10 热力学第一定律

在本节，我们介绍热力学第一定律，以及广义功、准静态过程、内能和热容量等概念。

10 .1 相关数学知识

我们把以下的表达式称之为微分形式：

$$f(x,y)\,\mathrm{d}x + g(x,y)\,\mathrm{d}y \tag{10 .1}$$

如果存在函数 $u(x,y)$ 使得 $\mathrm{d}u = f\,\mathrm{d}x + g\,\mathrm{d}y$，即(10 .1)为 u 的全微分，则称微分形式(10 .1)为恰当微分 [6]；反之，则称之为非恰当微分；对非恰当微分我们相应地记 $\text{đ}u = f\,\mathrm{d}x + g\,\mathrm{d}y$，符号 đ 强调非恰当微分，而此时 u 则不是关于 x 和 y 的函数，$\text{đ}u$ 仅是 $f\,\mathrm{d}x + g\,\mathrm{d}y$ 的简写符号。

此处只考虑二维空间上的微分形式(10 .1)，二维的微分形式又称作 1-形式。

定义 10 .1 (线积分) 设 (x,y) 所在的区域 S 上定义了路径 l：$x = x(t), y = y(t)$；其中，参数 $t \in [t_1, t_2]$，则以下积分

$$\begin{aligned} I &= \int_l f(x,y)dx + g(x,y)dy \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(f(x(t),y(t))x'(t) + g(x(t),y(t))y'(t)\right)dt \end{aligned} \tag{10 .2}$$

称作微分形式(10 .1)的线积分，其中 $x'(t) = \frac{dx(t)}{dt}, y'(t) = \frac{dy(t)}{dt}$。

定律 10 .1 (充要条件) 微分形式(10 .1)为恰当微分的充要条件是：

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} \tag{10 .3}$$

定律 10 .2 (路径无关性) 若微分形式(10 .1)为恰当微分，则沿连接起点 (x_1,y_1) 和终点 (x_2,y_2) 任一路径的线积分都相等；反之，则必为恰当微分。

以上微分形式中的 x 和 y 互为独立的变量，下面我们将讨论以微分形式呈现的约束条件——其中，x 和 y 相互依赖。我们把以下方程称为完整约束条件。

此处的讨论，在求理想气体的过程曲线方程时将会用到。

$$u(x,y) = 0 \tag{10 .4}$$

方程(10 .4)表明 x 与 y 相互依赖，如把 x 视作独立变量，则 y 的取值受(10 .4)的制约，由隐函数定理知 y 可表示成 x 的函数；反之亦然。例如，当 $u(x,y) = x^2 + y^2 - R^2$ 时，将 x 和 y 视作质点的坐标分量，(10 .4)意味着质点被约束在半径为 R 的圆轨道上运动。

如果记方程(10 .4)成立的区域为 $\mathcal{D}$（对两个变量的情形，$\mathcal{D}$ 其实为一条曲线），则在 $\mathcal{D}$ 上有 $\mathrm{d}u = 0$，即

$$\frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy = 0 \tag{10 .5}$$

[6] 此时，函数 u 也称作势能函数；可参看力学中关于势能的定义，那里保守力场所作的元功为恰当微分，而非保守力场的元功则对应非恰当微分。

这其实是约束条件(10 .4)的微分形式的表示。还以圆轨道为例，有：

$$2x\,\mathrm{d}x + 2y\,\mathrm{d}y = 0 \;\Rightarrow\; \mathrm{d}(x^2+y^2) = 0 \;\Rightarrow\; x^2+y^2-C = 0. \qquad (10\ .6)$$

其中 C 由初始位置决定。完整约束(10 .4)有以恰当微分形式的表示(10 .5)；而以恰当微分形式表示的约束 (10 .5)为完整约束(10 .4)。 当以微分形式表示约束时，如果微分形式是非恰当的，如：

