



第七章 热力学基础

§ 7-1 热力学第一定律

§ 7-2 气体的摩尔热容

§ 7-3 热力学第一定律对理想气体的应用

§ 7-4 卡诺循环

§ 7-5 热力学第二定律

§ 7-6 熵 热力学第二定律的统计意义

7.1 热力学第一定律

一、准静态过程

热力学系统（简称系统）：

——热力学的研究对象，是由大量微观粒子（原子、分子）组成的宏观物质系统。我们只研究理想气体系统。

热力学：从能量观点出发，研究系统在状态变化过程中热与功的转换关系和条件。

平衡态：

在不受外界影响的条件下，系统的宏观性质不随时间变化的状态，称为平衡态。

热力学过程（thermodynamic process, 简称过程）：

当热力学系统的状态随时间变化时，我们就说系统在经历一个**热力学过程**，简称**过程**。

准静态过程（平衡过程）：

一个过程，如果进行得“无限缓慢”，则任意时刻的中间态都无限接近于一个平衡态，这样的过程称为准静态过程。

对准静态过程，系统在任何时刻的状态都可以当平衡态来处理。准静态过程就是由一系列依次接替的平衡态所组成的过程。

对于实际过程，仅当系统状态发生变化的特征时间远远大于弛豫时间 τ ，才可近似看作准静态过程。

非(准)静态过程（非平衡过程）：

实际发生的过程往往进行得较快，在新的平衡态达到之前系统又继续了下一步变化，这意味着系统在过程中经历了一系列非平衡态，这种过程称为非(准)静态过程。

弛豫时间:

一个系统从平衡态破坏到新平衡态建立所需的过渡时间，称为弛豫时间(τ)。

所谓“无限缓慢”就是相对于这一“弛豫时间”而言。设过程进行的时间为 t ，系统的弛豫时间为 τ ，则：

$t > \tau$ 叫无限缓慢， $t \leq \tau$ 叫变化快

例如：气缸内处于平衡态的气体，受到压缩后再次达到平衡态所需的时间，即弛豫时间，为 $\tau=10^{-3}\text{s}$ 。

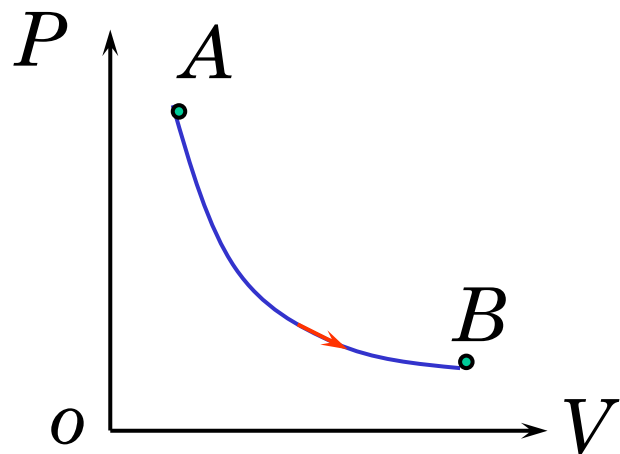
如果实验中一次压缩气体所用时间为 $t=1\text{s}$ ，这一时间 $t \gg \tau$ ，故这一气体压缩过程可看成准静态过程。

实际内燃机气缸内气体经历一次压缩的时间为 $t=10^{-2}\text{s}$ ，它比 τ 大10倍，仍可当成准静态过程处理。

对于一个平衡态，我们可以用状态参量来描述。

作为准静态过程中间状态的平衡态，具有确定的状态参量值。

对于简单系统，其平衡态可用 p - V 图 (PV diagram) 上的一个点来表示。系统的准静态过程则可用 p - V 图上的一条曲线来表示。



P - V 图

非静态过程不能用 p - V 图上的一条曲线来表示 (因为非静态过程的状态参量不具有唯一确定的值, 如可以存在温度或压强的不均匀分布)。

准静态过程是一种理想的极限, 是实际过程的抽象。热力学是以准静态过程的研究为基础的, 把理想的准静态过程研究清楚了, 有助于对实际非(准)静态过程的研究。

二、内能 功和热量

1. 内能: 系统内分子自身各种运动的能量(平动, 转动, 振动)与分子间相互作用势能的总和, 称为系统的内能(俗称热能).

内能是“状态量”, 它的改变只决定于系统初、末两个状态, 与所经历的过程无关。

1) 理想气体内能:
$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} \nu RT$$

理想气体的内能是状态参量 T 的单值函数: $E = E(T)$

内能增量:
$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{i}{2} \nu R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

2) 实际气体内能:

分子自身各种运动的能量和分子间相互作用势能的总和.

