4. 第一定律与第二定律的区别：

热力学第一定律： $Q = \Delta E + A = E_2 - E_1 + A$

反映热运动中的能量守恒关系，不限制过程方向。

热力学第二定律：第二类永动机和理想致冷机是不可能的

热量不能自动从低温物体传到高温物体 —— 方向性

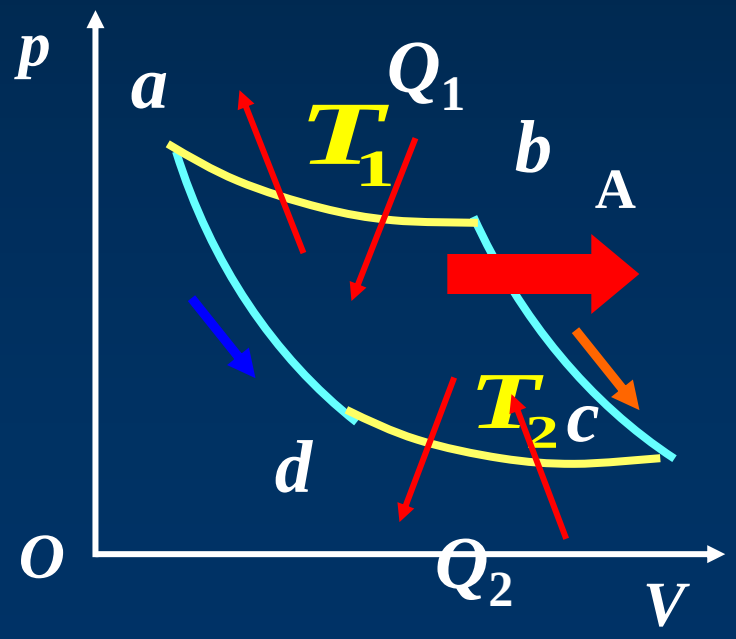
反映热运动过程中的方向性问题

二、自然过程的方向

（1）可逆过程

—能完全复原的过程

若系统经历了一个过程，而过程的每一步都可沿相反的方向进行，同时，不引起外界的任何变化，那么这个过程就称为可逆过程。



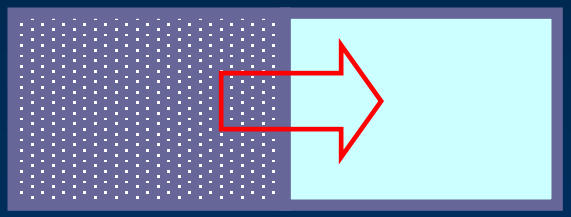
(2) 不可逆过程

如果对于某一过程，用任何方法都不能使系统和外界恢复到原来状态，该过程就是不可逆过程。

分析三种情况：

- 功热转换： $A \Leftrightarrow Q$?
- 热传导： 高温热源 —?— 低温热源
- 气体自由膨胀：

密 —?— 疏



在无外界作用下，不可能恢复原状态。

结论：一切与热现象有关的实际过程都是不可逆的!

