普通物理I PHYS1181.03

彭鹏

Office: 物质学院8号楼301室
Email: pengpeng@shanghaitech.edu.cn

研究方向: 超快光谱、X射线阿秒脉冲产生、阿秒瞬态吸收光谱、强场激光物理、飞秒激光成丝。
https://spst.shanghaitech.edu.cn/2021/0115/c2349a59066/page.htm

热力学第一定律

在系统状态变化过程中，热量、功和内能之间的关系满足

$$Q = E_2 - E_1 + A = \Delta E + A$$ (热力学第一定律)

系统从外界吸收的热量Q，一部分使系统的内能增加$\triangle E$，而另一部分用于系统对外界作功 A.

Q、A、$E_2 - E_1$都是代数量，其正负号意义如下

Q : 系统从外界吸收热量为正，放热为负.

$\triangle E$: 系统内能增加为正，内能减少为负.

A: 系统对外界作功为正，外界对系统作功为负.

对微小的状态变化过程

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

说明

- 内能是状态的单值函数，功和热量都是过程量.
- 热力学第一定律的实质是包含热现象在内的能量守恒和转换定律，是普遍的能量守恒与转化定律在一切涉及热现象的宏观过程中的具体表现.
- 热力学第一定律的适用范围：任何热力学系统的任何热力学过程.

例 系统从$a\to b\to a$经历一个循环，且 $E_b>E_a$.(1)试确定$a\to b$,以及$b\to a$的功A的符号及含义;(2)Q的符号如何确定; (3)循环总功和热量的正负.

解 (1)ab过程，气体膨胀　$A_1>0$（气体对外界作功）.

ba过程，气体压缩　$A_2<0$（外界对气体作功）.

