



热学 — 第 4 章: 热力学第一定律

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2023 年 4 月 23 日



目录

- 1 可逆与不可逆过程
- 2 功和热量
- 3 热力学第一定律
- 4 热容与焓
- 5 第一定律对气体的应用
- 6 热机
- 7 焦耳 – 汤姆逊效应与制冷机



1,2,3 章总结, 热力学过程的概念

当系统处于平衡态时, 此时系统的宏观性质可以用状态参量 (温度等) 描述, 状态参量之间的关系可以用物态方程描述.

—— 以上第一章

根据分子动理论可知, 任何一个宏观量背后都有其微观量——对应, 或者宏观量是微观量的统计平均, 如压强是分子碰撞的平均, 气体内能与分子热运动能量对应, 温度与热运动的剧烈程度对应... 平衡态下的分子分布可以用 Maxwell 分布描述, 对应的平均值可以——求出.

—— 以上第二章

非平衡态下的输运过程, 可以用输运系数 (黏度, 导热系数, 扩散系数) 决定的微分方程 (牛顿黏性定律, 傅立叶定律, 菲克定律) 描述.

—— 以上第三章

热力学过程

热力学系统从 A 态到 B 态, 必然首先破坏 A 态, 成为非平衡态, 然后经过输运过程到 B 态, 我们说此系统经历了一个热力学过程.

可逆与不可逆过程



准静态过程

定义

若一个热力学过程进行地**无限缓慢**, 则在任何时刻系统都可以认为处于平衡态, 则这样地过程称之为准静态过程.

- ① 准静态过程是一个**理想模型**, 类似质点, 理想气体模型一样, 实际上并不存在;
- ② 只要热力学过程进行的无限缓慢就可以看作一个准静态过程;
- ③ 准静态过程与整个过程中是否存在摩擦等耗散过程无关;
- ④ 一个过程是否可以看作准静态过程, 与实际问题有关, 快和慢是相对的¹;

本章, 我们只关心并处理准静态过程. 两个实例:

1. 通过活塞**缓慢**地压缩空气 (分活塞与器壁之间存在或不存在摩擦力两种情况)
2. 定容下**缓慢**地加热容器中的空气, 使其温度由温度 T_1 上升到 T_2 .

¹与弛豫时间比较, 恢复平衡态所需要的时间



判断热力学过程是准静态过程的方法

准静态过程的关键是每一个中间态都是平衡态, 因此必须满足力学平衡, 化学平衡和热学平衡. 分别体现如下:

- ⊙ 压强差无限小²
- ⊙ 浓度差无限小
- ⊙ 温度差无限小

以下均不是准静态过程.

- ⊙ 气体向真空自由膨胀;
- ⊙ 有限温度差下的热传递;
- ⊙ 有限浓度差的扩散过程.

²与系统的平均值比较



准静态过程的图形表示 — 相图

$$PV = \nu RT$$

对于一定量的平衡态气体, P, V, T 中, 只有两个是独立的.

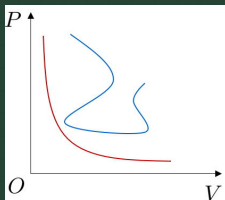


图 1: pV 相图中的曲线表示准静态过程

只有准静态过程才能用相图 (PV , TV , PT 等等) 中的曲线描述.



可逆与不可逆过程

可逆过程定义

系统从初态经过某一过程到达末态, 若存在一个过程使系统和外界都恢复到原状态, 则原过程是可逆的;
否则原过程是不可逆的.

可逆过程的判据

无耗散^a①的准静态过程②是可逆过程.

^a存在摩擦力的过程. 更精确是指存在其他形式的能量转化为热的过程. 热的品质是最低的.

- ⊙ 外界做功, 使水在恒温下蒸发;
- ⊙ 通过活塞缓慢压缩空气 — 有摩擦, 无摩擦;
- ⊙ 不同温度的两种液体混合;
- ⊙ 高速行驶的卡车紧急刹车; 缓慢刹车呢?

功和热量



功是力学相互作用下的能量转移

- ③ 功是能量转移, 故功是过程量, 与具体路径有关.
- ③ 功是力学过程中产生的³
- ③ 唯有系统状态发生变化的过程才有功的产生⁴.
- ③ 只研究准静态过程中的功, 有正负之分⁵!
- ③ 广义力做功, 不仅仅是力学课程中的‘力’, 若广义力用 Y 表示, 广义位移用 x 表示, 则元功 dW

$$dW = Y dx \quad (1)$$

³我们常接触的热学中的功必然与压强有关, 因为压强是力学参量!

⁴功的作用是使系统状态发生变化

⁵外界对系统做功还是系统对外界做功



体积 (膨胀) 功

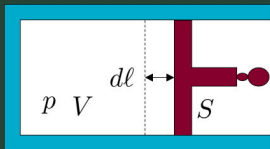


图 2: 活塞运动下, 准静态过程外界做功示意图

体积功元功 — 外界对气体做的功

$$dW = -p dV$$

(2)

注意: 此公式只适用于准静态过程⁶.

准静态过程中的功可以用系统状态参量表示;

非静态过程的功无法用系统的状态参量表示 (不代表不能计算).

⁶有一个例外 — 定压过程, 等体过程



图 3: 活塞运动下, 非准静态过程外界做功示意图

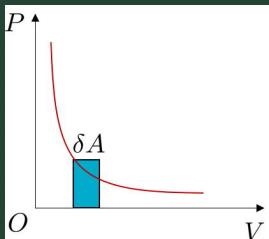


图 4: 相图中, 准静态过程中的功的几何含义

准静态过程中的体积功在 pV 图中曲线与 V 下包围的面积.



