第二章

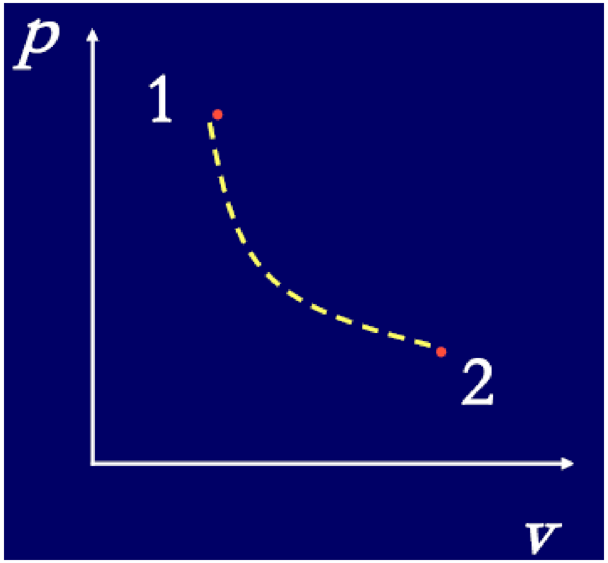
热力学第一定律，内能

1　系统状态随时间的变化，热力学过程

1.1 平衡态在参量空间的表示

例：一个简单系统平衡态的状态方程 $f(p,V,T)=0$

两个独立变量 p,V 。若外界对系统发生影响，则从一个平衡态过渡到另一个平衡态，初、末态分别用一个点表示。中间过程中体系不处于平衡态，一般无法在图上画出来。



1　系统状态随时间的变化，热力学过程

1.1 平衡态在参量空间的表示

例：一个简单系统平衡态的状态方程 $f(p,V,T)=0$

两个独立变量 p,V 。若外界对系统发生影响，则从一个平衡态过渡到另一个平衡态，初、末态分别用一个点表示。中间过程中体系不处于平衡态，一般无法在图上画出来。

1.2 热力学过程

系统从一个平衡态到另一个平衡态过渡的过程。

$$(p_1,V_1,T_1)\to\cdots\to(p_2,V_2,T_2)$$

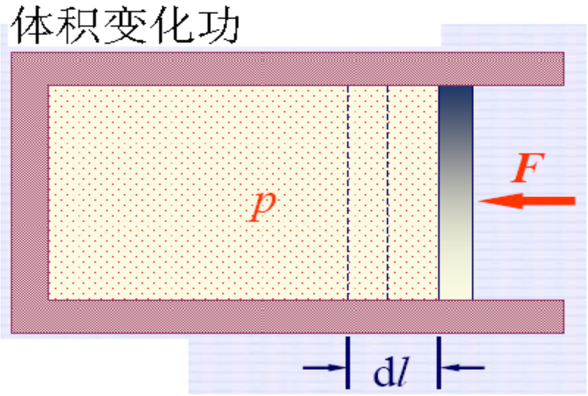
实际过程不可逆

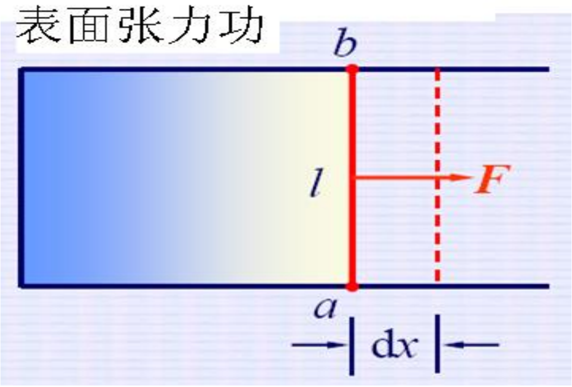
如热咖啡变冷，钟摆因摩擦而变慢

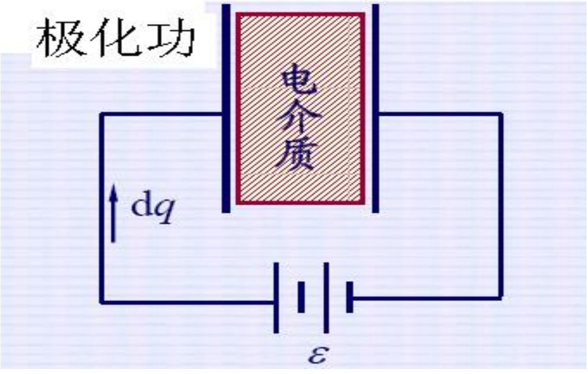
1.3 做功和热传递是外界对系统作用的两种形式

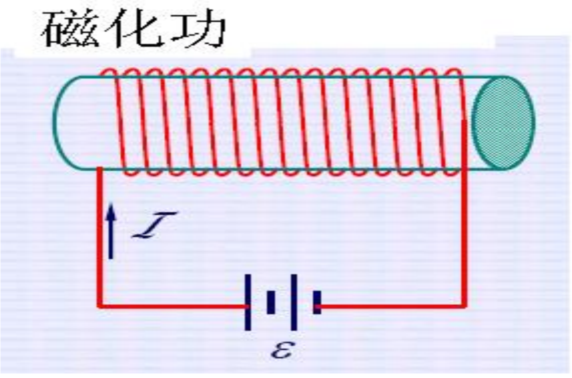
1.3.1 外界对系统做功

定义: 功是系统与外界发生**能量交换**的一种形式，是在机械或电磁作用等的**广义力的推动下**，通过有序运动方式传递能量。









1.3 做功和热传递是外界对系统作用的两种形式

1.3.1 外界对系统做功

定义: 功是系统与外界发生**能量交换**的一种形式，是在机械或电磁作用等的广义力的推动下，通过有序运动方式传递能量。

✓我们规定：

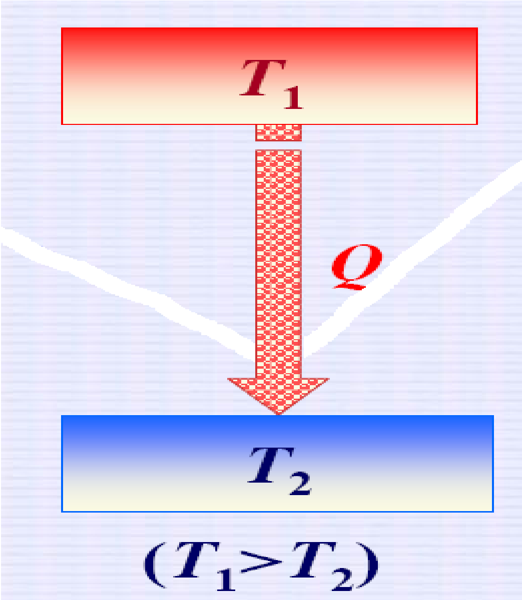
外界对系统做功为正，记为 W

系统对外界做功为负，记为 - W

1.3.2 热传递

定义：由于**温度差**引起的能量交换。

例如：



- 传导传热。

  存在温度差，但不存在物质的宏观运动，可发生在 固体、液体、和气体中。

- 对流传热。

