

# 热力学 · 统计物理

## (Thermodynamics and statistical Physics)

厦门大学物理系

2007年2月

## 参考书：

1. 熊吟涛 《热力学》
2. M.W. Zemansky  
“Heat and Thermodynamics”
3. 苏汝铿 《统计物理学》
4. F.Mandle “Statistical Physics”

## 网上资源：

<http://lsp.xmu.edu.cn/statisticalphysics/jpkc>

# 绪论 (Preface)

## 一、热力学与统计物理的研究对象、方法与特点

研究对象：宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

方法与特点：

热力学：较普遍、可靠，但不能求特殊性质。

以大量实验总结出来的几条定律为基础，应用严密逻辑推理和严格数学运算来研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

统计物理：可求特殊性质，但可靠性依赖于微观结构的假设，计算较麻烦。

从物质的微观结构出发，考虑微观粒子的热运动，通过求统计平均来研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

两者体现了归纳与演绎不同之处，可互为补充，取长补短。

## 二、热力学理论的发展

### (1) 经典热力学

1824年，卡诺 (Carnot)：卡诺定理

1840's, 迈尔 (Mayer) 焦耳(Joule): 第一定律：能量守恒定律

1850's 克劳修斯 (Clausius) 1850年，开尔文 (Kelvin)

1851年：第二定律：熵增加原理

能斯脱 (Nernst)：第三定律：不可能将物体的温度降到绝对零度。

经典热力学特点：

- a. 不涉及时间与空间；
- b. 以平衡态、准静态过程、可逆过程为模型。

因而：经典热力学 → 静热力学。

## 二、热力学理论的发展

1930's:

(2) 非平衡态热力学，分为

- a. 线性非平衡态热力学，翁萨格 (Onsager) 1968年，诺贝尔奖
- b. 非线性非平衡态热力学，普里果金 (Prigogine) 1977年，诺贝尔奖

近年来:

有限时间热力学

工程热力学

# 第一章 热力学基本概念与基本定律

## (The Fundamental Concepts and Law of Thermodynamics)

### § 1.1 平衡态、温度、物态方程

#### (Equilibrium state, Temperature and Equation of State)

##### 一、平衡态：

##### 1. 系统与外界：

热力学系统（或简称体系或系统）是指一个宏观的系统，它一般由大量的微观粒子组成。指明系统是宏观的（有大量的微观粒子），是有限的。

例：教室

## 微观粒子的尺度

资料：

$(10^{26}—10^{27})\text{m}$ :宇宙—宇宙学；

$(10^8—10^9)\text{m}$ :太阳、月亮等—天体物理学；

$(10^3—10^7)\text{m}$ :山川、大气、海洋—地球物理学；

$(1—几)\text{m}$ :人、车、炮等—宏观物理学；

$(10^{-5}—10^{-6})\text{m}$ :生物大分子、DNA—生物物理学；

$(10^{-4}—10^{-7})\text{m}$ : —介观物理学；

$(10^{-9}—10^{-10})\text{m}$ :分子、原子—统计物理学；

$<10^{-15}\text{m}$ :质子、中子、夸克—粒子物理学。

## 2.平衡态：

一个系统不受外界影响的条件下（孤立系）若体系的各部分宏观性质在长时间内不发生变化的状态。

此时微观的分子、原子仍然处于运动中，是一种动态平衡 → 热动平衡

存在微小偏差 → 涨落 → 很小 → 可忽略



### 3. 状态参量：

几何参量（长度、面积、体积、形变等）： $V$

力学参量（力、压强等）： $P$

化学参量（浓度、摩尔数、化学势等）： $n$

电磁参量（电场磁强强度、电极化强度、磁化强度等）： $E$

### 4. 广延量、强度量：

广延量与系统的质量成正比： $V$ 、 $U$  ...

强度量与系统的质量无关： $P$ 、 $T$  ...

