

热学 第二章

热力学第一定律 II

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

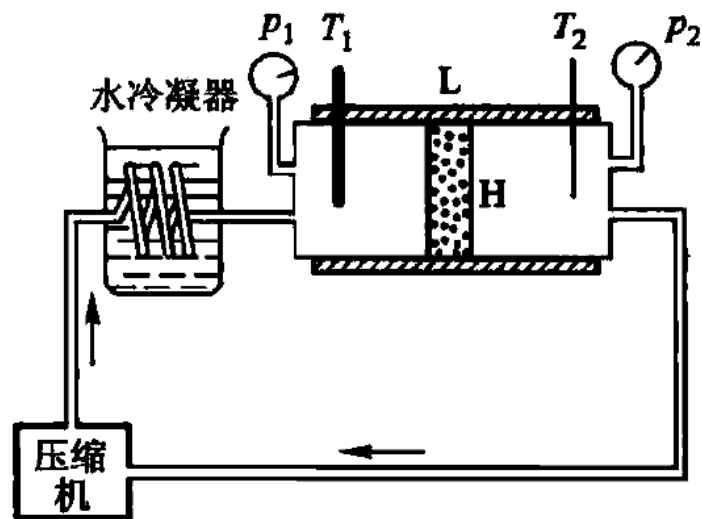
本章内容

- 可逆与不可逆过程
- 功与热量
- 热力学第一定律
- 热容与焓
- 第一定律对理想气体的应用
- 焦耳-汤姆逊效应
- 循环过程、热机效率
- 课后作业

焦耳-汤姆逊效应

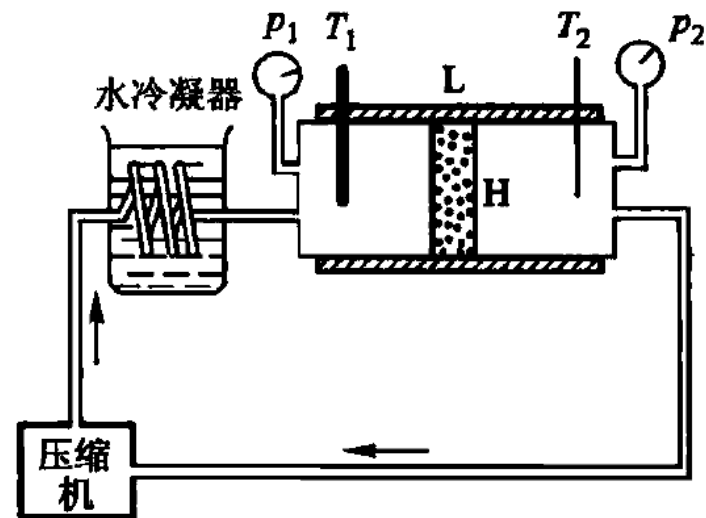
焦耳-汤姆逊实验 I

- 1852年，焦耳与汤姆逊（Lord Kelvin）在研究气体内能性质时作了气体自由膨胀的实验，同时设计了多孔塞实验。由此发现了焦耳-汤姆逊效应。
- 在一个绝热良好的管孔里，装有对气流有较大阻滞作用的物体（如棉花）作为多孔塞H。
- 在多孔塞左边气体不断流入右边，并达到稳定流动的状态。在多孔塞两边形成压差。



焦耳-汤姆逊实验II

- 实验发现H两边的温度不同，温差与气体的种类以及多孔塞两边的压强值有关。
- 高压气体通过多孔塞流到低压一边的稳定流动称为节流过程（Throttling process）。