  在液体和气体中发生。

- 辐射传热。

✓我们规定：

外界传递给系统热量为正，记为 Q

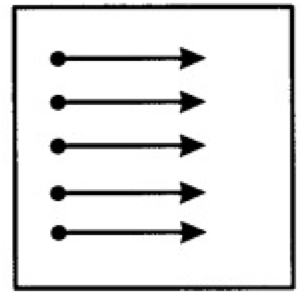
系统传递给外界热量为负，记为－Q

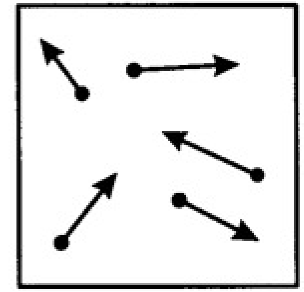
✓热力学把热量作为一种能量包括在内。

✓从微观上讲，热量指的是与微观热运动相关的能量。

✓历史上走过一条弯路----热质说

功和热





• 1、微观解释

- 热是统计分布于所有粒子的能量
- 左图，沿同一方向运动的（有序的）粒子，可通过力减速使动能转化为其他形式的能量。
- 右图，统计的完全无规的运动，简单的方法不能提取动能；例如用一个力作用，只能使有些粒子减速，而有些粒子加速。
- 把功变成热要比从热变成有用功简单得多；前者自然发生，后者需要热机。
- 注意，大量粒子是重要的。对于像右图一样只有几个粒子，产生恰当的力使所有粒子都减速是可能的，动能转化到力场的产生机制上去。然而对于1mol个粒子这是不可想象的。

• 2、功和热不是状态参量

和过程有关，不能描述平衡态

2　系热力学第一定律，内能

2.1 绝热过程 (adiabatic process)

定义：一个绝热体系的变化过程（本质上就是无热量传递的过程）。

2.2 焦耳实验I

焦耳发现：用各种不同的绝热过程，使物体升高一定温度做的功相等。

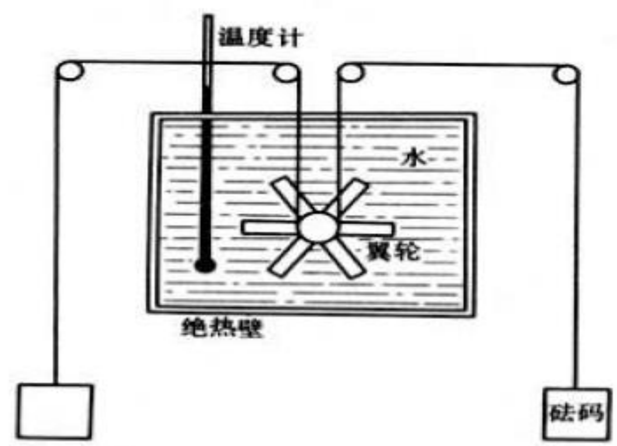
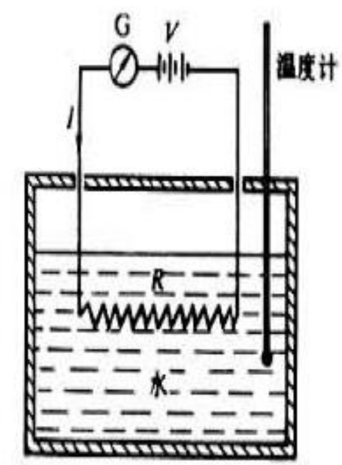


图 2　机械量热法装置示意图

图 1　电量热法实验装置示意图



2.3 内能 U

焦耳及各种实验表明:

一个系统经过绝热过程从初态变到终态，在过程中外界对系统所作的功仅仅取决于系统的初态和末态而**与过程无关**。

可以用绝热过程中外界对系统所做的功　定义一个态函数在末态B和初态A之差

$$U_B - U_A = W_a$$

- ✓ 上式只定义内能态函数U之差。不仅是内能，许多能量零点的选择都是相对的。
- ✓ 内能指与微观热运动以及微观粒子内部相互作用有关的能量，不包括系统 整体的机械能。主要包括热能（分子不规则运动相关的能量—平动能，旋转动能，振动能），化学能，原子核的势能，以及偶极子的电磁转换。
- ✓ 内能是一个广延量 。

