

热力学

第十二章：气体动理论（微观）

第十三章：热力学基础（宏观）



Jacobite Steam Train crossing the **Glenfinnan Viaduct @ Highland, Scotland**

17—18世纪：第一次工业革命

- 第一次工业革命的出现离不开物理学的发展
- 第一次工业革命的出现也促进了物理学，尤其是热力学的发展
 - 詹姆斯·瓦特（James Watt, 1736 — 1819），英国发明家，蒸汽机
 - 尼古拉·卡诺（Nicolas Carnot, 1796-1832），法国工程师，卡诺循环
 - 热机和蒸汽机的出现 → 热力学定律的发现

问题：如何得到一台最好的热机？

事实上，热力学这门科学真正起源于伟大的工程师卡诺对如何制造最好的和最有效的热机这个问题所作的分析，这是工程学对物理理论作出基本贡献的少数几个著名的例子之一。

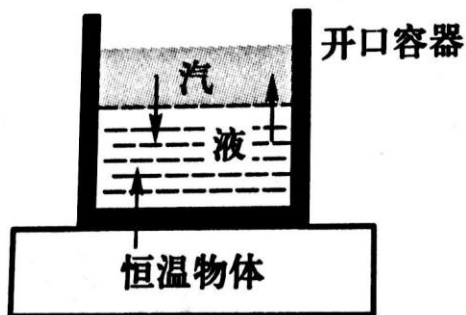
迄今为止，我们讨论的物质性质都是从原子观点出发的，我们假定物质由遵从一定规律的原子所构成，企图由此来大致理解物质会出现什么情况。然而，物质性质之间的许多关系可以不考虑材料的具体结构而求得。不去过问物质的内部结构以确定物质各种性质之间的关系乃是热力学的主要课题。在卡诺那个时代，人们还不知道热力学第一定律——能量守恒定律，然而卡诺的论证作得很仔细，以致虽然当时还不知道第一定律，但这些论证仍然成立！

13-1 准静态过程 功 热量

热力学基本概念

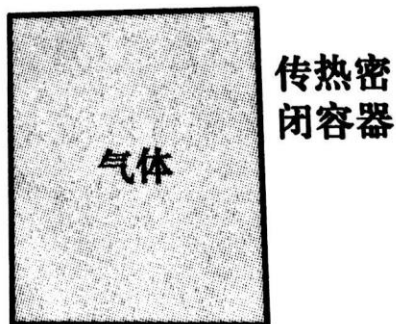
➤ 热力学系统

开放系统



(a) 开放系统

封闭系统



(b) 封闭系统

孤立系统

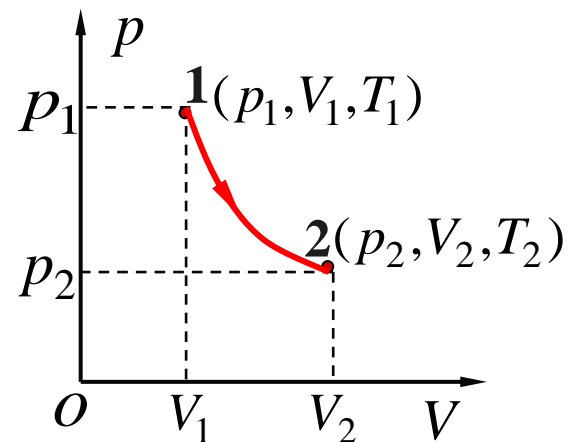


(c) 孤立系统

状态量: P , V , T

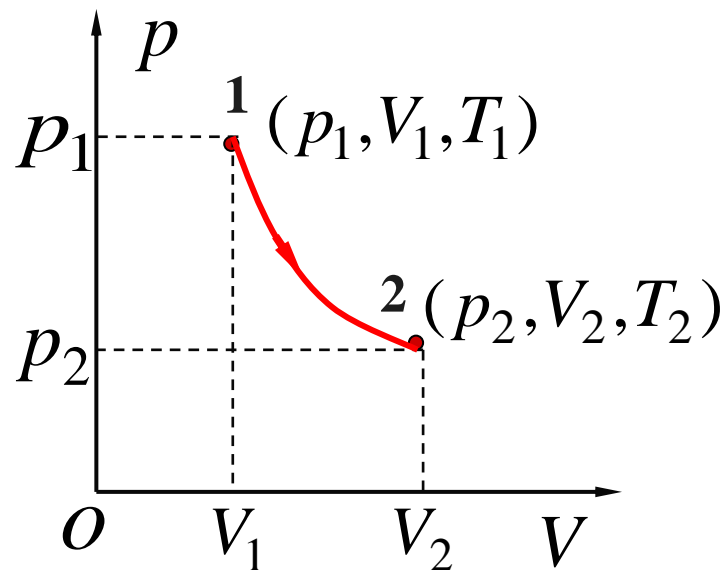
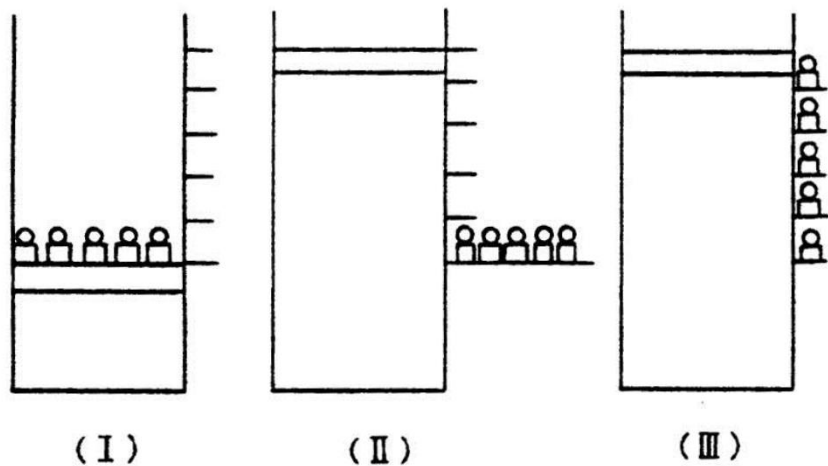
P - V (P - T , V - T)

图中“点”表示平衡态



一 准静态过程（理想化的过程）

从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程。



P - V (P - T , V - T)

