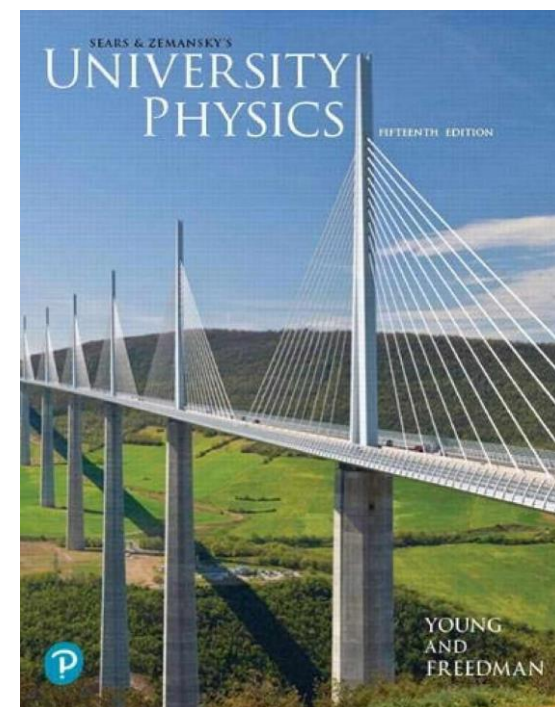


热力学第一定律

First Law of Thermodynamics



本章主要内容

A. 功和能量

Work and energy

B. 重要热力学过程

Important processes of thermodynamics

C. 热力学第一定律

First law of thermodynamics

D. 理想气体热力学

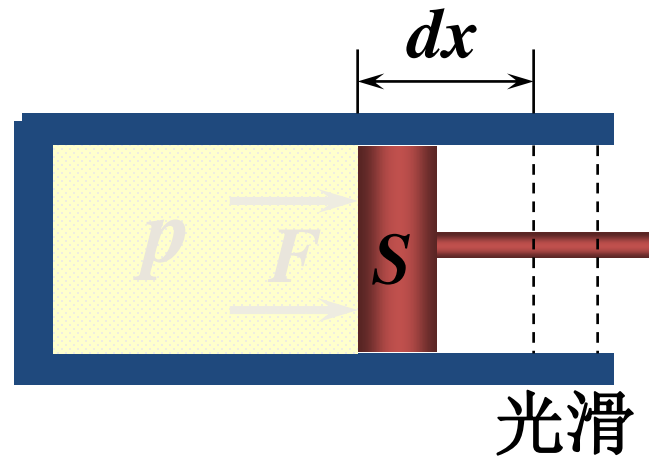
Thermodynamics of the ideal gas

E. 理想气体绝热过程

The adiabatic process of ideal gas

A. 功与能量

改变系统状态的方法：1. 做功、 2. 传热



功 Work

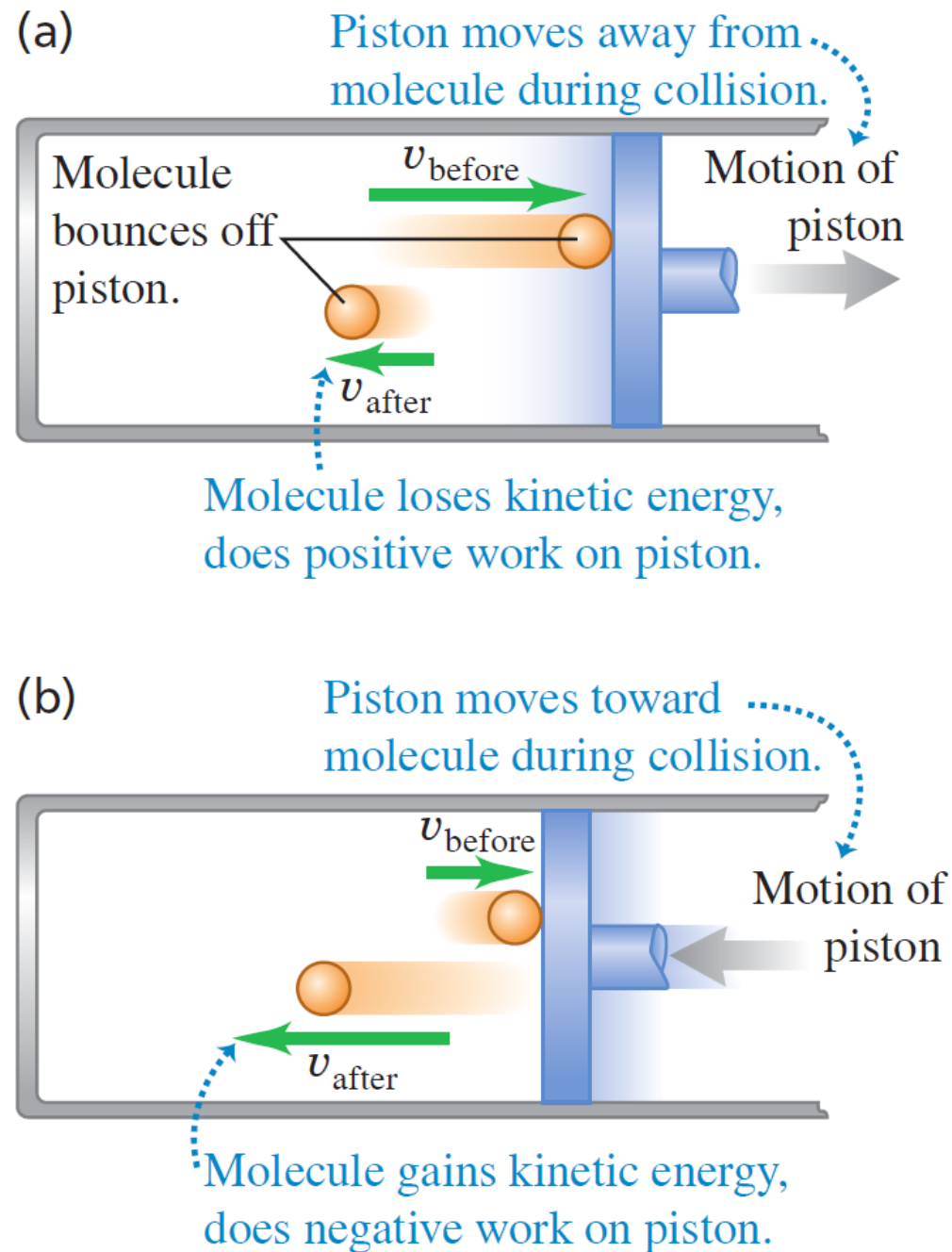
例：考虑由一气缸和活塞封闭的气体在准静态压缩过程所做的功。气缸内气体分子通过碰撞活塞壁与外界交换能量。如图，活塞横截面积为 A ，气体压强为 P 。

考虑一个无限小的准静态压缩过程，外力 F 作用在活塞上推动活塞向左移动 dx ，则外界对气体的元功：

$$dW = Fdx = pAdx = -pdV$$

当气体被压缩，外界对系统做正功， $dW > 0$

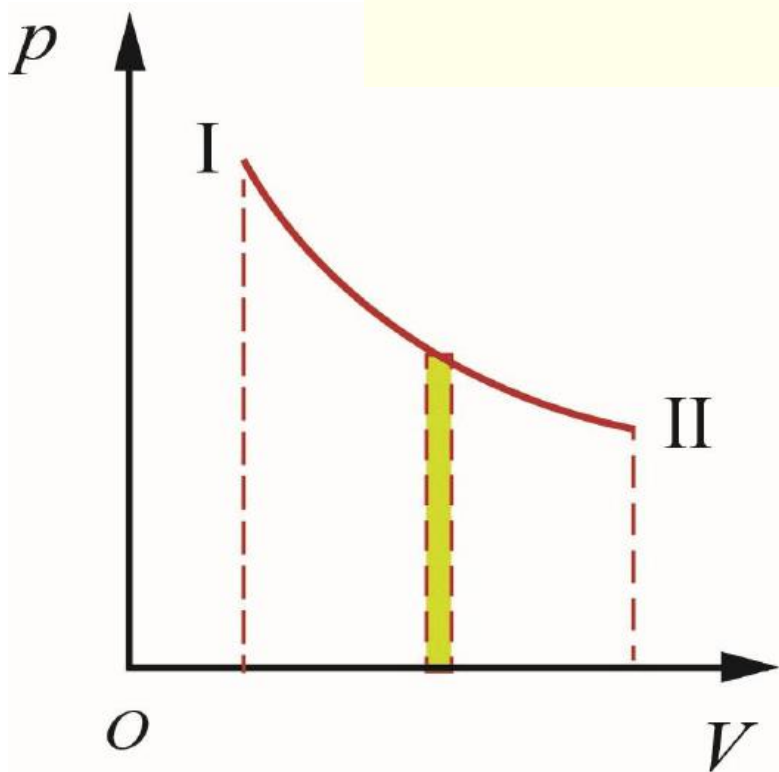
当气体膨胀时，外界对系统做负功， $dW < 0$



对于一个有限的准静态压缩过程，体积由 V_1 变为 V_2 ，系统对外界做的总功为：

Work done in a volume change $\rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