2.4 热力学第一定律 能量守恒定律

表述一：

系统的内能的增加ΔU等于外界对系统所做的功W和系统从外界吸收的热量Q之和

$$\Delta U = W + Q$$

表述二：广泛的能量守恒定律

自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体转移到另一个物体，在传递和转化中能量的总值不变。

✓可以是 机械能，电磁能，原子能，内能，化学能等等。
✓质能关系进一步表明 质量本身就是一种能量存在。

表述三：第一类永动机不可能

第一类永动机：不需要消耗任何能量而不断自动做功的机器。

第一定律是自然界的一个普遍规律，适用于一切形式的能量，是十九世纪自然科学的三大发现之一。

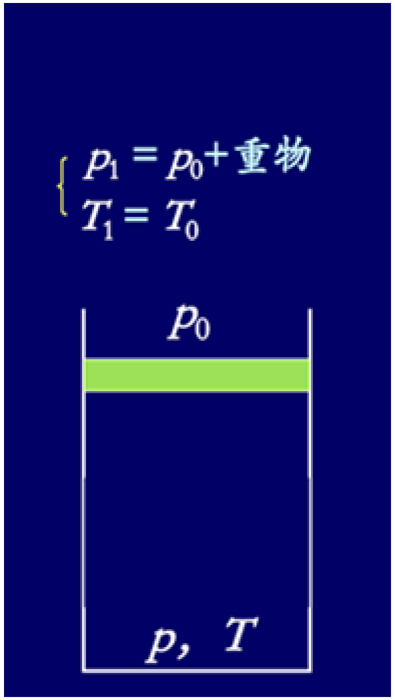
✓所以先讲第一定律，再下来才讲 准静态过程、功的计算、和其它概念。

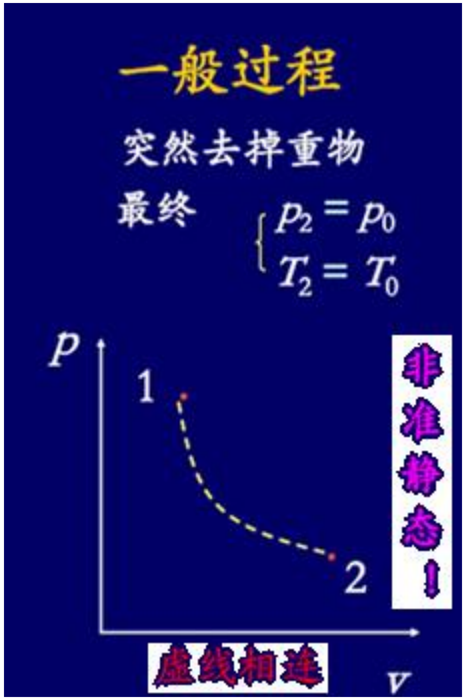
3　准静态过程　功

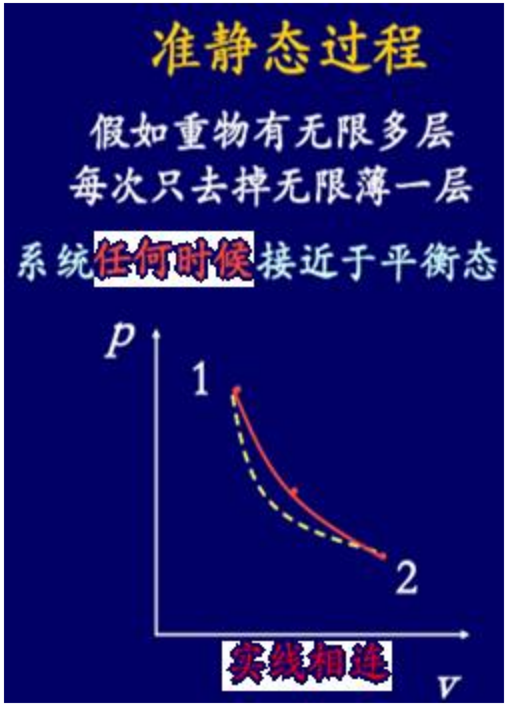
3.1 准静态过程

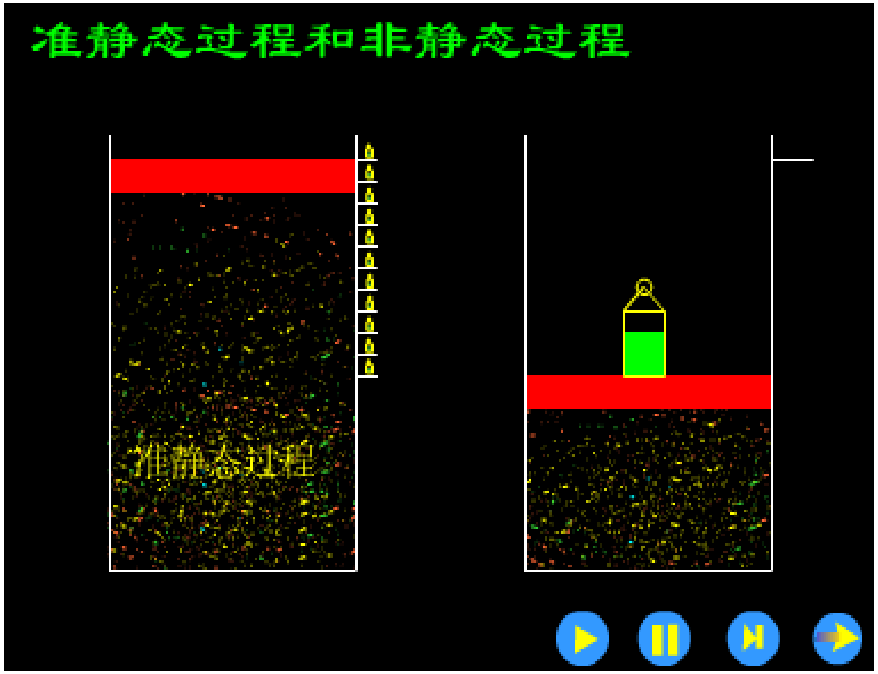
定义: 系统的热力学过程进行的无限缓慢，以致于每一个中间态都可以看成是平衡态。

例子: 封闭气体在活塞推动下的准静态和非准静态过程









点击上图开始播放动画

播放前应将 zhunjingtai.SWF 放在计算机桌面上

✓准静态过程是一个极限的**理想过程**。

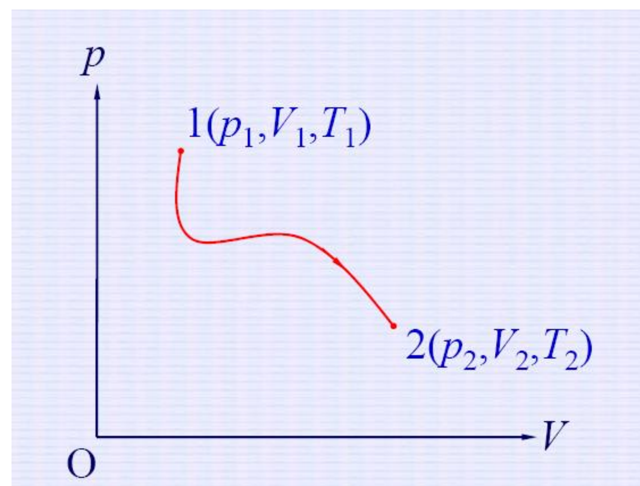
✓弛豫时间 τ ：系统重新恢复平衡所需的时间。

破坏平衡所需时间（外部作用时间） □ 恢复平衡所需时间（弛豫时间）

有足够时间恢复新平衡 $\Longrightarrow$ 准静态过程

✓工程应用中的许多热力学过程，可以看成是准静态过程。

✓准静态过程可以在参量空间中用一条曲线表示。



✓摩擦力的影响：

1、外界的压强不等于系统的压强，

2、外界对系统做的功一部分要转化为器壁和其它外界的内能。

✓除非特别声明，今后讲的准静态过程均指**无摩擦力的准静态过程**

3.2 功

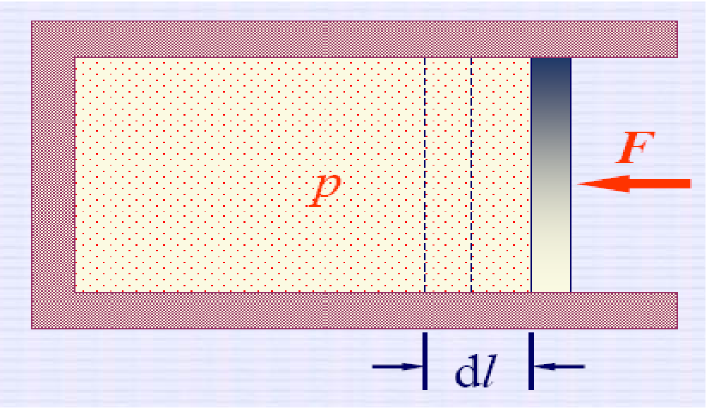
3.2.1 准静态过程中的体积变化功

无限小过程中功的表示

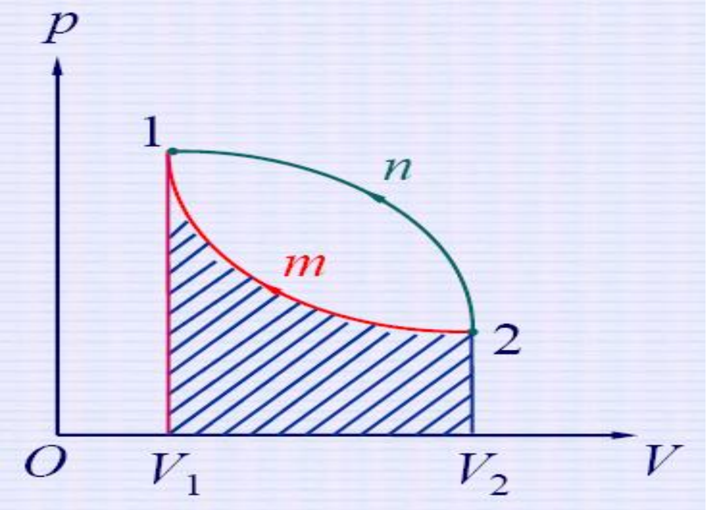
