

# 第十二章 热力学基础

## *Thermodynamics*

1. 理解准静态过程的概念;
2. 掌握内能、功和热量的概念;
3. 掌握热力学第一定律及其在各等值过程的应用; (重点)
4. 掌握定压摩尔热容和定容摩尔热容的概念; (重点)
5. 掌握绝热过程方程及内能和功的特点; (重点)

6. 理解循环过程及其特征;
7. 掌握卡诺循环; (重点)
8. 掌握效率及致冷系数计算。(重点)
9. 掌握热力学第二定律的两种描述;  
(重点)
10. 理解可逆过程与不可逆过程;
11. 了解卡诺定理;
12. 了解热力学第二定律的统计意义、熵与熵增加原理; (难点)

# 热力学基础 第一讲

## 12.1 热力学第一定律

- 一、准静态过程
- 二、内能、功、热量
- 三、热力学第一定律

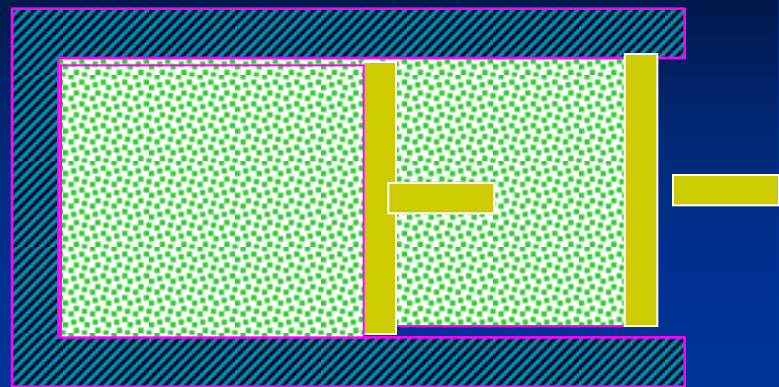
## 12.2 热力学第一定律在定值过程的应用

- 一、等体过程
- 二、等压过程
- 三、等温过程
- 四、摩尔热容

# 12.1 热力学第一定律

## 一、准静态过程

### 1、热力学过程



### 2、非静态过程

热力学过程经历的中间状态为非平衡态，则此过程称**非静态过程**。

从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间——弛豫时间

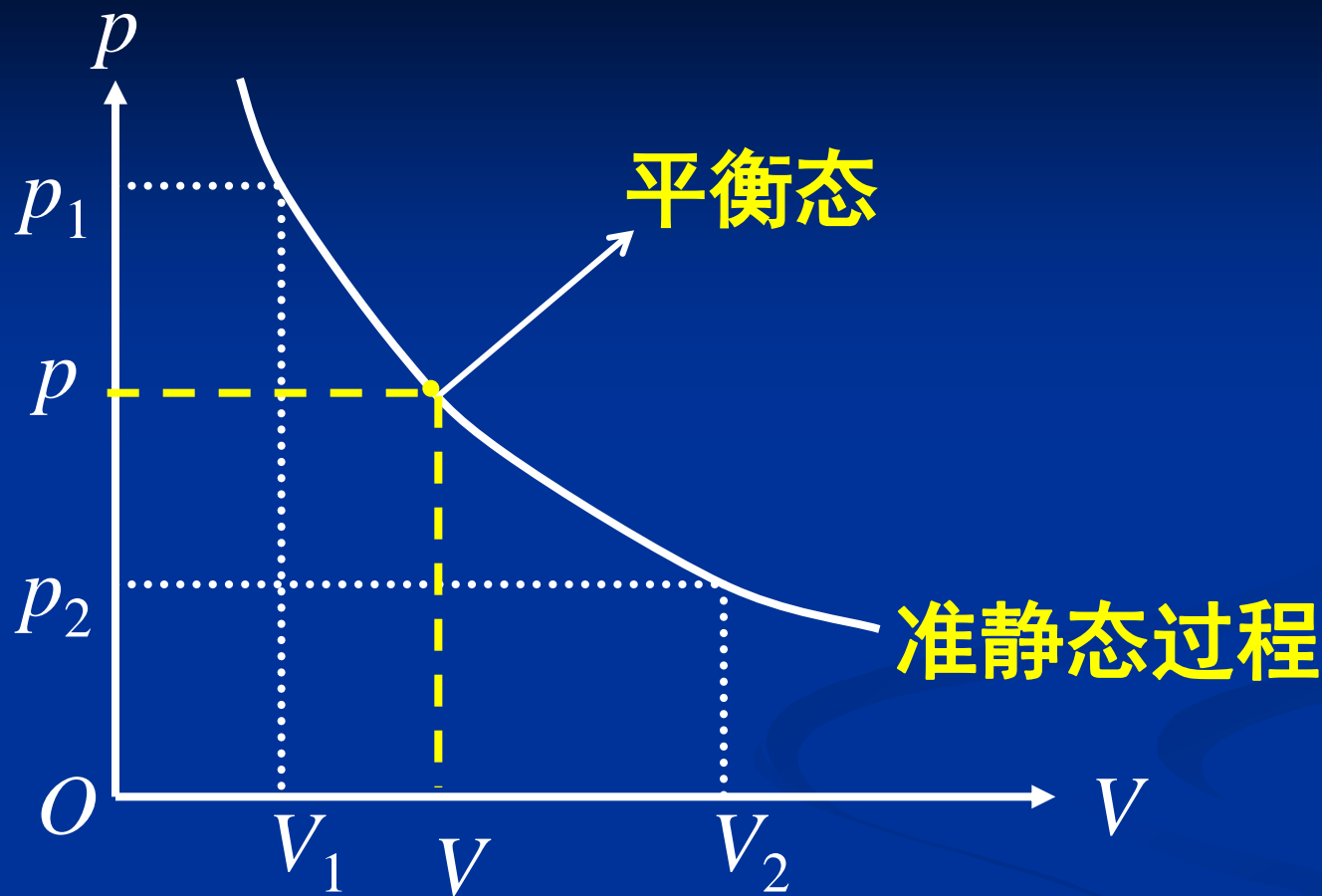
### 3、准静态过程 $P$ - $V$ 图

热力学过程所经历的每一中间状态，可以近似为平衡态——准静态过程。

准静态过程实现条件  
——“无限缓慢”