节流过程分析

- 可以将系统简化成右图所示的两个过程。

- 左边的活塞做功：

$$W_1 = P_1 A_1 L_1 = P_1 V_1$$

- 气体推动右边活塞做功 $W_2 = -P_2 V_2$

- 外界对气体做功

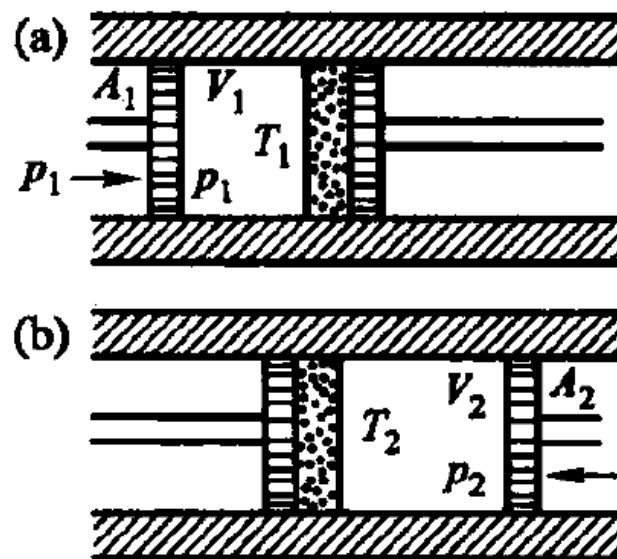
$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

- 因为这是一个绝热过程，有：

$$\Delta U = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

- 所以节流过程是个等焓过程。



理想气体的节流过程

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = - \frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

对理想气体：U=U(T)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_P} \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T = 0$$

实际气体的节流过程I

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

- 对实际气体，我们要考虑分子间的相互作用（势能）：
 - 内能 $U=E_k+E_p$ ， U 不再只是温度的函数（ E_k ），同时也是气压的函数（ E_p ）。
 - 对范德瓦尔斯分子：

