第十章　热力学第一定律

§10.1 功, 热量，热力学第一定律

§10.2 准静态过程

§10.3 热容

§10.4 绝热过程

§10.5 循环过程

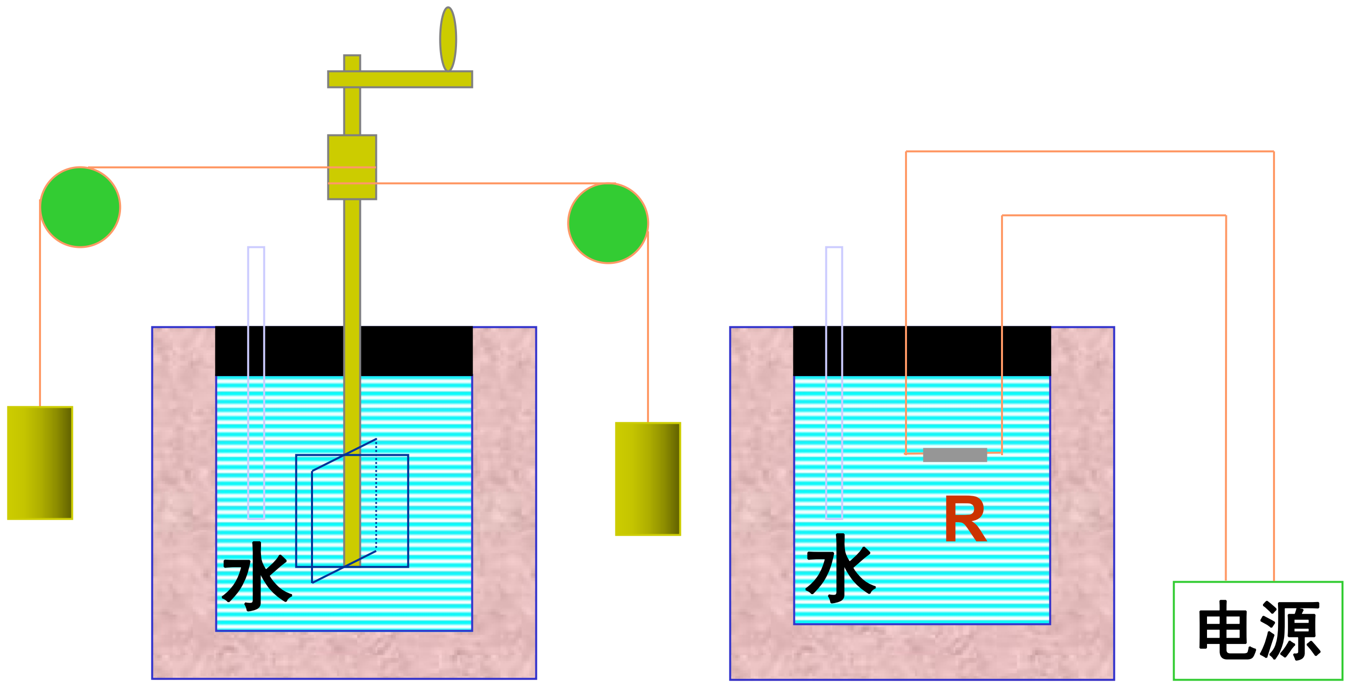
§10.6 卡诺循环

§10.7 致冷循环

§ 10.1 功, 热量，热力学第一定律

一. 功

做功可改变系统的状态



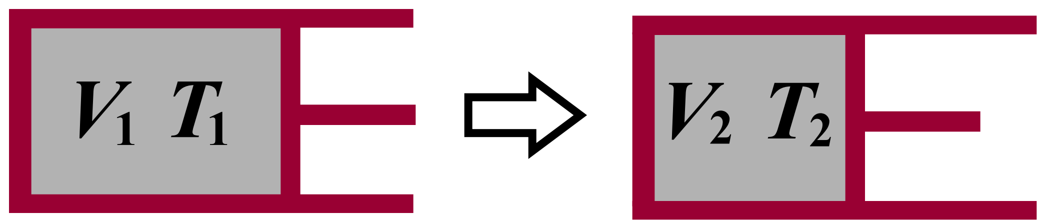
机械功　　电功

基本特征：有规则动能→无规则动能

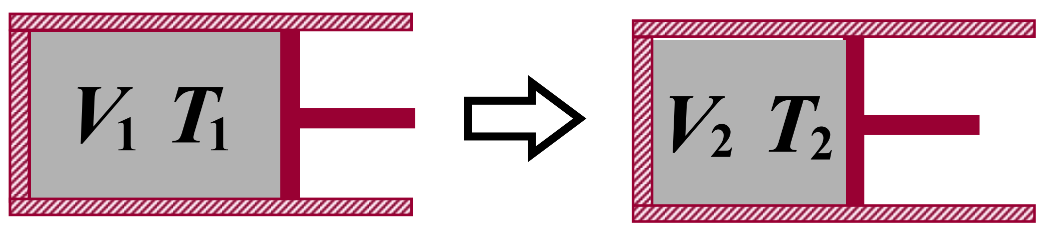
功是一个过程量：

功不仅与系统的始、末状态有关，而且与所经历的过程有关。

过程1：导热壁



过程2：绝热壁



系统始、末态相同。过程1和2做功一样吗？

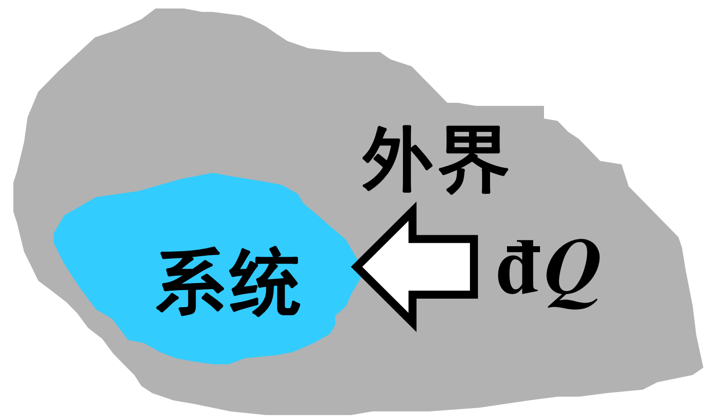
二. 热量

传热也可以改变系统的状态。

传热条件：系统和外界温度不同，且不绝热。

热量：通过温度差传递的能量

$$đQ\begin{cases} >0 & \text{系统从外界吸热} \\ <0 & \text{系统向外界放热} \end{cases}$$



- 热量也是**过程量**
- 传热的微观本质是：**分子无规则运动的能量从高温物体向低温物体传递。**

三. 内能

◆ 复习:

微观上热力学系统的内能是指什么?

内能是状态量 ；对于一定质量的气体:

