

## 第 8 章 热力学基础

**本章核心任务** 计算理想气体由  $(p_1, V_1, T_1)$  变化至  $(p_2, V_2, T_2)$  的功、热、内能变、熵变、循环效率

### ○ 基本概念

#### 1. 系统与环境

- ① **系统**：要研究的物质，本章中就是一坨气体      ② **环境**：除了系统外的所有物质  
 系统与环境间可以交换物质，也可以交换能量，本课程只研究无物质交换的系统

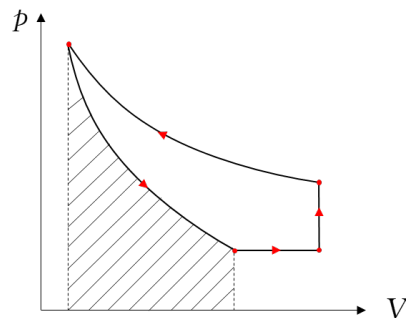
#### 2. 状态与过程

- ① **状态**：系统表现出来的宏观性质总和，包括温度、体积、压力、内能  $E$  等  
 描述系统状态的物理量称为**状态函数**，它们的变化只与过程的初末态相关，与具体途径无关

- ② **过程**：系统从一个状态变化到另一个状态，有多个途径

状态和过程可以用  $p-V$  图上的点和有向线表示

过程	特点	p-V 图特点
等体过程	体积恒定不变	竖直线
等压过程	初末态压力相等	水平线
等温过程	初末态温度相等	曲线 斜率 $-(p/V)$
绝热过程	逆时针	曲线 斜率 $-(\gamma p/V)$
循环过程	初末态相同	闭合曲线



#### 3. 热和功

- ① **热  $Q$** ：系统与环境间由于温度差异交换的能量       $Q > 0$  系统吸热     $Q < 0$  系统放热  
 ② **功  $A$** ：系统与环境间除热以外交换的能量形式       $A > 0$  环境对系统做功     $A < 0$  系统对外做功  
 · 热力学只要求计算**体积功**（系统由于体积膨胀对抗环境压力  $p_{\text{外}}$  所做的功）

#### 体积功定义式

$$dA = -p_{\text{外}} dV$$

#### 4. 热力学第一定律

#### 热力学第一定律

$$\Delta E = Q + A$$

- $\Delta E$ ：系统状态变化前后的热力学能（内能）变  
 → 只和过程的初态和末态有关，与状态无关

#### 5. 热容

- 1mol 物质在特定过程升高 1K 所吸收的热量，本课程中热容可以认为是常数

#### 理想气体的等体热容

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

#### 理想气体的等压热容

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

## 6. 热机

· 循环过程中物质在不同阶段吸收热量或放出热量，两者存在差异使系统净做功或净吸收功

过程	p-V 图特点	热	功	工程应用	特点
正循环	顺时针	吸热 > 放热	系统对外做净功	热机	高温热源的热量转化为功
逆循环	逆时针	吸热 < 放热	环境对系统做净功	致冷机	低温热源的热量和功传向高温热源

## 7. 熵

与热力学第二定律相关的状态函数，微观上表征系统的混乱程度

### 一 求末态

#### 1. 什么时候需要求末态

· 题目没有明确告知末态的  $p$ 、 $V$  和  $T$ （至多告知其中一个）

#### 2. 如何求末态

· 已知  $p$ 、 $V$ 、 $T$  其中一个，且过程是绝热准静态过程，用绝热方程 + 理想气体状态方程（例 1）

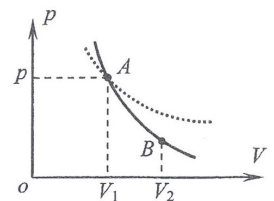
理想气体绝热准静态过程初末态关系（绝热方程）

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

摩尔热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1 + \frac{2}{i}$$

**例 1** (11-12, 3(节选)) 某理想气体在  $p-V$  图上等温线与绝热线相交于 A 点，如图所示。已知 A 点的压强  $p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，体积  $V_1 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，而且 A 点处等温线斜率与绝热线斜率之比为 0.714。现使气体从 A 点绝热膨胀至 B 点，其体积  $V_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，求 B 点的压强。



