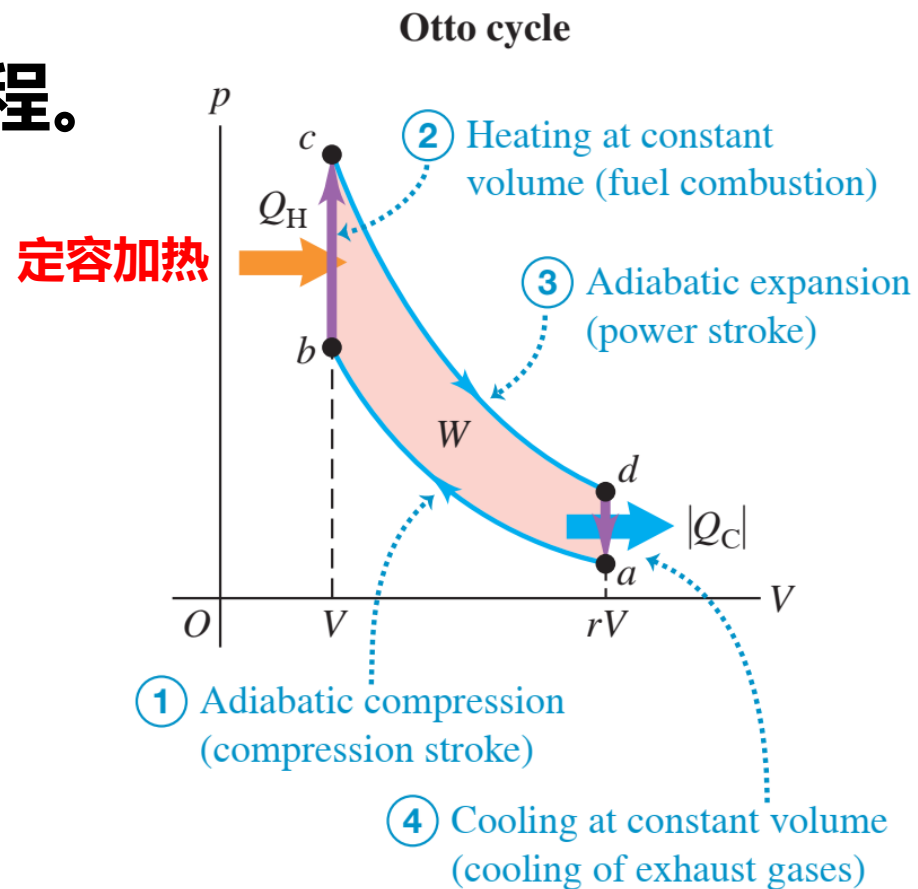
$$Q_1 = C_v \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right)$$



奥托循环：四冲程汽油机的理想工作过程。



体积变化 $V \rightarrow rV$, 其中 r 为压缩比



- $a \rightarrow b$: 绝热压缩
- $b \rightarrow c$: 等容加压(吸热)
- $c \rightarrow d$: 绝热膨胀
- $d \rightarrow a$: 等容降压(放热)

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

$$c \rightarrow d \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \begin{aligned} Q_H &= nC_{V,m}(T_3 - T_2) \\ Q_C &= nC_{V,m}(T_4 - T_1) \end{aligned}$$

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

Thermal efficiency
in Otto cycle

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

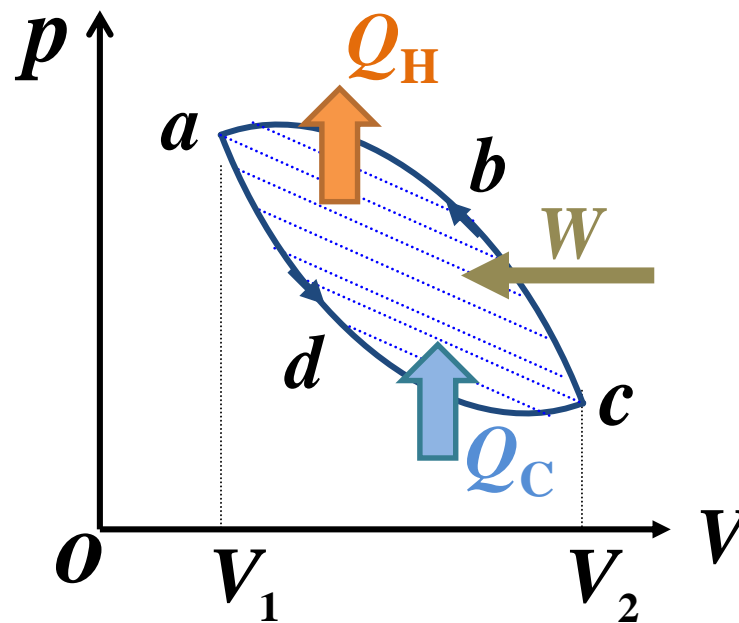
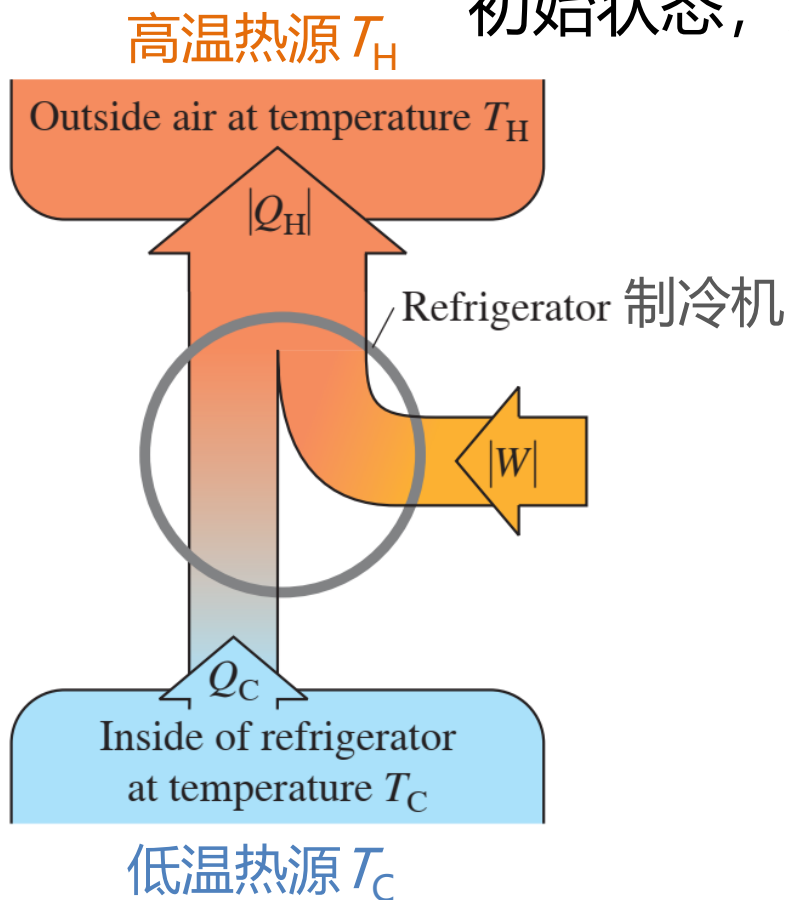
Compression ratio $\rightarrow r$ Ratio of heat capacities $\rightarrow \gamma$