实际过程进行的特征  
时间  $\gg$  弛豫时间  
——近似准静态过程





系统的一个平衡态： $P$ - $V$ 图上的一点

系统的准静态过程： $P$ - $V$ 图上的曲线

# 热力学基础 第一讲

## 12.1 热力学第一定律

一、准静态过程

二、内能、功、热量

三、热力学第一定律

## 12.2 热力学第一定律在定值过程的应用

一、等体过程

二、等压过程

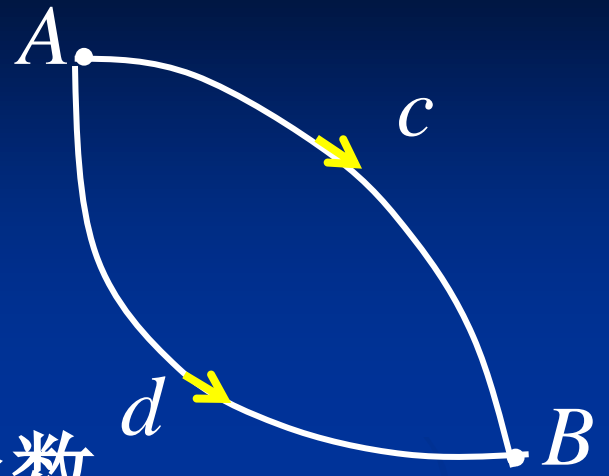
三、等温过程

四、摩尔热容

## 二、功 热量 内能

### 1、内能

$$E = E(T) = \frac{i}{2} \nu RT$$



1)理想气体的内能仅是温度的函数

2)改变系统内能的方式

之一：热传递      之二：做功；

3)系统内能的增量只与系统始、末状态有关，与过程无关



## 2、功

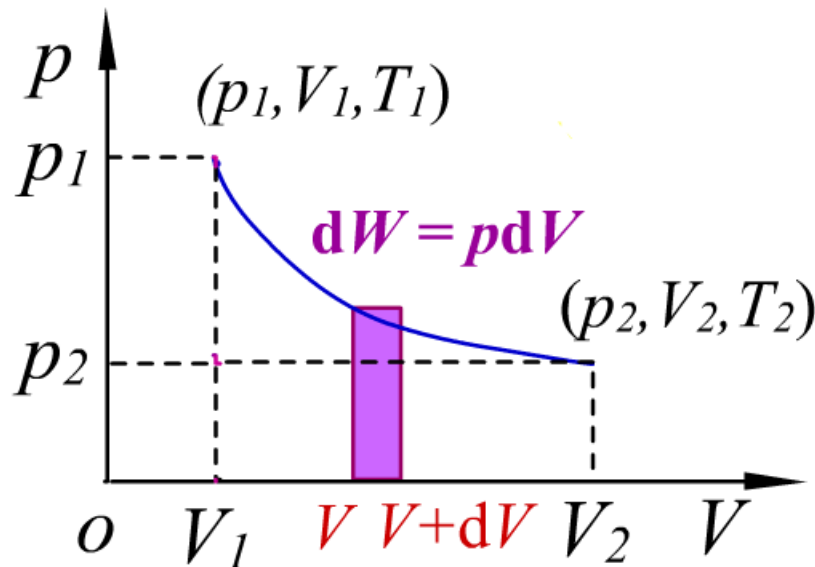
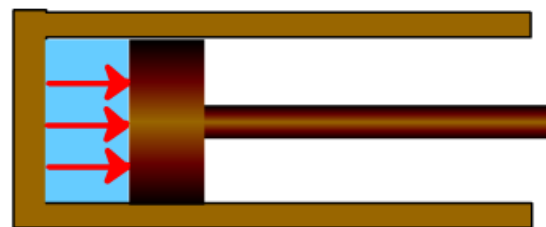
有规则运动能量与无规则运动能量之间的转换

准静态过程中功的计算

$$\begin{aligned} dA &= Fdx \\ &= pSdx = pdV \end{aligned}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