**解** 分析：B 点仅体积已知，且  $A \rightarrow B$  是绝热过程，因此用绝热方程求解

∵ A 点处等温线斜率与绝热线斜率之比为 0.714，即

$$\therefore -\frac{p_A}{V_A} / -\gamma \frac{p_A}{V_A} = \frac{1}{\gamma} = 0.714$$

∴ 解得  $\gamma = 1.4$

∴ 由绝热方程  $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$ ，代入  $p_A$ 、 $V_A$ 、 $V_B$ 、 $\gamma$ ，解得  $p_B = 7.58 \times 10^4 \text{ Pa}$

## 二 求体积功

### 1. 不是准静态过程

- 本课程只涉及自由膨胀（通俗讲就是“向真空膨胀”），此时  $p_{\text{外}} = 0$ ：

#### 体积功（自由膨胀）

$$A = 0$$

### 2. 特殊准静态过程

#### 体积功（等体过程）

$$A = 0$$

#### 体积功（等压过程）

$$A = -p\Delta V$$

#### 体积功（等温准静态过程）

$$A = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

#### 体积功（绝热准静态过程）

$$A = \frac{\Delta(pV)}{\gamma - 1}$$

### 3. 一般准静态过程（会告诉你过程的 $p-V$ 关系）

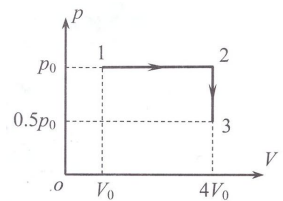
- 如果是通过数学式  $p = f(V)$  告知，将该式代入定义式进行积分

#### 体积功（准静态过程）

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

- 如果是通过  $p-V$  图上的线（一般是线段）告知，直接求该线下方的面积（注意过程箭头向右要取负号）

**例 2-1** (19-20, 5) 1mol 单原子理想气体从初始状态  $p_0$ 、 $V_0$  开始加热，先经等压膨胀到体积为  $4V_0$ ；然后经等体冷却到压强变为  $0.5p_0$ ，试计算上述整个过程中气体系统所做的总功



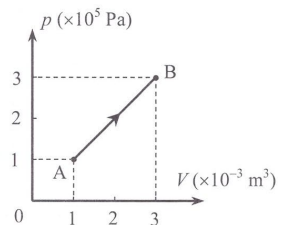
**解** 1 → 2（等压过程）： $A = -p_0(4V_0 - V_0) = -3p_0V_0$

2 → 3（等体过程）： $A = 0$

∴ 整个过程  $A = -3p_0V_0$

**例 3-1** (18-19, 4) 如图所示，1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B，求此过程中：

(1) 气体对外做的功；



**解** 这是一般准静态过程，由图像可知曲线下方面积为梯形，面积易求。过程是向右进行的，因此

$$A = -\frac{(1+3) \times 2}{2} (10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3) = -400 \text{ J}$$

**提示** 图像中的单位带 10 的次方，可以暂时忽略次方，最后根据导出单位处理

## 二 求内能变

### 1. 只需要一条公式

- 理想气体的内能只与温度有关 → 将初末态温度代入公式即可（除绝热过程用  $\Delta E = A$  算更方便以外）

#### 理想气体内能变

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$$

**例 2-2** (19-20, 5) 1mol 单原子理想气体从初始状态  $p_0$ 、 $V_0$  开始加热, 先经等压膨胀到体积为  $4V_0$ ; 然后经等体冷却到压强变为  $0.5p_0$ , 试计算上述整个过程中总的内能变化

