第10章　热力学基础

第1节　热力学第一定律

一、热力学第一定律

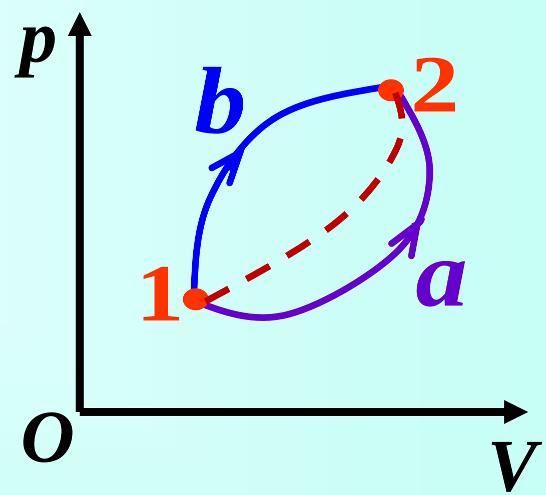
外界 $\xleftrightarrow[\text{传热}]{\text{做功}}$ 封闭系统 $\longrightarrow$ 状态变化

1. 实验事实

各过程系统从外界吸收的热量Q与系统对外界做的功A的差均相等：

$$Q_a - A_a = Q_b - A_b = \cdots = \Delta E$$

$Q - A$与过程无关。与初末态有关。



系统一定存在着一个仅由系统的状态参量决定的单值函数。

——系统的内能 E

$$Q - A = \Delta E \qquad Q = \Delta E + A$$

2. 功与热量的符号约定

$$Q\begin{cases} >0 & \text{系统吸热} \\ <0 & \text{系统放热} \end{cases}$$

$$A\begin{cases} >0 & \text{系统对外做功} \\ <0 & \text{外界对系统做功（系统做负功）} \end{cases}$$

$$\boxed{Q} = \boxed{\Delta E} + \boxed{A}$$

系统**吸收的热量**

系统**对外做的功**

系统**内能的增量**

3. 热力学第一定律

实验证明：在系统从状态1 变化到状态2 的任一过程中，外界对系统所传递的热量Q，一部分使系统的内能增加ΔE，一部分用于系统对外做功A。

$$Q = \Delta E + A$$

这一涉及系统内能的能量守恒表达式称为**热力学第一定律**。

无限小过程：初、末平衡态无限接近的过程。有：

$$đQ = \mathrm{d}E + đA$$ ——**微分形式**

功A为**过程量**，内能E 为**状态量**，热量Q必为**过程量**。

4. 第一定律的物理意义

$$Q = \Delta E + A$$

①适用范围：**适用于任何系统的一切过程。**

对于**准静态过程**才能计算过程中的功和热量。

②热力学第一定律是**能量转换和守恒定律**在热现象中的具体体现。