• 系统**做功**不仅与始末状态有关，还与**过程**有关



不同过程的功

负功

正功

### 3、 热量

#### (1) 例子

外界向系统传递热量，系统内能增大，如**加热**；

系统向外界传递热量，系统内能减小，如**散热**；

#### (2) 定义

系统与外界之间由于存在**温度差**而传递的能量叫做**热量**。

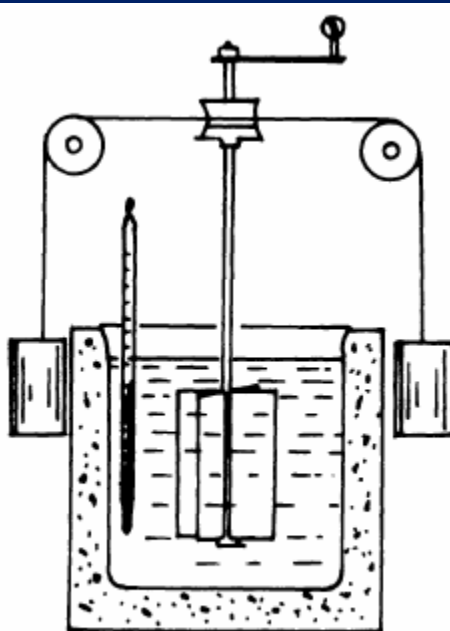
#### (3) 本质

外界与系统相互交换热量。  
**分子热运动**→**分子热运动**

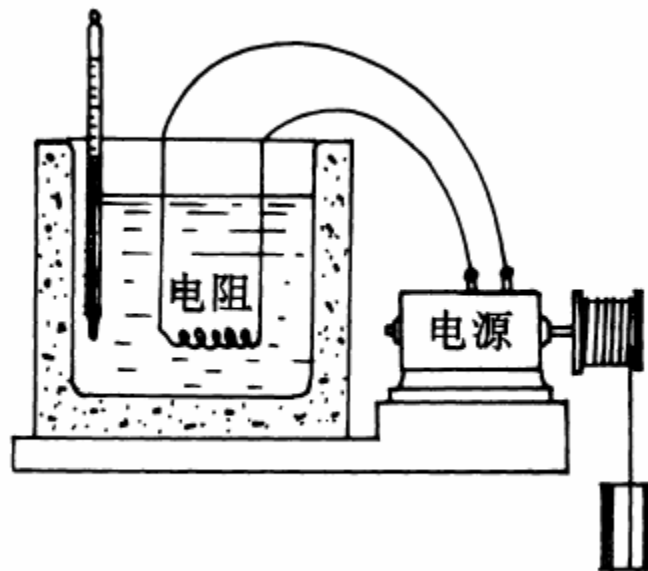
**说明** **热量**传递的多少与其传递的**过程**有关

# 焦耳实验 (Joule Experiment)

在从1840年开始的20多年里：用各种不同的**绝热过程**使物体升高相同的**温度**，所需要的**功**是相等的。



(a)



(b)

在**绝热过程**（包括非静态的绝热过程）中，外界对系统所作的**功**仅取决于系统的初态和终态，而**与过程无关**。

# 热力学 第一讲

## 12.1 热力学第一定律

一、准静态过程

二、内能、功、热量

三、热力学第一定律

## 12.2 热力学第一定律在定值过程的应用

一、等体过程

二、等压过程

三、等温过程

四、摩尔热容

# 热力学第一定律的诞生

## 第一类永动机

不需要外界提供能量，  
也不需要消耗系统的内能，  
但可以持续对外界做功的机器。





# 第一类永动机

要科学， 不要永动机！

—— 焦耳





# 三、热力学第一定律

## 1、内容

系统从外界吸收的热量，一部分使系统内能增加，另一部分使系统对外界做功

$$Q = \Delta E + A = (E_2 - E_1) + A$$

对于微小过程  $dQ = dE + dA$

## 2、本质

热力学第一定律是包括热现象在内的能量守恒定律，对任何物质的任何过程都成立。



$$Q = \Delta E + A = (E_2 - E_1) + A$$

•符号规定:

热量  $Q$ : 正号——系统从外界吸收热量  
负号——系统向外界放出热量

功  $A$ : 正号——系统对外界做功  
负号——外界对系统做功

内能  $\Delta E$ : 正号——系统能量增加  
负号——系统能量减小

•计算中, 各物理量的单位是相同的, 在SI制中为焦耳[J]

