

第18章 热力学第一定律

§ 18.1 功
热量
热力学第一定律
§ 18.2 准静态过程
§ 18.3 热容

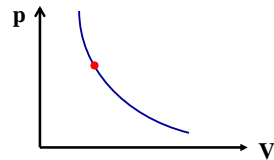
§ 18.4 绝热过程
§ 18.5 循环过程
§ 18.6 卡诺循环
§ 18.7 致冷循环

§ 18.2 准静态过程

过程：系统状态发生变化，称系统经历了一个过程
准静态过程：系统每时每刻的状态都近似是平衡态的过程

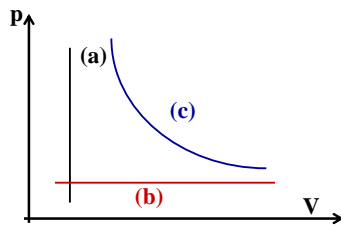
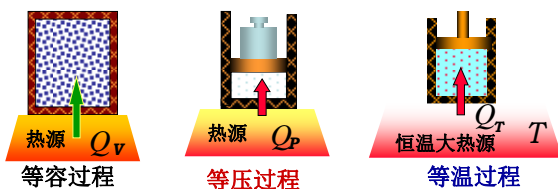
每个平衡态都可以在
 p - V 图(p - T 图、 V - T 图)
上找到一个点

每个准静态过程都可以在
 p - V 图(p - T 图、 V - T 图)
上找到一条曲线



常见准静态过程：

等容过程、
等压过程、
等温过程、
绝热过程

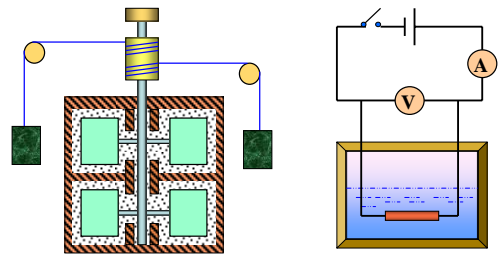


§ 18.1 功 热量 热力学第一定律

一. 功

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



如图示的热力学系统：

若过程为无摩擦的准静态过程

设：dt时间内，外界对系统作功 dA' ，
系统对外界作功 dA

则： $dA' = -pSdl = -dA$ $dA = pSdl = pdV$

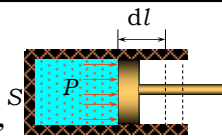
当系统体积从 $V_1 \rightarrow V_2$ ，系统对外界作功： $A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$

例：理想气体、准静态过程

等容过程： $A = \int pdV = 0$

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

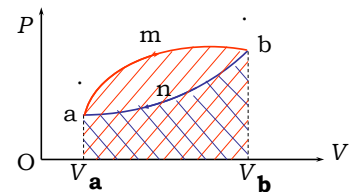
等温过程： $A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{1}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $p = \nu RT \frac{1}{V}$



系统在某过程作的功与过程有关，其大小等于其 p - V 曲线下的面积。当过程中热力学系统的体积是减少的，系统对外作负功；当系统体积增加，系统对外作正功。

例：m过程： $dV > 0$ ，
系统对外作正功

n过程： $dV < 0$ ，
系统对外作负功



二. 气体的内能

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

内能是状态量, 是状态参量 T 的单值函数。

实际气体内能:

所有分子热运动的动能和分子间势能的总和。

使系统的内能改变: 传热和做功。

三、 热量、热力学第一定律

热传导过程中系统间所传递的能量称**热量**, 记做 Q

$Q > 0$: 系统从外界吸热; $Q < 0$: 系统向外界放热

设: 系统从外界吸收热量 Q 外界对系统做功 A'

由能量守恒: $Q + A' = \Delta E$

其微分形式: $dQ + dA' = dE$

$\because A' = -A \therefore dQ = dE + dA$

热力学第一定律: 系统从外界吸收的热量等于系统对外界做的功和系统内能的增量之和

其积分形式: $Q = \int dA + \int dE = A + \Delta E$

第一定律的符号规定

	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

热力学第一定律: $dQ = dE + dA$ $Q = \int dA + \int dE = A + \Delta E$

对理想气体、无摩擦的准静态过程:

$$A = \int p dV \quad \text{而} \quad E = \frac{i}{2} \nu RT \Rightarrow \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1)$$

说明:

- 1) 热力学第一定律**适用于任何**热力学系统和过程;
- 2) 系统**内能变化量**只与系统**始末状态有关**, 与**过程无关**;
- 3) 系统对外做的**功**、系统从外界吸收的**热量**与**过程有关**.