问：经一过程$\Delta E = 0$（循环过程），不要任何能量供给（$Q = 0$）而不断对外做功，行吗？

或：用较少的能量供给而做较多的功，行吗？

③也可以表述为：第一类永动机是不可能制成的

1774年，法国科学院宣布不再接受有关永动机的设计。

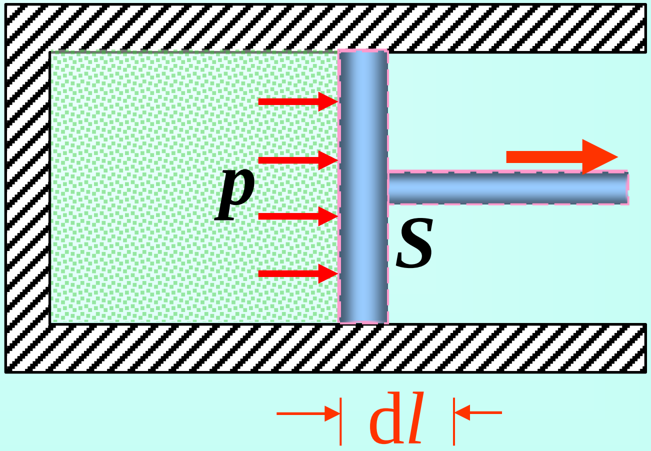
二、功与热量的表达式

1. 功的表达式

① **微量功**（元功）：对准静态过程，通常讨论和系统的体积变化相联系的“**体积功**”。

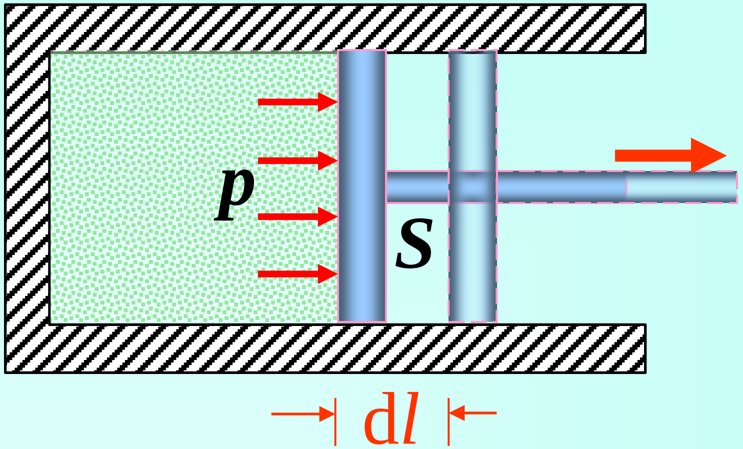
设气缸内的气体进行准静态的膨胀过程，当气体推动活塞向外缓慢地移动一段微小的位移dl 时，气体对外界做的微量功为：

$$đA = F \cdot dl = p \cdot S dl = p dV$$



上式是准静态过程中“**体积功**”的一般公式：

$$\text{đ}A = p\mathrm{d}V$$



显然：

$\mathrm{d}V > \mathbf{0}$, $\text{đ}A > \mathbf{0}$, 系统体积膨胀时，系统对外做功；

$\mathrm{d}V < \mathbf{0}$, $\text{đ}A < \mathbf{0}$, 系统被压缩时，外界对系统做功。

②有限准静态过程：

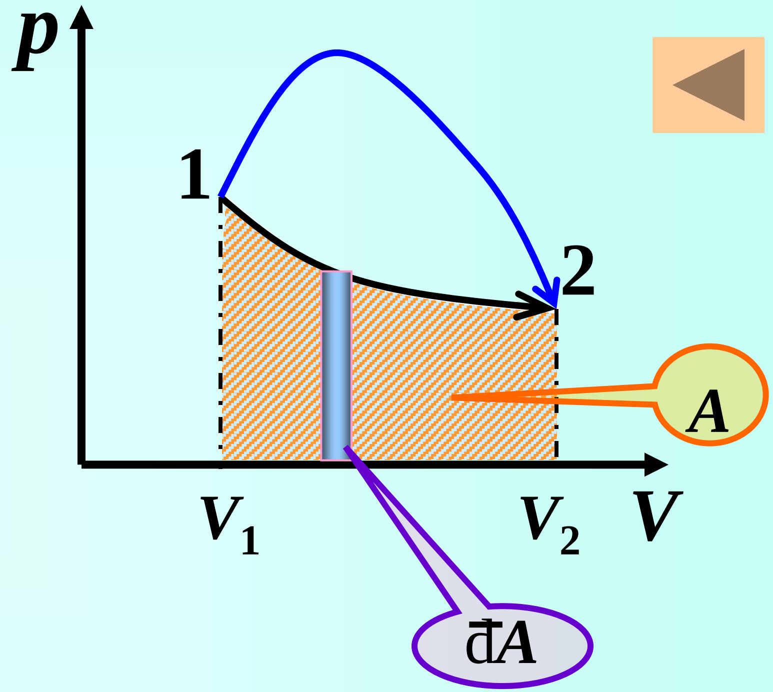
系统体积由$V_1 \rightarrow V_2$，则系统对外做的总功为：

$$A = \int \text{đ}A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

③ $p-V$图中的体积功

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

由积分的意义可知， $p-V$ 图上曲线下的面积表示准静态过程中功的大小。



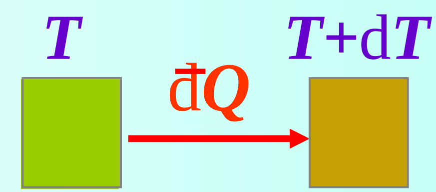
由图可知，若系统从给定的初态变化到给定的末态，所经历的过程不同，做功的数值也不同。

