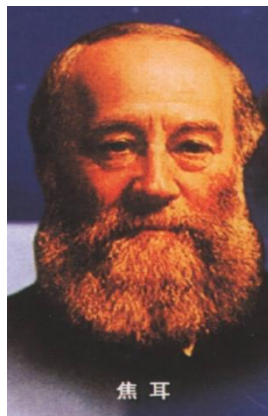


第十九章 热力学第一定律和第二定律

热力学定律—自然界中居支配地位的定律

热力学第一定律的创始人



焦耳

英. 1818—1889



亥姆霍兹

德. 1821—1894



迈耶

德. 1814—1878

热力学第二定律的创始人



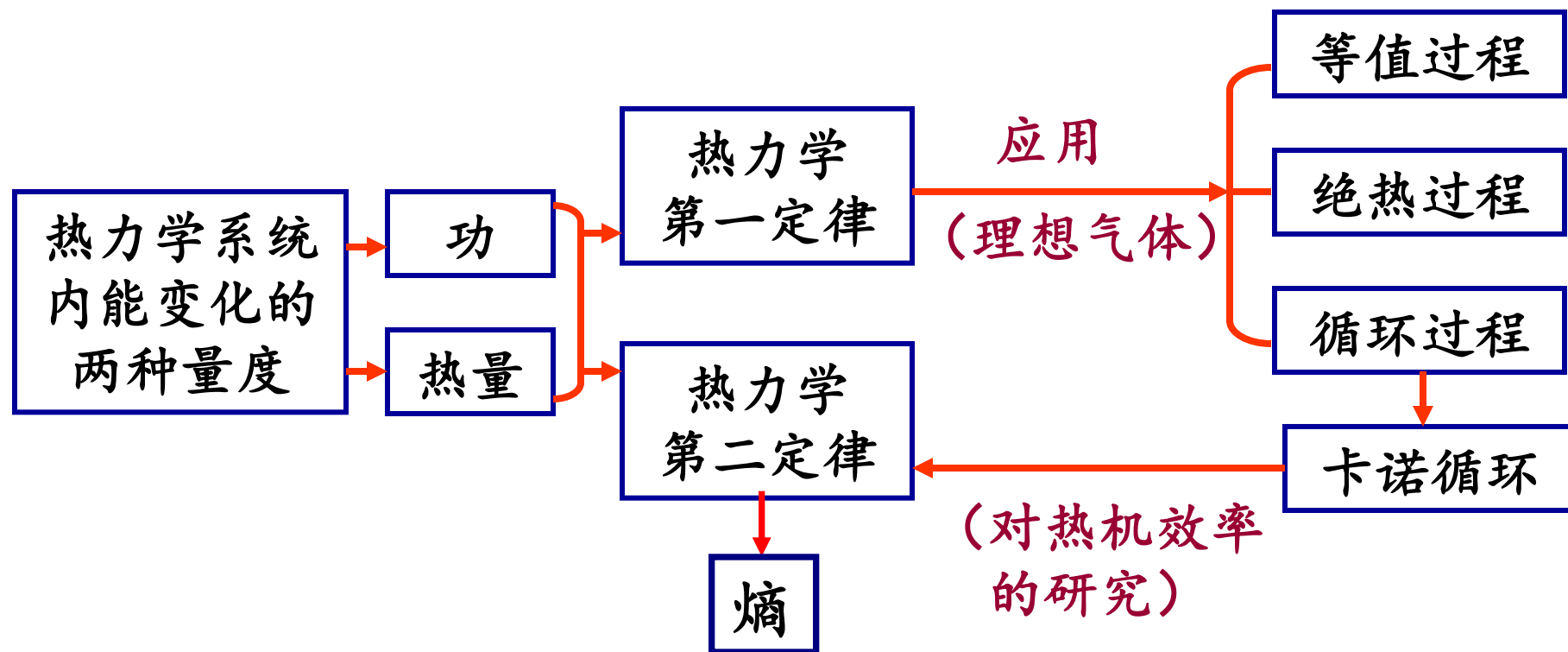
克劳修斯

德. 1822—1888

英. 1824—1907

开尔文

结构框图



学时：9

第一节 热力学基本概念

一、热力学系统 外界

二、状态参量、 热力学过程

三、系统内能

四、功和热量

一、热力学系统 外界

1. 热力学系统(系统)