Upper limit = final volume
Integral of the pressure with respect to volume
Lower limit = initial volume



当气体被压缩，系统对外界做**负**功，
当气体膨胀时，系统对外界做**正**功。

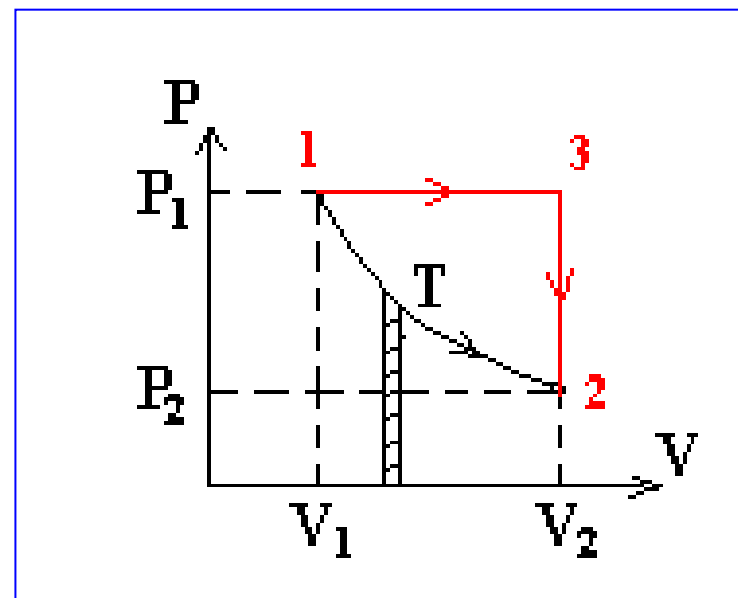
由积分的意义可知：
曲线下的总面积等于系统对外界做的总功。

例： ν mol 理想气体保持温度 T 不变，体积从 V_1 准静态变到 V_2 ，求等温过程的功。

解： 理想气体满足：

$$pV = \nu RT$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$



$dV > 0$, $W < 0$, 外界对系统做负功，或者系统对外界做功

例：如图，理想气体， $I(2p_0, V_0) \rightarrow II(p_0, 2V_0)$ ，求：
计算沿路径 a, b, c 时外界对气体所作的功。

解：理想气体

(a) 等体过程不作功，故

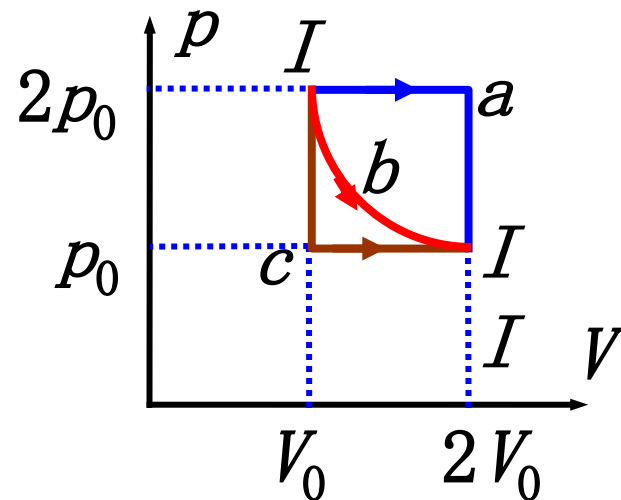
$$W_a = -\int_{V_0}^{2V_0} p dV = -2p_0 \int_{V_0}^{2V_0} dV = -2p_0 V_0$$

(b) 等温膨胀做功，其一般公式：

$$W_b = -\int_{V_I}^{V_{II}} p dV = -\int_{V_I}^{V_{II}} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_{II}}{V_I}$$

本例中 $p_0 \cdot 2V_0 = \nu RT$ ， $V_{II}/V_I = 2$

$$\therefore W_b = -2p_0 V_0 \ln 2$$

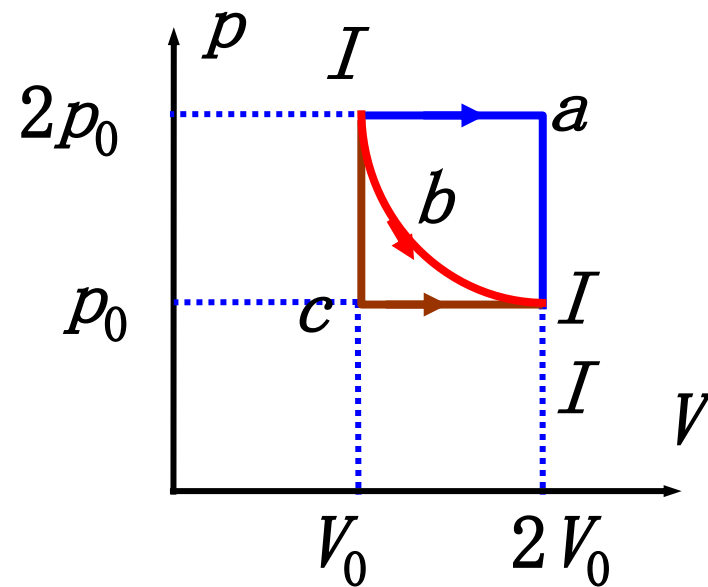


(c) 与(a)类似, 也可用面积法求:

$$p_0 \cdot (2V_0 - V_0) = p_0 V_0, \Rightarrow W_c = -p_0 V_0$$

由上可见, $W_a \neq W_b \neq W_c$

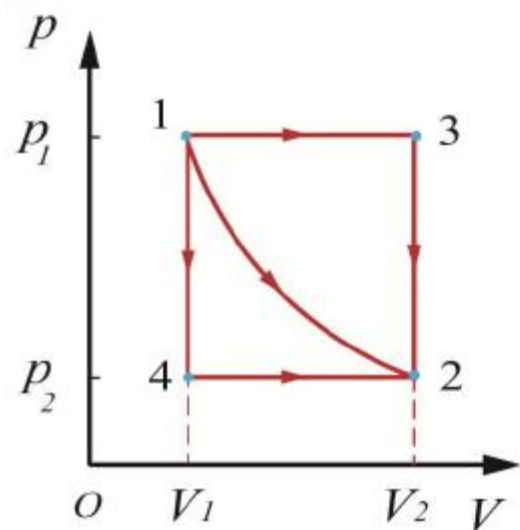
可见**做功与路径有关**.



