第三篇　热学

第八章　热力学基础

热力学是从能量的观点来研究与热运动有关的各种自然现象的宏观规律的理论。它的研究方法与统计物理学不同，它不涉及物质的微观结构，而将物质视为连续体，从大量实验事实出发，找出物质各种宏观性质的关系，得出宏观过程进行的方向及性质。具有高度的普适性与可靠性。

第八章 热力学基础

（§8.1-§8.4）

本课时教学基本要求

1、确切理解准静态过程的特点，掌握热量、功和内能等概念。
2、掌握热力学第一定律，并能熟练地利用它对理想气体各过程进行计算。
3、理解摩尔热容量的概念，并能利用它直接计算理想气体各过程的热量传递。

§ 8.1 准静态过程

热力学系统：

大量微观粒子（分子、原子等）组成的宏观物体。

外界：热力学系统以外的物体。

系统分类（按系统与外界交换特点）：

孤立系统：与外界既无能量又无物质交换

封闭系统：与外界只有能量交换而无物质交换

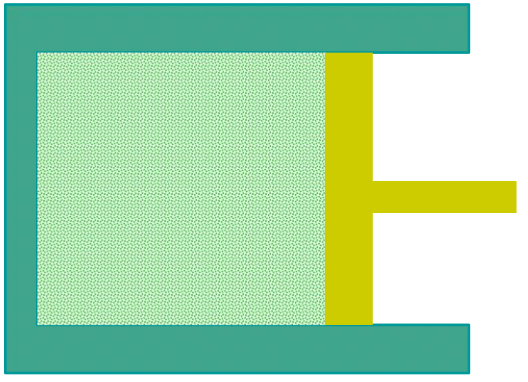
开放系统：与外界既有能量交换又有物质交换

§ 8.1 准静态过程

- *热力学过程*

当热力学系统在外界影响下，从一个状态到另一个状态的变化过程，称为热力学过程，简称过程。

例：推进活塞压缩汽缸内的气体时，气体的体积，密度，温 度或压强都将变化，在过程中的任意时刻，气体各部分的密度, 压强, 温度都不完全相同。



中间态 $\longleftrightarrow$ 非平衡态