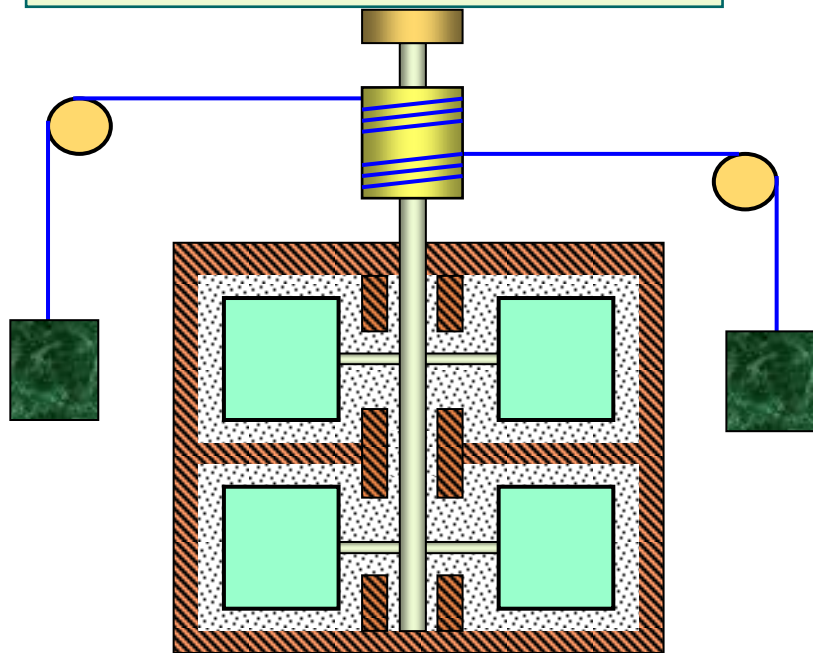
实际气体内能是状态参量 T 、 V 的单值函数: $E = E(T, V)$

3) 系统内能（状态）改变的两种方式

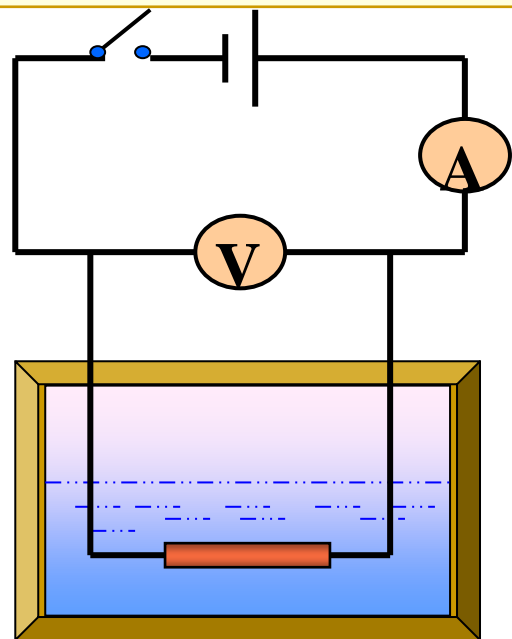
a. 做功可以改变系统的内能（状态）

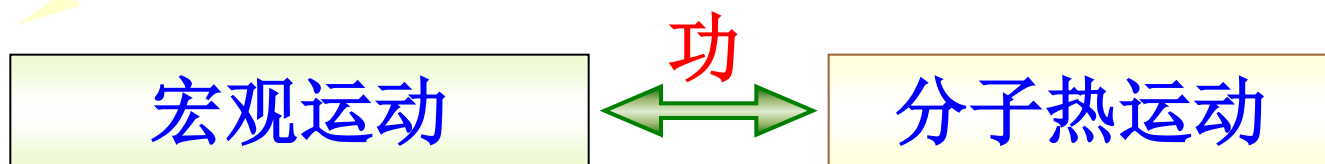
功是系统外物体的宏观运动与系统内分子的无规则热运动之间的转换，是能量传递和转换的量度。