# 热力学 第一讲

## 12.1 热力学第一定律

- 一、准静态过程
- 二、内能、功、热量
- 三、热力学第一定律

## 12.2 热力学第一定律在定值过程的应用

- 一、等体过程
- 二、等压过程
- 三、等温过程
- 四、摩尔热容

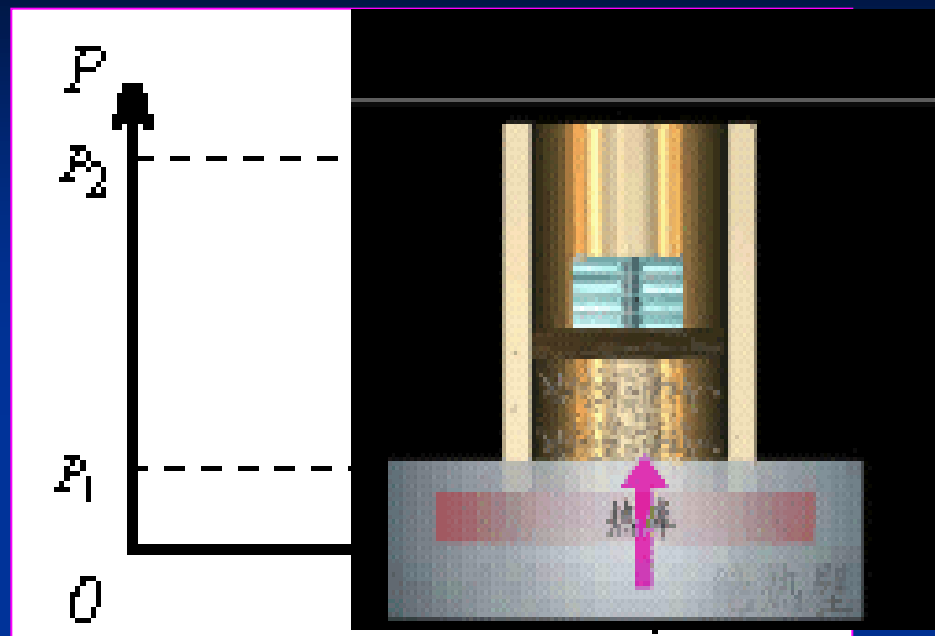
# 12.2 热力学第一定律对定值过程的应用

## 一、等体过程

- 特点:  $V=\text{const}$
- 过程曲线——等体线。
- 过程方程:  $p/T = C$
- 内能、功和热量的变化

$$dV = 0, A = 0$$

$$Q_V = \Delta E = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$$



### • 特征:

系统对外界不作功，系统吸收的热量全部用于增加系统的内能。

## 二、等压过程

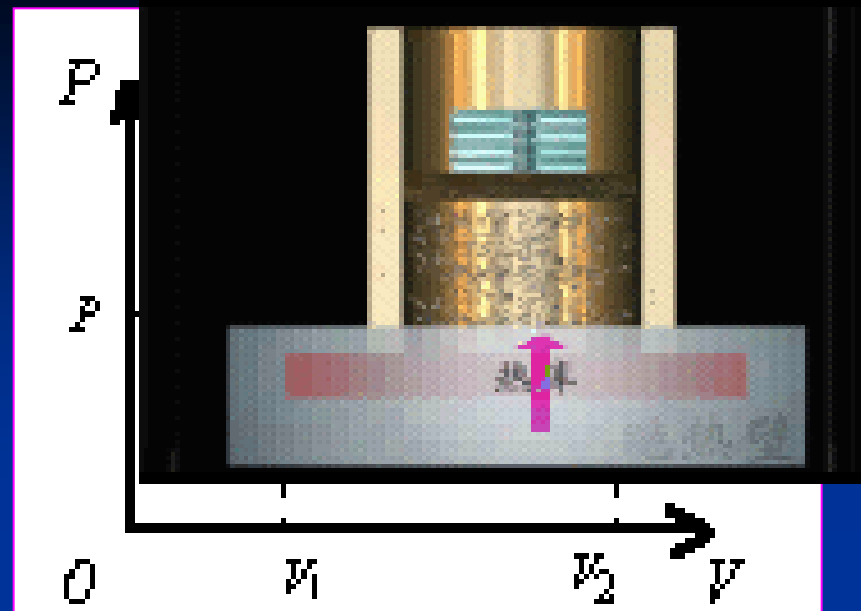
- 特点:  $p=\text{const}$
- 过程曲线——等压线。

- 过程方程:  $V/T = C$

- 内能、功和热量的变化

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \nu R \Delta T$$

$$Q_p = E_2 - E_1 + A = \nu \frac{i+2}{2} R \Delta T$$



- 特征:

吸收的热量  
——增加系统的内能  
——对外界做功。

系统吸收的热量，  
全部用来对外做功。

### 三、等温过程

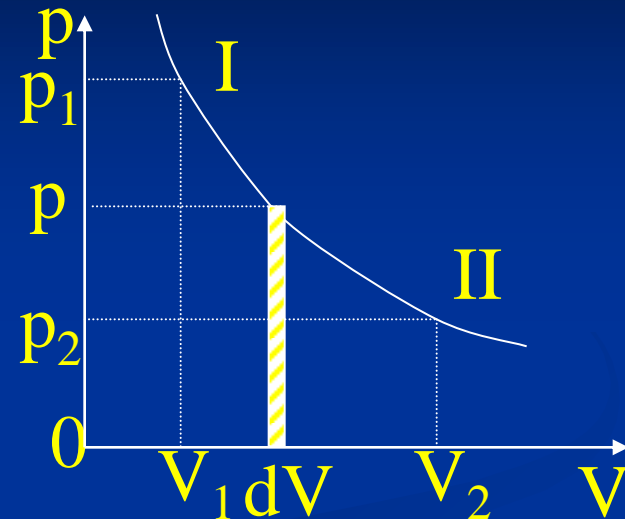
- 特点：  $T = \text{Const}$
- 过程曲线——等温线。
- 过程方程：