令 $r = 8$, $\gamma = 1.4$, 理论上 $e = 56\%$ 实际汽车引擎的效率 $e = 35\%$

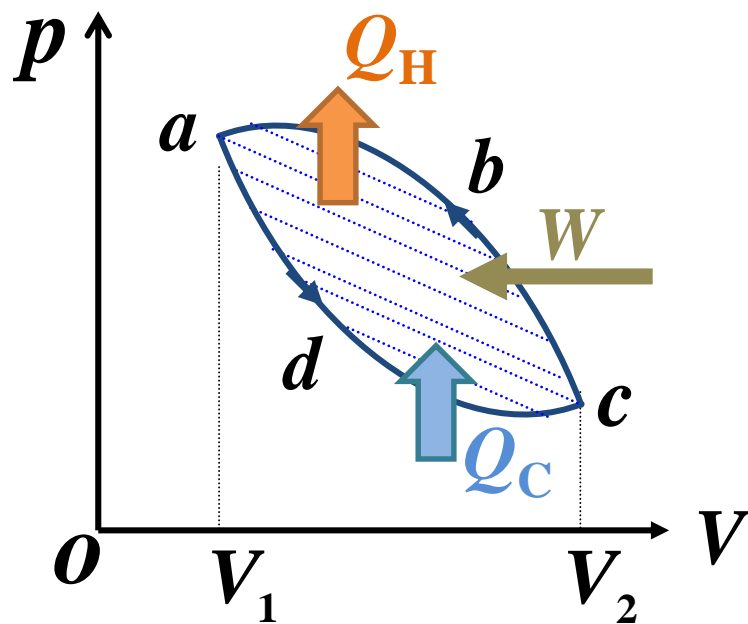
C. 制冷机和制冷系数

1. 制冷机

一个物质系统通过一逆循环过程，不断的从低温热源吸收热量，外界对工作物质做功，工作物质将从低温热源吸收的热量和外界对工作物质做功一起以热量的形式传递给高温热源而恢复到初始状态，这样不断循环工作机器称为制冷机。



2. 制冷系数 (COP)



$$Q_H + Q_C - W = 0$$

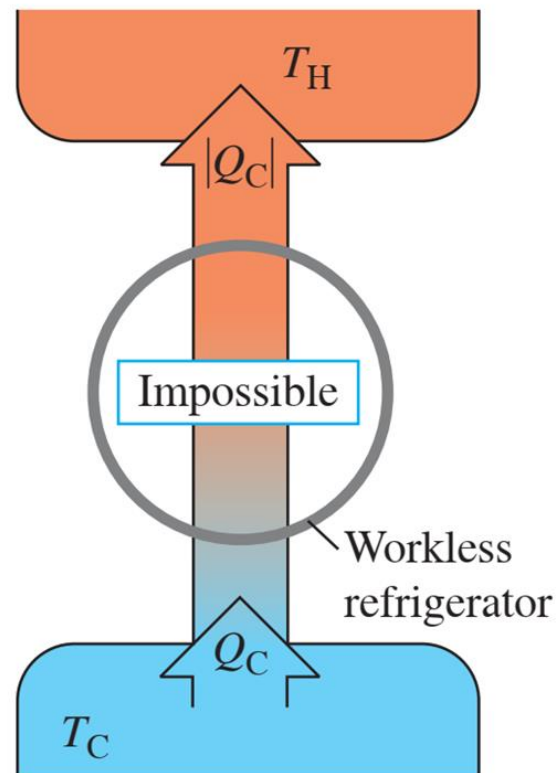
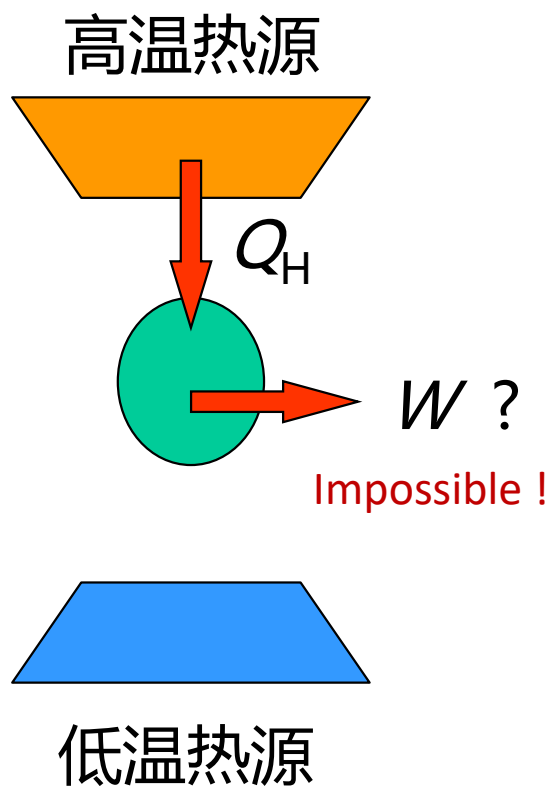
$$|Q_H| = |Q_C| + |W| \quad (\text{此公式对制冷机和热机都适用})$$