理想气体在几种可逆过程中 (体积) 功的计算

NOTE: 这里的功都是指外界对气体系统做功!

⊙ 等温过程 — 体积由 $V_1 \rightarrow V_2$

$$W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3)$$

⊙ 等压过程 — 温度从 $T_1 \rightarrow T_2$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -\nu R(T_2 - T_1) \quad (4)$$

⊙ 等体过程

$$W = 0 \quad (5)$$

宏观位移为 0, 故体积功为 0.

其他形式的功 — 表面张力功

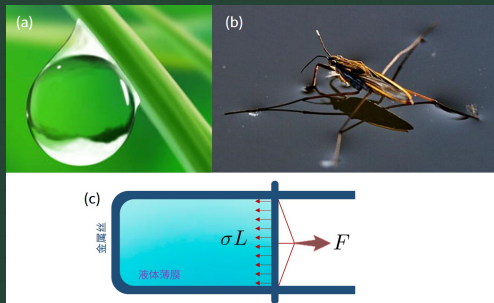


图 5: 生活中的表面张力现象实例: (a) 水珠成圆形, (b) 水面上可以‘浮’很轻的水蜘蛛; (c) 研究表面张力的模型图

表面张力⁷使液体表面有尽量缩小表面积的趋势。单位长度受到的表面张力称之为表面张力系数, 一般用 σ 表示。

$$dW = 2\sigma L dx = \sigma dA$$

(6)

系数 2 的存在是因为有两个表面! A 表示薄膜表面积 (上下两个表面)

⁷本质是分子吸引力



热量与热质说

当系统与外界之间存在温度差时, 系统与外界之间存在热学相互作用. 热学相互作用传递的能量称之为**热量**.

热量与功一样, 都是能量的‘传递’或‘改变’, 是过程量, 与具体路径有关.

热质说: 热是物质 — 是一种可以渗透一切物体而不生不灭的无重量的流体. 较热的物质含的热质多, 较冷的物质含的热质少. 冷热物体接触时, 热质从较热的物体传到较冷的物体中.

热质说虽是错误的⁸, 但是仍在当时起到积极作用.

对热质说最直接的‘批判’是摩擦生热 — **热动说** — 热是一种运动⁹ — 焦耳的热功当量.

★ **热量的计算:** 1) 热容定义 $dQ = C dT$; 2) 热力学第一定律.

⁸说它是错的, 也许太苛刻, 它只是人们走向真理过程中遇到的一个‘跳板’; 许多人在这个跳板上做了很多正确且意义深远的大事. 其实, 错不可怕, 可怕的是忽视那些努力的人, 这是每个人都明白但是不得不主动或被动忽略的问题. 从某种程度上说, 错的过程远远大于正确的结果, 因为‘正确’几乎都是‘错误’的子女, 鲜有石头缝中蹦出的猴子. 希望我们不要怕错, 更不要嘲笑做错的人, 也许下一秒他/她就成功了; 更希望我们 (尤其是他们) 能够正确地评价过程.

⁹热动说只是在当下正确, N 年后, 谁又能知道. 科学上 (应该) 没有永恒的真理.

热力学第一定律



能量守恒与转化定律

能量守恒与转化定律的内容 or 热力学第一定律的内容

自然界的一切物体都具有能量, 能量以各种不同的形式存在, 但是能量的数量保持不变. 它只能从一种形式转化成另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体.

另一种等价表达

第一类永动机^a不可能制成.

^a不消耗能量而对外做功的机械装置

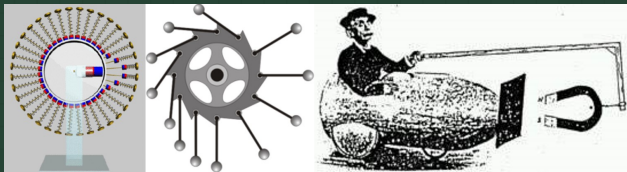


图 6: 第一类永动机的不同模型.

迈耶/焦耳/亥姆霍兹被一致认为是热力学第一定律的三位独立发现者. 他们只给出了能量守恒这一思想, 并没有给出数学表达以定量使用.



内能定理

内能是态函数

内能, 系统内部的能量, 包含所有微观粒子 (分子, 原子, 电子, 原子核等) 的微观无序运动能以及总的相互作用势能.

内能是状态函数. 处于平衡态的系统的内能是确定的. 不同平衡态内能不同. 一个平衡态只对应一个内能, 一个内能可以对应多个平衡态.

内能类似势能, 相对值更有意义; 热学中, 一般不考虑整体运动能.

绝热过程¹⁰ — 系统与外界之间没有热量交换 (不放热也不吸热) 的过程. 绝热过程, 系统内能的改变只来自于做功, 故

内能定理

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (7)$$

热学中, 内能的改变只能通过做功和热量传递.

¹⁰四个基本过程: 等温, 等压, 等体, 绝热



关于内能的说明 — 作为备注

‘内能是态函数’：这一论断应该需要证明，这个证明是大量实验完成的！

内能包含系统内部的一切能量，主要可分类如下：

- ⊙ 热运动动能
- ⊙ 分子间/分子内部的势能
- ⊙ 原子内部的电子/原子核具有的能量
- ⊙ 原子核内部核子的能量

热学中，我们一般只考虑热运动动能 + 分子间势能 + 分子内部原子间势能。其他形式的内能定义为 0，我们涉及到的热力学过程的功和热不足以改变他们数值。



热力学第一定律的数学表达式

概念式——内能的增量等于系统吸收的热量 + 外界对系统做的功

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + W \quad \leftarrow \text{一般式} \\ dU &= dQ + dW \quad \leftarrow \text{元过程}\end{aligned}\tag{8}$$

以上公式适用于任何过程. 内能定理可以直接由热力学第一定律得到 (令 $dQ = 0$).