$$\delta W = Fdl = p\,Sdl = -pdV$$

用δW 而不用 dW， 因为功不是态函数。

总的功 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$



- ✓计算时一定要表明路径 即已知 p=p(V) 的关系
- ✓ W为 p-V 曲线下的面积
- ✓与过程有关： $W_m \neq W_n$

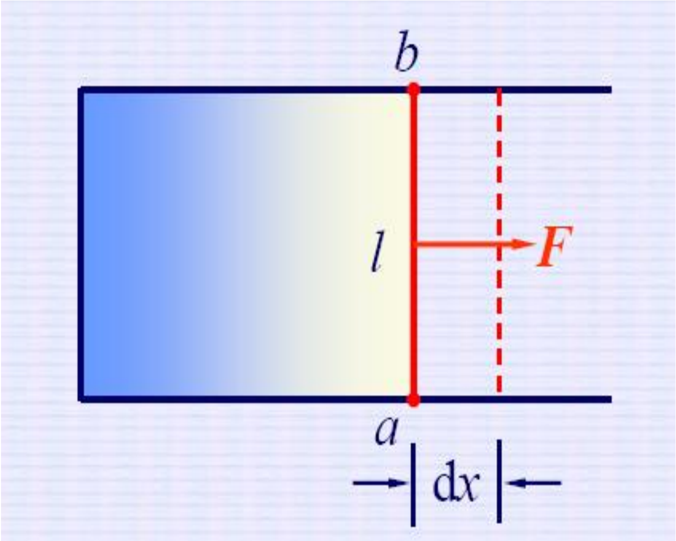


3.2.2 表面张力功

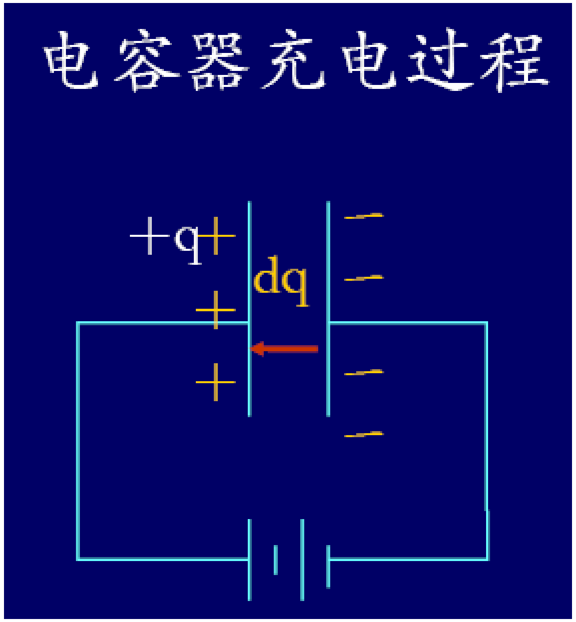
无限小过程中功的表示

$$\delta W = F dx = 2\sigma l dx = \sigma dA$$

σ 为薄膜表面单位长度的张力。



3.2.3 极化功（电介质）



则电容器增加dq,电源所作的功为

$$\delta W = U\,dq$$

设 ρ 为电荷面密度，A为平行板面积，l为距离

$$\therefore dq = A d\rho \qquad El = U$$

$$\therefore \delta W_{外} = ElAd\rho = EVd\rho$$

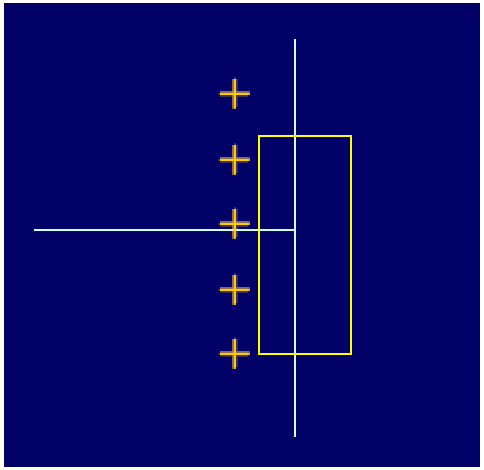
U ——电势差

E ——电场强度

由高斯定理

$$\oiint \vec{D} \cdot d\vec{S} = \vec{D} \cdot \vec{A} = \rho \cdot A$$

$$\Rightarrow D = \rho$$



在介质中

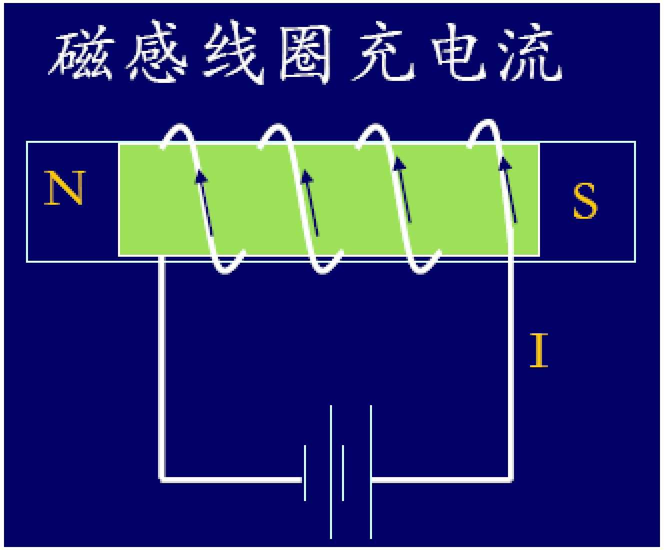
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\Rightarrow \delta W_{外} = Vd\left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}\right) + VEdP$$

激发电场　　　使电介质极化

极化功：　$\delta W_{外} = VEdP$

3.2.4 磁化功



$$\delta W = U\,dq = U\,I dt$$

其中反向电动势由法拉第电磁感应定律给出为

$$U = -N\frac{d}{dt}(AB)$$

U — 反向电动势

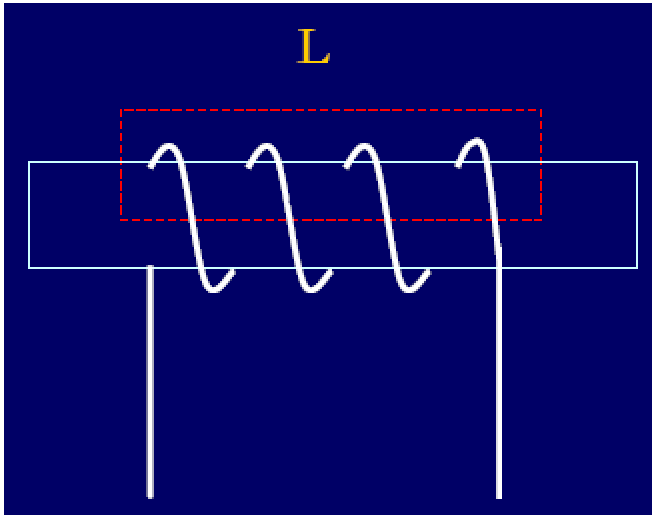