以微分形式表示的约束，如果可以转换成(10 .4)形式，则称之为完整约束；否则，称为非完整约束。对两个变量的情形，都是完整约束；但考虑更多变量时，结论就不一样了。

$$\mathrm{d}x + xy^{-1}\,\mathrm{d}y = 0 \qquad (10\ .7)$$

这时，对方程(10 .7)两端乘以相应的积分因子 $h(x,y)$ 就可以转换为恰当微分形式的表示；如选 $h(x,y) = x^{-1}$，有：

$$x^{-1}\,\mathrm{d}x + y^{-1}\,\mathrm{d}y = 0 \qquad (10\ .8)$$

由(10 .8)，可得：

$$xy - C = 0 \qquad (10\ .9)$$

10 .2 热力学第一定律、内能

定律 10 .3 (热力学第一定律) *对绝热系统做功改变其状态，功的大小只依赖于系统的初态和末态，而不管功是如何施加的，也不依赖于系统经历怎样的中间过程（甚至非静态过程）。*

我们把与外界没有热量交换的系统叫作绝热系统——其状态的变化仅是通过与外界进行功的交换，相应的变化过程称为绝热过程，所作的功称之为绝热功。第一定律表明外界对系统做的绝热功 A_{ad} 与过程无关。如上图所示，系统由初态 S_i 分别经历准静态过程 1 和 2 变化到末态 S_f，绝热功分别为 A_{ad}^1 和 A_{ad}^2。由力学中关于保守力场的势能函数的定义可知，我们可定义一态函数，即内能

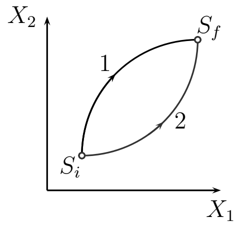

图 29: $A_{ad}^1 = A_{ad}^2$

$$U_f - U_i = A_{ad}$$

除做功以外，热量交换是改变系统状态的另一手段。如图 2 所示，过程 1 是绝热过程，过程 2 不是绝热过程，则有

$$Q = A_{ad}^1 - A^2 \neq 0$$

该式给出了热量 Q 的定义（或量值）。因此，对一般过程有

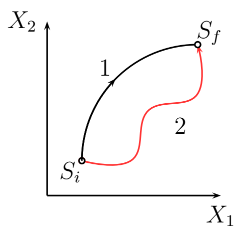

图 30: $A_{ad}^1 \neq A^2$

$$\boxed{\Delta U = U_f - U_i = A_{ad} = (A_{ad} - A) + A = Q + A} \qquad (10\ .10)$$

其中 A 为过程中系统与外界交换的功，等式(10 .10)为热力学第一定律的数学表示。它其实是能量守恒定律的推广——把热视作一种能量[7]。如果所考虑的是一元过程，等式 (10 .10)就表示为以下的微分形式：

$$\boxed{\mathrm{d}U = \text{đ}A + \text{đ}Q} \qquad (10\ .11)$$

首先，我们给出对功 A 和热量 Q 的正负号的约定：*如外界对系统做功以增加其内能则 $A > 0$（正功），反之 $A < 0$（负功）；如系统由外界吸热以*

[7]为了强调热是一种能量，有时会使用“热能“一词；而把“热量”定义为热接触时交换热能的量。

增加其内能则 $Q>0$，反之 $Q<0$。当系统经历一元过程由初态变到末态时，内能 U（态函数）的变化对应恰当微分（使用符号 d）；而系统与外界交换的功和热能则对应非恰当微分（使用符号 đ）。以理想气体为例，选取 p 和 V 为状态参量，当系统经历一元过程时，交换的功为 $-p\,\mathrm{d}V$[8]；其中，负号的出现是因为当 $\mathrm{d}V>0$ 时，意味气体膨胀对外做功，按“正负号的约定”功为负值。显然，微分形式 $(-p\,\mathrm{d}V)$ 是非恰当微分，因此记 $đA=-p\,\mathrm{d}V$。于是，交换的热量也对应非恰当微分，记为 $đQ$。（恰当微分不可能等于恰当微分与非恰当微分之和。）

10 .3 准静态过程、热容量

做功和热量交换是改变热力学系统状态的两种手段，如果操作过程进行地足够缓慢，以至于系统由初态变换到末态的整个过程的中间态均可视为热平衡态，则这样的过程被称为准静态过程。

