

第 30 次课_声音_摩尔热容量理论解释_热力学第一定律应用_卡诺热机_2007.12.21

介绍固体热容低温性质——量子理论

声速：牛顿 $v = \sqrt{p_0/\rho_0} \approx 289m/s$ 实际： $v = 343m/s$

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad B \text{ 体积模量} \quad \Delta P = -B \frac{\Delta V}{V} \quad B = -\Delta p / \left(\frac{\Delta V}{V} \right) = -V \frac{\Delta p}{\Delta V} = -V \frac{dp}{dV}$$

$$\text{等温过程: } p = \frac{nRT}{V} \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{nRT}{V^2} \quad B = -V \frac{dp}{dV} = \frac{nRT}{V} = \frac{PV}{V} = P \quad V = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

空气是热的不良导体 ——> 声波振动 (疏密区域之间无热量交换)

$$\text{绝热过程: } pV^\gamma = C \quad \longrightarrow \quad \frac{dp}{dV} = \gamma V^{-(\gamma+1)} C = \frac{-\gamma C}{V V^\gamma} = -\frac{\gamma p}{V}$$

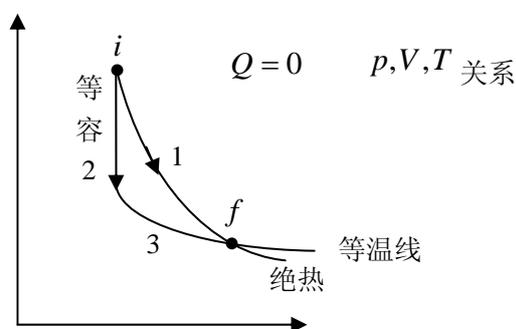
$$B = -V \frac{dp}{dV} = \gamma p$$

$$\text{空气 } \gamma = 1.4 \quad v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = 343m/s$$

热力学第一定律的应用

1) 绝热过程: $Q = 0$
 \downarrow
 $\Delta E_{\text{int}} = W$
 E_{int} : 态函数

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i}$$



$$\Delta E_{\text{int}}(\text{路径1}) = \Delta E_{\text{int}}(\text{路径2}) + \Delta E_{\text{int}}(\text{路径3 等温过程})$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & & \downarrow \\ Q_2 & & Q_3 + W \\ \downarrow & & \downarrow \\ nC_V(T_f - T_i) & & 0 \\ \underbrace{\hspace{2cm}} & & \\ \Delta T & & \end{array}$$

$$\Delta E_{\text{int}} = nC_V(T_f - T_i) = nC_V \Delta T$$

绝热过程或其他过程的内能变化 ——> 可以通过计算等容过程热量的变化得到。

$$\begin{aligned} \Delta T \rightarrow 0 \text{ 很小, } dE_{\text{int}} &= nC_v dT \\ \downarrow \\ dV \rightarrow 0 \quad dE_{\text{int}} &= dW = -pdV \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta T \rightarrow 0 \\ dV \rightarrow 0 \end{aligned}} \right\} pdV = -nC_v dT$$

$$d(pV) = d(nRT) \quad \text{代入}$$

$$Vdp + pdV = nRdT \rightarrow Vdp = nC_v dT + nRdT = n(C_v + R)dT = nC_p dT$$

(2)式比(1)式:

$$\frac{Vdp}{pdV} = \frac{nC_p dT}{-nC_v dT} = -\frac{C_p}{C_v} = -\gamma$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\Downarrow$$

$$\int_i^f \frac{dp}{p} = -\gamma \int_i^f \frac{dV}{V}$$

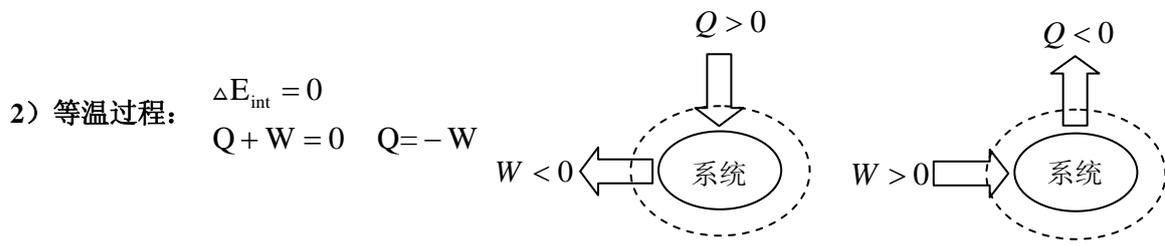
$$\Downarrow$$

$$\ln \frac{p_f}{p_i} = -\gamma \ln \frac{V_f}{V_i} = -\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma$$

$$\Downarrow$$

$$\ln \frac{p_f}{p_i} + \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma = \ln \frac{p_f V_f^\gamma}{p_i V_i^\gamma} = 0 \Rightarrow p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma = \text{const}$$

i, f 在绝热线上任意两点 $pV^\gamma = \text{const}$ 绝热过程



等温过程中 气体吸收热量 ($Q > 0$) 则系统对外界做功 ($W < 0$)
 气体放出热量 ($Q < 0$) 则外界对系统做功 ($W > 0$)

3) 等容过程: $W = 0$
 $\Delta E_{\text{int}} = Q$ 热量 ($Q > 0$) 输入全部转化为内能, 内能增加 \uparrow , 温度上升 \uparrow
 放出热量 ($Q < 0$), 系统内能下降 \downarrow , 温度下降 \downarrow 。