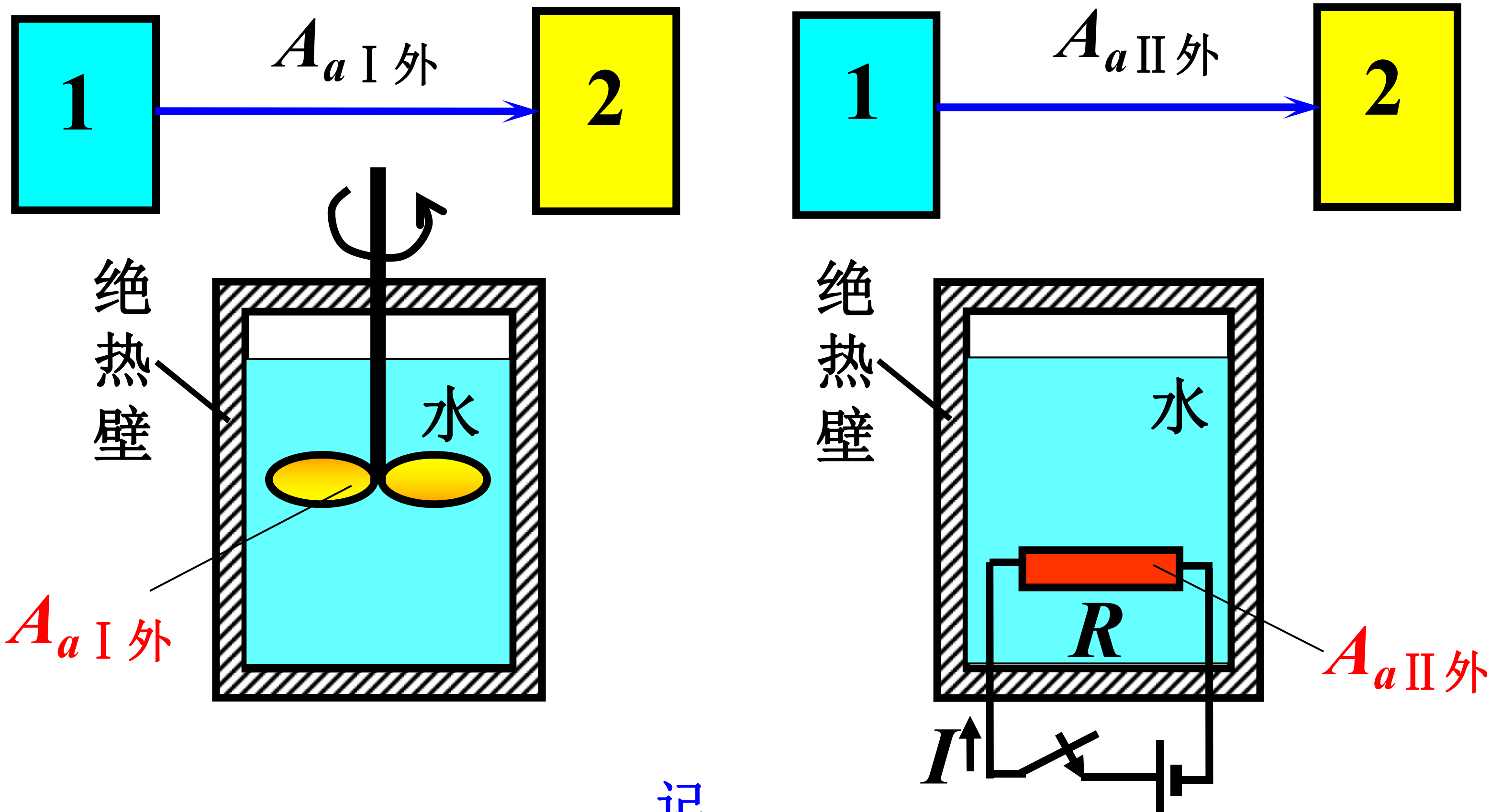
内能一般有 $E = E（T, V）$

或 $E = E（T, P）$

对于一定质量的理想气体：$E = E(T)$

对于刚性理想气体公式：$E = \nu \frac{i}{2} RT$

◆宏观上（热力学中）内能的定义：



实验： $A_{a\mathrm{I}外} = A_{a\mathrm{II}外} \overset{记}{=} A'_{a12}$

存在由系统状态决定的能量，即内能

定义：内能 E 的增量

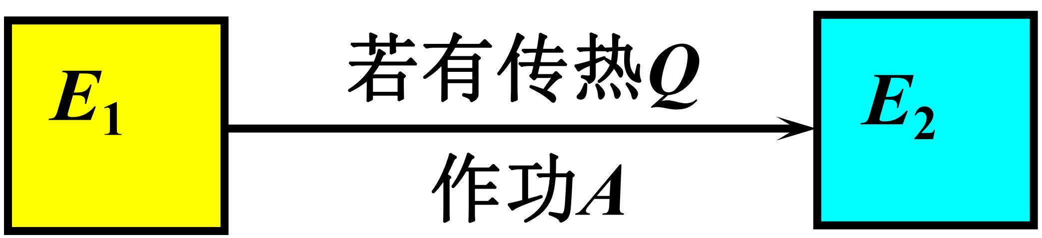
$$\boxed{E_2 - E_1 \equiv A'_{a12}}$$（右为外界对系统做的绝热功）

$$\boxed{\Delta E = -A_a}$$（A_a为系统对外界做的绝热功）

系统内能的增量等于系统对外界做的绝热功的负值——热力学对内能的宏观定义

问题：上面绝热情况下，

$$0 = \Delta E + A_a$$



它们之间有什么关系？

四. 热力学第一定律

- 实验结果：对于任一过程 $\boxed{Q = \Delta E + A}$

  符号规定：$Q > 0$ 系统吸热

  $\Delta E > 0$ 系统内能增加

  $A > 0$ 系统对外界作功

- 热力学第一定律是反映热现象中能量转化与守恒的定律。

  另一叙述：第一类永动机是不可能制成的

- 对于任一元过程 $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$

热力学第一定律适用于 任何系统的任何过程

§10.2 准静态过程

准静态过程：

过程中每一时刻可认为系统处于平衡态。

- 过程： 意味着状态的变化；

平衡态：状态不变。 如何统一？

统一于过程进行“无限缓慢”！

- 物理上的“无限缓慢”，何义？

弛豫时间——

系统由非平衡态趋于平衡态所需时间。

若过程所用时间>>弛豫时间

——可看作无限缓慢 “ 理想化”

