§1.5 热力学第一定律

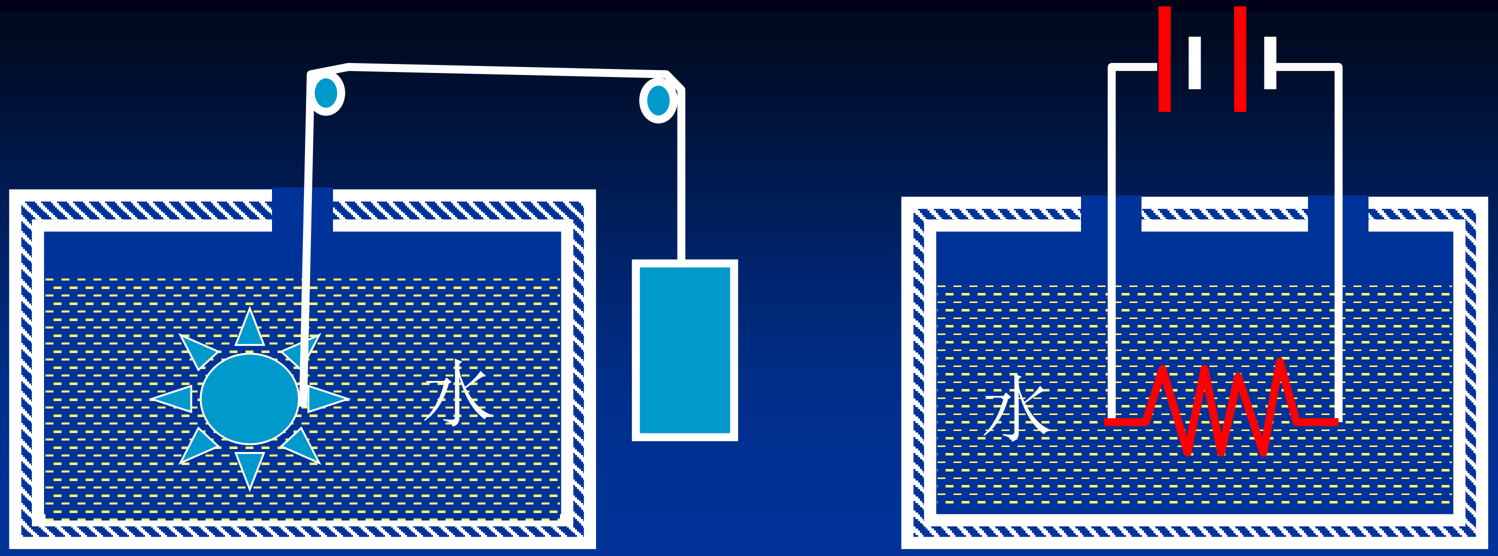
绝热过程：一个过程，其中系统状态的改变仅仅是由于机械的或电磁的直接作用的结果，而没有受到其它影响。或者在系统和外界之间没有热量交换的过程。

焦耳的热功当量实验：

实验目的：用各种方法（手段）对水做功，

测量“水的升温”与“功的多少”的关系。

从1840年开始，在长达20多年的时间内，焦耳反复进行了大量的工作。其中两个著名的实验装置为：



重物下降带动叶片在水中搅动而使水温升高。如果把水和叶片看做系统，其温度的升高完全是重物下降做功的结果，所经历的过程就是绝热过程。

电流通过电阻器使水温升高，如果把水和电阻器看做系统，其温度的升高完全是电源做功的结果，所经历的也是一个绝热过程。

焦耳的实验结果：

用各种不同的绝热过程对物体做功，
使物体升高相同的温度，
所需的功在误差范围内是相同的。

实验结论：

系统经绝热过程（包括非准静态过程）由初态变到终态，在过程中外界对系统所做的功仅取决于系统的初态和终态，而与做功的方式及过程无关。

因此，可以用绝热过程中外界对系统所做的功 $W_{绝热}$ 定义一个态函数 U 在终态 B 和初态 A 之差：

$$U_B - U_A = W_{绝热}$$

态函数 U 称作内能。上式的意义是：外界在过程中对系统所作的功转化为内能。它只给出了两态内能之差，内能函数中还可以有一个任意相加常数，它的数值可以视方便而选择。在国际单位制中，内能的单位与功相同，也是焦耳（J）。