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

$$PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

忽略二阶小量，有： $PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m}$

实际气体的节流过程II

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

$$PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m}$$

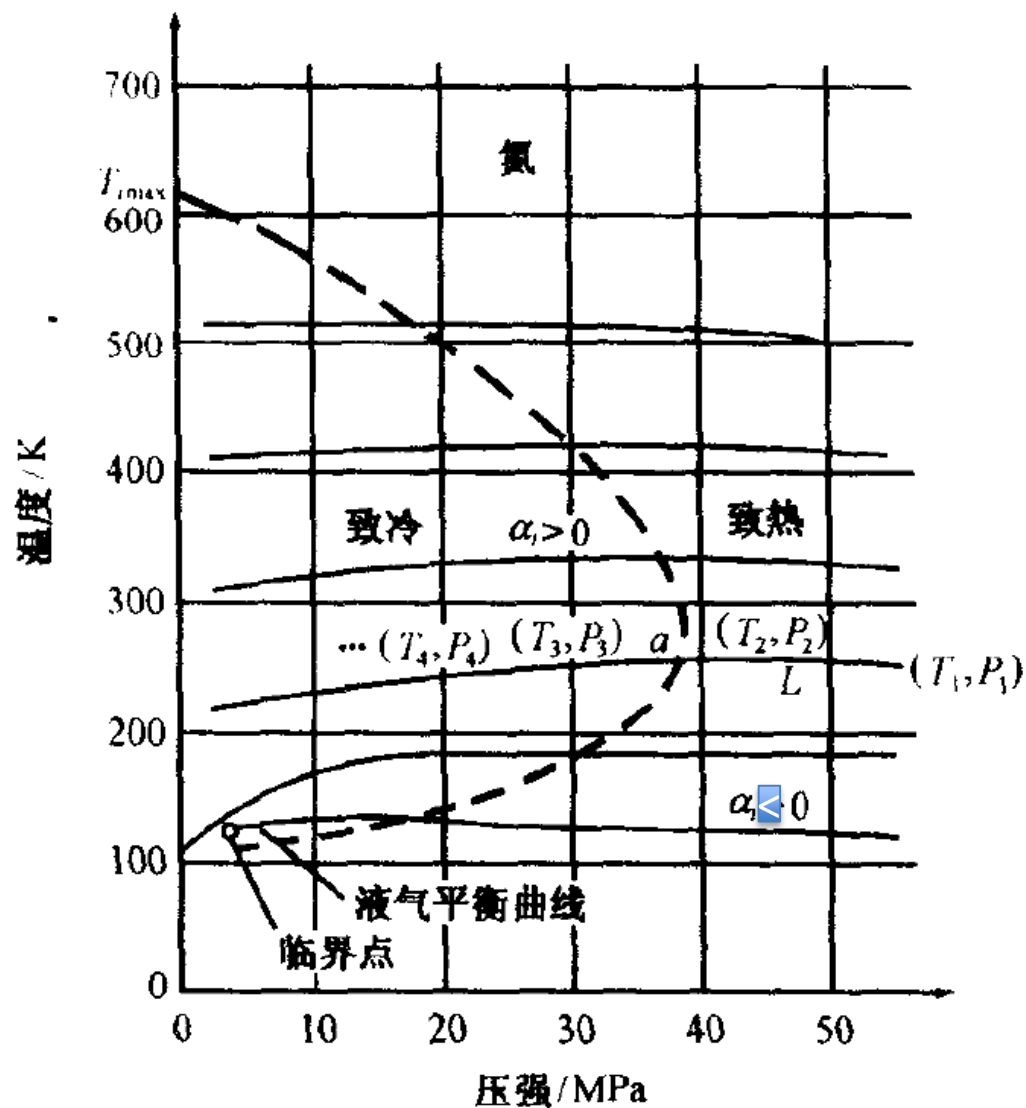
- 考虑分子间的势能曲线
- 当P比较小时，r较大，引力占主导作用，b较小

$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial E_p}{\partial P} \Big|_T < 0 \quad PV_m = RT - \frac{a}{V_m}, \quad \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T < 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H > 0$$