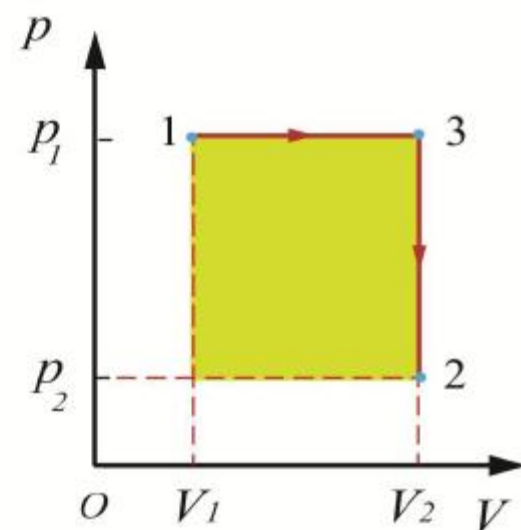
功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态



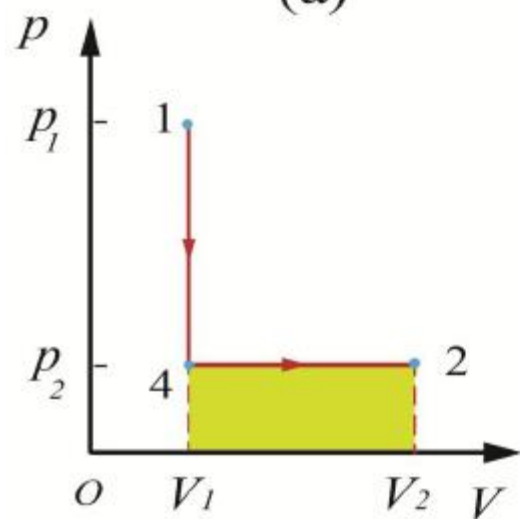
功是过程量



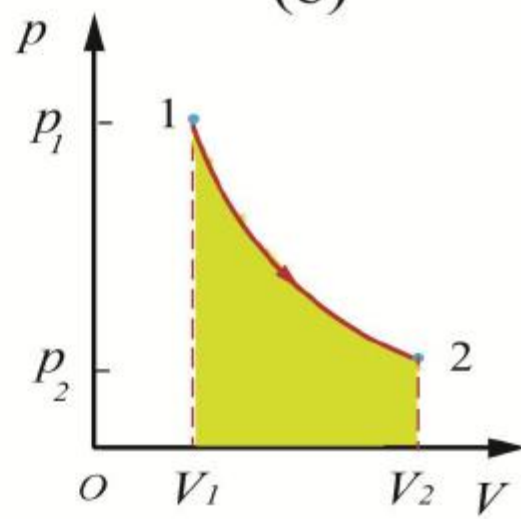
(a)



(b)



(c)



(d)

例题：固体等温压缩过程中，外界对固体所做的功。

解：

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV$$

固体的状态方程： $V = V(p, T)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

等温过程： $dT = 0$ 等温压缩系数： $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

$$\Rightarrow dV = -\beta V dp = -\beta \frac{M}{\rho} dp$$

$$\Rightarrow W = \int_{p_i}^{p_f} p \beta \frac{M}{\rho} dp = \frac{\beta M}{2\rho} (p_f^2 - p_i^2)$$

功的概念可以从力学领域推广到其他领域。

做功指在广义力的作用下产生了广义位移。

功包括：机械功（如：体积功、摩擦功、拉伸弹性棒所做的功、表面张力功）；电磁功（如：电流的功、电力功、磁力功）

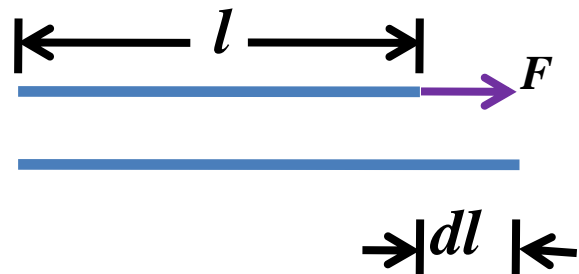
通过作功改变系统内能的本质：（如：压缩气体）

通过系统做宏观位移来完成。是外界有规则的运动能量和系统分子的无规则热运动能量的转化和传递。

其他形式的功

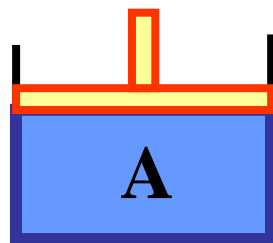
1. 细弹性丝长度变化过程

$$\delta W = Fdl$$



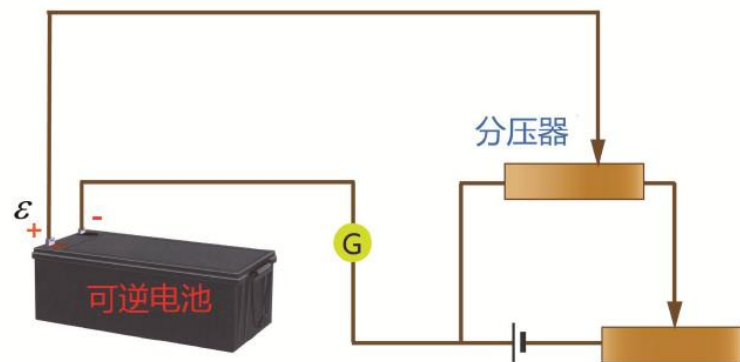
2. 液体表面膜表面积增加过程

$$\delta W = \alpha dA$$



3. 可逆电池电荷转移

$$\delta W = \varepsilon \cdot dq$$



“热功当量”的发现

1798年，英籍物理学家**伦福德**在《摩擦产生热的来源的调研》中讲述大炮钻炮膛时产生了无穷尽的热，因而提出**机械功生热**。

1799年，英国科学家**戴维**在《论热、光和光的复合》论文中，描述了两块冰互相摩擦熔解为水，而水的比热比冰还高，**热质是不存在的**。

1842年，德国医生**买厄**提出**能量守恒定律**，认为热是能量的一种形式，可以与机械能互相转化。

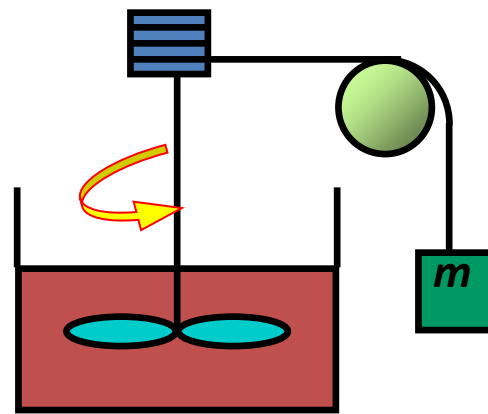
1840年起，**焦耳**用不同的机械生热法，来求**热功当量**。明确了热量与功之间的数量关系。

- 焦耳的热功当量实验

$$1cal = 4.154J$$

- 国际单位制:

$$1cal = 4.1855J$$



焦耳实验

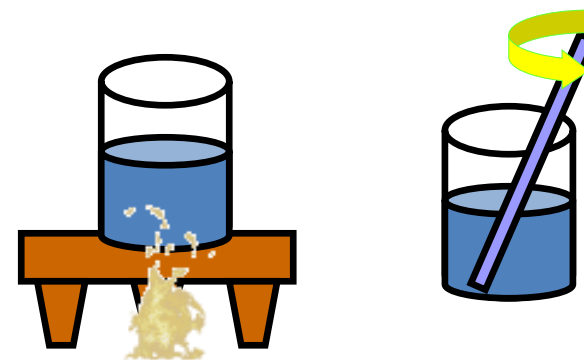
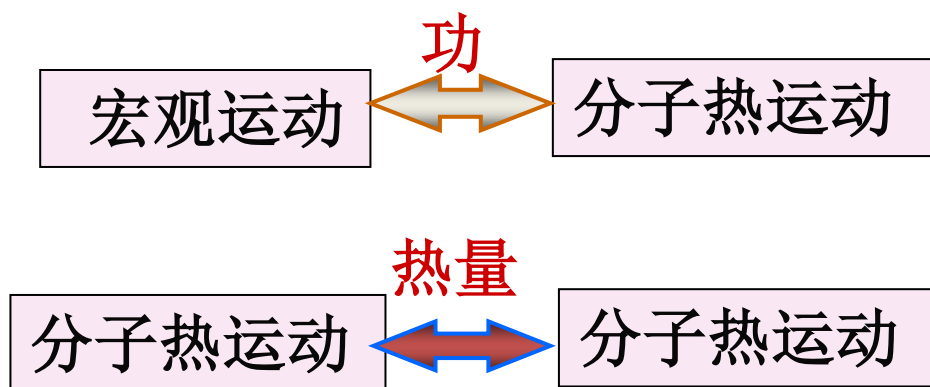
焦耳实验的物理意义：否定了热质说，建立了热和功的换算关系，为能量守恒定律的建立奠定了基础。