(3) 自发过程

自然界中不受外界影响（孤立系统），而能够自动发生的过程（从非平衡态向平衡态进行）。

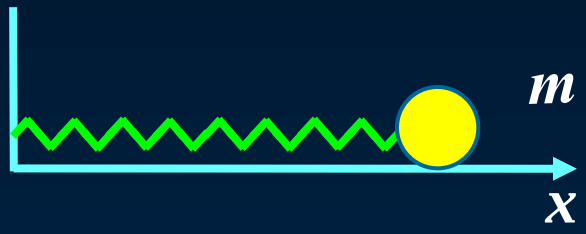
气体自由膨胀 ⟷ 自发过程 ⟷ 具有方向性

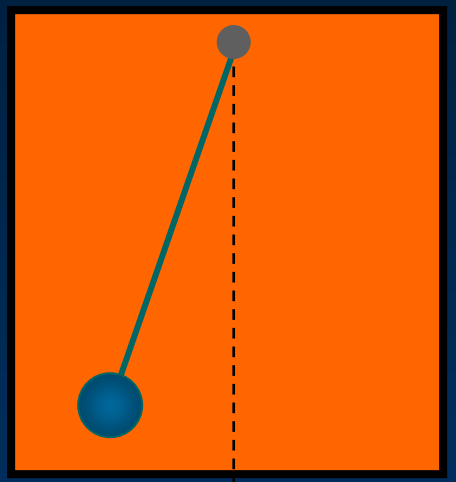
弹簧振子（无摩擦时） 可逆过程

（有摩擦时） 不可逆过程

单摆（有摩擦时） 不可逆过程

气体和墨水的扩散 不可逆过程





结论：一切与热现象有关的自发过程都是不可逆过程。

(4) 造成过程不可逆的因素：

不平衡和耗散等因素的存在，是导致过程不可逆的原因。

无摩擦的准静态过程是可逆过程（理想过程）

热力学第二定律揭示：

自然界一切自发过程都是单方向进行的不可逆过程。

11-8 卡诺定理

卡诺循环（不计摩擦和漏热等损耗）

所以，卡诺循环是一可逆循环，卡诺机为可逆机。

1. 在温度T_1与T_2的给定热源之间工作的一切可逆热机，效率相同，等于可逆卡诺热机效率。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{可逆机}$$