如果系统所经历的过程不是绝热过程，则在过程中外界对系统所作的功 W 不等于过程前后其内能的变化 $U_B - U_A$ ，二者之差就是系统在过程中从外界吸收的热量。

$$Q = U_B - U_A - W$$

上式就是热量的定义，在国际单位制中，热量的单位也是焦耳（J）。

一、热力学第一定律的数学表述

某一过程，系统从外界吸热 Q ，外界做功 W ，系统内能从初始态 U_A 变为末态 U_B，则由能量守恒：

$$U_B - U_A = Q + W$$

热力学第一定律的普遍形式

<u>规定</u>

Q>0，系统吸收热量；Q<0, 系统放出热量；

W>0, 外界对系统作正功；W<0, 外界对系统作负功；

ΔU>0, 系统内能增加，ΔU<0, 系统内能减少。

系统在终态B和初态A的内能之差U_B-U_A等于在过程中外界对系统所作的功与系统从外界吸收的热量之和。

内能是状态函数。当系统的初态 A 和末态 B 给定后，内能之差就有确定值，与系统由 A 到达 B 所经历的过程无关。而功和热量则是在过程中传送的能量，是与过程有关。

系统由状态A经历两个不同的过程I、II到达状态B，在过程I中传递的功为W_1和热量Q_1，在过程II中传递的功为W_2和热量Q_2

一般来说 $W_1 \neq W_2$ $Q_1 \neq Q_2$

但 $W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$

对无限小过程（时间无限小，位移无限小…）

$$dU = đQ + đW$$

热力学第一定律的普遍形式

对于准静态过程，如果系统对外作功是通过体积的变化来实现的，则

$$dU = đQ - pdV$$

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

改变系统内能的两种手段：

1、做功可以改变系统的内能

摩擦升温（机械功）、电加热（电功）

通过外界物体作宏观位移完成

2、热量（能量）传递可以改变系统的内能

通过粒子间相互碰撞与作用完成

两种手段的效果是等同的

如果热力学系统包含许多部分，各部分之间没有达到平衡，各部分相互作用很小，各部分本身能分别保持平衡态，系统总的内能等于各部分内能之和（内能是广延量）

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \cdots$$

如果热力学系统各部分都不处在平衡态，各部分各有其内能还各有其动能 **dK**，则每一小部分用下一式：

$$dU + dK = đQ + đW$$

二、内能——态函数

内能是系统中分子无规运动的能量总和的统计平均值。无规运动的能量包括分子的动能、分子间相互作用的势能以及分子内部运动的能量。内能是状态函数，处于平衡态系统的内能是确定的。内能与系统状态间有一一对应关系。

从热力学第一定律知道：系统吸热，内能应增加；外界对系统作功，内能也增加。若系统既吸热，外界又对系统作功，则内能增量应等于这两者之和。

内能是状态的函数 $\Longleftrightarrow$ 重力势能是高度的函数

在通常的宏观物质系统中，分子间的相互作用力是短程力，力程约$10^{-10}m$，对于这样的系统，如果将它划分为若干个小部分，例如每部分的线度为$10^{-4}m$，每个小部分将仍然是含有大量微观粒子的宏观系统，由于各小部分只通过界面区域的分子发生相互作用，各部分之间的相互作用能量将远小于其自身的能量。在热力学极限下，二者之比趋于零，因此在热力学极限下内能是一个广延量。对于通常的宏观系统（$N \approx 10^{23}$），把内能看作广延量是很好的近似。

注意

1、内能是一种宏观热力学的观点，不考虑微观的本质。

2、内能是一个相对量。

3、热学中的内能不包括物体整体运动的机械能。

4、内能概念可以推广到非平衡态系统。

5、有些书上提到的热能实质上是指物体的内能。

三、能量守恒和转化定律（热力学第一定律）

能量守恒和转化定律的内容是：自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同形式，它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递中能量的数值不变。

第一类永动机：

一种只对外界做功，而不消耗能量的机器。

即：一个热力学系统，不断经历状态变化后回到初态，不消耗内能，不从外界吸热，只对外做功。

第一类永动机是不可能制造的。

第一类永动机：历史上有不少人有过这样美好的愿望：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，这样可以无中生有的创造出巨大的财富来，在科学历史上从没有永动机成功过，能量守恒定律的发现，使人们认识到：任何一部机器，只能使能量从一种形式转化为另一种形式，而不能无中生有的制造能量。因此根本不能制造永动机。

它违背热力学第一定律：物体内能的增加等于物体从外界吸收的热量与外界对物体所做功的总和。

热力学第一定律另一表述：

制造第一类永动机是不可能的。

第二类永动机：曾经有人设计一类机器，希望它从高温热库（例如锅炉）吸取热量后全部用来做功，不向低温热库排出热量。这种机器的效率不是可以达到100%了吗？这种机器不违背能量守恒定律，但是都没有成功。人们把这种只从单一热库吸热，同时不间断的做功的永动机叫第二类永动机。这种永动机不可能制成，是因为机械能与内能的转化具有方向性：机械能可以转化内能，但内能却不能全部转化为机械能，而不引起其它变化——热力学第二定律。