作机械功改变系统
状态的焦耳实验



作电功改变系统
状态的实验

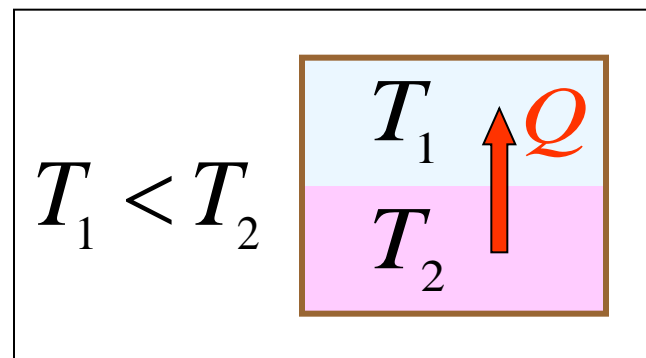




功是过程量

b. 热传递可以改变系统的内能（状态）

热量(heat)是系统和外界之间存在温差而发生的能量传递，是系统内分子的无规则热运动与系统外分子的无规则热运动之间的转换。



热量是过程量

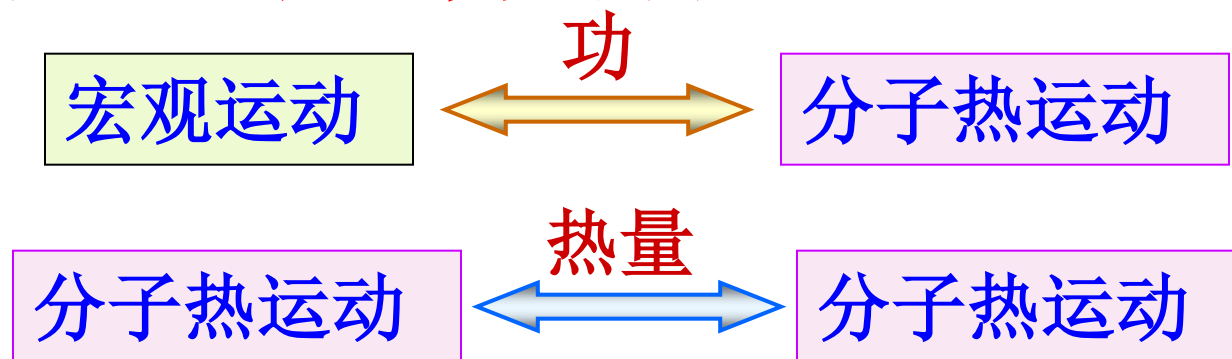
功与热量的异同

1) 都是过程量：与过程有关；

2) 等效性：改变系统热运动状态的作用相同；

热功当量：1卡 = 4.18 J, 1 J = 0.24 卡

3) 功与热量的物理本质不同.



4) 热量与温度的区别

- 热量是系统内能变化的一种量度，是过程量。

- 温度反映了物体冷热程度，是分子平均平动动能的标志，是状态量。

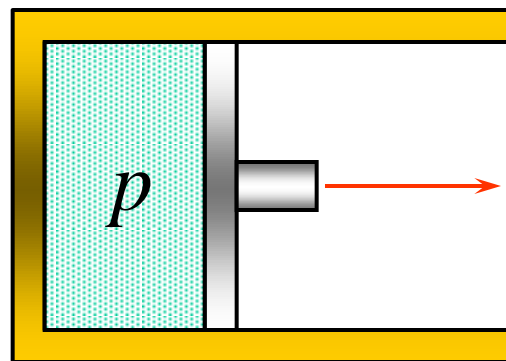
2. 功的计算

我们只研究理想气体系统.

(1) 气体系统作功是通过改变气体体积来完成的

例如：气缸内的气压大于外界大气压，气体膨胀推动气缸活塞对外作功.

设活塞与汽缸无摩擦, 则当气体作准静态压缩或膨胀时, 外界的压强 p_e 必等于此时气体的压强 p , 否则系统在有限压差作用下, 将失去平衡, 称为非静态过程.