$$pV = \nu RT = C$$

- 内能、功和热量的变化

$$dE = 0, E = 0$$

$$Q_T = A_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

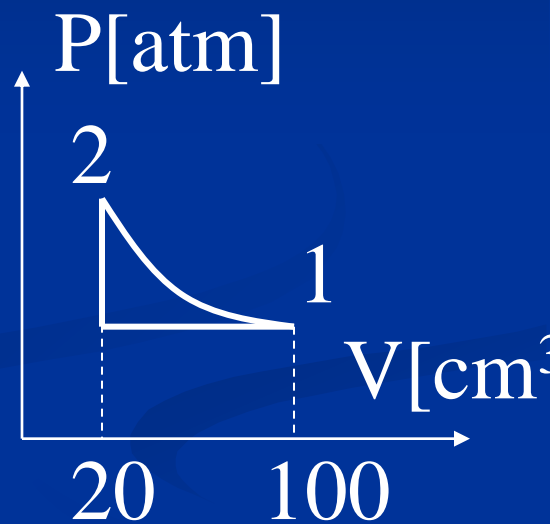


$$\begin{aligned} A_T &= \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ A_T &= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

例：把 $p=1\text{atm}$ ， $V=100\text{cm}^3$ 的氮气压缩到 $20\text{cm}^3$ ，求若分别经历的是下列过程所需吸收的热量 $Q$ 、对外所作的功 $A$ 及内能增量，（1）等温压缩；（2）先等压压缩再等容升压回到初温。

解：（1）等温过程， $\Delta E=0$

$$\begin{aligned} Q_1 &= A_1 = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 1.013 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-6} \ln \frac{20}{100} \\ &= -16.3 J \end{aligned}$$



（2）先等压压缩

$$A_2 = p(V_2 - V_1) = -8.1 J$$

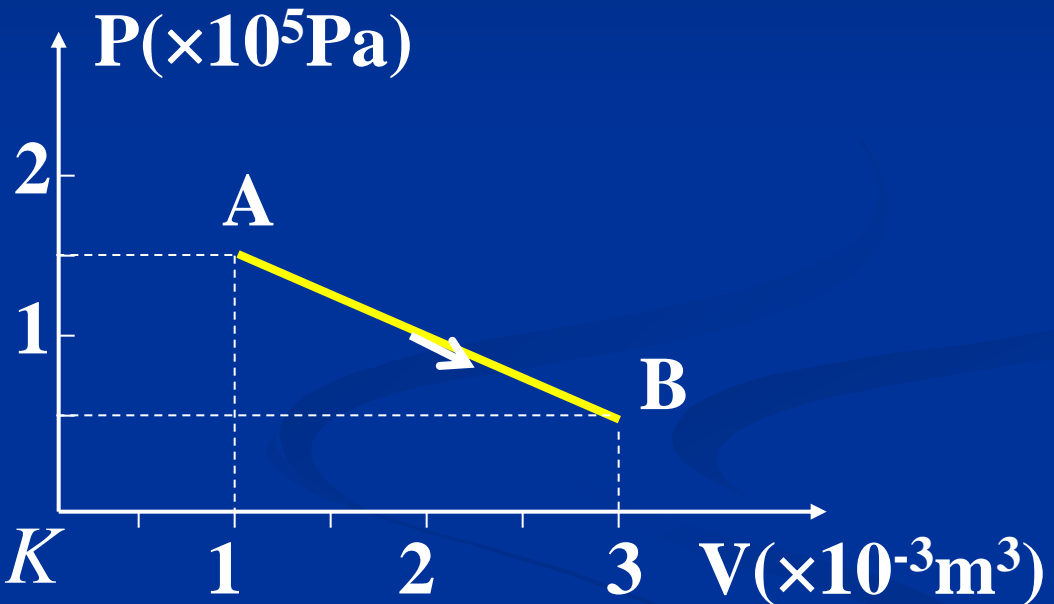
$$\text{对全过程 } \Delta E = 0 \quad Q_2 = A_2 + \Delta E = -8.1 J$$