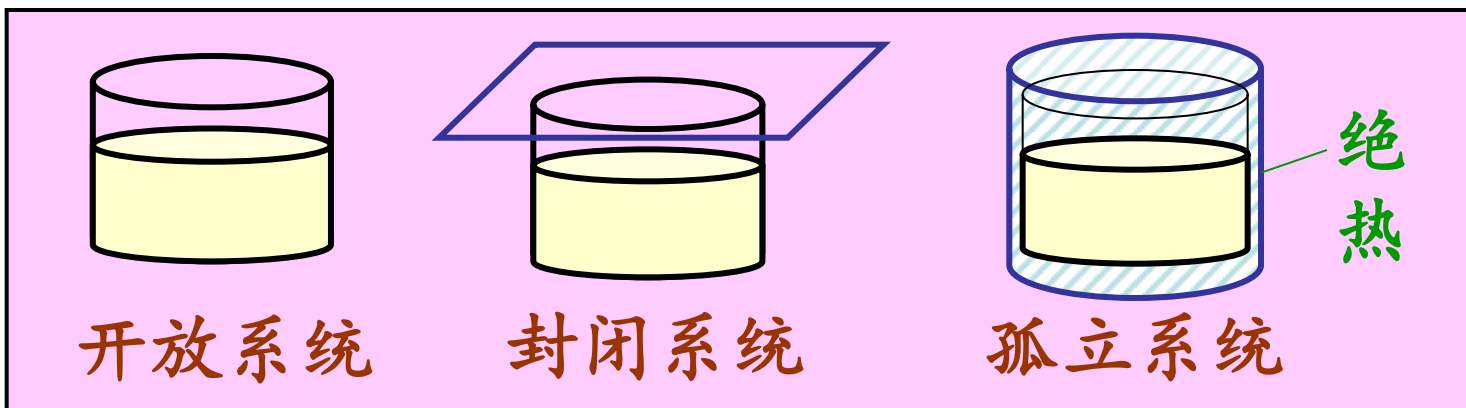
定义：大量粒子组成的宏观、有限的体系。

2. 外界：

定义：与系统相比邻的环境。

系统 {	开放系统: 与外界有 m 、 E 交换
	封闭系统: 与外界有 E 交换, 无 m 交换
	孤立系统: 与外界无 E 、 m 交换 (理想系统)

例



热力学：研究热力学系统的状态及状态变化的学科。

二、状态参量 热力学过程

1. 状态参量：描述系统宏观性质的物理量。

如： p 、 T 、 V 、 E ...

状态参量 { 广延量 $\propto m$, 有可加性, 如 V 、 E
强度量 与质量无关, 无可加性, 如 p 、 T

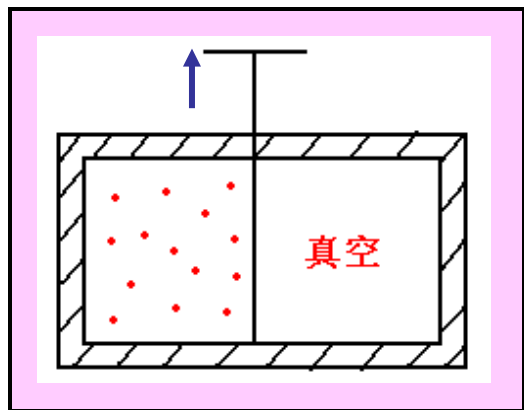
平衡态的状态参量有确定值

2. 热力学过程(过程): 系统状态发生变化的过程。

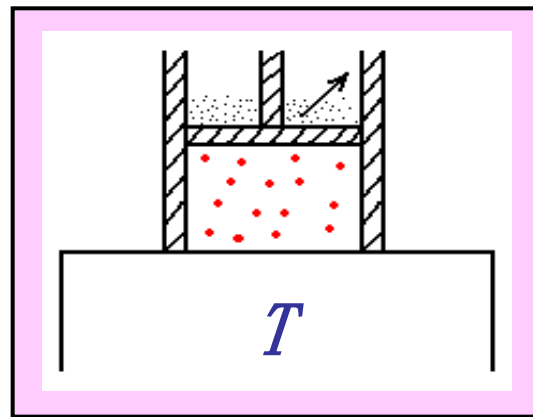
热力学过程 { 非静态过程: 过程的各个中间状态不是平衡态
准静态过程: 过程进行得足够缓慢, 过程的
(平衡过程) 各个中间状态 \sim 平衡态。 整个
过程可由一組组状态参量描述。

驰豫时间: 系统由非平衡态过渡到平衡态所经历的时间。

例: 气体自由膨胀



气体等温膨胀



驰豫时间
 $< 10^{-4} \text{ s}$

3. 相平面 相图

相平面：以状态参量为坐标变量构成的坐标平面。

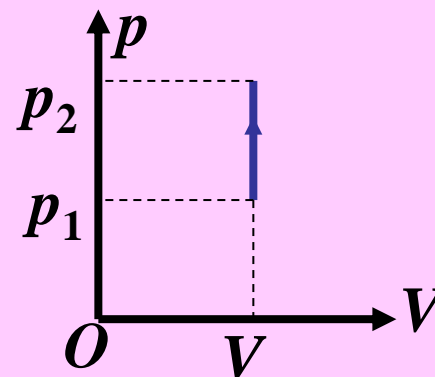
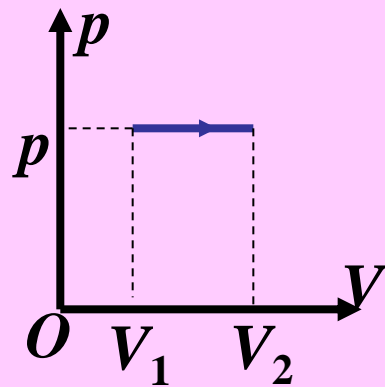
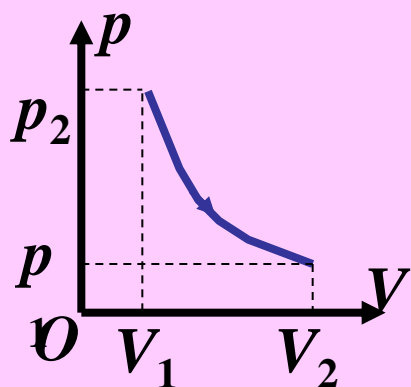
相点：每个状态对应的坐标平面上的点。