	性 质	实 质
内能	状态量	是构成系统的全分子的平均能量之和。
功	过程量	是系统的宏观有序机械运动与系统内大量分子无规热运动的相互转化过程。
热量	过程量	是外界物质分子无规热运动与系统内物质分子无规热运动的相互转化过程。

内能 功 热量 的国际单位都是 焦耳 (J)

§ 18.1&2 a 热一律在理想气体准静态等容、等压和等温过程中的应用 (补充)

一、对理想气体的准静态过程:

$$dQ = dA + dE = p dV + \frac{i}{2} \nu R dT$$

A) 理想气体**等容过程**: $dV=0 \therefore dA=p dV=0$

$$\because dE = \frac{i}{2} \nu R dT \therefore dQ = dA + dE = dE = \frac{i}{2} \nu R dT$$

$$\therefore Q_v = \Delta E = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1)$$

B) 理想气体**等压过程**: $dp=0$

$$\because pV = \nu RT \therefore dA = p dV = \nu R dT \quad dE = \frac{i}{2} \nu R dT$$

$$dQ_p = dA_p + dE = (1 + \frac{i}{2}) \nu R dT$$

$$\therefore Q_p = (1 + \frac{i}{2}) \nu R \Delta T$$

C)理想气体等温过程: $dT=0 \quad \therefore dE=0$

$$dQ=dA=pdV=\frac{\nu RT}{V}dV$$

$$\therefore Q_T = A_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

过程	特点	过程方程	A	Q
等容	$dV=0$	$\frac{p}{T}=C_1$	0	$\frac{i}{2}\nu R(T_2-T_1)$
等压	$dp=0$	$\frac{V}{T}=C_2$	$p(V_2-V_1)=\nu R\Delta T$	$(1+\frac{i}{2})\nu R(T_2-T_1)$
等温	$dT=0$	$pV=C_3$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

§ 18.3 热容

定义: 系统温度升高 1K 所吸收的热量称系统的**热容**

$$C' = \frac{dQ}{dT}$$

1 摩尔系统的热容称**摩尔热容**, 记做 C
单位质量物质系统的热容称**比热**, 记做 c

C' 、 C 、 c 的数值与系统及系统经历的过程有关

1、**等容摩尔热容** C_V $C_V = \frac{dQ_V}{dT}$

理想气体等容过程:

$$dQ_V = dE = \frac{i}{2}\nu R dT = C_V dT$$

$$C_V = \frac{i}{2}R$$

2、**等压摩尔热容** C_p $C_p = \frac{dQ_p}{dT}$ $C_V = \frac{i}{2}R$

理想气体等压过程: $dQ_p = (1+\frac{i}{2})\nu R dT = C_p dT$

$$C_p = (1+\frac{i}{2})R$$

$C_p - C_V = R$ 迈耶公式

定义: $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 为系统的**比热[容]比**

理想气体比热比: $\gamma = (1+\frac{i}{2}) / \frac{i}{2} = 1 + \frac{2}{i}$

§ 18.4 绝热过程

一、理想气体**准静态绝热过程** $dQ=0$

由热力学第一定律: $dA = -dE$

$$\left. \begin{aligned} dA &= p dV \\ dE &= \frac{i}{2}\nu R dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow p dV = -\frac{i}{2}\nu R dT = -\nu C_V dT$$

$$pV = \nu RT \Rightarrow p dV + V dp = \nu R dT$$

$$\Rightarrow p dV = -C_V \nu \left(\frac{p dV + V dp}{\nu R} \right) \Rightarrow (R + C_V) p dV = -C_V V dp$$

$$\Rightarrow C_p p dV = -C_V V dp \Rightarrow \gamma \ln V = -\ln p + C'$$

$$pV^\gamma = c_1 \text{ (泊松公式)}$$

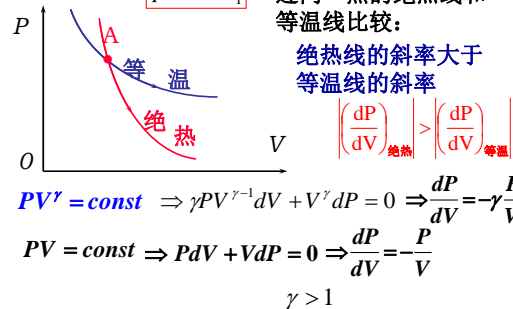
$$TV^{\gamma-1} = c_2$$

$$p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} T^{-\gamma} = c_3$$

理想气体**绝热过程方程**

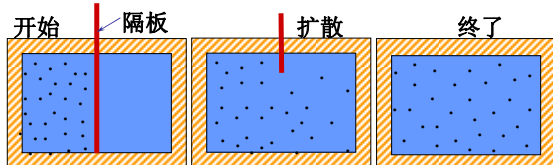
说明: 1、理想气体**准静态绝热过程**既满足理想气体状态方程也满足理想气体绝热方程