功与热量的异同

(1) 都是能量传递与转换的方式与度量，都是过程量不是状态函数； dQ dW

(2) 等效性：改变系统热运动状态作用相同；

(3) 功与热量的物理本质不同。



加热

搅拌做功

例：温度都由 $T_1 \rightarrow T_2$
状态发生了相同的变化

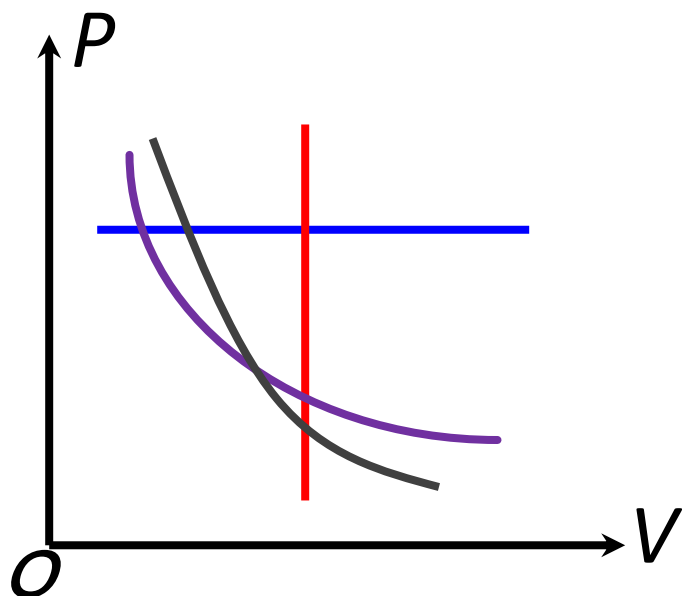
等效
传热——做功

B. 重要的热力学过程

Important thermodynamic processes

多方过程： $pV^n = C$

Polytropic Process



Isobaric Process 等压过程 $pV^0 = C$

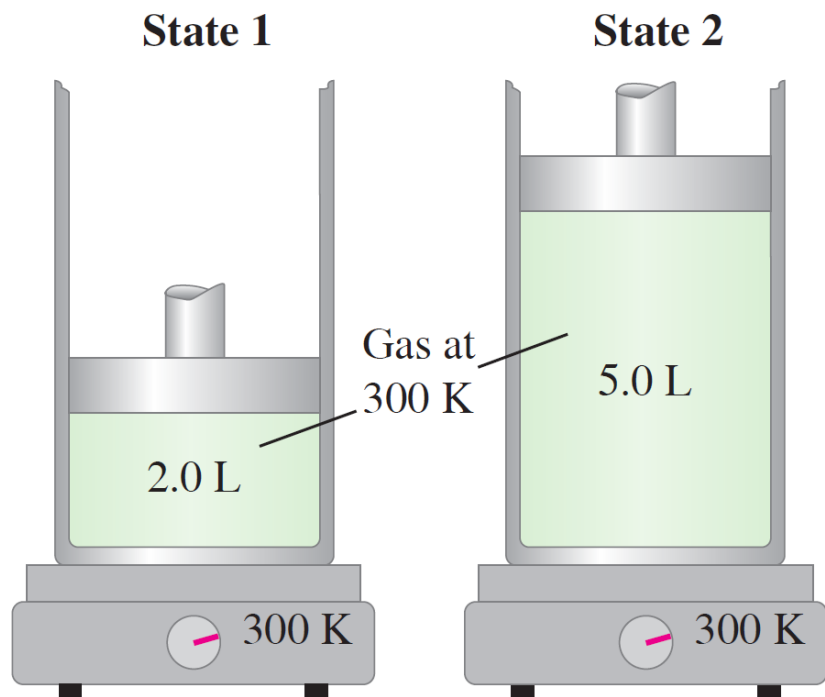
Isochoric Process 等容过程 $pV^\infty = C$

Isothermal Process 等温过程 $pV = C$

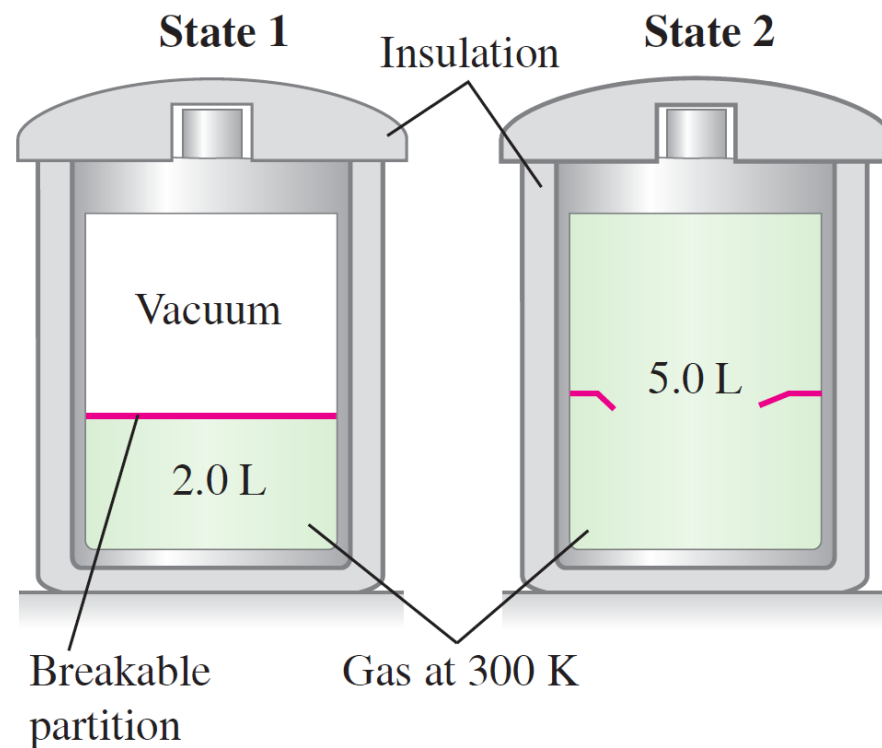
Adiabatic Process 绝热过程 $pV^\gamma = C$

请分析(a)和(b)的两个过程：

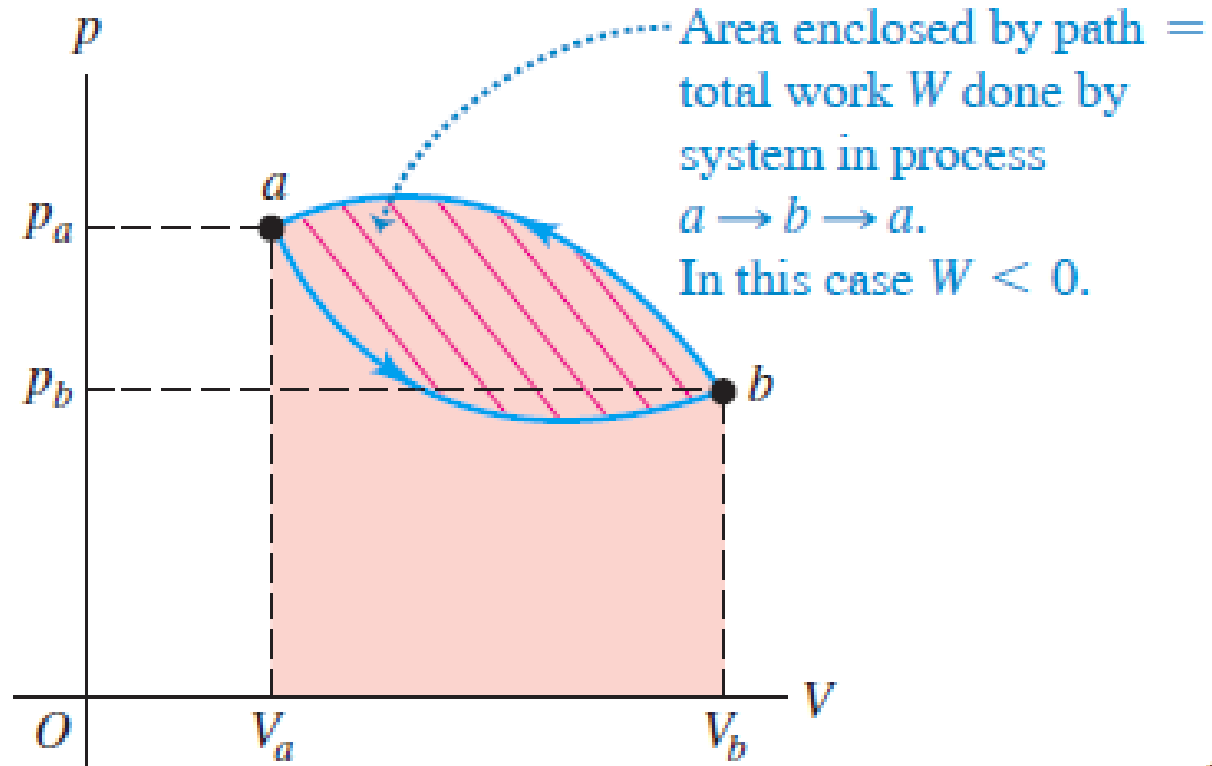
(a) System does work on piston; hot plate adds heat to system ($W > 0$ and $Q > 0$).