若有摩擦力存在, 虽然也可使过程进行得无限缓慢, 属于准静态过程, 但内外压强并不相等。我们只考虑无摩擦的准静态过程。

(2) 气体做功的计算

只考虑无摩擦准静态过程的功。

由功的定义：
$$A = \int_a^b dA = \int_a^b Fdl$$

压力 $F = pS$

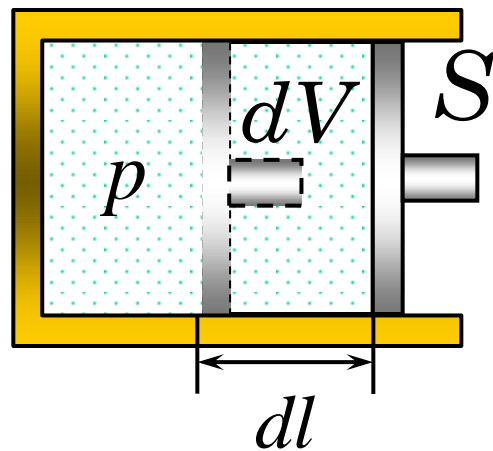
元功 $dA = Fdl = pSdl = pdV$

体积变化从 $V_1 \rightarrow V_2$ ，在整个过程中气体做功为：

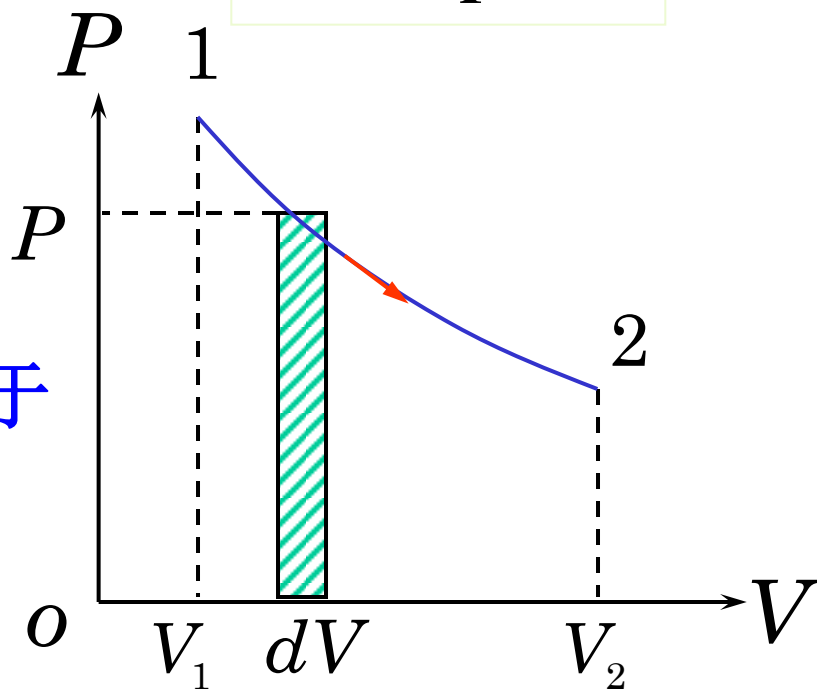
$$A = \int_a^b dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

由积分意义可知，功的大小等于 p - V 图上过程曲线下的面积：

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



$$dA = pdV$$

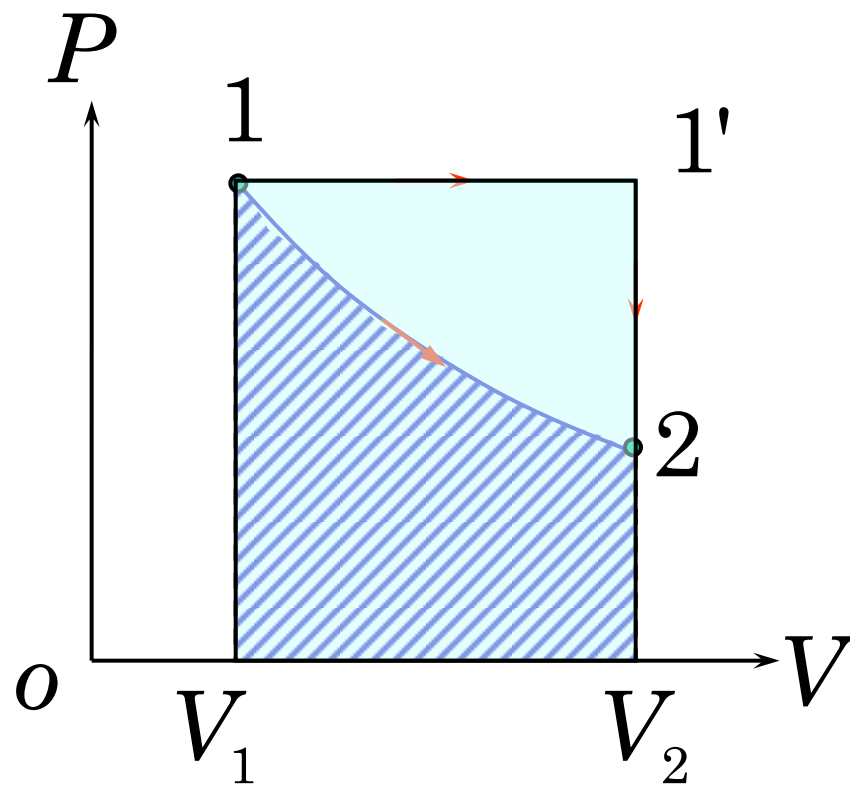


讨论:

(a) $dA = pdV$ 膨胀 $dV > 0, dA > 0$, 系统做正功
压缩 $dV < 0, dA < 0$, 系统做负功

(b) 功是过程量, 其大小不仅取决于系统的始末状态, 且与系统经历的过程有关.