2. 在相同的高、低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率。

$$\eta_{不可逆机} = \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{可逆机}$$

卡诺定理的指导意义：

(1) 给出了热机效率的极限：$\eta_{可逆机}=1-\frac{T_2}{T_1}$

(2) 提高热机效率的途径：

增加温差 $\Delta T\uparrow\Rightarrow\eta\uparrow$

尽可能减少热机循环的不可逆性（减少摩擦、漏气、散热等耗散因素）。

- **卡诺定理的证明：**

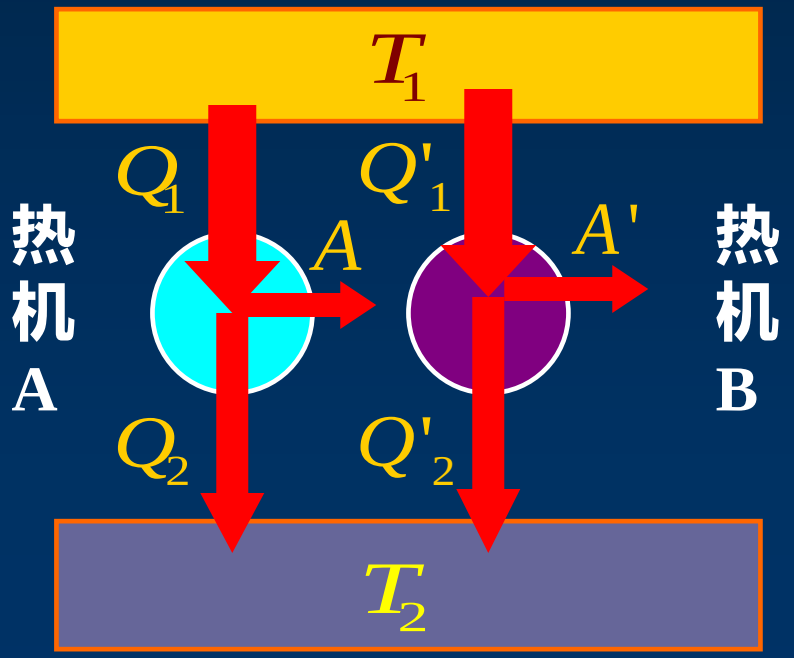
（可用热力学第二定律予以理论证明）

设两热机A，B，

$$\eta_A=\frac{A}{Q_1}\qquad \eta_B=\frac{A'}{Q'_1}$$

若a为可逆机，b为不可逆机，证明

$$\eta_A\geq\eta_B$$

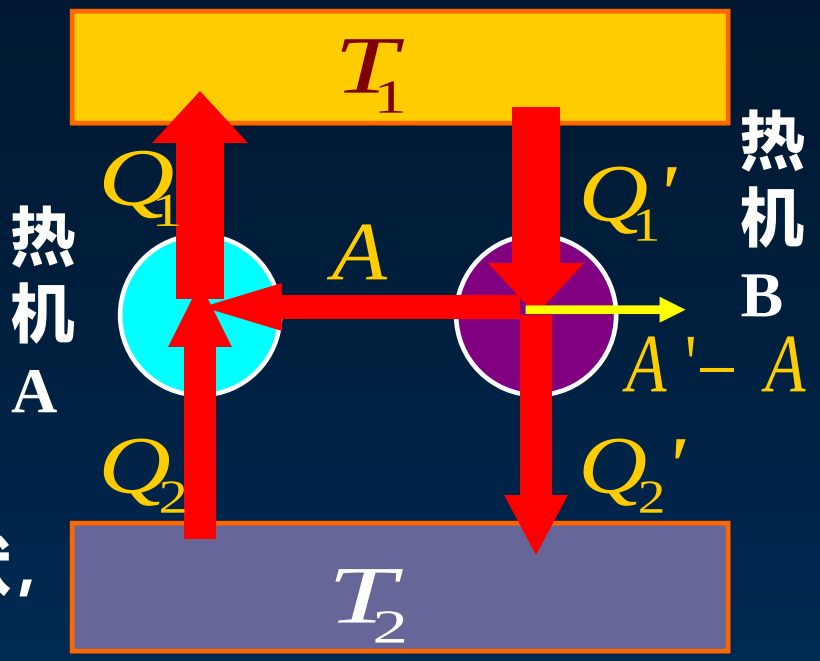


为讨论方便，可以调整热机，使

$$Q_2 = Q'_2$$

用反证法，假设 $\eta_A < \eta_B$

则必有 $A' > A$



令a逆向循环，使a，b组成联合机

联合机循环一周后，两机都恢复原状，

因为 $Q_2 = Q'_2$ 低温热源没有变化，

高温热源放出热量 $Q'_1 - Q_1$

对外作功 $A' - A$

热力学第一定律可知

$$A = Q_1 - Q_2 \qquad A' = Q'_1 - Q'_2$$

$$A' - A = Q'_1 - Q_1 > 0$$

违背第二定律的开尔文表述

$\eta_A < \eta_B$ 是不可能的

所以 $\eta_A \geq \eta_B$

若A，B都为可逆机，

A作逆循环，$\eta_A \geq \eta_B$

B作逆循环，$\eta_B \geq \eta_A$

$\Big\}\ \eta_A = \eta_B$

例1： 地球上的人要在月球上居住，首要问题就是保持他们的起居室处于一个舒适的温度。现考虑用卡诺循环机来作温度调节。设月球白昼温度为100^0C，而夜间温度为 -100^0C，起居室温度要保持在20^0C，通过起居室墙壁导热的速率为每度温差0.5kW，　**求：** 白昼和夜间给卡诺机所供的功率。

解： 在白昼欲保持室内温度低，卡诺机工作于致冷状态，从室内吸取热量Q_2，向室外放出热量Q_1，

则　$w = \dfrac{Q_2}{A} = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2} \longrightarrow A = \dfrac{Q_2}{w} = Q_2 \dfrac{T_1 - T_2}{T_2}$

每秒钟从室内取走的热量，即 $Q_2 = C(T_1 - T_2)$

$$A = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} = C \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_2} = 10.9 \times 10^3 \text{ W}$$

在黑夜欲保持室内温度高，卡诺机工作于“热泵”状态，从室外吸取热量Q_1，向室内放出热量Q_2，

$$w = \frac{Q_1}{A} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \longrightarrow Q_1 = A \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

每秒钟放入室内的热量：

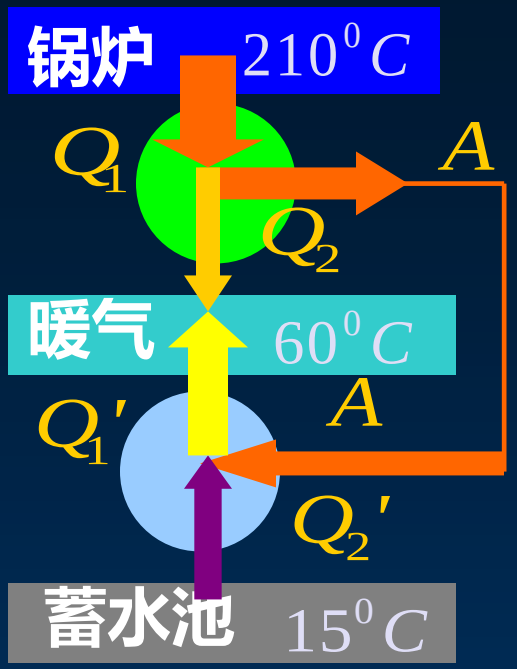
$$Q_2 = Q_1 + A = C(T_2 - T_1) = \frac{T_1}{T_2 - T_1} A + A = \frac{T_2}{T_2 - T_1} A$$