(b) System does no work; no heat enters or leaves system ($W = 0$ and $Q = 0$).



循环过程 Cyclic Process



Sizes and signs of work and heat are dependent on the process.

*多方过程的推导

1mol理想气体

$$dU = C_{V,m} dT$$
$$dQ = C_m dT$$
$$dW = -pdV$$
$$dQ = dU + pdV$$
$$\Rightarrow (C_m - C_{V,m})dT = pdV$$

1mol理想气体

$$pdV + Vdp = RdT$$
$$\Rightarrow \left(\frac{C_m - C_{V,m}}{R} \right) (pdV + Vdp) = pdV$$

$$\left(\frac{C_m - C_{V,m}}{R} \right) (pdV + Vdp) = pdV$$

代入 $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

$$\Rightarrow (C_m - C_{p,m}) \frac{dV}{V} + (C_m - C_{V,m}) \left(\frac{dp}{p} \right) = 0$$

$$n = \frac{C_m - C_{p,m}}{C_m - C_{V,m}}$$

若 n 为常数, 则两边积分得 $pV^n = C$

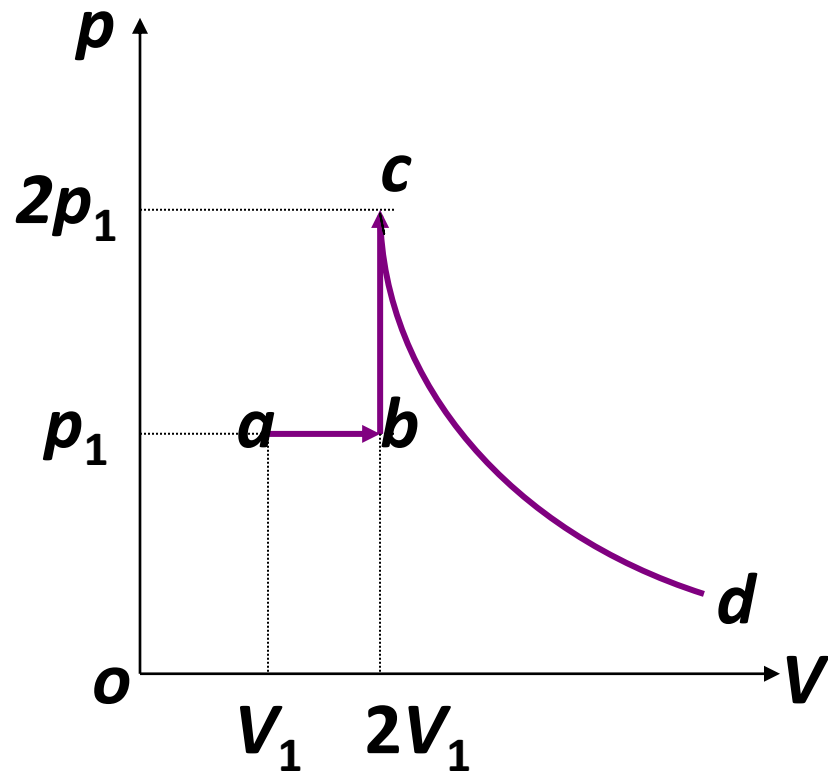
绝热过程:

$$C_m = 0$$

$$n = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

$$pV^\gamma = C$$

例: 1mol 单原子理想气体, 由状态 $a(p_1, V_1)$ 先等压加热至体积增大一倍, 再等容加热至压强增大一倍, 最后再经绝热膨胀, 使其温度降至初始温度。试求:
(1) 状态 d 的体积 V_d ; (2) 整个过程对外所作的功; (3) 整个过程吸收的热量。



解: (1) 根据题意 $T_a = T_d$

根据物态方程 $pV = nRT$

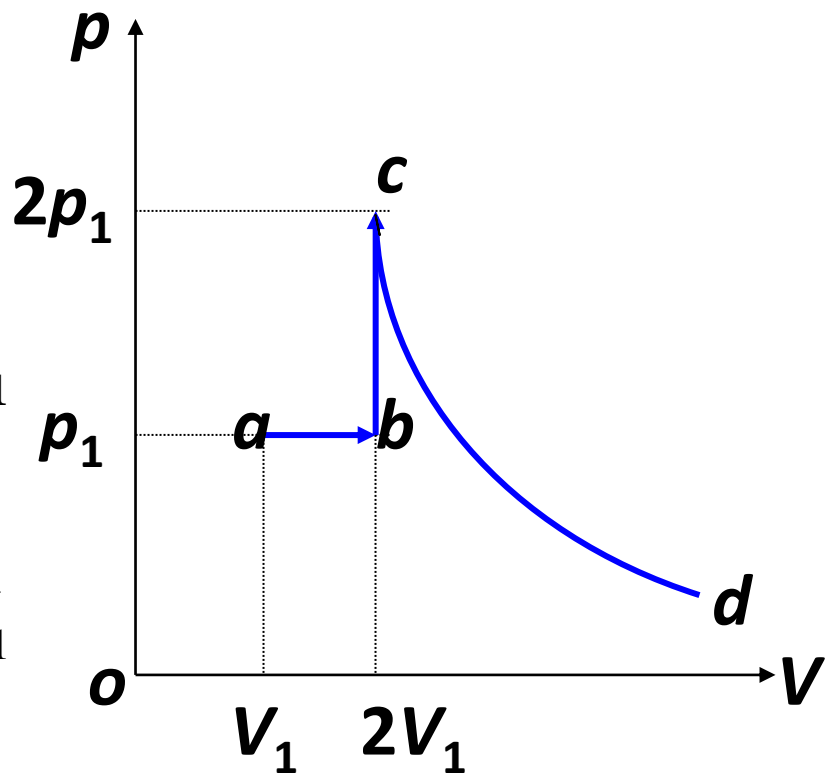
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

根据绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{5/3-1}} \cdot 2V_1 = 16V_1$$



(2)先求各分过程的功

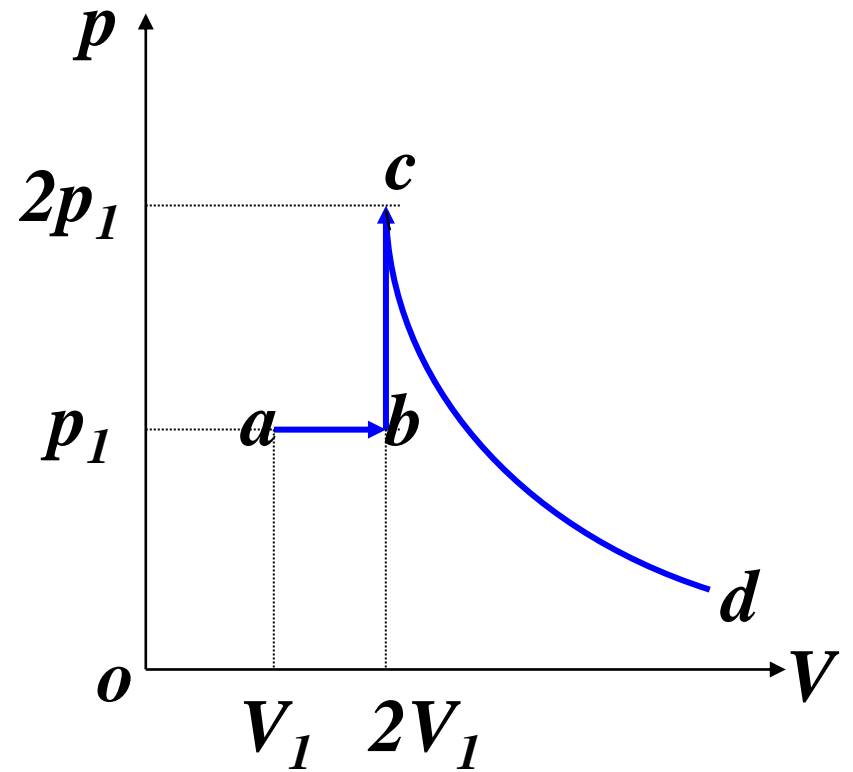
$$W_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1 V_1 \quad W_{bc} = 0$$

$$W_{cd} = -\Delta E_{cd} = C_{V,m}(T_c - T_d) = \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1 V_1$$