## 5.系统分类

(1) 孤立系、闭系、开系(是否传递热量与粒子)

(2) 单相系与复相系

单相系：系统中各个部分的性质完全一样。

复相系：系统可分成若干均匀的部分。原则上要分相描述。

例如：水和水蒸气构成一个两相系，水为一个相，水蒸气为另一个相。

(3) 单元系与多元系 (根据组元的多少)

6.热力学系统处于平衡态的条件：

(1) 热平衡；

(2) 力学平衡；

(3) 相平衡；

(4) 化学平衡等

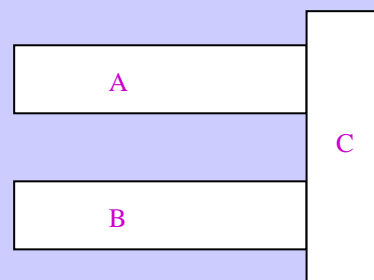
## 二、温度：

### 1. 热平衡定律与温度

温度：表征物体冷热的程度

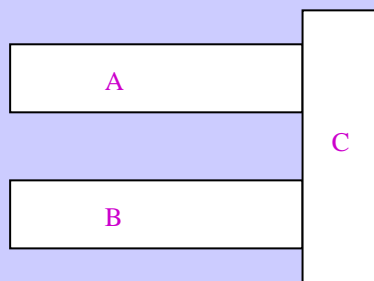
热平衡定律（热力学第零定律）：如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，它们彼此也必处在热平衡。

举例：



说明处于热平衡的物体有一共同的性质： $T$

即：处在平衡状态下的热力学系统，存在一个状态函数，对于互为热平衡的系统，该函数的数值相等。



设 A 和 C、B 和 C 分别热平衡，  
则 A 和 B 一定热平衡。  
(热力学第零定律)

$A: V_A, p_A$

$C: V_C, p_C$

平衡

存在函数关系

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \Rightarrow p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C)$$

$B: V_B, p_B$

$C: V_C, p_C$

平衡

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \Rightarrow p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

$A: V_A, p_A$

$B: V_B, p_B$

平衡

$C: V_C, p_C$

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

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad \text{与C无关}$$

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$$

系统的温度

## 2. 温标：

### 三要素：

- (1) 选择测温质；
- (2) 选取固定点；
- (3) 测温质的性质与温度的关系。（如线性关系）

由此得的温标为经验温标。

比如：定容气体温度计

定压气体温度计

规定：水的三相点：**273.16K**

## 3. 理想气体温标：

## 4. 绝对热力学温标：

不依赖于任何具体的特性，与理想气体温标是等价的。

三、物态方程：给出温度和状态参量之间的函数关系的方程

1.简单系统： $f(P,V,T)=0$ ，今后没有特别指明，则默认是简单系统。

一般系统： $f(x_1,x_2,\dots,x_n,T)=0$

理想气体： $PV=nRT$

实际气体：

范德瓦耳斯（van der Waovls）方程： $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - bn) = nRT$

昂尼斯（Onnes）方程：

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots \quad PV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots$$

系统A、B、C等是温度的函数，称为维里（Virial）系数。 $A=RT$   
热力学中的物态方程（状态方程）一般由实验测定。

#### 四、四个数学关系式：

$$f(x, y, z) = 0$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \quad \text{循环关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad \text{互逆关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z \quad \text{链式关系}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z \quad \text{脚标变换}$$

以上式子，每个人都要能证得出来，具体证明见附录  
A。

## 五、几个与物态方程有关的物理量：

定压膨胀系数： $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  (可正可负)

压力保持不变时，温度升高1K所引起的物体体积变化的百分比。

定容压力系数： $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

体积保持不变时，温度升高1K所引起的压力变化的百分比。

等温压缩系数： $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  ( $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 一般为负值， $\kappa$ 为正值)

温度保持不变的时，增加单位压力所引起的物体体积变化的百分比。

可证： $\alpha = \kappa \beta P$  (作业)



