热 学 ：研究物体热运动。

研究方法：

分子动理论：研究热现象的微观理论，从物质的微观结构出发，运用统计平均的方法揭示热现象的微观本质。

热力学：研究热现象的宏观理论

7 热力学基础

从能量观点出发, 以观察和实验事实为依据, 分析研究物态变化过程中有关热、功转化的关系和条件.

阐述热、功转化的关系的是热力学第一定律

阐述热、功转化的条件的是热力学第二定律

7.1 热力学第一定律

7.1.1 关于热力学的一些基本概念

* 热力学系统（热力学研究对象，简称系统）

开放系统：系统与外界既有能量传递，又有质量传递的系统。

孤立系统：系统与外界既没能量传递，又没质量传递的系统。

封闭系统：系统与外界只有能量传递，没有质量传递的系统。

（a）一般系统：与外界既有功的交换又有热量的传递

（b）透热系统：与外界没有功的交换但有热量的传递

（c）绝热系统：与外界没有热量的传递但有功的交换

*热力学过程：热力学系统状态随时间变化的过程

非静态过程（非平衡过程）——实际过程

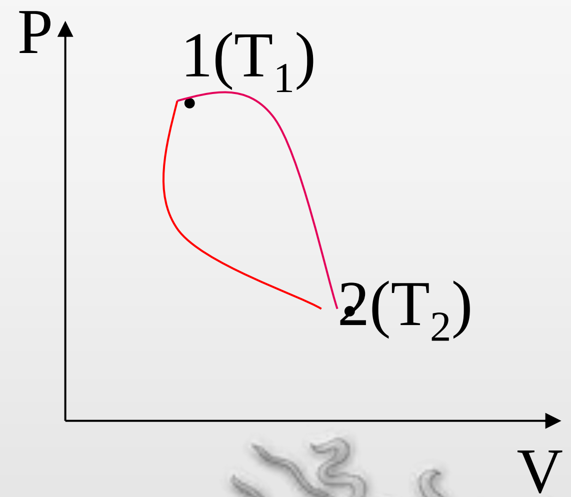
准静态过程（平衡过程）——理想过程：过程所经历的所有中间状态都可近似看作平衡态。

$$\left.\begin{array}{l}\text{P—V图上}\\ \text{P—T图上}\\ \text{V—T图上}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\text{平衡态——一个点}\\ \text{准静态过程——一条曲线}\end{array}$$

*系统的内能

理想气体的内能

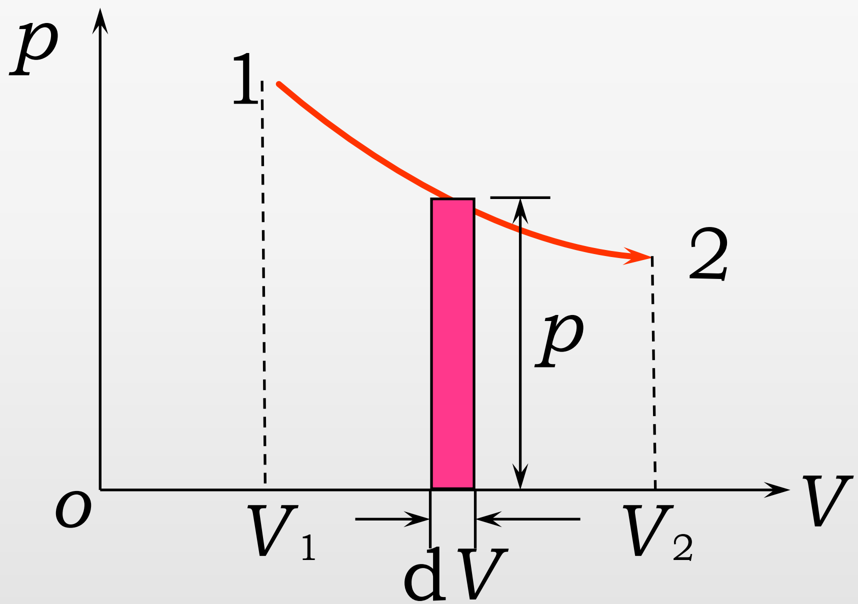
$$E=\frac{m}{M}\frac{i}{2}RT \qquad E=E(T)$$