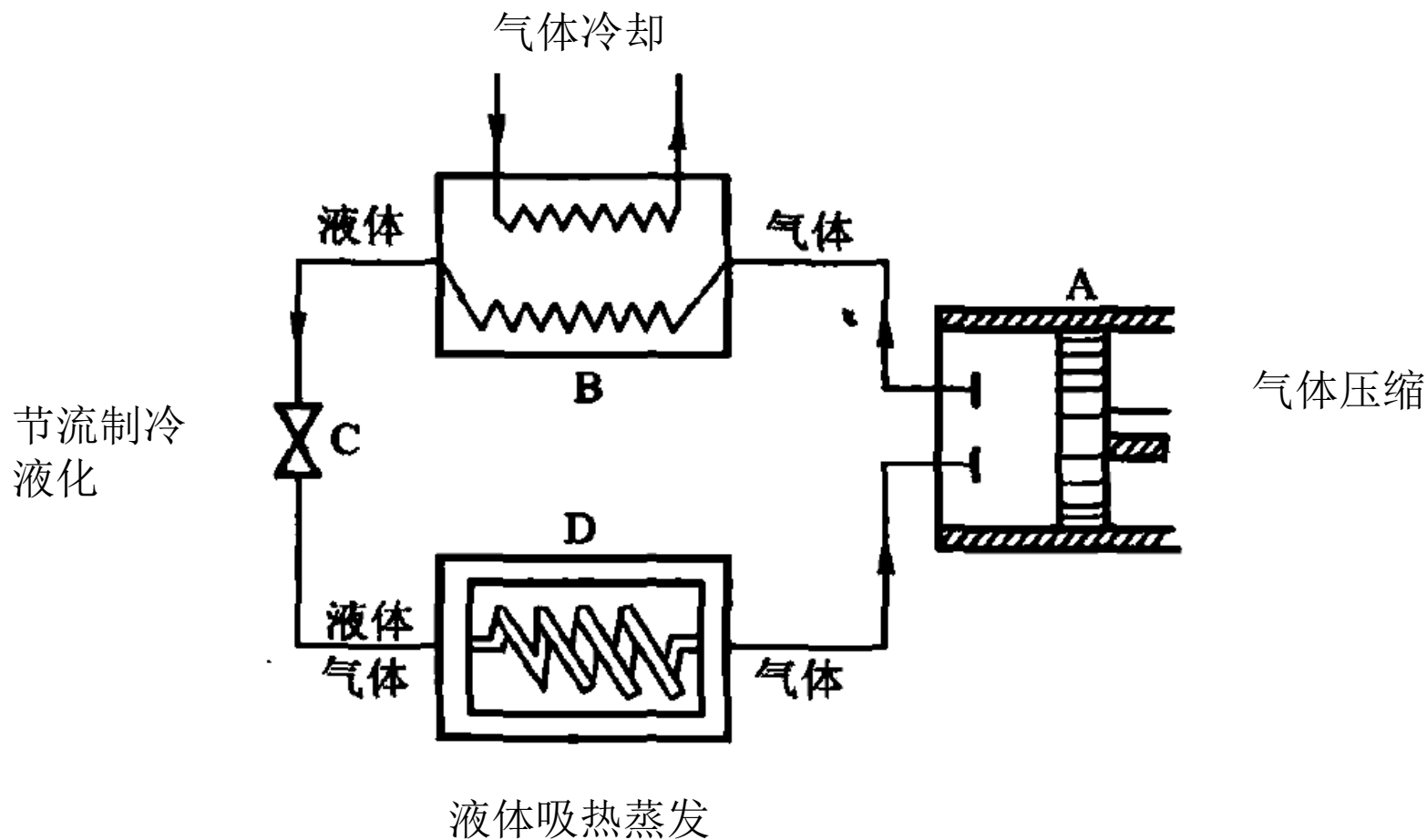
- 当P比较大时，r较小，斥力占主导作用，a较小

$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial E_p}{\partial P} \Big|_T > 0 \quad PV_m = RT + bP, \quad \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T > 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$$

实际气体的节流过程III



节流过程应用：蒸汽压缩式制冷机



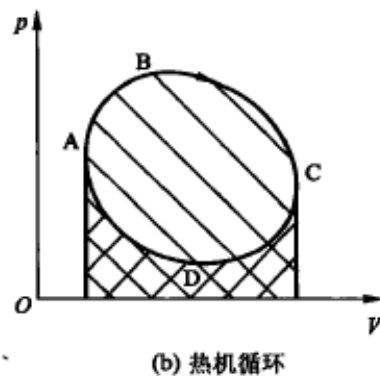
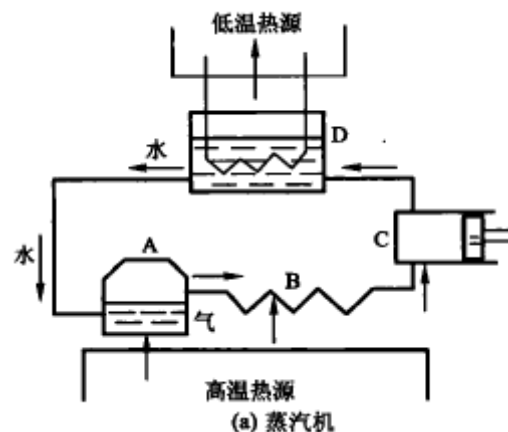
视频展示

[详解冰箱的制冷原理 - 知乎 \(zhihu.com\)](#)

循环过程、热机效率

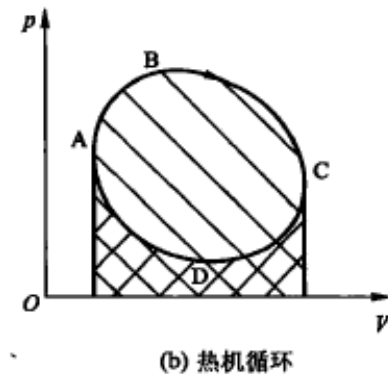
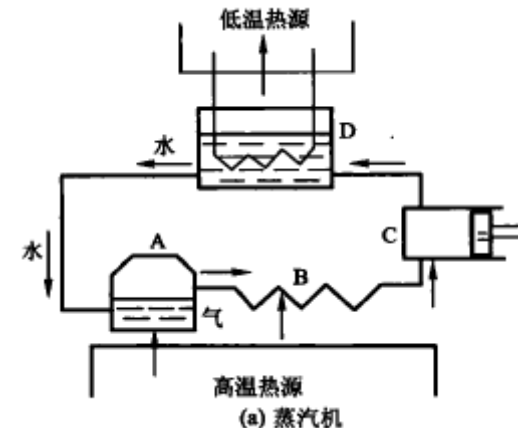
热机

- 热机是把燃料燃烧产生的热能转化为功的装置
- 热机的三个组成部分：
 - 循环工作的物质；
 - 两个以上的温度不同的热源，使工作物质从高温热源吸热，向低温热源放热。
 - 对外做功的装置。



热机循环

- 由于工作物质要向低温物体放热，所以从高温物体吸热增加的内能不能全部用来转化成有用功。
- A-B, T 增加, U 增加。对外做功, 同时吸热。
- 但从B到A, 为了回到原来的状态, 升高的温度要降低, 所以内能减小。增加的体积要减小, 所以外界对系统要做功。这样就必然伴随着放热。
- 所以, 任何热机不可能只吸热, 不放热, 也不可能只与一个热源接触。