**解** ∵ 单原子理想气体 ∴  $i = 3$   $C_{V,m} = 1.5R$

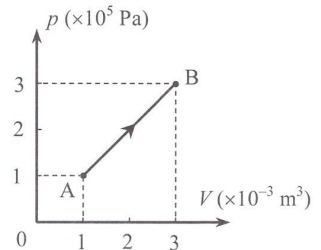
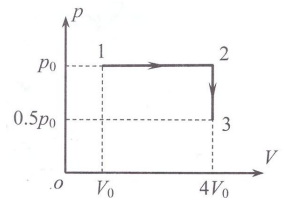
$$\therefore 1 \text{ 温度 } T_1 = \frac{p_0 V_0}{R} \quad 3 \text{ 温度 } T_3 = \frac{0.5p_0 \cdot 4V_0}{R} = \frac{2p_0 V_0}{R}$$

$$\therefore 1 \rightarrow 3 \quad \Delta E = \nu C_{V,m} (T_3 - T_1) = 1.5R \left( \frac{2p_0 V_0}{R} - \frac{p_0 V_0}{R} \right) = 1.5p_0 V_0$$

**例 3-2** (18-19, 4) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程中: (2) 气体内能的增量;

**解** 代入公式

$$\Delta E = \nu C_{V,m} (T_B - T_A) = \frac{3}{2} R \left( \frac{3 \times 3}{R} - \frac{1 \times 1}{R} \right) = 12(10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 1200 \text{ J}$$



## 三 求热

### 1. 等体/等压/绝热过程

- 绝热过程  $Q = 0$ , 等体和等压可利用对应的热容计算

#### 等体过程热

$$Q_V = \nu C_{V,m} \Delta T$$

#### 等压过程热

$$Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T$$

### 2. 一般过程

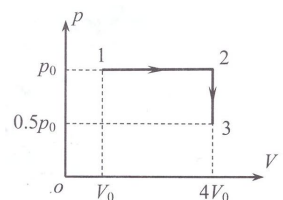
- 一般过程无法直接求解, 需要利用  $\Delta E = Q + A$ , 先计算出  $A$  和  $\Delta E$ , 再算出  $Q$

**例 2-3** (19-20, 5 (节选)) 1mol 单原子理想气体从初始状态  $p_0$ 、 $V_0$  开始加热, 先经等压膨胀到体积为  $4V_0$ ; 然后经等体冷却到压强变为  $0.5p_0$ , 试计算上述整个过程中气体系统交换的总热量

**解** ∵ 单原子理想气体 ∴  $i = 3$   $C_{V,m} = 1.5R$   $C_{p,m} = 2.5R$

$$1 \rightarrow 2 \text{ (等压过程): } Q = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2.5R \left( \frac{p_0 \cdot 4V_0}{R} - \frac{p_0 \cdot V_0}{R} \right) = 7.5p_0 V_0$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ (等体过程): } Q = \nu C_{V,m} (T_3 - T_2) = 1.5R \left( \frac{0.5p_0 \cdot 4V_0}{R} - \frac{p_0 \cdot 4V_0}{R} \right) = -3p_0 V_0$$



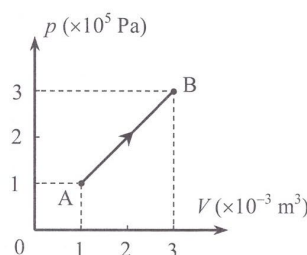
∴ 整个过程  $Q = 7.5p_0V_0 - 3p_0V_0 = 4.5p_0V_0$

**例 3-3** (18-19, 4 (节选)) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程中:

(3) 气体吸收的热量;

**解** 这题的过程是一般过程, 前面已经求过这题的 A 和  $\Delta E$  了, 因此

$$Q = \Delta E - A = 1600J$$



## 四 求熵变

### 1. 特殊过程 (等温、等体、等压)

· 代入下列公式即可

等体过程熵变

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

等压过程熵变

$$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

理想气体等温过程熵变

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

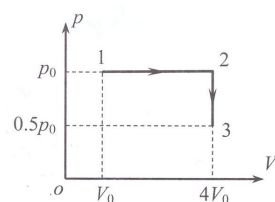
### 2. 一般过程

· 熵是状态函数, 因此熵变只和初末状态有关

· 用特殊过程连接两个状态, 计算这些特殊过程的熵变然后相加

**例 2** (19-20, 5 (节选)) 1mol 单原子理想气体从初始状态  $p_0$ 、 $V_0$  开始加热, 先经等压膨胀到体积为  $4V_0$ ; 然后经等体冷却到压强变为  $0.5p_0$ , 试计算上述整个过程中气体系统的熵变