准静态过程, 且只考虑体积功

$$dU = dQ - p dV\tag{9}$$

今后, 如果没有特殊说明, 我们只考虑体积功, 且只考虑气体的情况
由 $dU = dQ - p dV$ 知, 物体的内能一般是 V, T 的函数¹¹, 即

$$U = U(T, V)$$

¹¹当然也可以认为是 p, V 的函数; 热容定义: $C = dQ/dT$; 具体物理原因在后面.

热容与焓



定容热容与内能

根据热力学第一定律

$$dU = dQ - p dV \quad (10)$$

知, 在定容情况下, $dV = 0$, 故

$$\Delta U = (\Delta Q)_V \quad (11)$$

等体过程中吸收的热量等于内能增量.

根据热容的定义 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T)$ 有

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

用的更多的是

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (13)$$



定压热容与焓

根据热力学第一定律

$$dU = dQ - p dV \quad (14)$$

知, 在定压情况下, $dp = 0$, 上式可以改写为

$$(\Delta U)_p = \Delta(Q - pV)_p \quad (15)$$

根据热容的定义 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta T)$ 有

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta(U + pV)}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

定义 $H = U + pV$, 称之为**焓**. 与内能一样, 焓是态函数¹², 一般 H 是 T, p 的函数. 根据焓的定义与热力学第一定律有

$$(\Delta Q)_p = \Delta H \quad (17)$$

等压过程中吸收的热量等于焓变.

¹² U, p, V 都是态函数, 故组合也是态函数.

什么是焓?

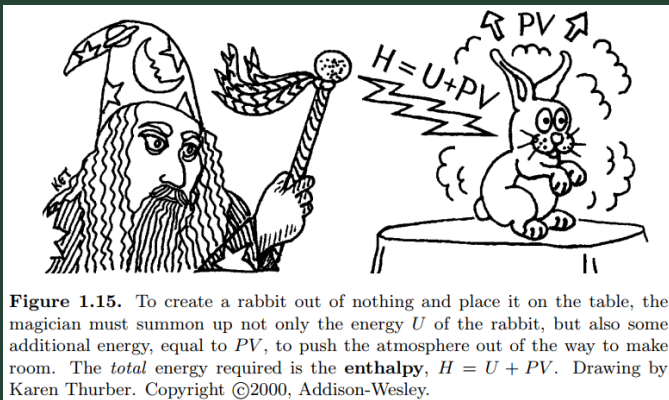


Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the **enthalpy**, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

图 7: 焓的形象解释! 图来自 [An Introduction to Thermal Physics by Daniel V.Schroeder], 更多讨论请参阅 [☞](#)

为了方便计算某些热力学过程的中间产物, 类似第三章中的黏性力, 只是量纲赋予的名词! 一般, 焓在工程热学和化学中用的比较多。

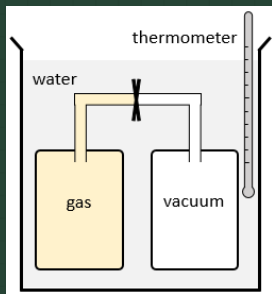
第一定律对气体的应用

理想气体的内能 · 焦耳实验

物理逻辑分析:

气体的内能是分子热运动能 (与温度有关) 与分子势能 (与分子之间的远近有关) 的和. 故一般情况下, 气体的内能是温度和体积的函数, 即 $U = U(T, V)$. 显然地, 根据理想气体的微观模型可知以及能量均分定理, 理想气体的内能只是温度的函数, 即 $U = U(T)$.

焦耳实验 — 气体的绝热自由膨胀



实验现象: 1) 水的温度没有变化; 2) 气体的体积变大.

实验结论:

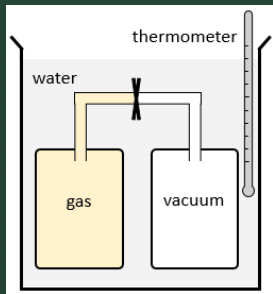
图 8: 焦耳实验示意图.

理想气体的内能 · 焦耳实验

物理逻辑分析:

气体的内能是分子热运动能 (与温度有关) 与分子势能 (与分子之间的远近有关) 的和. 故一般情况下, 气体的内能是温度和体积的函数, 即 $U = U(T, V)$. 显然地, 根据理想气体的微观模型可知以及能量均分定理, 理想气体的内能只是温度的函数, 即 $U = U(T)$.

焦耳实验 — 气体的绝热自由膨胀



实验现象: 1) 水的温度没有变化; 2) 气体的体积变大.

实验结论: 1) 水和气体之间没有热交换 2) 气体内能没有变化 (利用了热一律和真空膨胀不做功);

说明:

图 8: 焦耳实验示意图.