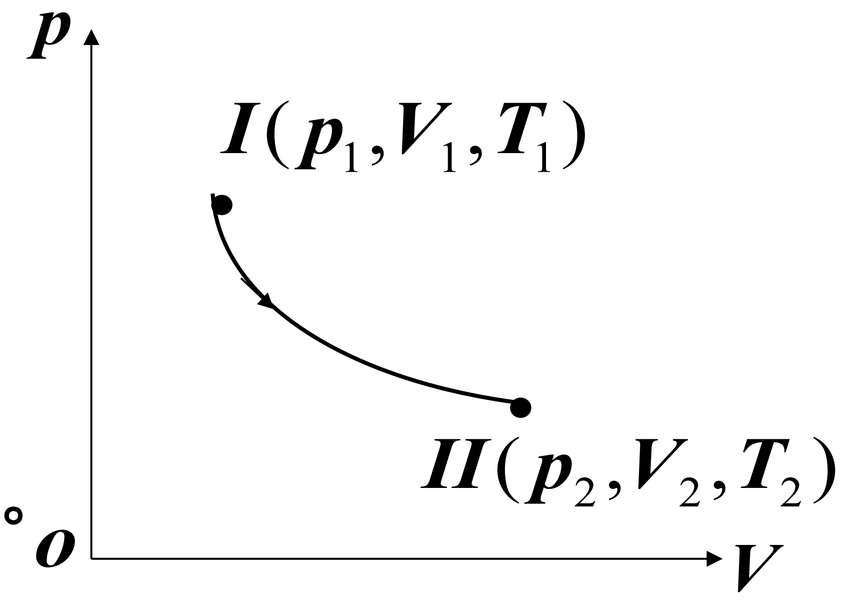
驰豫时间

一　准静态过程（理想化的过程）

准静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态经历的所有中间态都无限接近于一个平衡态的过程。

非静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态，过程中所有中间态为非平衡态的过程。

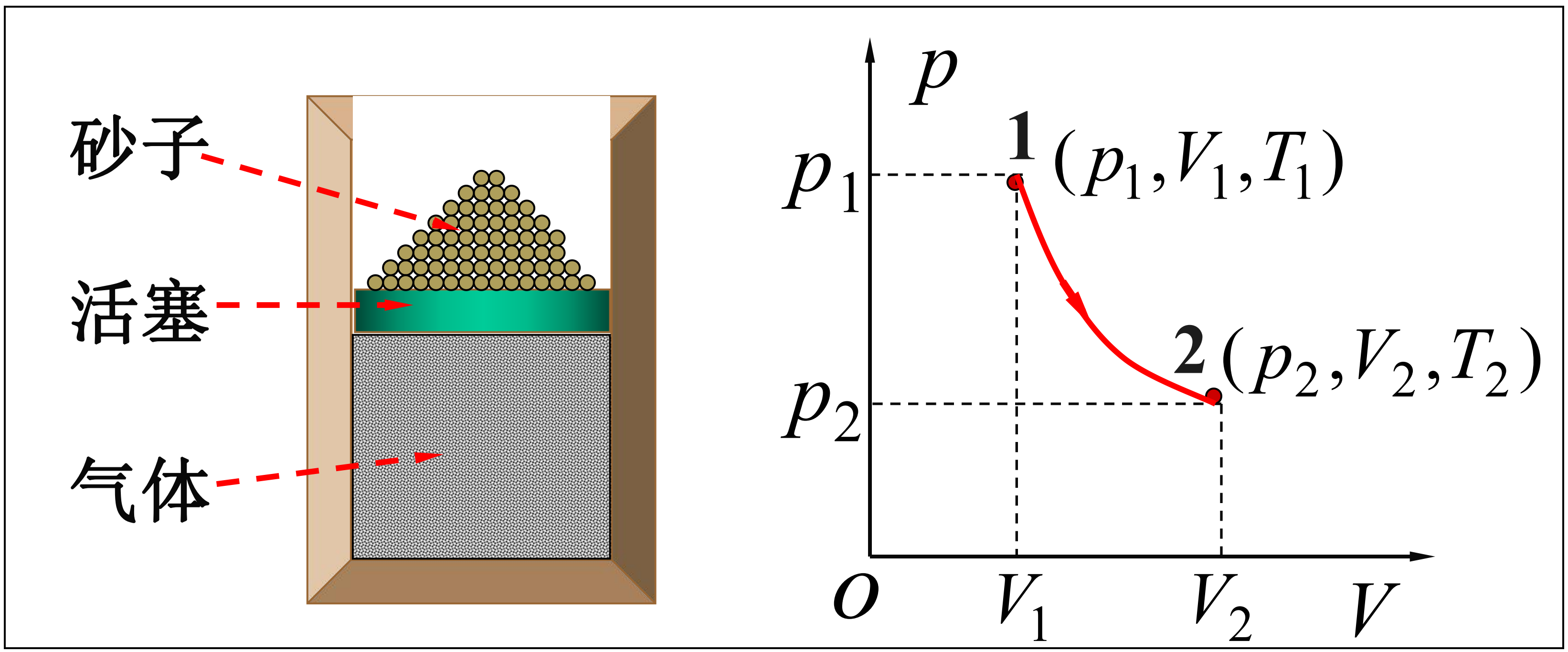
$p-V$图上，一点代表一个平衡态，一条连续曲线代表一个准静态过程。



这条曲线的方程称为过程方程。

一　准静态过程（理想化的过程）

准静态过程：系统从一平衡态到另一平衡态经历的所有中间态都无限接近于一个平衡态的过程。



§ 8.2 热力学第一定律

• 内能、热量、功

热力学系统的内能：所有分子热运动的动能和分子间势能的总和。

系统的内能是状态量, 是系统状态的单值函数。

内能的改变只决定于初、末状态而与所经历的过程无关。

理想气体： $E=\frac{i}{2}\nu RT$

范德瓦尔斯气体： $E=\frac{i}{2}\nu RT-\frac{\nu^2 a}{V}$

内能的变化：

$$\Delta E_{12}=\int_1^2 dE=E_2-E_1$$

理想气体的内能就是理想气体的热能.