§ 1.6 热容量与焓

热容量：在一定的过程中，当物体升高（或降低）1K时，所吸收（或放出）的热量称为这个物体在该过程中的热容量。它的精确定义为：在某一过程中，物体从外界吸收热量 ΔQ，则物体在此过程中的热容量为

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

C 与系统所经历的过程有关。由于Q是广延量，故C也是广延量。

同一系统在不同的过程有不同的热容量

不同的系统在同样的过程有不同的热容量

摩尔（mol）热容量：一个强度量

$$C_m = \frac{C}{n}$$

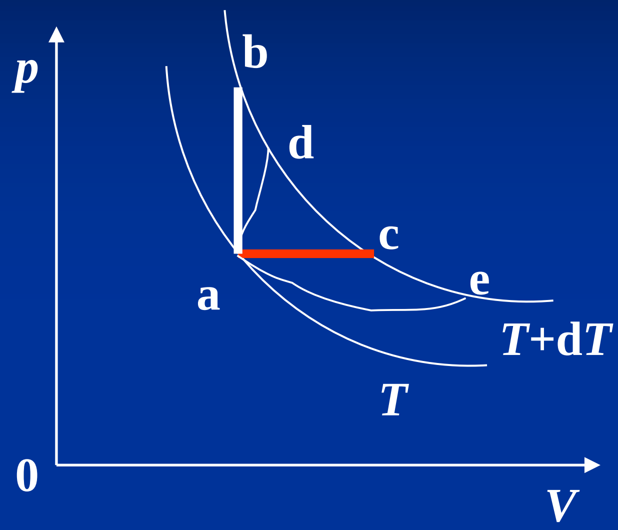
n 为系统的摩尔数

比热容：

单位质量的物质在某一过程的热容量称为物质在该过程的比热容。

$$c = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

一、等容热容量与内能



等容比热容 c_V

等压比热容 c_p

等容摩尔热容 $C_{V,m}$

等压摩尔热容 $C_{p,m}$

等容过程a—b，dV=0

$$\left(\Delta Q\right)_V = \Delta U$$

$$c_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_V}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = mc_V = nC_{V,m}$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$表示在体积不变的条件下内能随温度的变化率。

对于一般的简单系统，U是T,V 的函数，因而C_V 也是T,V 的函数。

任何物体在等容过程中吸收的热量就等于它内能的增量。

$$(\Delta Q)_V = \Delta U$$

二、等压热容量与焓

$$(\Delta Q)_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV)$$

定义态函数焓：$H = U + pV$

$$c_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_p}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad C_p = mc_p = nC_{p,m}$$

表示在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增量。这是态函数焓的重要特性。

对于一般的简单系统，H是 T, p 的函数，因而 C_p 也是 T, p 的函数。

三、等容热容量和等压热容量

等容热容量为

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

等压热容量为

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

利用复合函数求导法可得（$U = U\left(V, T\right)$, $V = V\left(p, T\right)$）

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由上面三个式子可得

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

此式给出两种热容量的关系，由此式可解出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(C_p - C_V\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

若把 U 看成 T,V 的函数，则 U 的全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

因此可得

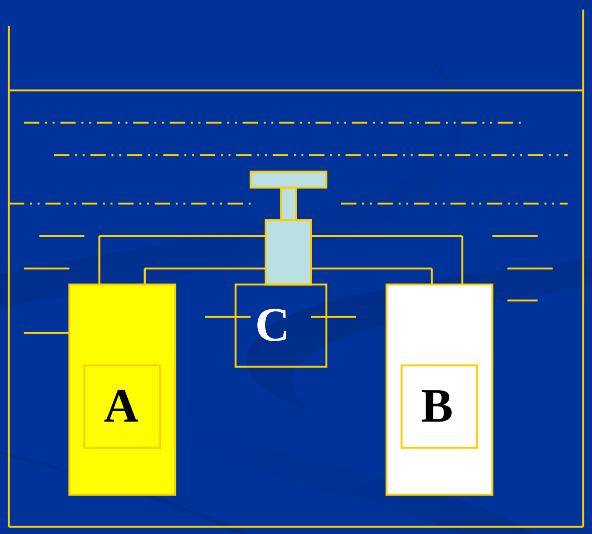
$$dU = C_V dT + \left[\left(C_p - C_V \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV$$