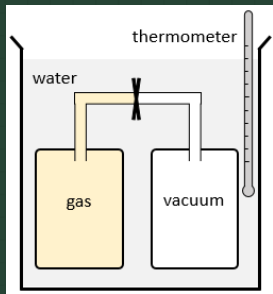


理想气体的内能 · 焦耳实验

物理逻辑分析:

气体的内能是分子热运动能 (与温度有关) 与分子势能 (与分子之间的远近有关) 的和. 故一般情况下, 气体的内能是温度和体积的函数, 即 $U = U(T, V)$. 显然地, 根据理想气体的微观模型可知以及能量均分定理, 理想气体的内能只是温度的函数, 即 $U = U(T)$.

焦耳实验 — 气体的绝热自由膨胀



实验现象: 1) 水的温度没有变化; 2) 气体的体积变大.

实验结论: 1) 水和气体之间没有热交换 2) 气体内能没有变化 (利用了热一律和真空膨胀不做功);

说明: 气体的内能只是温度的函数 (BUT, this's wrong!).

理想气体的内能只是温度的函数, 即焦耳定律;
实际气体的内能是温度和体积的函数.

图 8: 焦耳实验示意图.



理想气体的特征

1. 严格满足 $pV = \nu RT$ — 理想气体的定义
2. 满足道尔顿分压定律 $p = p_1 + p_2 + \cdots$
3. 满足阿伏伽德罗定律 — 同温同压下的气体具有相同的数量.
4. 满足焦耳定律 $U = U(T)$
5. 分子与分子之间没有相互作用
6. ...



理想气体的定容热容与内能

因理想气体 $U = U(T)$, 故

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (18)$$

对理想气体 C_V 只是温度的函数. 定容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$

对于任何过程恒有

$$dU = \nu C_{V,m} dT \rightarrow U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (19)$$

注意, 一般情况下, 我们认为在有限的温度范围内理想气体的热容是常量, 与温度无关.

对于理想气体, 根据热力学第一定律有

$$\begin{aligned} dQ &= dU + p dV \\ &= \nu C_{V,m} dT + p dV \end{aligned} \quad (20)$$



理想气体的定压热容与焓

根据焓的定义 $H = U + pV$ 和理想气体的物态方程 $pV = \nu RT$ 知

$$H = U + \nu RT = U(T) + \nu RT \quad (21)$$

故理想气体的焓只是温度 T 的函数.

对理想气体有

$$C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT} \quad (22)$$

对于任何过程恒有

$$dH = \nu C_{p,m} dT \rightarrow H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \quad (23)$$

注意, 一般情况下, 我们认为在有限的温度范围内理想气体的热容是常量, 与温度无关.



迈耶公式

迈耶公式描述的是定压热容与定容热容之间的差值关系.

对于理想气体, $H_m = U_m + RT$

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \frac{dU_m}{dT} \\ C_{p,m} &= \frac{dH_m}{dT} \end{aligned} \quad (24)$$

故

$$\boxed{C_{p,m} - C_{V,m} = R} \quad \leftarrow \text{迈耶公式} \quad (25)$$

◎ 单原子分子理想气体: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

◎ 双原子分子理想气体:

- ▶ 低温: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$
- ▶ 室温: $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$
- ▶ 高温: $C_{V,m} = \frac{7}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{9}{2}R$



◎ 等体过程

等体过程中, 系统吸收的热量 Q 可根据定容热容的定义计算, 即

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (26)$$

又等体过程中的体积改变为 0, 故外界做功为 0, 于是根据热力学第一定律得

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (27)$$

以上推导也可以反过来求等体过程吸收的热量.

焓的变化为 (可以根据理想气体的焓与定压热容的关系, 也可以根据焓的定义 + 迈耶公式 + 上式)

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT$$



- ◎ 等压过程
等压过程中, 系统吸收的热量

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \quad (28)$$

等压过程中外界对系统做的功, 根据体积功计算 $W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$ 得

$$W = -p(V_2 - V_1) \quad (29)$$

故根据热力学第一定律, 内能改变

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT - p(V_2 - V_1) \quad (30)$$

根据焓的定义 $H = U + pV$ 得

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \quad (31)$$



以上也可以反过来求等压过程中系统吸收的热量.

前面得到的(30)的表示式

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT - p(V_2 - V_1)$$

通过变形可以得到

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (32)$$

以上等体过程和等压过程表明, 恒有

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \\ H_2 - H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \end{aligned} \quad (33)$$

因为内能和焓是态函数, 只取决于初末的状态.



◎ 等温过程

等温过程没有以上两个过程那么自由‘反转’，抛开物理分析，我们只能通过热力学第一定律求解等温过程中系统吸收的热量。

等温过程中系统的温度不变，故对于理想气体来说，系统的内能不发生改变，故系统吸收的热量全部用于对外做功，而等温过程中，外界对系统做的功为

$$W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (34)$$

于是乎

$$Q = -W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (35)$$



绝热过程

如前所述, 绝热过程是指系统与外界没有热量交换.

绝对绝热的过程是不存在¹³. 因此我们处理的都是理想绝热情况, 一般当过程进行的很快时, 可以视其为绝热过程. 根据热力学第一定律可知 — 其实就是前面学的内能定理

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (36)$$

根据理想气体物态方程 $pV = \nu RT$, 我们可以将等体, 等压, 等温过程分别表述如下

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{T_1} &= \frac{p_2}{T_2} \\ \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} \\ p_1 V_1 &= p_2 V_2 \end{aligned}$$

那么绝热过程如何描述?????