(2)ab过程

$$Q_1=E_b-E_a+A_1 \quad \text{(吸热)}$$

ba过程

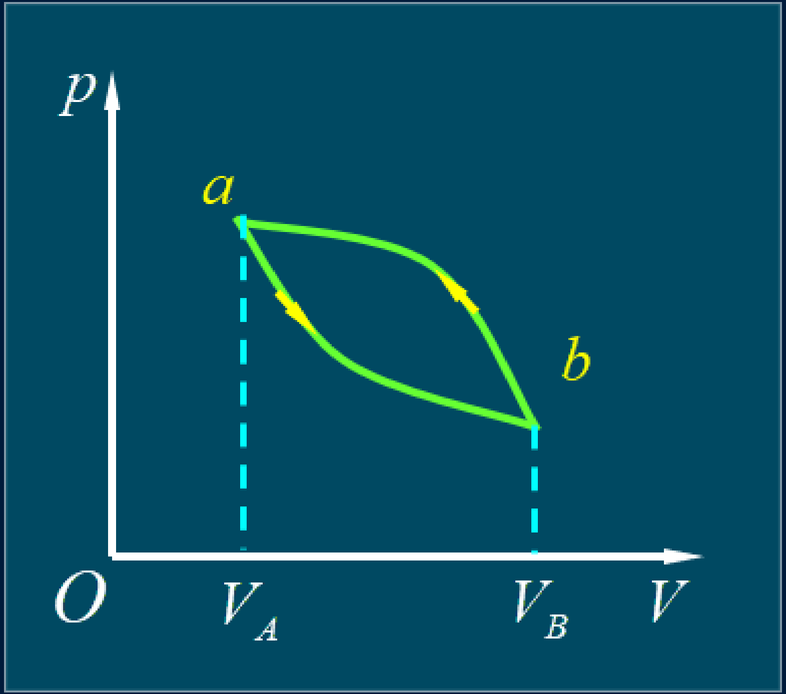
$$Q_2=E_a-E_b+A_2 \quad \text{(放热)}$$

(3)$a\to b\to a$过程　$\Delta E=0$

总功：$A=A_1+A_2$

$$|A_2|>A_1 \Rightarrow A<0$$

$$Q<0$$



热力学第一定律对理想气体准静态过程的应用

1.等体过程

过程特点

$$V=\text{常量}\ ,\quad dV=0$$

过程方程

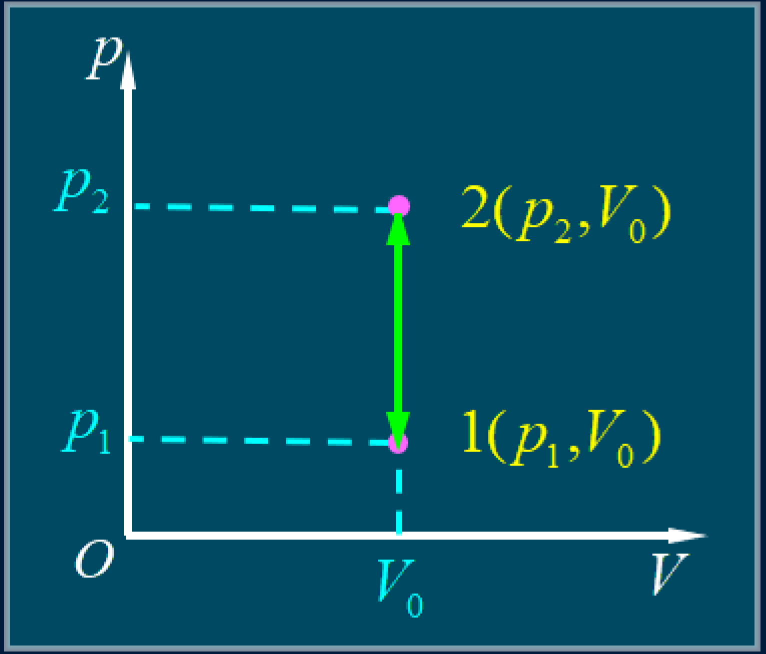
$$pT^{-1}=\text{常量}$$

系统对外作功

$$A=\int p\,dV=0$$

系统吸收热量

$$Q=\frac{m}{M_{mol}}C_{V,m}(T_2-T_1)$$

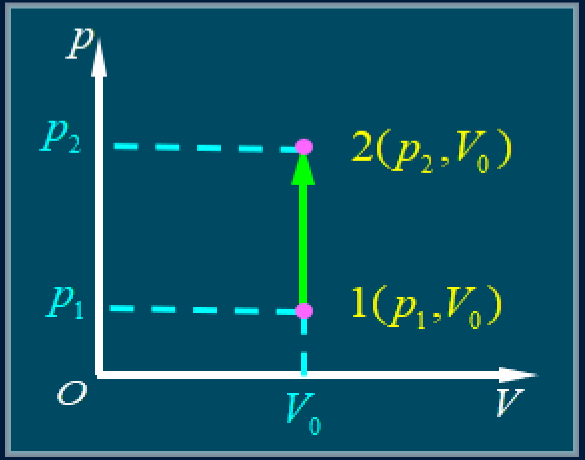


若摩尔热容C_m与温度无关，则

$$Q=\frac{m}{M_{mol}}C_m(T_2-T_1)$$

内能的增量：

$$E_2 - E_1 = \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1)$$



根据热力学第一定律，等体过程中

$$Q = E_2 - E_1$$

$$\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{V,\mathrm{m}}\Delta T = \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{i}{2}R\Delta T$$

定体摩尔热容：

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{i}{2}R$$

理想气体定体摩尔热容仅与气体分子的自由度数 i 有关.