1-2与1-1'-2两个过程的始末状态相同, 但过程曲线不同, 两条曲线下的面积不同, 故作功也不同。



功是过程量

(c) 几个特殊过程的功

等压: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$

等容: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$

等温: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

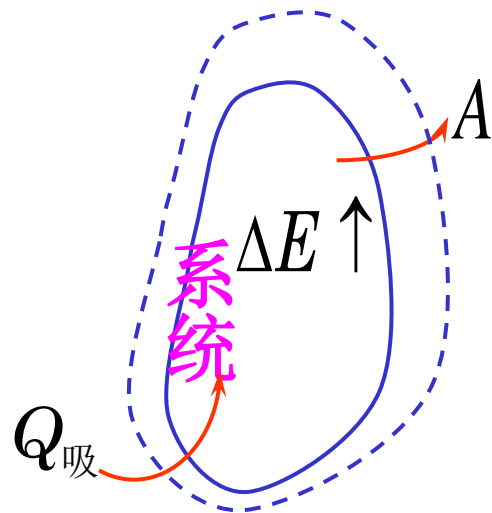
$pV = \nu RT$

三、热力学第一定律

在一般情况下，系统内能的改变可能是做功与传热的共同结果。

设一热力学系统，初始时内能为 E_1 ，如果系统从外界吸收热量 Q ，使系统的内能增加到 E_2 ，系统对外做功 A ，则

由能量守恒与转换定律，有： $Q = (E_2 - E_1) + A$



即

$$Q = \Delta E + A$$

热力学第一定律

物理意义：系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功。

准静态过程： $Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$

微小过程： $dQ = dE + dA = dE + p dV$

明确几点：

① 注意内能增量、功、热量的正负规定.

第一定律的符号规定

$$Q = E_2 - E_1 + A = \Delta E + A$$

	Q	$E_2 - E_1$	A
+	系统吸热	内能增加	系统对外界做功
-	系统放热	内能减少	外界对系统做功

② 热—功转换不是直接进行的，而是间接的，内能是传递工具.

热 → 功：系统吸热后，先使内能增加，再通过降低内能对外做功.

功 → 热：外界对系统做功，使内能增加，再通过降低内能，系统放热.

③ 热力学第一定律是从实验中总结出来的，是自然界的普遍规律，它实际上是能量守恒定律在热力学中的体现。

第一类永动机： 不从外界吸收能量，而不断对外作功的机器。

热力学第一定律表明**第一类永动机是不可能制成的。**

④ 对于循环过程：

$$\Delta E = \oint dE = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = \Delta E + A = A$$

吸收的热量全部用于对外作功。

⑤ 热力学第一定律适用于**任何系统的任何过程**，不管是否准静态过程。但为便于实际计算，要求初、终态为平衡态。

⑥ 一个系统与外界的热传递，不一定引起系统本身温度的变化 (如等温膨胀，晶体溶解过程)。

例：C1B: 吸热150J, 做功100J
B2C: 做功80J, $Q_2 = ?$

解：整个过程是一个循环过程，
故由热力学第一定律

$$\Delta E = 0, \quad Q = A$$

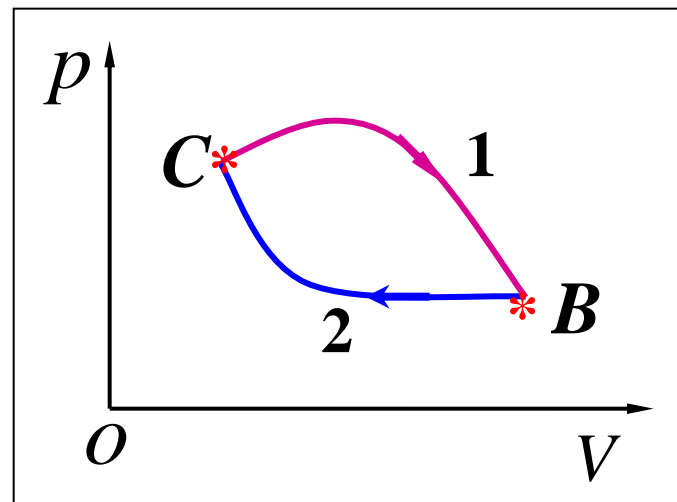
$$\text{C1B:} \quad Q_1 = 150 \text{ J}, \quad A_1 = 100 \text{ J}$$

$$\text{B2C:} \quad A_2 = -80 \text{ J}, \quad Q_2 = ?$$

$$Q = A \Rightarrow Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2$$

$$\text{故} \quad Q_2 = A_1 + A_2 - Q_1$$

$$= 100 - 80 - 150 = -130 \text{ (J)} \quad \text{放热}$$



7.2 气体的摩尔热容

一、热容量与摩尔热容量

热容量(heat capacity): 在某过程中, 系统温度升高 1 度($1^{\circ}\text{C} = 1\text{K}$)所吸收的热量, 称为系统在该过程中的热容量 (C).

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{表示温度升高 1 度所吸收的热量.}$$

单位: J / K (joules per kelvin)

由于热量是过程量, 所以热容量也是过程量.

