第 8 章　热力学基础

热力学理论是以热现象有关的两个实验定律（第一定律和第二定律）为基础的理论。热力学第一定律实质上是能量守恒和转换定律在热现象中的应用，是定量研究热过程的基础。热力学第二定律是从实际中总结出的自发热过程的方向性、限度及非自发过程实施所需要具备的条件。下面先讨论热力学第一定律。

8.1　热力学第一定律

8.1.1　功

在讨论第一定律之前，首先讨论热力系统与外界交换能量的两种形式——功和热量。

众所周知，要改变一热力系统的状态，可以通过作功或传热来实施。作功和传热都能使系统的状态发生改变。功和热一旦传入系统就无法加以区分，即功和热对于改变系统状态而言具有相同的效果，且功和热具有相同的量纲。但同时必须注意，功和热的传递具有不同的本质。

功的传递涉及能量形态的转变，如对系统做功是有规则的机械运动到无规则的热运动的转变；功的传递一定涉及热力系统边界的移动，而传热不涉及能量形态的转变。实际的应用中涉及能量形态的转变更为重要，如热机中实际的循环过程就是热能到机械能的转变。

本章只讨论平衡过程中功的计算。

设一定量的气体热力系统，封闭于一气缸内，如图 8-1 所示，气缸内活塞面积为 S，气体膨胀对外作功（过程进行得很缓慢，可视为平衡过程）。设某时刻系统状态参量为（P，V，T），在此状态参量下，活塞移动 $\mathrm{d}l$，则对外做微功 $\mathrm{d}A$：

$$\mathrm{d}A = F \cdot \mathrm{d}l = PS \cdot \mathrm{d}l = P\mathrm{d}V \tag{8-1}$$

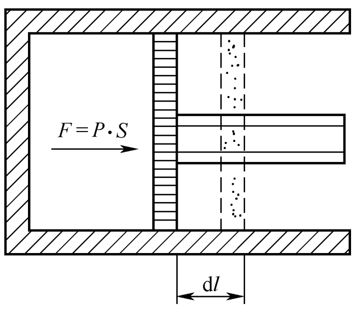

图 8-1

设此气体系统从体积 V_1，膨胀到 V_2，系统对外所作的功为无限多个微功之和，即：

$$A = \int \mathrm{d}A = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V \tag{8-2}$$

如果已知 $P = P(V)$ 的关系，即 $P - V$ 图上过程曲线的方程，则上式积分可以算出。如果过程为非平衡过程，则气缸内压强的分布不是均匀一致的，作用于活塞的压强就不好确定，上式则不成立。

功在 $P - V$ 图上即为过程曲线下的面积。过程不同，功就不同，故功是过程量。

8.1.2　热量

热量的传递不涉及能量形态的转变，是微观热运动的传递，不涉及边界的移动。热量的计算详见后述。

8.1.3　内能

内能是热力系统内分子无规则运动具有的动能和分子间相互作用具有的势能之和。对于理想气体，分子间的作用力可以忽略不计。故内能仅是热运动具有的动能，是温度的单值函数。故内能是态函数，由状态唯一确定。一定量的理想气体，在平衡态下具有的内能为

$$E = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}RT \tag{8-3}$$

其中，M 为系统质量，μ 为系统摩尔质量，i 为系统分子运动自由度。热力过程中内能的增量为

$$\Delta E = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R \cdot \Delta T \tag{8-4}$$

8.1.4　热力学第一定律

热力学第一定律是能量转换和守恒定律在热现象中的体现，是从大量的热学实验中总结得出的经验定律。它表明热力系统与外界交换的热量、功和热力系统内能的改变量之间的关系。数学表达式如下：

$$Q = (E_2 - E_1) + A = \Delta E + A \tag{8-5}$$

其中 Q 、ΔE 、A 均为代数量，$Q > 0$ 表示系统吸热，反之为放热；$\Delta E > 0$ 表示系统内能增加，反之为减少；$A > 0$ 表示系统对外做功，反之为外界对系统做功。对于平衡过程，热力学第一定律可表达为

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} P \cdot \mathrm{d}V$$

上式中由于功是过程量，内能是态函数，故热量也是过程量。过程不同，热量不同。热量可以根据热力学第一定律来计算，也可以用摩尔热容（C_V 和 C_P ）来计算，详见后述。

8.2　理想气体的定值过程

热力学第一定律确定了热力过程中的功、热量与系统内能增量之间的定量关系，为进一步定量研究热力过程奠定了基础。下面所要研究的定容过程、定压过程、定温过程在热机的发

展过程中起过重要作用。一个过程的研究无非是确定过程中的三个量：热量、内能增量和功。由此常需知道过程曲线的函数关系，特别是$P-V$图上的过程曲线及过程中的摩尔热容。

8.2.1 定容过程

定容过程是汽油机燃烧过程的一个近似，其特征$\mathrm{d}V=0$，$V=$常数，由此过程中$A=0$。在$P-V$图上为平行P轴的一条直线段，如图 8-2 所示。其中 1-2 为定容吸热，1-3 为定容放热。

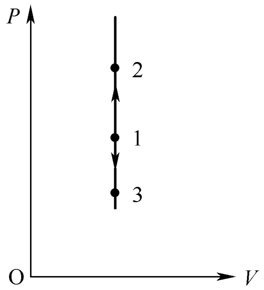

图 8-2

过程方程式

$$V=\text{常数} \qquad (P-V\text{ 图上})$$
$$PT^{-1}=\text{常数} \qquad (P-T\text{ 图上})$$

热力学第一定律应用于定容过程，则有

$$Q_\mathrm{V}=\Delta E \qquad (\text{有限过程})$$
$$\mathrm{d}Q_\mathrm{V}=\mathrm{d}E \qquad (\text{微过程})$$

又因为

$$E=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\cdot T$$
$$\therefore\ \mathrm{d}E=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\mathrm{d}T$$
$$\mathrm{d}Q_\mathrm{V}=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\cdot\mathrm{d}T \qquad (\text{适用于微过程})$$