例如：气体的准静态压缩

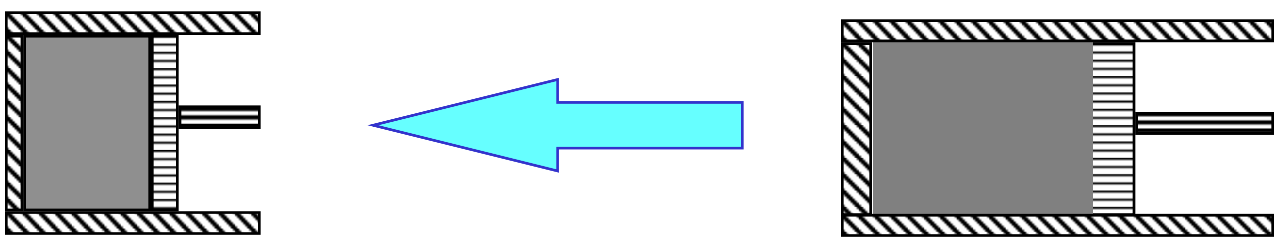
压缩时：P 由不均匀到均匀的弛豫时间

$$\tau \approx \frac{l}{\upsilon}$$

容器线度

分子速率

$\tau \approx 10^{-3}$ 秒



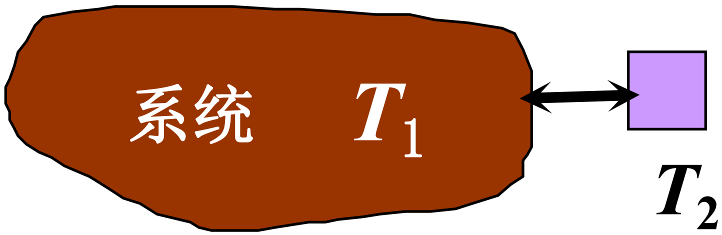
过程时间～1 秒

压缩所用时间为 1 秒 >> 弛豫时间（10^{-3} S）。

——过程中保持系统与外界的压强**差为无穷小**

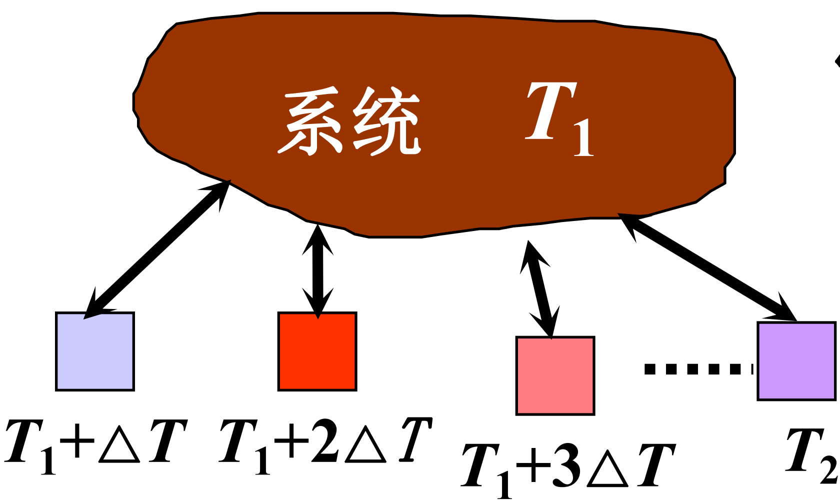
又如：准静态传热

T_1与外界的T_2为有限温差



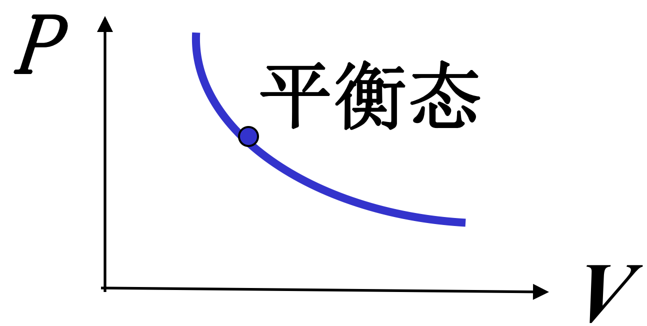
有限温差下的热传导，
为非准静态过程！

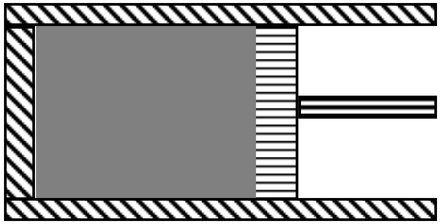
保持系统与外界无限小温差

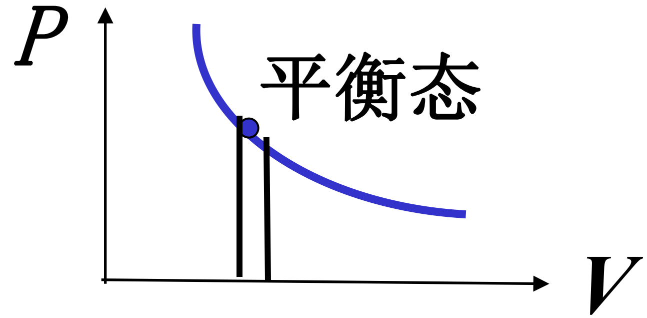


无限小温差下的热传导
为准静态过程!

状态图上准静态过程
为连续曲线







$$F = PS$$

$$đA = Fdl = PS\mathrm{d}l = PdV$$

§ 10.3　热容

一. 热容

设系统温度升高 $\mathrm{d}T$，所吸收的热量为$đQ$

系统的热容：$C=\dfrac{đQ}{\mathrm{d}T}$　　单位：J/K

热容是一个过程量。

1、定压热容　$C_p=\left(\dfrac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p$（压强不变）

2、定体热容　$C_V=\left(\dfrac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V$（体积不变）

二. 摩尔热容

1mol物质的热容

$$C_{\mathrm{m}} = \frac{C}{\nu}$$ 单位：J/(mol·K)

三. 理想气体的摩尔热容

1、定体摩尔热容

$$đQ = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}E$$

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{C_V}{\nu} = \frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$$

2、理想气体内能公式（宏观）

对于任意无限小过程

$$\mathrm{d}E=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

理想气体
E~V 无关

$$=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