¹³其实, 绝对等体, 等压, 等温过程是否真实存在, 我也不清楚



理想气体准静态绝热过程方程

准静态绝热过程方程 — 泊松公式

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (37)$$

或者其他形式 $TV^{\gamma-1} = \text{Const}$, $p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{Const}$
 $\gamma = C_p/C_V$ 称为绝热比或 (比) 热容比或绝热指数

适用条件: 理想气体, 准静态, 且绝热比为常数

推导如下:

根据热力学第一定律的微分形式有 — 使用了准静态过程

$$\nu C_{V,m} dT = -p dV \quad (38)$$

对物态方程 $pV = \nu RT$ 两边微分有 — 使用了理想气体

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad (39)$$

联立 (38) 和 (39) 消掉 dT 得

$$(C_{V,m} + R) p dV = -C_{p,m} V dp$$

根据迈耶公式 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$, 定义绝热比 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$, 于是有

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (41)$$

设绝热比 γ 为常数, 对上式积分有

$$pV^\gamma = \text{Const} \quad (42)$$

根据绝热比的定义可知, 绝热比恒大于 1, 对于

- ⊙ 单原子分子理想气体: $\gamma = 1.67$
- ⊙ 双原子分子理想气体:
 - ▶ 低温: $\gamma = 1.67$
 - ▶ 室温: $\gamma = 1.4$
 - ▶ 高温: $\gamma = 1.28$

试利用普适气体常量 R 和绝热比 γ 表示 $C_{V,m}$ 与 $C_{p,m}$.

pV 相图中绝热与温线的区分

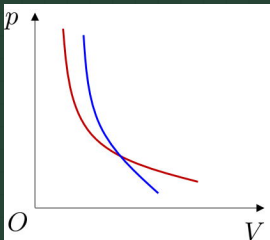


图 9: 图中曲线一条为等温线, 一条为绝热线, 如何判断?



pV 相图中绝热与温线的区分

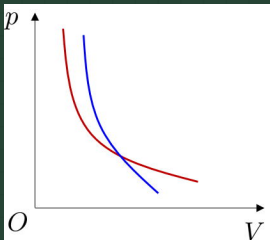


图 9: 图中曲线一条为等温线, 一条为绝热线, 如何判断?

判断方法: 比较二者的倾斜度即斜率!

$$pV = C \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

$$pV^\gamma = C \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

NOTE: $\gamma \gg 1$!



理想气体绝热过程中的功

根据热力学第一定律, 对于绝热过程有

$$W_{\text{绝热}} = U_2 - U_1 \quad (43)$$

对于理想气体, 其内能只是温度的函数, 且

$$U_2 - U_1 = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

理想气体绝热过程的功

$$W_{\text{绝热}} = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (44)$$

上式适用于理想气体的任何过程.



根据理想气体热容与绝热比之间的关系 $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$,

$$W_{\text{绝热}} = \nu \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (45)$$

利用理想气体物态方程 $PV = \nu RT$,

$$W_{\text{绝热}} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (46)$$

理想气体绝热过程的功——(适用于理想气体的任何绝热过程)

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) \\ &= \nu \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned} \quad (47)$$



理想气体准静态绝热过程中的功

对于准静态过程 (或者可逆过程), 可以根据准静态过程体积功

$$W = \int_{\text{初态}}^{\text{末态}} -p dV \text{ 进行计算}$$

$$W_{\text{绝热}} = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$$

↑ 替换比反解更容易, 出错率更低

$$\begin{aligned} &= \int_{V_1}^{V_2} -\frac{C}{V^\gamma} dV \\ &= \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \end{aligned} \quad (48)$$

又 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \dots = C$, 故

$$W_{\text{绝热}} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(\frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1 \right) \quad (49)$$

上式只适用于理想气体的准静态绝热过程.



理想气体的特殊的热力学过程: 等压, 等温, 等容和绝热过程, 过程方程分别为

$$p = C; \quad T = C; \quad V = C; \quad pV^\gamma = C \quad (50)$$

利用理想气体物态方程 $pV = \nu RT$, 上述四个过程具有相同形式的过程方程, 即

$$\boxed{pV^n = C}, \quad n = 0, 1, \infty, \gamma \quad (51)$$

若一个热力学过程可以用上式形式表示, 则这个过程称为**多方过程**, n 称为**多方指数**, $n \in (-\infty, +\infty)$.

多方过程的其他表示形式

$$\boxed{TV^{n-1} = C, \quad \text{or} \quad p^{n-1} T^{-n} = C} \quad (52)$$

任一热力学过程可以由一个或多个多方过程 ‘合成’.



多方过程的功与摩尔热容

多方过程的功与绝热过程的功的表达式完全相同, 略 ($\gamma \rightarrow n$).

理想气体多方热容: 据热力学第一定律, 热容定义, 多方方程, 物态方程求解.

热容定义

$$\mathrm{d}Q_m = C_{n,m} \mathrm{d}T \quad (53)$$

热力学第一定律 (用到理想气体的内能只是温度的函数)

$$C_{V,m} \mathrm{d}T = \mathrm{d}Q_m - p \mathrm{d}V_m \quad (54)$$

物态方程

$$pV_m = RT \quad (55)$$

多方过程方程

$$pV_m^n = C \quad (56)$$

联立可解以上四式

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n} \quad (57)$$

一般热力学过程的热容都与系统状态参量有关(参看例题 4.7).



理想气体公式总结

多数公式不需要死记硬背! 死记硬背也不是办法!