热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1}$$

- W' 是热机对外做功数值。
- Q_1 是热机从高温源吸取的总热量。
- $|Q_2|$ 是热机向低温源放出的总热量。

$$|Q_1| - |Q_2| = W'$$

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

卡诺与克拉珀龙



Nicolas Carnot
1796-1832

尼古拉斯·卡诺

法国物理学家、工程师。36岁死于霍乱。他一生只发表过一篇专著《论火的原动力》，在那里他提出了一种理想的循环：卡诺循环。

- 卡诺去世后，克拉珀龙才读到他的工作，并写了一篇文章。
- 十年之后，开尔文偶然读到克拉珀龙的文章，才知道卡诺的工作。
- 克劳修斯同样是从开尔文和克拉珀龙的文章中了解到卡诺的工作。
- 我们现在对卡诺工作的了解都是基于克拉珀龙对卡诺思想的借鉴。



Benoit Clapeyron
1799-1864

贝诺·克拉珀龙

法国物理学家、土木工程师。设计了法国的第一条铁路线。在热学上，研究和发展的卡诺的理论，并在相变研究中有重要的贡献。

卡诺循环

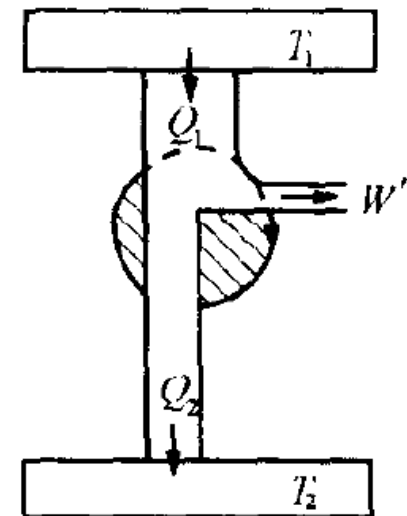
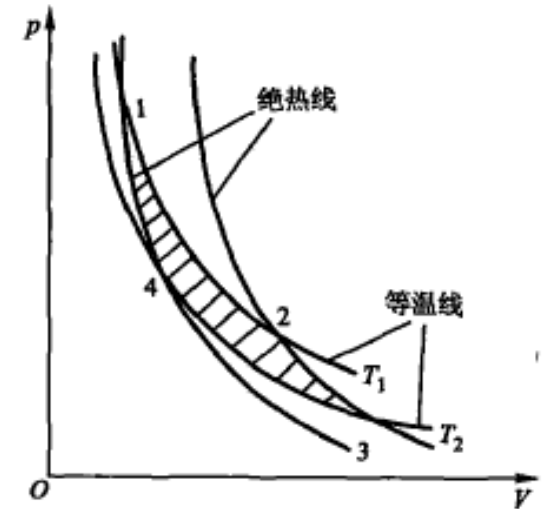
- 1-2: 等温膨胀吸热 $Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- 3-4: 等温压缩放热 $Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$
- 2-3: 绝热膨胀:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad \frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