对于任意过程，若 $C_{V,\mathrm{m}}=$ 常数，则

$$\boxed{\Delta E=\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T}$$

对理想气体，热力学第一定律可表为

$$đQ = \nu C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V$$

3、迈耶公式（理想气体定压和定容摩尔热容的关系）

$$\boxed{C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R}$$

证明：

$$\begin{aligned} C_{p,\mathrm{m}} &= C_{V,\mathrm{m}} + p\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p \\ &= C_{V,\mathrm{m}} + p\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{RT}{p} \\ &= C_{V,\mathrm{m}} + R \end{aligned}$$

4、比热比： $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} = 1 + \frac{R}{C_{V,\mathrm{m}}} > 1$

5、经典热容： 由经典能量均分定理得

$$\left(E = \nu \frac{i}{2} RT, \quad i = t + r + 2s \right)$$

$$\boxed{\begin{aligned} C_{V,\mathrm{m}} &= \frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \frac{i}{2}R, \\ C_{p,\mathrm{m}} &= \frac{i+2}{2}R, \quad \gamma = \frac{i+2}{i} \end{aligned}}$$

§10.4 绝热过程

系统在和外界无热量交换的条件下进行的过程，称为绝热过程。

如何实现绝热过程 ？

1、用理想的绝热壁把系统和外界隔开。

2、过程进行得很快，以至于系统来不及与外界进行显著的热交换。

例. 内燃机气缸内气体的膨胀、压缩；

空气中声音传播引起局部膨胀或压缩。

一. 理想气体准静态绝热过程

热传导时间 > 过程时间 > 驰豫时间

绝热　　准静态

◆ 过程方程: $\boxed{PV^{\gamma} = C_1}$

或 $TV^{\gamma-1} = C_2$, $P^{\gamma-1}/T^{\gamma} = C_3$

推导过程方程:

(1) 先考虑一绝热的元过程, 写出<u>热一律</u>:

因为 $\mathrm{d}Q = 0$, $\mathrm{d}A = -\mathrm{d}E$,

对<u>准静态过程</u>有 $P\mathrm{d}V = -\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ (1)

$$PdV = -\nu C_{V,m} dT \qquad (1)$$

(2)再对理想气体状态方程取微分：

$$PdV + VdP = \nu R dT \qquad (2)$$

将(1)式的dT代入(2)式，并化简

$$PdV + VdP = -R\frac{PdV}{C_{V,m}}$$

$$C_{V,m}PdV + C_{V,m}VdP = -RPdV$$

$$\gamma PdV + VdP = 0$$

有 $$\gamma\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$

$$\gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}P}{P}$$

对上式积分得 $\ln P + \gamma \ln V = C$

$$\boxed{PV^{\gamma} = C_1}$$ （泊松方程）

（以上过程方程的推导方法有典型性）

将其与理想气体状态方程结合，可得另两个方程

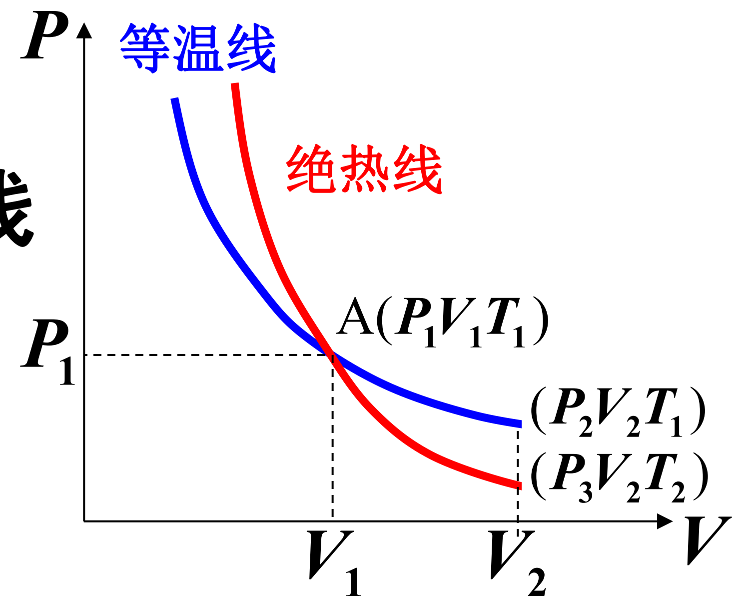
- **绝热线：**

理想气体的绝热线比等温线“更陡”

【证明】设一等温线和一绝热线在 A 点相交

数学方法

比较A点处等温线与绝热线的斜率（注意γ >1）。



物理方法 $P = nkT$

（1）从A点沿等温膨胀过程 $V\uparrow$--- $n\downarrow$---$P\downarrow$

（2）从A点沿绝热膨胀过程 $V\uparrow$--- $n\downarrow$---$P\downarrow$

且因绝热对外做功 $E\downarrow$--- $T\downarrow$--- $P\downarrow$

$$\therefore P_3 < P_2.$$

（注意绝热线上各点温度不同）

◆ 能量转换关系：

$$Q = 0$$

$$\Delta E = \nu C_{V,\mathrm{m}} \Delta T$$

间接法 $A = -\Delta E = \nu C_{V,\mathrm{m}} (T_1 - T_2)$ ⋯⋯ (1)

绝热过程靠减少系统的内能来对外做功。

功也可以直接由定义计算：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \,\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}} \mathrm{d}V = \cdots = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \text{......(2)}$$

（1），（2）两式的结果应该一样，

请大家课下证明之。

二. 绝热自由膨胀

平衡态(初)　　非平衡态　　平衡态(末)

(1) 过程特点：为非准静态过程：

$PV^{\gamma}=C$ 不适用！ 无过程方程可言！。

(2) 能量转换关系：

绝热自由：$Q=0$, $A=0$；由热一律：$E_2=E_1$

理想气体：$T_{末}=T_{初}=T$

三. 理想气体的多方过程

某个准静态过程中，若相应摩尔热容 C为常量

有过程方程 PV^n =常量

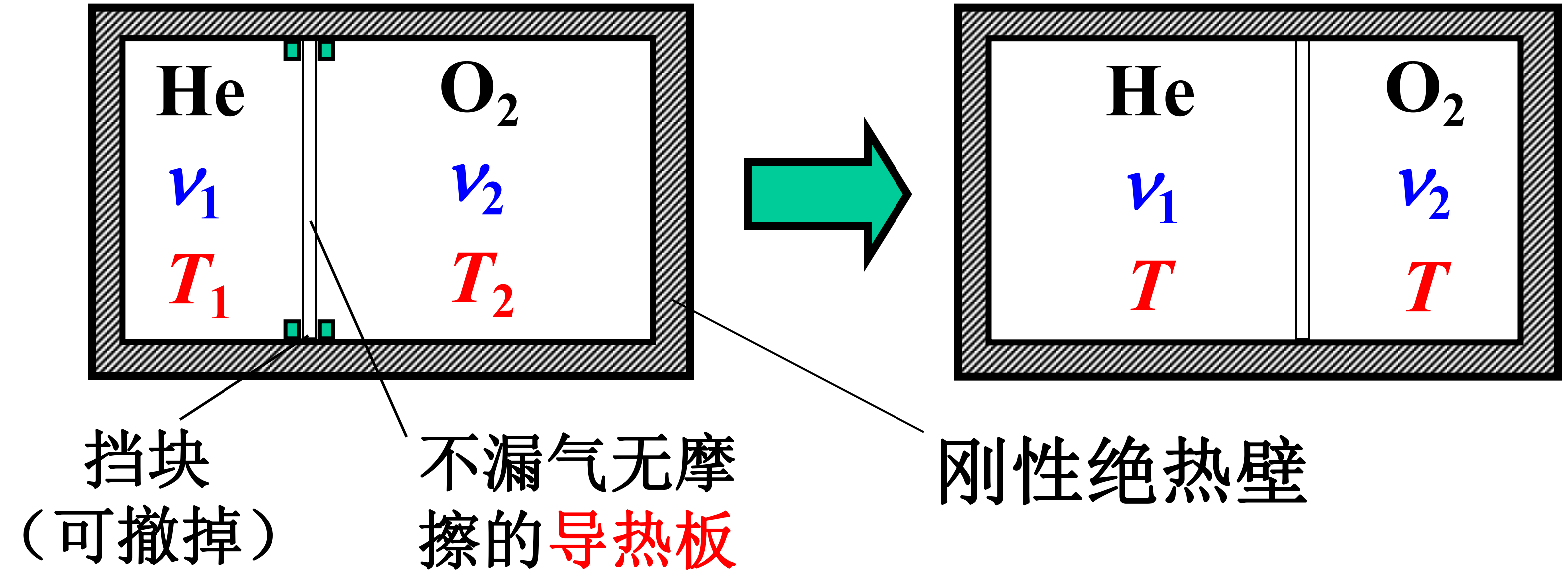
多方指数 $n = \dfrac{C_m - C_{p,m}}{C_m - C_{V,m}}$ C_m —摩尔热容