功是与过程有关的过程量，而不是状态函数。

因此，微量功不能表示为某个状态函数的全微分，而应写成 $đA$

2. 热容 热量的表达式

① **热容** 系统温度升高（或降低）1K 时，系统吸收（或放出）的热量：



$$C = \frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}$$ 单位：J· K^{-1}

摩尔热容量C_m： 1 mol 物质温度升高1K所吸收的热量。

$$C = \nu C_{\mathrm{m}}$$ 单位：J/(mol· K)

比热容c（质量热容）**：** 单位质量的物质温度升高1K所吸收的热量。 $C = mc$ 单位：J/(kg· K)

②热量的表达式

$$đQ = C\mathrm{d}T = \nu C_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$\boxed{C = \frac{đQ}{\mathrm{d}T}}$$

系统在由态1 到态2 的过程中与外界交换的热量为：

$$Q = \int_1^2 C\mathrm{d}T = \nu\int_1^2 C_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T = \frac{m}{M}\int_1^2 C_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

③摩尔定容热容与摩尔定压热容

摩尔定容热容： 1mol 物质在体积保持不变的过程中的热容：

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{1}{\nu}C_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V$$

摩尔定压热容： 1mol 物质在压强保持不变的过程中的热容：

$$C_{p,\mathrm{m}} = \frac{1}{\nu}C_p = \frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p$$

④利用**摩尔定容热容**和**摩尔定压热容**求过程的**热量**

a、等容过程：

由：$C_{V,\mathrm{m}} = \dfrac{1}{\nu}\left(\dfrac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V$ 得：$(đQ)_V = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$\boxed{Q_V = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)}$$

b、等压过程：

同理：$C_{p,\mathrm{m}} = \dfrac{1}{\nu}\left(\dfrac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p$ $(đQ)_p = \nu C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$\boxed{Q_p = \nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)}$$

第3节　热力学第一定律对理想气体的应用

理想气体的等值过程

预备知识一、一般公式

热力学第一定律：$Q = \Delta E + A$

准静态过程中， 热力学中的体积功：$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$

热量：$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{\mathrm{m}} \mathrm{d}T$

无限小过程：$đQ = \mathrm{d}E + đA$

无限小准静态过程：$\nu C_{\mathrm{m}} \mathrm{d}T = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V$