热量

在热传递过程中，系统吸收或放出能量的多少。

热量是过程量

摩尔热容 $$C_m = \frac{(dQ)_m}{dT}$$

*1mol*物质升高*1K*所吸收的热量。

ν 摩尔物质吸收的热量

$$Q = \nu C_m (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_m (T_2 - T_1)$$

摩尔热容C_m为过程量

定容摩尔热容 $$C_{V,m}=\frac{(dQ)_V}{dT}$$

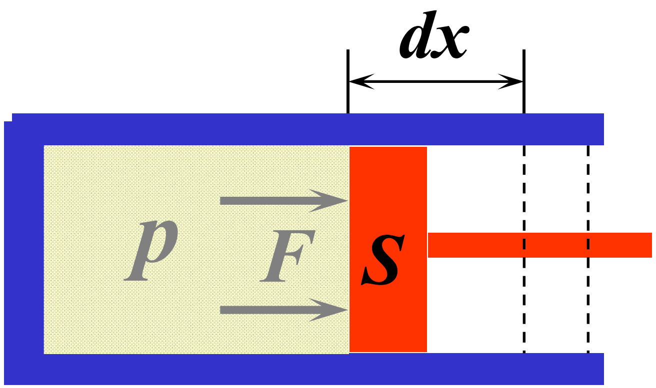
$$Q=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)=\frac{m}{M}C_{V,m}(T_2-T_1)$$

定压摩尔热容 $$C_{p,m}=\frac{(dQ)_p}{dT}$$

$$Q=\nu C_{p,m}(T_2-T_1)=\frac{m}{M}C_{p,m}(T_2-T_1)$$

准静态过程的功

当活塞移动微小位移*dx*时，
外界对系统所作的元功为：



$$dA = Fdx = pSdx = pdV$$

系统体积由V_1变为V_2，外界对系统作总功为：

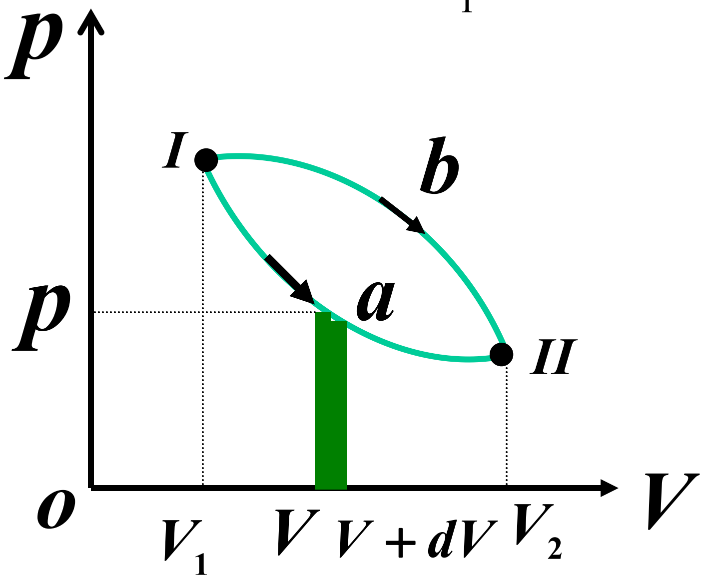
$$\boxed{A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV}$$

$A > 0,$ 系统压缩，系统对外作负功；

$A < 0,$ 系统膨胀，系统对外作正功；

$A = 0,$ 系统不作功。

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



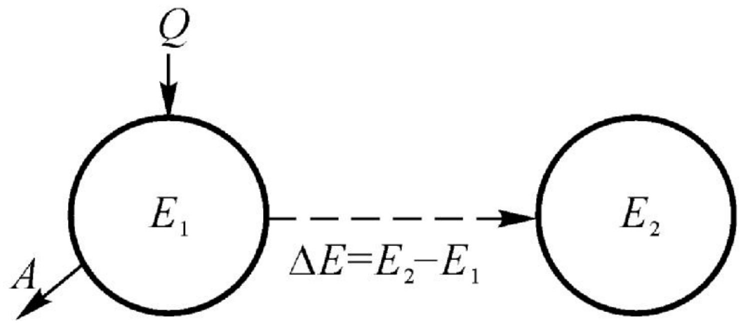
由积分意义可知，功的大小等于p—V 图上过程曲线$p(V)$下的面积。

比较 a , b下的面积可知，功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态，功与过程的路径有关。——功是过程量