## 六、举例：

例1：  $\alpha = \frac{R}{PV}$  ，  $\beta = \frac{1}{T}$  求物态方程

解：

$$V = V(P, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

因为：  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  ，  $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dP = \frac{R}{P} dT - V \frac{\alpha}{\beta P} dP = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

$$dV = d\left(\frac{RT}{P}\right) \quad V = \frac{RT}{P} + C, \quad \text{令 } C \text{ 为 } 0$$

所以：  $PV = RT$

另解：

$$dV = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

令P为常数，则

$$dP=0$$

$$dV = \frac{R}{P} dT \quad V = \frac{RT}{P} + C(P)$$

$$dV = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP + C'(P)dP = \frac{R}{P} dT - \left(\frac{RT}{P^2} - C'(P)\right)dP$$

$\therefore C'=0$  C是常数，取为0

$$PV = RT$$

例2：已知  $\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right)$ ,  $\kappa = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)$  ，求物态方程。

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dP = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT - \frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$$

$$PdV + VdP = \frac{PV}{T} dT + \frac{3aP}{T^3} dT - \frac{a}{T^2} dP$$

$$\frac{1}{T} d(PV) = \frac{PV}{T^2} dT + \frac{3aP}{T^4} dT - \frac{a}{T^3} dP$$

$$d\left(\frac{PV}{T}\right) = -d\left(\frac{aP}{T^3}\right) \rightarrow \frac{PV}{T} = b - \frac{aP}{T^3} \rightarrow PV = bT - \frac{aP}{T^2}$$

另解（小测）：

$$dV = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT - \frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$$

设T为常数,  $dV = -\frac{V}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP$ ,  $\frac{dV}{V \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)} = -\frac{dP}{P}$ ,  $\ln\left(V + \frac{a}{T^2}\right) = -\ln P + C(T)$

$$\frac{dV - \frac{2a}{T^3} dT}{V + \frac{a}{T^2}} = -\frac{dP}{P} + C'(T) dT, \quad \text{比较后有 } C'(T) \left(V + \frac{a}{T^2}\right) + \frac{2a}{T^3} = \frac{V}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right)$$

$$C'(T) = \frac{1}{T}, \quad C(T) = \ln T + D, \quad \ln\left(V + \frac{a}{T^2}\right) = -\ln P + \ln T + D$$

$$\ln \frac{P \left(V + \frac{a}{T^2}\right)}{T} = D \quad \rightarrow \quad PV = bT - \frac{aP}{T^2}$$

## § 1.2 功、热和热力学第一定律 (Work, Heat and the First Law of Thermodynamics)

### 一、过程：

过程：指热力学系统状态的变化。

系统不处于平衡态时，过程一定发生。

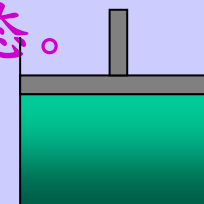
系统处于平衡态时，必须改变外界条件，过程才会发生。

闭系的作用分为热交换、功。对开系则还有物质的交换。

## 二、准静态过程、非准静态过程

准静态过程 (Quasi-static process)：过程进行得足够的缓慢，以至于在过程的每一时刻，系统都处于平衡态。

比如：气体膨胀做功（气体盛在带有活塞的园筒中）



弛豫时间  $\tau$ ：气体重新恢复平衡所需的时间。如果气体体积改变  $\Delta V$  所经历的时间大于弛豫时间  $\tau$ ，则在体积改变的过程中，气体便有足够的恢复平衡，这个过程就可以看作准静态过程。