例、0.1摩尔的单原子理想气体经历如图所示的过程。(1) 证明A和B的温度相同；(2) 过程中系统吸热多少？(3) 哪一状态的温度最高？

证:  $\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B}$

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{P_A V_A}{P_B V_B} = \frac{1.5 \times 1}{0.5 \times 3} = 1$$

$$T_A = T_B = \frac{p_A V_A}{\nu R} = 180.5 K$$



$$(2) \because \Delta E_{AB} = 0$$

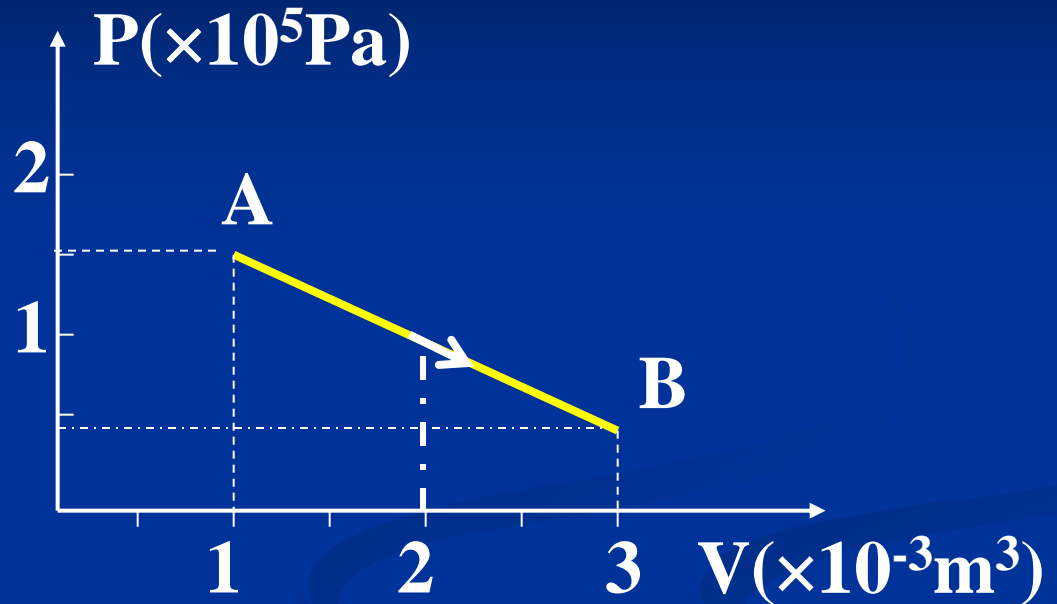
$$\therefore Q = A = \frac{1}{2} (1.5 + 0.5) (3 - 1) \times 10^5 \times 10^{-3} = 200 J$$

$$\frac{P - P_B}{V - V_B} = \frac{P_A - P_B}{V_A - V_B} \quad \frac{P - 0.5}{V - 3} = \frac{1.5 - 0.5}{1 - 3} \quad V = -2P + 4$$

$$PV = -2P^2 + 4P$$

$$\text{令 } \frac{d(pV)}{dp} = 0$$

$$-4P + 4 = 0$$



$$\Rightarrow P = 1 \quad V = -2P + 4 = 2$$

$$(V_m = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3, p_m = 1 \times 10^5 \text{ Pa})$$

$$T_m = \frac{p_m V_m}{\nu R} = 240.6 \text{ K}$$



# 热力学 第一讲

## 12.1 热力学第一定律

一、准静态过程

二、内能、功、热量

三、热力学第一定律

## 12.2 热力学第一定律在定值过程的应用

一、等体过程

二、等压过程

三、等温过程

四、摩尔热容

## 四、热容

**1、热容C：**使一定量的物质温度升高1K所需要的热量称为该物质的**热容**。

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

注：热容与过程有关，**有正有负**，单位为J · K<sup>-1</sup>

**2、比热容c：**单位质量的物质温度升高1K所需要的热量称为**比热容**。

$$c = \frac{C}{M} = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT} \text{ 或 } C = Mc$$