预备知识二、状态图　等值过程

1. 状态图： 除$p-V$图外，还包括$p-T$图、$T-V$图。

2. 等值过程： 系统的某个状态参量保持不变的热力学过程。

a：等压过程

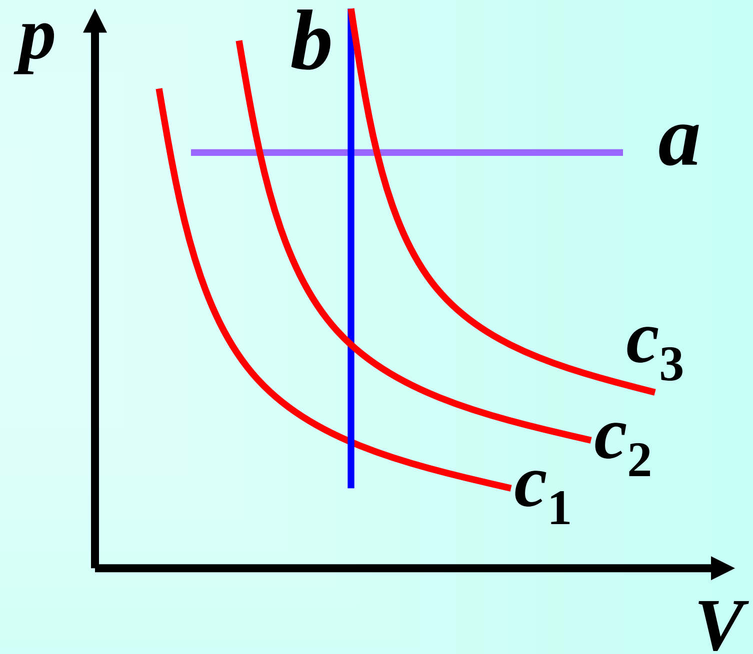
b：等容过程

c：等温过程（$T_3>T_2>T_1$）

由等温线簇可判断过程温度的变化：

等压线上各点的温度不同，左边的T值渐小于右边的T值；

等容线上各点的温度不同，下边的T值渐小于上边的T值。



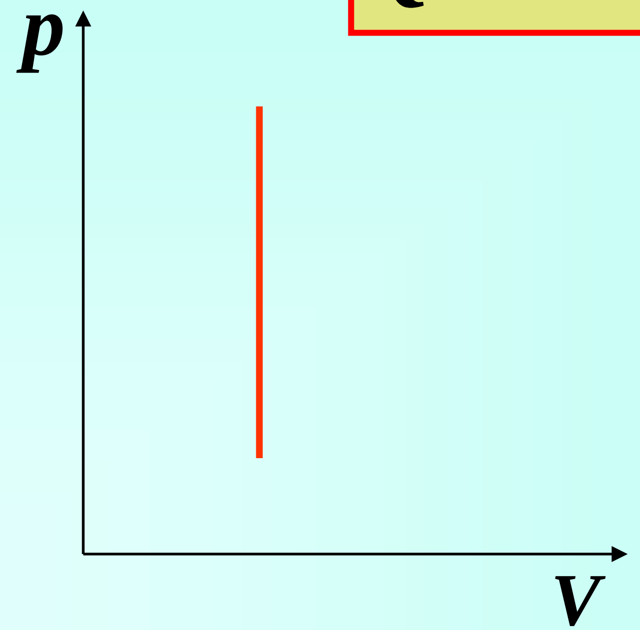
三种等值过程曲线

一、等容过程（$\mathrm{d}V=0$）

$$\boxed{Q=\Delta E+A}$$

过程方程： $V=$常量

在p —V图上，等容线为一条垂直于V轴的直线。



功： $A=0$

内能与热量：

由第一定律可得：$Q=\Delta E$， $\text{đ}Q=\mathrm{d}E$

即系统在等容过程中吸收的热量全部转化为它的内能。

摩尔定容热容：

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V=\frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$$

即：$\mathrm{d}E=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$

$$\boxed{Q = \Delta E \qquad dE = \nu C_{V,m} dT}$$

对有限的温度变化过程，视C_V为常数，得：

$$Q_V = \Delta E = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

由理想气体内能公式有：$\Delta E = \frac{i}{2}\nu R\Delta T$

可得：$\boxed{C_{V,m} = \frac{i}{2}R}$

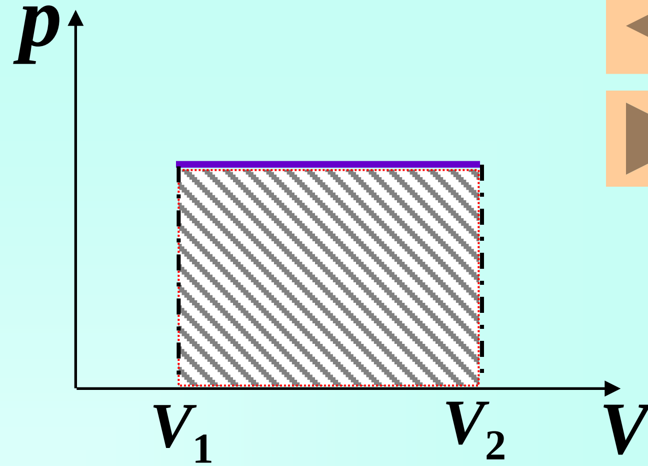
由于理想气体的内能只是温度的函数（态函数），在不同的过程中，只要dT 相同，则dE 必相同，与过程无关。则**理想气体无论经历什么过程，其内能的变化均可由下式求得**：

$$\boxed{\Delta E = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)}$$

二、等压过程（dp =0）

过程方程： p =常量

在p—V图上，等压线为一条垂直于p轴的直线。



功： $A = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$

$$\boxed{\text{đ}Q = \mathrm{d}E + \text{đ}A}$$

由第一定律有：$Q = E_2 - E_1 + p(V_2 - V_1)$

$$\boxed{\mathrm{d}E = \nu C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T}$$

定压摩尔热容：$C_{p,\mathrm{m}} = \dfrac{1}{\nu}\left(\dfrac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = \underbrace{\dfrac{1}{\nu}\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}}_{C_{V,\mathrm{m}}} + \underbrace{\left(\dfrac{p}{\nu}\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p}_{R}$

