

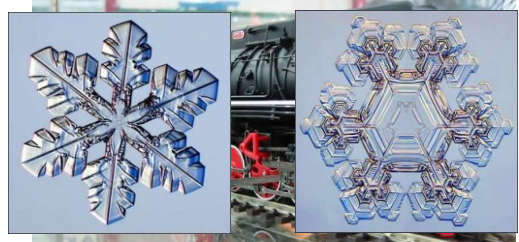
NO. 9 - 5

第十三章 热力学基础

2016 - 11 - 18

热学简介

自然界雨雪的形成，蒸汽机的发明及其效率的提高，与人们生活息息相关的冰箱、空调等，低温的获得及超导的发现。



热学简介

热学概念和规律（如熵、热力学第一定律、热力学第二定律）已经进入能源、材料、宇宙、生命、信息、经济和社会领域……

- ◆ 为什么我们要倡导低碳生活？
- ◆ 为什么红、黑两种颜色墨水混合后不能自动分开？
- ◆ 宇宙是永恒的还是会走向消亡？
- ◆ 原子如何形成生命？生命能否永不衰老或死亡？
- ◆ 信息量如何计算？
- ◆ 股票市场的走势能准确预测吗？
- ◆ 未来人类社会变得更加有序还是混乱？

热学简介

研究对象：物质的热运动

研究方法：宏观：实验方法 → 热力学理论

■ 微观：统计方法 → 统计规律

本次课讨论：

- 热力学中的几个基本概念
- 热力学第零定律&第一定律

1. 热力学系统

(1) 所要研究的宏观物体或者物体组，简称**系统**。
与系统相互作用的周围环境，称为**外界**。

(2) 根据系统与外界的关系，把热力学系统分为：

- ◆ **孤立系统 (isolated system)**
与外界完全隔绝，无物质、能量交换；
- ◆ **封闭系统 (closed system)**
与外界无物质交换，但可有能量交换；
- ◆ **开放系统 (open system)**
与外界可以有物质交换，或能量交换。

本课程常以一定质量的**理想气体**为热力学系统。

1. 热力学系统

(3) 理想气体

◆ **宏观定义：**

- a. 遵循三个实验定律（Boyle, Gay Lussac, Charles）和Avogadro定律；
- b. 温度较高（大于500K）、压强不大（不高于 1.01×10^5 帕）；

◆ **微观定义：无相互作用的弹性质点（小球）。**

- a. 分子本身的大小远小于分子间的平均距离；
- b. 除碰撞的瞬间外，分子间无相互作用；
- c. 分子间（或分子与容器壁）的碰撞为弹性碰撞。

2. 平衡态

一个热力学系统在不外界影响的条件下, 它的宏观性质具有**空间均匀性**和**时间不变性**。

处于平衡态的热力学系统可用一组状态量 (p, V, T) 表示。

- p —力学量; V —几何量; T —热学量
- 只有两个独立变量;

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT$$

- 理想气体的平衡态在 p - V 图上表示成一个点

一个连接于高温热源和低温热源之间的金属棒, 一段时间后金属棒上各处温度不再变化, 这是平衡态吗?

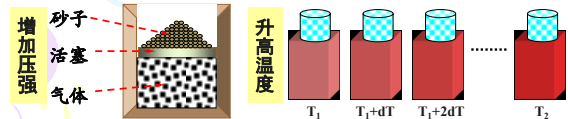
NO! 是稳定态

3. 准静态过程

(1) 若外界对系统有影响, 系统从一个状态到另一个状态所经历的变化叫**热力学过程**。

(2) **准静态过程**: 系统的初、末态及所有的中间态都可近似看成平衡态。

- ➔ 是一个理想情况 (非常缓慢的过程);
- ➔ 准静态过程在 p - V 图上可表示为一条曲线;
- ➔ 实际的热力学过程为**非静态过程**。

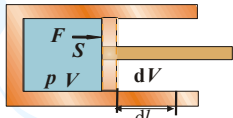


如何实现系统的准静态过程?

4. 体积功

缓慢地做功或热传递!