定义

$$C_\mathrm{V}=\frac{\mathrm{d}Q_\mathrm{V}}{\frac{M}{\mu}\cdot\mathrm{d}T}=\frac{i}{2}R \tag{8-6}$$

式（8-6）称为理想气体的定容摩尔热容。即容积不变情况，1mol 理想气体温度升高 1K 所需的热量称为定容摩尔热容，单位为$\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}}$。气体的定容摩尔热容仅与气体分子的运动自由度有关，即分子的种类有关。

于是有

$$Q_\mathrm{V}=\frac{M}{\mu}\cdot C_\mathrm{V}\cdot\Delta T \qquad (\text{适用于有限过程})$$

8.2.2　定压过程

定压过程可视为现代柴油机燃烧过程的后半部分，压强 P 等于常量，$\mathrm{d}P=0$，过程方程式

$$P=常量 \qquad （P-V 图上）$$

$$VT^{-1}=常量 \qquad （V-T 图上）$$

在 $P-V$ 图上为一条水平线段，如图 8-3 所示。其中 1-2 为定压吸热膨胀过程，1-3 为定压放热压缩过程。由热力学第一定律得

$$\mathrm{d}Q_{\mathrm{p}}=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V \ （适用于微过程）$$

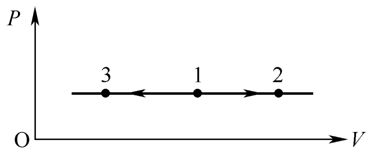

图 8-3

对于有限过程：

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{P}}&=\Delta E+\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\cdot\Delta T+P(V_2-V_1)\\&=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\cdot(T_2-T_1)+\frac{M}{\mu}R\cdot(T_2-T_1)\\&=\frac{M}{\mu}\frac{i+2}{2}R\cdot(T_2-T_1)\end{aligned}$$

定义

$$C_{\mathrm{P}}=\frac{Q_{\mathrm{P}}}{\frac{M}{\mu}(T_2-T_1)}=\frac{i+2}{2}R=\frac{i}{2}R+R=C_{\mathrm{V}}+R \qquad （8-7）$$

式（8-7）为定压摩尔热容，即 1mol 理想气体在压强不变的情况下温度升高 1K 所需要的热量称为定压摩尔热量。于是有

$$Q_{\mathrm{p}}=\frac{M}{\mu}C_{\mathrm{P}}\Delta T$$

式（8-7）也称为迈耶公式，下面定义

$$\gamma=\frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}}=\frac{\frac{i+2}{2}R}{\frac{i}{2}R}=\frac{i+2}{i}$$

称为比热容比。比热容比在绝热过程中要用到，也称为绝热指数。双原子气体 $\gamma=\frac{7}{5}=1.4$。

8.2.3　定温过程

定温过程是实际热过程的一个重要过程，过程特征 $\mathrm{d}T=0$ 或 $T=$ 常数过程方程式（$P-V$ 图上）$PV=$ 常数，如图 8-4 所示，其中 1-2 为定温吸热膨胀过程，1-3 为定温压缩放热过程，

由于$T=$常数，所以$\Delta E=0$。故等温过程应用热力学第一定律有：

$$Q_{\mathrm{T}}=A$$

即等温过程系统吸收的热量全部用于对外做功,或者外界对系统做的功都转化为系统对外界的放热。过程计算如下：

$$Q_{\mathrm{T}}=A=\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}PV\frac{\mathrm{d}V}{V}=PV\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}=PV\cdot\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=\frac{M}{\mu}R\cdot T\ln\frac{V_2}{V_1}=\frac{M}{\mu}R\cdot T\ln\frac{P_1}{P_2}$$

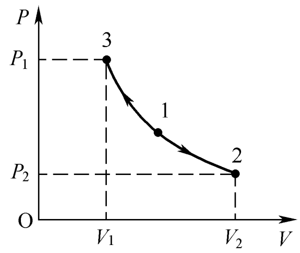

图 8-4

定温过程的热量只能用功的计算来求得，不像上面的两个过程分别可用C_{V}、C_{P}来计算，定温过程没有比热容。

8.3 绝热过程

$\mathrm{d}Q=0$的过程称为绝热过程，但$Q=0$的过程不一定是绝热过程。绝热过程是实际许多过程的一个近似，例如，热机的压缩过程，由于过程进行得较快，热量损失不大，可视为绝热过程。

8.3.1 绝热过程方程式

$$\mathrm{d}Q=0$$

根据热力学第一定律有

$$\mathrm{d}E+P\mathrm{d}V=0$$

即

$$\frac{M}{\mu}C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T+P\mathrm{d}V=0\Rightarrow\frac{M}{\mu}\mathrm{d}T=-\frac{P\mathrm{d}V}{C_{\mathrm{V}}}\qquad（8\text{-}8）$$

对理想气体状态方程

$$PV=\frac{M}{\mu}RT$$

两边微分得

$$P\mathrm{d}V+V\mathrm{d}P=\frac{M}{\mu}R\cdot\mathrm{d}T\qquad（8\text{-}9）$$

由式（8-8）和式（8-9）得

$$(C_V + R)P\mathrm{d}V + C_V V\mathrm{d}P = 0$$

$$C_P P\mathrm{d}V = -C_V V\mathrm{d}P$$

注意到 $\dfrac{C_P}{C_V} = \gamma$ 后，分离变量简化得

$$\gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}P}{P}$$

两边不定积分得

$$\gamma \ln V = -\ln P + C_1 \Rightarrow \gamma \ln V + \ln P = C_1$$

即

$$PV^{\gamma} = C$$

此式即为绝热过程在 $P - V$ 图上的过程方程式。

与状态方程联立消去 P 或 V 后，可得

$$T \cdot V^{\gamma-1} = 常数$$

$$T^{-r} P^{\gamma-1} = 常数$$

即为绝热过程在 $T - V$ 图和 $T - P$ 图上的过程方程式，常用 $PV^{r} = C$ 表示。

8.3.2　绝热过程的功和内能

1．功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} PV^{\gamma} \frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}} = PV^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}}$$

$$= \frac{PV^{\gamma}}{-\gamma+1}(V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{(P_2V_2 - P_1V_1)}{-\gamma+1} = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$