致冷系数 $K = \frac{\text{从低温处吸收的热量}}{\text{外界对工作物质做净功大小}}$

Coefficient of performance of a refrigerator $K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$ Heat removed from inside of refrigerator

Work input of refrigerator Heat rejected to outside air

- 思考：** (1) 是否存在效率为100%的热机？
(2) 是否存在不需要外界做功的“理想制冷机”？



答案是：不存在。因为 **热力学第二定律**

D. 热力学第二定律

新定律的引出原因：热机的效率不能等于100%！即热机吸收的热量不能全部转换为功。

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS (“engine” statement): It is impossible for any system to undergo a process in which it absorbs heat from a reservoir at a single temperature and converts the heat completely into mechanical work, with the system ending in the same state in which it began.

以上为热力学第二定律的**开尔文-普朗克**表述 (*Kelvin-Planck statement*, 通常简称为**开尔文表述**)：不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用功而不引起其它变化。

热力学第二定律的第二种经典表述

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS (“refrigerator” statement): It is impossible for any process to have as its sole result the transfer of heat from a cooler to a hotter object.

以上为热力学第二定律的克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

Notes (注释):

- (1) 克氏表述说明使热量从低温物体传到高温物体，一定会使系统或外界引起变化，即“热传导”是不可逆过程。
- (2) **克氏表述和开尔文表述是等价的**: 否定克劳修斯表述即否定了开尔文表述，否定开尔文表述即否定了克劳修斯表述。

E. 卡诺循环

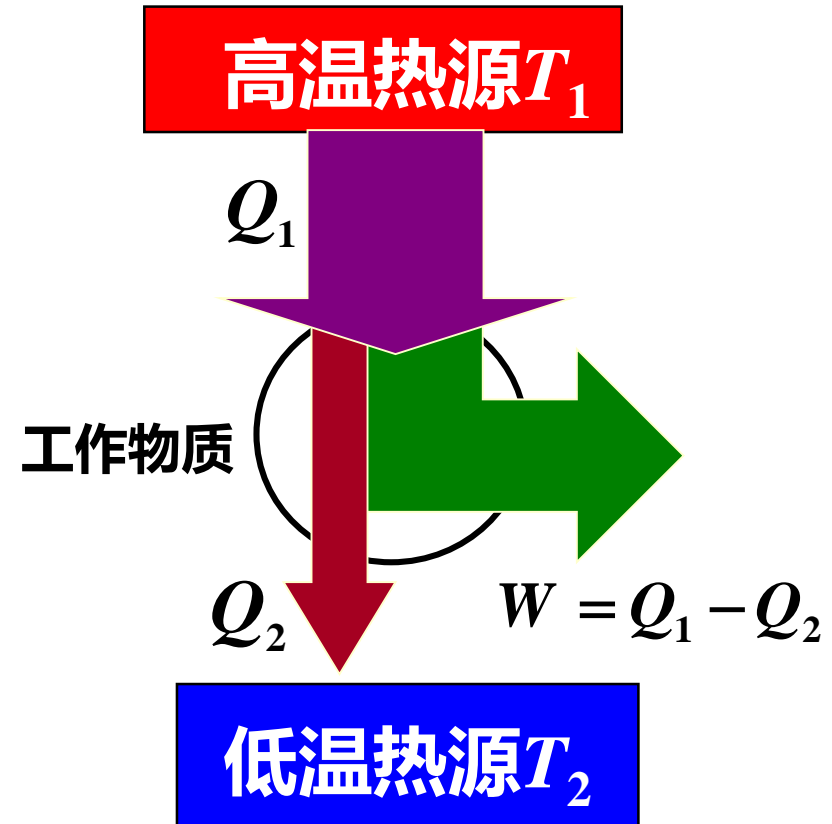
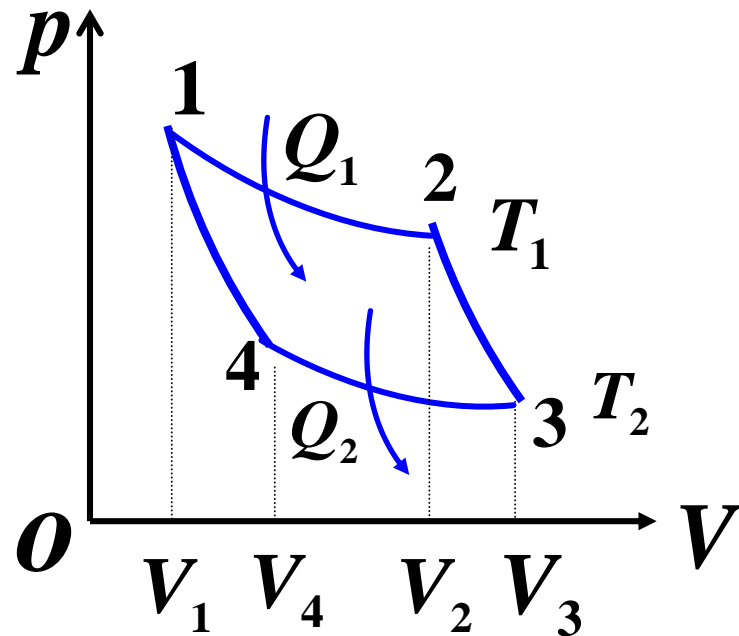
为了探索如何用较少的燃料获得较多的动力，以提高效率和经济效益，1824年，法国青年工程师卡诺设计了一种理想热机的循环过程，而且从理论上可以证明卡诺热机是效率最高的一种热机。