理想气体等压过程：$p\,\mathrm{d}V = \nu R\,\mathrm{d}T$

得 $\boxed{C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R}$ ——迈耶公式

热量: $Q=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$

内能（增量）: $\Delta E=Q-p(V_2-V_1)$

$$=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)-\nu R(T_2-T_1)$$

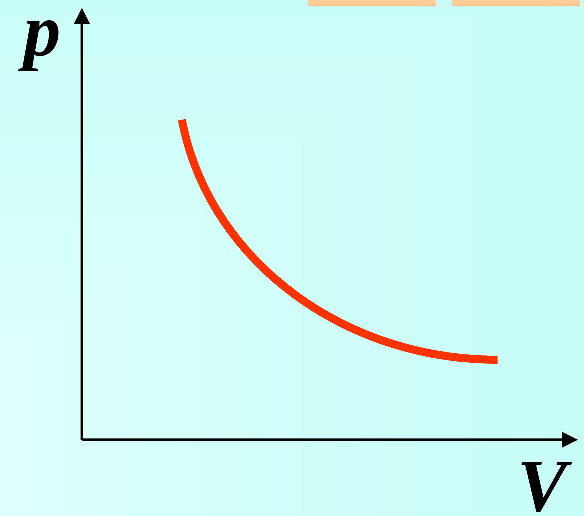
$$\boxed{\Delta E=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)}$$

比热容比: $\gamma=\dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=1+\dfrac{R}{C_{V,\mathrm{m}}}>1$

对理想气体:

$$\boxed{C_{V,\mathrm{m}}=\frac{i}{2}R} \qquad \boxed{C_{p,\mathrm{m}}=\frac{2+i}{2}R} \qquad \gamma=\frac{2+i}{i}$$

三、等温过程（dT=0）



过程方程： $pV = \nu RT =$常量

在p —V 图上，每一个等温过程对应一条双曲线，称为**等温线**。

内能： $\Delta E = 0$

功和热量： 由第一定律可得：

$Q = A$ 或 $A = Q$

理想气体在等温过程中吸收的热量全部用来对外界做功。

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\because p_1V_1 = p_2V_2 \quad \therefore A = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

例1. 室温下的双原子分子理想气体，求在等压膨胀的情况下，系统对外所作的功与从外界吸收的热量之比。

解： 设始、末平衡态：$(p,V_1,T_1)\rightarrow(p,V_2,T_2)$

功：$A=p(V_2-V_1)$

$$\boxed{C_{p,\mathrm{m}}=\frac{2+i}{2}R}$$

热量:$Q=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=\frac{7}{2}\nu R(T_2-T_1)$

由状态方程：$pV=\nu RT$

$$Q=\frac{7}{2}p(V_2-V_1)$$

$$\frac{A}{Q}=\frac{2}{7}$$

例2. 压强、体积和温度都相同的氢气（脚标1）和氦气（脚标2）（均视为刚性分子的理想气体），它们的质量之比为$m_1:m_2=$ <u>1:2</u>，它们的内能之比为$E_1:E_2=$ <u>5:3</u>，如果它们分别在等压过程中吸收了相同的热量，则它们对外做功之比为$A_1:A_2=$ <u>5:7</u>。

$$\nu_1=\nu_2 \qquad m=\nu M \qquad E=\frac{i}{2}\nu RT$$

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

$$=\nu C_{p,\mathrm{m}}\Delta T$$

$$\frac{A_1}{A_2}=\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}=\frac{C_{p,\mathrm{m}2}}{C_{p,\mathrm{m}1}}$$

$$A=p(V_2-V_1)=\nu R\Delta T$$

例3. 有两个相同的容器，容积固定不变，一个盛有氦气，另一个盛有氧气，它们的压强和温度都相等，现将5 J的热量传给氧气，使其温度升高。如果使氦气也升高同样的温度，应向氦气传递多大的热量？

解： 等容过程，$A=0,\quad Q=\Delta E$

$$Q_V=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

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

用角标1表示氦气，角标2表示氧气：

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\nu_1 C_{V,\mathrm{m}1}\cancel{\Delta T_1}}{\nu_2 C_{V,\mathrm{m}2}\cancel{\Delta T_2}}=\frac{C_{V,\mathrm{m}1}}{C_{V,\mathrm{m}2}}=\frac{3R}{2}\Big/\frac{5R}{2}=\frac{3}{5}$$