只要知道了等容热容量、等压热容量和物态方程的知识，就可由此微分方程求出内能的表达式。一般等容热容量、等压热容量和物态方程只知道一些实验数据，故可做数值积分。

§1.7 理想气体的内能

一、焦耳实验

1845年，焦耳用气体的自由膨胀实验来研究气体的内能。气体被压缩在容器的一半，容器的另一半为真空，两半相连处有一活门隔开，整个容器浸没在水中。打开活门让气体从容器的一半涌出而充满整个容器，然后测量过程前后水温的变化。



焦耳实验

打开阀门后，多次测量水温的变化，
结果如下：

（1）在实验误差范围内，水温无变化；

（2）让气体无限稀薄（压强→0），
“水温无变化”的结果更趋于稳定；

由上述实验结果，焦耳给出如下结论：

理想气体的内能只与温度有关，
即 $U=U(T)$，此即“焦耳定律”。

焦耳定律的解释：

将整个气体看作研究的对象。由于气体向真空自由膨胀，膨胀时不受外界阻力，所以气体不对外做功，即 $W = 0$。

由于膨胀结束后，水温没有变化说明气体与水（外界）没有热量交换，故该过程中 $Q = 0$。

那么，由第一定律可知，在膨胀前后，气体的内能没有变化，即 $U_i = U_f$ 。因此气体的内能仅是温度的函数而与体积无关。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=-1$$

如果选 T,V 为状态参量，则内能函数 $U=U(T,V)$，三个变量满足

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=-1$$

或：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

式中，$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 称为焦耳系数，它描述在内能不变的过程中温度随体积的变化率。

焦耳的实验结果给出 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$

因此可得： $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$

焦耳定律：气体的内能只是温度的函数，与体积无关。

另：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

焦耳的实验结果得出： $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$

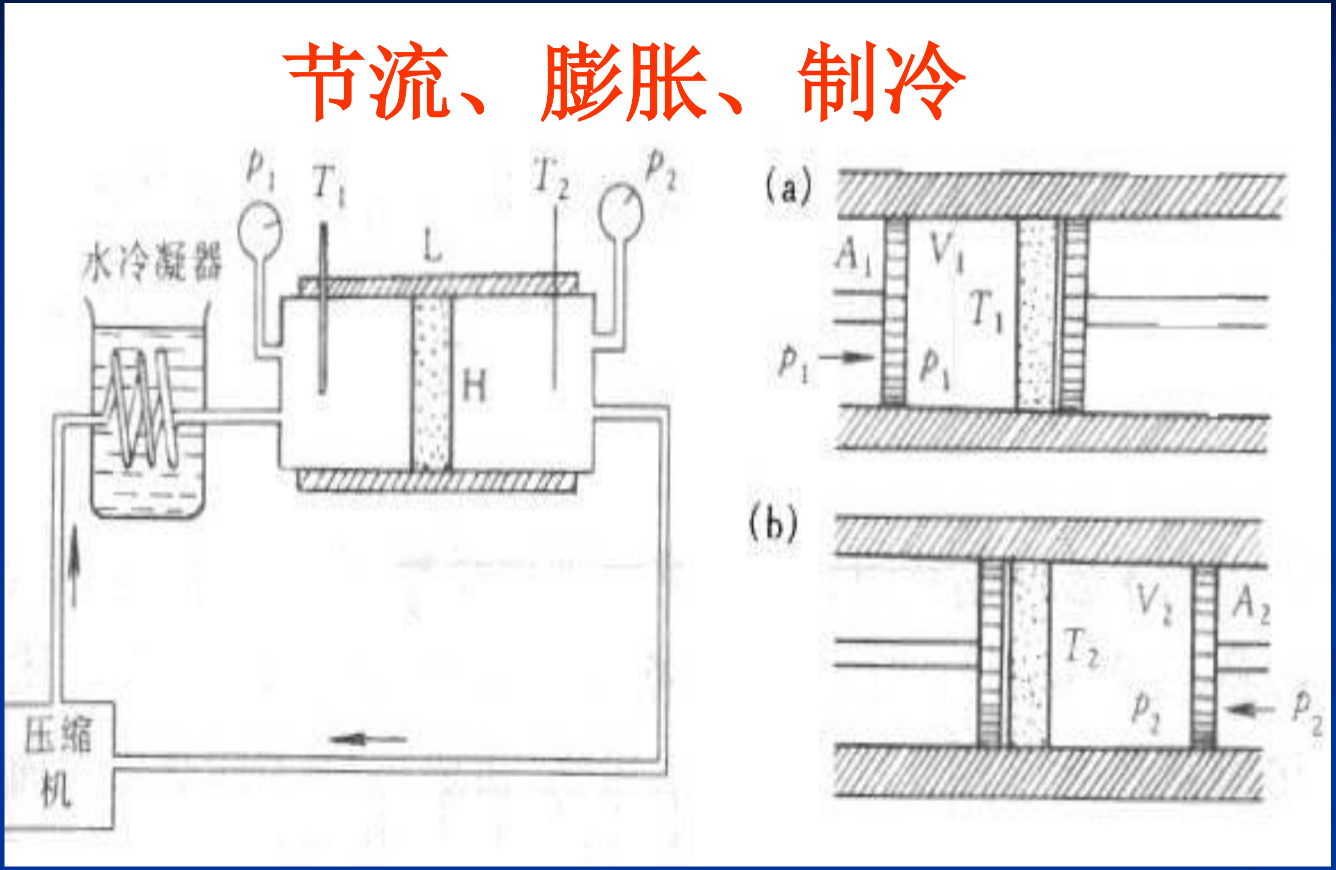
所以： $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