方程的导出：自己试试！

此方程概涵了各等值过程方程和绝热过程方程。

例如：对绝热过程：C=0, n=γ →绝热方程…

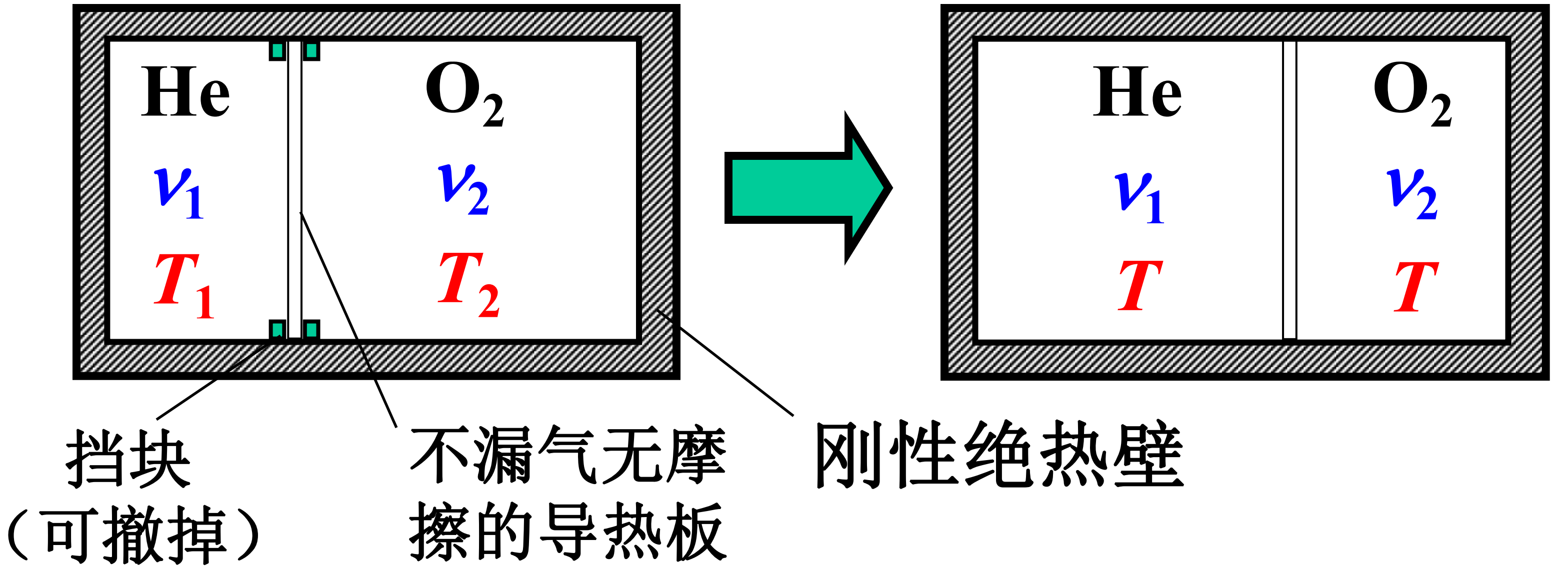
例. 已知：ν_1 mol、温度为 T_1的 He 气， 和 ν_2 mol、 温度为 T_2 的 O_2 气， 经历如图所示的过程。



求：终态的 T =?