**解** 求内能变的时候已经得到 1 和 3 处的温度了, 同理可得 2 处温度  $\frac{4p_0V_0}{R}$



$$1 \rightarrow 2 \text{ (等压过程): } \Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2.5R \ln 4 = 5R \ln 2$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ (等体过程): } \Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = 2 \times 1.5R \ln \frac{1}{2} = -3R \ln 2$$

$$\text{因此总熵变 } \Delta S = 5R \ln 2 - 3R \ln 2 = 2R \ln 2$$

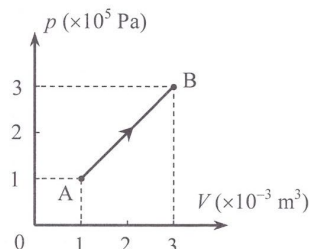
**例 4** (18-19, 4 (节选)) 如图所示, 1mol 的单原子分子理想气体由状态 A 经直线 AB 所示的过程到状态 B, 求此过程的熵变

**解** 过程为  $A(1, 1) \xrightarrow{p=V} B(3, 3)$ , 找一个中间状态  $C(1, 3)$ , 设计过程

$$A(1, 1) \xrightarrow{\text{等}p} C(1, 3) \xrightarrow{\text{等}V} B(3, 3)$$

因此过程的熵变

$$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_C}{T_A} + \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_C} = \frac{5}{2} R \ln \frac{1 \times 3}{1 \times 1} + \frac{3}{2} R \ln \frac{3 \times 3}{1 \times 3} = 4R \ln 3$$



## 五 求循环效率

### 1. 卡诺循环

- 工作在两个热源（高温热源  $T_1$ ，低温热源  $T_2$ ），由两个等温过程、两个绝热过程组成的循环
- 直接套公式即可（卡诺循环一般考小题）

卡诺热机效率

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

卡诺制冷系数

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

### 2. 一般循环

- ① 求出循环每个步骤的热  $Q$ ，算出循环总共的吸热值  $Q_{\text{吸}}$  和放热值  $Q_{\text{放}}$ （都取绝对值）  
或者求出其中一个，然后求出净做功（循环的圈的面积）
- ② 代入公式求出循环效率

热机效率

$$\eta = \frac{-A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$$

制冷系数

$$e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}$$

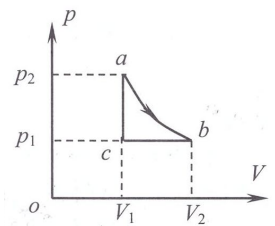
**例 1** (19-20, 10) 一卡诺热机，工作物质在温度为  $127^\circ\text{C}$  和  $27^\circ\text{C}$  的两个热源间工作。在一个循环过程中，该热机的循环效率为\_\_\_\_\_；将此热机逆向运行（变为卡诺制冷机），如果每个循环要从低温热源抽走  $1200\text{J}$  的热量，则外界必须做的功为\_\_\_\_\_J。

**解** 首先要将摄氏温度转换成热力学温度： $27^\circ\text{C} \rightarrow 300\text{K}$ ， $127^\circ\text{C} \rightarrow 400\text{K}$

因此循环效率  $\eta = 1 - \frac{300\text{K}}{400\text{K}} = 25\%$

变成制冷机后，由制冷机效率  $e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow \frac{1200\text{J}}{A} = \frac{300\text{K}}{400\text{K} - 300\text{K}} \Rightarrow A = 400\text{J}$

**例 2** (16-17, 4 (节选))  $1\text{mol}$  单原子分子理想气体的循环过程如图所示， $ab$  是等温膨胀过程， $V_2 = 2V_1$ ， $bc$  是等压压缩过程， $ca$  是等体过程，求此循环效率。