相图：相点在相平面上的运动轨迹。

各平衡态 对应 相平面中的点（相点）

各平衡过程 对应 相平面中的线（相图）

例：等温、等压、等体过程的相图



三、系统内能

1. 系统内能 E

广义：系统内所有粒子各种能量总和。

包括：分子动能、分子间相互作用势能、化学能、原子能、核能.....但**不包括**系统整体机械能。

狭义：所有分子热运动动能和分子间相互作用势能。

热力学中的系统内能从狭义上定义

注意：系统内能与理想气体内能的区别：

实际气体 $E = E(T, V)$

理想气体 $E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = E(T)$

2. 内能 E 是状态函数

内能变化 $\Delta E = E_2(T, V) - E_1(T, V)$ 只与初末状态有关，与所经过的过程无关，可以在初、末态间任选最简便的过程进行计算。

3. 内能变化方式

- 做功
- 热传递

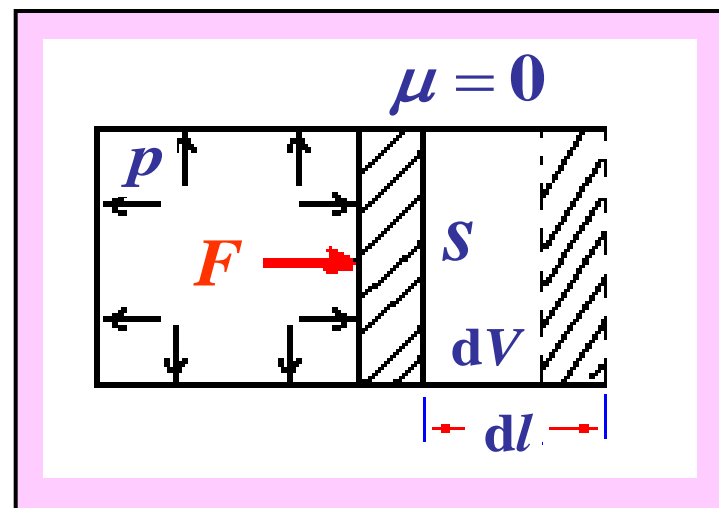
四、功和热量

1. 准静态过程的体积功

$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{l} = pSdl = pdV$$

设气体体积由 V_1 变为 V_2 ，气体对活塞所做的功：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



讨论：

(1) 若 $dV > 0$ $dA > 0$, 系统对外界做正功。

$dV < 0$ $dA < 0$, 系统对外界做负功。

$dV = 0$ $dA = 0$, 系统不做功。

$$(dA = p dV)$$

(2) 求 A 的公式对非静态过程不适用。

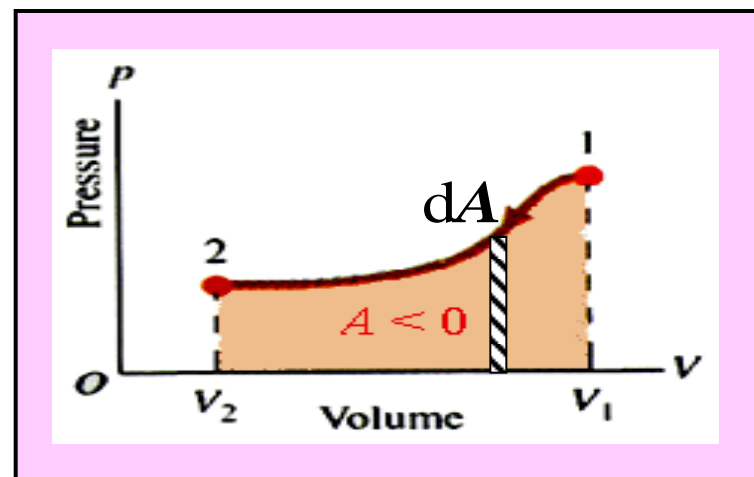
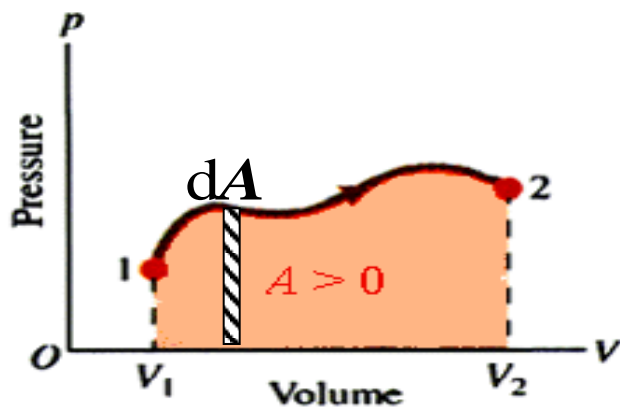
$$A = \int_{V_1}^{V_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(3) $p - V$ 图上过程曲线下的面积等于整个过程

中系统对外所做的功的大小。 即：
$$S = \begin{cases} A & A > 0 \\ |A| (= -A) & A < 0 \end{cases}$$