无摩擦力的准静态过程：外界的作用力可用系统的状态参量描述。

有摩擦力的准静态过程：外界的作用力不可用系统的状态参量描述。

非准静态过程，系统的平衡态受到破坏。

### 三、功的表示：

#### 1.体变功：

外界对系统所做的功

当活塞在准静态过程中移动一个距离 $dx$ 时，外界对流体所作的功是

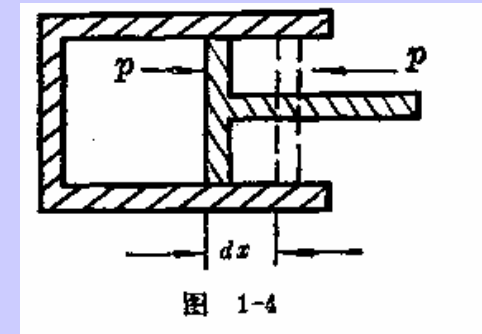
$$dW = pAdx$$

$$dV = -Adx$$

故外界对系统所作的功可以表为

$$dW = -pdV$$

系统的体积收缩时，外界对系统所作的功为正值；体积膨胀时，外界对系统所作的功为负值(实际上是系统对外界作功)。

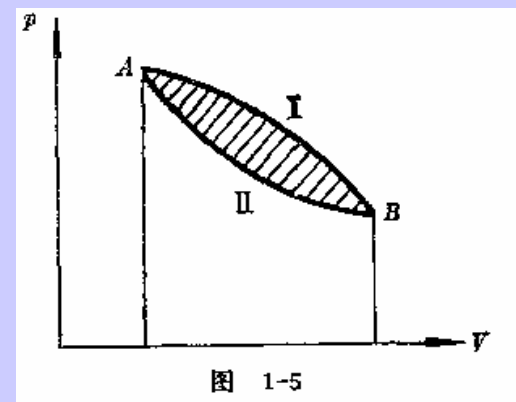


例：由变  $V_A$  到  $V_B$  ，外界对系统所作的功应等于

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

图中的一点确定一组  $(V, p)$  值，相应于简单系统的一个平衡状态。

比如：初态  $(V_A, P_A)$  和终态  $(V_B, P_B)$  分别由 **A**，**B** 两点代表。



在过程中，外界对系统所作的功与过程有关。

等体积过程：尽管系统内部有剧烈的变化，但是系统的体积在整个过程中保持不变，因此外界对系统不作功。

$$W=0$$

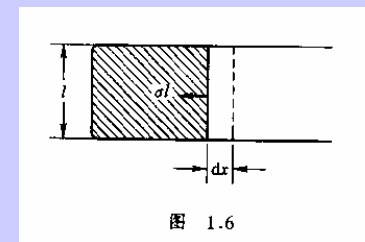
等压过程：外界的压力始终维持不变，当系统在恒定的外界压力下体积由  $V_A$  变到  $V_B$  时，外界所作的功是

$$W = -p(V_B - V_A) = -p\Delta V$$



## 2. 非体变功：

薄膜： $dW = 2l\sigma dx$     $dA = 2l dx$     $dW = \sigma dA$



电介质： $dW = V\varepsilon dP$  (体积、电强场度、电极化强度)

磁介质： $dW = VHdM$  (体积、磁场强度、磁化强度)

## 3. 功的一般表式：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i \quad (\text{广义力、广义坐标})$$

## 四、热力学第一定律：（能量守恒与转换定律）

热力学第一定律：能量守恒定律。它指出能量可以通过某些形式（比如做功）从一种形式转换成另一种形式，但在转换过程中能量的数量保持不变。

热力学第一定律：第一类永动机是不可能造成的。

第一类永动机：不需要任何动力的，不断自动做功的机器。

热力学第一定律实际上确定了系统的一个态函数（内能）的存在。

**绝热过程：**一个过程，其中系统状态的变化完全是由于机械作用或电磁作用的结果，而没有受到其他影响。系统经绝热过程(包括非静态的绝热过程)从初态变到终态，在过程中外界对系统所作的功仅取决于系统的初态和终态而与过程无关。

可以用绝热过程中外界对系统所作的功  $W_S$  定义一个态函数  $U$  在终态  $B$  和初态  $A$  之差

$$U_B - U_A = W_S$$

我们称态函数  $U$  为内能。

即，绝热过程中，外界在过程中对系统所作的功转化为系统的内能。内能显然是一个广延量。内能的单位与功的单位相同，也是J(焦耳)。

如果系统经历的过程不是绝热过程，在过程中外界对系统所作的功  $W$  自然不等于过程前后内能的变化，二者之差就是系统在过程中以热量的形式从外界吸取的能量：

$$U_B - U_A$$

$$Q = U_B - U_A - W$$

$Q$  为热量的定义。热量的单位也是  $J$ 。热量还有一个常用的单位，名为  $cal$ (卡)