摩尔热容量(molar heat capacity): 1 mol 物质的热容量(C_m).

$$C_m = \frac{dQ_m}{dT}, \quad C = \frac{M}{\mu} C_m = \nu C_m$$

单位: J / (K · mol)
(joules per kelvin-mole)

比热容(比热, specific heat): 单位质量的热容量(c).

$$c = \frac{dQ}{M dT}, \quad C = M c, \quad C_m = \mu c$$

单位: J / (K · kg)
(joules per kelvin-kilogram)

二、理想气体的摩尔热容量 (molar heat capacity)

由于热量是过程量，所以热容量也是过程量。

1、理想气体的摩尔定容热容量 (molar heat capacity at constant volume)

定容 (等容, 等体) 过程: $dA = pdV = 0$, $dQ = dE$

$$C_{V,m} = \left(\frac{dQ_m}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \quad \text{1 摩尔理想气体} \quad E = \frac{i}{2}RT$$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{i}{2}R \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{单原子分子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R \\ \text{双原子及直线型多原子分子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{5}{2}R \\ \text{非直线型多原子分子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{6}{2}R = 3R \end{array} \right.$$

定容过程 ν 摩尔气体吸热: $Q_V = \nu C_{V,m} \Delta T = \nu \frac{i}{2} R \Delta T = \Delta E$

$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$ 适用于理想气体任意过程的內能计算.

2、理想气体的摩尔定压热容量 (molar heat capacity at constant pressure)

定压 (等压) 过程: $p = \text{恒量}$

$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ_m}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \begin{aligned} dE &= C_{V,m} dT \\ pdV &= R dT \end{aligned}$$

$$\therefore C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R \quad \text{—— 梅逸公式}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{单原子分子理想气体} \quad C_{p,m} = \frac{3+2}{2} R = \frac{5}{2} R \\ \text{双原子及直线型多原子分子理想气体} \quad C_{p,m} = \frac{5+2}{2} R = \frac{7}{2} R \\ \text{非直线型多原子分子理想气体} \quad C_{p,m} = \frac{6+2}{2} R = 4R \end{array} \right.$$

定压过程 ν 摩尔气体吸热: $Q_p = \nu C_{p,m} \Delta T = \nu \frac{i+2}{2} R \Delta T$

3、比热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

理想气体

$$C_{V,m} = \frac{i}{2}R, \quad C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2}R,$$

$$\therefore \gamma = \frac{i+2}{i} = \begin{cases} \frac{5}{3} = 1.67 & \text{(单原子分子气体)} \\ \frac{7}{5} = 1.40 & \text{(双原子及直线型多原子分子气体)} \\ \frac{8}{6} = 1.33 & \text{(非直线型多原子分子气体)} \end{cases}$$

热容量是可以实验测量的, 可以将 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 和 γ 的理论值与实验值进行比较 (见书)。

▲ 常温下:

对单原子和双原子分子气体, 理论值与实验值符合得相当好;

对结构较复杂的多原子分子气体, 符合较差;

▲ 在大的温度范围上看, 热容与温度有关, 即 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 和 γ 都并非常量. 这是经典理论无法解释的, 需用量子理论解释。

4. 混合理想气体的内能与热容量

混合理想气体的内能：理想气体的分子间无相互作用能，故混合理想气体的总内能等于所有分子自身能量之和。

$$dE = \sum_i dE_i = \sum_i \nu_i C_{V_i,m} dT = \nu C_{V,m} dT$$

混合理想气体的定容热容量：

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \sum_i \nu_i C_{V_i,m} = \nu C_{V,m}$$

混合理想气体的摩尔定容热容量：

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{\nu} = \frac{\sum_i \nu_i C_{V_i,m}}{\sum_i \nu_i} = \sum_i x_i C_{V_i,m}, \quad x_i = \frac{\nu_i}{\nu} = \frac{n_i}{n}$$

第*i*组份的摩尔分数

混合理想气体定容
过程吸收的热量

$$dQ_V = \nu C_{V,m} dT = \sum_i \nu_i C_{V_i,m} dT = \sum_i dQ_{V_i}$$

混合理想气体的热力学第一定律:

$$\because dQ_i = dE_i + p_i dV$$

$$\therefore \sum_i dQ_i = \sum_i dE_i + (\sum_i p_i) dV$$

可见 $dQ = dE + p dV$ ——混合理想气体热一律

其中 $dQ = \sum_i dQ_i, \quad dE = \sum_i dE_i,$

$$dA = \sum_i dA_i = \sum_i p_i dV = p dV$$

混合理想气体的定压热容量:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\because dE = \nu C_{V,m} dT, \quad pV = \nu RT \text{ (混合理想气体的状态方程)}$$

$$\therefore dE = \nu C_{V,m} dT, \quad pV = \nu RT$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$= \nu C_{V,m} + \nu R$$

$$= \sum_i \nu_i C_{V_i,m} + \left(\sum_i \nu_i \right) R$$

$$= \sum_i \nu_i C_{p_i,m} = \nu C_{p,m}$$

混合理想气体的
摩尔定压热容量:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{\nu} = C_{V,m} + R = \frac{\sum_i \nu_i C_{p_i,m}}{\sum_i \nu_i} = \sum_i x_i C_{p_i,m}$$