2．内能增量

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} C_V \Delta T = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2} R \cdot (T_2 - T_1)$$

由热力学第一定律得 $A = -\Delta E$，下面来证明这一结论

$$A = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1} == \frac{\frac{M}{\mu} R \cdot (T_1 - T_2)}{\frac{C_P}{C_v} - 1} = \frac{\frac{M}{\mu} R \cdot (T_1 - T_2)}{\frac{C_P - C_v}{C_v}}$$

$$= \frac{M}{\mu} C_v (T_1 - T_2) = -\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}(T_2 - T_1)$$

$$= -\Delta E$$

8.3.3　绝热线与等温线的关系

根据理想气体绝热过程和等温过程在

$P - V$ 图上的过程方程式

PV^{γ} =常数（绝热）

$$PV = \text{常数（等温）}$$

由此，在 $P-V$ 图上过 A 点作这两过程的过程曲线。然后分别求出两过程曲线在 A 点的斜率，由过程方程两边微分，可得：

过 A 点等温线的斜率为

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}\right)_{\mathrm{T}} = -\frac{P_{\mathrm{A}}}{V_{\mathrm{A}}}$$

过 A 点绝热线的斜率为

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}\right)_{S} = -\gamma\frac{P_{\mathrm{A}}}{V_{\mathrm{A}}}$$

由于 $\gamma > 1$，所以绝热线的斜率的绝对值大于等温线的斜率的绝对值，即绝热线比等温线要陡些，等温线平坦些，如图 8-5 所示。T 为等温线，S 为绝热线。

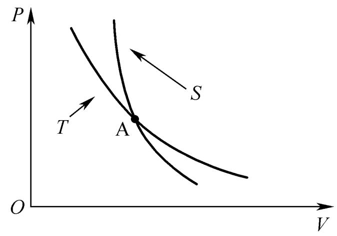

图 8-5

过程计算的公式很多，例如功的计算，不同的过程功的计算公式不同，但这些公式不必全部牢记，只需记住平衡过程功的计算通式 $A = \int_{v_1}^{v_2} P\mathrm{d}V$，然后代入 $P-V$ 图上的过程方程式就可以计算出各过程的功；各个过程内能的计算式相同，均用 $\Delta E = \frac{M}{\mu}C_{\mathrm{V}}\Delta T = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\Delta T$，这个公式必须理解后熟记。热量可用第一定律 $Q = \Delta E + A$ 计算或者根据过程的比热容 C_{V} 和 C_{P} 来计算。下面给出两个过程计算的例子。

例 8-1 一定量的氦气，进行了如图 8-6 所示的 abcd 的过程，其中 ab 为等压吸热过程，bc 为等温吸热过程，cd 为定容放热过程，求过程 abcd 的功、吸收的热量及内能的增量。

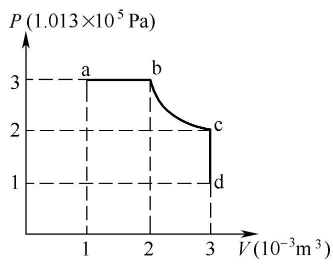

图 8-6

解：

$$\begin{aligned} A_{\mathrm{abcd}} &= A_{\mathrm{ab}} + A_{\mathrm{bc}} + A_{\mathrm{cd}} \\ &= P_{\mathrm{a}}(V_{\mathrm{b}} - V_{\mathrm{a}}) + \int_{V_{\mathrm{b}}}^{V_{\mathrm{c}}} P\mathrm{d}V + 0 \end{aligned}$$

$$=P_a(V_b-V_a)+\int_{V_b}^{V_c} PV\frac{dV}{V}$$

$$=P_a(V_b-V_a)+P_bV_b\ln\frac{V_c}{V_b}$$

$$=3\times1.013\times(2-1)\times10^{-3}+3\times1.013\times2\times10^{-3}\times\ln\frac{3\times10^{-3}}{2\times10^{-3}}$$

$$=5.52\times10^2\ \text{J}$$

$$\Delta E_{\text{abcd}}=\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R(T_d-T_a)=\frac{i}{2}(P_dV_d-P_aV_a)$$

$$=\frac{5}{2}\times(1.013\times10^5\times3\times10^{-3}-3\times1.013\times10^5\times1\times10^{-3})$$

$$=0$$

所以　　$Q_{\text{abcd}}=\Delta E_{\text{abcd}}+A_{\text{abcd}}=5.52\times10^2\ \text{J}$

此题的计算技巧是内能的改变不必一个过程、一个过程算，只需计算始终点增量，因始终点恰好在同一条定温线上，故易得内能增量为零。然后利用热力学第一定律计算热量。本题实际上只需进行定压过程和定温过程功的计算。

例 8-2　设1mol氮气作极缓慢的减压膨胀过程（可视为平衡过程），过程中压强与体积的关系为 $P=(40-4000V)\times10^5\ \text{Pa}$，初始时刻气体的体积 $V_1=1\times10^{-3}\ \text{m}^3$，终了时气体的体积为 $V_2=4\times10^{-3}\ \text{m}^3$，求氮气在上述过程中做的功和吸收的热量及内能的增量。

解：本题为非标准的等值过程，功可应用 $A=\int_{V_1}^{V_2}P\text{d}V$ 来计算，内能增量可通过算出系统始终点的温度 T_1 和 T_2 后根据式 $\Delta E=\frac{M}{\mu}C_V(T_2-T_1)$ 来计算，热量由热力学第一定律 $Q=\Delta E+A$ 来算出。

（1）$A=\int_{V_1}^{V_2}P\text{d}V=\int_{V_1}^{V_2}(40-4000V)\times10^5\text{d}V$

$$=\left[40(V_2-V_1)-\frac{4000(V_2^2-V_1^2)}{2}\right]\times10^{-5}$$

$$=\left[40(4-1)\times10^{-3}-\frac{4000(4^2-1^2)\times10^{-6}}{2}\right]\times10^5$$

$$=9\times10^3\ \text{J}$$

（2）由题意知，氮气在初、终状态时的压强分别为：

$$P_1=(40-4000V_1)\times10^5$$

$$=(40-4000\times10^{-3})\times10^{-5}=3.6\times10^6\ \text{Pa}$$

$$P_2=(40-4000V_2)\times10^5$$

$$=(40-4000\times4\times10^{-3})\times10^5=2.4\times10^6\ \text{Pa}$$

由状态方程可得：

$$T_1 = \frac{P_1V_1}{R} = \frac{3.6\times10^6\times1\times10^{-3}}{8.31} = 4.33\times10^2\,\text{K}$$