过程	过程方程	初态、终态参量间的关系	外界对系统所做的功	系统从外界吸收的热量	摩尔热容
等体	$V = \text{常量}$	$V_{m2} = V_{m1}; \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$	0	$C_{v,m}(T_2 - T_1)$	$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$
等压	$p = \text{常量}$	$p_2 = p_1; \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$	$-p(V_{m2} - V_{m1})$ 或 $-R(T_2 - T_1)$	$C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$
等温	$pV_m = \text{常量}$	$T_2 = T_1; \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_{m1}}{V_{m2}}$	$-p_1 V_{m1} \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$ 或 $-RT_1 \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$	$p_1 V_{m1} \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$ 或 $RT_1 \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$	$\infty \quad dT=0$
绝热	$pV_m^\gamma = \text{常量}$	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^\gamma$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$	$\frac{1}{\gamma-1}(p_2 V_{m2} - p_1 V_{m1})$ 或 $\frac{p_1 V_{m1}}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^{\gamma-1} - 1 \right]$ 或 $C_{v,m}(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$	0	$0 \quad dQ=0$
多方	$pV_m^n = \text{常量}$	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^n$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^{n-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$	$\frac{1}{n-1}(p_2 V_{m2} - p_1 V_{m1})$ 或 $\frac{p_1 V_{m1}}{n-1} \left[\left(\frac{V_{m1}}{V_{m2}}\right)^{n-1} - 1 \right]$ 或 $\frac{R}{n-1}(T_2 - T_1)$	$C_{v,m}(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1}(T_2 - T_1)$ $= \left(C_{v,m} + \frac{R}{n-1} \right) (T_2 - T_1)$ $(n \neq 1)$	$C_{v,m} \frac{R}{n-1}$ $= C_{v,m} \left(\frac{\gamma-n}{1-n} \right)$



例题 4.6 讲解 — 热力学第一定律的应用: 针对理想气体

“题设: 1 mol 氧气经历如图所示过程 (AB 延长线经过原点 O).

已知 A, B 两点的温度分别为 T_1, T_2 .

求该过程中吸收的热量 (设氧气的定容摩尔热容恒为 $\frac{5}{2}R$).”

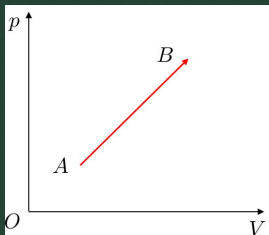


图 10: 例题 4.6 示意图.



例题 4.6 讲解 — 热力学第一定律的应用: 针对理想气体

“题设: 1 mol 氧气经历如图所示过程 (AB 延长线经过原点 O).

已知 A, B 两点的温度分别为 T_1, T_2 .

求该过程中吸收的热量 (设氧气的定容摩尔热容恒为 $\frac{5}{2}R$).”

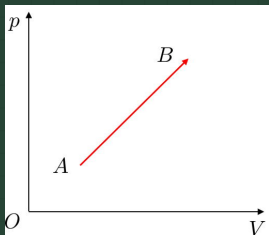


图 10: 例题 4.6 示意图.

分析 (内心活动): 欲求热量, 得先找到与热量有关的关系/定律.

目前, 我们所能知道的与热量有关的关系只有两个

- ① 热容的定义 $C_{\text{过程}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{过程}}$; (过程得是一些特殊的情形)
- ② 热力学第一定律 $dU = dQ + dW$.



方法一: 热力学第一定律 (通用型求解热量)

解: 已知始末温度, 则可知内能改变为

$$\Delta U = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) \quad (58)$$

外界做功 $W = \int_1^2 -p dV$. 根据几何(关系)意义

$$W = -\frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_2 - V_1) \quad (59)$$

题设中只给出温度, 故需要对功进行变换. 利用理想气体物态方程 $PV = \nu RT$ 和 AB 延长线经过原点 O 可知

$$W = -\frac{1}{2} \nu R (T_2 - T_1) \quad (60)$$

根据热力学第一定律, 系统吸收的热量

$$Q = \Delta U - W = \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} R (T_2 - T_1) = 3R (T_2 - T_1) \quad (61)$$



方法二: 先确定过程类型, 是否能够确定热容, 一般适用于多方过程情形
因系统经历的过程在 pV 图中是一条过原点 O 的直线, 所以有

$$\frac{p_A}{V_A} = \frac{p_B}{V_B} \quad (62)$$

上述方程说明

$$pV^{-1} = \text{Cont} \quad (63)$$

是一个多方过程, 多方指数为 $n = -1$. 易得此过程的热容为

$$C_m = C_{Vm} \left(\frac{\gamma - 1}{1 - n} \right) = 3R \quad (64)$$

根据热容的定义得

$$Q = C_m (T_2 - T_1) = 3R (T_2 - T_1) \quad (65)$$

前提是首先得记得多方热容的表达式, 否则肯定比方法一复杂, 因为必须得先演算多方热容的表达式.



例题 4.7 讲解 — 热力学第一定律的应用：针对理想气体

“题设：已知某理想气体的准静态热力学过程可用 $V = \frac{1}{K} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)$ 。已知 K, p_0 均为常量。试求：1) 系统体积增大一倍时，系统对外做功多少？2) 此过程对应的热容为多少？”



例题 4.7 讲解 — 热力学第一定律的应用：针对理想气体

“题设：已知某理想气体的准静态热力学过程可用 $V = \frac{1}{K} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)$ 。已知 K, p_0 均为常量。试求：1) 系统体积增大一倍时，系统对外做功多少？2) 此过程对应的热容为多少？”

解：1) 根据体积功的求解表达式：

$$\begin{aligned} W &= \int_V^{2V} -p \, dV = \int_V^{2V} -p_0 \exp(-KV) \, dV \\ &= \frac{p_0}{K} \exp(-KV) [\exp(-KV) - 1] \end{aligned} \quad (66)$$