I — 电流

A — 线圈面积

由安培环路定律

$$\oint \vec{\mathrm{H}} \cdot d\vec{l} = H\,L = NI$$

$$\Rightarrow I = \frac{l}{N}\,H$$



$$\delta W_{外} = -\delta W$$

$$= \left(NA \cdot \frac{dB}{dt}\right)\left(\frac{l}{N} H\right) dt$$

$$= (Al)HdB$$

$$= VHdB$$

其中，V为线圈包围的体积

在磁介质中

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

$$\Rightarrow \delta W_{外} = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VHdM$$

激发磁场　　　　使介质磁化

磁化功　$\delta W_{外} = (\mu_0 H)VdM$

3.2.5 广义功和广义力

$$dW = Y_1 dy_1 + Y_2 dy_2 + \cdots = \sum_{i=1} Y_i dy_i$$

y_i ——广义坐标

Y_i ——广义力

4 热容量 焓

4.1 热容量

使系统温度升高1度所需的热量称为热容量

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

摩尔热容量

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

✓ 热容量与过程相关

4.2 定容热容量

通过等容过程使系统升高1度所需的热量称为等容热容量

$$C_v = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V$$

等容过程 $(\Delta Q)_V = \Delta U \Rightarrow C_v = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

4.3 定压热容量

通过等压过程使系统升高1度所需的热量称为等压热容量

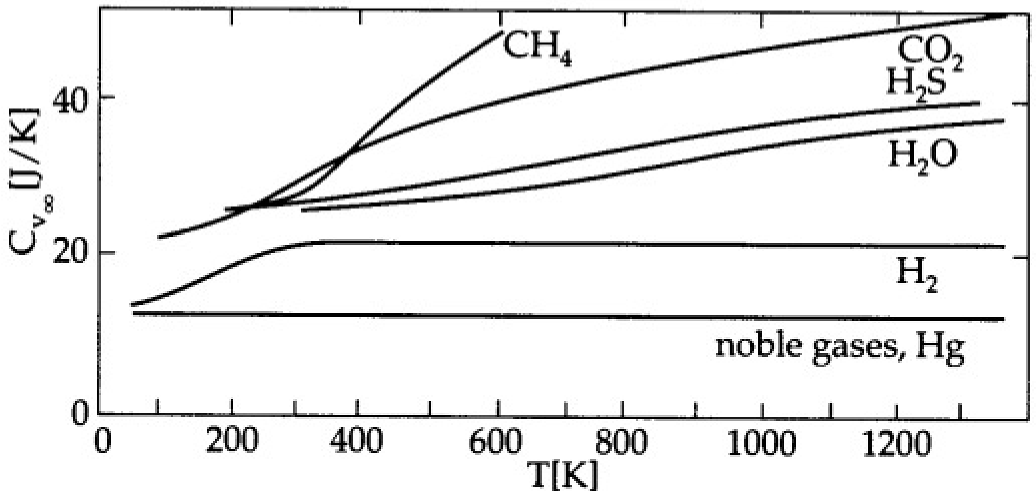
$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p$$

