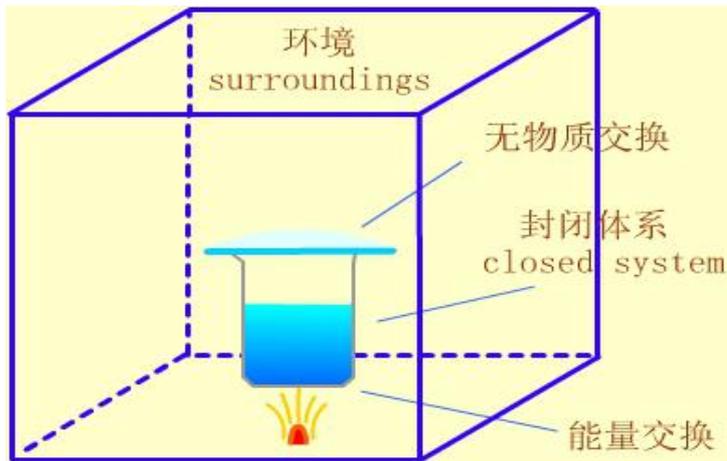


第二章 热力学第一定律



$$\Delta U = Q + W$$

The First Law of Thermodynamics

2.8 热力学第一定律对理想气体的应用

- 盖·吕萨克—焦耳实验
- 理想气体的热力学能和焓
- 理想气体的 C_p 与 C_v 之差
- 理想气体的绝热过程与过程方程式

什么是理想气体？为什么要研究热力学对理想气体的应用？所得结论的应用？

问题：什么是理想气体？什么是实际气体？

什么是理想气体？ —

任何温度、任何压力下都能够严格遵守 $PV = nRT$ 的气体叫做理想气体。

气体的行为偏离理想气体定律，称为实际气体。

理想气体体系将分子看作是没有体积的自由运动的弹性质点；

(1) 相对于分子或分子间的距离以及整个容器的体积而言，气体分子本身的体积忽略，将气体分子当作没有体积的质点；

(2) 气体分子做无规则的热运动，分子彼此的碰撞以及与器壁的碰撞是完全弹性的，气体分子碰撞前后没有能量的损失。

问题:什么是理想气体?什么是实际气体?

为什么要定义理想气体?

(1) 理想气体是科学的抽象概念,但它反映了任何气体在**低压下的共性**;

(2) 理想气体的 P 、 V 、 T 关系简单,根据理想气体公式处理问题导出的关系式,经过简单的修正,可用于实际气体。

什么条件下实际气体的行为接近理想气体行为?

压力越低;温度越高,实际气体行为越符合理想气体行为。



如何理解?

实际气体的状态方程？

什么是理想气体？
为什么要研究热力学对理想气体的应用？

低温、高压时，真实气体的行为偏离理想气体定律，称为**实际气体**。

实际气体分子**不再是自由运动的弹性质点**，即低温、高压下，气体密度增大，分子之间距离缩小，分子之间的相互作用以及分子自身的体积不可忽略。因此，理想气体的分子运动模型要予以修正。

在理想气体的模型上进行修正，达到反应真实气体行为的模型（或方程），用于解决实际问题。其中**隐含了自然科学的研究方法，模型化法，理想化法，假设的方法等。**

实际气体的状态方程？

荷兰科学家 van der Waals 对理想气体状态方程作了两项修正：

(1) 1 mol 分子自身占有体积为 b

(2) 1 mol 分子之间有作用力，即内压力 a/V_m^2

van der Waals 方程为：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

van der Waals 方程

van der Waals 方程为：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

或
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a , b 称为 van der Waals 常数

还有其他的状态方程.....。

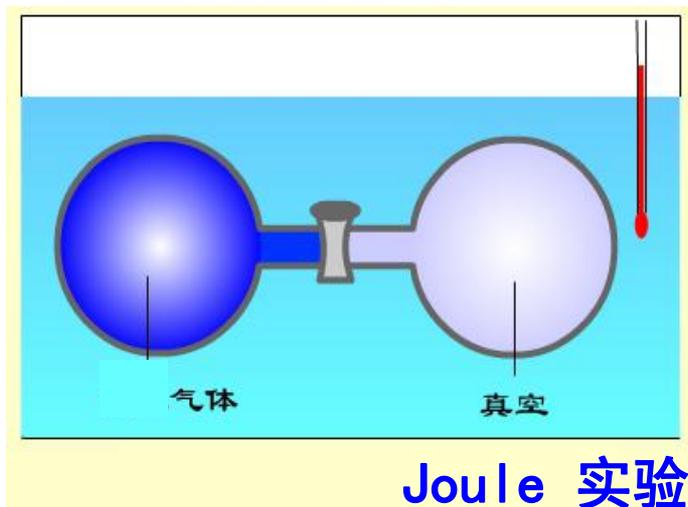
a 的单位：

$$\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

b 的单位：

$$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

理想气体的热力学能和焓-Joule实验



实验结论：理想气体在自由膨胀中温度不变，热力学能不变

实验结果：实验前后，作为系统的气体和作为环境的水浴温度都未变，为等温过程。

$$Q = 0$$

气体真空膨胀，未对环境做功， $W = 0$

所以，根据热力学第一定律 $\Delta U = 0$

Joule实验结论的推论：

在封闭系统中，理想气体的热力学能仅是温度的函数

$$U = U(T)$$

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

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

对于理想气体 $H = U + pV$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

所以封闭系统中，理想气体的焓也仅是温度的函数

$$H = H(T)$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

如何证明？
如何解释？ P80

Joule定理——

在封闭系统中，理想气体的热力学能仅是温度的函数

- 实际气体的热力学能为分子的动能和分子间相互作用的位能之和。
- 分子的动能与分子热运动有关，为温度的函数；而分子间相互作用的位能与分子间的距离有关，即与气体体积有关。
- **理想气体为没有体积的自由运动的弹性质点，是实际气体当压力趋向于零时的极限情况。此时，分子间的相互作用可以忽略，所以理想气体的热力学能仅是热运动的动能之和，只是温度的函数。**

焦耳实验—理想气体的 C_v, C_p 为温度的函数

从盖·吕萨克—焦耳实验得到理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数，用数学表示为：

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

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

$$U = U(T)$$

$$\Delta U = Q_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$H = H(T)$$

$$\Delta H = Q_p$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

即：在恒温时，改变体积或压力，理想气体的热力学能和焓保持不变。还可以推广为理想气体的 C_v, C_p 也仅为温度的函数。

理想气体 ΔU 、 ΔH 的计算

设理想气体的热力学能是 T, V 的函数

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

从Joule实验得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

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

同理 $H = H(T, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT$$

说明什么问题？如何应用？

理想气体 ΔU 、 ΔH 的计算

对于无相变、无化学变化、不做非膨胀功的均相封闭系统，理想气体温度变化时热力学能和焓变化的计算：

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

无论等压、
等容等变温
过程均可使用

若 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 是与温度无关的常数，则

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

热力学一定律计算例题

例1：设在273.2K，1000kPa压力下，取10dm³理想气体，

(1) 经等容升温过程到373.2K的末态

(2) 经等压升温过程到373.2K的末态。

试计算上述各过程的Q、W、 ΔU 、 ΔH 。

设：该气体的 $C_{V,m} = 12.471 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

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

解：(1) 等容升温过程

始态

$$n = \frac{p_0 V_0}{R T_0} = 4.403 \text{ mol}$$

$$p_0 = 1000 \text{ kPa}$$

$$V_0 = 10 \text{ dm}^3$$

$$T_0 = 273.2 \text{ K}$$

等容

末态

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = 1366 \text{ kPa}$$

$$V_1 = V_0 = 10 \text{ dm}^3$$

$$T_1 = 373.2 \text{ K}$$

等容过程： $dv = 0$ $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = 0$

$$Q_V = \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = [4.403 \times 12.471 \times (373.2 - 273.2)] \text{ J} = 5.491 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = n (C_{V,m} + R) (T_2 - T_1) \\ &= [4.403 \times (12.471 + 8.314) \times (373.2 - 273.2)] \text{ J} = 9.152 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 等压升温过程

始态

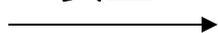
$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 4.403 \text{ mol}$$

$$p_0 = 1000 \text{ kPa}$$

$$V_0 = 10 \text{ dm}^3$$

$$T_0 = 273.2 \text{ K}$$

等压



末态

$$p_2 = p_1 = 1000 \text{ kPa}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 14 \text{ dm}^3$$

$$T_2 = 373.2 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} (T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) \\ &= [4.403 \times (12.471 + 8.314) \times (373.2 - 273.2)] \text{ J} = 9.152 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1) = \Delta U_1 = 5.491 \times 10^3 \text{ J}$$

$$W_2 = \Delta U_2 - Q_2 = (5.491 \times 10^3 - 9.152 \times 10^3) \text{ J} = -3.661 \times 10^3 \text{ J}$$

或者 等压过程: $W = -p_{\text{环}} (V_2 - V_1) = -3.661 \times 10^3 \text{ J}$

2. 理想气体的 C_p 与 C_v 之差

理想气体的 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 之间的关系

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV)$$

引入什么条件？

$$nC_{p,m}dT = nC_{V,m}dT + nRdT$$

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

则： $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

或： $C_p - C_V = nR$

另一种证明方法：P82证明得出同样结论

即理想气体的等压摩尔热容和等容摩尔热容的差等于 R ，即 $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

理想气体

$C_{p,m} \cdot C_{V,m}$ 热容比

热容比

单原子气体

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

$$C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$\gamma = 1.66$$

双原子气体

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

$$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = 1.40$$

问题：为什么气体的 C_p 恒大于 C_v ？

因为等容过程中，升高温度，体系所吸的热全部用来增加热力学能；而等压过程中，所吸的热除增加热力学能外，还要多吸一点热量用来对外做膨胀功，所以**气体的 C_p 恒大于 C_v 。**

298K、101325KPa下某些气体的摩尔热容

说明什么问题?