由状态方程：$pV=\nu RT\qquad \nu_1=\nu_2\qquad$ 得：$Q_1=3\mathrm{J}$

四、绝热过程

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

系统与外界不传热的过程。

过程特征：$Q=0$ 或 $\text{đ}Q=0$ 。

由热一律得： $\text{đ}A = -\mathrm{d}E$ ；或 $-\text{đ}A = \mathrm{d}E$。

1. 理想气体准静态绝热过程

准静态过程体积元功：$\text{đ}A = p\mathrm{d}V$

理想气体的内能：$\mathrm{d}E = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$

$$p\mathrm{d}V = -\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \qquad (1)$$

对状态方程 $pV = \nu RT$ 微分：

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \nu R\mathrm{d}T \qquad (2)$$

(1)、(2) 消去$\mathrm{d}T$：

$$\frac{p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p}{-p\mathrm{d}V} = \frac{R}{C_{V,\mathrm{m}}}$$

迈耶公式

$$\frac{p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p}{-p\mathrm{d}V}=\frac{R}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\gamma-1$$

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

常温下γ为常数，积分得： $\ln p+\gamma\ln V=$ 常量

泊松公式

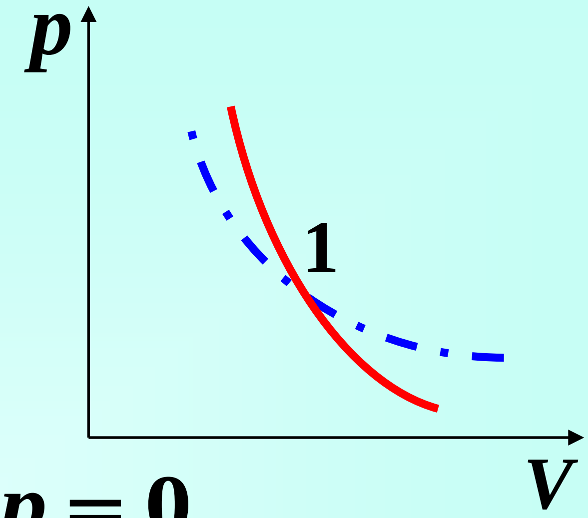
绝热过程
过程方程

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

由 $pV=\nu RT$ 还可得：

$p-V$ 图上，绝热过程对应的曲线，称为**绝热线**。

虚线为同一系统的一条等温线，可以看出，绝热线比等温线更陡。**解释：**



①数学： 在交点1处，

等温： $\boxed{pV = \text{const.}}$ $\quad p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = 0$

等温线斜率： $\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T = -\frac{p_1}{V_1}$

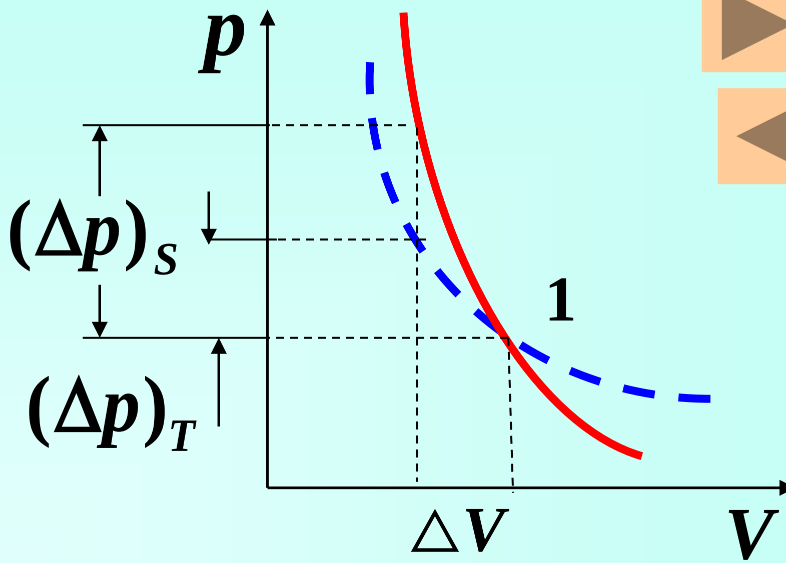
绝热： $\boxed{pV^{\gamma} = \text{const.}}$ $\quad \gamma p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = 0$

绝热线斜率： $\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_S = -\gamma\frac{p_1}{V_1}$ $\quad \boxed{\gamma > 1}$