解得 $$A = \frac{C(T_2 - T_1)^2}{T_2} = 24.6 \times 10^3 \text{ W}$$

说明： 此种用可逆循环原理制作的空调装置既可加热，又可降温，这即所谓的冷暖双制空调。

例2： 有一动力装置，用蒸汽机带动致冷机。

求： 每燃烧1公斤燃料（燃烧值为 $2.09\times10^{7}\,J/kg$ ）所能供给暖气系统热量的理想值。



解： 蒸汽机的效率：$\eta=\dfrac{A}{Q_1}=1-\dfrac{T_2}{T_1}=31\%$

从 1kg 燃料中吸收的热量：

$$Q_1=2.09\times10^{7}\times1=2.09\times10^{7}\,J$$

对外所做的功：

$$A=\eta Q_1=6.48\times10^{6}\,J$$

放入暖气系统中的热量：

$$Q_2=Q_1-A=1.44\times10^{7}\,J$$

供给暖气系统的热量：

$$Q=Q_2+Q_1'=Q_1+Q_2'$$

致冷机的致冷系数：

$$\omega=\frac{Q_2'}{A}=\frac{T_2'}{T_1'-T_2'}=\frac{T_3}{T_2-T_3}$$

从蓄水池中吸取的热量：

$$Q_2'=\omega A=4.15\times10^{7}\,J$$

热力学基础

(1) 第一定律定义与应用

$$Q = \Delta E + A$$

→ 平衡态，准静态过程

三个等值过程：等 $P.T.V.$

绝热过程与多方过程

会定 γ, C_V, C_p

循环过程 ⇒ 热机，求 η

⇒ 致冷→致冷系数

卡诺循环 $\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

注意：① 判断热机与致冷循环

$P-V, P-T, V-T, S-T, \cdots$

② 确定热容量的正负

$$C = dQ/dT \Rightarrow C_V = \frac{i}{2}R, C_P = R + C_V$$

③ 将实际问题抽象成理想过程

④ 热机与致冷机的串联工作过程

⑤ 热力学第一定律的微分形式应用

(2) 第二定律

自然过程的方向性

可逆与不可逆

两种表述 —— 证明两者的一致性

卡诺定理的表述

注意：① 用第二定律证明有关问题

② 热力学第一定律与第二定律的关系

第12章 气体动理论

热力学 → 研究热力学系统的宏观运动规律

气体动理论 → 研究气体分子运动的基本特征与规律

微观理论：理想气体的微观模型 → 气体的压强公式 → 气体的温度公式 → 气体运动所遵循的统计规律

12-1 分子运动的经典图象与基本概念

一、物质的结构理论

- 宏观物体是由大量全同微粒 —— 分子、原子构成

  组成物质的分子数相当大，并且分子间存在着一定的距离。

  例：$1cm^3$的空气中包含有2.7×10^{19} 个分子

  例：水和酒精的混合现象

- 分子之间有相互作用力——分子力

  相互吸引力 相互排斥力

假定分子间的相互作用力有球对称性时，分子间的相互作用(分子力)可近似地表示为

$$f=\frac{\lambda}{r^s}-\frac{\mu}{r^t}\quad (s>t)$$

由分子力与分子距离的关系，有

$$f=0 \longrightarrow r=r_0=\left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$$