• 热力学第一定律

某一过程，系统从外界吸热 Q，对外界做功 A，系统内能从初始态 E_1变为 E_2，则由能量守恒：

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta E &= Q + A \\ \mathrm{d}E &= dQ + \mathrm{d}A\end{aligned}}$$



规定

Q>0　系统从外界吸收热量。

A>0　外界对系统作功。

ΔE>0　系统内能增加。

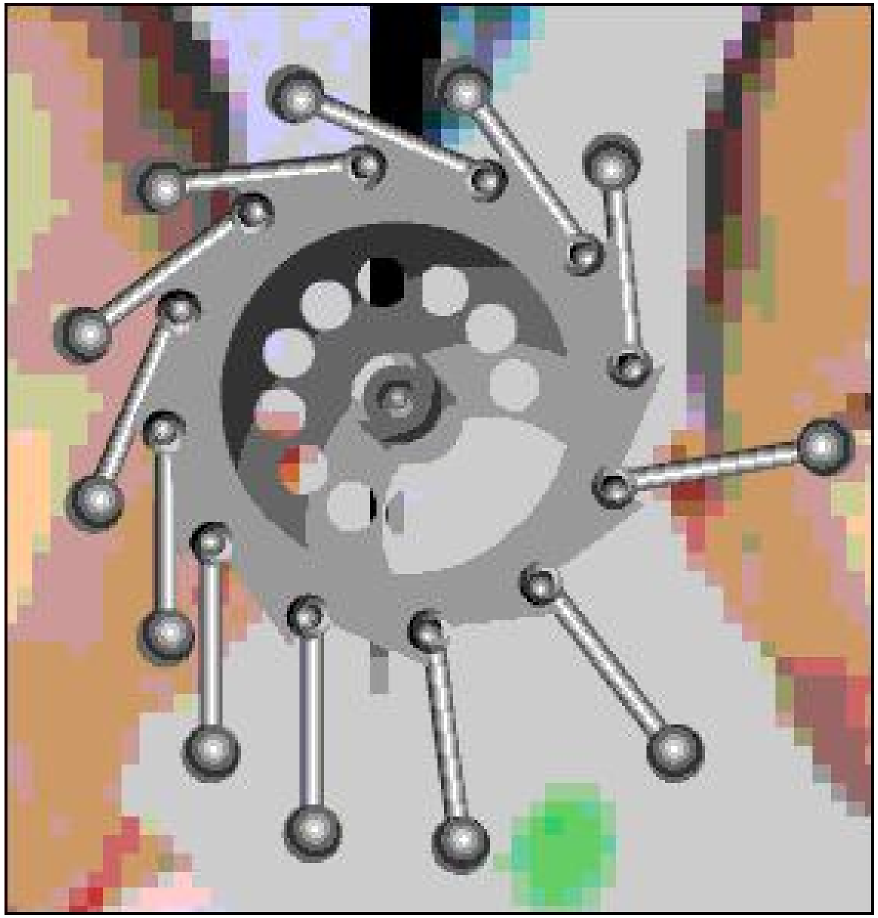
对于准静态过程，如果外界对系统作功是通过体积的变化来实现的，则

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta E &= Q + \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ \mathrm{d}E &= dQ + pdV\end{aligned}}$$

热力学第一定律另一表述：

制造第一类永动机(能对外不断自动作功而不需要消耗任何燃料、也不需要提供其他能量的机器)是不可能的。

奥恩库尔的永动机模型



据说，13世纪有一个法国人叫奥恩库尔的，他在一个轮子的边缘上等间隔地安装了12根可活动的锤杆。
他设想一旦轮子被启动,由于轮子右边的各个重锤距轮轴更远些,就会驱动轮子按箭头方向永不停息地转动下去。