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} = \frac{11}{2}p_1 V_1$$

(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

解： 根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。



$$Q_{ab} = C_{p,m} (T_b - T_a) = \frac{5}{2} R (T_b - T_a)$$

$$= \frac{5}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2} p_1 V_1$$

$$Q_{bc} = C_{V,m} (T_c - T_b) = \frac{3}{2} R (T_c - T_b) = \frac{3}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = 3 p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0$$

$$Q = \frac{5}{2} p_1 V_1 + 3 p_1 V_1 + 0 = \frac{11}{2} p_1 V$$

C. 内能与热力学第一定律

内能

绝热系统：系统与外界没有热量交换

绝热过程：绝热系统内发生的过程

焦耳热功当量实验证明：**绝热过程**中对系统所做的功（绝热功）完全由系统的初态和终态所决定，与做功的方式和过程无关。

Work done to the system

引入**内能** U ： $\Delta U = U_f - U_i = W_a$

外界在绝热过程中对系统所做的功转换成了系统的内能。

CAUTION Is it internal?

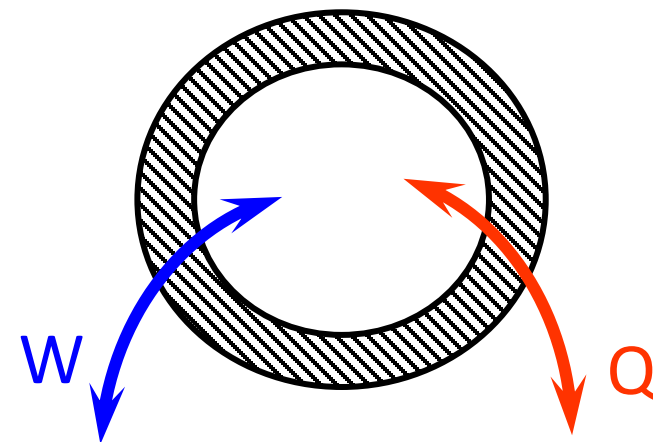
Does the internal energy include potential energy arising from the interaction between the system and its surroundings?

If the system is a glass of water, placing it on a high shelf increases the gravitational potential energy arising from the interaction between the glass and the earth.

But this has no effect on the interactions among the water molecules, and so the internal energy of the water does not change.

热力学第一定律

能量守恒（只考虑内能）



First law of
thermodynamics:

Internal energy change of thermodynamic system

$$\Delta U = Q - W$$

Heat added to system

Work done by system

热力学第一定律说明：外界对系统传递的热量，一部分使系统的内能增加，一部分用于系统对外界做功。

热力学第一定律是能量守恒定律在涉及热现象宏观过程中的具体表述。

$W > 0$ ，系统对外界作正功；

$W < 0$ ，系统对外界作负功。

$Q > 0$ ，系统从外界吸热；

$Q < 0$ ，系统往外界放热。

- 通过功和热量的测量可以确定系统内能的变化。
- 内能是态函数，与系统所处状态有关，与过程无关。
- 内能是广延量： $U = U' + U'' + \dots$

特殊的热力学过程

无限小的元过程

First law of
thermodynamics,
infinitesimal process:

Infinitesimal internal energy change

$$dU = dQ - dW$$

Infinitesimal heat added

Infinitesimal work done

循环过程

Cyclic Process

$$\oint dU = \oint dQ - \oint dW$$

孤立系统过程

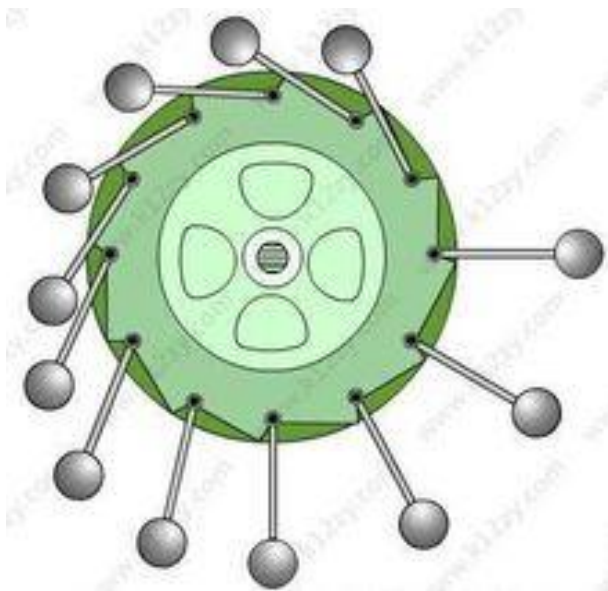
Isolated Process

$$\int dU = 0; \quad Q = \int dW = W$$

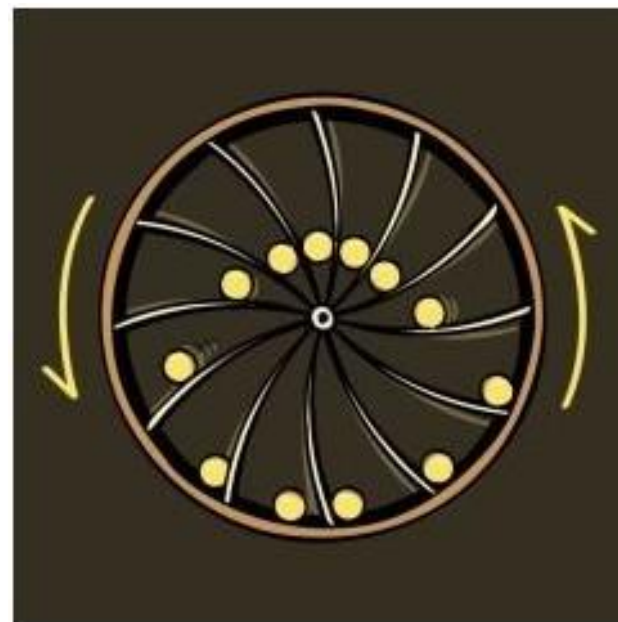
孤立系统内的任一热力学过程，内能不变。

热力学第一定律亦可表述为：第一类永动机是不可能的。

永动机： 制造一种不需要动力的机器，它可以源源不断的对外界做功



亨内考



达芬奇

永动机不可实现

永动机的研究是导致能量守恒定律建立的另一个重要线索。

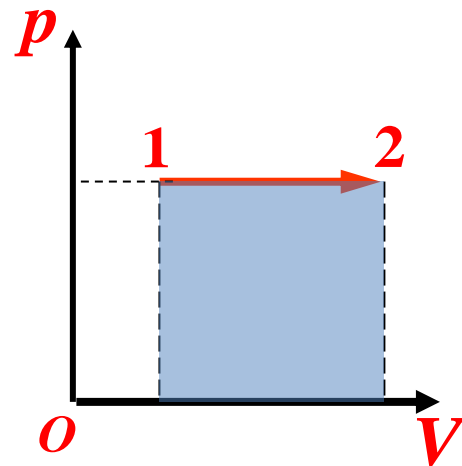
*热力学第一定律的应用

定压热容和焓

系统在状态变化过程中始终压强

保持不变: $dP = 0$

$$dQ = dU + p dV = d(U + pV)$$



由于 U 和 pV 都是系统状态所决定的量, 所以它们的和也是态函数。
定义一个新的态函数—焓, 记为 H : $H = U + pV$

则有: $dQ = dH$

即系统在等压过程中吸收的热量等于系统焓的增量。

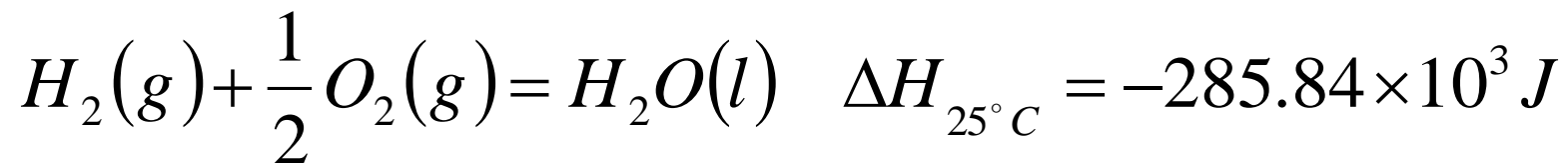
- 压强不变，定压热容为：

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

定压条件下，系统从外界吸收的热量为：

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p \\ &= H_p(T_f) - H_p(T_i) = (\Delta H)_p \end{aligned}$$