热容比

气体	$\underline{C}_{V,m}$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	$\underline{C}_{p,m}$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$
He, Ne, Ar, Kr, Xe	12.48	20.79	1.666
H₂	20.53	28.84	1.405
O₂	21.06	29.37	1.395
N₂	20.81	29.12	1.399
CO ₂	28.81	37.12	1.288
NH ₃	27.32	35.63	1.304
CH ₄	27.33	35.64	1.304

3. 理想气体绝热过程 (addiabatic process)

绝热过程功、绝热过程的功、绝热过程方程式

在绝热过程中，体系与环境间无热的交换，但可以有功的交换。根据热力学第一定律：

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta W \quad (\text{因为 } \delta Q = 0)\end{aligned}$$

绝热过程的基本特点

①绝热过程中，若体系对外作功，热力学能下降，体系温度必然降低，反之，则体系温度升高。因此绝热压缩，使体系温度升高，而绝热膨胀，可获得低温。

②在绝热过程 $Q=0$ ，若不做非膨胀功，则 $dU = \delta W$
因为 $\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ 所以 $\delta W = C_v dT$

若 C_v 不随温度变化，则 $W = C_v \Delta T$

③以上关系式对于理想气体的绝热可逆或绝热不可逆过程都是适用的。

④绝热可逆过程和绝热不可逆过程，从相同的始态出发不可能达到相同的终态 (即终态必不同)。

如何理解？

绝热过程功的计算

在绝热过程 $Q=0$ ，若不做非膨胀功，则

$$dU = \delta W$$

因为

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

所以

$$\delta W = C_v dT$$

若 C_v 不随温度变化，则 $W = C_v \Delta T$

对于理想气体，欲求可逆过程的功，需要用理想气体状态方程将 p 表示出来。由于绝热可逆过程中 p 、 V 和 T 都在变化，所以，必须知道在理想气体绝热可逆过程中的 p 、 V 和 T 的关系。

理想气体绝热可逆过程方程式的推导

对于理想气体，无非体积功的绝热可逆过程：

$$\because \delta Q = dU - \delta W = dU + pdV \quad \delta Q = 0$$

$$\because dU = -pdV \quad \text{又因理想气体：} \quad dU = C_V dT$$

$$\text{所以：} \quad C_V dT = -pdV \quad C_V dT = -pdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$C_p - C_V = nR, \quad \text{令} \quad \gamma = C_p / C_V \quad \text{称为热容比} \quad (1)$$

$$C_V dT = -(C_p - C_V) T \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V}$$

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

理想气体绝热可逆过程方程式的推导

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{常数}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{常数}$$

$$T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma}$$

如何使用过程方程式?

上述三式都是理想气体在绝热可逆过程中p、V和T的关系式，称为绝热可逆过程方程式

绝热过程功的求算

(1) 理想气体绝热可逆过程的功 (方法1)

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV \quad (pV^\gamma = K)$$
$$= -\frac{K}{(1-\gamma)} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

因为 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = K$

所以 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ 其中 $\gamma = C_p / C_V$

绝热过程功的求算

理想气体绝热可逆过程的功（方法2）

如何使用过程方程式？

$$W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$= C_V(T_2 - T_1) \quad (\text{设 } C_V \text{ 与 } T \text{ 无关})$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

通过理想气体绝热可逆过程方程式计算 T_1 与 T_2

绝热过程功的求算

(2) 绝热状态变化过程的功

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{设 } C_V \text{ 与 } T \text{ 无关}) \end{aligned}$$

因为计算过程中未引入其它限制条件，所以该公式适用于定组成封闭体系的一般绝热过程，不一定是理想气体，也不一定是可逆过程。

理想气体绝热不可逆过程

绝热不可逆过程，一般是恒外压的一次膨胀或压缩。

$$Q=0 \quad \Delta U = W \quad W = -p_e(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

$$C_{V,m}(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

求出 T_2 ，从而计算出 ΔU 、 W 。

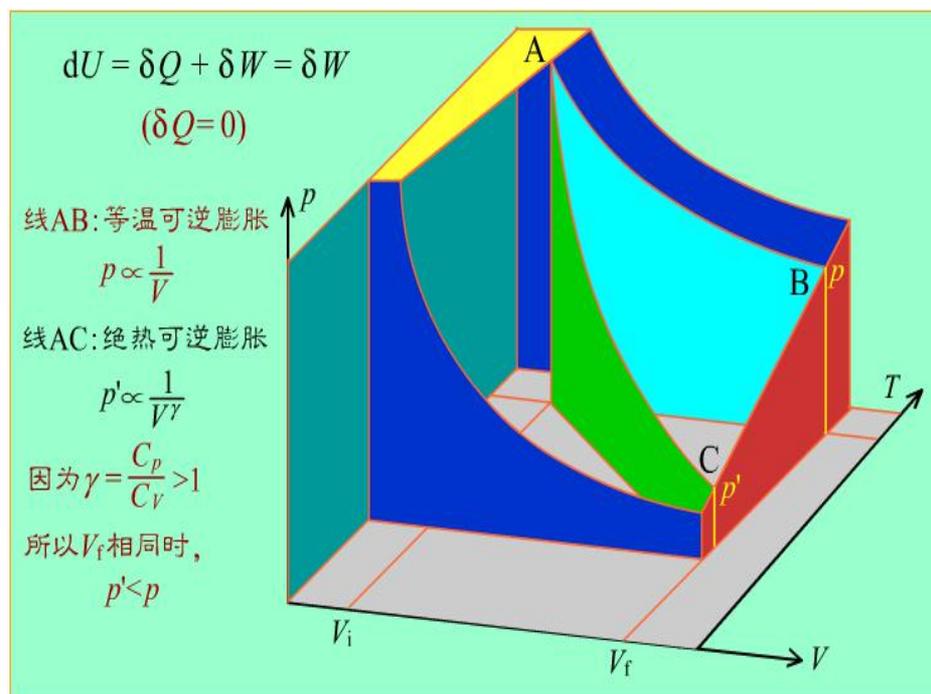
绝热可逆过程和等温可逆过程功的比较

等温可逆过程的膨胀功

理想气体等温可逆膨胀所作的功显然会大于绝热可逆膨胀所作的功，这在 $P-V-T$ 三维图上看得更清楚。

在 $P-V-T$ 三维图上，**黄色**的是等压面；**蓝色**的是等温面；**红色**的是等容面。

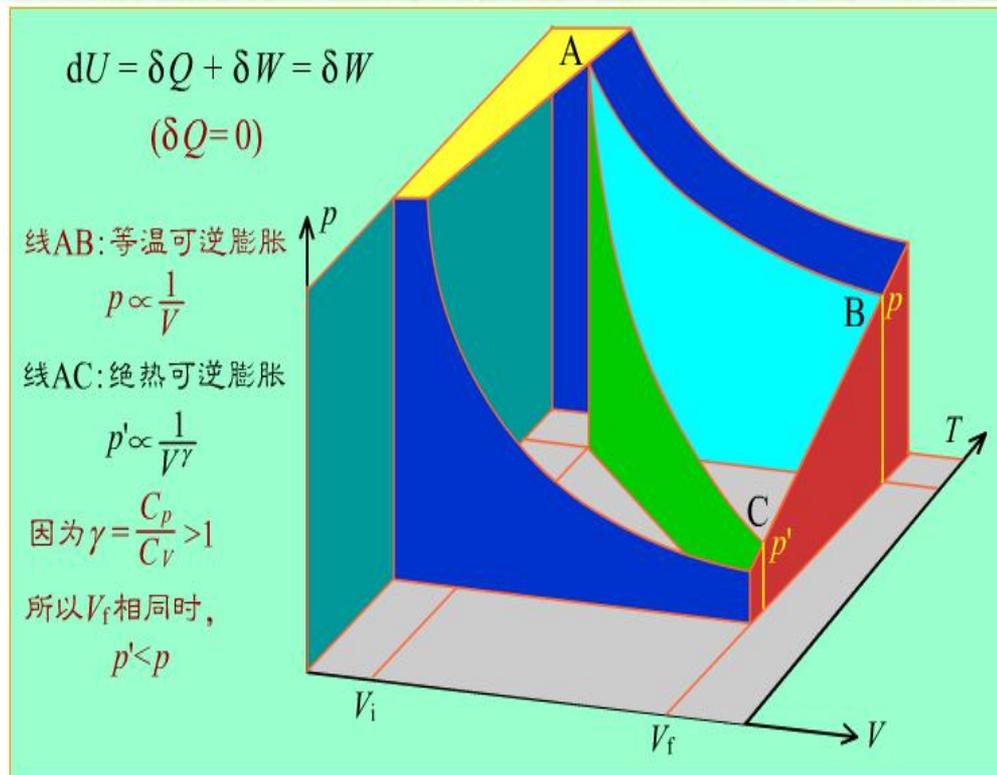
体系从A点等温可逆膨胀到B点，AB线下的面积就是**等温可逆膨胀所作的功**。



绝热可逆过程和等温可逆过程功的比较

绝热可逆过程的膨胀功

如果同样从A点出发，作绝热可逆膨胀，使终态体积相同，则到达C点，AC线下的面积就是绝热可逆膨胀所作的功。



显然，AC线下的面积小于AB线下的面积，C点的温度、压力也低于B点的温度、压力。

绝热可逆过程和等温可逆过程功的比较

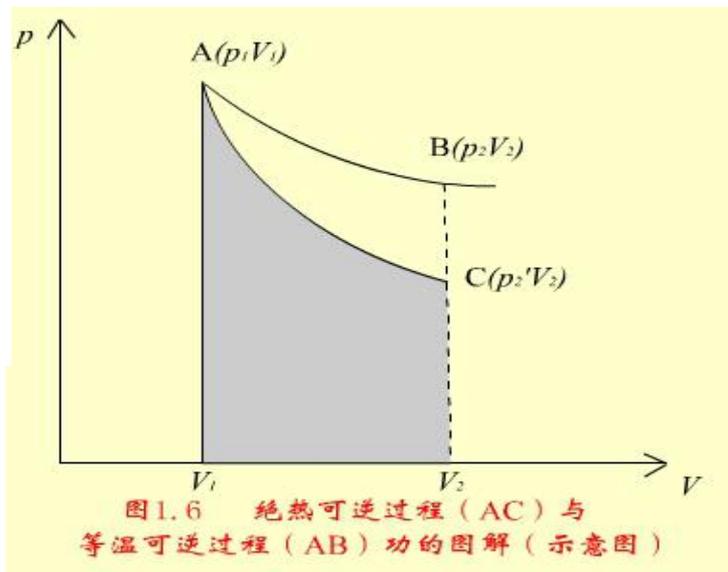
两种功的投影图

从两种可逆膨胀曲面在 PV 面上的投影图看出：

同样从A点出发，达到相同的终态体积，等温可逆过程所作的功（AB线下面积）大于绝热可逆过程所作的功（AC线下面积）。

AB线斜率：
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

AC线斜率：
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$



$$\gamma > 1$$

因为绝热过程靠消耗热力学能做功，要达到相同终态体积，温度和压力必定比B点低。

理想气体做可逆等温膨胀和可逆绝热膨胀过程功的比较

B1 等温可逆膨胀；

B2 绝热可逆膨胀；

B3 在恒外压101.325 kPa下绝热膨胀(不可逆绝热膨胀)。

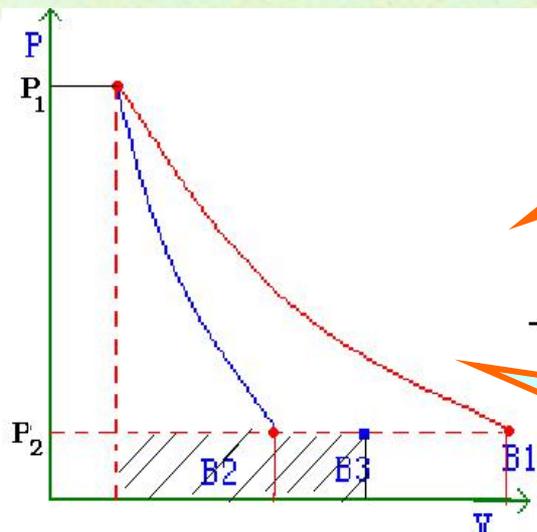
以上3个膨胀过程功的比较

B1 > B2 > B3

等温可逆膨胀功 > 绝热可逆膨胀功 > 不可逆绝热膨胀

等温可逆过程与绝热可逆过程从相同的始态出发不可能达到相同的终态；

绝热可逆过程和绝热不可逆过程，从相同的始态出发不可能达到相同的终态
(即终态必不相同)。

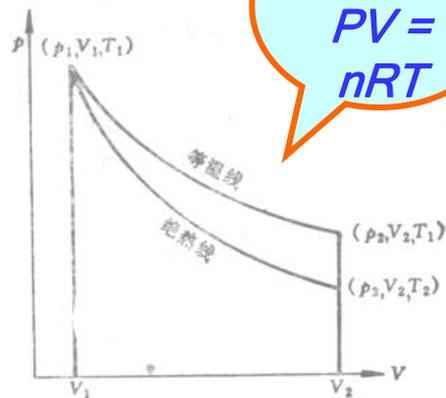


$$PV = nRT$$

为什么?

