

第五章

功

$$\begin{aligned}dA &= Fdl = pSdl = -pdV \\ \int dA &= \int -pdV \\ A &= - \int_{V_1}^{V_2} pdV\end{aligned}$$

热力学第一定律

$$\Delta U = A + Q$$

热容

热容：使物质温度升高 1 度所需的热量称为热容：

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

摩尔热容：使 1mol 物质温度升高 1 度所需的热量称为摩尔热容：

$$C_m = \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

定容（摩尔）热容：在上面的概念中加上 " 通过定容过程 "：

$$\begin{aligned}V \text{ unchanged} &\rightarrow A = 0 \\ \Delta U &= \Delta Q \\ C_{V,m} &= \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V\end{aligned}$$

定压（摩尔）热容：在上面的概念中加上 " 通过定压过程 "：

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_p}{\Delta T} = \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

焓：

$$\begin{aligned}\Delta Q_p &= \Delta U - \Delta A = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV)_p \\ H &\equiv U + pV \\ \Delta Q_p &= \Delta H\end{aligned}$$

理想气体内能和热容

理想气体中，内能只是温度的函数，即：

$$U = U(T)$$

考虑之前的式子：

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU}{dT} \right) = C_{V,m}(T)$$

$$dU = \nu C_{V,m} dT$$

$$\int dU = \int \nu C_{V,m} dT$$

When $C_{V,m} = \text{const.}$ then $\Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

在定压情况下, H 也只是温度 T 的函数, 故同理有:

$$\int dH = \int \nu C_{p,m} dT$$

When $C_{p,m} = \text{const.}$ then $\Delta H = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$

理想气体 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 的关系 (迈耶公式)

$$H_m = U_m + pV_m = U_m + RT$$

$$C_{p,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H_m}{\Delta T} = \frac{dU_m}{dT} + R = C_{V,m} + R$$

几个过程 (求 ΔU 、 A 、 Q)

等容过程

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

$$A = 0$$

$$Q = \Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

等压过程

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

$$A = -p(V_2 - V_1) = -\nu R(T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta U - A = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

等温过程

$$\Delta U = 0$$

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

绝热过程

$$dU = -pdV + dQ$$

$$dQ = 0, dU = \nu C_{V,m} dT$$

$$pV = \nu RT \rightarrow dT = \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp)$$

联立上式, 消去 T :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Let } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}, \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$Vdp + \gamma p dV = 0$$

$$d(pV^\gamma) = 0$$

$$\text{explain:}$$

$$p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

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

故：

$$pV^\gamma = C$$

如果画 $p - V$ 图像，就会有两种线，分别是等温线和绝热线，分别满足：

$$pV = C$$

$$pV^\gamma = C$$

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

$$A = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$Q = 0$$

多方过程

满足：

$$pV^n = C$$

其中 n 为常数。

容易发现，以上四个过程都可以通过给 n 取某值来确定。

求摩尔热容 C_n ：

$$dU = dQ + dA$$

$$\nu C_{V,m} dT = \nu C_m dT - p dV$$

$$pV^n = C \rightarrow n p dV + V dp = 0$$

$$pV = \nu R T \rightarrow p dV + V dp = \nu R dT$$

$$\text{So: } p dV = \frac{\nu R dT}{1 - n}$$

$$C_m = C_{V,m} - \frac{R}{n - 1} = C_{V,m} \frac{n - \gamma}{n - 1}$$

热机效率

Q_1 ：吸热过程所吸收的热量；

Q_2 ：放热过程所放出的热量；

由热力学第一定律， $\Delta U = A + Q_1 - Q_2$ ，热机全过程 $\Delta U = 0$ ，故 $|A| = Q_1 - Q_2$ 。

故：

$$\eta = \frac{|A|}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

卡诺循环

等温 + 绝热 + 等温 + 绝热。

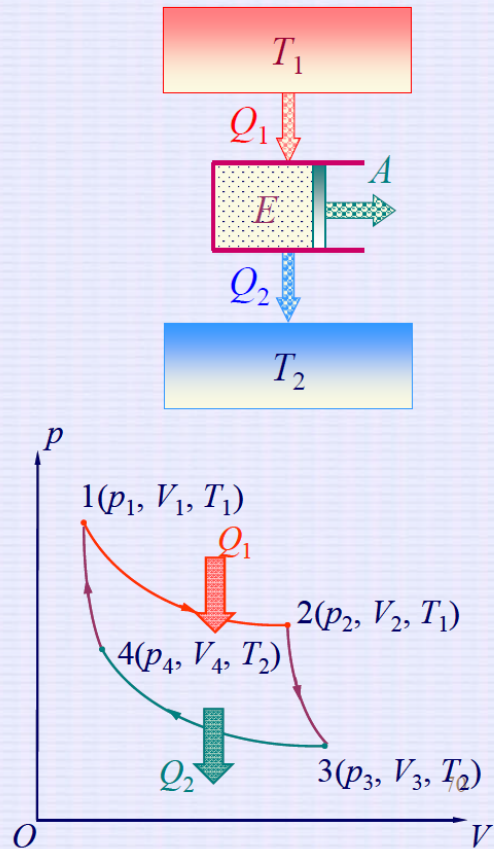
卡诺热机的效率：

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

$$\begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \end{cases} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

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



经过推导，可得：

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

热机和制冷剂

热机从高温热源捕获热量（总体呈现吸热），一部分用于对外做功，一部分以热能的形式传导给低温热源；

外界对制冷机做功（总体呈现放热），使制冷机从低温热源捕获热量，并将热量传递给高温热源。

制冷系数：

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

Q_1 ：放热过程所放出的热量；

Q_2 ：吸热过程所吸收的热量；