$$1cal = 4.184J$$

$$U_B - U_A = W + Q$$

为热力学第一定律的数学表达式。它的意义是，系统在终态  $B$  和初态  $A$  的内能之差  $U_B - U_A$  等于在过程中外界对系统所作的功与系统从外界吸收的热量之和。

内能是状态函数。当系统的初态A和终态B给定后，内能之差就有确定值，与系统由A到达B所经历的过程无关；而功和热量则是在过程中传送的能量，是与过程有关。

系统由状态A经历两个不同的过程I、II到达状态B，  
在过程 I 传递的功  $W_1$  和热量  $Q_1$  ，  
在过程中II 传递的功  $W_2$  和热量  $Q_2$  ，  
一般来说，  
$$W_1 \neq W_2, Q_2 \neq Q_1,$$

但 
$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

系统经历一个无穷小的过程，内能的变化为  $dU$ ，外界对系统所作的功为  $dW$ ，系统从外界吸收热量为  $dQ$ ，则有

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ + dW$$

$dW$  外界对系统做的功； $dQ$  系统所吸收的热量； $dU$  为体系内能的变化。

规定：系统吸热为正，放热为负；外界对系统做功为正，反之为负。

在有限的过程中 $Q$ 和 $W$ 不是态函数，相应地，在无穷小的过程中 $dW$ 和 $dQ$ 不是完整微分，而只是一个无穷小量。

所以我们在 $dW$ 和 $dQ$ 的 $d$ 字中都加一横，以示区别。

第一定律是一个普遍规律，适用于一切形式的能量。

内能的概念还可推广到处在非平衡状态的系统。假设整个系统没有达到平衡状态，不过如果将系统分成若干个小部分，使每一部分仍然是含有大量粒子的宏观系统，而每一部分却都能保持在局部的平衡状态，则系统的每一部分分别有内能函数 $U_1, U_2, \dots$ ，根据内能函数的广延性质，整个系统的内能是各部分内能之和。

$$U = U_1 + U_2 + \dots$$

## § 1.3 热容量和焓 (Heat Capacity and Enthalpy)

### 一、热容量、摩尔热容量、比热容

**热容量：**一个物体在某一过程中温度升高1K所吸收的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(广延量)

**摩尔热容量：**

$$c_m = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

**比热容：**

$$c' = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(单位质量的物质在某一过程的热容量称为物质在该过程的比热容。)

与过程有关，可正可负

**定容热容量：**

$$C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v$$

**定压热容量：**

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

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV$$

$$dQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$$

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

表示在体积不变的条件下内能随温度的变化率。

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

## 二、焓

定义： $H = U + PV$  （焓 Enthalpy）

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

表示在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增加值。  
这是态函数焓的重要特性。



## § 1.4 热力学第一定律对理想气体的应用 (Applications of the First Law of Thermodynamics to Idea Gas)

### 一、理想气体的内能：

#### 1. 理想气体的定义：

(1) 内能只是温度的函数而与体积无关；

(2) 理想气体的状态方程为： $PV = nRT$

**R**为理想气体常数，**n**为摩尔数。

注：建立热力学第二定律后，理想气体的定义只需取第二条。

## 2. 焦耳定律:

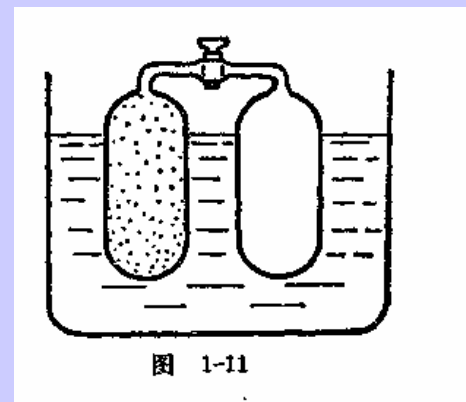
焦耳在1845年,绝热自由膨胀实验来研究气体的内能。

测量过程前后水温的变化。

焦耳得到的实验结果是水温不变。

气体是向真空膨胀的,膨胀时不受外界阻力,所以气体不对外做功,  $W=0$ ;