混合理想气体定压
过程吸收的热量

$$dQ_p = \nu C_{p,m} dT = \sum_i \nu_i C_{p_i,m} dT = \sum_i dQ_{p_i}$$

总结： 由于理想气体的分子间没有相互作用, 可以先求出各组分单独存在时的压强、内能、热量和功, 再将它们求和, 就得到混合理想气体的压强、内能、热量和功.

$$p = \sum p_i = (\sum n_i)kT = nkT, \quad n = \sum n_i,$$

$$pV = \sum p_i V = \sum \nu_i RT = \nu RT, \quad \nu = \sum \nu_i$$

$$dE = \sum dE_i = \sum \nu_i C_{V_i,m} dT = \nu C_{V,m} dT,$$

$$dA = \sum dA_i = \sum p_i dV = p dV$$

$$dQ = \sum dQ_i \begin{cases} dQ_V = \sum dQ_{V_i} = \sum \nu_i C_{V_i,m} dT = \nu C_{V,m} dT \\ dQ_p = \sum dQ_{p_i} = \sum \nu_i C_{p_i,m} dT = \nu C_{p,m} dT \end{cases}$$

$$C_{V,m} = \frac{\sum \nu_i C_{V_i,m}}{\sum \nu_i}, \quad C_{p,m} = \frac{\sum \nu_i C_{p_i,m}}{\sum \nu_i}$$

例1. 1 mol 氧气可视为理想气体, 由体积 V_1 按照 $p=KV^2$ (称为过程方程, K 为已知常数) 的规律膨胀到 V_2 , 求: (1) 气体所作的功; (2) 气体吸收的热量; (3) 该过程中气体的摩尔热容.

解: (1) 膨胀过程中气体做的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} KV^2 dV = \frac{1}{3} K(V_2^3 - V_1^3)$$

(2) 膨胀过程中气体吸收的热量

由热力学第一定律 $Q = \Delta E + A$

其中 $\Delta E = C_{V,m} \Delta T$

适用于理想气体的任意过程.

对双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$

由状态方程和过程方程可得

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{R} = \frac{K}{R} (V_2^3 - V_1^3)$$

$$\Delta T = \frac{K}{R}(V_2^3 - V_1^3), \quad \Delta E = C_{V,m}\Delta T = \frac{5}{2}R \cdot \frac{K}{R}(V_2^3 - V_1^3) = \frac{5}{2}K(V_2^3 - V_1^3)$$

$$Q = \Delta E + A = \frac{5}{2}K(V_2^3 - V_1^3) + \frac{1}{3}K(V_2^3 - V_1^3) = \frac{17}{6}K(V_2^3 - V_1^3)$$

(3) 膨胀过程中气体的摩尔热容

根据摩尔热容量的定义 $C_m = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{17}{6}R$

另解：摩尔热容量 $C_m = \frac{dQ_m}{dT} = \frac{dE + dA}{dT} = C_{V,m} + p \frac{dV}{dT}$

由状态方程 $pV = RT$ 和过程方程 $p = KV^2$ 可得 $KV^3 = RT$,

两边求微分，得 $3KV^2 dV = R dT$

$$\therefore \frac{dV}{dT} = \frac{R}{3KV^2} = \frac{R}{3p}, \quad C_m = C_{V,m} + \frac{R}{3} = \frac{5}{2}R + \frac{1}{3}R = \frac{17}{6}R$$

这种方法更普适(下节求解多方过程热容也用此法).

例2. 一热力学系统由2 mol 单原子分子与2 mol 双原子刚性分子的理想气体混合组成, 经历如图所示的循环过程, 其中 ab, cd 为等压过程, bc, da 为绝热过程, 而且 $T_a = 300\text{K}$, $T_b = 900\text{K}$, $T_c = 450\text{K}$, $T_d = 150\text{K}$, 求:

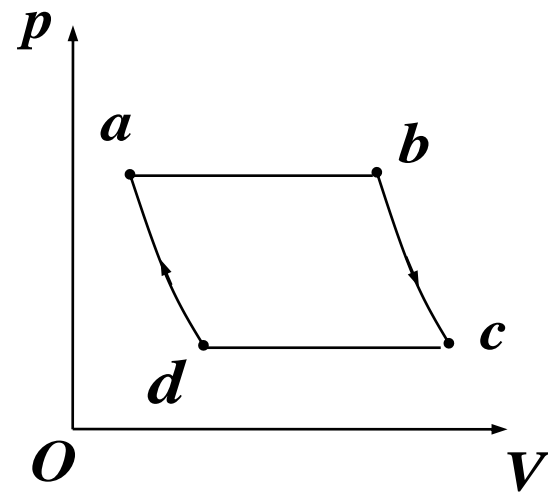
- (1)混合气体的定容摩尔热容和定压摩尔热容;
- (2)该循环的效率;
- (3) 该循环中系统的熵变.