滚珠永动机

滚珠永动机是利用格板的特殊形状，使一边重球滚到比另一边的距离轮心远些的地方。设计者本以为在两边重球的作用下会使轮子失去平衡而转动不息，但试验的结果却是否定的。

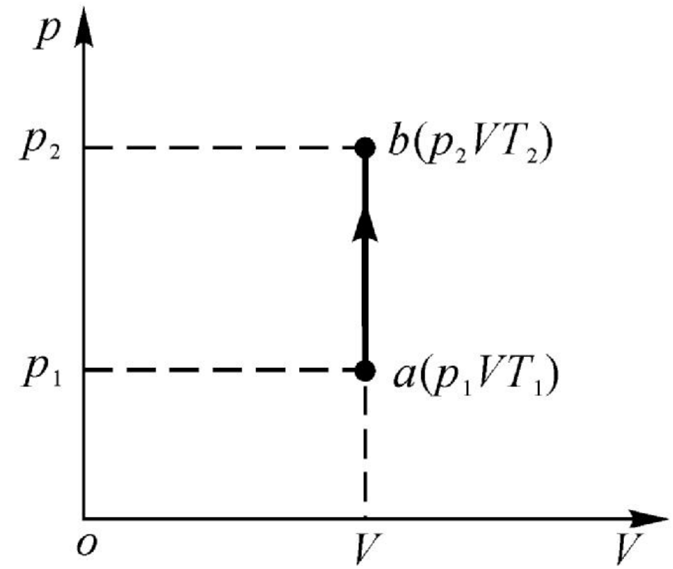
§ 8.3 理想气体的等体过程和等压过程

- 等体过程

$$\Delta E = Q + A$$

功：**A=0**

内能与热量：



由第一定律可得：**$\Delta E=Q_V$**

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

定体摩尔热容：

$$C_{v,m} = \frac{1}{\nu} \frac{\mathrm{d}Q_v}{\mathrm{d}T}$$

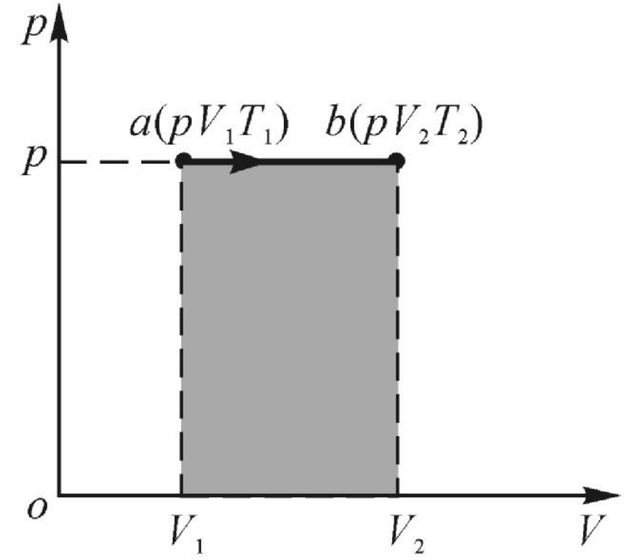
$\Delta E= \nu C_{V,m} \Delta T$ 适应于所有过程

$$C_{v,m} = \frac{i}{2} R$$

上页 下页

$$\Delta E = Q + A$$

- **等压过程**



功：**A= P（V$_2$-V$_1$）=νR（T$_2$-T$_1$）**

热量：**Q$_p$= ΔE - A = ν(C$_{v,m}$ + R) ΔT**

Q$_p$ = ν C$_{P,m}$ ΔT

定压摩尔热容：

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}Q_p}{\mathrm{d}T} = C_{v,m} + R$$

摩尔热容比

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

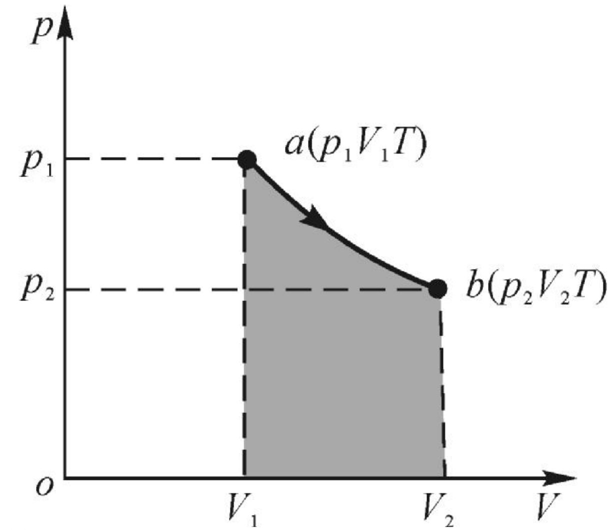
注意：一摩尔气体温度改变1*K*时，在等压过程中比在等体过程中多吸收8.31*J* 的热量用来对外作功。