示功图： $p - V$ 图上过程曲线下的面积

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



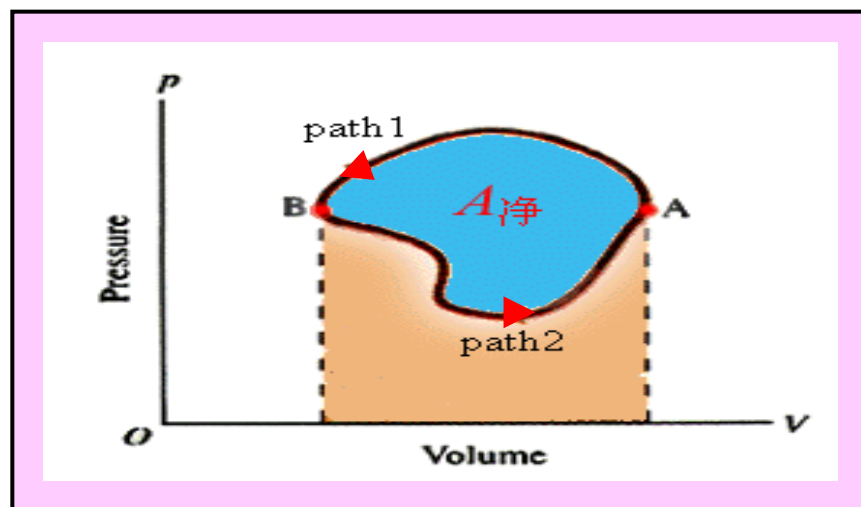
箭头顺着横坐标(V)正方向:

$$dA > 0, A > 0$$

箭头逆着横坐标(V)正方向:

$$dA < 0, A < 0$$



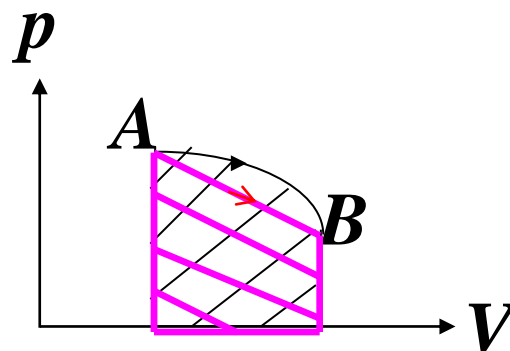


初末状态相同的封闭过程：

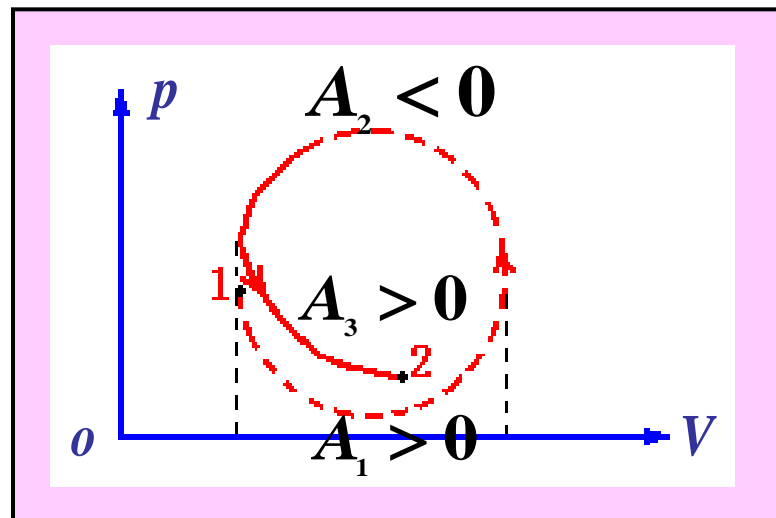
若箭头顺时针方向： $A > 0$, $A = S_{\text{封闭面}}$ ；

若箭头逆时针方向： $A < 0$, $A = -S_{\text{封闭面}}$ 。

(4) 功是过程量。



思考：是否 $V_2 > V_1$, 则由 $1 \rightarrow 2$ 的任何过程 $A > 0$?



$$A = A_1 + A_2 + A_3$$

$$= A_1 + A_3 - |A_2| \quad >0?, =0?, <0?$$

注意：

功是过程量，等于曲线下面积，
过程不同，曲线下面积不同。
(可正、可负、可零)

2. 热量

热量 Q ：系统内分子与外界分子在界面处相互碰撞，平均动能大的分子对平均动能小的分子“做功”的总和。

注意：热量不是任何形式的能量，同时热量也是过程量，并且规定：系统从外界吸热时 $Q > 0$ ，系统向外界放热时 $Q < 0$ 。

比热 c :单位质量的物质温度升高1K时从外界吸收的热量。

热容量 C :系统温度升高1K时从外界吸收的热量。 $C = Mc$

摩尔热容量 C_μ : 系统内1mol物质温度升高1K时,
从外界吸收的热量。 $C_\mu = \mu c$

定体摩尔热容: $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{dV=0}$

定压摩尔热容: $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{dp=0}$

设系统质量为 M , 摩尔质量为 μ , 则温度升高 ΔT 时系统从外界吸收的热量为:

$$Q = cM\Delta T = \frac{M}{\mu} C_\mu \cdot \Delta T$$

3. A 与 Q 比较

E 改变方式	特点	能量转换	量度
做功	与宏观位移相联系 通过非保守力做功实现	机械运动 \longleftrightarrow 热运动	A
热传递	与温差相联系 通过分子碰撞实现	热运动 \longleftrightarrow 热运动	Q