2. 等压过程

过程特点

$$p = 常量\ ,\ \mathrm{d}p = 0$$

过程方程

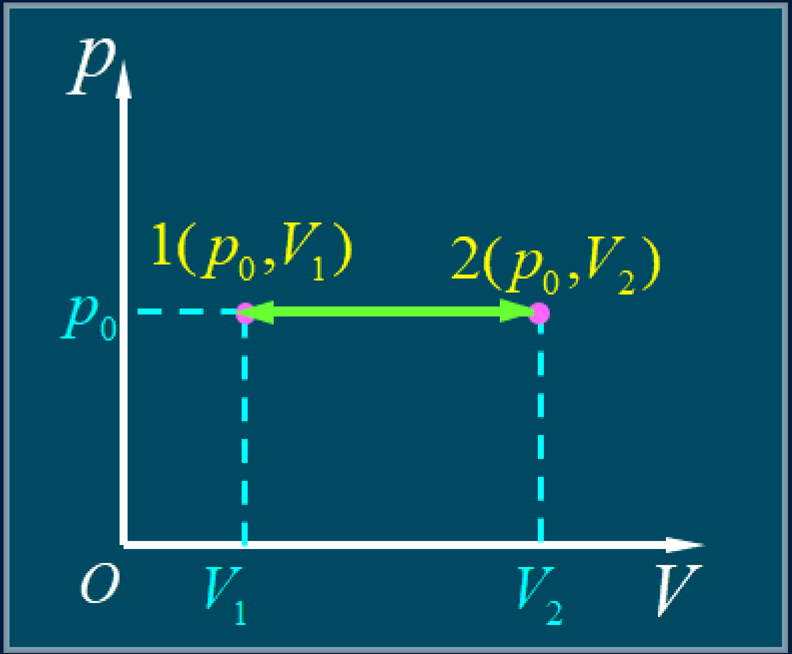
$$VT^{-1} = 常量$$

系统对外界所作的功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p(V_2 - V_1)$$

内能的增量

$$E_2 - E_1 = \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1)$$



上海科技大学 ShanghaiTech University

系统从外界吸收的热量

$$Q=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{i}{2}R\Delta T+\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}R\Delta T$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{V,\mathrm{m}}\Delta T+\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}R\Delta T$$

定压摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}=\frac{i+2}{2}R$

定体摩尔热容 $C_{p,\mathrm{m}}=C_{V,\mathrm{m}}+R$

比热容比 $\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{i+2}{i}$

若摩尔热容C_{m}与温度无关，则

$$Q=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

等压过程

系统对外界所作的功

$$A=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=p(V_2-V_1)$$

内能的增量

$$E_2-E_1=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{i}{2}R(T_2-T_1)$$

3. 等温过程

过程特点： $T=$ 常量 $, \mathrm{d}T=0$

过程方程： $pV=$ 常量

等温过程系统的内能不变

$$\Delta E=0$$

系统对外界作功

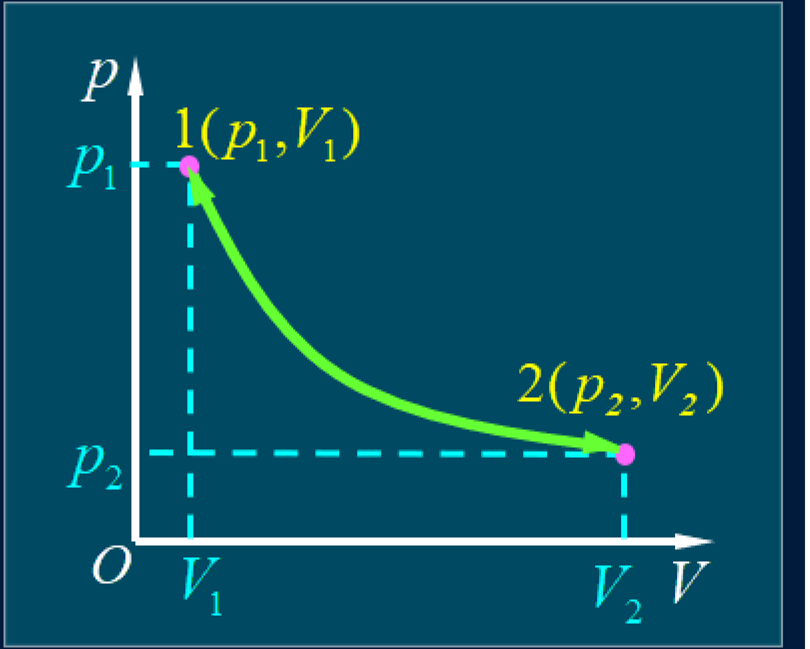
$$A=\int_{V_1}^{V_2}\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{RT}{V}\mathrm{d}V$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

系统从外界吸收的热量

$$Q=A$$



例 质量一定的单原子理想气体开始时压力为3.039×10^5Pa，体积10^{-3}m^3，先等压膨胀至体积为$2\times10^{-3}\text{m}^3$，再等温膨胀至体积为$3\times10^{-3}\text{m}^3$，最后被等体冷却到压力为1.013×10^5Pa .