- 4-1: 绝热压缩

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

- 卡诺循环效率 $\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$

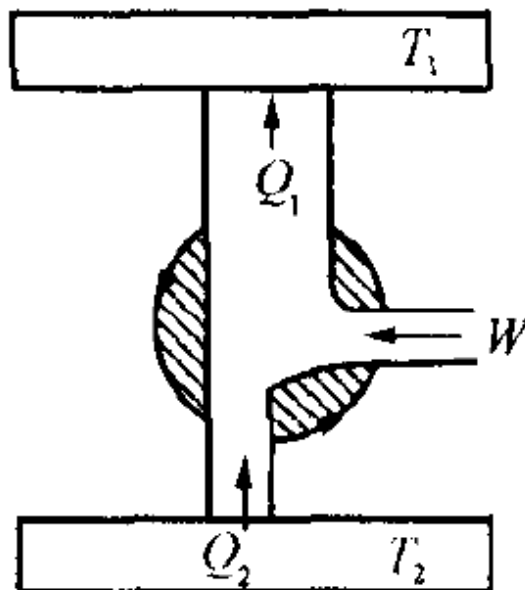


卡诺循环逆过程

- 对卡诺循环的逆过程，对应的是制冷机，其效率为：

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

- 对固定的 T_1 来说， T_2 越小，效率越低。



内燃机循环

- 除了卡诺循环，在内燃机循环中，还有两类重要的循环：
 - 奥托循环
 - 狄赛尔循环



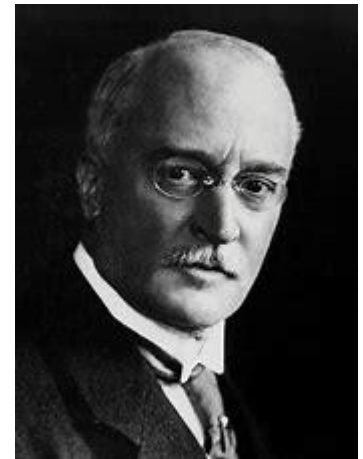
Etienne Lenoir
1822-1900

艾蒂安·勒努瓦
比利时工程师，发明了
内燃机



Nikolaus Otto
1832-1891

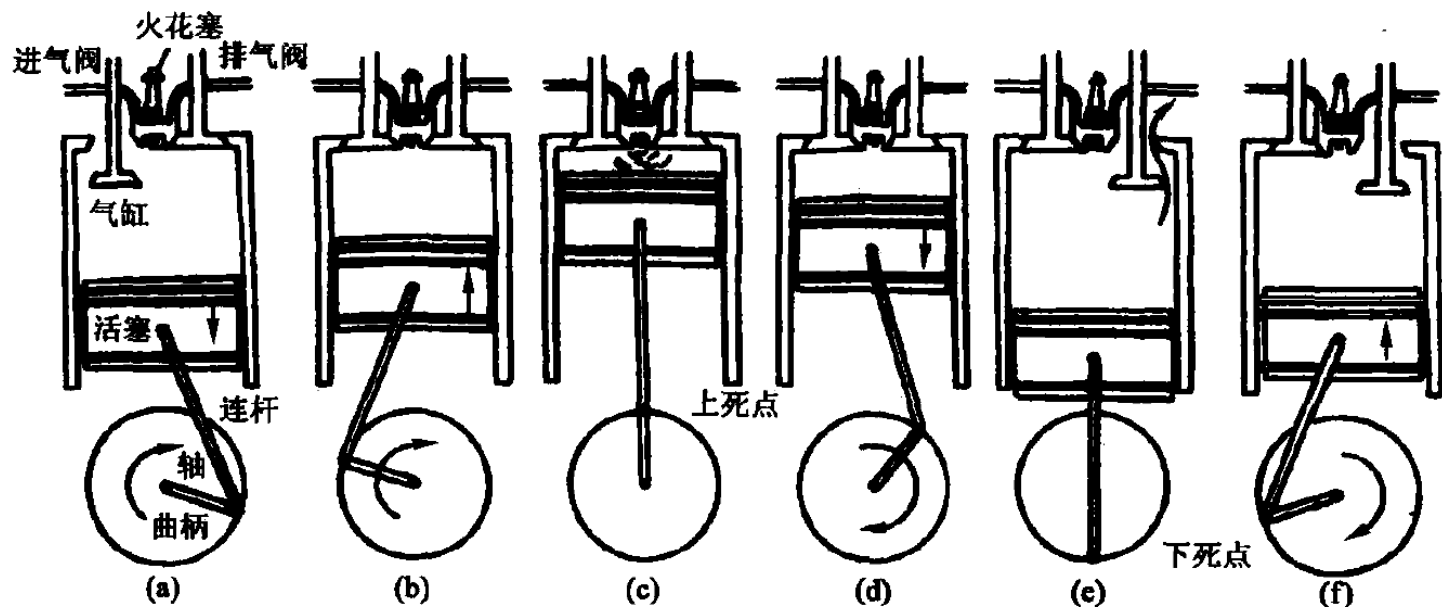
尼古拉斯·奥托
德国工程师，发明了基于奥
托循环的发动机（汽油机）。



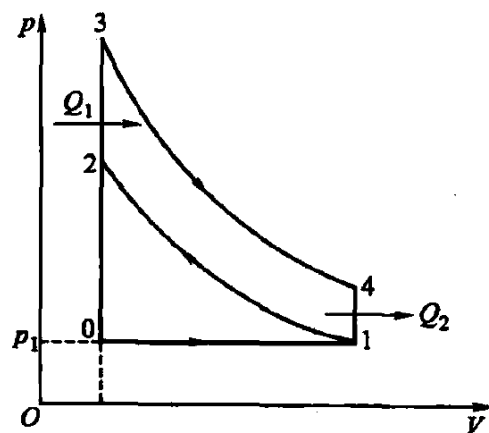