同理:

$$PV = nRT$$



绝热过程功的计算例题

例： 设在273.15 K和1013.25 kPa的压力下， 10.00 dm^3 理想气体。经历下列几种不同过程膨胀到最后压力为101.325 kPa：

(1) 等温可逆膨胀；

(2) 绝热可逆膨胀；

(3) 在恒外压101.325 kPa下绝热膨胀（不可逆绝热膨胀）。

计算各过程气体最后的体积、所做的功以及 ΔU 和 ΔH 值。假定 $C_{V,m} = 1.5R$ 。

解： 气体物质的量：

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{1000 \times 101325}{8.314 \times 273} = 446 \text{ mol}$$

((1)) 可逆等温膨胀： 最后的体积

$$V_2 = p_1 V_1 / P_2 = 100.0 \text{ dm}^3$$

理想气体等温过程的 $\Delta U = 0$

$$W = -nRT \ln V_2 / V_1 = -23.33 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = 23.33 \text{ kJ}$$

因理想气体等温过程，故 $\Delta H = 0$ 。

绝热过程功的计算例题

(2) 绝热可逆膨胀：因为 $\gamma = C_{p, m} / C_{V, m} = 5/3$ ，

所以 $V_2 = (p_1 / p_2)^{1/\gamma} V_1 = 10^{3/5} \times 10.00 = 39.81 \text{ (dm}^3\text{)} \text{ 葛}$

从 $p_2 V_2 = nRT_2$ 可得终态温度： $T_2 = 108.7 \text{ K 葛}$

在绝热过程中 $W_2 = \Delta U_2 = nC_{V, m} (T_2 - T_1) = -9.152 \text{ kJ}$

$\Delta H_2 = nC_{p, m} (T_2 - T_1) = \Delta U_2 + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = -15.25 \text{ kJ}$

绝热过程功的计算例题

(3) 不可逆绝热膨胀：求出系统终态的温度。

$$W_3 = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad W_3 = -p_2(V_2 - V_1)$$

联系上面两式，解得：

$$T_2 = 174.8 \text{ K}$$

$$W_3 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -5.474 \text{ kJ} ;$$

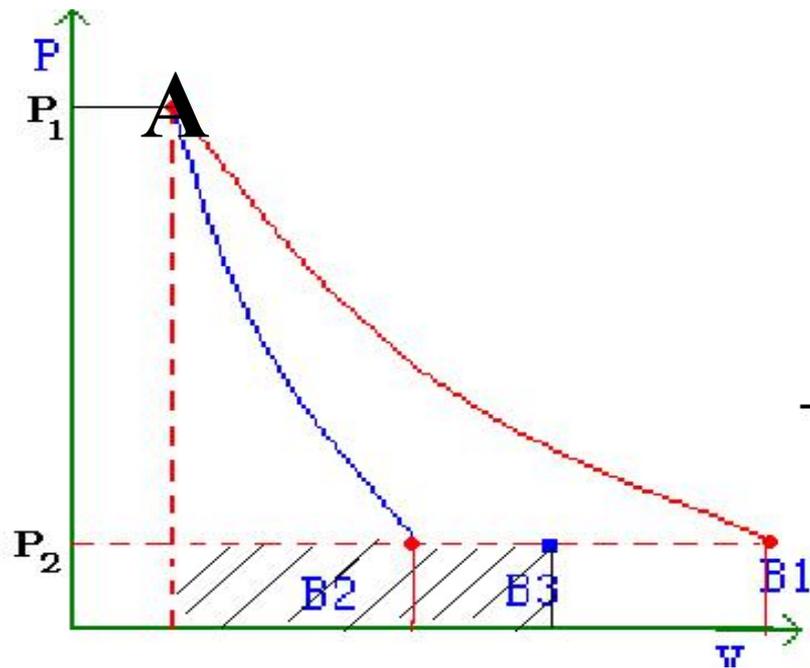
$$\Delta U_3 = W_3 = -5.474 \text{ kJ} ;$$

$$\Delta H_3 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = -9.124 \text{ kJ}$$

绝热过程功的计算例题

以上3个膨胀过程功的比较：

$$B1 > B2 > B3$$



等温可逆膨胀功 > 绝热可逆膨胀功 > 不可逆绝热膨胀

如何计算不同过程的 Q、W、 ΔH 、 ΔU ?

$$\Delta U = Q + W \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

单纯物理状态变化过程

等容过程

等压过程

绝热过程

等温过程

理想气体向真空膨胀过程

理想气体等温可逆膨胀过程

等温等压相变过程

(可逆相变、不可逆相变)

化学反应过程

为什么研究物理变化和相变化过程中热和功的大小？他们之间的关系以及与化学反应之间的关系？为什么研究理想气体以及热力学在理想气体中的应用？

热力学第一定律对理想气体的应用

1. 热力学能和焓是温度的函数
2. 理想气体的 c_p 、 c_v 值、比热容
3. 绝热过程方程式与绝热过程热、功的求算。
4. 卡诺循环与热机效率



Carnot
(1796-1832)
法国工程师

2.9 Carnot 循环

卡诺生于巴黎, 当时蒸汽机发展迅速, 他想从理论上研究热机的工作原理, 以期得到普遍性的规律。

卡诺用**理想模型**构思了理想的热机——即**Carnot可逆热机**, 从理论上解决了**提高热机效率的途径**。

指出了热机必须有两个热源, 热机效率与工作介质无关, 指明了**热机的效率有一极限值**, 可逆Carnot热机所产生的效率最高。

1832年, 因感染霍乱在巴黎逝世, 年仅36岁。

§ 2.9 Carnot 循环

N.L.S.Carnot 设计了一个循环

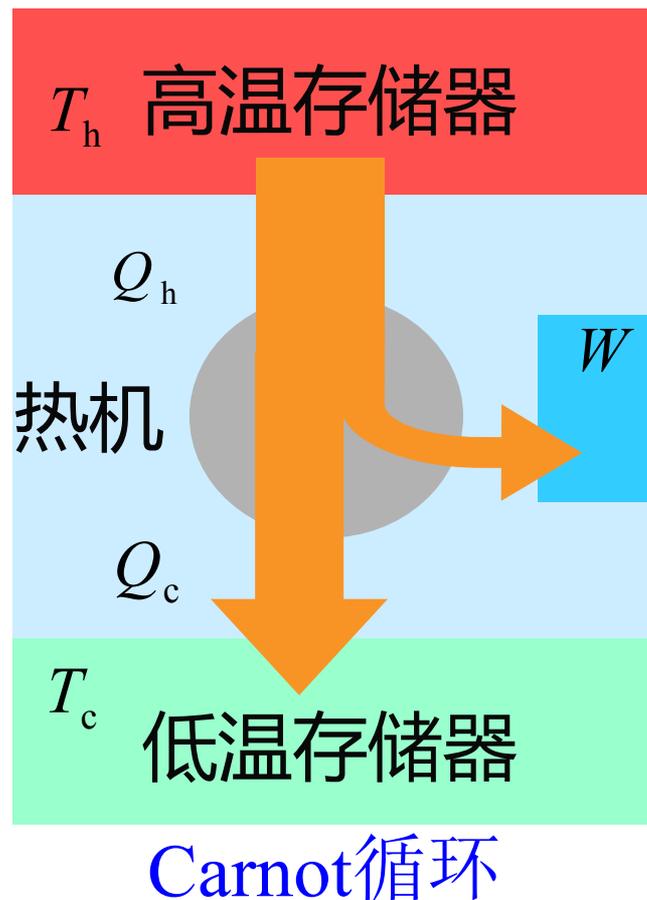
以理想气体为工作物质

从高温 (T_h) 热源吸收 Q_h 热量

一部分通过理想热机做功 W

另一部分 Q_c 的热量放给低温
热源 (T_c)

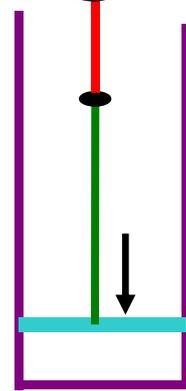
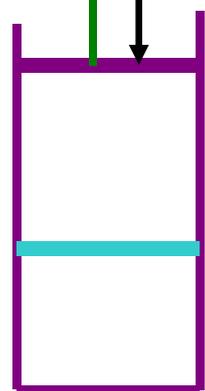
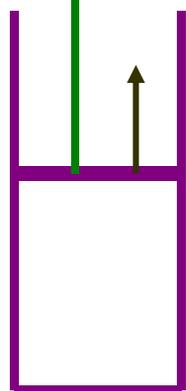
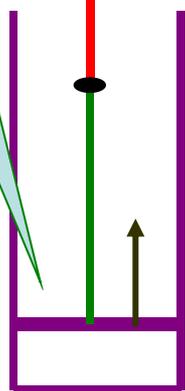
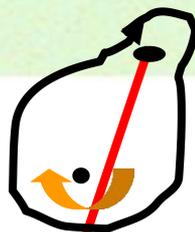
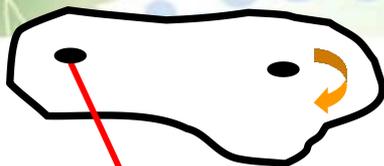
这种循环称为Carnot循环。



卡诺循环与卡诺热机示意图

活塞

偏心轮



T (高温)

恒温可逆膨胀
(1)