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 等温膨胀：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：

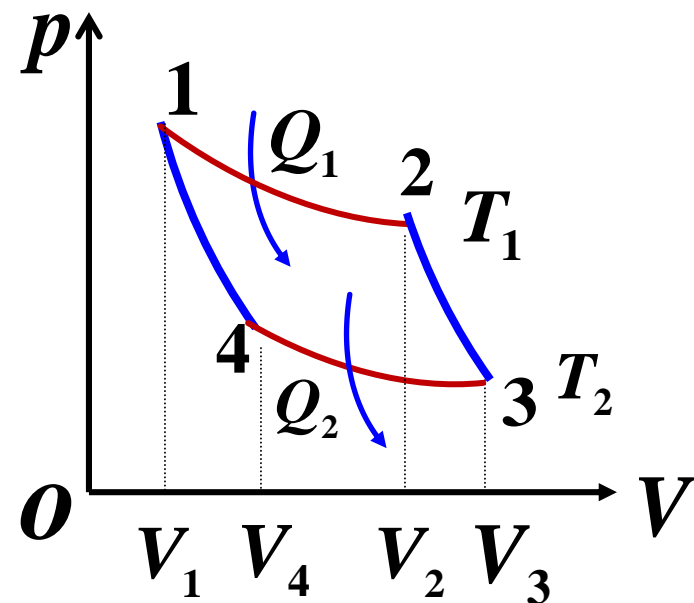
$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2→3 绝热膨胀：绝热膨胀，体积由 V_2 变到 V_3 ，吸热为零。

3→4 等温压缩：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：

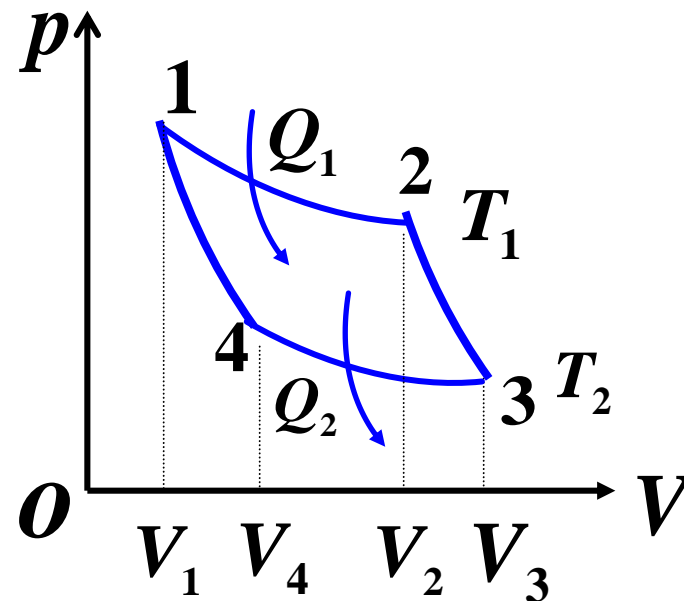
$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1 绝热压缩：绝热压缩，体积由 V_4 变到 V_1 ，吸热为零。



$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

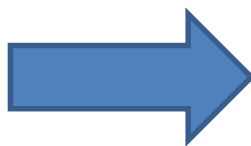


对绝热线23和41:

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

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

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$



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

卡诺热机的效率

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

卡诺热机效率

说明:

- (1) 完成一次卡诺循环必须有温度一定的高温 and 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。