化学反应会有放热/吸热现象。化学反应一般是在等压条件下进行的，所以焓的重要意义是代表**化学反应热**。



例: 在1atm下, 1mol的水在100°C变成水蒸气, 问其内能增加了多少? 已知: 汽化热 $L = 4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$
摩尔体积: $V_l = 18.8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$; $V_g = 3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

解: 水的汽化热是等温等压过程,
可设想为如图装置.
汽化过程中 γ 摩尔水吸热为

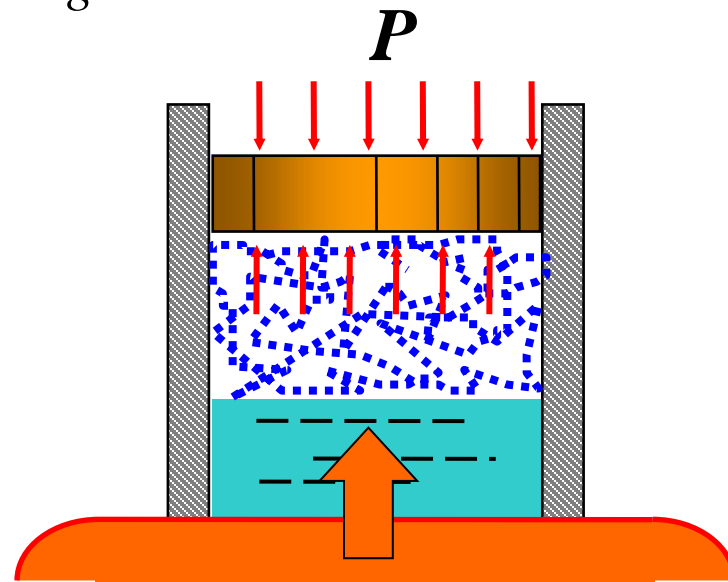
$$Q = \gamma L = \gamma 4.06 \times 10^4 \text{ J}$$

外界对系统做功为

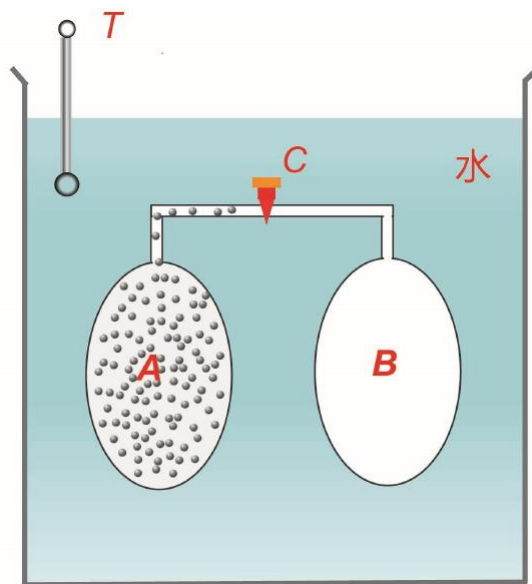
$$W = -p(V_g - V_l)\gamma = \dots = -3.05 \times 10^3 \text{ J} \quad Q$$

由热力学第一定律, 水的内能增量为

$$\Delta U = Q + W = 3.75 \times 10^4 \text{ J}$$



D. 理想气体热力学



焦耳实验

- 气体从A部向真空膨胀时，不受阻碍，是自由膨胀过程， $W=0$ 。
- 在膨胀前后，水和气体平衡时水的温度不变，即： $dT=0$ 。这说明水和气体没有发生热量交换，是绝热自由膨胀过程， $Q=0$ 。

由热力学第一定律，得： $dU=0$

设气体内能 U 是 T 和 V 的态函数，则有： $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

代入 $dU = 0, dT = 0$ ，且 $dV \neq 0$ ，则有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

即内能 U 与 V 无关，或者说气体的内能只是温度 T 的函数，

即：

$$U = U(T)$$

焦耳定律

同理，可以验证内能 U 与 P 无关，或者说气体的内能只是温度 T 的函数。

理想气体的内能仅是温度的函数

气体的内能是由分子热运动的动能和分子间相互作用势能之和构成的。气体分子热运动的动能只是温度的函数，但是气体体积变化，分子间的平均距离会跟着变化，因而分子间的相互作用势能也会变化，因而气体的内能不仅与温度有关，而且还与体积（或压强）有关。对于忽略分子间相互作用的理想气体，内能只是温度的函数，与体积（或压强）无关。

理想气体的严格定义：严格遵守状态方程和焦耳定律的气体。

$$pV = RT, \quad U = U(T)$$

理想气体等压热容和等容热容的关系

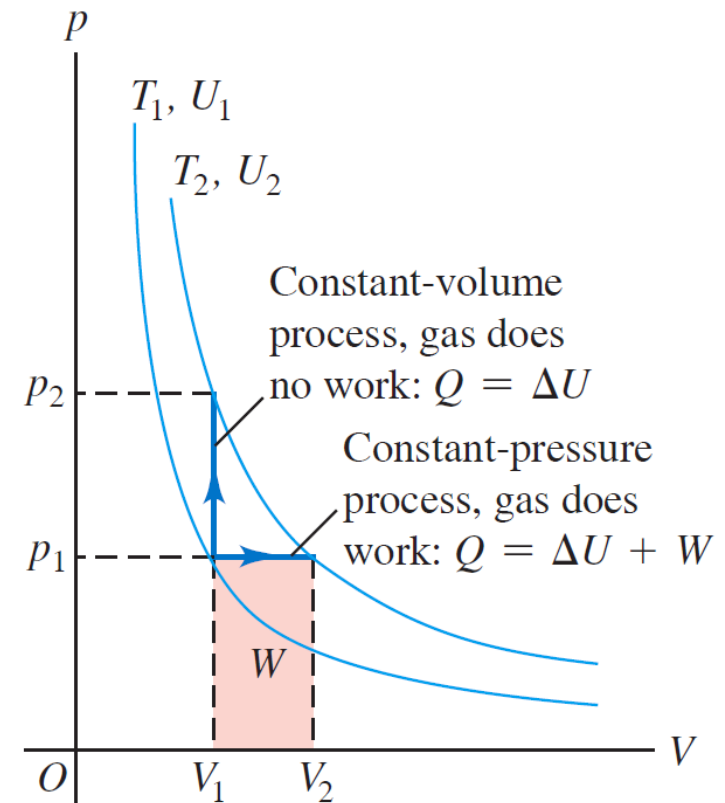
Relating C_p and C_v for an Ideal Gas

等容过程: $W=0 \Rightarrow dU=dQ = nC_vdT$

等压过程 $dQ = nC_pdT$
 $dW = pdV = nRdT \Rightarrow dU = nC_pdT - nRdT$

理想气体的内能只和温度有关, 因此:

$$nC_vdT = nC_pdT - nRdT \Rightarrow C_v = C_p - R$$



For an
ideal gas:

$$C_p = C_V + R$$

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)
 Gas constant (pointing to R)

Ratio of
heat capacities

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

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)

Monatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

diatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

TABLE 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)	C_p (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_V$
Monatomic	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatomic	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.32	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