2、绝热曲线 $pV^\gamma = c_1$ 过同一点的绝热线和等温线比较:



过程	特点	过程方程	A	Q
等容	$dV=0$	$\frac{p}{T}=C_1$	0	$\nu C_V(T_2-T_1)$
等压	$dp=0$	$\frac{V}{T}=C_2$	$p(V_2-V_1)=\nu R\Delta T$	$\nu C_p(T_2-T_1)$
等温	$dT=0$	$pV=C_3$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
绝热	$dQ=0$	$pV^\gamma=C$	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$	0

二、绝热自由膨胀



特点: 1) $dQ=0$

2) 自由过程不是准静态过程, 中间过程不满足状态方程

3) 过程仍满足热力学第一定律 $dA+dE=dQ=0$

4) 系统自由膨胀, 对外不作功 $dA=0$

5) 系统始末态仍是平衡态, 满足理想气体状态方程

设: 系统初态体积 V_1 膨胀后体积 V_2

$$\because dQ = 0, dA = 0 \therefore dE = 0$$

$$\therefore \Delta T = 0 \quad T_1 = T_2$$

初态和末态温度相等, 但不能说系统经历的是等温过程; 过程中每一时刻系统并不处于平衡态, 不可能用一个温度来描述它的状态!!

$$\because p_1 V_1 = \nu RT_1 \quad p_2 V_2 = \nu RT_2$$

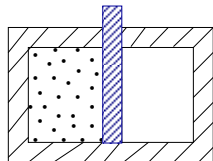
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

例1、一绝热容器, 若中间以薄隔板隔开, 左半部分充满理想气体, 其压强为 P_0 , 容积为 V_0 , 右半部分是真空, 容积为 V_0 ,

(1) 当抽开隔板达到平衡后, 求终态压强 P_1

(2) 隔板换成活塞, 让它非常缓慢地向右移动至终态容积为 $2V_0$ 时, 求终态压强 P_2

解: (1) 当抽开隔板后, 气体膨胀, 在这个过程中气体既不吸热也不放热; 由于是刚性容器, 气体对外界不作功



由于内能不变, 而内能是温度的单值函数, 故气体的温度不变。

气体的温度不变。据理想气体的状态方程应有:

$$P_0 V_0 = \nu R T_0 \quad P_1 2V_0 = \nu R T_0$$

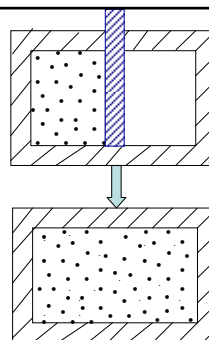
$$\text{由此解得: } P_1 = \frac{P_0}{2}$$

(2) 隔板换成活塞, 让它非常缓慢地向右移动, 该过程中气体绝热膨胀

据绝热过程方程, 应有:

$$P V^\gamma = C_1 \quad \therefore P_0 V_0^\gamma = P_2 (2V_0)^\gamma$$

$$\text{解得: } P_2 = \frac{P_0 V_0^\gamma}{(2V_0)^\gamma} = 2^{-\gamma} P_0$$



例2、一汽缸内储有 10 mol 单原子分子理想气体, 在压缩过程中外界作功 209 J , 气体升温 1 K , 此过程中气体内能增量是多少? 外界传给气体的热量是多少?

解: 单原子分子 $i=3 \quad \nu=10$

$$A = -209 \text{ J} \quad \Delta T = 1 \text{ K}$$

$$\Delta E = \nu C_{v,m} \Delta T = \nu \cdot \frac{i}{2} R \cdot \Delta T$$

$$= 10 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 1 = 124.7 \text{ (J)}$$

$$Q = \Delta E + A = 124.7 - 209 = -84.3 \text{ (J)}$$

例3、一定量的理想气体经历acb过程时吸热 200 J , 则经历acbda过程时, 吸热为:

(A) -1200 J (B) -1000 J (C) -700 J (D) 1000 J

解: 气体经历 acbda 过程

由热一定律得: $\Delta E = 0$

$$Q = A = A_{acb} + A_{bd} + A_{da}$$

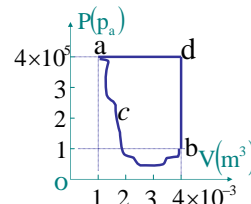
$A_{bd} = 0$ (等容过程)