水温没有变化说明气体与水(外界)没有热量交换,  $Q=0$  → 在此过程中  $U$  不变



$U(T,V)$ 的全微分

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  叫做焦耳系数

焦耳的结果既然是温度不变

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = 0$$

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

  $dU = C_V dT$

气体的内能只是温度的函数，与体积无关。这个结果称为焦耳定律。

3. 证明：理想气体的热容量也只是温度的函数。

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

对于定压热容量，利用状态方程，有：

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + nR$$

利用偏微分换元公式：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

注意到对理想气体，第二项为零，则有：

$$C_P - C_V = nR$$

注意：理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数，只有在较小的温度范围以内者近似可以看成常数。

#### 4. 回顾

在历史上，理想气体的状态方程是建立在三个独立的实验定律基础上的。

1661年，英国物理学家玻意耳（Robert Boyle），→玻意耳定律。

重大意义：它是人们在经典力学定律后发现的第一个物理定律。

7年后，法国物理学家马略特（E. Mariotte）也发现了同一规律。由于马略特的表述比玻意耳完整，数据也更加令人信服，所以这一定律后来又称为玻意耳-马略特定律。

另外两个气体定律比玻意耳定律在时间上要晚不少。

主要原因在于盖-吕萨克（Gay-Lussac）定律和查理（Charles）定律都涉及到温度的测量。在玻意耳时代，温度的测量是十分定性的。只有在1714年（Daniel Fahrenheit改进了水银温度计并且制定了华氏温标）后，温度的测量才可能比较准确。

查理定律发现于1787年而盖-吕萨克定律发现于1802年。

在这三个实验定律的基础上，理想气体的状态方程就建立起来了。

## 二、理想气体的绝热过程

热力学第一定律的数学表达式是

$$dU = dW + dQ$$

在绝热过程中,气体与外界没有热量交换,

$$dQ = 0$$

由于过程是准静态的,外界对气体所作的功为

$$dW = -pdV$$

引入表示定压热容量与定容热容量的比值  $\gamma$

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

对理想气体：

$$C_P - C_V = nR$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$dU = C_V dT$$

$$C_V dT + p dV = 0$$

理想气体物态方程  $pV = nRT$  全式进行微分，得

$$p dV + V dp = nR dT$$

$$p dV + V dp = C_V (\gamma - 1) dT$$

$$V dp + \gamma p dV = 0$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

在一般问题中,理想气体的温度在过程中变化不大,可以把  $\gamma$  看作常数。

$$pV^\gamma = C$$

理想气体在准静态绝热过程中所经历各个状态,其压力与体积  $\gamma$  次方的乘积是不变的。



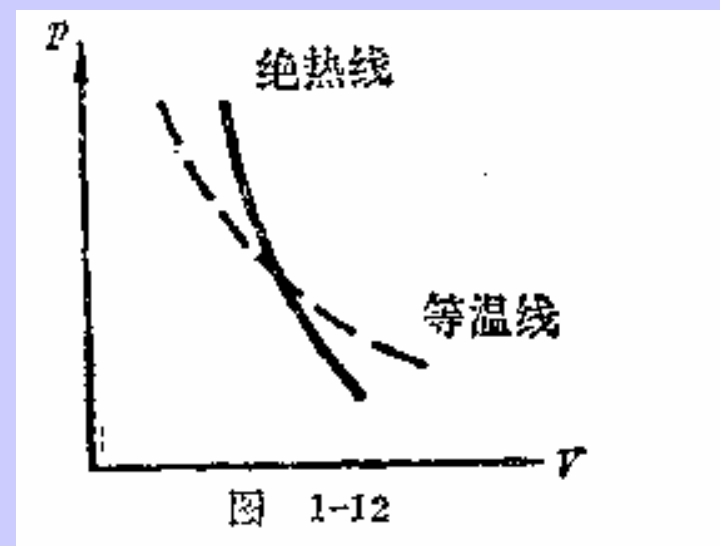
由于  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