求 气体在全过程中内能的变化，所作的功和吸收的热量.

解 内能是状态的函数，与过程无关

$$\Delta E = E_d - E_a = \frac{m}{M_{\text{mol}}}\frac{i}{2}R(T_d - T_a)$$

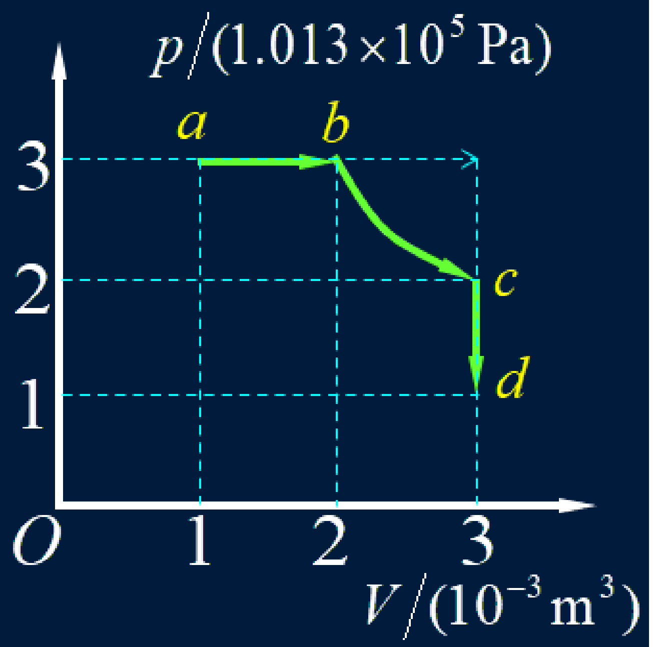
$$= \frac{i}{2}(p_d V_d - p_a V_a)$$

*ab*等压过程作功

$$A_{ab} = A_{\text{p}} = p_a(V_b - V_a)$$

$$= 3\times1.013\times10^5\times1\times10^{-3}\,\text{J}$$

$$= 304\,\text{J}$$



bc等温过程做功 $A_{bc}=A_{\mathrm{T}}=\dfrac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT_b\ln\dfrac{V_c}{V_b}$

$$=p_bV_b\ln\frac{V_c}{V_b}$$

$$=246\,\mathrm{J}$$

cd等体过程 $A_{cd}=A_{\mathrm{V}}=0$

全过程 $A=A_{\mathrm{p}}+A_{\mathrm{T}}+A_{\mathrm{V}}=550\,\mathrm{J}$

气体吸收热量 $Q=\Delta E+A=550\,\mathrm{J}$

等温过程

系统对外界作功

$$A=\int_{V_1}^{V_2}\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{RT}{V}\mathrm{d}V$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

例 压强为1.0×10^5Pa，体积为2.0×10^{-3}m^{3}的氦气，先等体升压至2.0×10^5Pa，后等温膨胀至体积为4.0×10^{-3}m^3，最后再等压膨胀至体积为6.0×10^5m^3 .

求 氦气在上述各过程中做的功，吸收的热量及内能的变化.

解 ab为等体升压过程， bc等温膨胀过程，cd等压膨胀过程.