4) 循环过程: 从初态出发不按原路径又回到初态

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

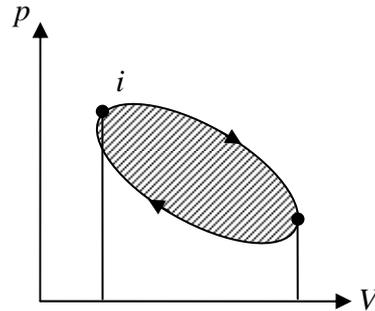
$$Q = -W$$

逆时针: $W > 0$ 外界对系统做功

$Q < 0$ 系统放出热量

顺时针: $W < 0$ 系统对外界做功

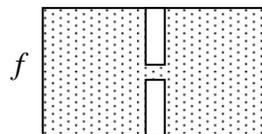
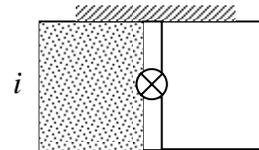
$Q > 0$ 系统吸收热量



5) 绝热自由膨胀: $W=0$

$$Q=0$$

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \rightarrow \text{温度不变}$$

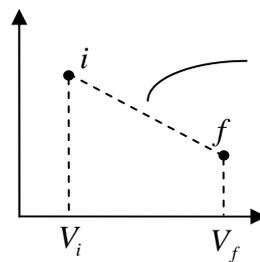


6) 一般过程: $\Delta E_{\text{int}} = Q + W$

如等压过程: $\Delta E_{\text{int}} \neq 0$

$$W \neq 0$$

$$Q \neq 0$$



这一过程为非平衡态过程，无法在 pV 图用准静态过程表示，故用虚线表示

Chapter 24 Entropy and the Second Law of Thermodynamics

教材上这一章内容的顺序:

- 1) 不可逆过程 \rightarrow 熵增加原理 \rightarrow 2) 熵变(ΔS)的定义 \rightarrow 不可逆过程的熵变 \rightarrow
- 3) 热力学第二定律 \rightarrow 4) 卡诺热机、循环、定律及效率 \rightarrow 熵 \rightarrow 5) 制冷机 \rightarrow 6) 真实热机效率 \rightarrow 7) 第二定律其他表述 \rightarrow 8) 熵的统计概念

但我们将沿着人们发现熵的历史足迹介绍熵这一重要概念!

卡诺定理 \longrightarrow 熵及热力学第二定律 \longrightarrow 可逆和不可逆过程

热学中的“万有引力定律”

卡诺 Carnot (1796-1832): 染霍乱之死, 生前所有物品 (包括手稿) 在烧掉之前, 他 36 岁

弟弟从中抢出一小部分手稿 \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{卡诺热机} \\ \text{卡诺循环} \\ \text{卡诺定理} \end{array} \right.$

作为一个身处蒸汽机迅速发展并得到广泛应用时代的法国科学家, 在看到从国外进口的蒸汽机的性能远远超过自己国家生产的蒸汽机时, 卡诺没有像蒸汽机工程师那样致力于怎样改进和提高其效率, 而是在详述了蒸汽机在工业、政治和经济上的重要性后, 提出了一个问题:

热机的效率是否有一个最高极限??

卡诺提出一个关键的科学问题, 并给出了答案。

而另一个工程师的典范: J.瓦特在技术上的改进使蒸汽机变得实用, 引领了蒸汽机时代的到来, 但工程师不关心蒸汽机效率的理论极限, 而是实际的效果。

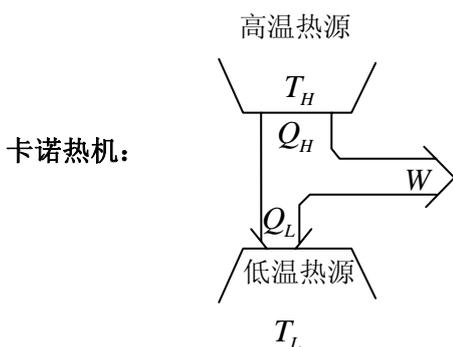
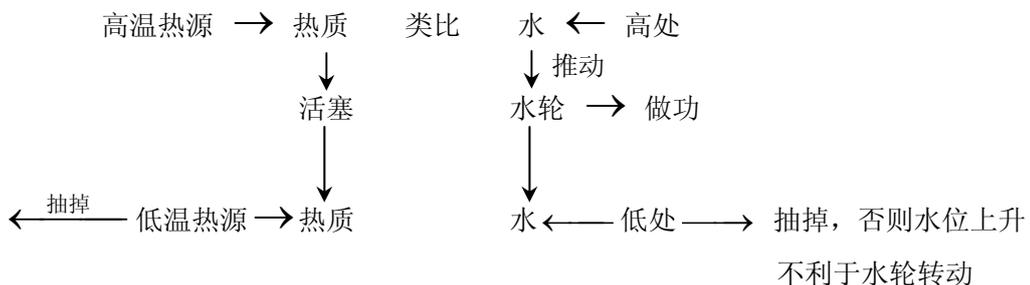
瓦特: 原本想赚钱 \longrightarrow 然而却发明了更为有效的蒸汽机, 导致社会革命性的变化

卡诺: 原本想让蒸汽机更有效 \longrightarrow 却催生了热力学, 导致物理学革命性的进展

技术: 不争第一, 只争最好 } 都是重要的创造性
科学: 不争最佳, 只争第一 }

蒸汽机的构造:

卡诺时代热力学第一定律 (能量守恒) 没有诞生, 也不知道热量 Q 的真实含义, 那时普遍接受的热质说:



热机效率:

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$