等压过程 $(\Delta Q)_p = \Delta U + p\,\Delta V = \Delta(U + pV)$

- ✓ 系统等压过程吸收的热量一部分转化为内能，另一部分用于对于外界做功

热容量的讨论

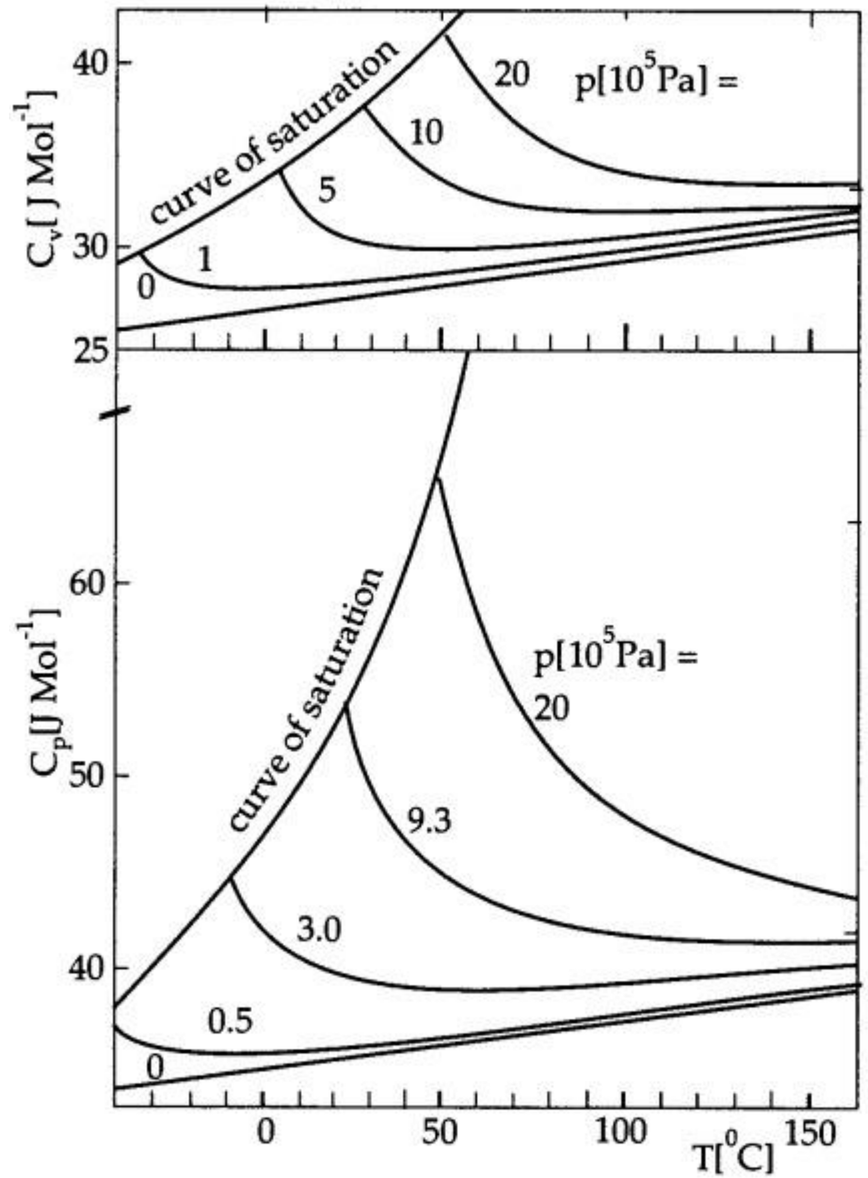
- 1、稀薄气体（P很小）的热容量



- 热容量与T无关（Cv也与P无关）
- 热容量随自由度增加而增加

热容量的讨论

- 2、P不是很小时
- 右图物质是氨，饱和曲线相当于气—液相变线
- 热容量与压强有关（见下页）
- 定容热容量 < 定压热容量
- 相变点附近，热容量急剧上升



热容量的讨论

- 3、热容量与P的关系
- 热容量随压强增加而增加
- 粒子间平均距离越近（高压高密），它们之间作用力越强，增加的热有一部分储存在相互作用能中，使得此时有较高的热容量。
- 4、金属的热容量
- 高温：晶格震动（近独立震动），能量均分
- 较低温：能级分立的量子效应，爱因斯坦模型
- 低温：能级分立的量子效应+格点间相互作用，德拜模型
- 极低温：电子的贡献变得重要，费米统计

4.4 焓

- ✓ 定义: H = U + pV 为系统的**焓 (enthalpy)**，
  则
  $$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