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{R} = \frac{2.4\times10^6\times4\times10^{-3}}{8.31} = 1.16\times10^3\,\text{K}$$

所以

$$\Delta E = \frac{M}{\mu}C_V\Delta T = \frac{i}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{5}{2}\times8.31\times(1160-433) = 1.51\times10^4\,\text{J}$$

（3）$Q = \Delta E + A = 1.51\times10^4 + 9\times10^3 = 2.41\times10^4\,\text{J}$

过程计算中内能增量的计算比较容易；功的计算比较灵活，不同的过程有不同的计算式，但这些计算式不需一一记忆，只需掌握它的积分方法就不难一一得出；热量一般根据热力学第一定律来算，对于定容、定压过程也可用摩尔热容来计算。

8.4　循环过程与卡诺循环

8.4.1　循环过程

在工程技术中，人们常需要持续不断地把热能转换为机械能，即源源不断的获取功，或者连续不断的把传入冷库的热量及时取出，从而维持冷库的低温状态，于是人们创造了循环过程。所谓循环过程就是热力系统经过一系列的状态变化过程后又回到初始状态。这样的状态变化过程称为循环过程。循环过程根据自身的用途、性质又分为正向循环和逆向循环。正向循环过程的方向为顺时针方向。如图 8-7 所示，膨胀线位于压缩线之上，一个循环的结果对外输出净功，即热机循环。反之若过程方向为逆时针方向，如图 8-8 所示，膨胀线位于压缩线之下，一个循环的结果消耗净功，此循环用于制冷时，即制冷循环，用于供暖时，即热泵循环。实际的循环模型往往由前面所讲的几个基本热过程构成。一个循环的优劣可以用循环的经济性来表达。

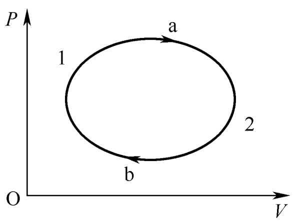

图 8-7

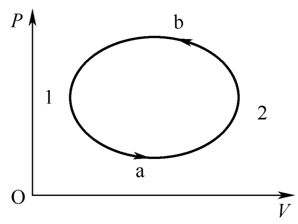

图 8-8

循环经济性的定义：一个循环获取的效果与一个循环所花费的代价之比称为循环的经济性。代价越小，效果越大，循环经济性越高。

热机循环的经济性可以用热效率η 来表达：

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

其中，A 为循环获取的净功（即效果），Q_1 为循环消耗的热量（从高温热源吸取的热量之和，即代价）。

对于制冷循环，可以用制冷系数 ω 来表达其经济性

$$\omega=\frac{Q_2}{A}$$

其中 Q_2 为循环从冷库取走的热量（即效果），A 为循环消耗的净功（即代价）。

对于热泵循环，可以用供暖系数 ε 来表达其经济性

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

其中 Q_1 为循环保暖房间获取的热量（即效果），A 为循环消耗的净功（即代价）。

Q_1 为系统与高温热源交换的热量的绝对值，Q_2 为系统与低温热源交换的热量的绝对值。实际热效率恒小于 1，而制冷系数和供暖系数可大于 1，最新的利用地热的热泵循环的经济性高达 3.5，故利用热泵循环供暖既经济又环保，具有巨大的推广潜力。

例 8-3　某理想气体的循环过程如图 8-9 所示，1-2 为绝热压缩过程，2-3 为定容吸热，3-4 为绝热膨胀，4-1 为定容放热，若已知 T_1、T_2、T_3 和 T_4，求循环热效率 η（可视为汽油机循环的模型）。

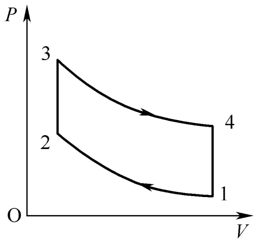

图 8-9

解：由于 $\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$，故需先计算出 Q_1 和 Q_2。

$$Q_1=Q_{2-3}=\frac{M}{\mu}C_V(T_3-T_2)$$

$$Q_2=|Q_{4-1}|=\frac{M}{\mu}C_V(T_4-T_1)\qquad \eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{(T_3-T_2)-(T_4-T_1)}{T_3-T_2}$$

例 8-4　如图 8-10 所示，为一现代柴油机的循环模型图，1-2 为绝热压缩，2-3 为定容吸热（即燃烧的前半部分），3-4 为定压吸热（也即燃烧的后半部分），4-5 为绝热膨胀，5-1 为定容吸热，已知 T_1、T_2、T_3、T_4、T_5、C_V 和 C_P，求热效率 η。

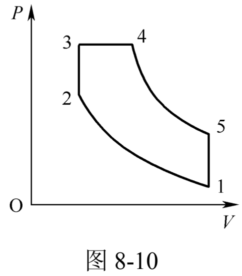

图 8-10

解：该循环为基本的定值过程构成，而这些基本定值过程的计算前面已陈述，因而方法上不成问题，根据定义有

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

又∵

$$Q_1 = Q_{2-3} + Q_{3-4}$$

$$Q_{2-3} = \frac{M}{\mu} C_V (T_3 - T_2)$$

$$Q_{3-4} = \frac{M}{\mu} C_P (T_4 - T_3)$$

$$Q_2 = |Q_{5-1}| = \frac{M}{\mu} C_V (T_5 - T_1)$$

$$A = Q_1 - Q_2$$

∴

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q_{2-3} + Q_{3-4} - Q_{5-1}}{Q_{2-3} + Q_{3-4}}$$