故与等温线相比，绝热线更陡些，

与理想气体的物态方程联立可以求得在准静绝热过程中理想气体的体积与温度及压力与温度的关系：

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

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



## $\gamma$ 的测量

在历史上，拉普拉斯（Laplace）首先提出可以用测量声速的方法来测量  $\gamma$  的值。按照声速的牛顿（Newton）公式：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s$$

拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行得很快，所以可以认为是绝热的。所以上面的偏导数应该在绝热的情形下来计算。

比体积  $v = \frac{1}{\rho}$  （单位质量的体积），S代表绝热过程  $\rho$  代表密度

$$c_s^2 = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \quad \frac{dP}{P} + \frac{r}{v} dv = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -\frac{rP}{v} \quad \Rightarrow \quad c_s^2 = rPv = r \frac{P}{\rho}$$

因此，测量声速就可以知道  $\gamma$  的数值

### 三、理想气体多方过程

$$PV^n = C \quad \mathbf{n} \text{ 为多方指数}$$

$$\text{理想气体: } dQ = C_v dT + PdV$$

多方过程热容量:

$$C_n = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_n = C_v + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n$$

$$\because PV = RT \quad \therefore TV^{n-1} = C'_1$$

$$V^{n-1} + (n-1)TV^{n-2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = -\frac{1}{n-1} \frac{V}{T}$$

$$\therefore C_n = C_V - \frac{R}{n-1} = C_V - \frac{C_P - C_V}{n-1} = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}$$

$$n = \begin{cases} 1 \\ \gamma \\ 0 \\ \infty \end{cases} \quad C_n = \begin{cases} \infty & \text{等温过程} \\ 0 & \text{绝热过程} \\ C_P & \text{等压过程} \\ C_V & \text{等容过程} \end{cases}$$

## 五、理想气体的卡诺循环 (The Carnot Cycle of an Idea Gas)

历史回顾：卡诺循环由著名的法国物理学家N.L. Sadi Carnot在1824年提出。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很低。如何提高蒸汽机的效率为当时时髦的行当。为热力学第二定律的建立起到了关键作用。

概念：

- 1.循环过程（简称循环）：如果一系统由某个状态出发，经过任意一系列过程，最后回到原来的状态，这样的过程称为循环过程。系统经历一个循环后，其内能不变。
- 2.正/负循环：在P-V图上，准静态循环过程是一条闭合曲线。如果循环沿顺时针方向进行，称为正循环。如果循环沿逆时针方向进行，称为逆循环。
- 3.热机：利用工作物质的正循环，不断地把热量转变为功的机器。
- 4.致冷机：利用工作物质的逆循环，不断地从低温热源吸取热量，传递给高温热源的机器。

卡诺循环：过程由两个等温过程和两个绝热过程组成。  
设有1mol的理想气体,进行准静态的等温过程。

在等温过程中，理想气体的压力与体积的乘积是一个恒量：  
 $pV=RT$  体积由  $V_A$  变到  $V_B$  时,外界所作的功是

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV = -RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