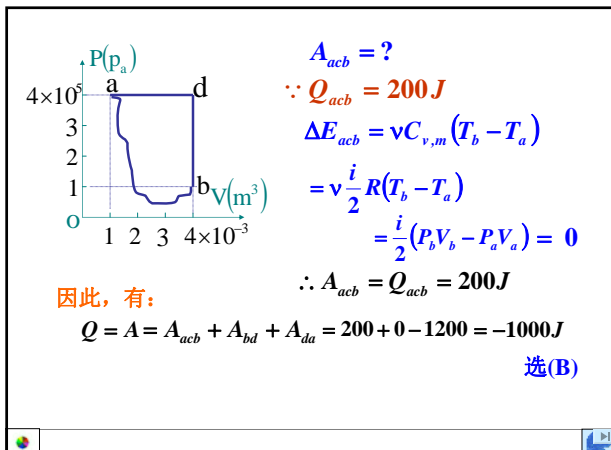
$d \rightarrow a$ 等压过程

$$A_{da} = P_a (V_a - V_d)$$

$$= 4 \times 10^5 (1 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3})$$

$$= -1200 \text{ J}$$





§ 18.5 循环过程

1. 循环过程

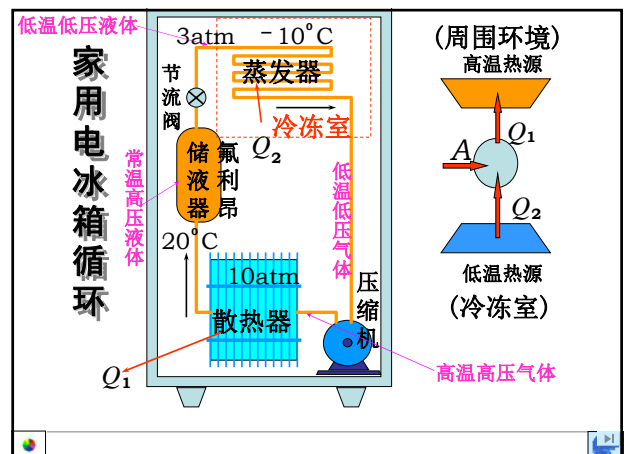
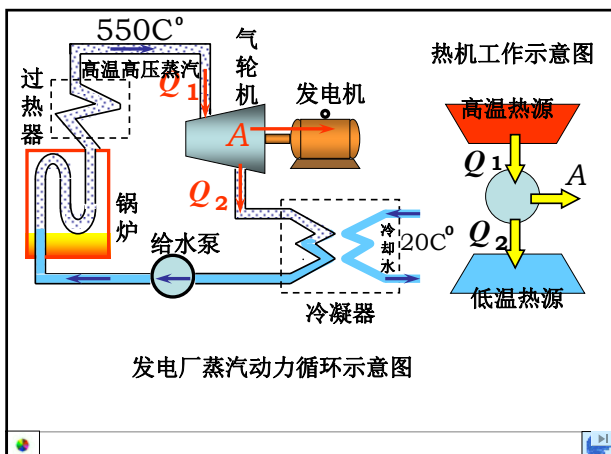
一系统, 或工作物质, 简称工质, 经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫**循环过程** (简称**循环**)

循环为准静态过程, 在状态图中对应**闭合曲线**

例 P-V图

说明:

- 1) 始末状态系统内能不变
- 2) 循环过程必须由高温热源、低温热源、工作物质组成
- 3) 热力学过程的 p-V 曲线为正循环的系统称**热机**; 热力学过程的 p-V 曲线为逆循环的系统称**致冷机**



2. 正循环过程对应热机:

从高温热库吸热 Q_1 , 对外作净功 A , 向低温热库放热 $|Q_2|$

定义: 热机效率 $\eta = \frac{A}{Q_1}$

由热力学第一定律: $Q = A + \Delta E$

$\therefore Q = Q_1 + Q_2$ 而循环过程: $\Delta E = 0$

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

$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$ 第一类永动机?

§ 18.6 卡诺循环

1824年 法国工程师 卡诺

— 理想气体的准静态循环, 只和两个恒温热库交换热量

卡诺循环 体现了热机循环的最基本的特征 (理想循环, 热力学第二定律证明其效率最大)

由四个准静态过程构成:

- 1) 热机汽缸从高温恒温热源吸热, 气体等温膨胀
- 2) 汽缸绝热, 气体绝热膨胀
- 3) 汽缸向低温恒温热源放热, 气体等温压缩
- 4) 汽缸绝热, 气体绝热压缩至初态

系统完成一次循环