*理想气体焓、热容的讨论

ν mol理想气体, $U = U(T)$, $pV = \nu RT$

$$\Rightarrow H = U + pV = U(T) + \nu RT = H(T)$$

理想气体的焓和内能都仅是温度的函数

定容热容: $C_V = \frac{dU}{dT}$

理想气体的内能: $U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0$

一般而言, C_V 是温度的函数, 如果实际问题所涉及的温度范围不大, 可以近似把 C_V 作为常数。

若以 $C_{V,m}$ 表示定容摩尔热容量，则 $C_V = \nu C_{V,m}$

ν mol理想气体的内能：

$$U = \nu \int_{T_0}^T C_{V,m} dT + U_0$$

• 同样，等压热容 $C_p = \frac{dH}{dT}$

理想气体的焓： $H = \int_{T_0}^T C_p dT + H_0$

ν mol理想气体的内能：

$$H = \nu \int_{T_0}^T C_{p,m} dT + H_0$$

*通过焓推导理想气体等压和等容热容的关系

$$H = U + pV = U + \nu RT$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{d}{dT}(U + \nu RT) = \frac{dU}{dT} + \nu R$$

$$\Rightarrow C_p = C_V + \nu R$$

1 mol的理想气体:

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

迈耶公式

理想气体的定压摩尔热容量等于定容热容量与普适气体常量 R 之和。

定压热容总是大于定容热容。

- 在等容条件下加热，不对外做功，气体吸收的热量都被用来增加气体内能使其温度升高。
- 在定压加热时，因气体膨胀对外做功，吸收的热量只有一部分被用来增加内能使温度升高。所以定压条件下升高1度所需的热量要大于定容条件的。

对于固体，热膨胀较小，加热时对外做功很小，所以固体的定压热容和定容热容近似相等。

E. 理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量

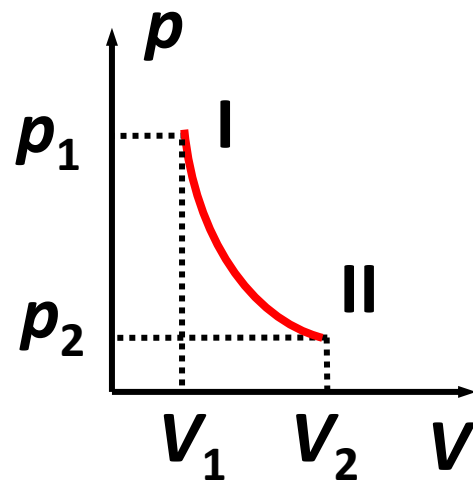
- 系统与外界不交换热量的热力学过程。
- 理想化过程：进行很快、系统与外界来不及交换热量的过程可以近似看成绝热过程

准静态绝热过程中任一微小过程，有

$$\delta Q=0 \Rightarrow dU=-\delta W$$

绝热过程中，系统的内能减少完全用于对外做功。 n 为气体摩尔数。

$$\delta Q=nC_VdT+p dV=0$$



$$nC_V dT + p dV = 0$$

代入理想气体方程 $pV = nRT$, 可得:

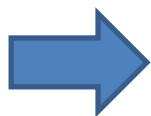
$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

将 R/C_V 用如下关系代替: $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$

$$\text{可得: } \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constant}$$



$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$\Rightarrow pV^\gamma = C_1$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = C_3$$

绝热过程的功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$
$$= -p_1 V_1^\gamma \left(\frac{V_2^{\gamma-1}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{\gamma-1}}{1-\gamma} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$



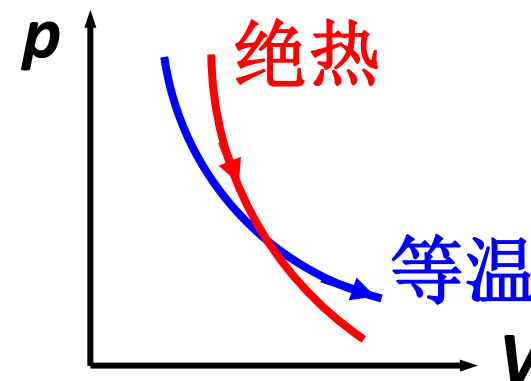
$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

绝热过程系统对外做的功

- 绝热线--等温线

绝热线斜率 $\left(\frac{dP}{dV} \right)_Q = -\gamma \frac{p}{V}$

等温线斜率 $\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\frac{p}{V}$



绝热线比等温线更陡

绝热过程的功的另一种表达

理想气体的内能: $U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0$



Work done by an ideal gas, adiabatic process

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

Number of moles

Initial temperature

Final temperature

Molar heat capacity at constant volume

TEST YOUR UNDERSTANDING OF SECTION 19.8

You have four samples of ideal gas, each of which contains **the same number of moles** of gas and has **the same initial temperature, volume, and pressure**.

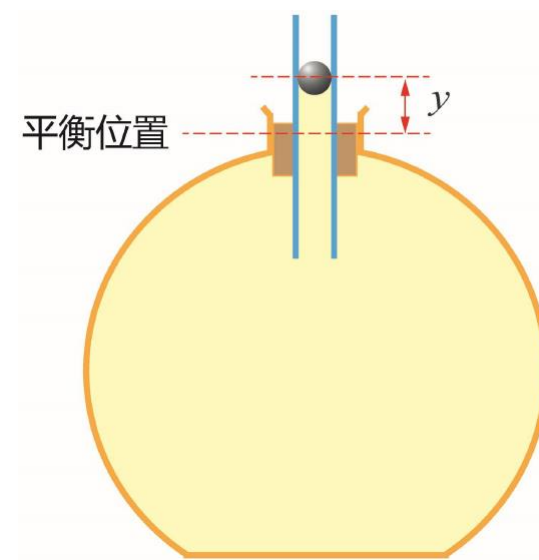
You compress each sample to **one-half of its initial volume**. Rank the four samples in order from highest to lowest value of the final pressure.

- (i) a monatomic gas compressed isothermally;
- (ii) a monatomic gas compressed adiabatically;
- (iii) a diatomic gas compressed isothermally;
- (iv) a diatomic gas compressed adiabatically.

(ii) ; (iv) ; (i)=(iii)

*洛夏德实验—测 γ

例：如图所示，气体置于体积为 V 的瓶中，将一个截面积为 A 的均匀玻璃管插入瓶塞中。有一个质量为 m 的小金属球紧贴着塞入管中作为活塞，球与管内壁的摩擦可忽略不计。原先小球处于静止状态，现将球偏离平衡位置后放手，小球将振动起来。试求热容比 γ



平衡时：

$$pA = p_0A + mg$$

p 为瓶内压强， p_0 为大气压强

偏离平衡位置一小位移 y ，瓶内体积有一很小的改变量：

$$dV = A dy$$

从而，瓶内压强有一很小的改变量 dp ，小球受到向下的合力：

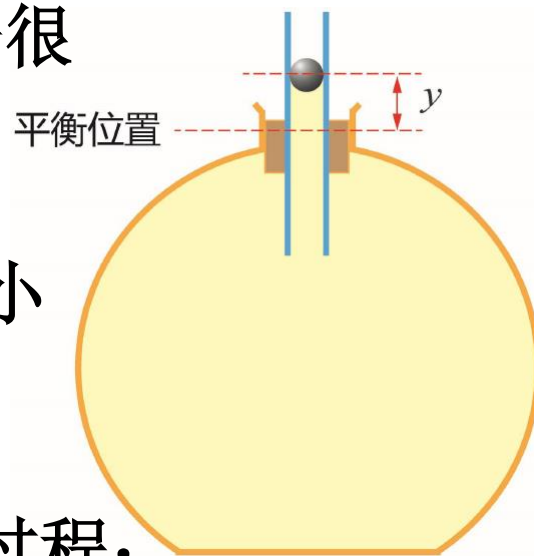
$$f = A dp$$

小球发生小位移的过程很快，视为绝热过程：

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

代入，得到

$$f = -\gamma p A \frac{dV}{V} = -\gamma A^2 \frac{p}{V} y$$



$$f = -\gamma p A \frac{dV}{V} = -\gamma A^2 \frac{p}{V} y \quad \text{简谐振动}$$

$$f = kx \quad \longrightarrow \quad k = \gamma A^2 P/V$$

振动周期: $T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \Rightarrow \gamma = \frac{4\pi^2 m V}{A^2 p T^2}$$

测周期求得 γ