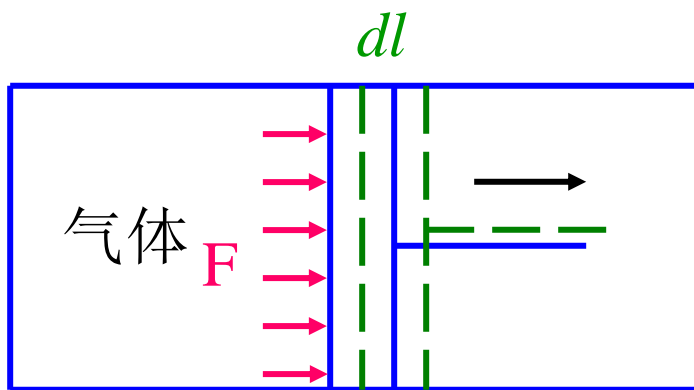
图中“曲线”表示
准静态过程

二 功（过程量）

- 功是能量传递和转换的量度，它引起系统热运动状态的变化。
- 准静态过程功的计算

系统对外界做功： $dW = Fdl = pSdl$

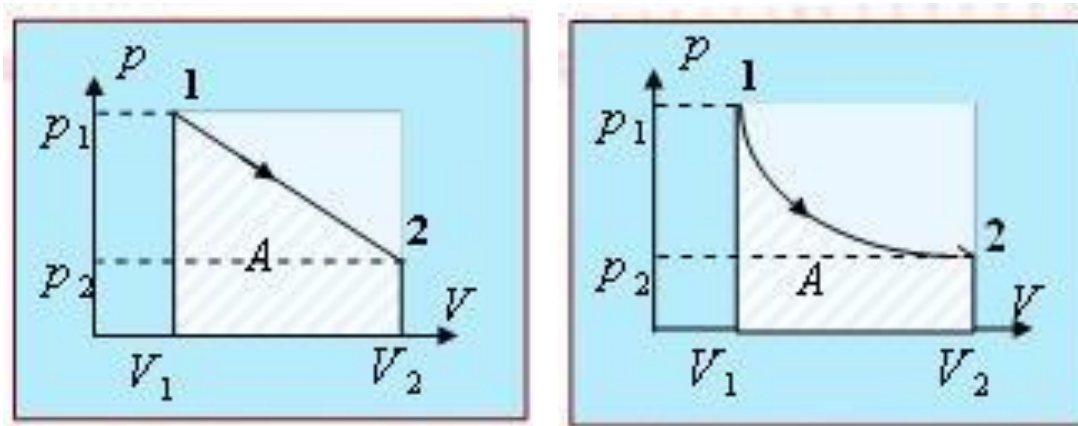
$$dW = pdV$$



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

注意：做功与过程有关

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



讨论:

- 1) P - V 图上曲线下面积表示体积功大小。
- 2) $W > 0$ 系统对外界做正功; $W < 0$ 系统对外界做负功。
- 3) 做功与过程有关。功不是系统状态的特征, 而是过程的特征。

4) 宏观运动能量 \longleftrightarrow 热运动能量

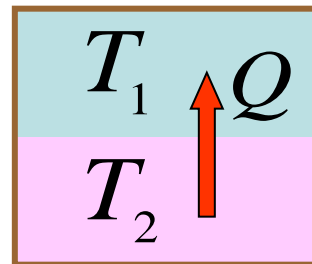
三 热量（过程量）

系统通过传热方式与外界交换能量的量度 Q

$Q > 0$ 从外界吸收热量

$Q < 0$ 系统向外界放热

$$T_1 < T_2$$



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作用相同；

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} , \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ cal}$$

(3) 功与热量的物理本质不同

功：与外力作用下的宏观位移相联系的能量传递过程，是一种宏观方式；

热量：由于各部分温度不同而发生的能量传递过程，是微观的方式。

13-2 热力学第一定律 内能

一 内能（状态量）

- 广义内能：系统内所有粒子各种能量的总和.
- 热力学内能：系统内所有分子热运动动能和分子间相互作用的势能之和.

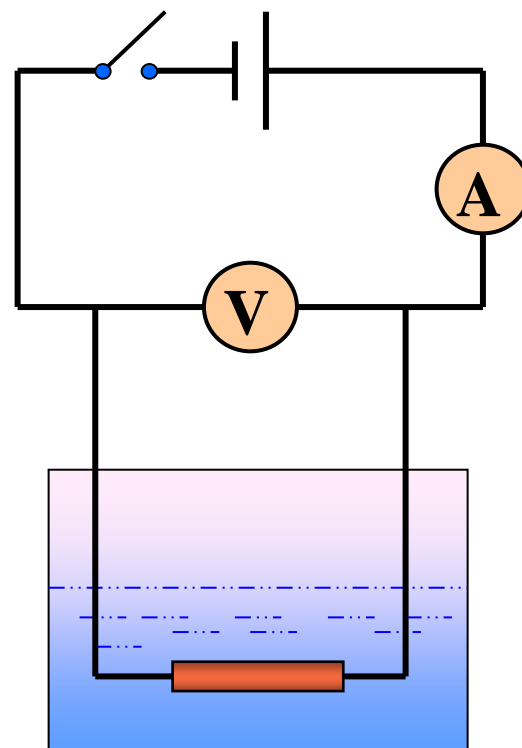
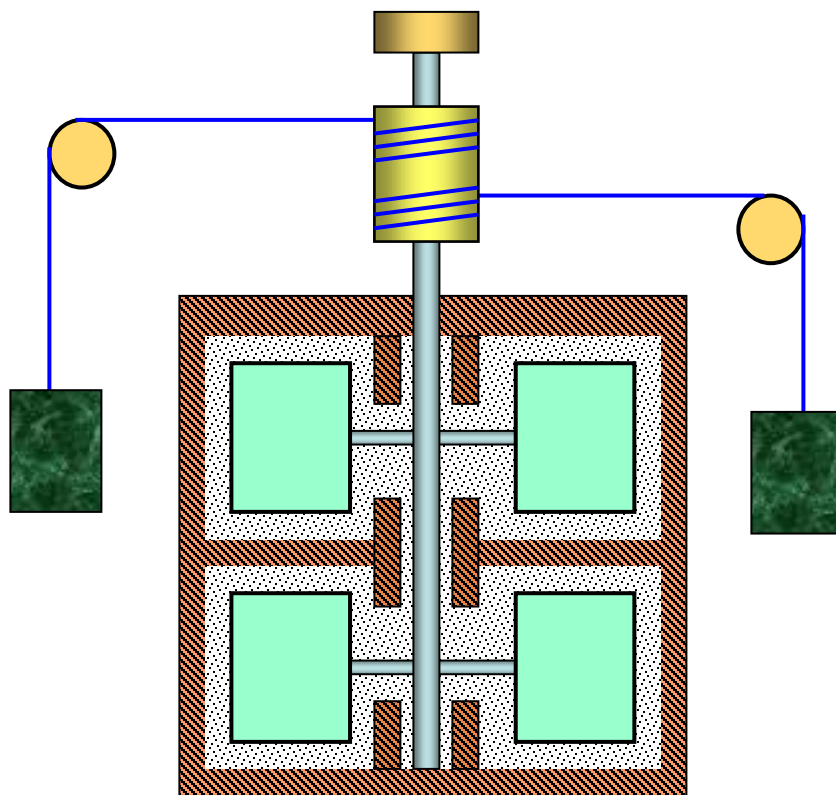
通常 $E = E(T, V)$ 内能是状态量

理想气体内能：仅为分子热运动动能之和.

理想气体的内能是温度的单值函数

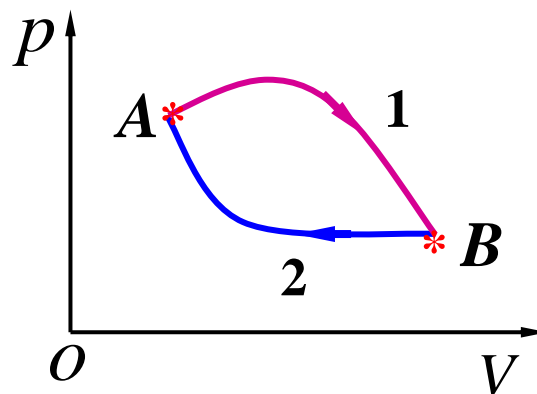
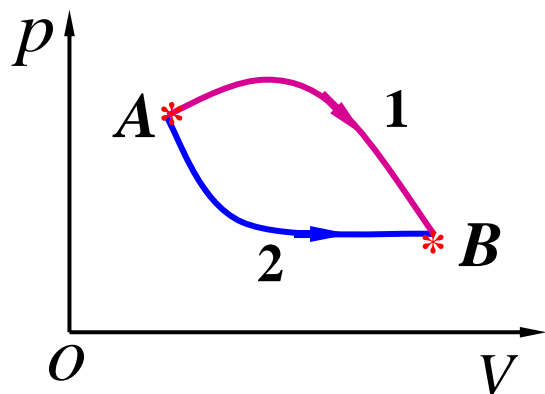
$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