解: (1) 对混合理想气体的定容过程

$$dE = \sum dE_i = \sum \nu_i C_{V_i,m} dT$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \sum \nu_i C_{V_i,m}$$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{C_V}{\nu} = \frac{\sum \nu_i C_{V_i,m}}{\sum \nu_i}$$



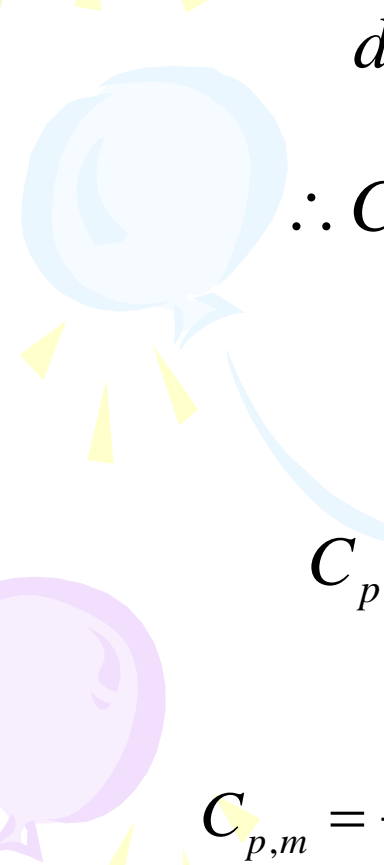

$$C_{V,m} = \frac{\nu_1 C_{V_1,m} + \nu_2 C_{V_2,m}}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{2 \times \frac{3}{2} R + 2 \times \frac{5}{2} R}{2 + 2} = 2R$$


对混合理想气体的定压过程

$$dE = \sum dE_i = \sum \nu_i C_{V_i,m} dT$$

$$dA = \sum dA_i = \sum p_i dV = \sum \nu_i R dT$$

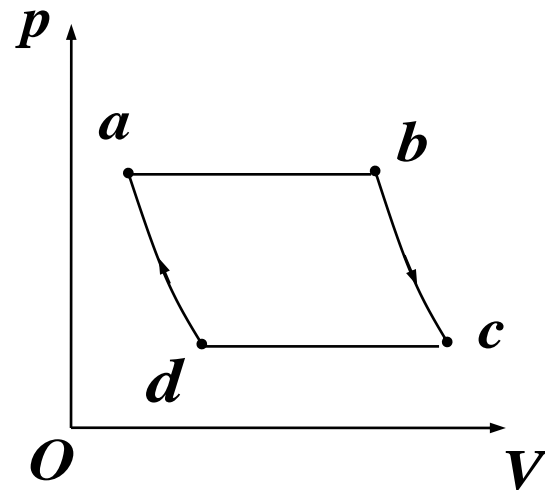
$$\begin{aligned} \therefore C_p &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + \sum p_i \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \sum \nu_i C_{V_i,m} + \sum \nu_i R = \sum \nu_i (C_{V_i,m} + R) = \sum \nu_i C_{p_i,m} \end{aligned}$$


$$C_{p,m} = \frac{C_p}{\nu} = \frac{\sum \nu_i C_{p_i,m}}{\sum \nu_i} = C_{V,m} + R$$

$$C_{p,m} = \frac{\nu_1 C_{p_1,m} + \nu_2 C_{p_2,m}}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{2 \times \frac{5}{2} R + 2 \times \frac{7}{2} R}{2 + 2} = 3R = C_{V,m} + R$$


(2) 该循环的效率

该循环过程中, 等压膨胀过程吸热, 等压压缩过程放热, 另外两个绝热过程无热交换.



$$dQ = C_p dT = \nu C_{p,m} dT$$

$$Q_{\text{吸}} = \nu C_{p,m} (T_b - T_a) = (2 + 2) \times 3 \times 8.31 \times (900 - 300) = 5.98 \times 10^4 \text{ J}$$

$$Q_{\text{放}} = \nu C_{p,m} (T_c - T_d) = 2.99 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{2.99 \times 10^4}{5.98 \times 10^4} = 50\%$$

$$C_{p,m} = 3R$$

$$T_a = 300\text{K}, T_b = 900\text{K}, \\ T_c = 450\text{K}, T_d = 150\text{K}$$

(3) 该循环中系统的熵变:

系统经历一个循环后, 恢复初始状态,
故熵变为零

$$\Delta S = 0$$