【解】在该过程中，虽然 He 和 O_2之间有热和功的交换，但它们总体的内能是不变的。

"整体法"：



即
$$\Delta E_{\mathrm{He}} + \Delta E_{\mathrm{O_2}} = 0$$

$$\nu_1 C_{V,\mathrm{mH}e}(T - T_1) + \nu_2 C_{V,\mathrm{mO_2}}(T - T_2) = 0$$

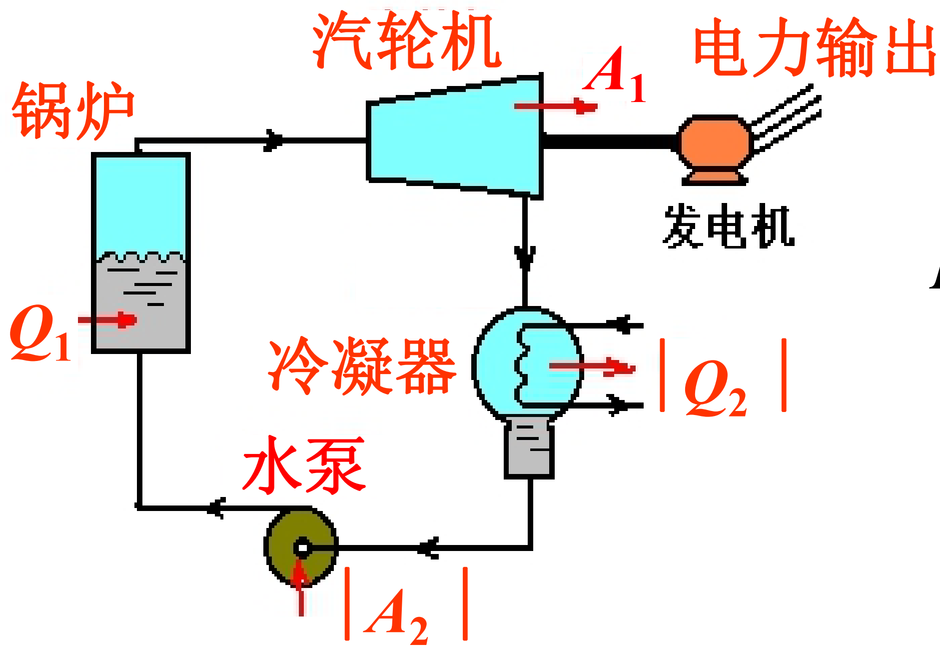
将 $C_{V,\mathrm{mHe}} = \dfrac{3}{2}R$ 和 $C_{V,\mathrm{mO_2}} = \dfrac{5}{2}R$ 代入上式，

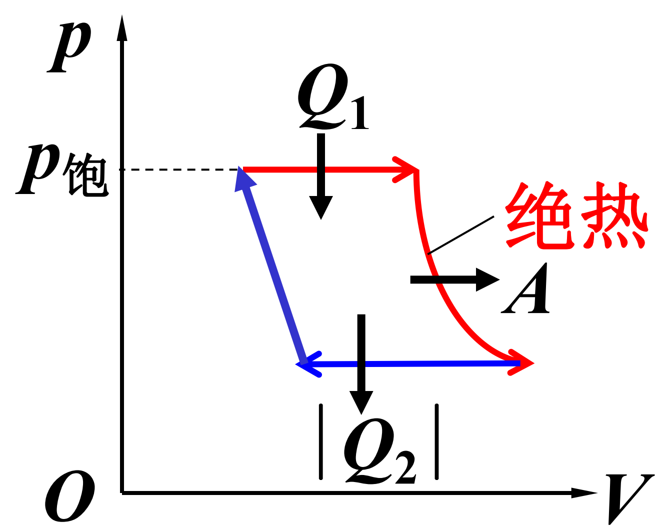
得
$$T = \frac{3\nu_1 T_1 + 5\nu_2 T_2}{3\nu_1 + 5\nu_2}$$

§ 10.5 循环过程

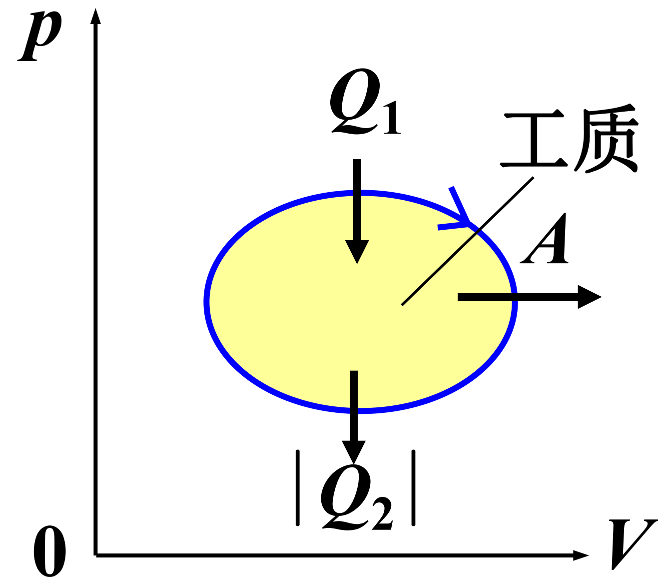
循环过程：系统（如热机中的工质）经一系列变化后又回到初态的整个过程叫循环过程。

实例：火力发电厂的热力循环





如果循环的各阶段均为准静态过程，则循环过程可用状态图（如 $p-V$ 图）上的闭合曲线表示。



热循环（正循环）

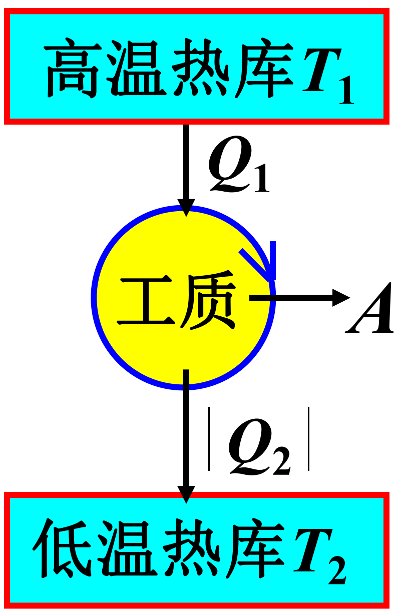
定义**热循环效率**

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{Q_1-|Q_2|}{Q_1}=1-\frac{|Q_2|}{Q_1}$$