绝热垫

绝热可逆膨胀
(2)

T (低温)

恒温可逆压缩
(3)

绝热垫

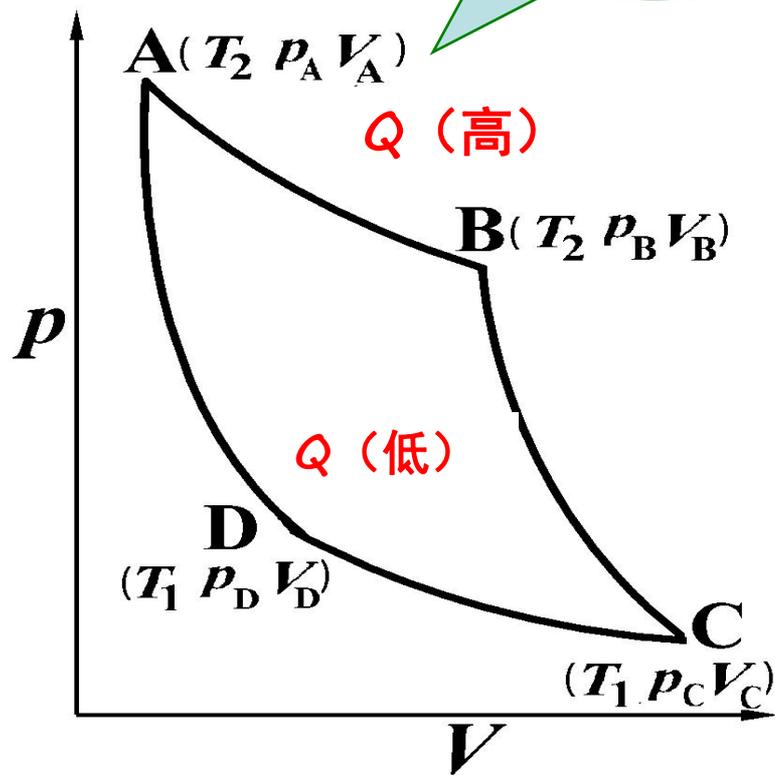
恒温可逆压缩
(4)

卡诺循环将热转变为理想气体的膨胀功，进而转换为机械功，此称为卡诺热机。用以讨论提高热机效率的方法。

2.9 Carnot循环

Carnot (卡诺)为了从理论上研究热转化为功的热机效率,设计了一种以**理想气体**为系统,由4步**可逆过程**组成的循环变化,即由两个等温过程和两个绝热过程所构成的理想循环,称为**卡诺循环**。

为什么说
是理想循
环?



卡诺循环

Carnot 循环

Carnot 循环的工作物质

一定量的理想气体, $n \text{ mol}$

Carnot 循环的具体过程 由4步构成:

1. 等温可逆膨胀
2. 绝热可逆膨胀
3. 等温可逆压缩
4. 绝热可逆压缩

如何从这四个过程的设计理解理想热机与热机的最大效率?

Carnot 循环的具体过程

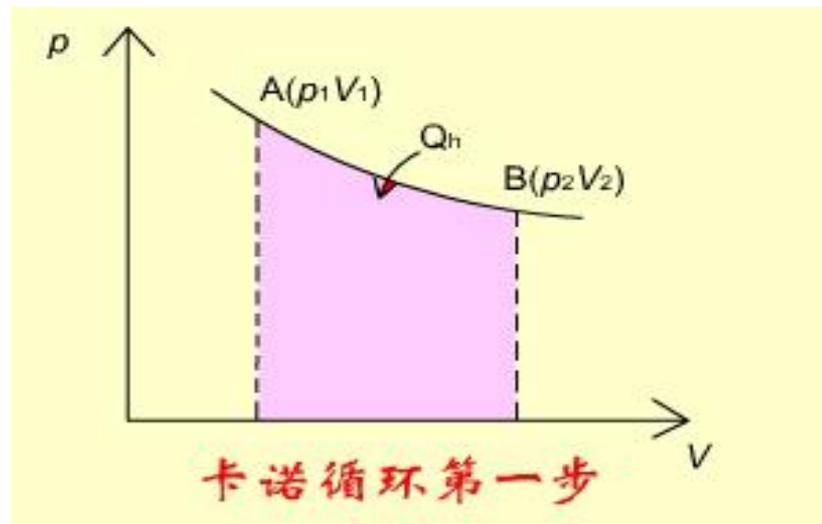
1. 等温可逆膨胀 $A(p_1, V_1, T_h) \rightarrow B(p_2, V_2, T_h)$

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_h = -W_1$$

系统所作功如 AB 曲线下的面积所示



Carnot 循环

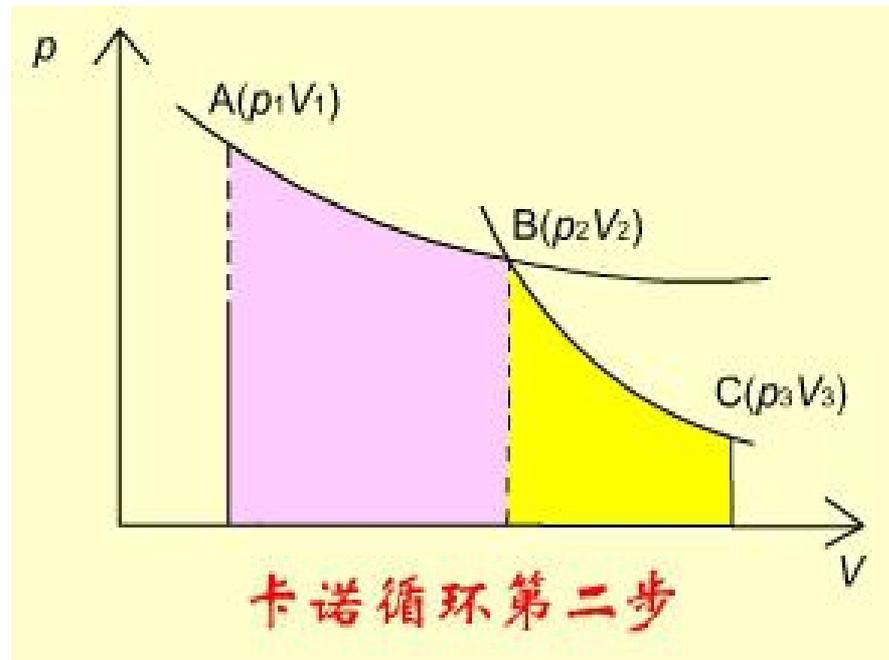
2. 绝热可逆膨胀 $B(p_2, V_2, T_h) \rightarrow C(p_3, V_3, T_c)$

$$Q_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = W_2$$

$$= \int_{T_h}^{T_c} nC_{V,m} dT$$

系统所作功如BC曲线下的面积所示



Carnot 循环

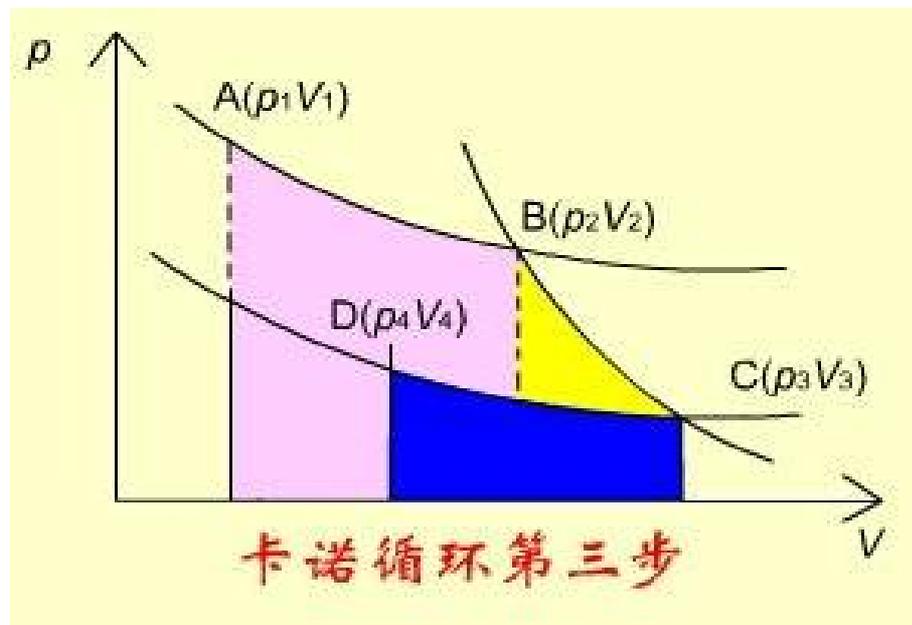
3. 等温可逆压缩 $C(p_3, V_3, T_C) \rightarrow D(p_4, V_4, T_C)$

$$\Delta U_3 = 0$$

$$W_3 = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_c = -W_3$$

环境对系统所作功如
 CD 曲线下的面积所示



Carnot 循环

4. 绝热可逆压缩

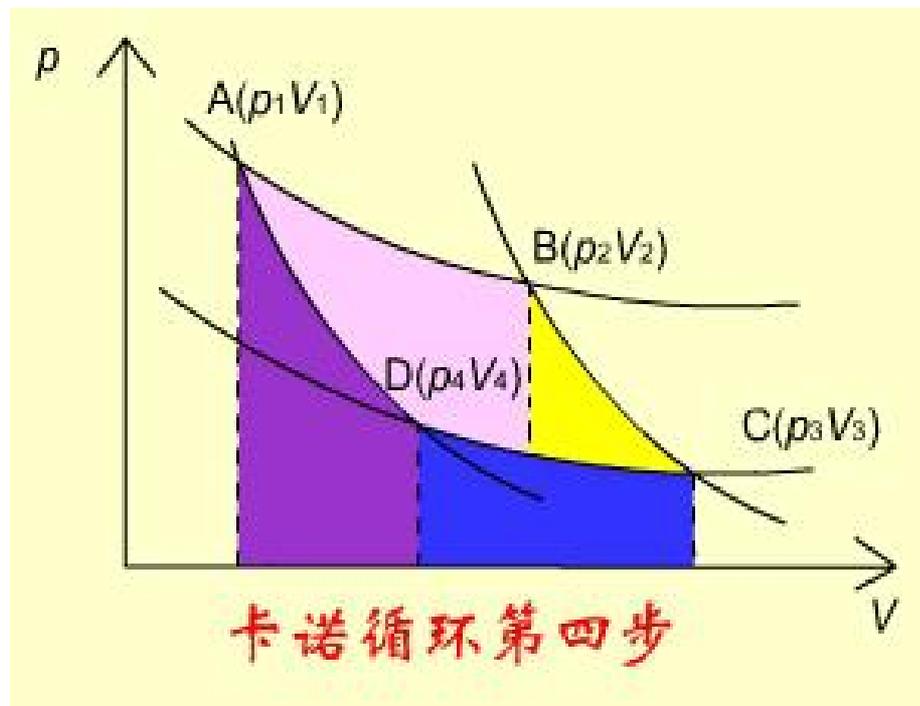
$$D(p_4, V_4, T_c) \rightarrow A(p_1, V_1, T_h)$$