于是系统对外做功为 $-W$ (负的打不溜)。

2) 对任意过程的热容的求解：热容定义，热力学第一定律，过程方程，物态方程，理想气体内能只是温度的函数，联立即可求得热容。

$$C_m = C_{V,m} + \frac{R}{1 - KV} \quad (67)$$



关于(67)式的推导:

根据热容定义和热力学第一定律

$$C_m dT = dQ_m = dU_m + p dV_m = C_{V,m} dT + p dV_m \quad (68)$$

对于理想气体有 $dU_m = C_{V,m} dT$, 则

$$C_m dT = C_{V,m} dT + p dV_m \rightarrow C_m = C_{V,m} + p \frac{dV_m}{dT} \quad (69)$$

根据过程方程 $V = \frac{1}{K} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)$ 有

$$p = p_0 e^{-KV} \rightarrow p V_m = p_0 V_m e^{-KV} \xrightarrow{\text{理气: } p V_m = RT} RT = p_0 V_m e^{-KV} \quad (70)$$

式(70)两边微分有

$$R dT = p_0 e^{-KV} dV_m + p_0 V_m e^{-KV} (-K) dV \xrightarrow{p = p_0 e^{-KV}} R dT = p dV_m (1 - KV) \quad (71)$$

式(71)代入式(69)得(67)式, 即

$$C_m = C_{V,m} + \frac{R}{1 - KV} \quad (72)$$



例题 4.8 讲解 — 热力学第一定律的应用：针对理想气体

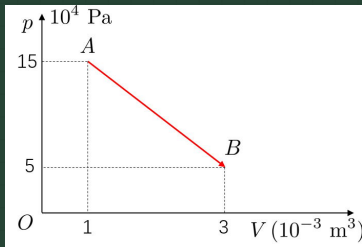


图 11: 例题 4.8 示意图

“题设：1 mol 单原子理想气体，经历如图所示热力学过程，试分析 $A \rightarrow B$ 过程中的吸放热情况（哪一段放热哪一段吸热）。”

¹⁴实际上就是控制变量法



例题 4.8 讲解 — 热力学第一定律的应用：针对理想气体

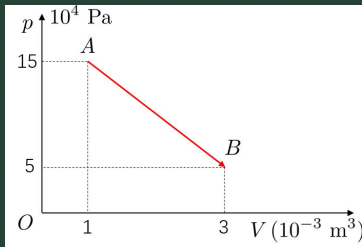


图 11: 例题 4.8 示意图

“题设：1 mol 单原子理想气体，经历如图所示热力学过程，试分析 $A \rightarrow B$ 过程中的吸放热情况（哪一段放热哪一段吸热）。”

分析 (内心活动): 本质上是寻找吸热和放热的临界点。整个过程中，体积一直增大，压强一直减小。因此可以通过求算 $\frac{dQ}{dV}$ 或者 $\frac{dQ}{dp}$ 判断临界点¹⁴。

在没有热容的情况下，只能通过热力学第一定律求热量（参看例题 4.6）。

¹⁴实际上就是控制变量法

热力学第一定律



$$\mathrm{d}U_m = \mathrm{d}Q_m - p \mathrm{d}V_m$$

(73)

对于单原子理想气体

$$C_{V,m} \mathrm{d}T = \mathrm{d}Q_m - p \mathrm{d}V_m \quad \rightarrow \quad \mathrm{d}Q_m = \frac{3}{2} R \mathrm{d}T + p \mathrm{d}V_m \quad (74)$$

欲求 $\frac{\mathrm{d}Q_m}{\mathrm{d}V_m}$, 须消掉 $\mathrm{d}T$.

根据题设条件, 可以得到直线 AB 的方程为

$$p = kV_m + p_0 \quad (75)$$

其中 $k = -5 \times 10^7$ 为斜率, $p_0 = 20 \times 10^4$ 为截距 (自己演算确定单位, 混物理的, 脑子和手都是要动的.).

根据理想气体物态方程

$$pV_m = RT \quad (76)$$

联立可得

$$R \mathrm{d}T = (2kV_m + p_0) \mathrm{d}V_m \quad (77)$$



联立 (74) 与 (77) 可得

$$\frac{dQ_m}{dV_m} = 4kV_m + \frac{5}{2}p_0 \quad (78)$$

令 $\frac{dQ_m}{dV_m} = 0$, 代入相关数值可得

$$V_m^c = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (79)$$

书中的方法不是特别的好!!!

多数时候, 将物理问题理清之后, 物理就变成了数学!

热机



热机 — 蒸汽机

热机¹⁵: 利用热来做功的机器.

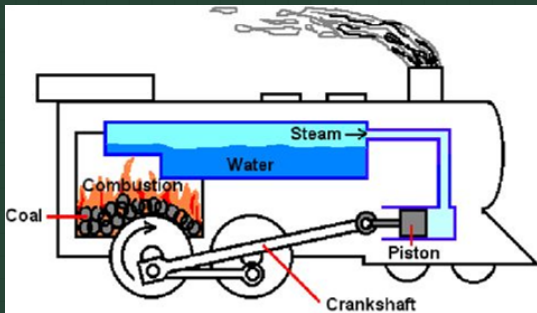


图 12: 蒸汽机示意图

水为**工作物质**, 简称**工质**.

热机的构成: 1) 工质; 2) 两个以上热源, 高温热源和低温热源; 3) 做功的装置.