$$= \frac{C_V (T_3 - T_2) + C_P (T_4 - T_3) - C_V (T_5 - T_1)}{C_V (T_3 - T_2) + C_P (T_4 - T_3)}$$

8.4.2 卡诺循环

卡诺循环是由法国青年工程师为提高热机的效率而提出的一种理想循环，它由两个绝热过程和两个定温过程构成。

1．卡诺热机循环

如图 8-11 所示，1-2 为定温吸热膨胀过程，2-3 为绝热膨胀过程，3-4 为定温压缩放热过程，4-1 为绝热压缩过程。

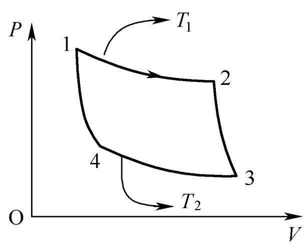

图 8-11

设循环吸收的热量为 Q_1，则

$Q_1 = Q_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} PV \frac{\mathrm{d}V}{V} = PV \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = PV \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 设循环向低温热源放出的热量为 Q_2，则

$$Q_2 = |Q_{3-4}| = \left| \int_{V_3}^{V_4} P\mathrm{d}V \right| = \left| PV \ln \frac{V_4}{V_3} \right| = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

循环效率

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\frac{M}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

对于 2-3 和 4-1 两绝热过程则有

$$\left.\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

所以

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

上式指明了提高热机效率的方向性途径——提高 T_1 或降低 T_2。可提高热机的效率时，降低 T_2 受环境温度的限制，故提高高温热源的温度可更有效地提高热机效率。实际热机效率的提高，正是沿着这一方向进行的。最早的蒸汽机的效率只有百分之几，就是因高温热源的温度太低所致。但提高高温热源的温度受材料高温时的强度及刚度的限制，目前已基本上达到极限状态。η 恒小于 1，因为当 $T_2 = 0$ 或 $T_1 = \infty$ 时才能等于 1，实际上这是不可能的。

2. 卡诺制冷循环

当循环方向为逆时针方向，如图 8-12 所示。且 4-3 过程在冷库中进行，1-2 过程在环境中进行。这就是制冷循环，其循环的经济性为制冷系数

$$\omega = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

其中 T_1 为环境温度，T_2 为冷库温度。为什么 $\frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$，请同学们从卡诺循环的热效率的表达式（$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$）去论证？

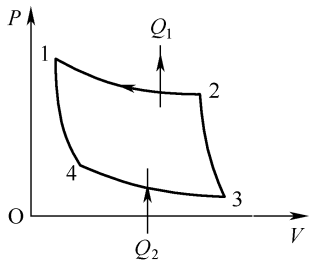

图 8-12

设 $T_1 = 38$ ℃，$T_2 = -10$ ℃，则

$$\omega = \frac{263}{(273 + 38) - 263} = \frac{263}{48} \approx 5.5$$

制冷系数可大于 1，$\omega = 5.5$，即花一份功可从冷库取走五份以上的热量。实际上由于摩擦、散热等耗散因素，过程的不可逆因素，故实际的经济性没这么高。

式中也可以看出随着 T_2 的降低 ω 也在降低。故冷库的温度降得过低将导致制冷循环的经济性降低，故 T_2 以满足需要为止，不宜降得过低。

3. 卡诺热泵循环

对于逆向卡诺循环，如图 8-13 所示，如果 4-3 在环境中进行，2-1 在保暖房间中进行。这就是一个热泵循环。热泵循环的经济性可用供暖系数 ε 来表示

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

其中 T_1 为供暖房间所需的温度，T_2 为环境温度。

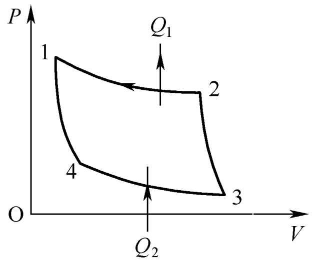

图 8-13

设 $T_1=15$ ℃，$T_2=-5$ ℃。则

$$\varepsilon=\frac{273+15}{(273+15)-(273-5)}=\frac{288}{20}=14.4$$

即消耗 1 份功，房间可得 14 份以上的热，显然这比燃煤取暖要经济得多且环保。当然实际热泵循环的经济性没有这么高。由于摩擦、散热且过程不全是理想的可逆定温、绝热过程，因此实际上经济性要低许多。

例 8-5 用一卡诺热机驱动一卡诺热泵向某房间供热，使房间的温度维持在 20℃，设热机从温度为 100℃的高温热源吸热向待供热的房间放热，热机产生的功用于驱动热泵，热泵从温度仅为 3℃的低温热源（环境）吸热，向维持 20℃的房间供热，当供给热机单位热量时房间获得的热量是多少？

解：由题意画出联合装置的热量和功的流向示意图，如图 8-14 所示。

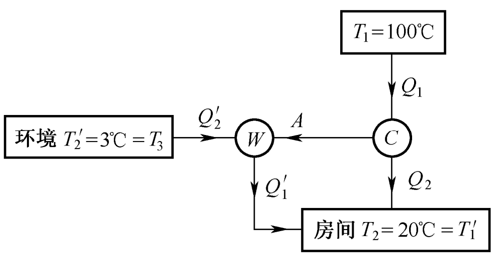

图 8-14

即当 $Q_1=1$J 时，求 Q_2+Q_1' 等于多少。

由卡诺热机的热效率的定义有

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{373-293}{373}=0.214$$

$$A=Q_1\eta=0.214Q_1$$

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1}Q_1 = \frac{293}{373}Q_1 = 0.786Q_1$$

对于热泵

$$\varepsilon = \frac{Q_1'}{A} = \frac{Q_1'}{Q_1' - Q_2'} = \frac{T_1'}{T_1' - T_2'} = \frac{T_2}{T_2 - T_3} = 17.24$$

$$Q_1' = 17.24A = 17.24 \times 0.214Q_1 = 3.69Q_1$$

$$Q_2 + Q_1' = 3.69Q_1 + 0.786Q = 4.48Q_1$$

即两机联合运行的效果是消耗一份热量，保暖房间可得 4.48 份热量，比直接燃煤取暖既经济又环保。

例 8-6　如图 8-15 所示，一卡诺制冷机工作在温度为−10℃的冷库和温度为 37℃的环境之间，为维持冷库的温度，每小时需从冷库取走热量 $Q_2 = 2\times10^8\,\text{J}$，问与之配套的电机的功率至少为多大？