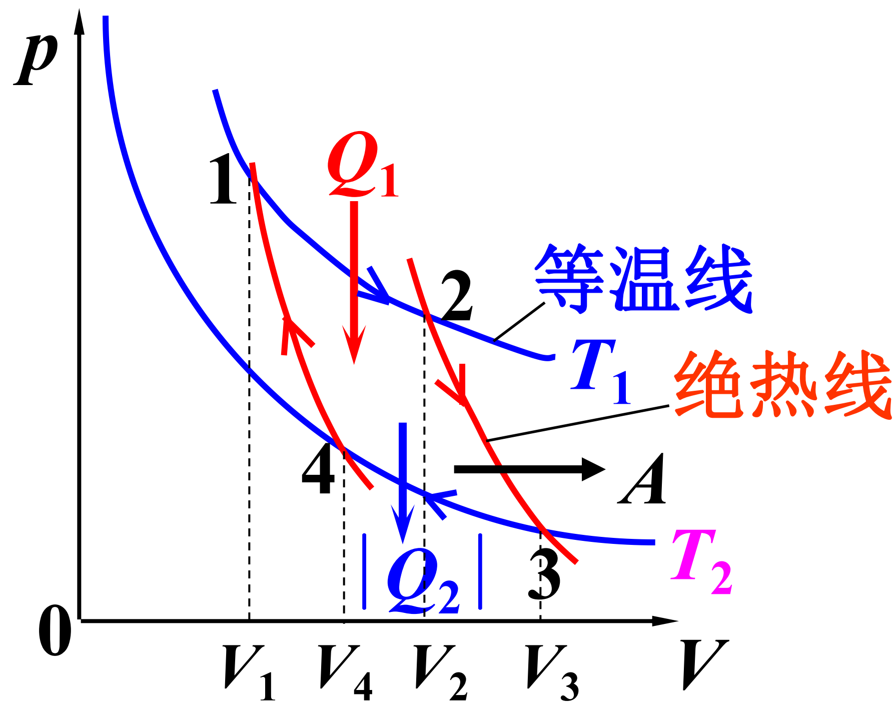
$\eta_{蒸汽机}\sim$ 十几 %， $\eta_{内燃机}\sim 20-30\,\%$

§ 10.6　卡诺循环

卡诺循环：工质只和**两个恒温热库**交换热量的**准静态、无摩擦**循环。



热机循环示意图



对理想气体工质： $A_1=\int_{V_1}^{V_2}PdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{\nu RT_1}{V}dV=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$

等温过程

1→2: $Q_1=A_1=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$

3→4: $|Q_2|=|A_2|=\nu RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$

$$\eta_c=1-\frac{|Q_2|}{Q_1}=1-\frac{T_2\ln\frac{V_3}{V_4}}{T_1\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

绝热过程

2→3: $T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}$

4→1: $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_4^{\gamma-1}$

$$\left.\begin{aligned}T_1V_2^{\gamma-1}&=T_2V_3^{\gamma-1}\\T_1V_1^{\gamma-1}&=T_2V_4^{\gamma-1}\end{aligned}\right\}\ \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}$$

（闭合条件）

卡诺热机循环的效率 $\boxed{\eta_c = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}}$

说明：① η_c与理气种类、M、p、V的变化无关，

只与T_1、T_2有关。

② $T_1\uparrow$，$T_2\downarrow \rightarrow \eta_c\uparrow$， 实用上是$\uparrow T_1$。

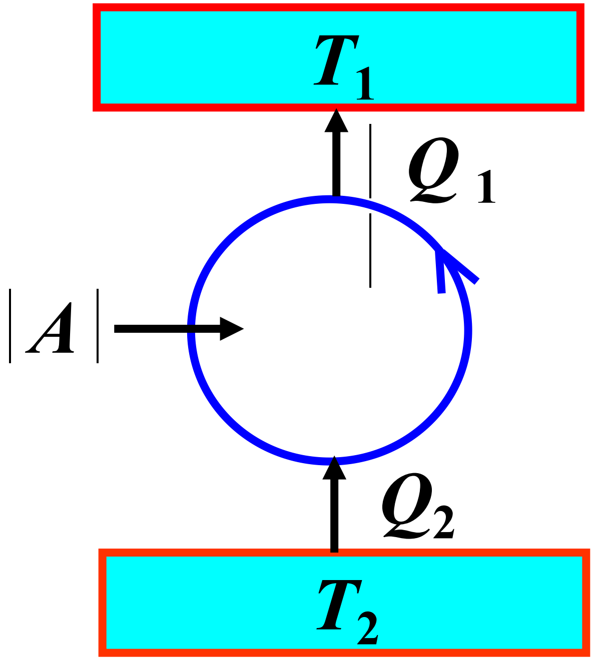
现代热电厂：$T_1 \sim 600\ ^\circ\mathrm{C}$，$T_2 \sim 30\ ^\circ\mathrm{C}$

（900K） （300K）

理论上：$\eta_c \sim 65\%$， 实际：$\eta < 40\%$ ，

原因：非卡诺，非准静态，有摩擦。

Δ §10.7　致冷循环



致冷系数

$$\boxed{w = \frac{Q_2}{|A|}}$$

卡诺致冷机

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