Rudolf Diesel
1858-1913

鲁道夫·狄赛尔
德国工程师，发明了基于狄
赛尔循环的发动机（柴油
机）。

奥托循环I



0-1 过程：进气 1-2 过程：压缩 2-3 过程：加热 3-4 过程：膨胀 4-1 过程：排气 1-0 过程：扫气



- 1-2 绝热压缩
- 2-3 等体加热：火花塞打火，点燃气体
- 3-4 绝热膨胀
- 4-1 等体放热：放出部分气体

奥托循环II

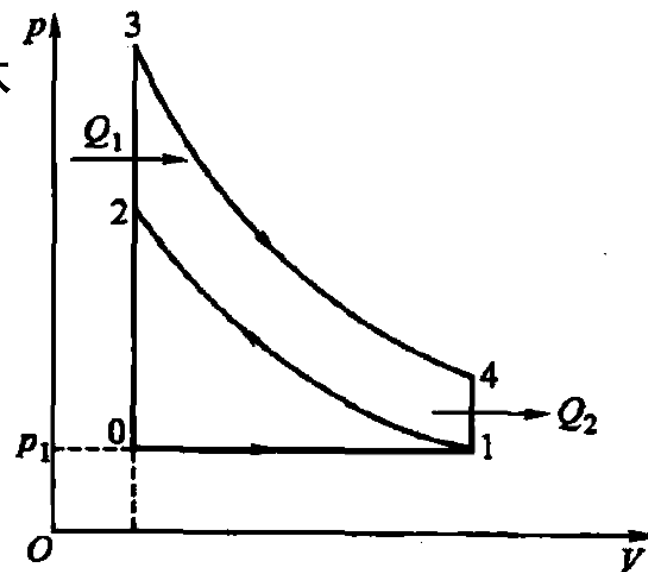
- 1-2 绝热压缩 $\Delta Q = 0$
- 2-3 等体加热：火花塞打火，点燃气体
 $Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2)$
- 3-4 绝热膨胀 $\Delta Q = 0$
- 4-1 等体放热：忽略放出的气体

$$Q_2 = \nu C_{V,m}(T_1 - T_4)$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

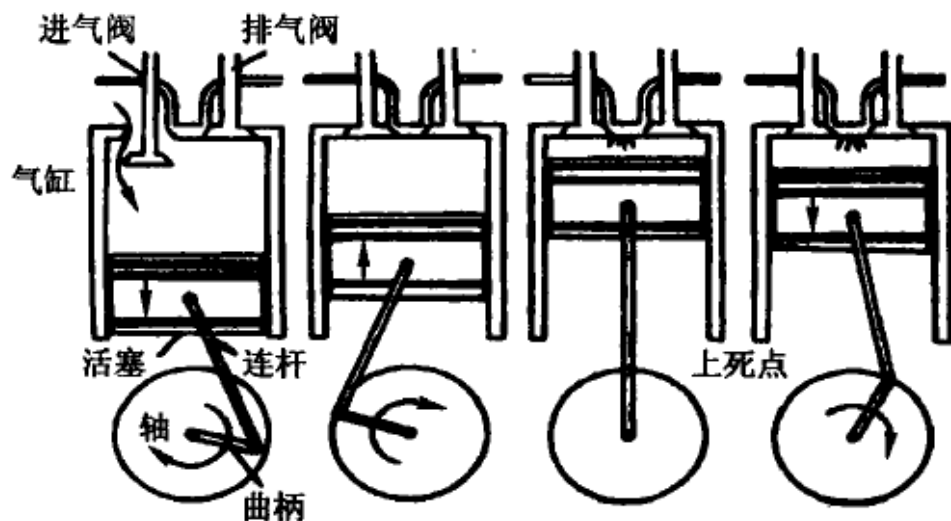
$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - K^{1-\gamma}$$