在系统状态变化过程中， A 、 Q 、 ΔE 间数量关系

- 包含热运动和机械运动范围的能量守恒定律
- 热力学第一定律

第二节 热力学第一定律及其应用

一、热力学第一定律

二、对理想气体的应用

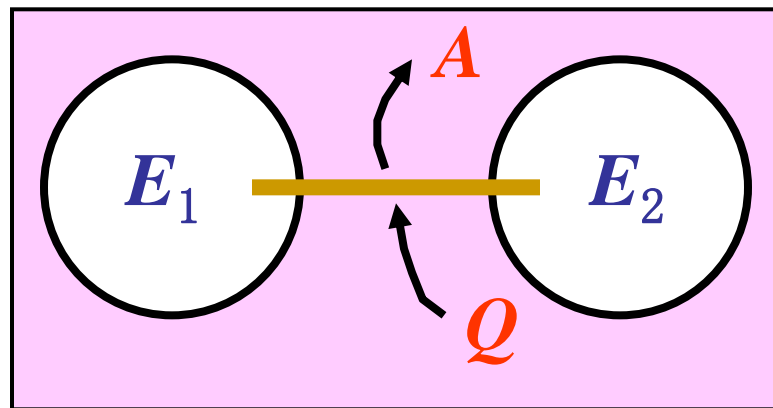
一、热力学第一定律

1. 物理表述:

涉及热运动和机械运动范围的能量转换及守恒定律。

2. 数学形式:

$$Q = (E_2 - E_1) + A$$



微小过程: $\underset{\substack{\downarrow \\ \text{微小量}}}{dQ} = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{增量}}}{dE} + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{微小量}}}{dA}$

准静态微小过程: $dQ = dE + pdV$

理想气体准静态微小过程: $dQ = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT + p dV$

3.其它表述:

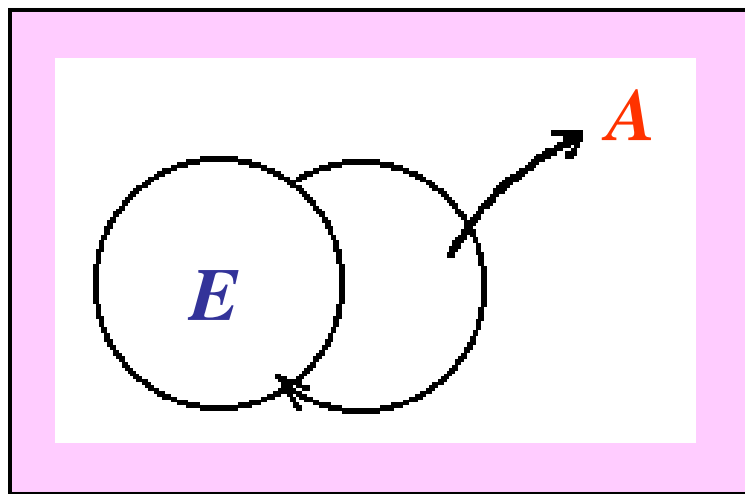
第一类永动机是不可能制成的。

第一类永动机：系统不断经历状态变化后回到初态，不消耗内能，不从外界吸热，只对外界做功的机器。

即： $\Delta E = 0$

$Q = 0$

$A > 0$



上式与物理表述、数学形式矛盾，因此：

第一类永动机是不可能制成的。

二、对理想气体的应用

设系统为理想气体，过程为准静态过程。

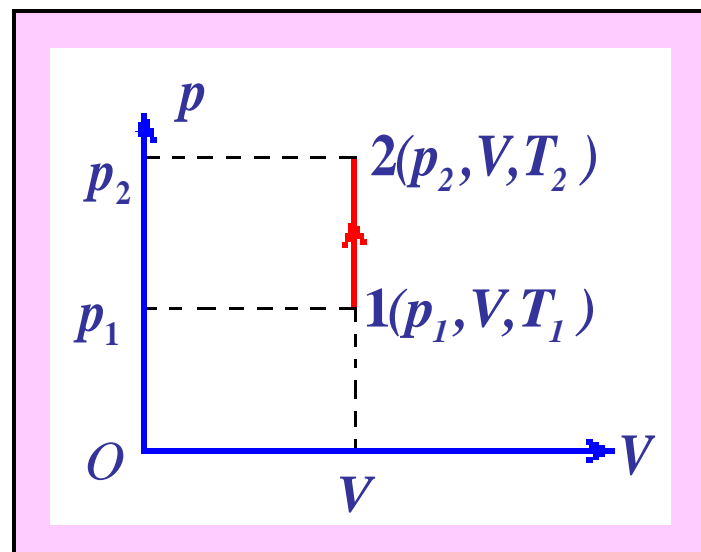
$$\text{等值过程} \left\{ \begin{array}{ll} dV = 0 & \text{等体过程} \\ dp = 0 & \text{等压过程} \\ dT = 0 & \text{等温过程} \end{array} \right.$$

$$\text{绝热过程} \quad dQ = 0$$

1. 等体过程 ($dV = 0 \quad V = C$)

(1) 过程方程(查理定律)

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$



(2) 热力学第一定律的具体形式

$$A = \int p dV = 0$$

$$Q = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T$$

$$\Delta E = Q = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

吸热全部用于增加内能

注意: $\Delta E = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$ 适用于一切过程

(3) 定体摩尔热容

由 $\Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$ 得 $C_v = \frac{i}{2} R$

单原子分子理想气体: $C_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

刚性双原子分子理想气体: $C_v = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. 等压过程 ($dp = 0$ $p = C$)