**3、摩尔热容：**1mol物质的热容，称为该物质的**摩尔热容**

## 4、定体摩尔热容

• **定义：** 1mol理想气体在等体过程中，温度升高**1K**时所吸收的热量，称为 $C_V = \frac{dQ_V}{dT}$ 该物质的**定体摩尔热容**。

$$dQ_V = dE \quad E = \frac{i}{2} RT$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

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

单原子分子	$C_V = (3/2)R$
双原子分子	$C_V = (5/2)R$
多原子分子	$C_V = (6/2)R$

## 5、定压摩尔热容

• **定义**: 1mol理想气体在等压过程中, 温度升高**1K**时所吸收的热量, 称为该物质的**定压摩尔热容**。

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

$$(dQ)_p = dE + pdV = dE + RdT$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dE + RdT}{dT} = \frac{dE}{dT} + R$$

迈耶公式:  $C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R$

1mol的理想气体温度升高1K时, 定压摩尔热容比定体摩尔热容多一个**R**值——**做功**。

## 6、比热比

单原子分子  $i=3$   $\gamma=5/3=1.67$

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

双原子分子  $i=5$   $\gamma=7/5=1.40$

多原子分子  $i=6$   $\gamma=8/6=1.33$

气体	理论值			实验值		
	$C_{V,m}$	$C_{P,m}$	$\gamma$	$C_{V,m}$	$C_{P,m}$	$\gamma$
He	12.47	20.78	1.67	12.61	20.95	1.66
Ne				12.53	20.90	1.67
H <sub>2</sub>	20.78	28.09	1.40	20.47	28.83	1.41
N <sub>2</sub>				20.56	28.88	1.40
O <sub>2</sub>				21.16	29.61	1.40
H <sub>2</sub> O	24.93	33.24	1.33	27.8	36.2	1.31
CH <sub>4</sub>				27.2	35.2	1.30
CHCl <sub>3</sub>				63.7	72.0	1.13

引入摩尔热容概念之后，在等体过程中的吸热为：

$$Q_V = \Delta E = \nu C_V \Delta T = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

$$\nu = \frac{M}{\mu} \quad \text{摩尔数}$$

内能是状态量，只与始末状态有关，与具体过程无关。

内能的改变可用等体过程吸热来度量

等压过程中的吸热  $Q_p = \nu C_p (T_2 - T_1)$

例：10摩尔单原子分子理想气体，在压缩过程中外界做功209J，温度升高1K，求系统吸收的热量和内能的增量，并求该过程的摩尔热容。

解：已知  $\nu=10\text{mol}$ ,  $C_v=(3/2)R$ ,  $A=-209\text{J}$

$$\Delta E = \nu C_v \Delta T = 10 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 1 = 124.7\text{J}$$

$$Q = \Delta E + A = 124.7 + (-209) = -84.3\text{J}$$

$$C_k = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \frac{-84.3}{10 \times 1} = -8.43\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

例：计算由2mol氩气和3mol氮气（视为刚性分子的理想气体）组成的混合气体的比热容比

解

氩气  $\nu_1 = 2\text{mol}, C_{V1} = \frac{3}{2}R, C_{p1} = \frac{5}{2}R$

氮气  $\nu_2 = 3\text{mol}, C_{V2} = \frac{5}{2}R, C_{p2} = \frac{7}{2}R$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

混合气体的定容摩尔热容

$$C_V = \frac{Q_V}{\nu\Delta T} = \frac{\nu_1 C_{V1}\Delta T + \nu_2 C_{V2}\Delta T}{(\nu_1 + \nu_2)\Delta T} = 2.1R$$

混合气体的定压摩尔热容

$$C_p = \frac{Q_p}{\nu\Delta T} = \frac{\nu_1 C_{p1}\Delta T + \nu_2 C_{p2}\Delta T}{(\nu_1 + \nu_2)\Delta T} = 3.1R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.476$$