改变系统内能的实验



- 可以通过**做功**和**传输热量**两种方式改变系统的内能
- 焦耳作了各种绝热过程的实验，其结果是：**一切绝热过程中使水升高相同的温度所需要作的功都是相等的。**

实验证明系统从状态 A 变化到状态 B ，可以采用做功和传热的方法，不管经过什么过程，只要**始末状态**确定，做功和传热之和保持不变。



$$W_{A1B} + Q_{A1B} = W_{A2B} + Q_{A2B}$$

$$W_{A1B2A} + Q_{A1B2A} = 0$$

系统内能的增量只与系统的**初态**和**末态**有关，与系统所经历的过程无关。

$$\Delta E_{AB} = C$$

$$\Delta E_{A1B2A} = 0$$

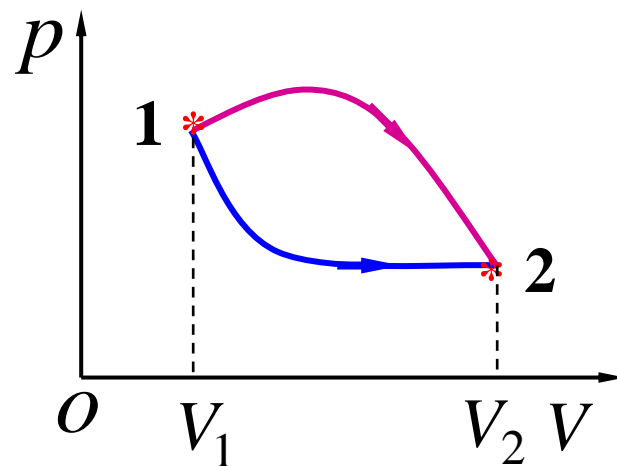
说明:

- 从宏观的角度看，内能是由热力学系统内部状态所决定的能量。它是系统状态的单值函数。当系统经过一绝热过程发生状态改变时，内能的增量等于外界对系统所作的功。
- 从微观的角度看，内能是系统内部所有微观粒子的微观的无规则运动动能以及总的相互作用势能两者之和。
- 不能确定系统处于某一状态时内能的绝对值，只能确定两个平衡态的内能差，这和力学中的重力势能，电学中电势能计算时的情况一样。

二 热力学第一定律

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

系统从外界吸收的热量 Q ，一部分使系统的内能 E 增加，另一部分使系统对外界做功 W 。



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

准静态过程

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

理想气体
 $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$

微变过程

$$dQ = dE + dW = dE + p dV$$

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

第一定律的符号规定

	Q	ΔE	W
+	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

物理意义：

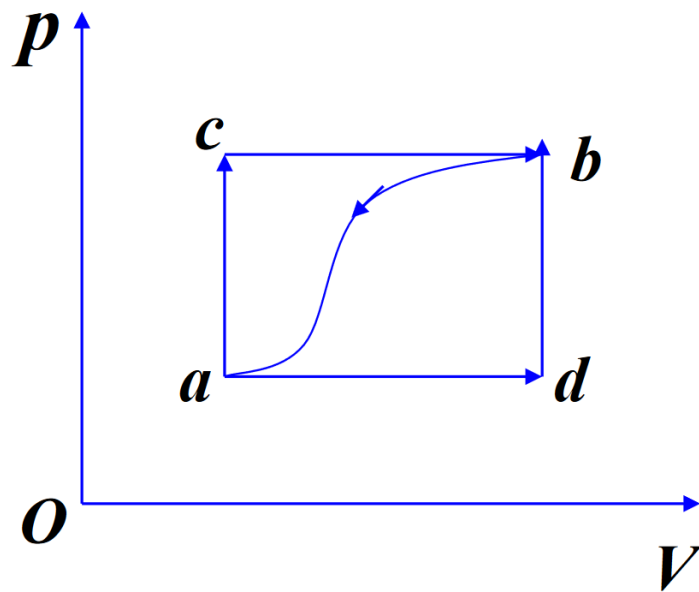
- (1) 能量转换和守恒定律：第一类永动机是不可能制成的
- (2) 实验经验总结，自然界的普遍规律

*第一类永动机：系统从初态出发，不断地经历状态变化回到原初态，过程中不需外界提供能量，而能对外不断做功的永动机。



例1: 一系统如图所示由a状态沿acb到达b状态有334焦耳热量传入系统而系统对外做功126焦耳:

- (1) 若沿adb时系统对外做功42.0焦耳, 问有多少热量传入系统?
- (2) 当系统由b状态沿曲线ba返回a状态时, 外界对系统做功为84.0焦耳, 试问系统是吸热还是放热? 热量传递多少?
- (3) 若 $E_d - E_a = 40.0$ 焦耳, 试求沿ad及db各吸收热量多少?



解: 分析: 本题只涉及功、热、内能等项, 因此用第一定律即可解决。

(1) 由于内能是状态的单值函数，所以b、a两状态的内能差与过程无关。沿adb的内能改变与沿acb的相同。根据热学第一定律：系统内能的增量等于系统所吸收的热量与外界对它所作的功，所以有：

$$\Delta E_{ab} \equiv E_b - E_a = Q - W = 334 - 126 = 208J$$

因此沿adb时，

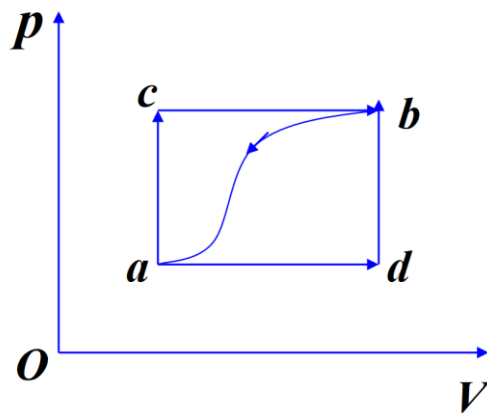
$$Q = \Delta E_{ab} + W = 208 + 42 = 250J$$

热量是正值，故沿adb时系统吸热为250焦耳

(2) 由b沿曲线返回a，则：

$$\Delta E_{ba} = -208J$$

$$Q = \Delta E_{ba} + W = -208 - 84 = -292J$$



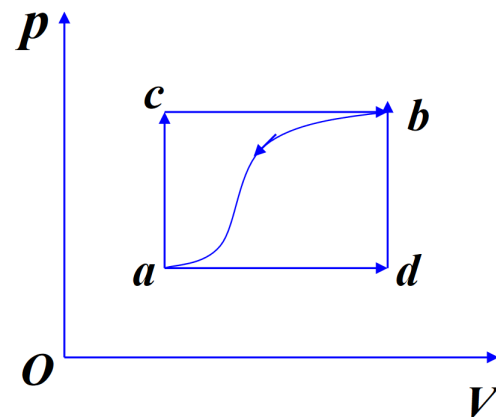
(3) 沿adb只有在ad段才有功,由第(1)问可知系统沿adb时对外做功42.0焦耳,所以ad段系统对外作的功为42.0焦耳。于是沿ad吸热:

$$\Delta E_{da} \equiv E_d - E_a = 40J$$

$$Q = \Delta E_{da} + W = 40 + 42 = 82J$$

沿db吸热为adb吸收的热量减去ad吸收的热量,即:

$$Q_{db} = Q_{adb} - Q_{ad} = 250 - 82 = 168J$$



13-3 理想气体的等容过程和等压过程 摩尔热容

计算各等值过程的热量、功和内能的理论基础：

(1) $pV = \nu RT$ (理想气体的共性)

(2)
$$\begin{cases} dQ = dE + p dV \\ Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV \end{cases}$$
 解决过程中能量转换的问题

(3) $E = E(T)$ (理想气体的状态函数)