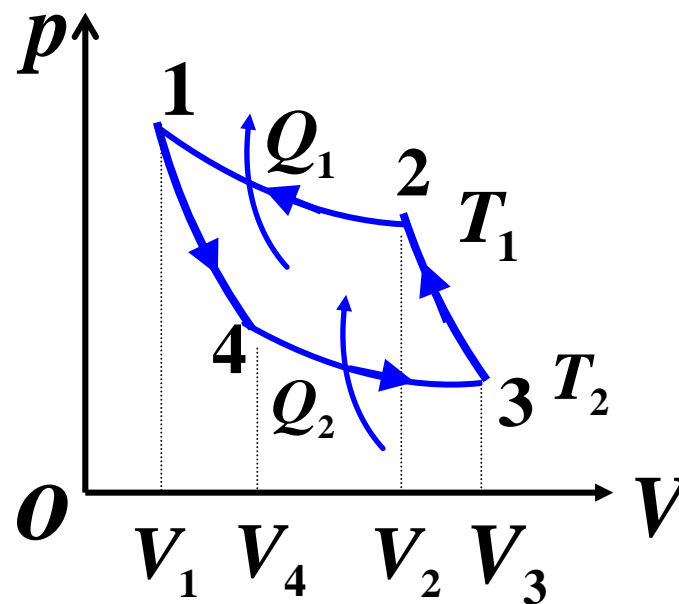
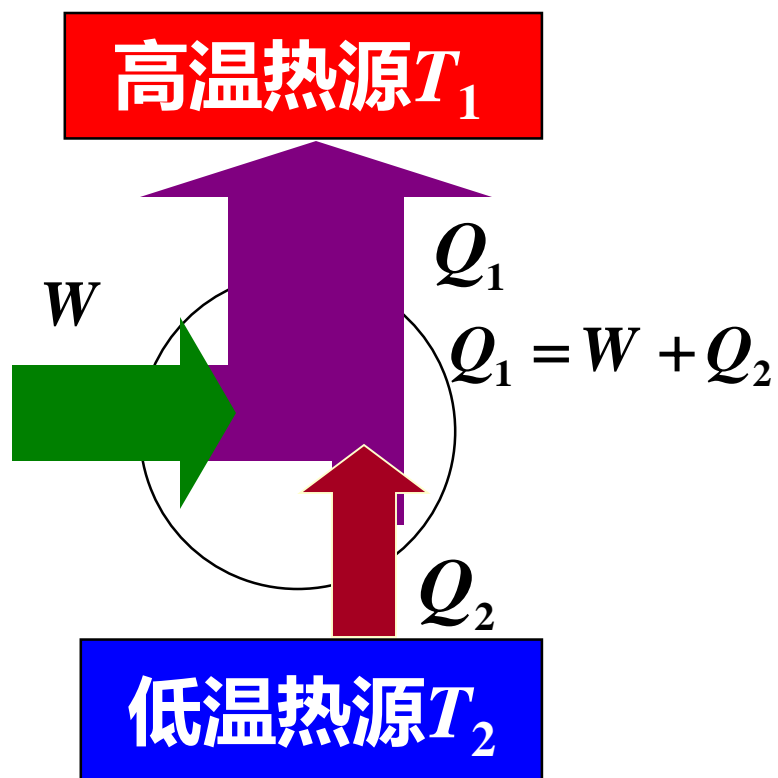
例: 现代热电厂, 水蒸气温度 580°C , 冷凝水温度约 30°C

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

实际 最高约36%

卡诺制冷机： 逆向卡诺循环 $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ 反映了制冷机的工作原理，其能流图如图所示。

工作物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 。



$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

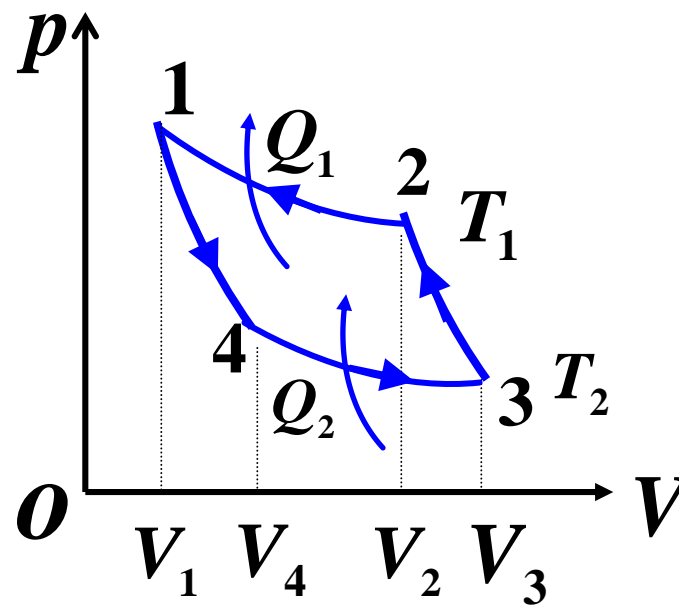
$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

制冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

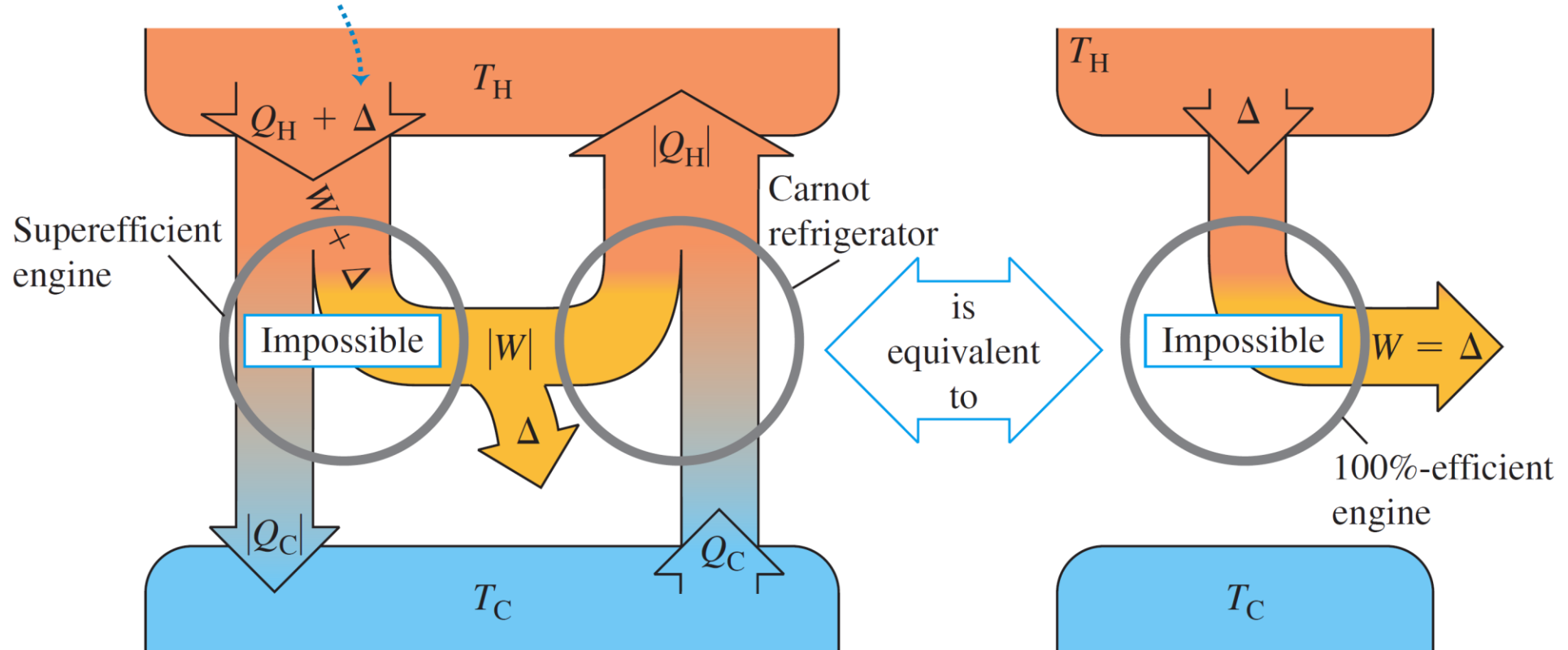
$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