根据焦耳定律： $\Delta U = 0$

由第一定律知，气体在过程中从热源吸收的热量Q为：

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

在等温膨胀过程中，理想气体从外界吸收热量,这热量全部转化为气体对外所作的功;在等温压缩过程中，外界对气体做功，这功通过气体转化为热量而放出。

设有 $1\text{mol}$ 的理想气体,进行准静态的绝热过程。

准静态绝热过程中理想气体的压力和体积满足以下关系：

$$pV^\gamma = C$$

当理想气体在这过程中体积由 $V_A$ 变到 $V_B$ 时,外界所作的功是

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

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

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

终态**B**和初态**A**的内能之差

在绝热膨胀过程中，外界对气体所作的功为负值，实际上是气体对外界做功，这功是由气体在过程中减少的内能转化而来的。气体的内能既然减少,其温度就下降。

理想气体的卡诺循环：

考虑 $1\text{mol}$ 理想气体,进行下列四个准静态过程：

(一)等温膨胀过程

气体与温度为  $T_1$  的高温热源保持热接触，状态 **I**( $p_1, V_1, T_1$ ) 等温膨胀到 **II**( $p_2, V_2, T_1$ )。

在这过程中气体吸收的热量为  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

(二)绝热膨胀过程

**II**( $p_2, V_2, T_1$ ) 绝热膨胀而达状态 **III**( $p_3, V_3, T_2$ )。

在这过程中气体吸收的热量为零。

(三)等温压缩过程

气体与温度  $T_2$  为的低温热源保持热接触，由状态 **III**( $p_3, V_3, T_2$ ) 等温压缩而达状态 **IV**( $p_4, V_4, T_2$ )。在这过程中气体放出的热量为

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

(四)绝热压缩过程

气体由状态 **IV**( $p_4, V_4, T_2$ ) 绝热压缩而达状态 **I**( $p_1, V_1, T_1$ )。

在这过程中气体吸收的热量为零。

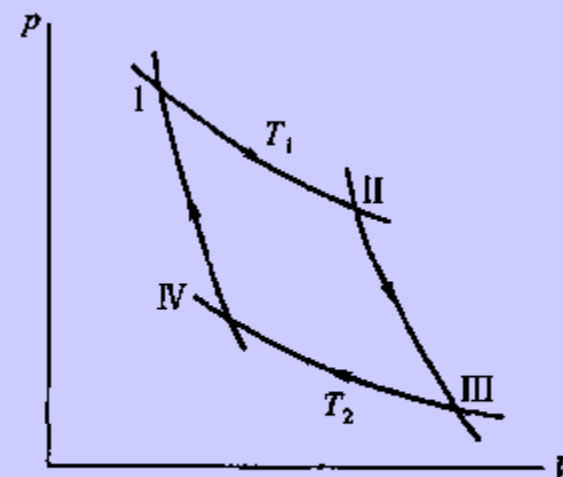


图 1.13



内能作为状态函数变化为零。由第一定律知道,在整个循环中气体对外所作的净功 $W$ 应等于气体在循环中所吸收的净热量 $Q_1 - Q_2$ 。

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

因为过程(二)和过程(四)是准静态过程

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

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

在整个循环中,气体从高温热源吸取了的热量 $Q_1$ ,对外作了 $W$ 的功,故热功转化的效率为

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

气体只把它从高温热源所吸取的热量的一部分转化为机械功,其余的热量在低温热源放出去了。

如果整个循环反向进行，依次经I、IV、III、II而回到状态I，则由准静态过程逆过程的性质可知，在逆循环中外界对系统做功

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

气体在低温热源  $T_2$  吸热  $Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ，在高温热源  $T_1$  放热  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

这个逆循环是理想致冷机的工作循环，其作用是把热量从低温物体送到高温物体去。可以看出，在逆卡诺循环中，气体在把它从低温热源所吸取的热量送到高温热源的同时，把外界对它所作的功也转化为热量送到高温热源去了。如果从低温热源吸取一定的热量  $Q_2$ ，所需外界的功愈小，

致冷机的性能就愈好。我们可以定义致冷机的工作系统

$\eta'$  为从低温热源吸取的热量  $Q_2$  除以外界所作的功  $W$ ：

$$\eta' = \frac{Q_2}{W}$$

同理有：

$$\eta' = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \text{， 工作系统也只取决于两个温度。}$$