(4) 各等值过程的特性 (某一状态量在热力学过程中不变)

一 等体过程 摩尔定容热容

$$dQ = dE + p dV$$

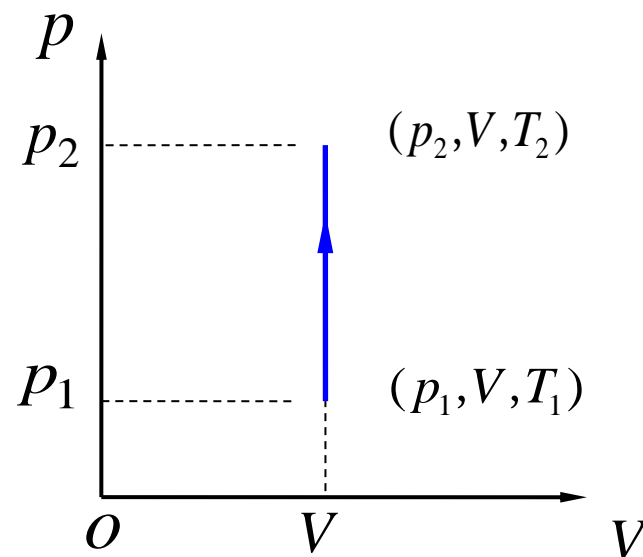
特性： 体积 $V = \text{常量}$

过程方程 $p/T = \text{常量}$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$dV = 0 \quad dW = 0$$

由热力学第一定律 $dQ_V = dE$



摩尔定容热容：1 mol 理想气体在**等体过程**中吸收热量 $dQ_{V,m}$ ，使温度升高 dT ，其摩尔定容热容为：

$$C_{V,m} = \frac{dQ_{V,m}}{dT} \quad \text{单位 } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1 mol 理想气体： $dQ_{V,m} = C_{V,m} dT$

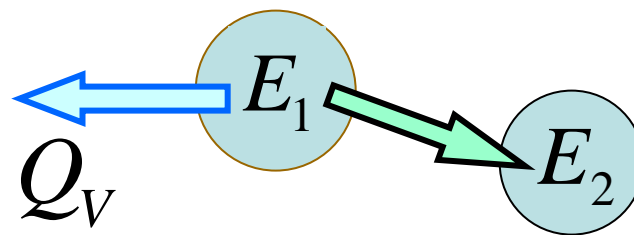
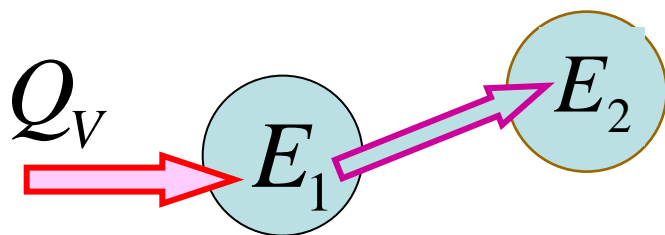
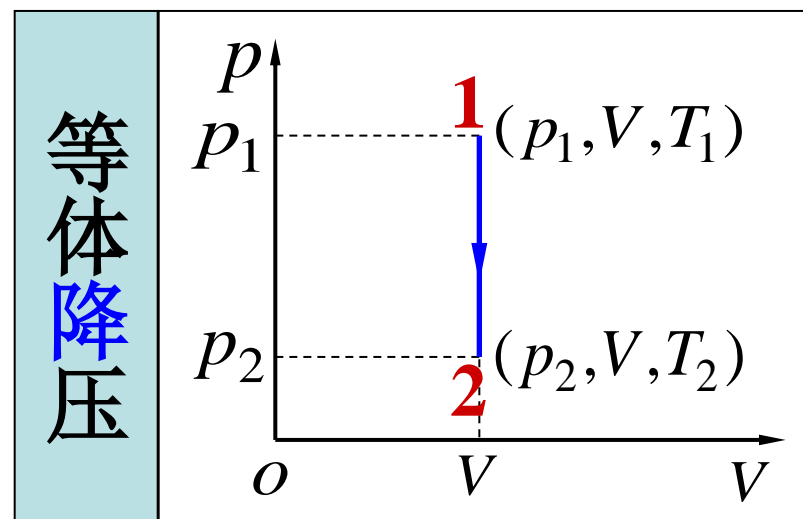
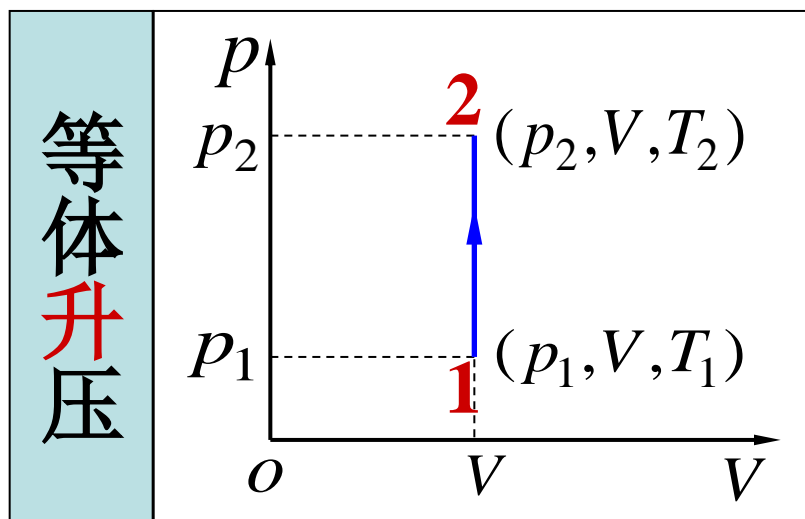
ν mol 理想气体： $dQ_V = dE = \nu C_{V,m} dT$

对上式积分可得： $Q_V = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = E_2 - E_1$

理想气体内能的改变只与起始和终了状态温度的改变有关，与状态变化的过程无关。

回忆12-5： $E = \nu \frac{i}{2} RT = \nu C_{V,m} T$ $C_{V,m} = \frac{i}{2} R$

等体过程：升压（温）或降压（温）



二 等压过程 摩尔定压热容

特性 $p = \text{常量}$

过程方程 $VT^{-1} = \text{常量}$

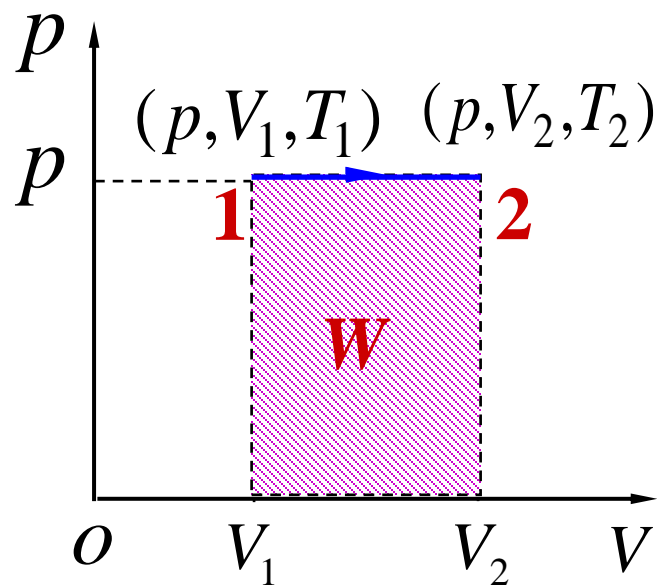
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