Carnot statement: No engine can be more efficient than a Carnot engine operating between the same two temperatures.

卡诺定理：所有工作在两个一定温度之间的热机，以可逆机（即卡诺机）的效率为最高。

If a superefficient engine were possible, it could be used in conjunction with a Carnot refrigerator to convert the heat Δ completely to work, with no net transfer to the cold reservoir.



TEST YOUR UNDERSTANDING OF SECTION 20.6

An inventor looking for financial support comes to you with an idea for a gasoline engine that runs on a novel type of thermodynamic cycle. His design is made entirely of copper and is air-cooled. He claims that the engine will be 85% efficient. Should you invest in this marvelous new engine?

| no The efficiency can be no better than that of a Carnot engine running between the same two temperature limits, $e_{\text{Carnot}} = 1 - (T_{\text{C}}/T_{\text{H}})$ [Eq. (20.14)]. The temperature T_{C} of the cold reservoir for this air-cooled engine is about 300 K (ambient temperature), and the temperature T_{H} of the hot reservoir cannot exceed the melting point of copper, 1356 K (see Table 17.4). Hence the maximum possible Carnot efficiency is $e = 1 - (300 \text{ K})/(1356 \text{ K}) = 0.78$, or 78%. The temperature of any real engine would be less than this, so it would be impossible for the inventor's engine to attain 85% efficiency. You should invest your money elsewhere.

ANSWER

Entropy change in a reversible process

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Lower limit = initial state Upper limit = final state
 Infinitesimal heat flow into system
 Absolute temperature

如果以上可逆过程为等温过程，则：

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{reversible isothermal process})$$

熵的微分定义：

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{infinitesimal reversible process})$$

- 因 Q 是广延量， T 是强度量，故熵也是广延量，显然1摩尔物质的熵 S_m 是强度量。熵的单位是 $J \cdot K^{-1}$ 。
- 由于 $T > 0$ ，当系统可逆吸热 $dQ > 0$ 时，熵是增加的；系统可逆放热 $dQ < 0$ 时，熵是减少的。

例1:

One kilogram of water at 0 °C is heated to 100 °C. Compute its change in entropy. Assume that the specific heat of water is constant at 4190 J/(kg·K) over this temperature range.

解:

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (1.00 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \left(\ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) = 1.31 \times 10^3 \text{ J/K}\end{aligned}$$

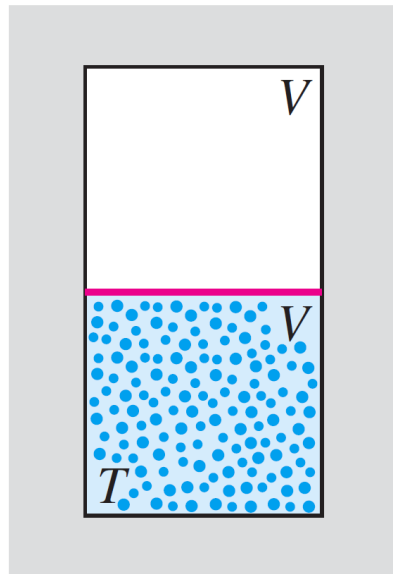


例2: A gas expands adiabatically and reversibly. What is its change in entropy?

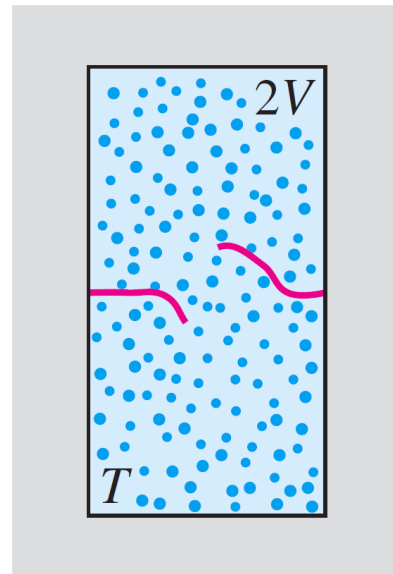
Solution: zero.

例3: (a, b) Free expansion of an insulated ideal gas. (c) The free-expansion process doesn't pass through equilibrium states from a to b. However, the entropy change $S_b - S_a$ can be calculated by using the isothermal path shown or any reversible path from a to b.