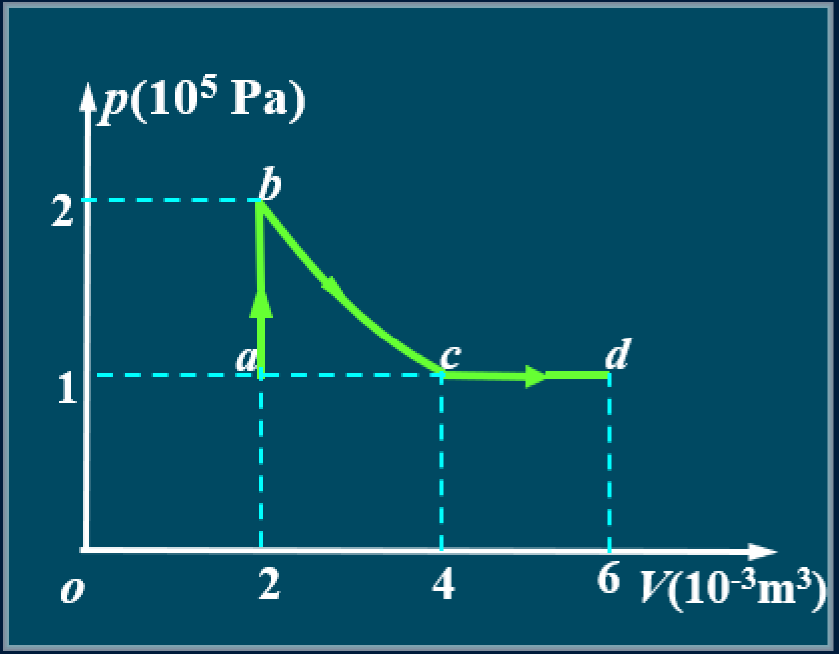
ab过程为等体过程

$$A_{ab}=0$$

$$Q_{ab}=\frac{m}{M_{\text{mol}}}C_{V,\text{m}}(T_b-T_a)$$

$$=\frac{m}{M_{\text{mol}}}\frac{3}{2}R(T_b-T_a)$$

$$=\frac{3}{2}(p_bV_b-p_aV_a)$$



理想气体在等体过程中吸收的热量全部转化为系统的内能

$$\Delta E = Q_{ab} = \frac{i}{2}(p_b V_b - p_a V_a)$$

$$= \frac{3}{2}\times(2.0\times10^5\times2.0\times10^{-3} - 1.0\times10^5\times2.0\times10^{-3})\mathrm{J}$$

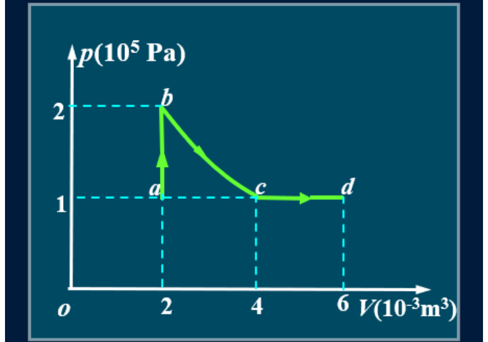
$$= 300\mathrm{J}$$

***bc*过程为等温过程** $\Delta E_{bc} = 0$

***bc*等温过程中吸收的热量全部用来对外作功**

$$Q_{bc} = A_{bc} = \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{p_b}{p_c} = p_b V_b \ln\frac{p_b}{p_c}$$

$$= 2.0\times10^5\times2.0\times10^{-3}\ln\frac{2.0\times10^5}{1.0\times10^5}\mathrm{J} = 278\mathrm{J}$$



等温过程

系统对外界作功

$$A = \int_{V_1}^{V_2}\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{RT}{V}\mathrm{d}V$$

$$= \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

cd 过程为等压过程，$p_c = p_d = p_a$ .cd 过程中对外界所作的功

$$A_{cd} = p_c(V_d - V_c) = p_a(V_d - V_c)$$

$$= 1.0\times10^5 \times (6.0\times10^{-3} - 4.0\times10^{-3})\mathrm{J} = 200\mathrm{J}$$