$r_0\approx 10^{-10}\ \mathrm{m}$ （平衡位置）

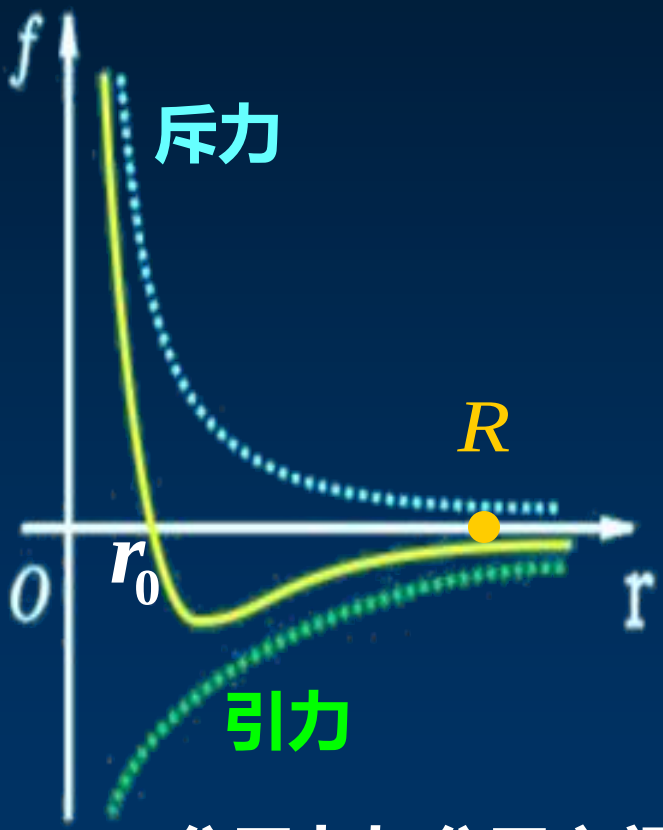
$r>r_0$ 分子力表现为引力

$r<r_0$ 分子力表现为斥力

R — 分子作用半径 $f\to 0$

- 分子在永不停息地作无序热运动

例如: 气体、液体、固体的扩散



分子力与分子之间距离的关系

结论：

一切宏观物体都是由大量分子所组成。分子都在永不停息地作无序（无规则）热运动，分子间都有相互作用的分子力。

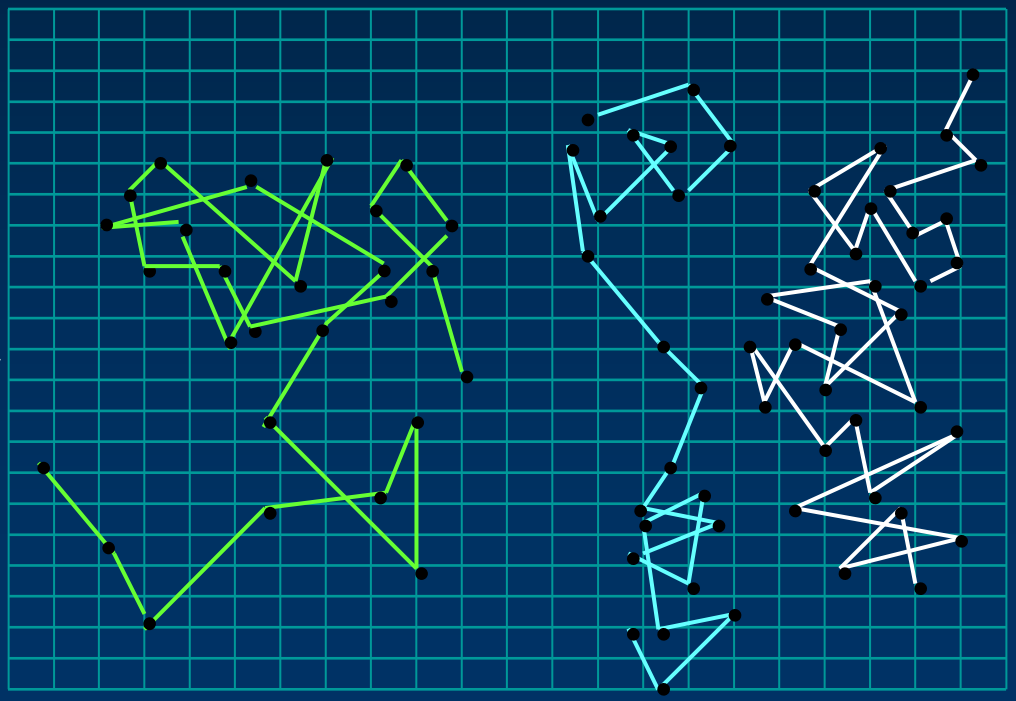
温度是微观无序运动程度的量度。

二、气体分子运动的特征

1. 气体分子热运动可以看作是在惯性支配下的**自由运动**

(1) 由于分子间距离很大，而分子力作用范围又很小，除分子与分子、分子与器壁相互碰撞瞬间外，气体分子间作用的分子力是极其微小的。

布朗运动



(2) 由于气体分子质量一般很小，重力对其作用一般可忽略。

(3) 分子之间的距离在数量级上约为分子本身线度的十倍以上，因此，分子可视为质点。

2. 气体分子之间的碰撞非常频繁。

一秒内一个分子和其它分子大约碰撞几十亿次(10^9次/秒)

三、气体分子热运动服从统计规律

- 统计方法的基本知识

N_A是M 的测量值M_A的次数，N_B是M 的测量值M_B的次数，……

则实验总次数为 $N = N_A + N_B + \cdots$

定义： $\bar{M} = \left(N_A M_A + N_B M_B + \cdots\right)/N$ 算术平均值

定义： $\bar{M} = \lim_{N\to\infty}(N_A M_A + N_B M_B + \cdots)/N$ 统计平均值

状态 A 出现的概率　　归一化条件 $\sum_i W_i = 1$

$$W_A = \lim_{N\to\infty}(N_A/N)$$

$$\bar{M} = \lim_{N\to\infty}\sum_i N_i M_i \Big/ N = \sum_i M_i W_i$$

- **统计性假设**

气体处在平衡态时，在无外场作用的条件下，分子的空间分布是均匀的。

假设　1）在容器中任一处气体分子的数密度相同。

2）平均说来，沿各个方向运动的分子数目相等，或者说沿各个方向，每个分子运动的机会均等。

3）对大量分子而言，沿空间相互垂直的三个坐标轴上的速度分量的各种平均值都相等。

容器中有N	$\vec{v}_1$	$\vec{v}_2$	$\cdots\cdots$ $\vec{v}_i$ $\cdots\cdots$	$\vec{v}_n$
个处于平衡	(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z})	(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})	$\cdots (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) \cdots$	(v_{nx}, v_{ny}, v_{nz})