绝热线斜率的绝对值比等温线大！因此……

②气体动理论：

压强公式 $p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_{\mathrm{t}}$



等温过程：$V\downarrow$，$n\uparrow$

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{t}}=\frac{3}{2}kT$$ 不变

知气体的压强将增大 $(\Delta p)_T$ ；

绝热过程：$n\uparrow$，同时，$T\uparrow$ ，即 $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{t}}\uparrow$

使得气体的压强增大得更多，即 $(\Delta p)_S>(\Delta p)_T$

因此，**绝热线比等温线更陡。**

由 $p-V$ 图还可看出，绝热线上各点的温度值不同，左上边的 T 值渐大于右下边的 T 值。

准静态绝热过程功的计算：

过程特征：$đQ=0$，即：$đA=-\mathrm{d}E$

过程方程：$\boxed{pV^{\gamma}=\mathrm{const.}}$

$$\boxed{\frac{R}{C_{V,\mathrm{m}}}=\gamma-1}$$

①第一定律计算： $A=-\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$

$$\boxed{=(p_1V_1-p_2V_2)/(\gamma-1)}$$

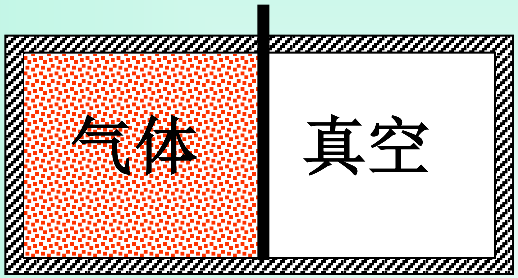
②体积功公式计算：

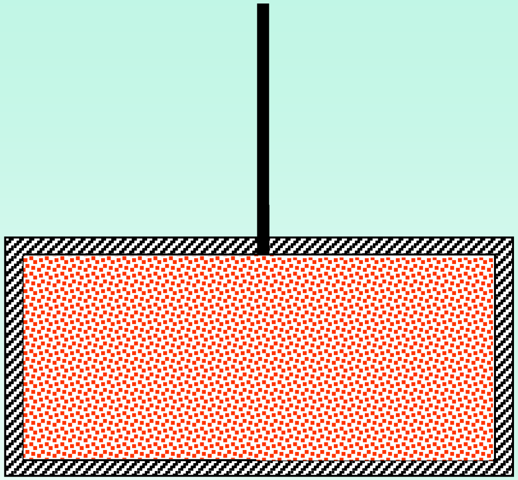
将泊松公式 $pV^{\gamma}=p_1V_1^{\gamma}$ 代入 $A=\int p\mathrm{d}V$ 得：

$$A=\int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}\mathrm{d}V=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma}\left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$=\frac{1}{\gamma-1}\left(p_1V_1-p_2V_2\right)$$