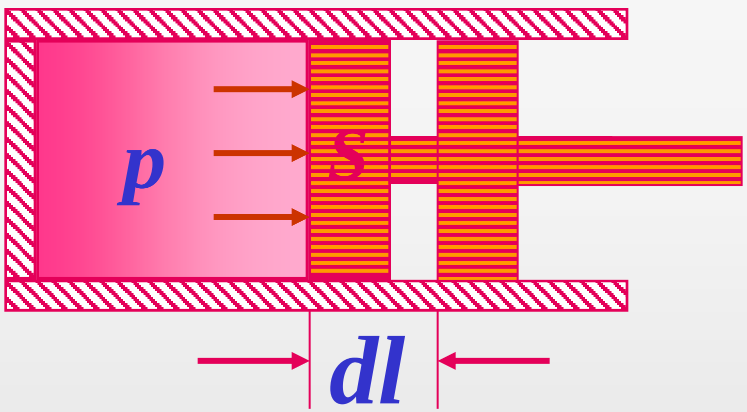


内能是状态参量的函数，内能的变化由状态变化单值决定。

* 准静态过程的功

体系对外作功，消耗体系的内能，体系的温度降低。所以做功是体系与外界能量交换的一种方法。是系统内分子无序运动的能量向外界有序运动能量的转换——能量传递的宏观形式。





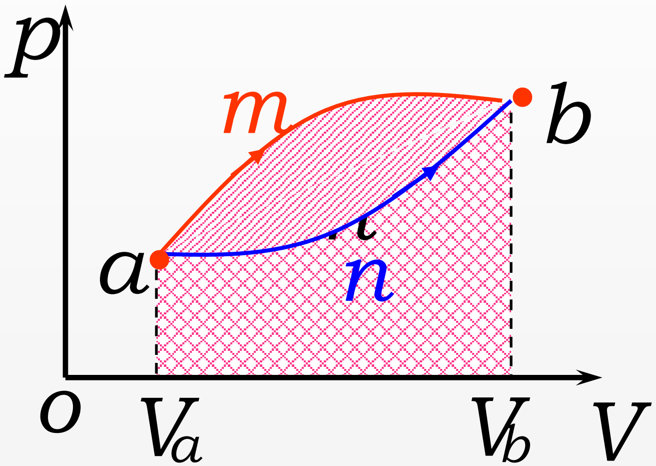
$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{l} = PSdl = PdV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

功的几何意义：

功在数值上等于pv图上过程曲线下的面积。

$$A_{amb} > A_{anb}$$



功和所经历的过程有关

＊ 热量

热量不是一种物质，它是物质之间进行能量交换的一种方式，这种方式是通过分子的热运动以及分子间的碰撞来实现的——能量传递的微观形式。

$$Q = cm(T_2 - T_1)$$ c—物质的比热容

实验证明：

外界对系统做功

外界对系统传热

系统内能改变

在使系统的状态改变上传热和作功具有等效性。

7.1.2 热力学第一定律

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

物理意义：包括热量在内的能量守恒定律

表明：热（无规则运动）和功（有规则运动）的转换可通过系统内能变化来实现。

对于一微小的过程第一定律可表示为： $dQ = dE + dA$

注意：

1. Q是一个过程量 $(Q = E_2 - E_1 + A)$

2. 正负号的规定：

$Q > 0$ (系统吸热)； $Q < 0$ (系统放热)

$A > 0$ (系统对外作功)； $A < 0$ (外界对系统作功)

$\Delta E > 0$ (系统内能增加)； $\Delta E < 0$ (系统内能减少)

3. 热力学第一定律适用于任何系统的任何过程（包括非静态过程）

4. 对于准静态过程热力学第一定律可表达为：

$$Q = E_2 - E_1 + \int P dV$$

7.2 热力学第一定律对理想气体等值过程的应用

7.2.1 摩尔热容

1mol物质升温1K所需的热量

定义： $C_{mol}=\dfrac{dQ}{dT}$

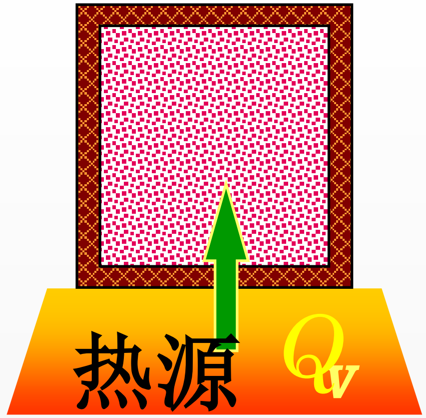
$\dfrac{m}{M}$摩尔物质从$T_1\rightarrow T_2$： $Q=\dfrac{m}{M}C_{mol}(T_2-T_1)$