系统经历一元过程时，系统吸收的热量 $đQ$ 与其温度变化 $\mathrm{d}T$ 的比率被定义为热容量，即 $C=\frac{đQ}{\mathrm{d}T}$。方程(10 .12) 和(10 .13)分别给出了等体过程和等压过程的热容量，其中下标是用来标志过程。

注意，不要误解 $\frac{đQ}{\mathrm{d}T}$ 为（偏）导数，因为 Q 不是状态函数；热容量 C 的取值不但依赖于所在状态，而且也依赖于过程。

$$C_V(p,V)=\frac{đQ}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}=\frac{\partial U(T,V)}{\partial T} \tag{10 .12}$$

$$C_p(p,V)=\frac{đQ}{dT}=\frac{dU+pdV}{dT}=\frac{d(U+pV)}{dT}=\frac{\partial H(T,p)}{\partial T} \tag{10 .13}$$

其中 $H=H(p,V)(\text{or } H(T,P))$ 为态函数焓。为了看得更清楚，我们以理想气体为例。由理想气体的物态方程 $pV=\nu RT$ 和内能 $U=\alpha T+U_0$（α、U_0 为常量），可得：

$$C_V(p,V)=\frac{\partial U(T,V)}{\partial T}=\alpha \tag{10 .14}$$

$$C_p(p,V)=\frac{\partial H(T,p)}{\partial T}=\frac{\partial(\alpha T+U_0+pV)}{\partial T}=\alpha+\nu R \tag{10 .15}$$

显然，$C_V(p,V)\neq C_p(p,V)$；热容量与多元函数的方向导数更相似。

10 .4 理想气体的准静态过程

在本节，我们结合物态方程（第零定律）和内能函数（第一定律）来分析理想气体的准静态过程，主要关注系统与外界交换的功和热，以及过程在状态空间上相应的曲线。此处，我们选择压强 p 和体积 V 作为状态参量，相应的状态空间即为 p-V 图。我们将看到，每个过程都有相应的微分形式表示的约束；例如等压和等体过程分别对应 $\mathrm{d}p=0$ 和 $\mathrm{d}V=0$，在 p-V 图上对应平行 V 轴和 p 轴的直线（因为比较直观，此处忽略）。

理想气体的物态方程为 $pV=\nu RT$，内能为 $U=C_VT+U_0$，它们在随后的推导中要用到。

等温过程: 系统温度保持不变的过程，对应约束 $\mathrm{d}T(p,V)=T_p\,\mathrm{d}p+T_v\,\mathrm{d}V=(\nu R)^{-1}(V\,\mathrm{d}p+p\,\mathrm{d}V)=0$；其实，可直接由物态方程知等温过程在 p-V 图上对应曲线 $pV=p_1V_1=\nu RT$。当系统由初态 1 变换到末态 2 时，有功和热

$$A=-\int_{V_1}^{V_2}p\,\mathrm{d}V=-\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}\quad\xrightarrow[\Delta U=0]{1st\,law}\quad Q=-A \tag{10 .16}$$

[8] 即广义功。压强 p 为广义力，$\mathrm{d}V$ 为广义位移。

绝热过程: 系统与外界无热量交换的过程,由第一定律 $đQ = \mathrm{d}U - đA = 0$ 有约束：

$$C_V\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V = 0 \xrightarrow[pV=\nu RT]{\gamma=(C_V+\nu R)/C_V} \gamma p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p = 0$$

在 p-V 图上对应曲线

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = \mathrm{Const.}$$

当系统由初态 1 变换到末态 2 时，有功

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}\,\mathrm{d}V = -\frac{p_1 V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

多方过程: 在 p-V 图上对应曲线 $pV^n = p_1 V_1^n = C$；当 $n = 0$、1、γ、∞ 时，分别对应等压、等温、绝热、等体过程。（当 $n = \infty$ 时，$V = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{1/n} V_1 = V_1$；在随后推导得出的表达式中，如 n 的取值看似奇异，则应理解为取极限；p' 和 V' 表示对 T 求导。）当系统由初态 1 变换到末态 2 时，有功

$$A = -p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V^n} = \frac{p_1 V_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right] \tag{10 .17}$$