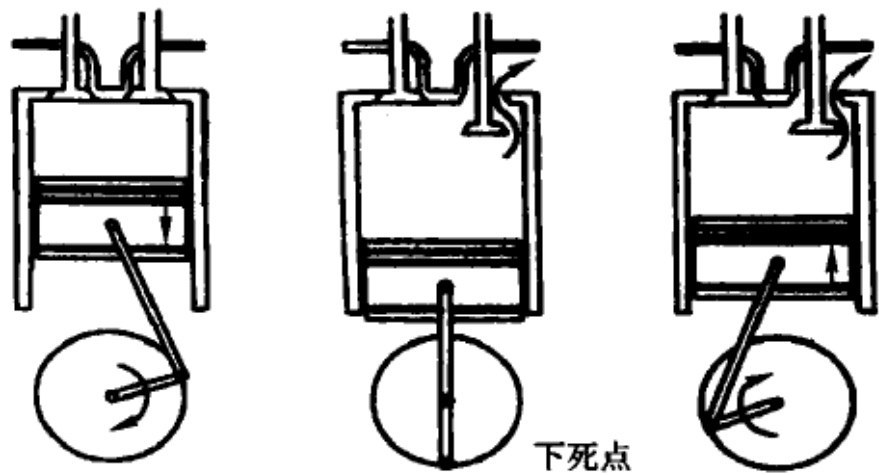


K: 压缩比, K越大, 效率越高

狄塞尔循环I



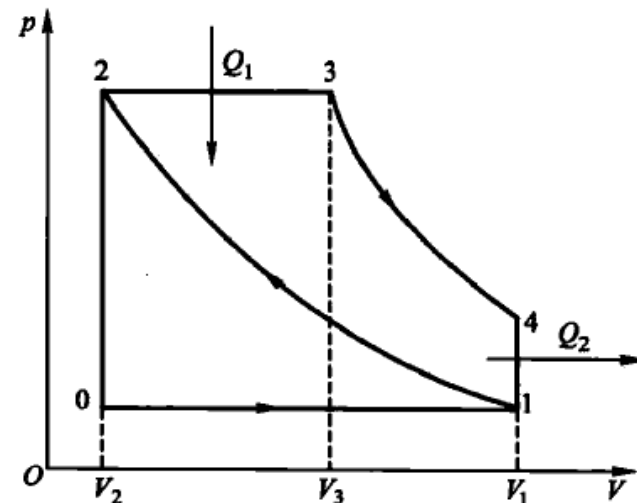
0-1 过程: 进气 1-2 过程: 压缩 2-3 过程: 加热



3-4 过程: 工作

4-1 过程: 排气

1-0 过程: 扫气



- 1-2 绝热压缩
- 2-3 等压加热: 此时空气温度超过柴油燃点。向气缸内喷入部分柴油, 柴油与空气混合燃烧放热。
- 3-4 绝热膨胀
- 4-1 等体放热: 放出部分气体

狄塞尔循环II

- 1-2 绝热压缩 $\Delta Q = 0$

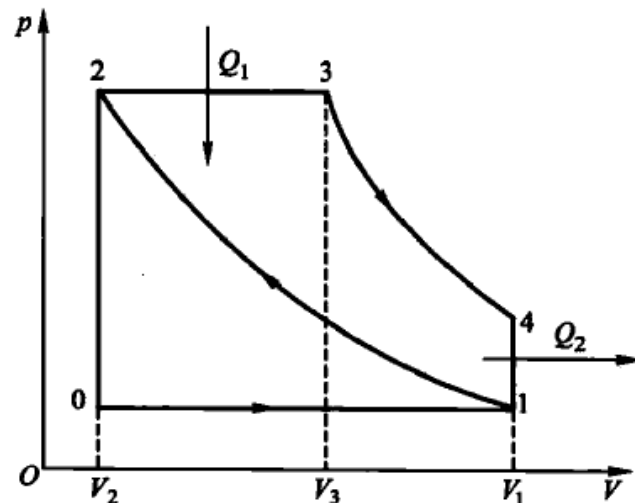
- 2-3 等压加热:

$$Q_1 = \nu C_{P,m}(T_3 - T_2)$$

- 3-4 绝热膨胀 $\Delta Q = 0$

- 4-1 等体放热: 忽略放出的气体

$$Q_2 = \nu C_{V,m}(T_1 - T_4)$$



$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{C_{V,m}(T_4 - T_1)}{C_{P,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)}$$

$$\rho = \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = K^{\gamma-1}$$

$$\eta(\rho, K, \gamma) = ?$$

课后作业

- 2.21/2.23/2.24/2.26/2.34/2.36
- 完成狄赛尔循环的效率推导