因此可得： $dU = C_V dT$

微观解释

这仅是一个粗糙的实验，只具有近似的意义。由于水的热容比气体的热容大的多，水温的变化不容易测出来。理想气体是实际气体在气压为零的极限。在这种情况下，气体分子间距离无穷大，相互作用可以忽略，即分子间相互作用势能可以忽略。气体分子只有动能。气体的内能是其分子能量的无规则部分。此时，内能只包含动能部分，故与气体的容积（分子间的距离）无关。1852年焦耳和汤姆逊二人用另外的方法（节流过程）发现实际气体的内能不仅是温度的函数而且还是体积的函数。

二、焦耳---汤姆孙效应



焦耳---汤姆孙效应　　　　节流过程

发现实际气体的内能与体积有关，绝热节流过程前后的焓不变。

分析上述绝热节流过程 。左方气体（外界）对已通过多孔塞的一定量的气体作功为：$A_1 = p_1 s_1 l_1 = p_1 V_1$

这一定量的气体通过多孔塞后它要推动右方的气体（外界）作功，于是外界对它作的负功为：$A_2 = -p_2 s_2 l_2 = -p_2 V_2$

外界对一定量的气体所作的净功为：$p_1 V_1 - p_2 V_2$

设这一定量的气体在左边时内能为 U_1，在右边时内能为 U_2

注意是绝热过程有 $Q = 0$

由热力学第一定律可得出 $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

或者 $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$　　即 $H_1 = H_2$

所以气体经绝热节流过程后焓不变。

三、理想气体的内能和焓的表达式

理想气体严格遵守 $pV = nRT$ 和 $U = U(T)$

理想气体的内能表达式

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$

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

理想气体的焓的表达式 $H = U + pV = U + nRT$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT}$$

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

等容热容与等压热容的关系：1mol

$$dQ_p = C_{p,m}dT = dU + pdV = C_{V,m}dT + RdT$$

$$\mathrm{d}U = C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \qquad p\mathrm{d}V = R\mathrm{d}T$$

迈耶公式 $$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_p}{C_V} \qquad C_p = C_V + nR$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \qquad C_p = \gamma\frac{nR}{\gamma - 1}$$

这里**n**是摩尔数

求证：理想气体的热容量只是温度的函数。

证明：

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{dU}{dT}$$

对于定压热容量，利用状态方程，有：

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+nR$$

利用偏微分换元公式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

注意到对理想气体，第二项为零，则有

$$C_p-C_V=nR$$

一般来说，理想气体的定压热容量和定容热是温度的函数，因而 γ 也是温度的函数。如果在所讨论的问题中温度变化范围不发，可以把理想气体的热容量和 γ 看成常量。因此内能和焓可以表示为

$$U = U_0 + C_V T$$

$$H = H_0 + C_p T$$

例：理想气体多方过程

$$pV^n = C$$ **n为多方指数**

理想气体： $dQ = dU - dW = C_V dT + pdV$

多方过程热容量：

$$C_n = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_n = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n$$

因为理想气体： $pV = nRT$

所以 $TV^{n-1} = C'$ $\quad V^{n-1} + (n-1)TV^{n-2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = 0$

可得：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = -\frac{V}{T(n-1)}$$

所以：

$$C_n = C_V - \frac{pV}{T(n-1)} = C_V - \frac{nR}{n-1} = C_V - \frac{C_p - C_V}{n-1} = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}$$

$$n = \begin{cases} 1 \\ \gamma \\ 0 \\ \infty \end{cases} \qquad C_n = \begin{cases} \infty & \text{等温过程} \\ 0 & \text{绝热过程} \\ C_p & \text{等压过程} \\ C_V & \text{等容过程} \end{cases}$$