功 $W = p(V_2 - V_1)$

由热力学第一定律

$$dQ_p = dE + dW$$

$$dQ_p = dE + p dV$$



摩尔定压热容： 1 mol 理想气体在**等压**过程中吸收热量 $dQ_{p,m}$ ，温度升高 dT ，其摩尔定压热容为：

$$C_{p,m} = \frac{dQ_{p,m}}{dT}$$

1 mol 理想气体：

$$dQ_{p,m} = C_{p,m} dT$$

$$dQ_{p,m} = C_{p,m} dT = dE_m + p dV$$

$$dE_m = C_{V,m} dT$$

$$p dV = R dT$$

$$C_{p,m} dT = C_{V,m} dT + R dT$$

摩尔**定压**热容和摩尔**定体**热容的关系

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad \text{迈耶公式}$$

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

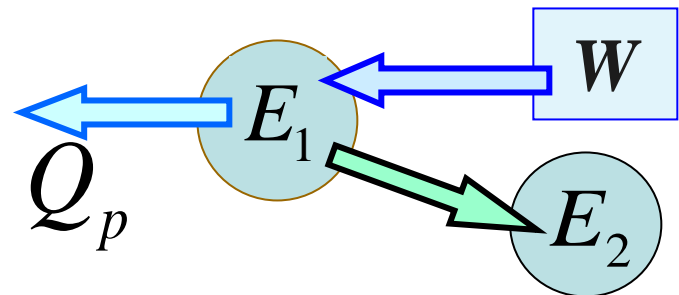
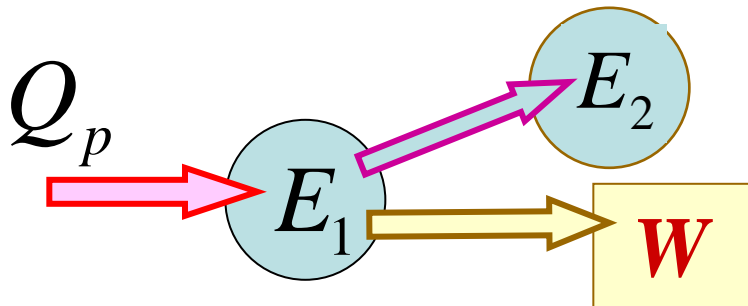
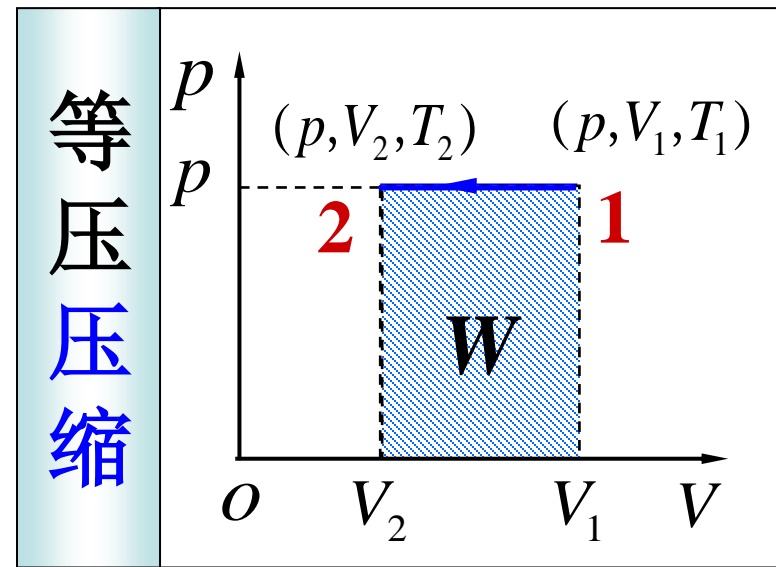
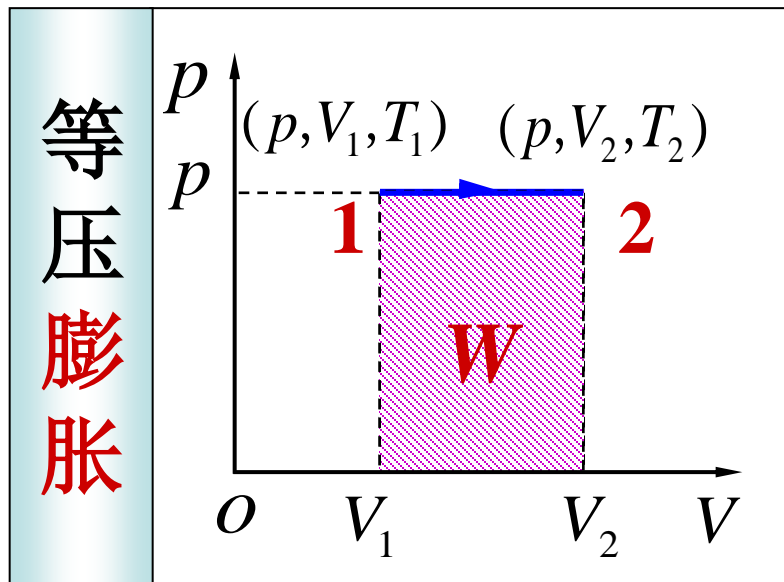
摩尔热容比（泊松比）

$$\gamma = C_{p,m} / C_{V,m} = \frac{i+2}{i} > 1$$

等压过程的三个量：

$$\left\{ \begin{array}{l} W = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) \\ Q_p = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1) \\ E_2 - E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \end{array} \right.$$

等压过程：膨胀或压缩



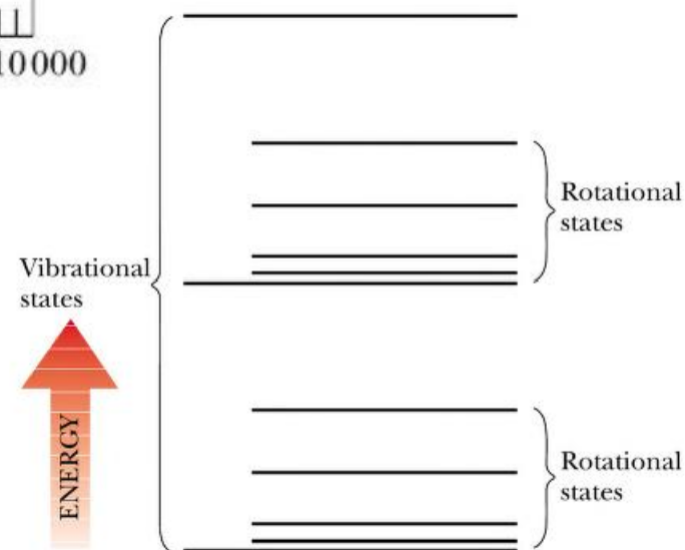
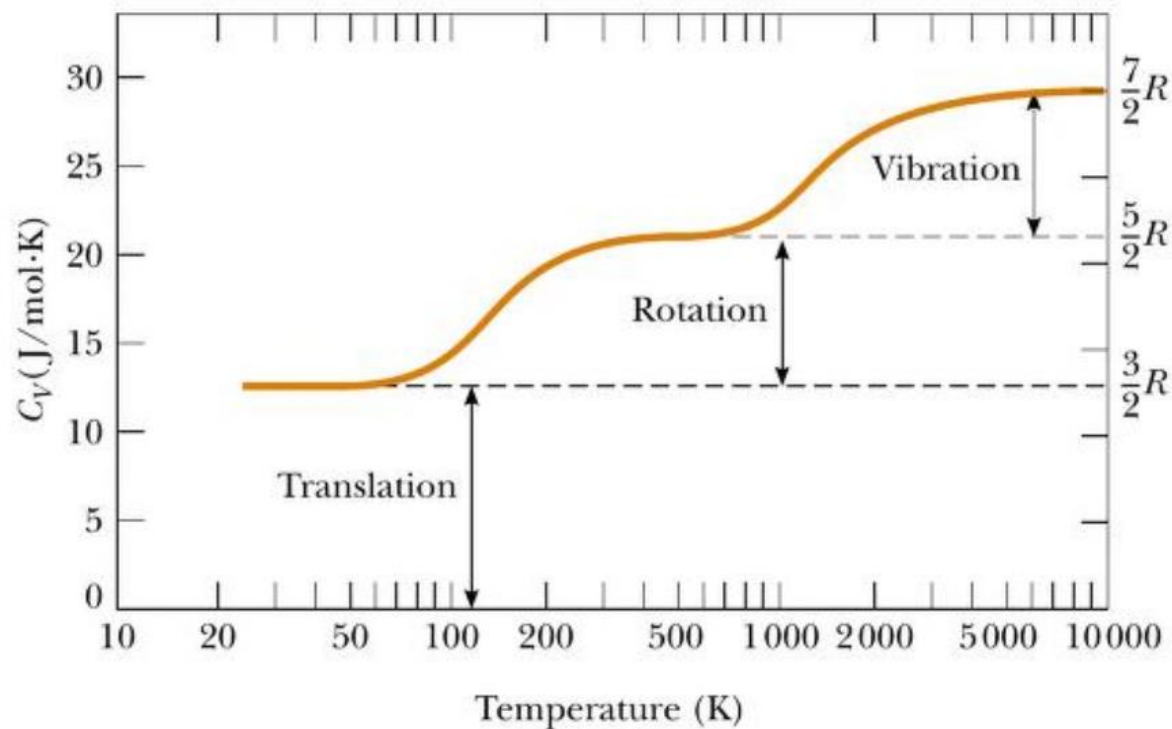
Molar Specific Heats of Various Gases