$$Q_4 = 0$$

$$\Delta U_4 = W_4$$

$$= \int_{T_c}^{T_h} nC_{V,m} dT$$

环境对系统所作功如
 DA 曲线下的面积所示



Carnot 循环

整个循环：

$$\Delta U = 0$$

$$Q = Q_h + Q_c$$

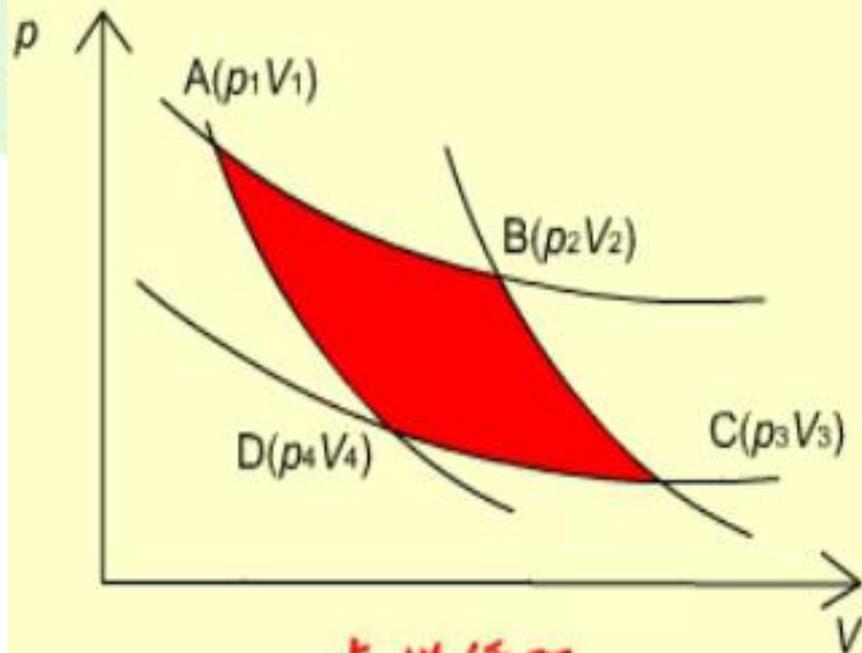
$$W = W_1 + W_3$$

Q_h 是系统所吸的热, 为正值

Q_c 是系统放出的热, 为负值

W_2 和 W_4 对消

为什么?



卡诺循环

$ABCD$ 曲线所围面积为热机所做的功

$$W_3 = \int_{T_h}^{T_c} n C_{V,m} dT$$

$$W_4 = \int_{T_c}^{T_h} n C_{V,m} dT$$

Carnot 循环

$$W = W_1 + W_3$$

$$= nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

利用理想气体绝热可逆过程方程式, 可以证明

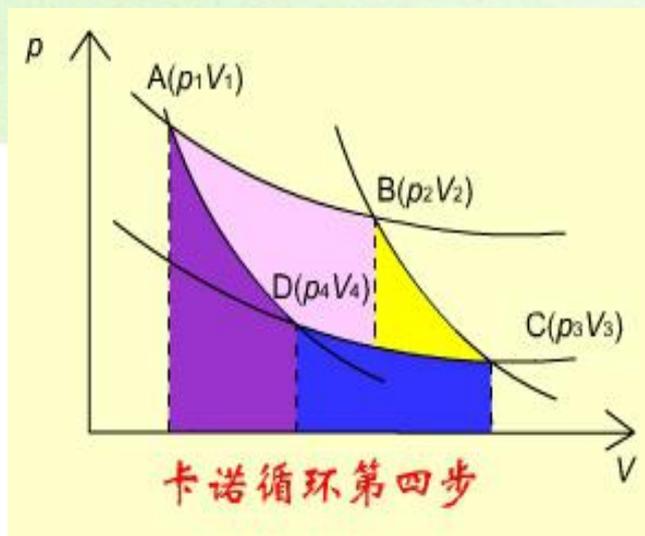
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

如何证明?

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

$$T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$$

则
$$W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$



Carnot 循环

Carnot 循环的能量传递情况

$$\Delta U = 0$$

理想气体的热力学能不变

$$Q_h$$

热机从高温热源吸的热

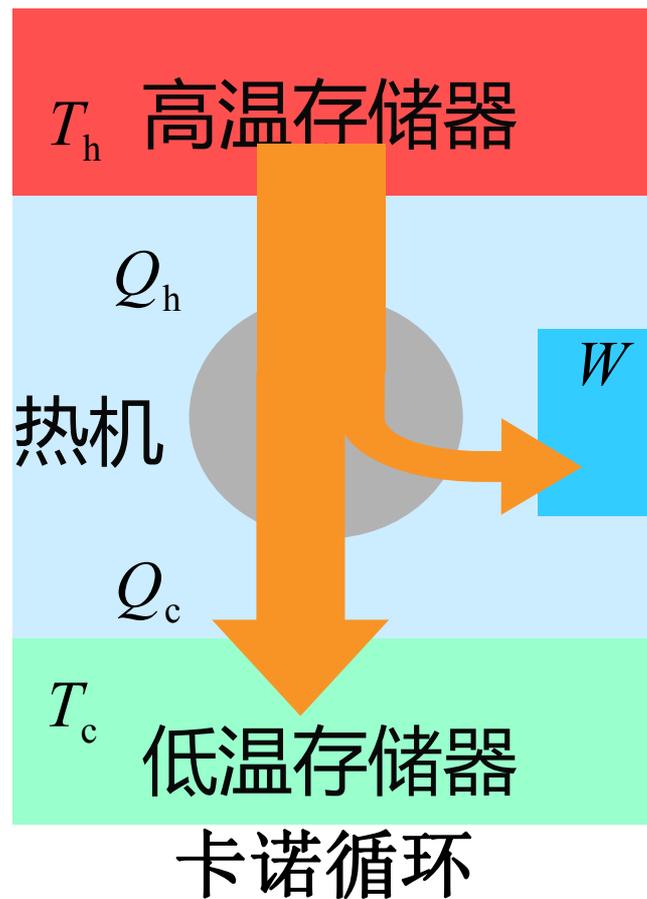
$$W$$

热机对环境做的功

$$Q_c$$

热机放给低温热源的热

$$-W = Q_h + Q_c \quad (Q_c < 0)$$



热机效率

可逆热机对环境所做的功与从高温热源所吸的热之比

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{-nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}}{-nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

或
$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

热机效率总是小于1

要提高热机效率，必须加大两个热源的温差-卡诺研究结论

卡诺理想热机效率的设计与计算运用了热力学的原理与热力学在理想气体中的应用结论

案例：火力发电与热机效率



燃料燃烧，加
热水变为蒸气
化学能转变为
热能



蒸汽压力推动
汽轮旋转
热能转变为机
械能



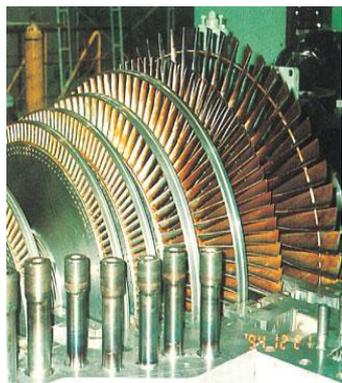
汽轮机带动发
电机旋转
机械能转变为
电能

释放出热势能的蒸汽从汽轮机下部的排汽口排出，在凝汽器内被循环水泵送入凝汽器的冷却水冷却，重新凝结成水，此水成为凝结水。凝结水由凝结水泵送入低压加热器并最终回到除氧器内，完成一个热力学循环。

火力发电厂的能量利用



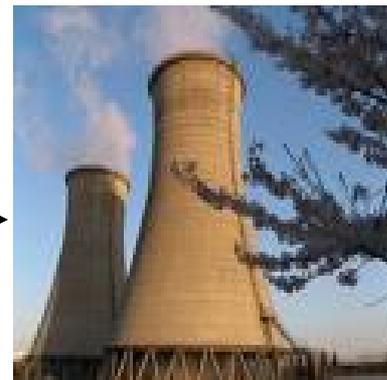
锅炉



汽轮机



发电机



冷却塔

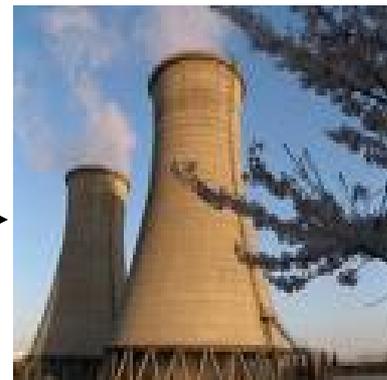
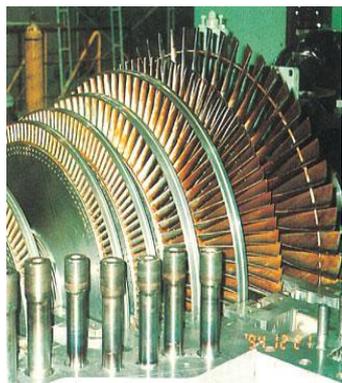
$$200^{\circ}\text{C} \quad \eta_{\text{R}} = \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{C}}}{T_{\text{h}}} = \frac{(473 - 300)\text{K}}{473 \text{ K}} = 36\%$$

$$\eta_{\text{I}} < 20\%$$

1度电 / 1000g 煤

高煤耗、高污染 (S、N氧化物、粉尘和热污染)

火力发电厂的能量利用



$$400^{\circ}\text{C} \quad \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{673 - 300}{673} = 55\%$$