**解** 该循环为正循环，由 3 个过程组成（计算过程省略）

$a \rightarrow b$ ：等温过程， $Q = -A = \nu RT \ln(V_2 / V_1) = p_1 V_2 \ln 2$  且由等温线， $p_2 V_1 = p_1 V_2$

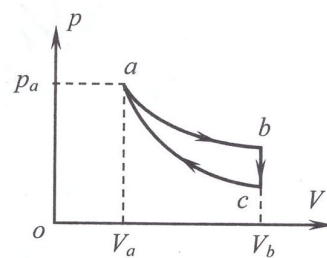
$b \rightarrow c$ ：等压过程， $Q = \nu C_{p,m} \Delta T = 2.5R(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_1 V_2}{R}) = -2.5 p_1 V_1$

$c \rightarrow a$ ：等体过程， $Q = \nu C_{v,m} \Delta T = 1.5R(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_1 V_1}{R}) = 1.5 p_1 V_1$

$\therefore Q_{\text{吸}} = p_1 V_2 \ln 2 + 1.5 p_1 V_1$ ， $Q_{\text{放}} = 2.5 p_1 V_1$

$\therefore \eta = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{2.5 p_1 V_1}{p_1 V_2 \ln 2 + 1.5 p_1 V_1} = 1 - \frac{2.5}{2 \ln 2 + 1.5} = 13.38\%$

**例 3** (17-18, 5 (节选)) 气缸内有一定量的氧气 (视为刚性分子的理想气体), 作如图所示的循环过程, 其中  $ab$  是等温过程,  $bc$  为等体过程,  $ca$  是绝热过程。已知  $a$  点状态参量为  $p_a$ 、 $V_a$ 、 $T_a$ ,  $b$  点的体积  $V_b = 3V_a$ 。试求: (1)  $ab$ 、 $bc$ 、 $ca$  过程中氧气吸收的热量; (2) 该循环的效率  $\eta$



**解** (1) 由于氧气是双原子分子, 因此  $i=5$ ,  $\gamma=1.4$

由等温线:  $T_b = T_a \rightarrow p_a V_a = p_b V_b \rightarrow p_a = 3p_b$

由绝热线:  $p_a V_a^\gamma = p_c V_b^\gamma \rightarrow p_a = p_c 3^\gamma$

$a \rightarrow b$ : 等温过程,  $Q_{ab} = -A = \nu RT \ln \frac{V_b}{V_a} = \nu RT_a \ln 3 = p_a V_a \ln 3$

$b \rightarrow c$ : 等体过程,  $Q_{bc} = \nu C_{V,m} (T_c - T_b) = 2.5\nu R \left( \frac{p_c V_c}{\nu R} - \frac{p_a V_a}{\nu R} \right) = 2.5(3^{-0.4} - 1)p_a V_a$

$c \rightarrow a$ : 绝热过程,  $Q_{ca} = 0$

(2)  $\eta = 1 - \frac{Q_{bc}}{Q_{ab}} = 1 - \frac{2.5(3^{-0.4} - 1)p_a V_a}{p_a V_a \ln 3} = \frac{2.5(3^{-0.4} - 1)}{\ln 3} \times 100\% = 19\%$

**公式总结** 公式虽然多, 但都可以很轻松的由过程特点以及基本公式推导出来, 所以不要怕!

过程	特点	功	内能变	热	熵变	热容
等体过程	$V$ 为常量	$A = 0$	$Q_V = \Delta E = \nu C_V \Delta T$		$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$C_V = \frac{i}{2} R$
等压过程	$p$ 为常量	$A = -p\Delta V$	$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$	$Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T$	$\Delta S = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$C_p = C_V + R$
等温过程	$T$ 为常量	$A = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta E = 0$	$Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$	—
绝热过程	$pV^\gamma = \text{常数}$	$A = \Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T = \frac{\Delta(pV)}{\gamma - 1}$		$Q = 0$	$\Delta S = 0$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
一般过程	—	$A = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$	$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$	$Q = \Delta E - A$	设计过程	—

卡诺热机效率

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

卡诺制冷机效率

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

热机效率

$$\eta = \frac{-A}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$$

卡诺制冷机效率

$$e = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}$$