Molar Specific Heat ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)^a

Gas	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$
<i>Monatomic Gases</i>				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
<i>Diatomic Gases</i>				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
<i>Polyatomic Gases</i>				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

^a All values except that for water were obtained at 300 K.

氢气的 $C_{v,m} - T$ 曲线



13-4 理想气体的等温过程和绝热过程 多方过程

一 等温过程

特征 $T = \text{常量}$

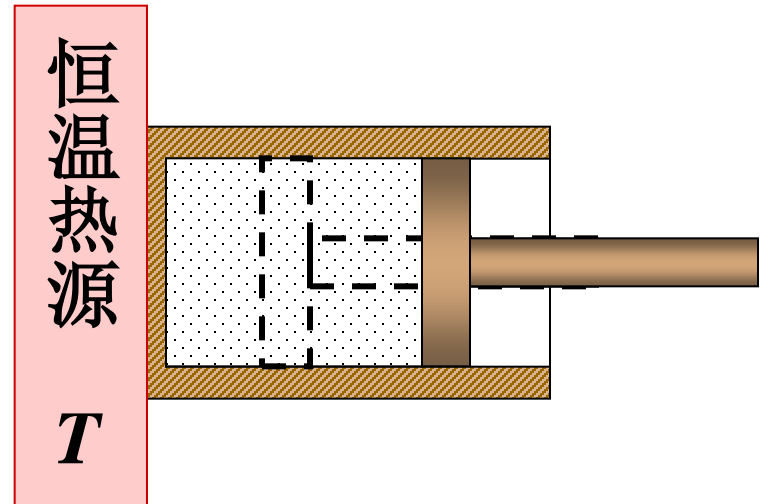
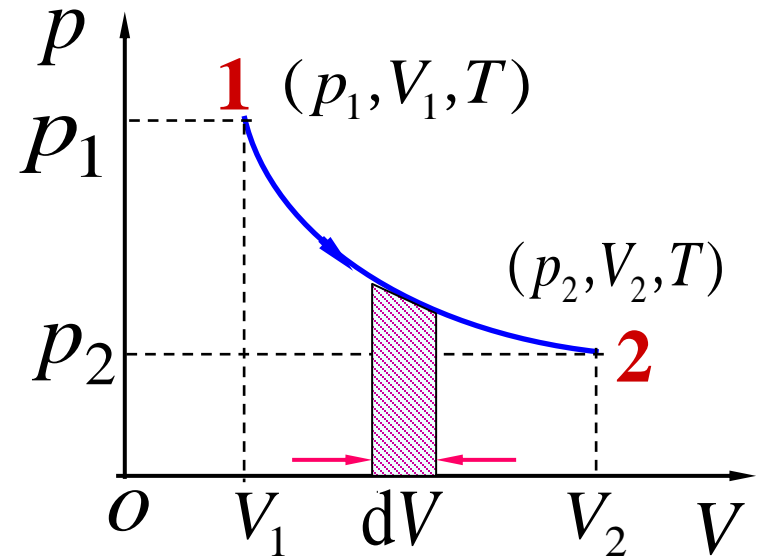
过程方程 $pV = \text{常量}$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$dE = 0$$