$\eta_I < 40\%$ 1度电 / 500 g 煤

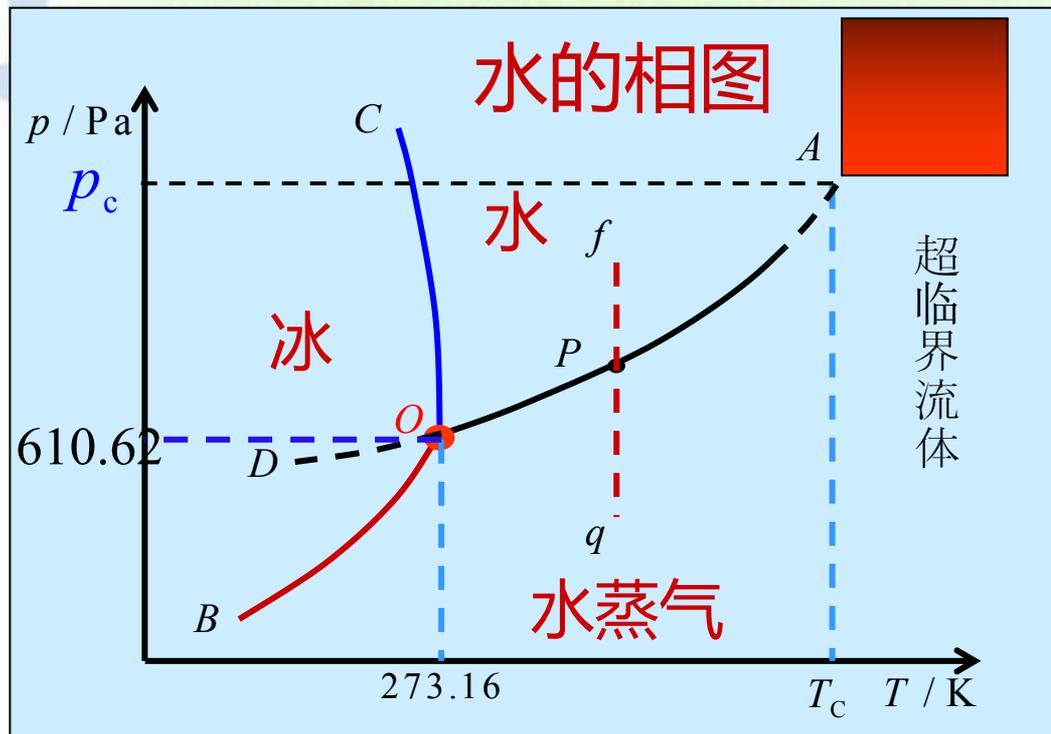
$$550^{\circ}\text{C} \quad \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{823 - 300}{823} = 63\%$$

能否无限制的
提高高温热源的
温度，提高
热机效率？



$$T_c = 647 \text{ K}$$

$$p_c = 218 \times 10^5 \text{ Pa}$$



普通加压蒸汽的作功能力很差

要用亚临界、超临界甚至超超临界的蒸汽

改进锅炉性能，增加脱硫、脱氮和除尘的设备

Carnot定理及其推论

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

卡诺定理：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

卡诺定理推论：所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即与热机的工作物质无关。

卡诺定理的意义：引入了一个不等号 $\eta_I < \eta_R$ ，
(1) 解决了热机效率的极限值问题。(2) 为解决了化学反应的方向问题引入了思维的楔入口；

致冷机

3. 致冷机(冰机)

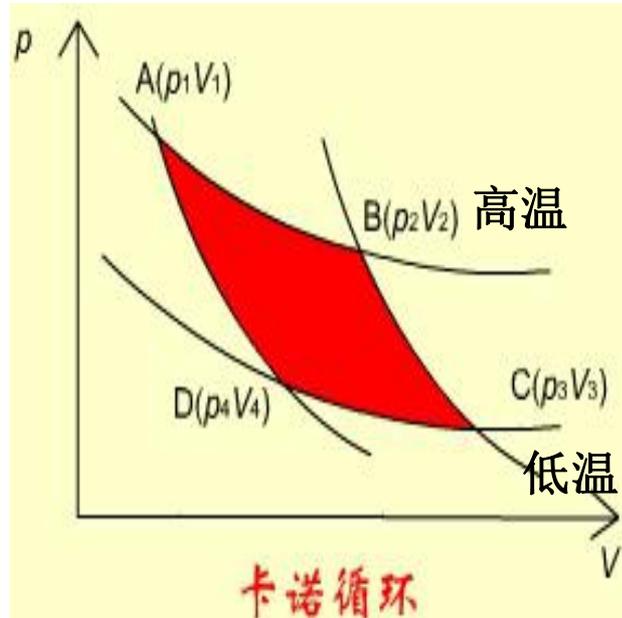
如何进行??

如果把卡诺可逆热机倒开，就成了致冷机。

按A→D→C→B→A循环，此时环境向体系做功，从低温热源吸收热 Q_1 ，再放热给高温热源。则致冷机的效率，又叫致冷系数

$$\beta = \frac{Q_1'}{W} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}}{nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

可逆致冷机的冷冻系数 β 等于每施一个单位的功于制冷机，从低温热源所吸取热的单位数。



卡诺循环计算例题

例题 要使1000g, 273.2K的水变成冰, 至少要对体系做功多少? 致冷机向环境放热多少? 设室温298.2K, 冰的融化热334.7 J/g。

解: 当作可逆冷机计算。 $\beta = \frac{Q_1'}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

$$\frac{334.7 \times 1000}{W} = \frac{273.2}{298.2 - 273.2}$$

$$\therefore W = 30607 \text{ J}$$

放给高温热源的热: $\Delta U = 0 \quad -W = Q_2' + Q_1'$

$$Q_2' = -(W + Q_1') = -(30607 + 334.7 \times 1000) = -367.3 \times 10^3 \text{ kJ}$$

热泵

热泵的工作原理与致冷机相仿。

把热量从低温物体传到高温物体，使高温物体
温度更高

热泵的工作效率等于：向高温物体输送的热与
电动机所做的功的比值。

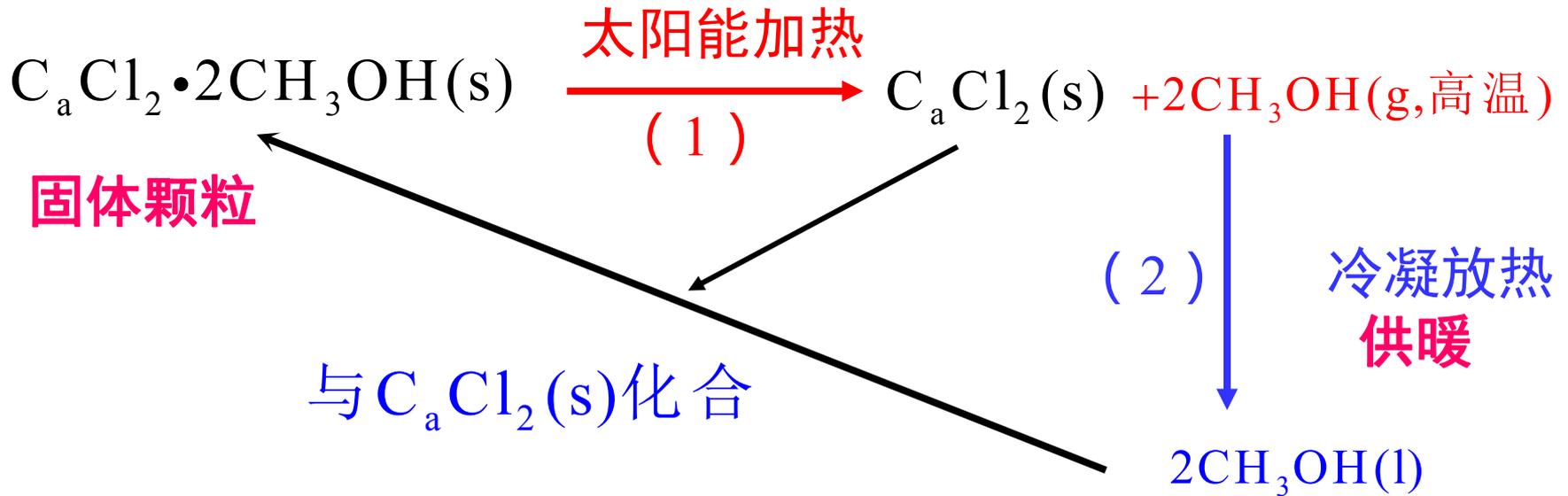
热泵与致冷机的工作物质是氨、溴化锂（氟
利昂类已逐渐被禁用）

热泵又称为物理热泵。

热泵

化学热泵

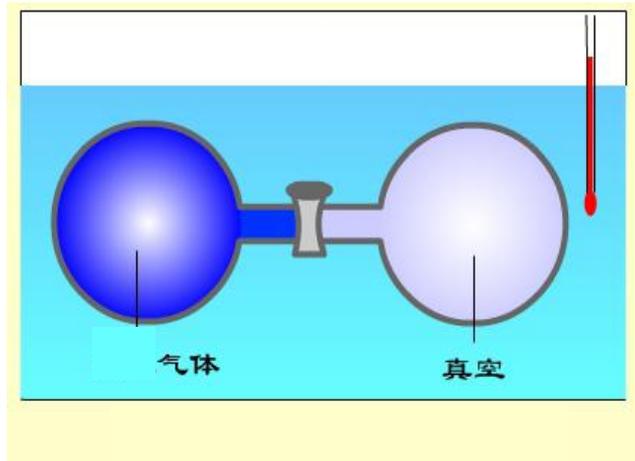
利用化学反应的可逆性作为热泵的工作物质，
利用太阳能为室内供暖，而化学物质可重复利用。



2.10 热力学第一定律在实际气体中的应用

——Joule-Thomson效应（实际气体的 ΔH ΔU ）

Joule认为自己在1843年所做的气体自由膨胀实验是不够精确的，1852年Joule和Thomson设计了新的实验，称为**节流过程**。



Joule 实验

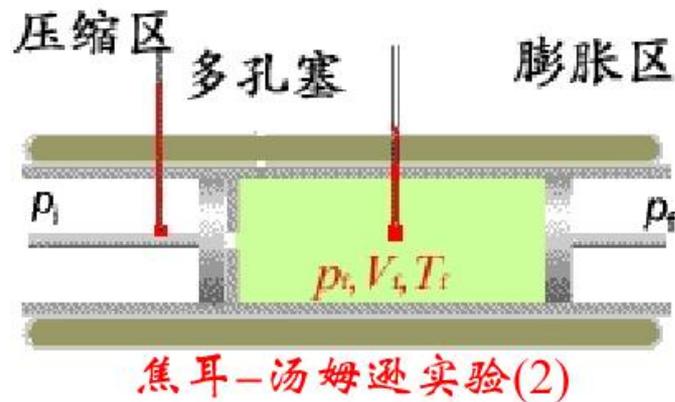
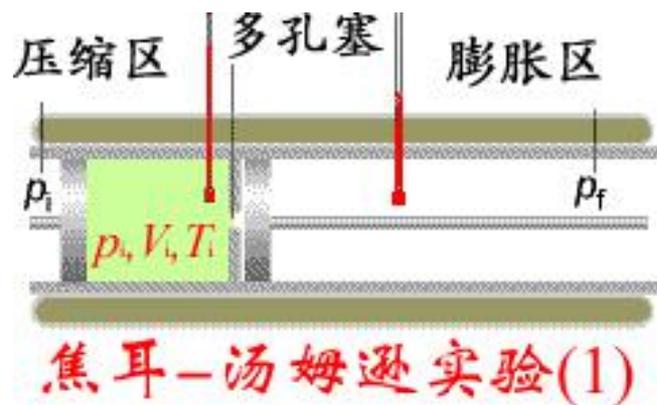
在这个实验中，使人们对实际气体的 U 和 H 的性质有所了解，并且在**获得低温和气体液化**工业中有重要应用。**从节流效应所导出结论可以说明理想气体 U 和 H 仅是温度的函数。**