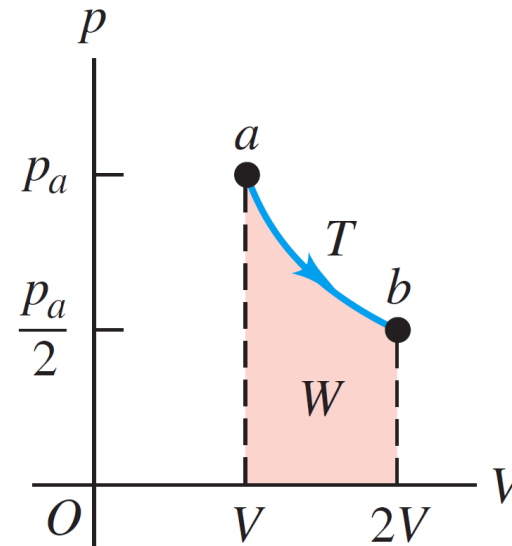
(a)



(b)



(c)



Solution: $Q = W = nRT \ln \frac{2V}{V} = nRT \ln 2$



$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$

不可逆过程熵增加原理

根据克劳修斯等式和不等式:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

等号对可逆过程成立, 不等号对不可逆过程成立

可推导出: **不可逆过程中熵总是增加的。**



熵的微观意义

熵是系统**无序程度大小的度量**。
我们在这里将引入**无序与有序**的概念。

- **粒子的空间分布的无序性**

粒子的空间分布越是处处均匀，分散得越开(即粒子数密度越小)的系统越是无序，粒子空间分布越是不均匀、越是集中在某一很小区域内，则越是有序。

- **运动粒子的无序性 (速度空间)**

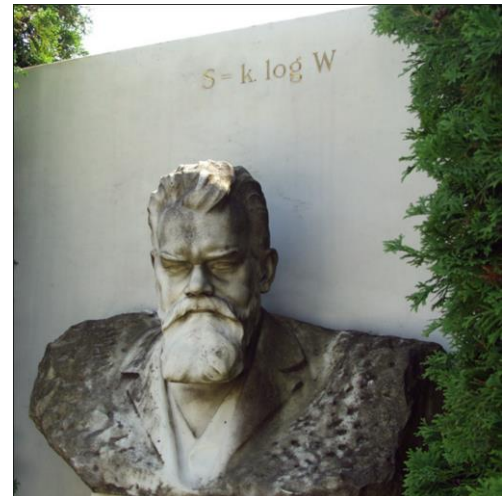
对于热运动来说，热运动越剧烈，即温度越高，就越是无序。而熵的变化与温度有关。相同情况下温度升高，熵增加。

波尔兹曼熵

一个宏观状态可以对应许多微观状态, 这个微观状态的数目为宏观态的微观态数, 常用 W 来表示, W 越大, 表明微观运动越混乱, 越无序。

由于每种微观状态出现的概率一样（**等几率假设**），意味着对应着越大的 W 的宏观状态出现的可能性也越大。孤立系统中所发生的变化总是从概率小的宏观状态到概率大的宏观状态演变，最后到达对应微观数 W 最大的宏观状态。这与熵增加原理相符。