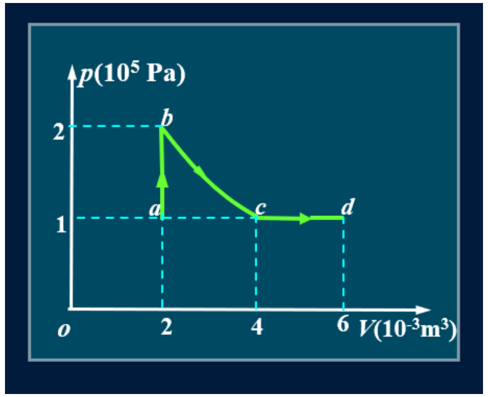
cd 过程内能的变化

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}\frac{3}{2}R(T_d - T_c) = \frac{3}{2}p_a(V_d - V_c)$$

$$= \frac{3}{2}\times1.0\times10^5(6.0\times10^{-3} - 4.0\times10^{-3})\mathrm{J} = 300\mathrm{J}$$

cd 过程中气体吸收的热量

$$Q = \Delta E + A_{cd} = 300\mathrm{J} + 200\mathrm{J} = 500\mathrm{J}$$



绝热过程

绝热过程: 如果系统在整个过程中始终与外界没有热量交换.

1. 绝热过程方程

过程特点：$\mathrm{d}Q=0$，p、V、T 三个状态参量都在变化.

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+p\mathrm{d}V=0$$

又 $$pV=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}RT \quad \Rightarrow \quad p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}R\mathrm{d}T$$

消去dT $$pdV + Vdp = -\frac{R}{C_{V,\mathrm{m}}} pdV$$

即 $$(C_{V,\mathrm{m}} + R) pdV = -C_{V,\mathrm{m}} Vdp \Leftarrow \begin{cases} C_{V,\mathrm{m}} + R = C_{p,\mathrm{m}} \\ \dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} = \gamma \end{cases}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

积分有 $$pV^{\gamma} = C_1$$

利用理想气体的状态方程 $pV = \dfrac{m}{M_{\mathrm{mol}}} RT$ ，消去p或V,得

准静态绝热过程过程方程的三种形式

$$\begin{cases} V^{\gamma-1} T = C_2 \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3 \\ pV^{\gamma} = C_1 \end{cases}$$

（C_1、C_2、C_3均为常量，但彼此不相等）

2. 绝热线与等温线的比较

- **数学方法：比较两曲线交点处的斜率.**

等温过程方程

$$pV = C$$

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = 0$$

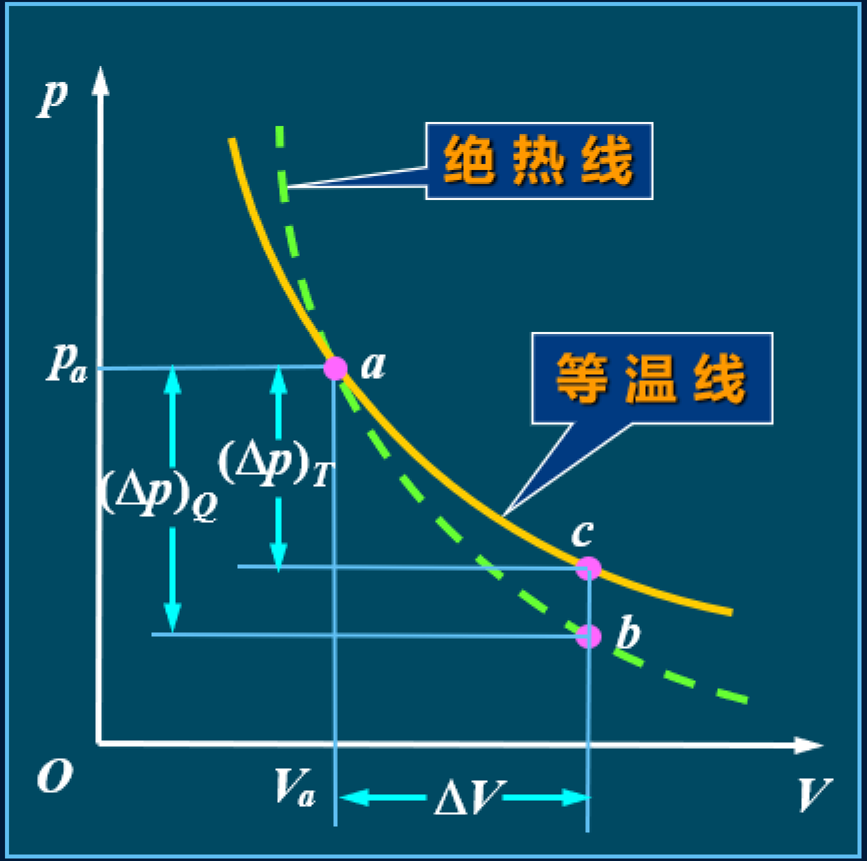
即 $$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T = -\frac{p_a}{V_a}$$