节流过程 (throttling proces)

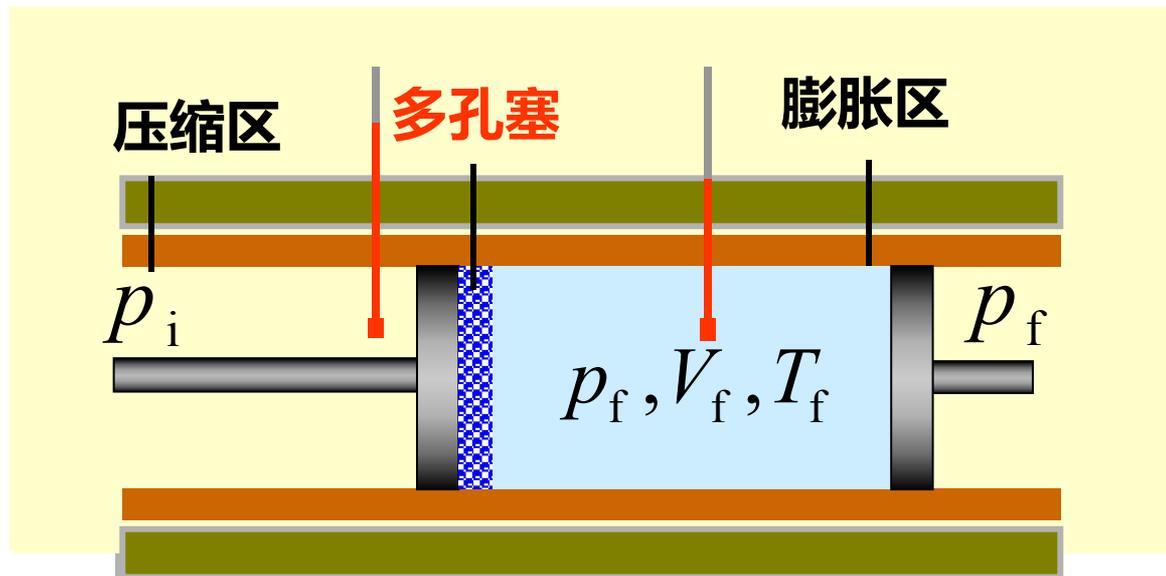
在一个圆形绝热筒的中部有一个多孔塞和小孔，使气体不能很快通过，并**维持塞两边的压差**。

实验装置如图所示。图1是始态，左边有状态为 p_i, V_i, T_i 的气体。

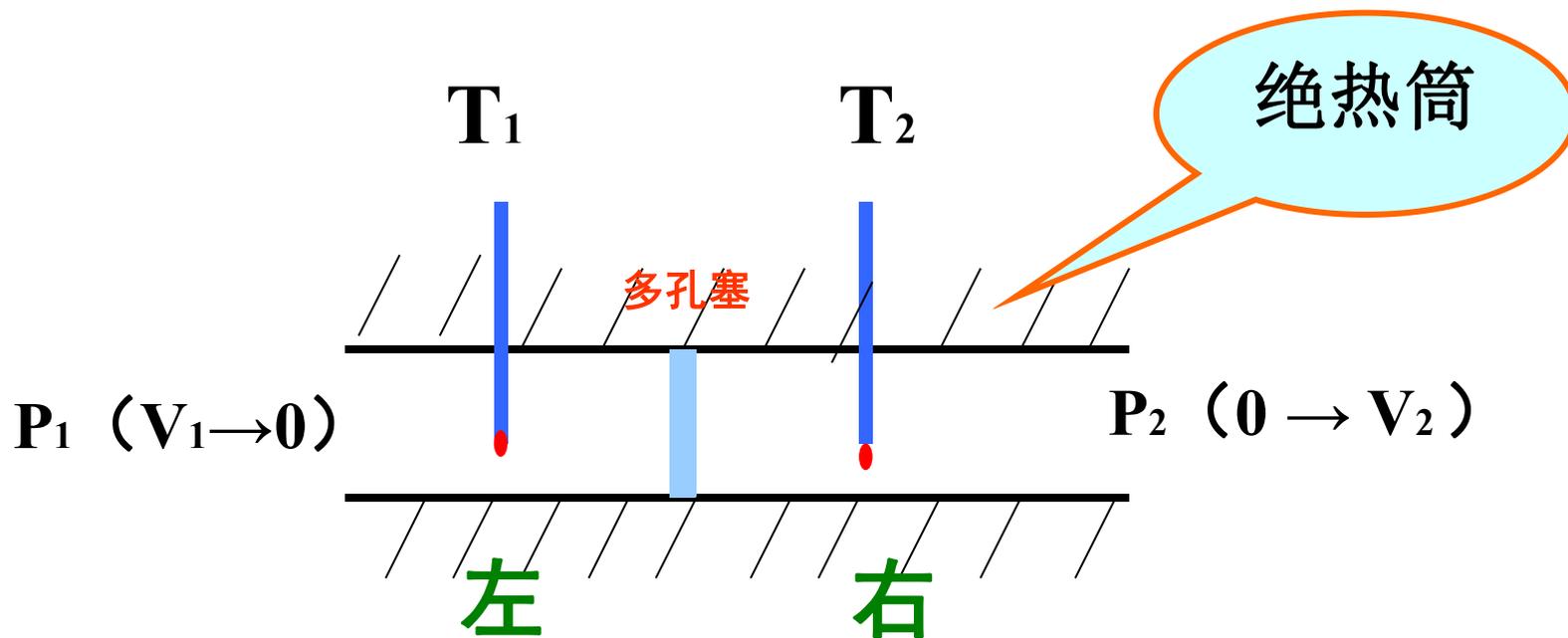
图2是终态，左边气体压缩，通过小孔，向右边膨胀，气体的终态为 p_f, V_f, T_f 。



节流过程动态图



节流过程 (throttling proces)



节流过程: $P_2 < P_1$ $dP < 0$

当气体通过一定时间达到稳态后, $T_1 \neq T_2$

节流过程的 ΔU 和 ΔH

节流过程是在绝热筒中进行的， $Q=0$ ，所以：

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W$$

开始，环境将一定量气体压缩时所作功（即以气体为体系得到的功）为：

$$W_1 = -p_1 \Delta V = p_1 V_1 \quad (\Delta V = 0 - V_1 = -V_1)$$

气体通过小孔膨胀，对环境做功为：

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2 V_2 \quad (\Delta V = V_2 - 0 = V_2)$$

节流过程的 ΔU 和 ΔH

在压缩和膨胀时体系净功的变化应该是两个功的代数和。

$$W = W_1 + W_2 = p_1V_1 - p_2V_2$$

即

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

移项

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

节流过程是个等焓过程。

焦—汤系数定义 μ_{J-T}

节流过程，
压力减少

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{J-T} 称为焦-汤系数 (Joule-Thomson coefficient), 它表示经节流过程后, 气体温度随压力的变化率。

μ_{J-T} 是体系的强度性质。因为节流过程的 $dp < 0$, 所以当:

$\mu_{J-T} > 0$ 经节流膨胀后, 气体温度降低。

$\mu_{J-T} = 0$ 经节流膨胀后, 气体温度不变。

$\mu_{J-T} < 0$ 经节流膨胀后, 气体温度升高。

不同气体经节流膨胀过程, 温度变化规律是否相同?

转化温度

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

在常温下，一般气体的 μ_{J-T} 均为正值。例如，空气的 $\mu_{J-T} = 0.4 \text{ K} / 101.325 \text{ kPa}$ ，即压力下降 101.325 kPa，气体温度下降 0.4 K。

但 H_2 和 He 等气体在常温下， $\mu_{J-T} < 0$ ，经节流过程，温度反而升高。若降低温度，可使它们的 $\mu_{J-T} > 0$ 。

当 $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。

得出什么结论？如何得出焦汤系数？

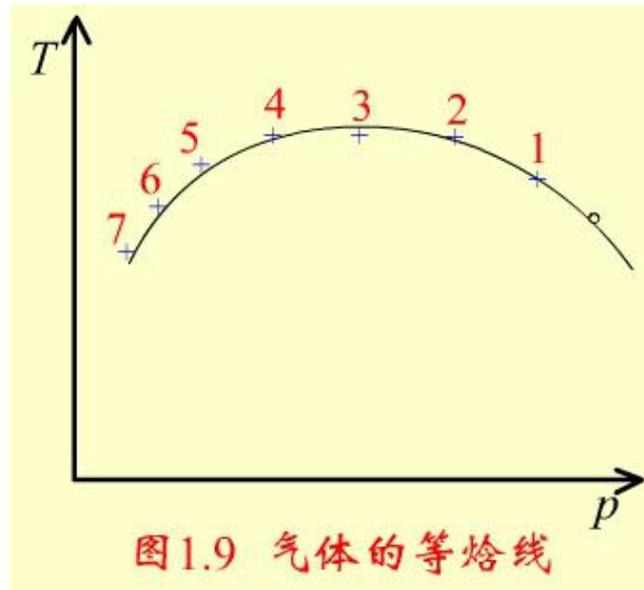
等焓线 (isenthalpic curve)

为了求 μ_{J-T} 的值，必须作出等焓线，这要作若干个节流过程实验。

实验1，左方气体为 $p_1 T_1$ ，经节流过程后终态为 $p_2 T_2$ ，在 $T-p$ 图上标出1、2两点。

实验2，左方气体仍为 $p_1 T_1$ ，调节多孔塞或小孔大小，使终态的压力、温度为 $p_3 T_3$ ，这就是 $T-p$ 图上的点3。

如此重复，得到若干个点，将点连结就是等焓线。



等焓线 (isenthalpic curve)

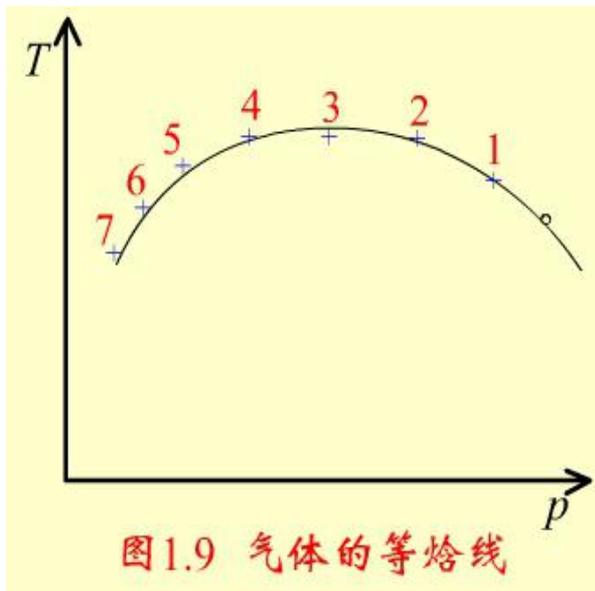
在线上任意一点的切线 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 就是该温度压力下的 μ_{J-T} 值。