系统的熵与微观状态数的关系满足 $S = k \ln w$
这就是玻耳兹曼关系，其导出要借助统计物理学。

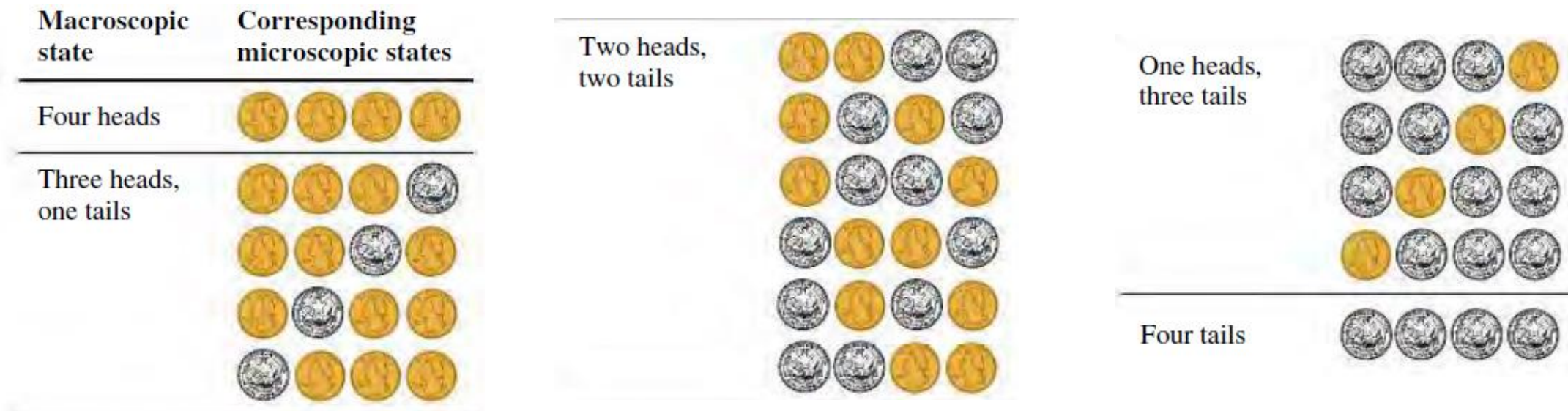


熵的微观理解

统计力学中定义熵： $S = k \ln w$

k ：波尔兹曼常数。

w ：系统处于稳定状态下，对应的微观状态数目。



四个硬币分上下：

宏观状态： $\{4, 0\}, \{3, 1\}, \{2, 2\}, \{1, 3\}, \{0, 4\}$

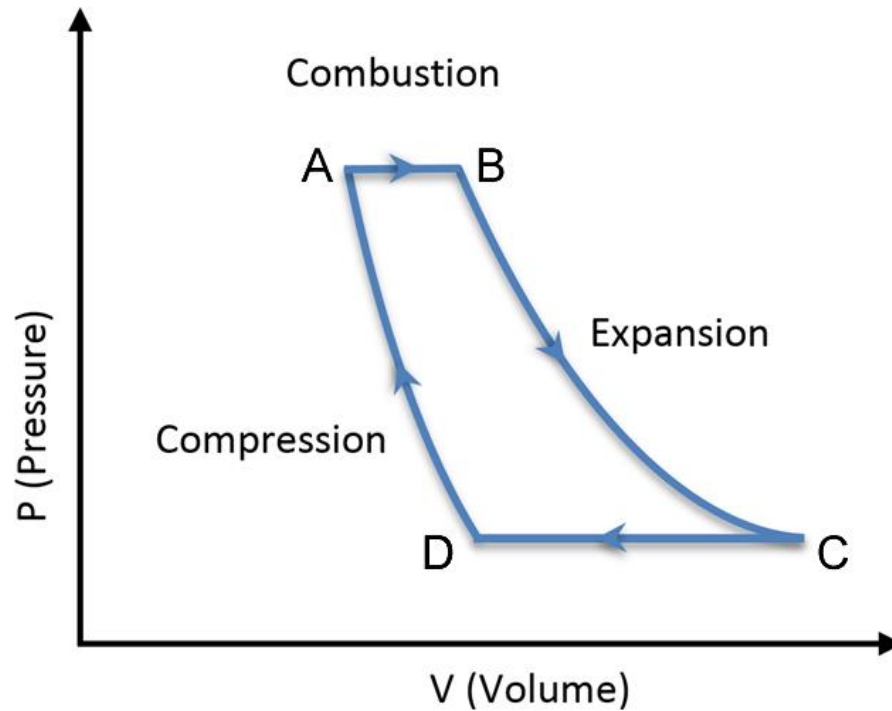
微观状态： $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$

宏观-微观状态： $\{4, 0\}-1, \{3, 1\}-4, \{2, 2\}-6, \{1, 3\}-4, \{0, 4\}-1$

每个微观态出现的机率一样，具有微观态数目多的宏观态分布机率大。

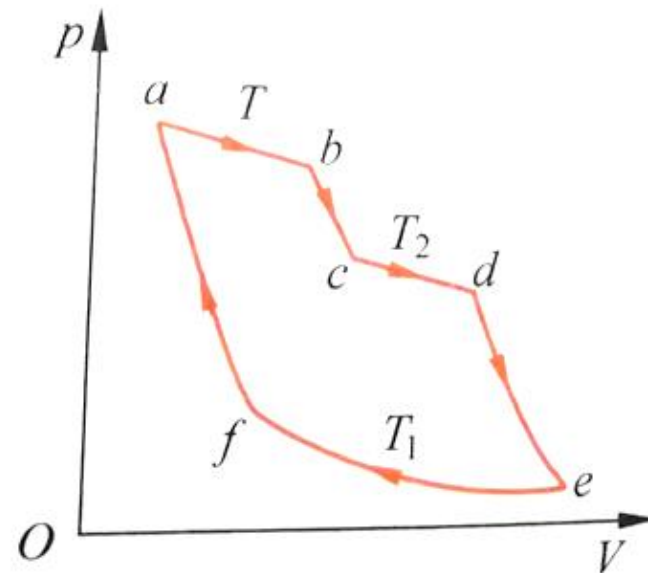
Homework

1. 布莱顿循环图如下，已知： $T_C = 300\text{K}$, $T_B = 400\text{K}$ 。 (a) 证明： $T_A/T_B = T_D/T_C$ 。
(2) 求此循环的效率。



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。

2. 克劳修斯在1854年的论文中曾设计了一个如图所示的循环过程,其中 ab, cd, ef 分别是系统与温度为 T, T_2 和 T_1 的热库接触而进行的等温过程, bc, de, fa 则是绝热过程。他还设定系统在 cd 过程吸的热和 ef 过程放的热相等。设系统是一定质量的理想气体,而 T, T_1, T_2 又是热力学温度,试计算此循环的效率。



3. 有可能利用表层海水和深层海水的温差来制成热机。已知热带水域表层水温约 25°C ， 300 m 深处水温约 5°C 。

(1) 在这两个温度之间工作的卡诺热机的效率多大？

(2) 如果一电站在此最大理论效率下工作时获得的机械功率是 1 MW ，它将是何速率排出废热？

(3) 此电站获得的机械功和排出的废热均来自 25°C 的水冷却到 5°C 所散出的热量，同此电站将以何速率取用 25°C 的表层水？

4. 一台冰箱工作时，其冷冻室中的温度为 -10°C ，室温为 15°C 。若按理想卡诺致冷循环计算，此致冷机每消耗 10^3 J 的功，可以从冷冻室中吸出多少热量？

5. (1) 1 kg, 0 °C 的水放到 100 °C 的恒温热库上, 最后达到平衡, 求这一过程引起的水和恒温热库所组成的系统的熵是增加还是减少?

(2) 如果 1 kg, 0 °C 的水, 先放到 50 °C 的恒温热库上使之达到平衡, 然后再把它移到 100 °C 的恒温热库上使之达到平衡。求这一过程引起的整个系统(水和两个恒温热库)的熵变, 并与(1)比较。

6. 一理想气体开始处于 $T_1=300\text{ K}$, $p_1=3.039\times 10^5\text{ Pa}$, $V=4\text{ m}^3$ 的平衡态。该气体等温地膨胀到体积为 16 m^3 , 接着经过一等体过程达到某一压强, 从这个压强再经一绝热压缩就可使气体回到它的初态。设全部过程都是可逆的。

(1) 在 p - V 图上画出上述循环过程。

(2) 计算每段过程和循环过程气体所做的功和它的熵的变化(已知 $\gamma=1.4$)。