绝热过程方程

$$pV^{\gamma} = C$$

$$V^{\gamma}\mathrm{d}p + \gamma pV^{\gamma-1}\mathrm{d}V = 0$$

即 $$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_Q = -\gamma\frac{p_a}{V_a} \quad (\gamma > 1)$$



3. 绝热过程的功

在绝热过程中 $Q=0$

系统对外作功

$$A=-\Delta E=-\frac{m}{M_{\mathrm{mol}}}C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

又 $\gamma=\dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\dfrac{C_{V,\mathrm{m}}+R}{C_{V,\mathrm{m}}}$ $\Rightarrow$ $C_{V,\mathrm{m}}=\dfrac{R}{\gamma-1}$

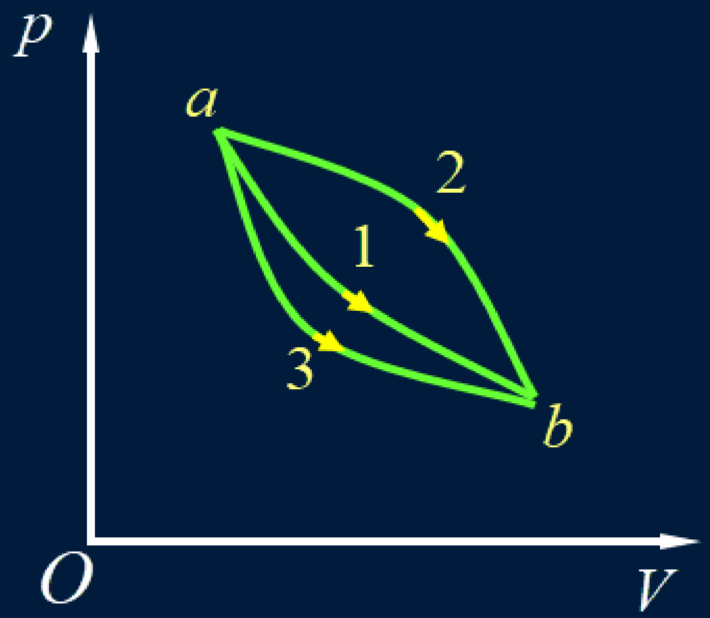
代入前式，并利用状态方程可有

$$A=-\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\gamma-1}$$ (也可以利用功的定义计算)

例 如图，对同一气体，1为绝热过程，那么2和3过程是吸热还是放热?

解 对1过程

$$Q_1 = 0, \quad \Delta E = -A_1$$



对2过程

$$Q_2 = \Delta E + A_2$$

$$= -A_1 + A_2$$

$$> 0$$ (吸热)

对3过程

$$Q_3 = \Delta E + A_3 = -A_1 + A_3 < 0$$ (放热)

上海科技大学 ShanghaiTech University

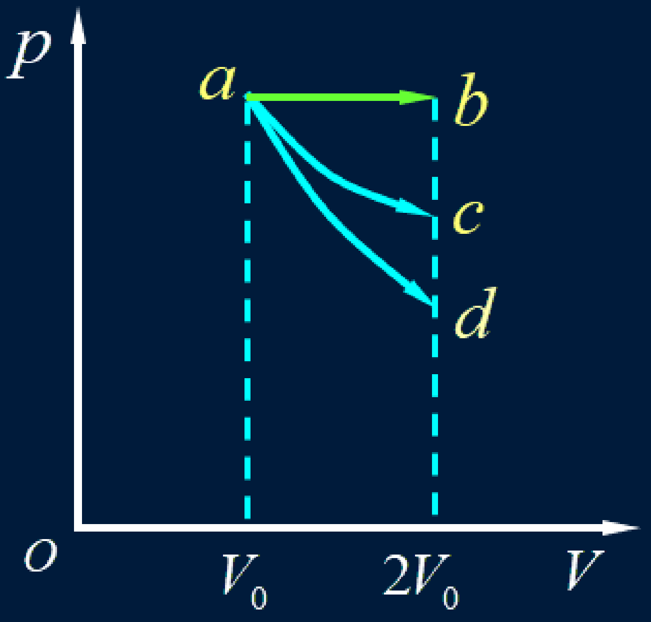
例 同一气体经过等压过程ab，等温过程ac，绝热过程ad .