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

显然，在点3左侧， $\mu_{J-T} > 0$

在点3右侧， $\mu_{J-T} < 0$

在点3处， $\mu_{J-T} = 0$



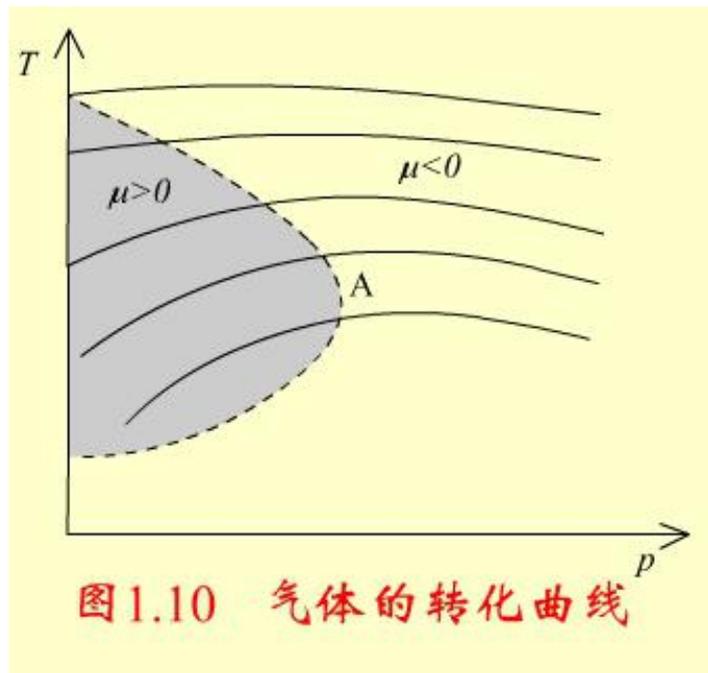
转化曲线 (inversion curve)

选择不同的起始状态 $p_1 T_1$,
作若干条等焓线。

将各条等焓线的极大值
相连, 就得到一条虚线, 将
 $T-p$ 图分成两个区域。

在虚线以左, $\mu_{J-T} > 0$,
是致冷区, 在这个区内, 可
以把气体液化;

虚线以右, $\mu_{J-T} < 0$, 是致热区, 气体通过节流过
程温度反而升高。



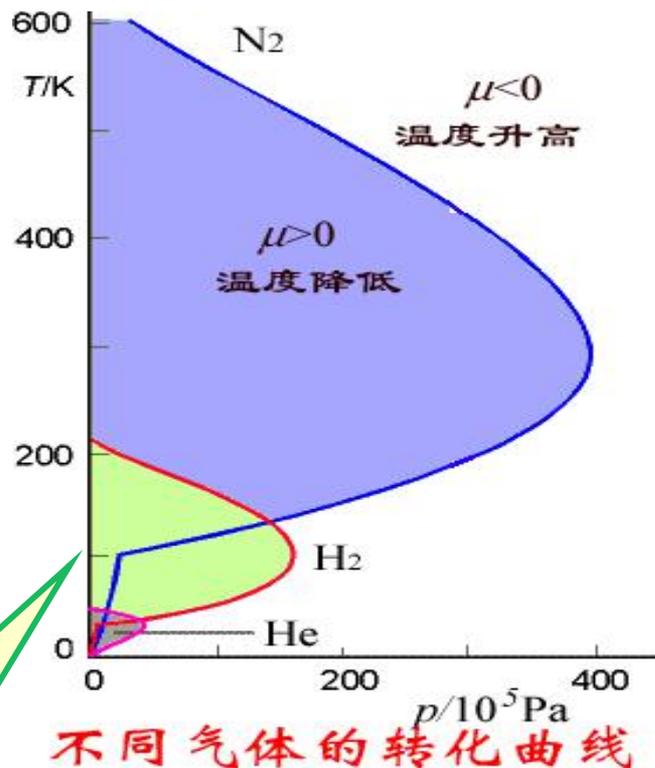
转化曲线 (inversion curve)

显然，工作物质（即筒内的气体）不同，转化曲线的 T, p 区间也不同。

例如， N_2 的转化曲线温度高，能液化的范围大；

而 H_2 和 He 则很难液化。

决定液化区大小的因素？



决定 μ_{J-T} 值的因素

对定量气体, $H = H(T, p)$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

经过Joule-Thomson实验后, $dH = 0$, 故:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J-T}, \quad H = U + pV,$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{代入得:}$$

$$\mu_{J-T} = -\left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right]_T / C_p = \left\{-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right\} + \left\{-\frac{1}{C_p}\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T\right\}$$

μ_{J-T} 值的正或负由两个括号项内的数值决定。

决定

μ_{J-T}

值的因素

$$\mu_{J-T} = \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$$

第一项 $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} \geq 0$

理想气体 第一项等于零，因为 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

实际气体 第一项大于零，因为 $C_p > 0, \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T < 0$

实际气体分子间有引力，在等温时，**升高压力**，分子间距离缩小，分子间位能下降，**热力学能也就下降**。

决定 μ_{J-T} 值的因素

$$\mu_{J-T} = \left\{ -\frac{1}{C_n} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_n} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$$

第二项 $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$

理想气体 第二项也等于零，因为等温时 $pV = \text{常数}$ ，所以理想气体的 $\mu_{J-T} = 0$ 。因此，理想气体节流膨胀时温度不会变化。

实际气体 第二项的符号由 $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T$ 决定，其数值可从 $pV-p$ 等温线上求出，这种等温线由气体自身的性质决定。

实际气体的pV-p等温线

$$\mu_{J-T} = \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial \phi} \right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial \phi} \right]_T \right\}$$

273 K时H₂ 和 CH₄ 的pV-p等温线，如图所示。

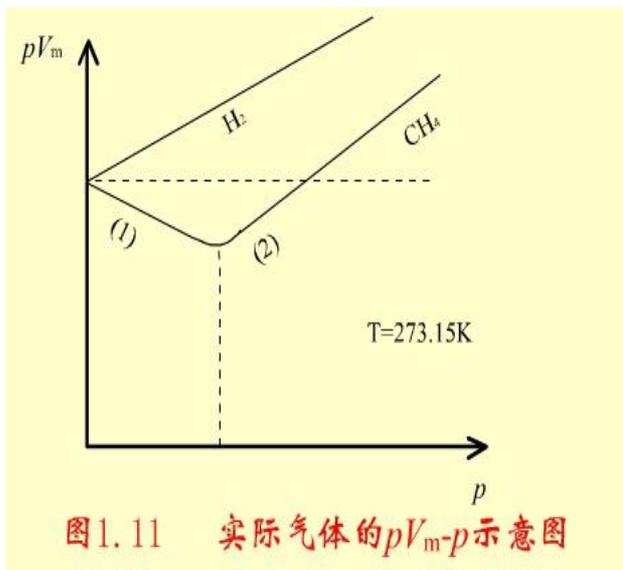
第二项 $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial \phi} \right]_T \right\}$

1. H₂ $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T > 0$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

则第二项小于零，而且绝对值比第一项大，所以在273 K时，H₂ 的 $\mu_{J-T} < 0$

要使 $\mu_{J-T} > 0$ ，必须降低温度。



实际气体的pV-p等温线

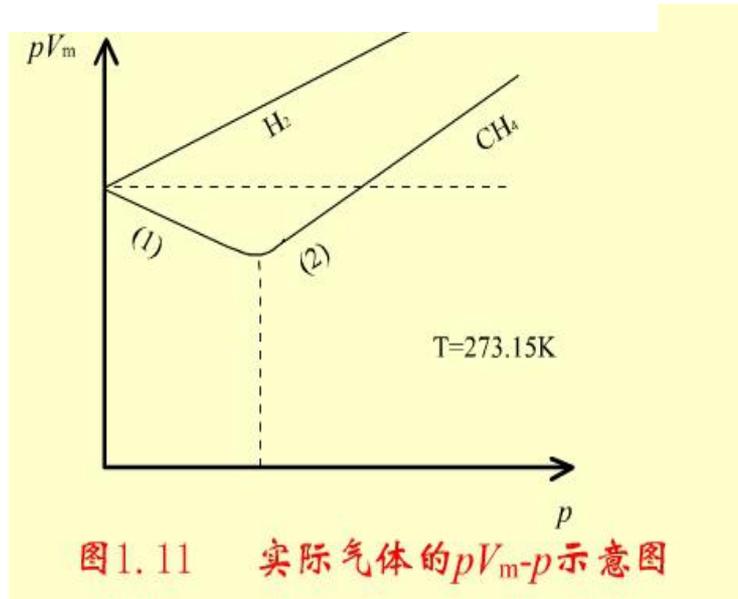
$$\text{第二项} \quad \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$$

2. CH₄

在 (1) 段， $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T < 0$ ，所以第二项大于零， $\mu_{J-T} > 0$

在 (2) 段， $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T > 0$ 第二项小于零， μ_{J-T} 的符号决定于第一、二项的绝对值大小。

通常，只有在第一段压力较小时，才有可能将它液化。



气体液化的应用

1. 空气经过液化, 可以将 O_2 与 N_2 分离, 氧与 氮分离。
2. 气体液化可以提供很低的温度

例如: 液态氮可提供接近绝对零度的低温, 为低温物理的研究工作创造条件

液态氢可以作为航天器的高能燃料

液态氧是高能燃料的助燃剂, 并可用于制造液氧炸药.

3. 常用的实际气体的液化方法与节流膨胀有关, 如工业上的“林德法”、“克劳德法”都与节流膨胀有关。

Joule-Thomson效应的重要用途在于使系统降温和使气体液化。

实际气体的 ΔU 和 ΔH

内压力 (internal pressure)

实际气体的 ΔU 不仅与温度有关，还与体积（或压力）有关。

因为实际气体分子之间有相互作用，在等温膨胀时，可以用反抗分子间引力所消耗的能量来衡量热力学能的变化。

将 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ 称为内压力，即：

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad dU = p_{\text{内}} dV$$

van der Waals 方程

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

设 $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV$$

当 $dT = 0$

$$dU = \frac{a}{V_m^2} dV$$

$$dH = \frac{a}{V_m^2} dV + \Delta(pV_m)$$

等温下，实际气体的 dU, dH 不等于零。

van der Waals 方程

如果实际气体的状态方程符合van der Waals 方程, 则可表示为:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

式中 a/V_m^2 是压力校正项, 即称为内压力; b 是体积校正项, 是气体分子占有的体积。

作业(3)

. 16. 19. 22 . 25. 33