由热力学第一定律

$$dQ_T = dW = p dV$$

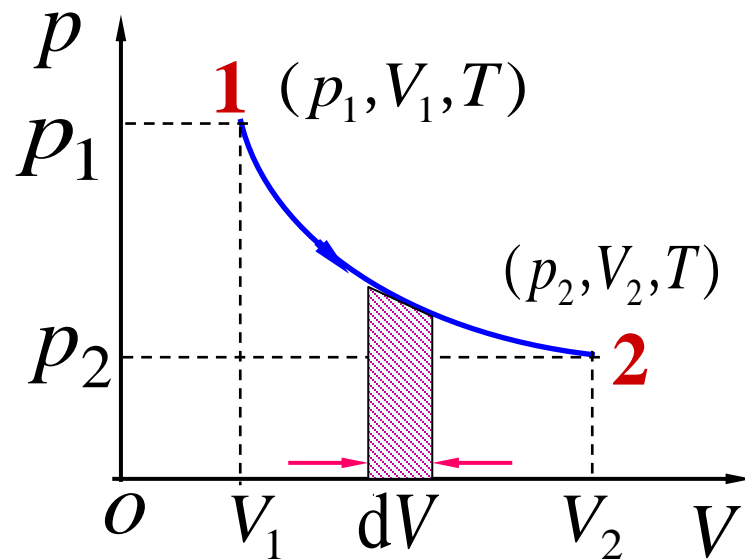


$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$p = \nu \frac{RT}{V}$$

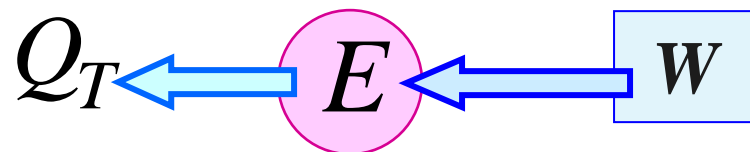
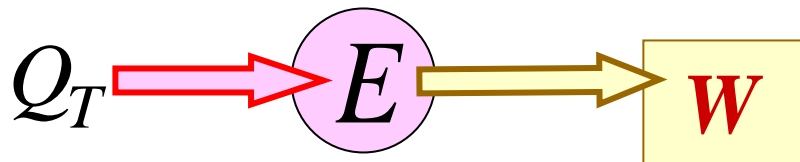
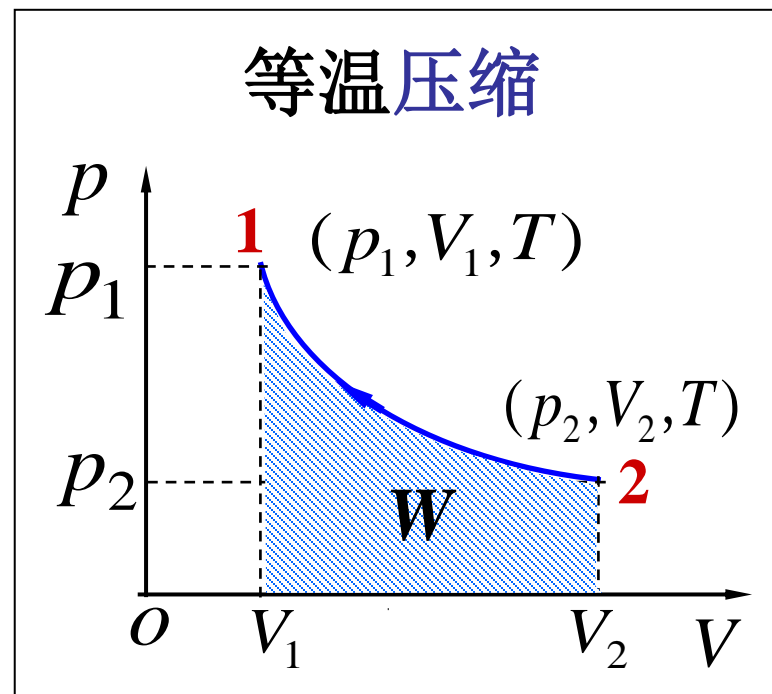
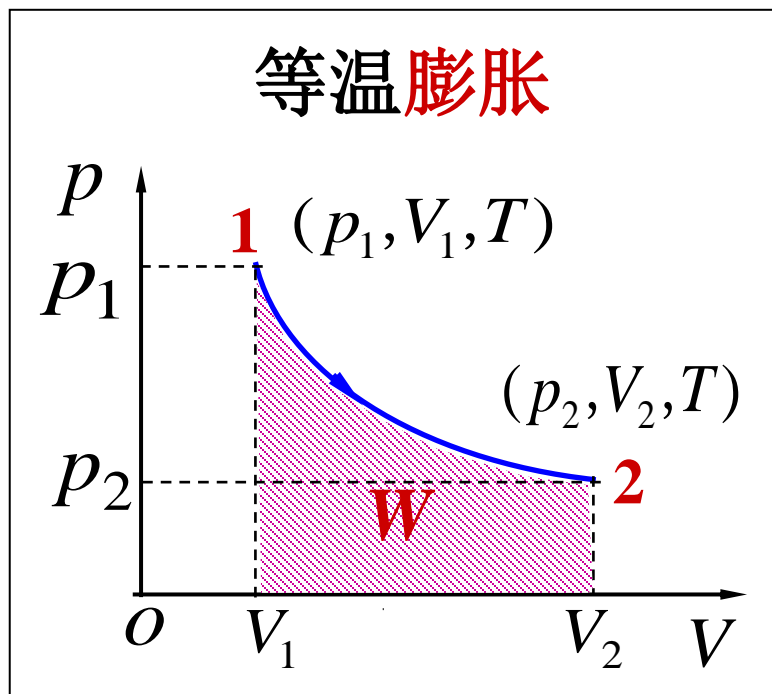
$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} dV$$

$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



*等温过程可认为 $C_T = \infty$

等温过程：膨胀或压缩



二 绝热过程

与外界无热量交换的过程

特征

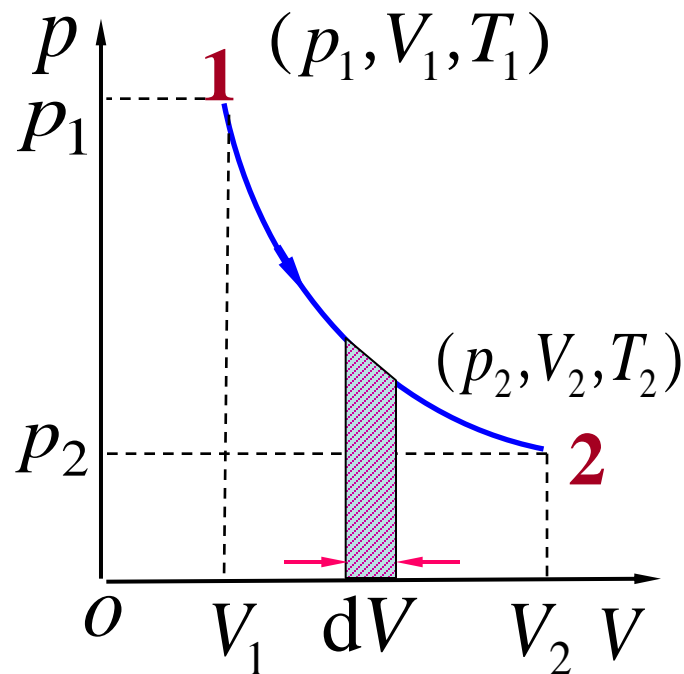
$$dQ = 0$$

由热力学
第一定律

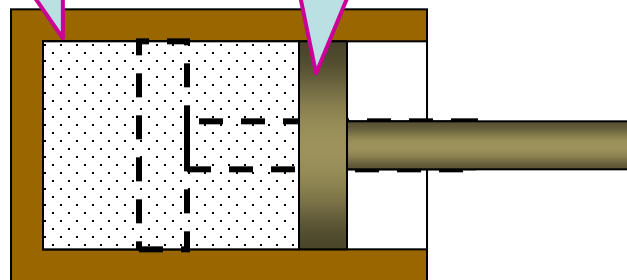
$$dW + dE = 0$$

$$dW = -dE$$

$$dE = \nu C_{V,m} dT$$



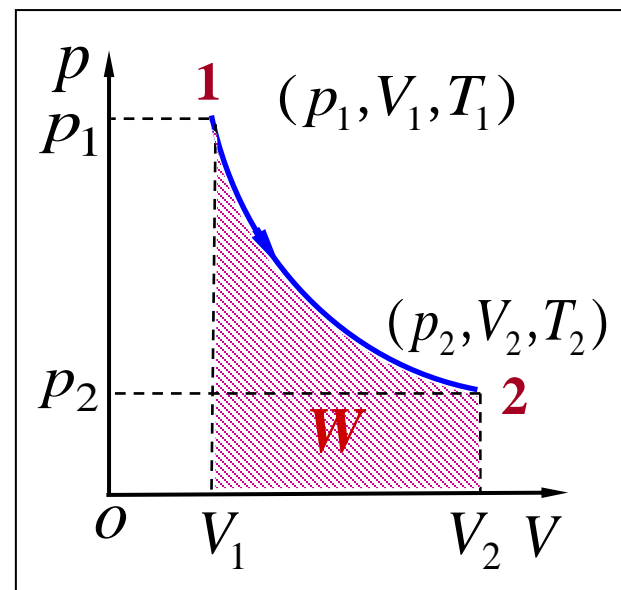
绝热的汽缸壁和活塞



$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \\
 &= -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1)
 \end{aligned}$$

由热力学第一定律有 $W = -\Delta E$

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



若已知 p_1, V_1, p_2, V_2 及 γ 由 $pV = \nu RT$ 可得

$$W = C_{V,m} \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) = \frac{C_{V,m}}{C_{p,m} - C_{V,m}} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