2. 绝热自由膨胀





自由膨胀：气体冲向真空的过程。

过程特征： 绝热：$Q=0$，即$E_1-E_2=A$

气体冲向真空，气体对外不做功，$A=0$，则有：

$E_1=E_2$, $\longrightarrow$ $T_1=T_2$ 自由膨胀前后温度相同。

$p_2=p_1/2$，压强减小。

注意：仅初、末态为平衡态，不是准静态过程。

五、多方过程

实际气体所进行的过程，常常既不是等温又不是绝热的，而是介于两者之间，可表示为：

$$pV^n = \text{常量} \qquad (n\text{为多方指数})$$

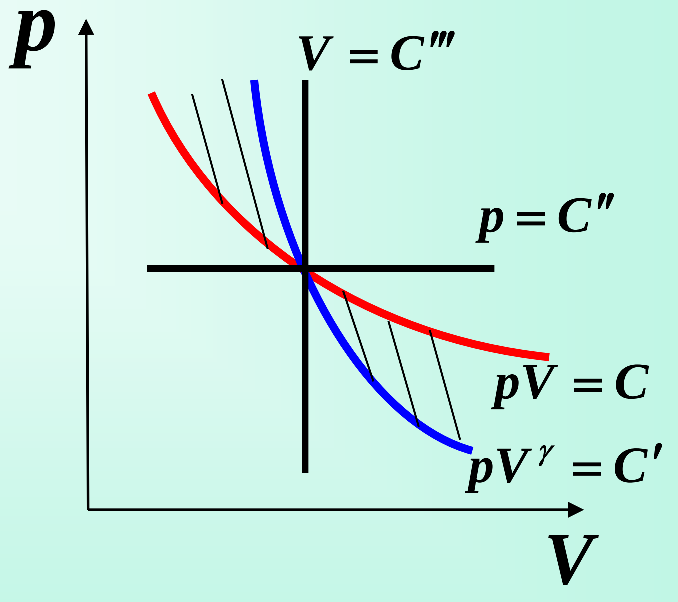
凡满足上式的过程称为多方过程。

$n = 1$ —— 等温过程

$n = \gamma$ —— 绝热过程

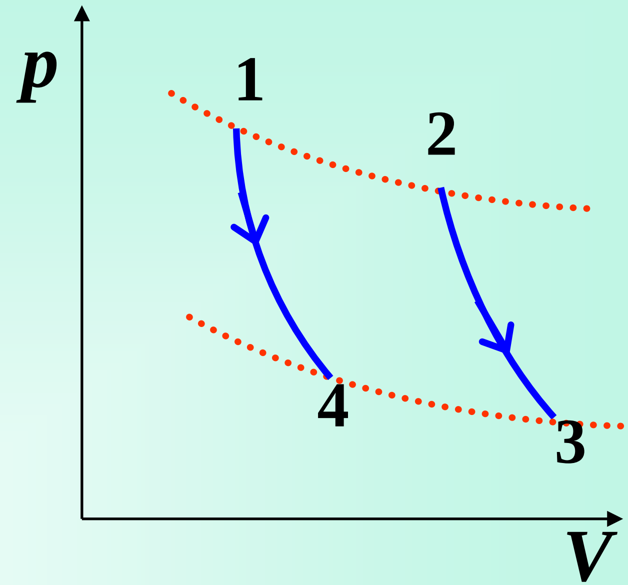
$n = 0$ —— 等压过程

$n = \infty$ —— 等容过程



一般情况$1 < n < \gamma$，多方过程可近似代表气体内进行的实际过程。

例4. 一定质量的理想气体系统先后经历两个绝热过程即1态到4态，2态到3态（如图所示），且$T_1=T_2$、$T_3=T_4$，在1态与2态，3态与4态之间可分别连接两条等温线。求证：



（1）$V_2/V_1=V_3/V_4$

（2）$A_{1\to4}=A_{2\to3}$

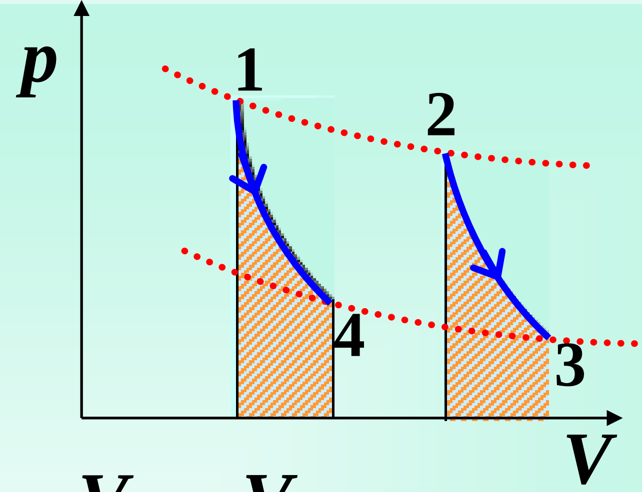
证明：（1）由泊松公式及状态方程可得：

$$pV^{\gamma}=(\nu R)TV^{\gamma-1}=\text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1}=\text{const.}$$

$$1\rightarrow4:\quad \frac{T_4}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

$$2\rightarrow3:\quad \frac{T_3}{T_2}=\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$



考虑到 $T_1=T_2$、$T_3=T_4$， 得：$\dfrac{V_2}{V_1}=\dfrac{V_3}{V_4}$

$$\boxed{TV^{\gamma-1}=C}$$

（2）$A_{1\rightarrow4}=\dfrac{1}{\gamma-1}\left(p_1V_1-p_4V_4\right)=-\Delta E_{14}$

$$A_{2\rightarrow3}=\frac{1}{\gamma-1}\left(p_2V_2-p_3V_3\right)=-\Delta E_{23}$$

$\therefore A_{1\rightarrow4}=A_{2\rightarrow3}$

在两条等温线之间，沿任意两条绝热线，系统对外界作功相等。