

§ 6-1 热力学第一定律

重点:

- 1.概念: 内能、功、热量; 摩尔热容; 泊松比
- 2.热力学第一定律及其应用于理想气体的等体、等温、等压、绝热和循环过程
- 3.卡诺循环; 热机效率和制冷系数
- 4.热力学第二定律

难点:

热量, 热力学概率, 热力学第二定律的统计意义, 熵

一. 热力学过程

1. 热力学系统

大量粒子组成的宏观、有限的体系。

其比邻环境称为外界

系统 { 开放系统 与外界有 m 、 E 交换
封闭系统 与外界有 E 交换，无 m 交换
孤立系统 与外界无 E 、 m 交换

2. 热力学过程

非静态过程： 中间状态不是平衡态

准静态过程： 过程进行得足够缓慢
(平衡过程) 中间状态是平衡态

二. 系统的内能、功和热量

1. 系统的内能

广义： 系统内所有粒子各种能量总和

平动、转动、振动能量、化学能、原子能、核能...

狭义：所有分子热运动能量和分子间相互作用势能

例：实际气体 $E = E(T, V)$

理想气体 $E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = E(T)$

内能是状态函数

内能变化 ΔE 只与初末状态有关，与所经过的过程无关，可以在初、末态间任选最简便的过程进行计算。

内能变化方式  做功
热传递

2. 系统的功

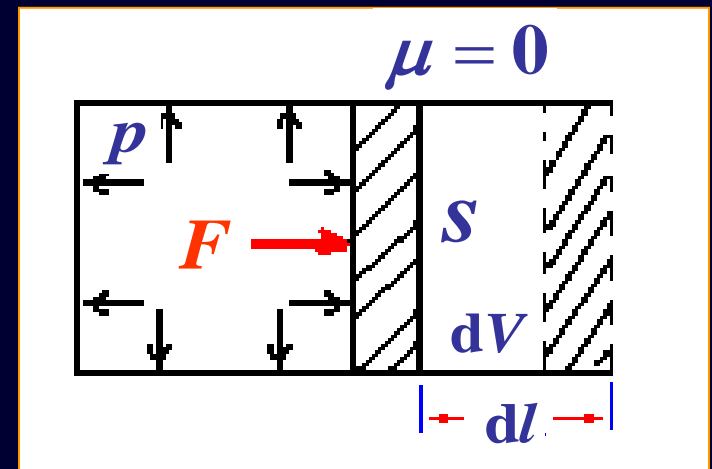
准静态过程的体积功

$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{l} = pSdl = pdV$$

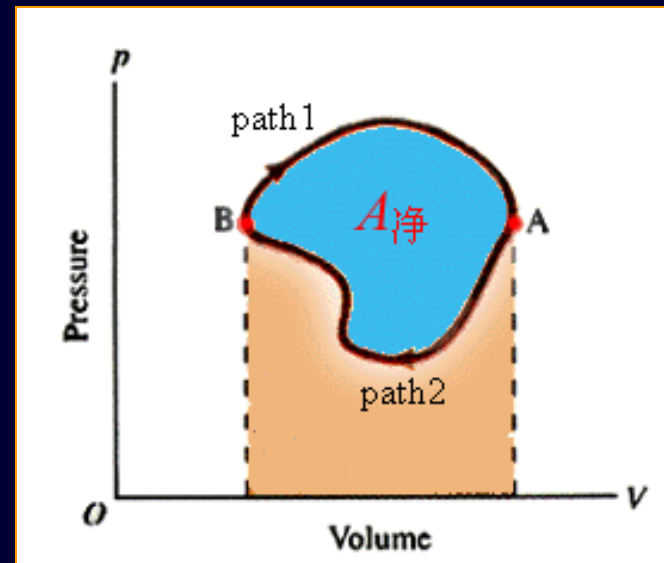
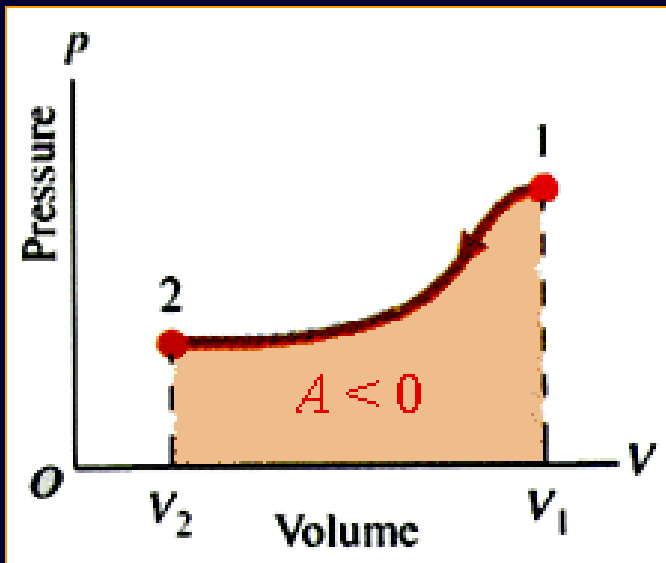
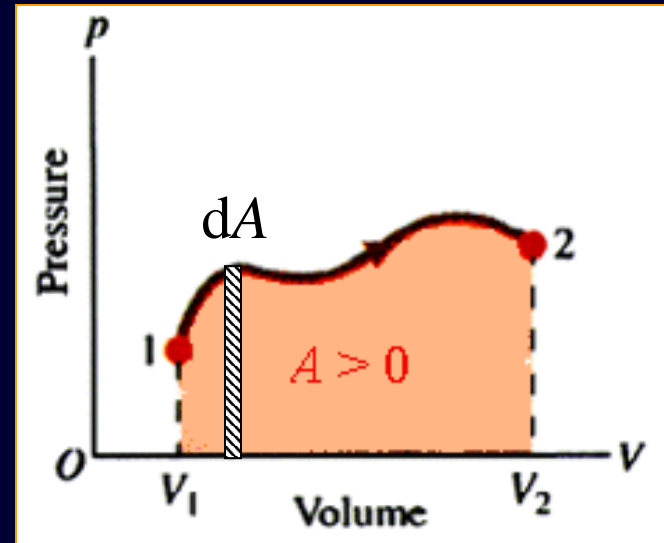
$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