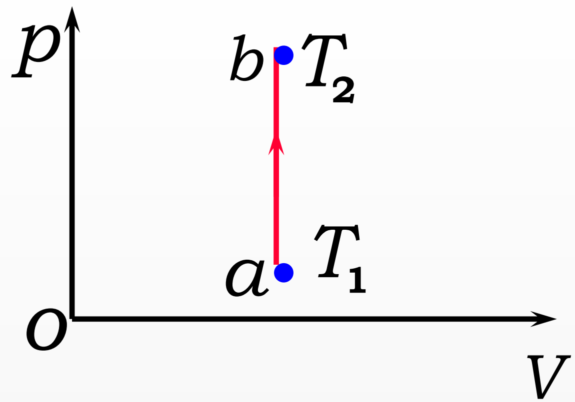
$\because$ Q的大小与过程有关

$\therefore$ C_{mol}的大小也与过程有关

7.2.2 等容过程

特征：$dV = 0 \rightarrow A = 0$





过程方程：$\dfrac{P}{T} =$ 恒量

$$Q_V = \Delta E = \frac{m}{M}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1)$$

等容升压：$Q_V > 0$（吸热）

等容降压：$Q_V < 0$（放热）

*等容摩尔热容 C_V

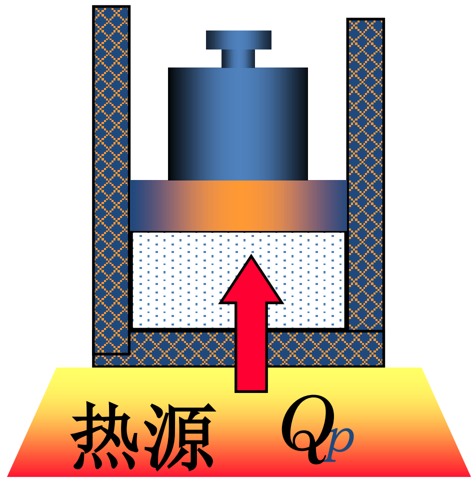
$$\left.\begin{array}{l} C_V = \dfrac{dQ_V}{dT} \\ dQ_V = dE\ （\because dV = 0 \therefore dA = PdV = 0） \\ E = \dfrac{i}{2}RT \rightarrow dE = \dfrac{i}{2}RdT \end{array}\right\} C_V = \frac{i}{2}R$$

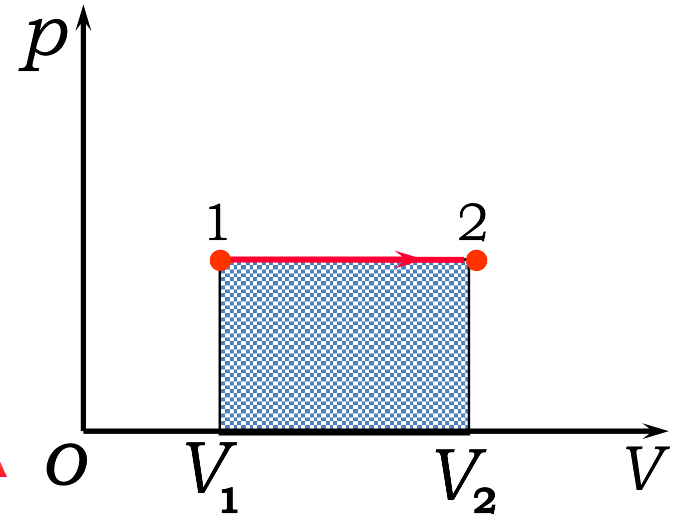
$$\Delta E = \frac{m}{M}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V\Delta T = Q_V$$

7.2.3 等压过程

特征：$dp = 0$

过程方程：$\dfrac{V}{T} = $ 恒量





$$A = \int P dV = P(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \frac{m}{M}\frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

等压膨胀：$Q_P > 0$

等压压缩：$Q_P < 0$

$$Q_P = \Delta E + A$$

*等压摩尔热容C_P

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT}$$

$$dQ_P = dE + PdV = \frac{i}{2} RdT + RdT$$

$$C_P = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R = C_V + R$$

$$PV = RT \rightarrow d\text{（}PV\text{）} = PdV + VdP = PdV = RdT$$

$$Q_P = \Delta E + A$$

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

$$\left.\begin{array}{l} Q_P = \Delta E + A \\ A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1) \\ \Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) \end{array}\right\} Q_P = \frac{m}{M}(C_V + R)(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_P \Delta T$$