问 (1)哪个过程作功最多?

(2)哪个过程吸热最多?

(3)哪个过程内能变化最大?

解 (1)ab过程曲线下面积最大，作功最多



(2)等压过程：$V\uparrow \quad T\uparrow \qquad \Delta E>0$

等温过程：$\Delta E=0$

绝热过程：$V\uparrow \quad T\downarrow \qquad \Delta E<0$

即 $\Delta E_1>\Delta E_2>\Delta E_3$

又 $A_1>A_2>A_3$

且 $Q=\Delta E+A$

故 $Q_1>Q_2>Q_3$

准静态绝热过程过程方程的三种形式

$$\begin{cases} V^{\gamma-1}T=C_2 \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C_3 \\ pV^{\gamma}=C_1 \end{cases}$$

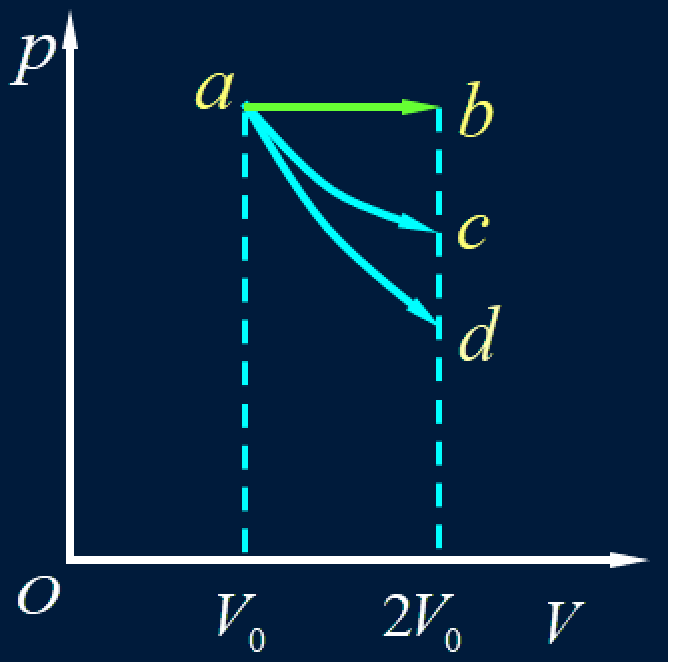
上海科技大学
ShanghaiTech University

(3) $\Delta E = \dfrac{m}{M_{\text{mol}}} C_{V,\text{m}}(T_2 - T_1)$ **比较** $|T_2 - T_1|$

***ab*过程**

$$\frac{T_b}{V_b} = \frac{T_a}{V_a} \Rightarrow T_b = \frac{V_b}{V_a} T_a = 2T_a$$

$$|T_b - T_a| = T_a$$



***ad*过程**

$$V_a^{\gamma-1} T_a = V_d^{\gamma-1} T_d$$

$$T_d = \left(\frac{V_a}{V_d}\right)^{\gamma-1} T_a = \left(\frac{1}{2}\right)^{\gamma-1} T_a$$

$$|T_d - T_a| = \left(1 - \frac{1}{2^{\gamma-1}}\right) T_a < T_a$$

所以，*ab* 过程内能变化最大.

$$\begin{cases} V^{\gamma-1} T = C_2 \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3 \\ pV^{\gamma} = C_1 \end{cases}$$