注意：非静态过程不适用

示功图： $p - V$ 图上过程曲线下的面积



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

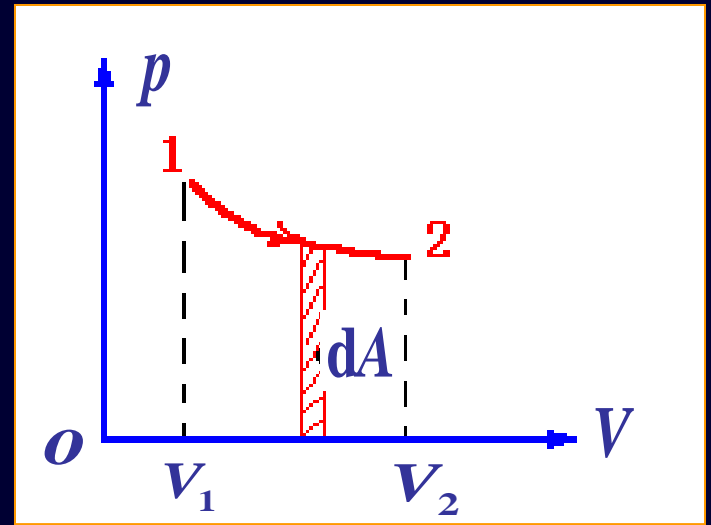


若 $dV > 0$ $dA > 0$

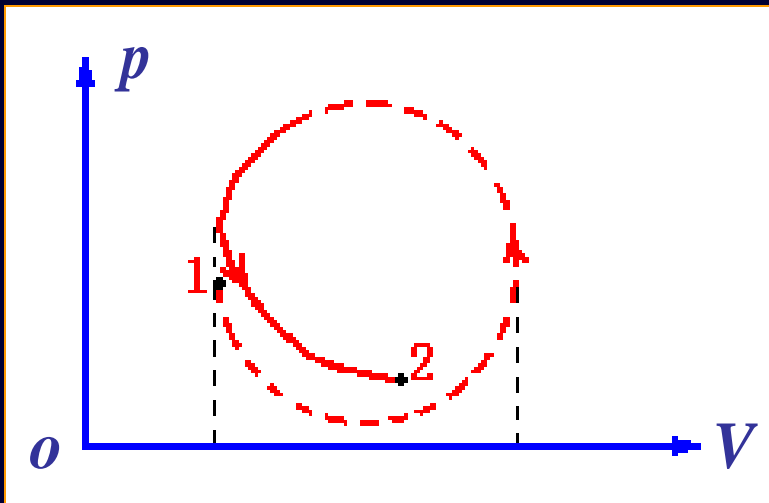
$dV < 0$ $dA < 0$

$dV = 0$ $dA = 0$

思考：



是否 $V_2 > V_1$ 则由 $1 \rightarrow 2$ 的任何过程 $A > 0$?



注意： 功是过程量

过程不同，曲线下面积不同



(可正、可负、可零)

3.系统的热传递

通过系统内外分子无规则运动交换能量，从而改变系统的内能。

注意： 传递的热量是过程量

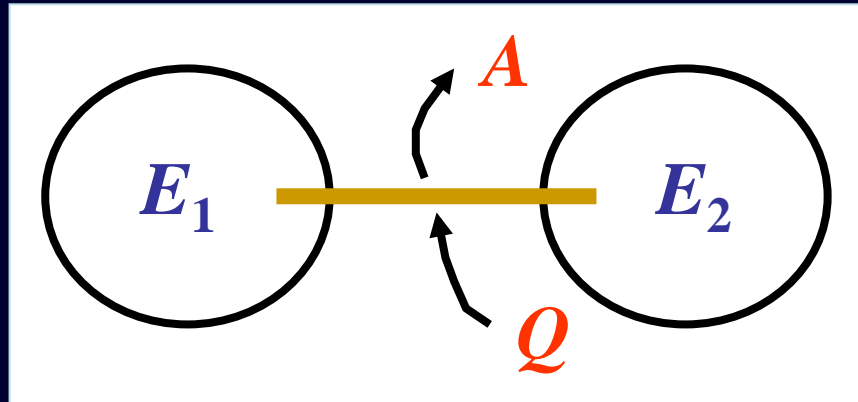
A 与 Q 比较

E 改变方式	特点	能量转换	量度
做功	与宏观位移相联系 通过气体压力做功实现	机械运动  热运动	A
热传递	与温差相联系， 通过分子碰撞实现	热运动  热运动	Q

三. 热力学第一定律

1. 数学形式:

$$Q = (E_2 - E_1) + A$$



系统从外界吸热 = 内能增量 + 系统对外界做功

微小过程: $dQ = dE + dA$

准静态: $dQ = dE + p dV$

理想气体: $dQ = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT + p dV$

2. 物理意义:

涉及热运动和机械运动的能量转换及守恒定律。

3. 其它表述:

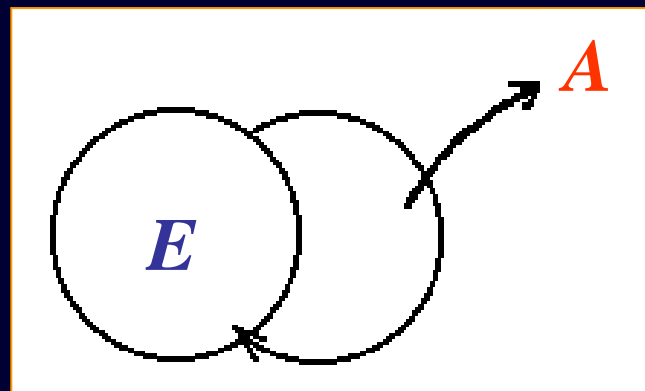
第一类永动机是不可能制成的

第一类永动机: 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

即: $\Delta E = 0$

$$Q = 0$$

$$A > 0$$



违反热力学第一定律