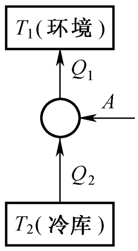

图 8-15

解：由题意知

$$T_1 = 273 + 37 = 310\text{K}$$

$$T_2 = 273 - 10 = 263\text{K}$$

$$Q_2 = 2\times10^8\,\text{J}$$

（1）求出制冷系数

$$\omega = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{263}{310 - 263} = 5.6$$

（2）由制冷系数及 Q_2 求出功 A

$$A = \frac{Q_2}{\omega} = \frac{2\times10^8}{5.6} = 3.57\times10^7\,\text{J}$$

（3）由功 A 及时间 t 求出功率

$$N = \frac{A}{t} = \frac{3.57\times10^7}{3.6\times10^3} = 9.92\times10^3\,\text{W} \approx 9.92\text{kW}$$

8.5　热力学第二定律

热力学第一定律是能量守恒和转换定律在热现象中的体现，一切热力过程必须满足第一定律，但满足第一定律的热现象是否一定能自发进行呢？答案是否定的。这是与第一定律不同的内容，在应用第一定律进行定量计算之前，必须首先搞清楚，否则计算就显得毫无意义。自

发热过程具有单向性，具有一定的限度，非自发过程不是不能进行，而是有一定的条件，这些正是第二定律讨论的内容。

8.5.1 可逆过程和不可逆过程

1. 自发热过程的方向性

自发过程是指不受外界干预的条件下能够自动进行的过程，大量的实验证明，一切宏观的自发过程都具有方向性（即单向性）。

（1）热传导的方向性

两个温度不同的物体互相接触，热量总是自动地由高温物体传至低温物体（即具有单向性），最后两物体温度相同，宏观热传导终止（即热传递具有一定的限度，至两个物体温度相同时宏观热传递终止）。从未看到热量自动从低温物体传至高温物体使得高温物体的温度越来越高，低温物体的温度越来越低。但热量从低温物体传向高温物体不是不可能，而是需要创造一定的条件，如制冷循环就是如此。制冷循环需消耗一定的功使之变为热能然后再向高温热源放热来实现热能由低温热源向高温热源的传递。

（2）功热转换过程的方向性

转动着的柴油机飞轮，当关上油门后，由于摩擦的作用，飞轮转动的速度越来越慢，最后停止转动。该过程中由于摩擦生热，机械能全部转化为热能。而相反的过程，飞轮周围的空气自动冷却使得飞轮由静止转动起来，却从未发生过。这说明功热的转变过程具有单向性。另一方面热也不是不能变为功，热机就是热变功的机器。不过不能全部变为功，必须向低温热源放出一些热量。

（3）气体自由膨胀过程的方向性

如图 8-16 所示，设隔板将容器分为 A、B 两室，A 中储有气体，B 中为真空。如将隔板抽开，A 室中的气体会自动向 B 室膨胀。最后将均匀分布于两室为止。而相反的过程，均匀充满容器的气体在无外界作用的情况下，自动收缩到 A 室的过程却从未发生过，这说明气体自由膨胀的过程也具有单方向性，当然反向的过程也不是不能进行。自然界中实际的一切自发热力过程都具有单向性，反向的过程都必须创造一定的条件才能实现。

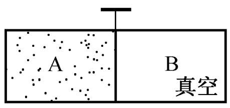

图 8-16

2. 可逆过程与不可逆过程

从上面的讨论可知，自然界中实际的一切自发热力过程都具有单向性。前面已经定义了平衡过程。下面将给出热力过程理想化的最高极限——可逆过程。

热力系统进行了一个热力过程，如果存在一个逆过程，能够消除正过程的一切影响，使系统和环境均严格回到初态，不留下一点变化的痕迹，这样的热力过程称为可逆过程，否则为不可逆过程。可逆过程是实际热过程的最高理想化的模型。为了帮助同学们理解可逆过程这一概念，下面围绕这一概念作几点说明。

（1）可逆过程一定可在正向、逆向两个方向进行。逆向与正向的路径相同。次序相反，

效果相反。如正向$1-a-b-2$，逆向$2-b-a-1$；正向吸热 Q 对外作功 A，逆向外界对系统作功 A 放出热量 Q。一正一逆系统和环境均严格回到初态，而不留下一点变化痕迹。

（2）可逆过程一定是平衡过程，但平衡过程不一定是可逆过程，如果不是平衡过程，逆过程无法遵循与正过程相同的路径来消除正过程的一切效果。故可逆过程一定是平衡过程。对于平衡过程，如果存在摩擦、散热等耗散因素，即使逆过程能遵循与正过程相同的路径，使系统回到初态，但环境就无法回到初态而不留下一点变化的痕迹。因此有摩擦、散热等耗散因素存在的平衡过程就不是可逆过程。

（3）有摩擦、散热的过程一定是不可逆过程。

（4）有部分中间状态为非平衡态的热过程一定是不可逆过程，同学们不妨思考一下为什么？

8.5.2　热力学第二定律

热力学第二定律就是根据实际自发热力过程的单向性总结出的经验定律。由于热过程的多样性，第二定律具有多种表述。最具代表性的是开尔文表述和克劳修斯表述。开尔文表述论述了热功转换的单向性；而克劳修斯表述论述了热量传递的单向性。

1. 开尔文表述

不可能制造出一种循环的热机，它只从一个热源吸热使之全部变为有用功，而不留下一点变化的痕迹。从一个热源吸热使之全部变成有用功是可以实现的，如等温膨胀。但这样的功是一次性的，微不足道的，人们需要源源不断地把热能变化为功，为此必须把系统压缩回初态，压缩过程必须向低温热源放热。故从一个热源吸热使之全部变为功的发动机是不可能造成的。这类发动机也称为第二类永动机。它不违背热力学第一定律，但违背了热力学第二定律。如果第二类永动机可以建成的话，人们只要将海水或大气稍降一点温度就能向全人类提供非常巨大的能量，但这是不可能的。开尔文表述也可表达为第二类永动机是不可造成的。