上页 下页

§ 8.4 理想气体的等温过程和绝热过程

- 等温过程

$$\Delta E = Q + A$$



内能： **ΔE=0**

功和热量：由第一定律可得 **Q= -A**

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \nu \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\because P_1V_1 = P_2V_2$ $\qquad \therefore A = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

在等温过程中，理想气体吸热全部用于对外作功，或外界对气体作功全转换为气体放出的热。

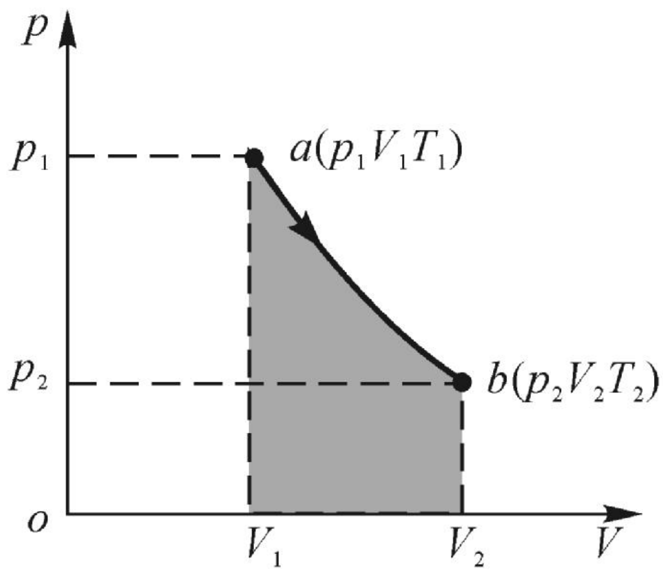
上页 下页

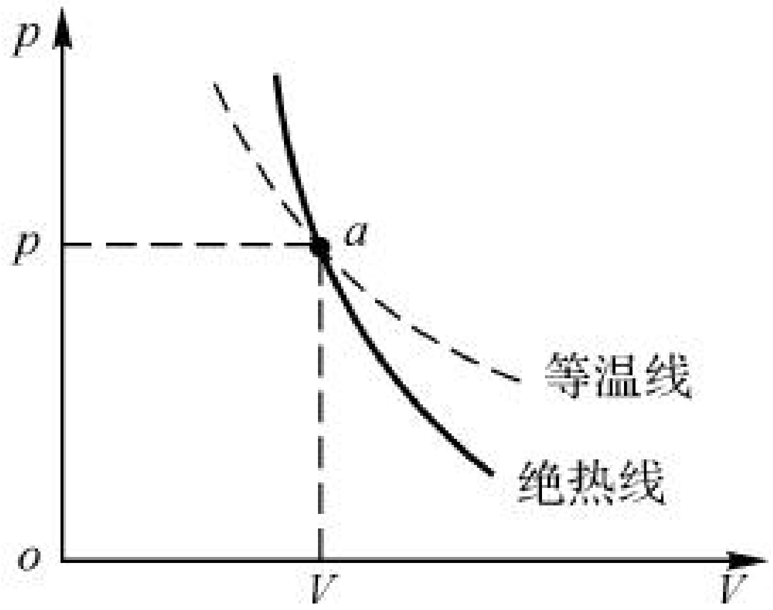
绝热过程

过程方程：PV^{r}=常量

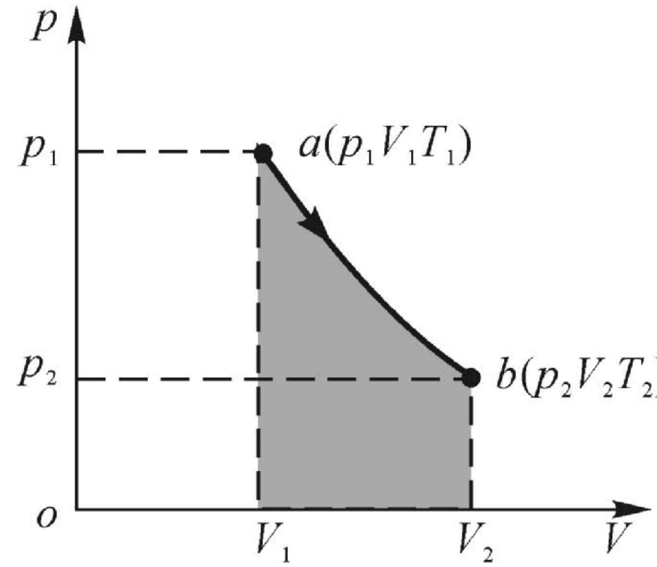
$V^{r-1}T$=常量

$P^{r-1}T^{-r}$=常量





$$\Delta E = Q + A$$



● 绝热过程

系统不与外界交换热量的过程。

Q=0，ΔE=A

内能的变化为 $\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$

代入理想气体状态方程：$\Delta E = C_{V,m}(P_2V_2 - P_1V_1)/R$

考虑到理想气体 $C_{V,m} = C_{v,m}R/(C_{p,m} - C_{v,m}) = R/(\gamma - 1)$

$$\therefore \Delta E = (P_2V_2 - P_1V_1)/(\gamma - 1)$$

$$\therefore A = \Delta E = (P_2V_2 - P_1V_1)/(1 - \gamma)$$

$$= \Delta(PV)/(1 - \gamma)$$

绝热过程中系统对外做功全部是以系统内能减少为代价的。

多方过程

实际上，气体所进行的过程，常常既不是等温又不是绝热的，而是介于两者之间，可表示为

$$PV^n = 常量 \qquad （n为多方指数）$$

凡满足上式的过程称为多方过程。

$n = 1$ —— 等温过程

$n = \gamma$ —— 绝热过程

$n = 0$ —— 等压过程

$n = \infty$ —— 等体过程

一般情况$1 < n < \gamma$，多方过程可近似代表气体内进行的实际过程。

$$pV^n = p_1V_1^{\,n} = p_2V_2^{\,n}$$