(1) 过程方程 (盖.吕萨克定律)

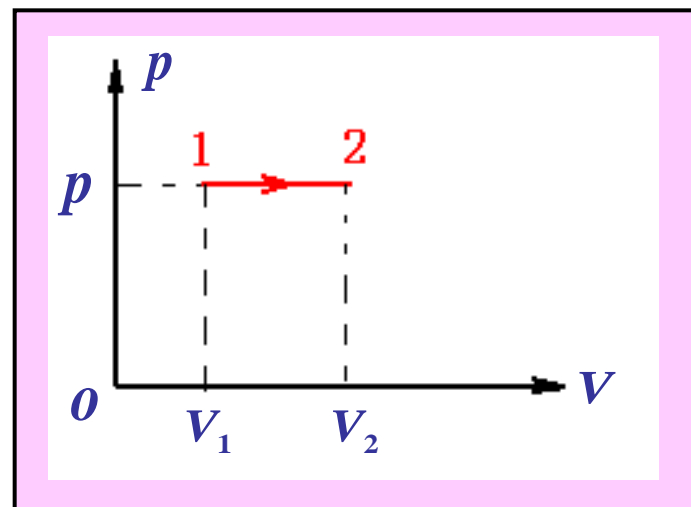
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

(2) 热力学第一定律的具体形式

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

$$Q = \frac{M}{\mu} C_p \Delta T, \quad \Delta E = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

$$\therefore Q = p \Delta V + \Delta E \quad \text{或} \quad \frac{M}{\mu} C_p \Delta T = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T + \frac{M}{\mu} R \Delta T$$



$$\frac{M}{\mu} C_p \Delta T = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T + \frac{M}{\mu} R \Delta T$$

(3) 定压摩尔热容

$$C_p = C_v + R \quad \text{..... 迈耶公式}$$

$$\therefore C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} > 1 \quad \text{..... 泊松比}$$

单原子分子理想气体 $C_p = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \gamma = 1.67$

刚性双原子分子理想气体 $C_p = \frac{7}{2} R = 29.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \gamma = 1.40$

3. 等温过程 ($dT = 0$ $T = C$)

(1) 过程方程(玻意耳—马略特定律)

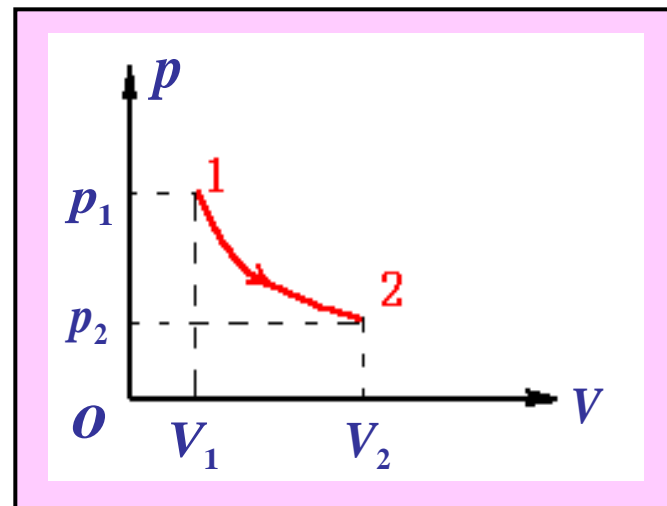
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

(2) 热力学第一定律的具体形式

$$\Delta E = 0$$

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

$$\therefore Q = A \quad \text{吸热全部用于对外做功!}$$



(3) 摩尔热容

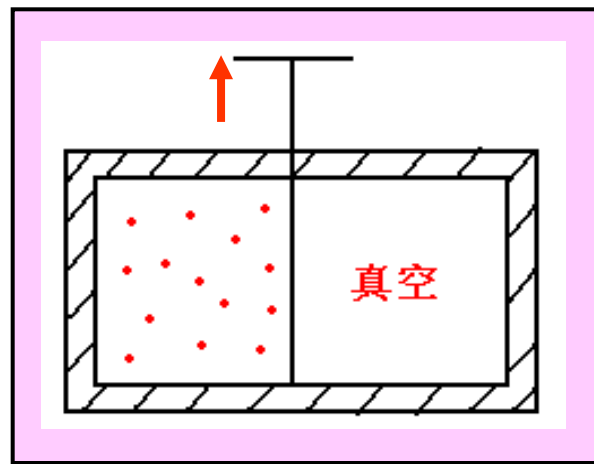
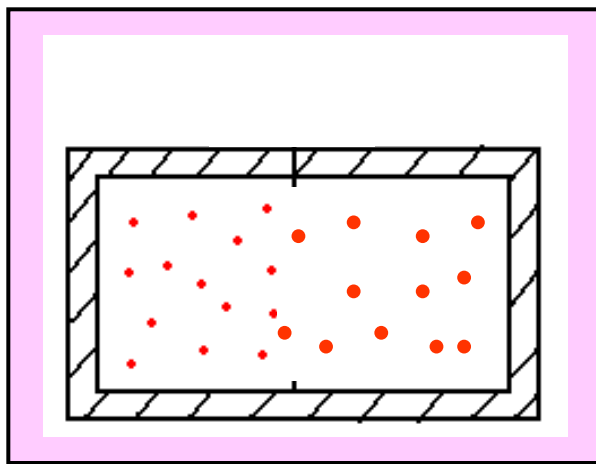
$$\frac{Q}{\mu} = \frac{A}{\mu} = \frac{M}{\mu} C_T \Delta T = \frac{M}{\mu} R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta T = 0$$

$$\therefore C_T = \infty$$

4. 绝热过程 ($dQ = 0$)