2. 克劳修斯表述

热量不会自动从低温物体传向高温物体。目前而言，这是人们的常识。热力学第一定律说明了一切过程都必须遵循能量守恒。热力学第二定律指出了能量守恒的过程未必一定能实现。这是我们讨论能量守恒之前必须要知道的。那么热力学第二定律的两个论述又有什么意义呢？自然界的热过程是多种多样的。有些过程的方向性已经知道，而有些的方向性还不知，但是可以从已知的一种方向性的论述推断出还不知的方向性，因而有其现实意义。

3. 上述两种论述是等价的

下面来说明上述两种第二定律的论述是等价的，从一种论述可推断出另一种论述。下面使用反证法加以证明。

假定开尔文表述不成立，即单一热源的循环热机是可以造成的。图中 B 机从高温热源吸热Q_1，全部转变为功 A。用此功 A 来带动一制冷机 C 从低温热源吸热Q_2，向高温热源放热Q_1+Q_2，如图 8-17 所示。两机联合运行的总效果为低温热源的热量Q_2自动传向高温热源。于是克劳修斯表述也不成立。同样如果克劳修斯表述不成立则开尔文表述也不成立。即两表述是等价的。进而可知：一切正确的热力学第二定律的表述是等价的。这就是开尔文表述和克劳修斯表述的意义所在。

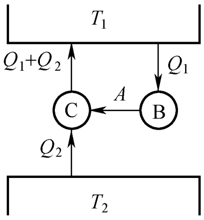

图 8-17

8.5.3 卡诺定理

卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程构成的循环过程，且这四个分过程均是可逆过程。故卡诺循环为可逆循环过程。卡诺从热力学第二定律出发得出下面两个结论：

（1）在相同的高温热源（T_1）和相同的低温热源（T_2）之间工作的一切热机，无论用什么工作物质，其效率相同，即

$$\eta_{可} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

（2）在上述两热源之间工作的一切不可逆机的效率均不可能高于可逆机的效率，即 $\eta_{不} \leqslant \eta_{可}$。

上述两个结论称之为卡诺定理，它指出了提高热机效率的根本性途径，提高高温热源的温度 T_1 和实际热机的热过程尽可能接近可逆（如减小摩擦、散热和漏气等）。为提高热机的效率指明了方向。热机发展到今天这个地步，离不开这一理论的指导性作用。

本章内容小结

1．平衡过程功的计算

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V$$

2．理想气体的内能

$$E = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}RT$$

3．热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A$$

4．定容过程

$$Q_{\mathrm{V}} = \frac{M}{\mu}C_{\mathrm{V}}\Delta T$$

$$C_{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{V}}}{\frac{M}{\mu}\mathrm{d}T} = \frac{i}{2}R$$

5．定压过程

$$Q_{\mathrm{p}} = \frac{M}{\mu}C_{\mathrm{p}}\Delta T$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{\frac{M}{\mu}dT} = C_V + R$$

6．定温过程

$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} PV\frac{dV}{V} = PV\ln\frac{V_2}{V_1}$$

7．绝热过程

$dQ=0$ 的热力过程称为绝热过程。

过程方程式

$$PV^\gamma = C_1$$

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

$$T^{-\gamma}P^{\gamma-1} = C_3$$

过程的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} PV^\gamma\frac{dV}{V^\gamma} = PV^\gamma\frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$

过程的内能增量

$$\Delta E = \frac{M}{\mu}C_V\Delta T = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\Delta T$$

8．循环经济性

一个循环获取的效果与一个循环所花的代价之比称为循环的经济性。

热机循环的经济性：热效率 $\eta = \frac{A}{Q_1} < 1$；

制冷循环的经济性：制冷系数 $\omega = \frac{Q_2}{A}$，可大于 1；

供暖循环的经济性：供暖系数 $\varepsilon = \frac{Q_1}{A}$，可大于 1。

9．卡诺循环

由而个定温过程和两个绝热过程构成的循环过程称为卡诺循环。其经济性如下：

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\omega = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