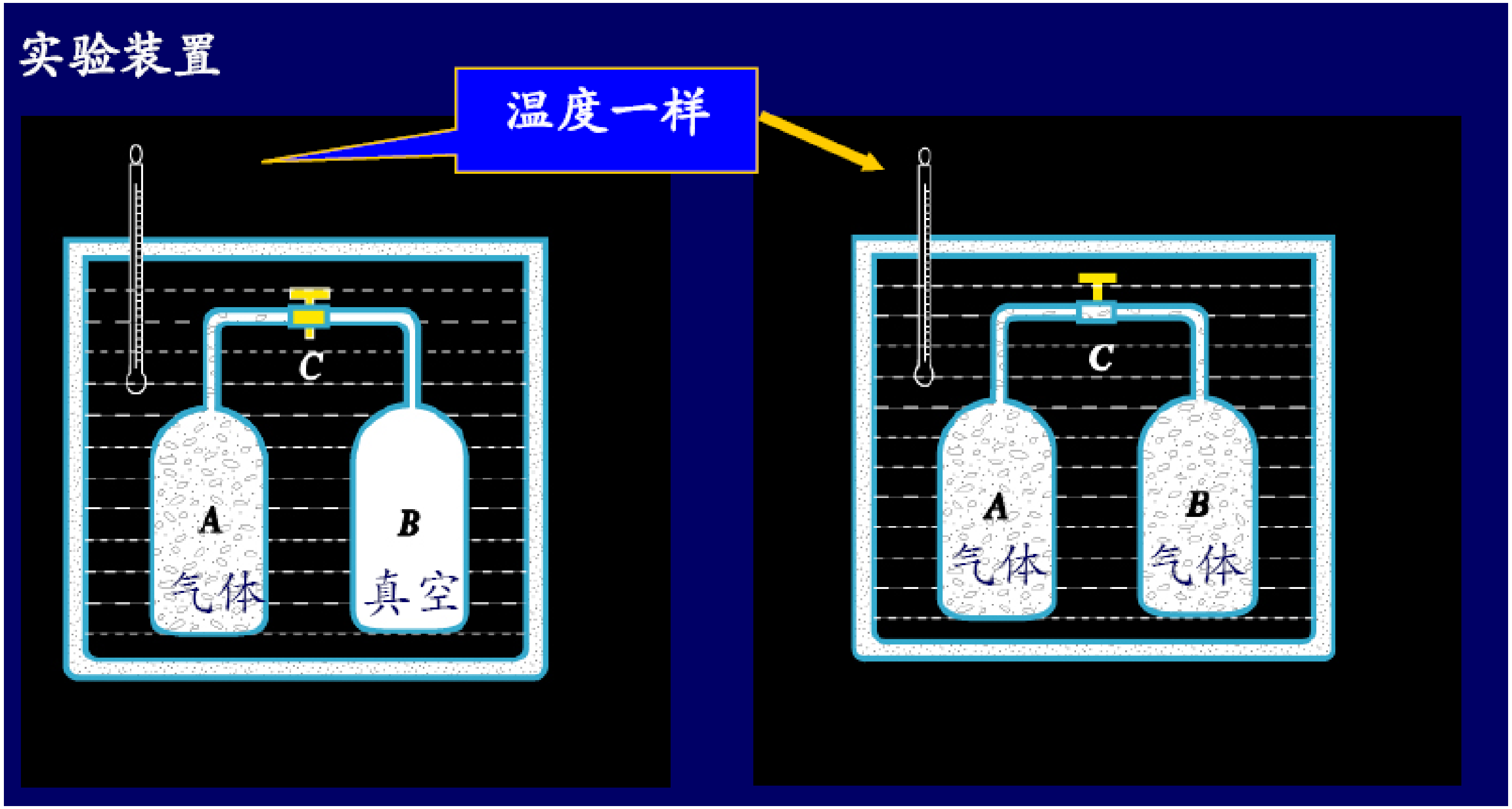
- ✓ 焓**H**与内能**U**一样是**态函数**

- ✓ 焓的定义也是**相对的**，它的零点没有规定，选取以方便为原则

- ✓ 重要性：由于许多实际工程应用和化学反应是等压过程，焓具有重要的地位。
  譬如：节流过程用焓来处理就方便很多。

5　理想气体的内能

5.1 焦耳实验 II



让空气自由向真空膨胀，结果水温不变。

$$\left.\begin{aligned}&\text{绝热过程 }\Delta Q=0\\&\text{真空膨胀}\Delta W=0\end{aligned}\right\}\xrightarrow{\text{能量守恒定律}}\begin{cases}\Delta U=0\\\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0\end{cases}$$

假设内能 U =U(T,V)， 则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathrm{V}}\right)_T=-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial \mathrm{V}}\right)_U=0$$

➢**理想气体的内能与体积无关，U仅是温度的函数**

✓从焦耳实验，可以很直观第理解理想气体的内能与体积无关这个结 论: 整个过程，内能不变，而体积变了。但严格的推导还得从循环公式得到。

➢**理想气体的焓H也仅是温度的函数** H=H(T)

证明:

$$H=U(T)+pV=U(T)+nRT=H(T)$$

$$U(T) = \int C_v(T)dT + U_0$$

$$H(T) = \int C_p(T)dT + H_0$$

$$C_p(T) - C_v(T) = nR$$

定义 $\gamma(T) = C_p(T)/C_v(T)$，则

$$C_v(T) = \frac{nR}{\gamma-1}, C_p(T) = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$$

✓虽然一般来说 $\gamma = \gamma(T), C_v = C_v(T), C_p = C_p(T)$，温度范围变化不大时，可以把它们看成常数。

6 理想气体的绝热过程与多方过程

讨论以理想气体为工作物质的一些准静态过程的参量表示和功的计算。

- **等压过程 $\Delta p = 0$**

  表达：$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = const$

  功 ： $\Delta W = -\int_1^2 pdV = p(V_2 - V_1)$

- **等容过程 $\Delta V = 0$**

  表达：$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = const$

  功 ： $\Delta W = 0$

- **等温过程 $\Delta T = 0$**

  表达：$pV = nRT = const$

  功 ： $\Delta W = -\int_1^2 pdV = -nRT\int_1^2 \frac{1}{V}dV = nRT\, ln(\frac{V_1}{V_2})$

- **绝热过程 $\Delta Q = 0$**

表达：$pV^{\gamma} = const, \frac{dp}{p} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$

功 ：$\Delta W = \int_1^2 pdV = const \cdot \int_1^2 \frac{1}{V^{\gamma}} dV$

由热力学第一定律：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

其中：$\delta W = -pdV$

1）绝热过程：$\Rightarrow \delta Q = 0$

$$\therefore dU = -pdV$$

2）理想气体：$\Rightarrow pV = nRT$

$$pdV + Vdp = nRdT = C_V(\gamma - 1)dT$$

由理想气体的性质：

$$dU = C_v dT = -pdV$$

$$pdV + Vdp = (\gamma - 1)(-pdV)$$

$$\Rightarrow \gamma pdV + Vdp = 0$$

$$\Rightarrow pV^{\gamma} = const$$

● 多方过程

表达：$pV^{z}=const$

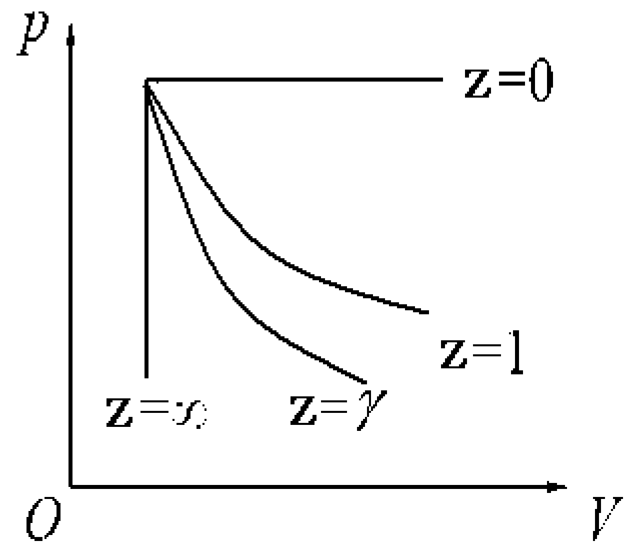
常见的多方过程：

1)$z=0, p=const$　等压过程

2)$z=1, \mathrm{pV}=const$　等温过程

3)$z=\gamma, p\mathrm{V}^{\gamma}=const$　绝热过程

4)$z=\infty\ \ p_1V_1^{\infty}=p_2V_2^{\infty}\Rightarrow\frac{V_1}{V_2}=\sqrt[\infty]{\frac{p_2}{p_1}}=1$　等容过程