$$-A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1V_1^{\,n}}{V^n} dV = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-n} = \frac{\Delta(PV)}{1-n}$$

$$-A = \frac{\upsilon R \Delta T}{1-n}$$

$$\Delta E = \upsilon \frac{i}{2} R \cdot \Delta T$$

$$Q + A = \Delta E$$

$$Q = \left(C_v - \frac{\nu R}{n-1}\right)(T_2 - T_1)$$

表 8.3　理想气体的几种多方过程

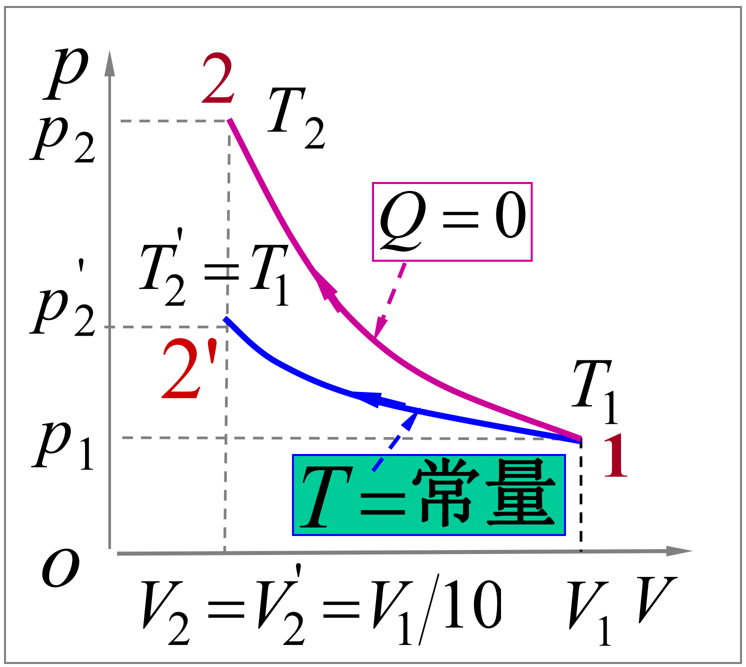
过程名称	等压过程	等温过程	绝热过程	等体过程	多方过程
多方指数	0	1	γ	$\pm\infty$	n
过程方程	$\frac{V}{T}=$常量	$pV=$常量	$pV^{\gamma}=$常量	$\frac{p}{T}=$常量	$pV^{n}=$常量
p-V 曲线斜率	$-0\left(\frac{p}{V}\right)$	$-1\left(\frac{p}{V}\right)$	$-\gamma\left(\frac{p}{V}\right)$	$-(\pm\infty)\left(\frac{p}{V}\right)$	$-n\left(\frac{p}{V}\right)$
摩尔热容	C_p	$\pm\infty$	0	C_V	$C=\frac{n-\gamma}{n-1}C_V$
气体对外界所作的功 A	$p\Delta V$ $=\nu R\Delta T$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$ $=p_1V_1\ln\frac{p_1}{p_2}$	$\frac{\Delta(pV)}{1-\gamma}=$ $-\nu C_V\Delta T$	0	$\frac{\Delta(pV)}{1-n}$
气体吸收的热量 Q	$\nu C_p\Delta T$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	$\nu C_V\Delta T$	$\nu C\Delta T=\nu C_V\Delta T$ $+\frac{\Delta(pV)}{1-n}$
气体内能的增量 ΔE	$\nu C_V\Delta T$	0	$\nu C_V\Delta T$ $=\frac{\Delta(pV)}{\gamma-1}$	$\nu C_V\Delta T$	$\nu C_V\Delta T$