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

10．可逆过程

一个热力过程，如果存在一个逆过程，能够消除正过程的一切影响，使系统和环境均严格回到初态，不留下一点变化的痕迹，这样的热力过程称为可逆过程。

11．热力学第二定律的两种经典表述

开尔文表述：不可能制造出一种循环的热机，它只从一个热源吸热使之全部变为有用功，而不留下一点变化的痕迹。

克劳修斯表述：热量不会自动从低温物体传向高温物体。

12．卡诺定理

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

思考题

8-1　思考下列问题：

（1）系统对外作功同时放出热量，这是否可能？

（2）系统与外界没有热量交换而温度升高是否可能？

（3）系统从外界吸收的热量是否一定大于它对外所作的功？

8-2　一理想气体热力系统，从同一初态出发，分别经过定压、定温和绝热三个过程，并使其体积增加一倍，则：

（1）做功最大的是________过程，做功最小的是________过程；

（2）终了温度最高的是________过程，终了温度最低的是________过程：

（3）吸收热量最多的是________过程，吸收热量最少的是________过程。

8-3　在 $V-T$ 图上，过程 AB 为一直线段，其延长线通过原点，则过程 AB 是什么过程？

8-4　为什么任何热力过程内能的改变量均可用 $\Delta E = M/\mu \cdot C_V \Delta T$ 来计算？

8-5　两卡诺机，高温热源不同，但低温热源相同；在 $P-V$ 图上循环曲线所围面积相等，它们对外所做的净功是否相等？热效率是否相等？

8-6　下述两个热力学第一定律微过程表达式有何区别。

（1）$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$

（2）$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V$

8-7 下面关于过程方向性的论述中正确的是（　　）。

A．功可以全部转化为热量，而热量不能全部转化为功

B．热量可以从高温物体传至低温物体，但不能从低温物体传至高温物体

C．不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程

D．一切自发过程都是不可逆过程

8-8　一定量的理想气体，在 $P-V$ 图上等温线和绝热线在交点处的斜率之比为 0.714，则该气体的定容摩尔热容为多少？

8-9　氧气和氦气在一定状态下可视为理想气体，如果从同一初态出发作绝热膨胀，则在 $P-V$ 图上两者的绝热线是否重合？为什么？

8-10　等温膨胀过程系统吸收的热量全部转变为功，这是否与热力学第二定律相矛盾，为什么？

练习题

8-1　1mol 氦气由初态 $a(P_1,V_1)$ 经直线段变化到 $b(P_2,V_2)$，ba 的延长线过原点，求：

（1）气体内能的变化。

（2）对外做的功。

（3）吸收的热量。

8-2　3.2kg 的氧气由初态 a 经定容变化到温度为 147℃的 b 态，其压强增加了 3/5 倍，后由 b 态等压变化到 c 态，其体积减少到原来的 1/2。求氧气由 a 态变化到 c 态的过程中对外所做的功，内能的增量及系统吸收的热量并在 $P-V$ 图上画出过程曲线。

8-3　一摩尔氮气系统处于 a 态时，温度为 300K，体积为 $2.0\times10^{-3}\text{m}^3$。求氮气在下列过程中所做的功，并在 $P-V$ 图上定性画出过程曲线：

（1）从 a 态绝热膨胀到 b 态（$V_b=20.0\times10^{-3}\text{m}^3$）；

（2）从 a 态等温膨胀到 c 态，再由 c 态定容放热到 b 态。

8-4　4.8kg 的氧气系统在 27.0℃时，占有体积 1000m^3，求：

（1）在定温、定压情况下，将系统体积压缩到原来的一半所需的功，吸收的热量以及内能的变化。

（2）等温终了时的压强及等压终了时的温度。

8-5　1mol 单原子理想气体系统从 300K 加热到 350K，（1）容积保持不变，（2）压强保持不变，问这两个过程中系统各吸收了多少热量？增加了多少内能？对外做了多少功？

8-6　2mol 氮气系统，从初态温度为 300K、压强为 $1.0\times10^5\text{Pa}$，等温压缩到 $2.0\times10^5\text{Pa}$，求系统在过程中放出的热量。

8-7　1mol 单原子理想气体系统由初态 a 经定温膨胀吸热至 b 态且 $V_b=2V_a$，然后定压放热压缩至 c 态，再由 c 态定容吸热升温至 a 态，完成一正向循环。试在 $P-V$ 图上定性画出循环过程曲线，并求出循环效率。

8-8　0.32g 的氧气系统进行了一个由两个定温过程和两个定容过程构成的正向循环过程，两个定温过程的温度分别为 T_1=300K，T_2=200K；两个定容过程的体积为 $V_2=2V_1$，试在 $P-V$ 图上定性画出循环过程曲线并求循环效率（氧气的定容摩尔热容为 $C_V=21.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$）。

8-9　一卡诺热机，工作于温度分别为 27℃与 127℃的两个热源之间，若作热机运行，设该机从高温热源吸取热量 5840J，试问该机可做多少功？向低温热源放热多少？如何才能提高该热机的效率？

8-10　一台电冰箱工作于冷冻室温度−10℃和环境温度 15℃之间，若按理想卡诺制冷机计算，当制冷机耗功 10^3J 时，可从冷冻室吸出多少热量？

8-11　一双制空调机工作于环境温度 0℃和房间温度 15℃之间作热泵使用，若按理想卡诺热泵计算，当空调耗功 10^3J 时，热泵可向房间放热多少？与燃煤取暖相比如何？

8-12　一热机工作于高温热源 500K 和低温热源 300K 之间，今从高温热源吸热 3.34×10^4J，做功后向低温热源放热 2.09×10^4J，求：

（1）它的热机效率是多少？是不是可逆机？

（2）如经过改进后成为可逆机，则最多能做多少功？

科学家简介

克劳修斯（Rudolf Julius Emmanuel Clausius，1822－1888），德国物理学家，热力学和气体分子动理论的奠基者之一。克劳修斯1822 年 1 月 2 日生于普鲁士的克斯林（今波兰科沙林），1888 年 8 月 24 日卒于波恩。克劳修斯生在一个多子女的教师家里。他父亲创办了一所私人学校并自任校长，克劳修斯就是在这所学校接受初等教育的。随后在斯特汀中学继续其学业，直到 1840 年进入柏林大学。克劳修斯曾对历史课发生兴趣，但还是决定在数学和物理方面发挥才能。1847 年他在哈雷大学获得主修数学和物理的哲学博士学位。克劳修斯家境清寒，为了抚养弟妹，他在求学期间不得不兼任家庭补习教师。

克劳修斯于 1850 年发表了关于热的理论的著名论文后，得到了柏林皇家炮兵工程学院的重要教职。从 1855 年起的 12 年里，他任苏黎世工业大学教授，讲授物理，并在那里结了婚。1857 年返回德国，任维尔茨堡大学教授，为期两年。1859 年移居波恩，任波恩大学教授，他在那里一直工作到生命的最后一息。

克劳修斯为人诚挚、勤奋，但性格孤僻。他对物理学的贡献主要是在去波恩前作出的，去波恩后发生的两个不幸事件对他以后的学术生涯有很大损害。一是在 1870 年到 1871 年的普法战争中，他领导一个学生救护队，不幸膝盖受了重伤，长期受伤痛折磨，这使他无法继续担任实验课教学，由此或许还影响了波恩大学实验物理的发展。另一是他的妻子在 1875 年生第六个孩子时去世，这使他不得不独立承担照顾家庭的责任。

克劳修斯一生得到过多种荣誉，他被许多科学团体选作名誉成员，并接受过许多奖赏，其中最引人注目的是 1879 年获英国皇家学会的 Coylcy 奖章。

克劳修斯的主要工作领域是热力学和气体分子动理论。此外，他早期曾研究过弹性的数学理论。他还研究过电解问题，提出解释电解的离解观念，他假设，在液体中部分离子处于非结合状态，它们在液体中徘徊寻找配偶，很弱的电动势也能对它们起作用。他对电动力学和介质极化理论也很感兴趣，曾经导出介电常数和电介质密度的关系。