7 循环过程

系统从某一状态出发，经过一系列变化又回到原来的状态，此过程称**循环过程**

热机在一个循环过程中从高温热源吸热，向低温热源放热，并对外做功。

在一个循环中，内能变化为零，所以做的功 $W = Q_1 - Q_2$ ，

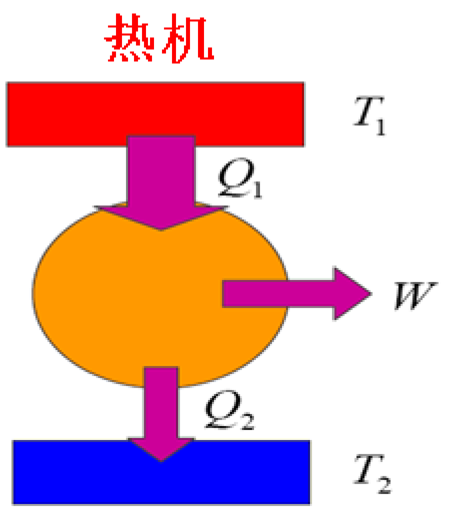
热机的效率

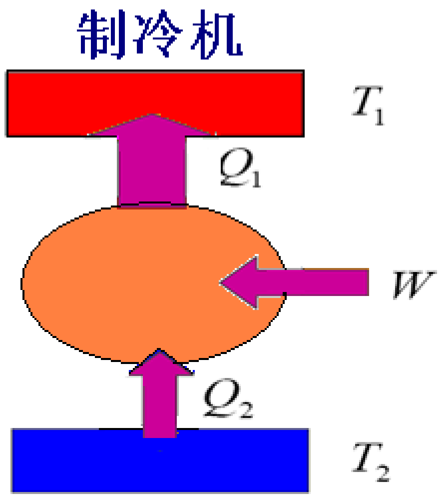
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

制冷机循环是热机循环过程的逆过程，

制冷机的制冷系数为

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$





一个重要的循环过程是**卡诺循环**

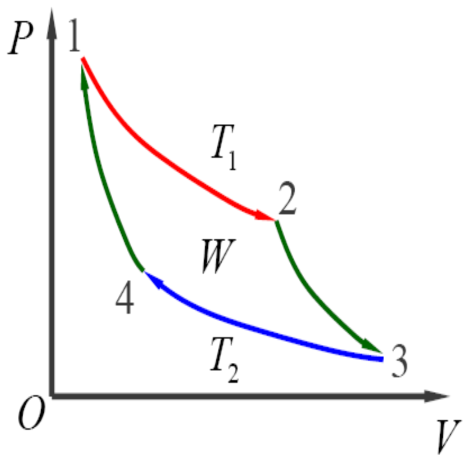
由4 个准静态过程组成，**两个等温过程和两个绝热过程**，如图所示。

以理想气体为工作介质的卡诺循环，计算过程中的做功和热传递如下：

- **1→2 等温膨胀**

系统对外做功 $W_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$

从高温热源吸收热量 $Q_1 = W_1$



- **2→3 绝热膨胀** $T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$

系统对外做功等于内能的减少

$$W_2 = -\int_{T_1}^{T_2} C_v(T)dT$$

- **3→4 等温压缩**

外界对系统做功 $W_3 = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}$

系统放热 $Q_2 = W_3$

- **4→1 绝热压缩**

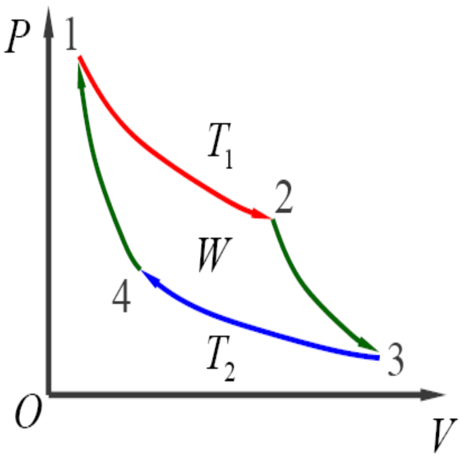
$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}$$

外界对系统做功等于系统内能增加

$$W_4 = \int_{T_2}^{T_1} C_v(T)dT$$

将上页结果代入，可推得**卡诺循环的效率**

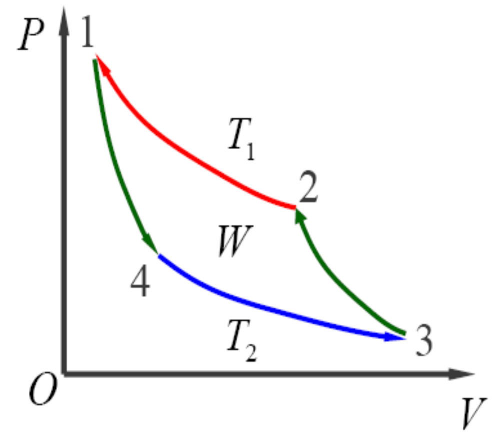
$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{W}{Q_1} \\
&= \frac{W_1 - W_3}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \\
&= 1 - \frac{nRT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}}{nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}}
\end{aligned}
$$



由 $\begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \\ T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \end{aligned}$ 推出 $\dfrac{V_3}{V_4} = \dfrac{V_2}{V_1}$

所以， $\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

卡诺循环的逆循环为制冷循环



制冷系数为

$$\eta' = \frac{Q_2}{W}$$

$$= \frac{Q_2}{W_1 - W_3} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$= \frac{nRT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}}{nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}}$$

$$= \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$