上页
下页

一般过程的解题步骤

1. 统一单位(用SI制)，分清始态和末态，画出p-V图
2. 利用状态方程和过程方程，求出必要的状态量
3. 对各过程分别求Q, A, ΔE
4. A为 p-V图上过程线与V轴所包围的面积，根据过程线的走向正确判断 A 的正负
5. 第一定律 $\Delta E = A + Q$ 既适用每个分过程，也适用于整个总过程

例1 设有 5 mol 的氢气，最初的压强为 $1.013\times10^{5}\,\mathrm{Pa}$ 温度为 20°，求在下列过程中，把氢气压缩为原体积的 1/10 需作的功：**1**）等温过程，**2**）绝热过程．**3**）经这两过程后，气体的压强各为多少？



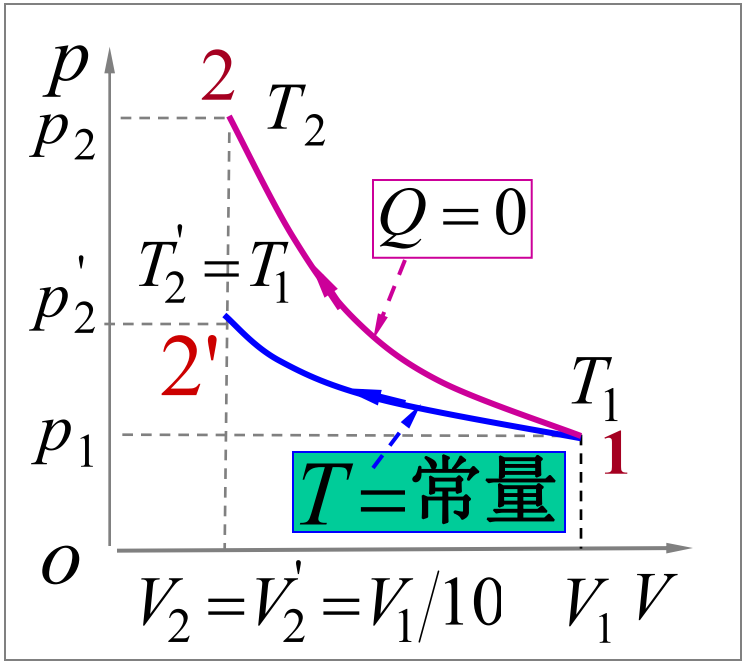
解 **1**）等温过程

$$A_{12}=\frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2'}{V_1}=2.80\times10^{4}\,\mathrm{J}$$

2）氢气为双原子气体

$$\gamma=1.40$$

$$T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=753\mathrm{K}$$



$$T_2 = 753\text{K}$$

$$A_{12} = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$C_{V,m} = 20.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$A_{12} = 4.70 \times 10^4 \text{J}$$

3）对等温过程

$$p'_2 = p_1 (\frac{V_1}{V_2}) = 1.013 \times 10^6 \text{Pa}$$

对绝热过程, 有 $$p_2 = p_1 (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma} = 2.55 \times 10^6 \text{Pa}$$

作业：

8.5

8.7

8.8

8.13