绝热过程方程的推导

$$\because dQ = 0, \quad \therefore dW = -dE$$

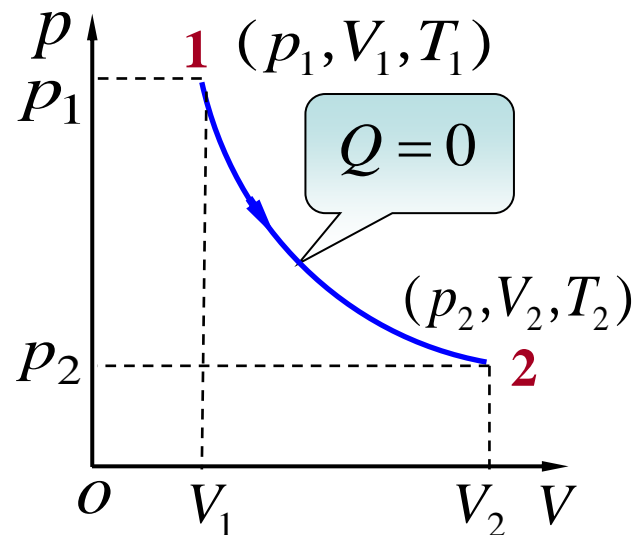
$$\begin{cases} p dV = -\nu C_{V,m} dT \\ pV = \nu RT \end{cases}$$

$$\nu \frac{RT}{V} dV = -\nu C_{V,m} dT$$

$$\text{分离变量得} \quad \frac{dV}{V} = -\frac{C_{V,m}}{R} \frac{dT}{T}$$

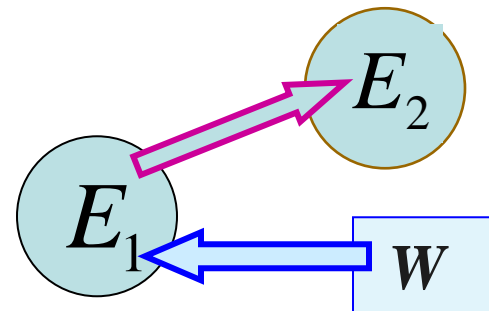
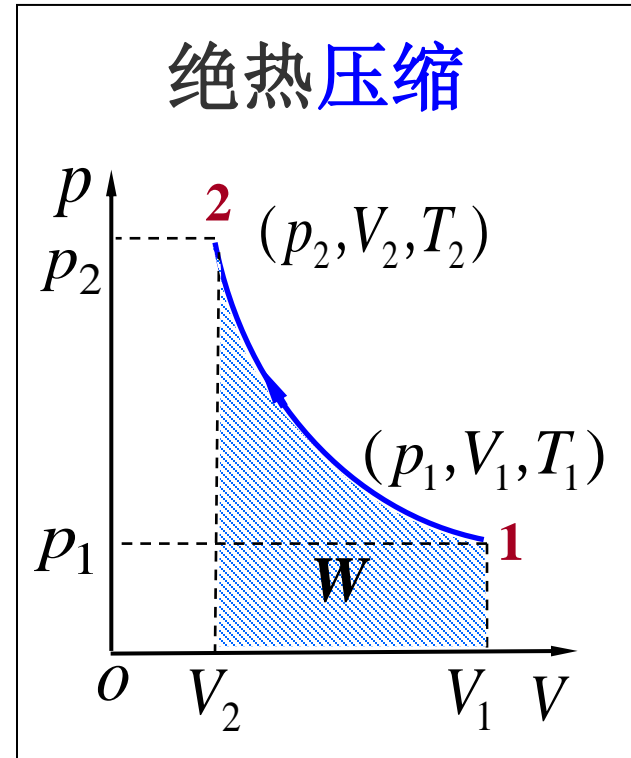
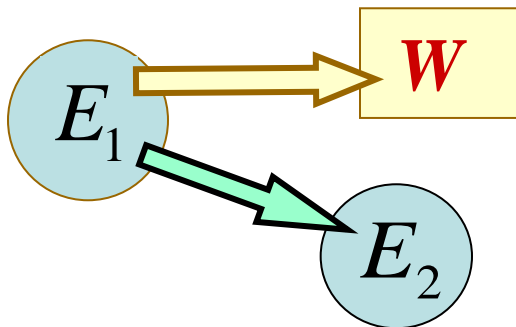
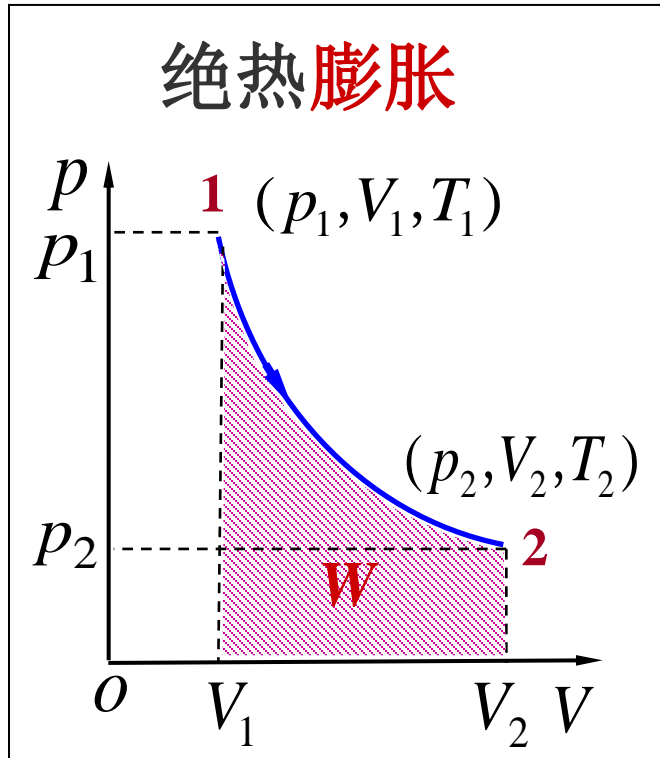
$$\int \frac{dV}{V} = -\int \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

$$V^{\gamma-1} T = \text{常量}$$



绝 热 方 程	$V^{\gamma-1} T = \text{常量}$
	$p V^{\gamma} = \text{常量}$
	$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{常量}$

绝热过程：膨胀或压缩



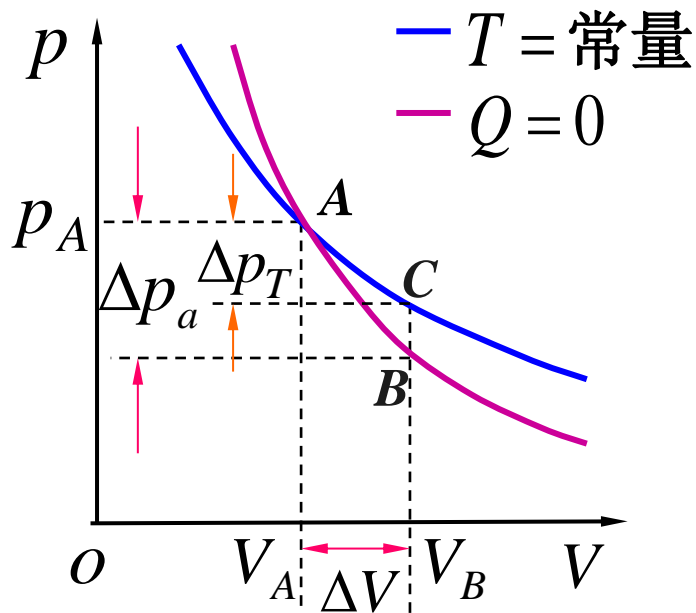
三 绝热线和等温线

绝热过程曲线的斜率

$$pV^\gamma = \text{常量}$$

$$\gamma pV^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_a = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$



等温过程曲线的斜率

$$pV = \text{常量}$$

$$pdV + Vdp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} > 1$$

绝热线的斜率(绝对值) 大于等温线的斜率(绝对值)

过程	ΔE	W	Q
等体	$\nu C_{V,m} \Delta T$	0	$\nu C_{V,m} \Delta T$
等压	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$p(V_2 - V_1)$	$\nu C_{p,m} \Delta T$
等温	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
绝热	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$-\nu C_{V,m} \Delta T$	0