态气体分子	ΔN_1	ΔN_2	$\cdots\cdots$ ΔN_i $\cdots\cdots$	ΔN_n

平衡态下理想气体分子速度分量的统计平均值为

$$\begin{cases} \overline{v}_x = \dfrac{\Delta N_1 v_{1x} + \Delta N_2 v_{2x} + \cdots + \Delta N_i v_{ix} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \dfrac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}}{N} \\ \overline{v}_y = \dfrac{\Delta N_1 v_{1y} + \Delta N_2 v_{2y} + \cdots + \Delta N_i v_{iy} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \dfrac{\sum_i \Delta N_i v_{iy}}{N} \\ \overline{v}_z = \dfrac{\Delta N_1 v_{1z} + \Delta N_2 v_{2z} + \cdots + \Delta N_i v_{iz} + \cdots}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \cdots + \Delta N_i + \cdots} = \dfrac{\sum_i \Delta N_i v_{iz}}{N} \end{cases}$$

气体处于**平衡状态**时，分子沿各方向运动的概率相等，故有

$$\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z = 0$$

平衡态下气体分子速度分量平方的统计平均值为

$$\overline{v_x^2}=\frac{\Delta N_1 v_{1x}{}^2+\Delta N_2 v_{2x}{}^2+\cdots+\Delta N_i v_{ix}{}^2+\cdots}{\Delta N_1+\Delta N_2+\cdots+\Delta N_i+\cdots}=\frac{\sum_i \Delta N_i v_{ix}{}^2}{N}$$

气体处于平衡状态时，气体分子沿各方向运动的概率相等，有

$$\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}\neq 0 \quad\Rightarrow\quad \overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}$$

对任一分子而言，有

$$v_i{}^2=v_{ix}{}^2+v_{iy}{}^2+v_{iz}{}^2$$

对所有分子求统计平均值，有

$$\Rightarrow\quad \overline{v^2}=\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}$$

气体分子运动不同于力学规律，遵循基于大量分子情况下的统计规律。气体动理论的基本点是大量气体分子的统计行为。