关于热容量 C_n 的计算，首先把多方过程曲线由参数 V 表示转换为参数 T 表示，把压强和体积视作温度的函数：$p = p(T), V = V(T)$；由定义知：

$$\begin{aligned}
&C_n = \frac{đQ}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_V + pV' \\
&pV^n = C \;\Rightarrow\; p'V + (n-1)pV' = 0 \\
&pV = \nu RT \;\Rightarrow\; p'V + pV' = \nu R \\
&\quad \Rightarrow\; pV' = \nu R/(1-n) \;\Rightarrow\; C_n = C_V + \nu R/(1-n)
\end{aligned}$$

10 .5 循环过程、卡诺循环

忽略热机的具体物理实现，热机的工作原理无非就是其工作物质（热力学系统）通过与外界交换热量以达到对外做功的目的。抽象地来看，就是系统由某个初态出发经过一系列状态的变化又回到了初态，这样的过程称为循环过程。如果整个过程是准静态的，则对应状态空间（p-V 图）上的一闭合曲线。热机经过一个循环的结果是把从外界吸的热转换为对外界做功，系统状态改变的走向是沿顺时针方向，即正循环。反之，沿逆时针方向的循环称为逆循环，这对应制冷机，其结果是通过外界对其做功以达到对外放热的目的。热机效率是反映热机工作好坏的一个量，其定义为：

$$\eta = \frac{|A_{净}|}{Q_{吸}} > 0 \tag{10 .18}$$

而制冷系数是反映制冷机工作好坏的一个量，其定义为：

$$\varepsilon = \frac{|Q_{放}|}{A_{净}} > 0 \tag{10 .19}$$

(10 .18)中 $A_{净}$ 是指经过一个循环后系统与外界交换的净功（把系统对外界做的功扣去掉外界对系统做的功），对热机而言，依照前面关于功和热量的正负号预定 $A_{净}$ 为负值，故添加了绝对值符号；$Q_{吸}$ 只计入系统从外界吸的热，不包含放热。(10 .19)中 $A_{净}$ 和 $Q_{放}$ 与前者字面上是同样的意思。注意，η 和 ε 的计算值均大于零。

例 10 .1 (卡诺循环) 在 p-V 图上对应由两条等温线和两条绝热线组成的闭合回路；如 图 31所示，由状态 1 至 2 和 3 至 4 为等温过程。前者表示气体从高温热源 T_h 吸热，体积膨胀对外做功；后者表示气体向低温热源 T_c 放热，体积压缩外界对气体做功。由状态 2 至 3 和 4 至 1 为绝热过程，前者体积膨胀对外做功，后者体积压缩外界对气体做功。下面我们将利用等温曲线 $pV = \nu RT$、绝热曲线 $pV^\gamma = C$ 及理想气体内能 $U = C_V T + U_0$ 来计算卡诺循环的效率 η。

$$\xrightarrow[pV=\nu RT]{\Delta U=0} Q_{吸} = -A_{12} = \nu RT_h \int_{V_1}^{V_2} V^{-1}\,\mathrm{d}V = \nu RT_h \ln(V_2/V_1)$$

$$Q_{放} = -A_{34} = \nu RT_c \ln(V_4/V_3)$$

$$\xrightarrow{\Delta U=0} A_{净} = -(Q_{吸} + Q_{放})$$

$$\eta = \frac{Q_{吸} + Q_{放}}{Q_{吸}} = 1 + \frac{T_c \ln(V_4/V_3)}{T_h \ln(V_2/V_1)}$$

$$\xrightarrow{pV^\gamma=C} p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma \quad \text{and} \quad p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$\xrightarrow{pV=\nu RT} T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1} \quad \text{and} \quad T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \;\Rightarrow\; \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

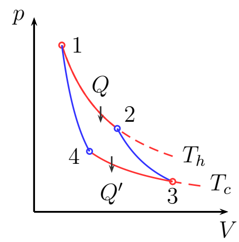

图 31: 卡诺循环