(1) 一定质量的气体由于体积变化所做的功。
当气体体积从 V_1 变到 V_2 时, 所做的总功为



元功 $dW = pdV$

$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

(2) 在 p - V 图中表示为过程曲线下方所包围的面积。

- 气体膨胀, 对外界作**正功** $W > 0$,
- 气体被压缩, 对外界作**负功** $W < 0$
- 功是**过程量**。

5. 热量

(1) 系统与外界由于存在温度差**传递的能量**。

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ —— 热容 (J} \cdot \text{K}^{-1}) \quad Q = C\Delta T$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \text{ —— 比热容 (J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad Q = cm\Delta T$$

$$C_m = \frac{1}{m/M} \frac{dQ}{dT} \text{ —— 摩尔热容 (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad Q = C_m \frac{m}{M} \Delta T$$

(2) 若 $Q > 0$, 系统从外界**吸收**热量;
若 $Q < 0$, 系统向外界**放出**热量。

5. 热量

(3) **实验发现**: 相同的理想气体分别经等体、等压过程升高相同的温度, 所吸收的热量不等。

- 等体过程:
- 等压过程:

$$Q_V = \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T$$

$$Q_P = \frac{m}{M} C_{P,m} \Delta T$$

- 等体摩尔热容:
- 等压摩尔热容:

$$C_{V,m} = \frac{1}{m/M} \frac{dQ_V}{dT}$$

$$C_{P,m} = \frac{1}{m/M} \frac{dQ_P}{dT}$$

热量是过程量!

小结:

(1) **做功**和**热传递**都可以改变系统的能量。

实质: 热能与其他形式的能量的**转化**

实质: 热能在不同的系统之间的**转移**

条件: 系统与外界存在**压强差**

条件: 系统与外界存在**温度差**

(2) **热力学第零定律**:

如果物体A和B分别与物体C处于热平衡的状态, 那么A和B之间也处于热平衡。

6. 内能

◆ 系统的内能指系统的**总能量**。

包括：所有分子的动能，分子之间的相互作用势能，原子内部的电磁能与核能等。

◆ 内能是系统的**状态函数**，处于某一平衡态的系统内能是确定的。

说明：

(1) 由于热力学只讨论热运动，所以系统的内能变化只与分子动能和分子间势能有关，即 $E = E(T, V)$

(2) 对于理想气体，分子间没有作用力，没有势能，所以 $E = E(T)$

结论： 系统从状态A经不同热力学过程变到状态B，尽管**外界对系统做的功**和**系统从外界吸收的热量**可能各不相同，但**内能变化**相同。

$$\Delta E = W^{\text{ex}} + Q$$

$$\downarrow W^{\text{ex}} = -W$$

热力学第一定律： $Q = \Delta E + W$

系统从外界吸收的热量，一部分使系统内能增加，另一部分使系统对外做功。

	Q	ΔE	W
+	系统 吸热	内能 增加	系统对外界做 正功
-	系统 放热	内能 减少	系统对外界做 负功

说明：

(1) 热力学第一定律是能量守恒定律在热力学中的体现！

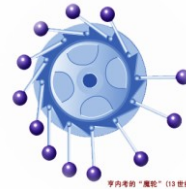
(2) 对于状态微小变化过程：

$$dQ = dE + dW = dE + pdV$$

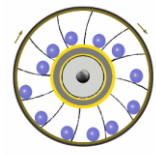
(3) 热力学第一定律说明**第一类永动机不可能实现！！**

(无需吸收热量，也无需损耗内能就能不断对外做功的系统)

历史上的第一类永动机：



华内美的“魔轮” (13世纪)



达·芬奇的“永动机” (15世纪)



研讨问题？

系统的温度不变时，与外界就没有热传递？

NO!

温度不变时，系统的内能不变！但可以有热量传递和做功！

例如：系统吸收热量的同时对外做功。

说明：

(1) 系统

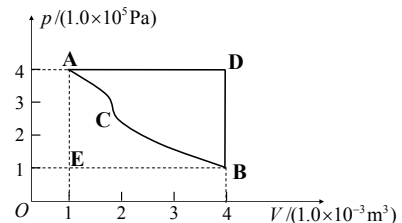
温度变化时，一定有热传递；

温度不变时，不一定无热传。

(2) 系统与外界有温度差时，有热传递；

系统与外界无温度差时，无热传递；

例： 如图所示，一定量的理想气体经历ACB过程吸热700J，则经历ACBDA过程时吸热为多少？



$$Q_{ACBDA} = -500 \text{ J}$$

今日作业

13 - 9, 10, 12