$$C_V = \frac{i}{2} R \qquad C_P = \frac{i+2}{2} R$$

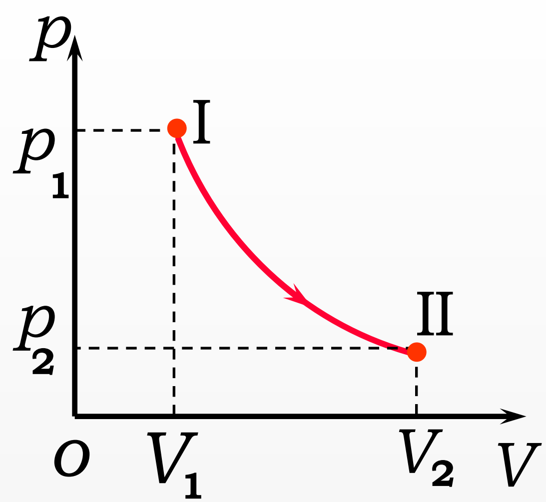
*比热容比 $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V} = \dfrac{i+2}{i}$

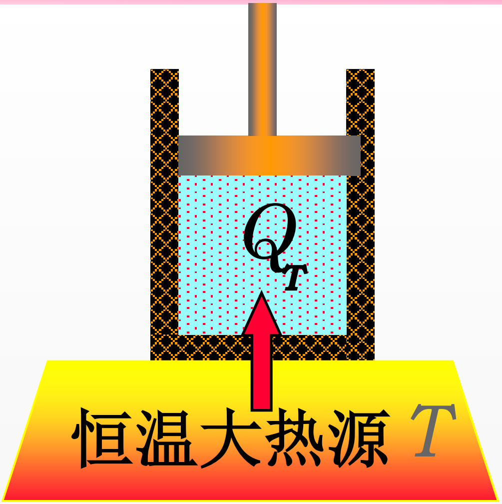
$$\begin{cases} \text{单原子：} i = 3 & \gamma = 5/3 \\ \text{双原子：} i = 5 & \gamma = 7/5 \\ \text{多原子：} i = 6 & \gamma = 8/6 \end{cases}$$

7.2.4 等温过程

特征：$\mathrm{d}T = 0$

$dE = 0$





过程方程：PV=常量

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = \frac{m}{M}\int_{V_1}^{V_2} RT\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M}RT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$\Delta E = 0$

$\because P_1V_1 = P_2V_2$

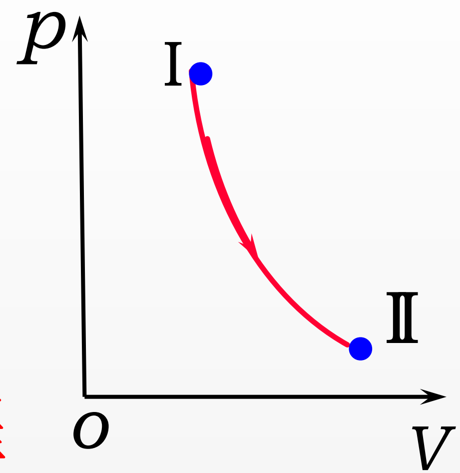
$Q_T = A + \Delta E = A$

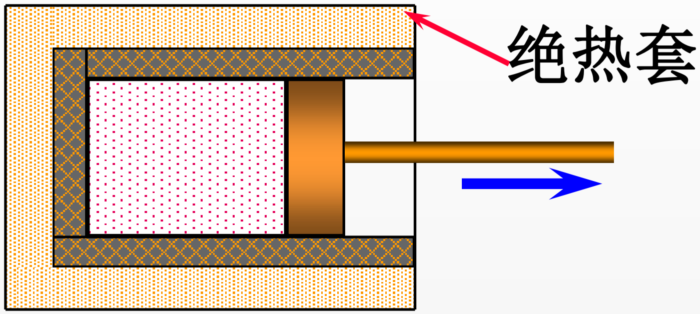
等温膨胀：$Q_T = A > 0$ （吸热）

等温压缩：$Q_T = (-A) < 0$ （放热）

7.3 绝热过程　多方过程

7.3.1绝热过程





特征：　$Q = 0$

一、准静态绝热过程

$$*A = -\Delta E = -\frac{m}{M}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2}(P_1V_1 - P_2V_2) = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$

证明：$$\frac{i}{2}(P_1V_1 - P_2V_2) = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\frac{2}{i}} = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\frac{2}{i} + 1 - 1}$$

$$= \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\frac{i+2}{i} - 1} = \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$