特点: $dQ=0$ { 绝热材料
快速进行 (如气体自由膨胀)



(1) 过程方程

$$\because dQ = dE + dA = 0 \quad \therefore \frac{M}{\mu} C_v dT + p dV = 0$$

$$\text{又: } pV = \frac{M}{\mu} RT \quad \therefore p dV + V dp = \frac{M}{\mu} R dT$$

$$\therefore (C_v + R) p dV + C_v V dp = 0$$

$$\text{又: } \gamma = \frac{C_v + R}{C_v} \quad \text{则: } \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

$$pV^\gamma = \text{恒量}$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{恒量}$$

$$V^{\gamma-1} T = \text{恒量}$$

.....绝热方程或泊松方程

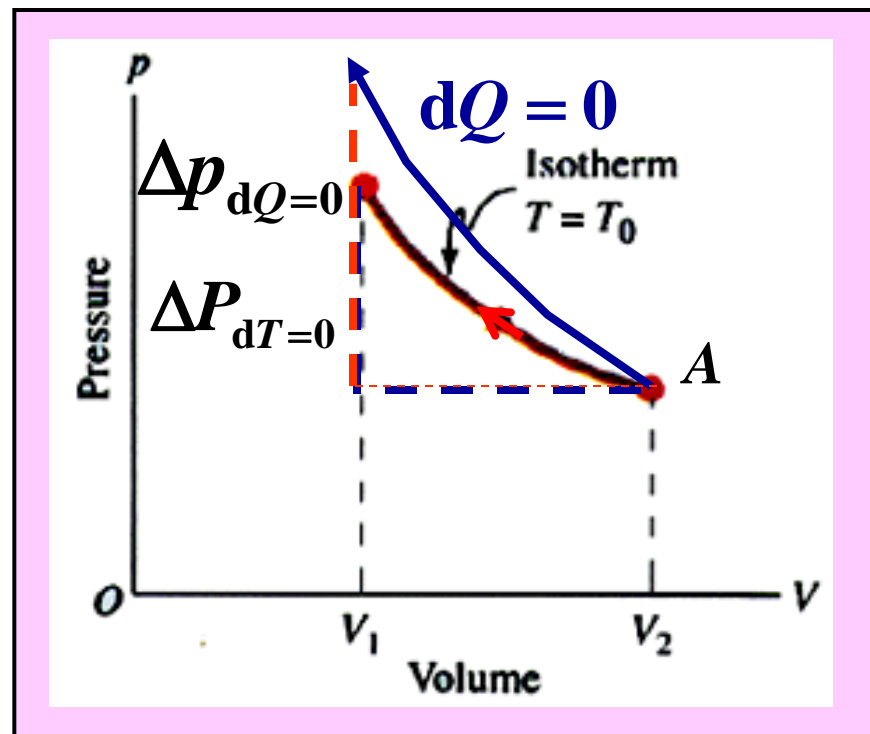
注意: 绝热方程只对准静态过程适用

(2) 绝热线

过 pV 图中某点(A)作:

等温线: $pV = \text{恒量}$
双曲线

绝热线: $pV^\gamma = \text{恒量}$
 $\gamma > 1$ 比等温线陡



微观解释: 由A点(p_A, V_A)压缩同样体积

$p = nkT$	等温	$\because V \downarrow$	$n \uparrow$	$p \uparrow$	} $\Delta p_{dQ=0} > \Delta p_{dT=0}$
	绝热	$\because V \downarrow$	$n \uparrow$	$p \uparrow$	
		$V \downarrow$	$T \uparrow$	$p \uparrow$	

(3) 热力学第一定律的具体形式

$$Q = 0$$

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

$$A = -\Delta E = -\frac{M}{\mu} C_v \Delta T = -\frac{M}{\mu} \cdot \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{i}{2} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

$$= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$



$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{i}{2}$$

(4) 摩尔热容

$$Q = \frac{M}{\mu} C_{\text{绝热}} \Delta T = 0 \quad \therefore C_{\text{绝热}} = 0$$

5.多方过程(一般情况)

$$dQ = dE + dA$$

$$\frac{M}{\mu} C_n dT = \frac{M}{\mu} C_v dT + p dV$$

$$p dV + V dp = \frac{M}{\mu} R dT$$

$$pV^n = \text{常量}$$

其中 $n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_v}$ 为多方指数, 取值范围: $0 \sim \infty$

由 $PV^n = \text{恒量}$ 微分得: $nPdV + VdP = 0$

则:

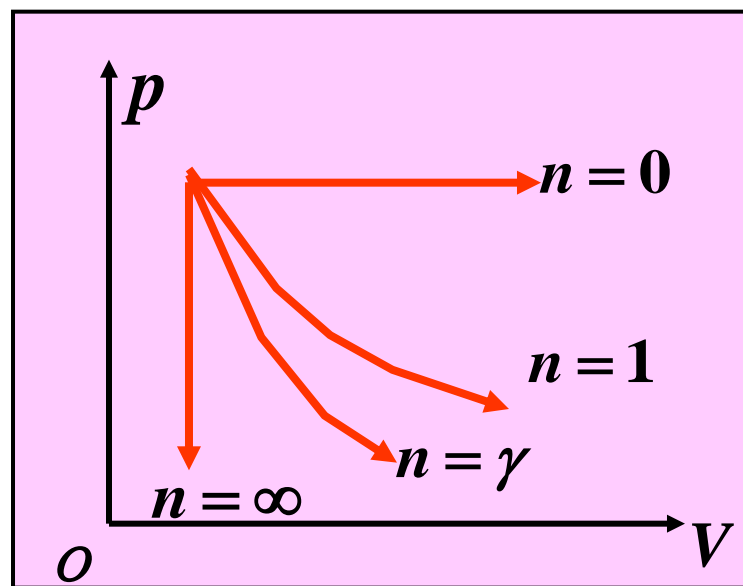
$n = 0$ 时: $dp = 0$ 等压过程

$n \rightarrow \infty$ 时: $dV = 0$ 等体过程

$n = 1$ 时: $dT = 0$ 等温过程

$n = \gamma$ 时: $Q = 0$ 绝热过程

n 为其它值时, 为多方过程



复习: 理想气体典型过程的主要公式 P_{243} 表19.2.2

过程	功 A	热量 Q	摩尔热容	单	双	多
等体	0	$\frac{M}{\mu} C_V \Delta T$	$C_V = \frac{i}{2} R$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$3R$
等压	$p \Delta V$	$\frac{M}{\mu} C_p \Delta T$	$C_p = \frac{i+2}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$4R$
			泊松比 $\gamma = \frac{i+2}{i}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{4}{3}$
等温	$\frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$C_T \rightarrow \infty$			
绝热	$-\frac{M}{\mu} C_V \Delta T$ $\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$	0	$C_{\text{绝热}} \rightarrow 0$			

6.小结: $\Delta E, A, Q$ 的求法

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{M}{\mu} C_v \Delta T \\ \text{或} \\ Q - A \end{cases} \quad A: \begin{cases} \text{准静态过程} \\ \text{非静态过程} \end{cases} \quad \begin{cases} A = \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ \text{或} \\ A = Q - \Delta E \end{cases}$$

$$Q: \begin{cases} \text{等体} & Q = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T \\ \text{等压} & Q = \frac{M}{\mu} C_p \Delta T \\ \text{绝热} & Q = 0 \\ \text{等温 (准静态)} & Q = A = pV \ln \frac{V_2}{V_1} \end{cases} \quad \text{或 } Q = \Delta E + A$$

练习1 (P_{244} 19.2.4)

理想气体的下列过程，哪些是不可能发生的？

(1) 等体加热，内能减少，压强升高



(2) 等温压缩，压强升高，同时吸热



(3) 等压压缩，内能增加，同时吸热

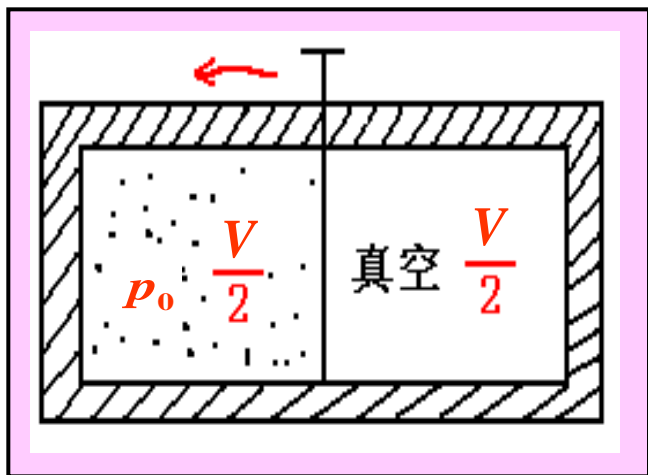


(4) 绝热压缩，压强升高，内能增加



练习2 (P₂₄₄ 例2)

理想气体自由膨胀，去掉隔板实现平衡后压强 $p = ?$



解法1：由绝热方程得：

$$p_0 \left(\frac{V}{2} \right)^\gamma = p V^\gamma$$

$$p = \frac{p_0}{2^\gamma}$$



解法2：绝热过程 $Q = 0$

自由膨胀 $A = 0$

$$\Delta E = 0 \quad \Delta T = 0 \quad T_2 = T_1$$

何解对？为什么？

$$\therefore p_0 \frac{V}{2} = p V \quad p = \frac{p_0}{2}$$



注意：* 绝热方程对非静态过程不适用。

* 理想气体自由膨胀为：绝热、非静态、初末态温度相等的过程。

练习3

绝热容器内被一隔板分成相等的两部分，左边充满理想气体（内能 E_1 ，温度 T_1 ，分子平均碰撞频率 \bar{z}_1 ，平均速率 \bar{v}_1 ），右边为真空。把隔板抽出，气体将充满整个容器，当气体达到平衡时，

气体的内能为： $\frac{E_1}{2}$

分子平均速率为： \bar{v}_1

分子平均碰撞频率为： $\bar{z}_1 / 2$

答案： $E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT_1 = E_1$ $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8RT_1}{\pi\mu}} = \bar{v}_1$

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} = \sqrt{2}\pi d^2 \frac{n_1}{2} \bar{v}_1 = \frac{\bar{z}_1}{2}$$