¹⁵内燃式, 外燃式

循环: 系统从初态经历一系列过程又回到初态的过程. 若一个热机经过一个过程又回到初态则构成一个**热机循环**.

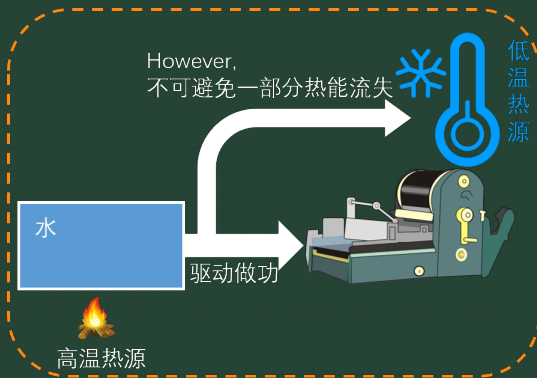


图 13: 循环示意图



热机效率

pV 图上表示热机循环

在 pV 图中, 顺时针闭合循环表示**热机**, 逆时针循环表示**制冷机**.
热机对外做的功为循环围成的面积.

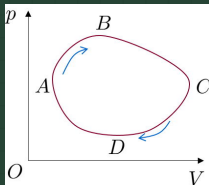


图 14: 热机循环在 pV 图中是顺时针闭合曲线

热机效率: 热机对外做功与热机吸收的热量之比

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (80)$$

Q_1 表示热机从外界吸收的热量, Q_2 表示热机向外界放出的热量.

Q_1, Q_2 均为正值, 其符号被文字 ‘吸收’ 和 ‘放出’ 代替.



热机效率的求解往往涉及到功的计算, 热量的计算, 计算过程还有可能涉及到物态方程或过程方程的运用, 是比较综合的运算量.

热机效率的计算方法比较固定, 即利用热机效率的定义

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$$

一般情况下, 计算功比较麻烦, 而求算热量可以利用热容计算, 尤其是对应等压或者等体过程. 故首先分析循环过程中哪些是吸热的哪些是放热的

- ⊙ 通过求算 Q_1, Q_2 计算 (首选方法)
- ⊙ 通过求算 Q_1, W 或者 Q_2, W 计算. 多数用在 W 比较好计算的情况下.

卡诺循环与卡诺热机



卡诺循环: 由**两个可逆等温过程**和**两个可逆绝热过程**组成的循环. 与卡诺循环对应的热机称之为**卡诺热机**¹⁶.

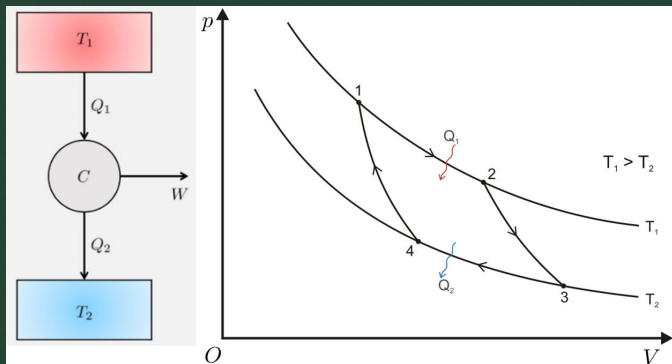


图 15: 卡诺热机示意图 (左), 卡诺循环在 pV 图中的表示 (右) — 顺时针: Q_1 表示从高温热源吸收的热量; Q_2 表示向低温热源放出的热量, W 表示对外做的功, 等于右边图形中 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ 围成的面积. $1 \rightarrow 2$ 等温膨胀; $2 \rightarrow 3$ 绝热膨胀; $3 \rightarrow 4$ 等温压缩; $4 \rightarrow 1$ 绝热压缩.

¹⁶工质可以是任何物质, 但是目前我们只处理工质是理想气体的情况.

卡诺循环示意图

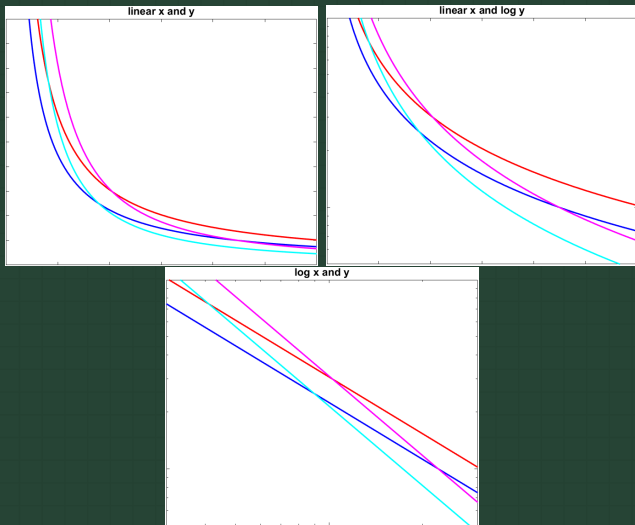


图 16: 不同坐标下的理想气体卡诺循环示意图 By Matlab.



卡诺热机效率

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (81)$$

上式表明, 卡诺热机的效率只与高、低温热源有关, 与工作物质无关! 要提高卡诺热机的效率可以降低低温热源的温度 T_2 或者提高高温热源的温度 T_1 ¹⁷.

对上式的证明需要用到:

热机效率的定义 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

求 Q_1, Q_2 需要用到理想气体等温做功, 即 $Q = \left| \nu R T \ln \frac{V_f}{V_i} \right|$

再利用绝热过程方程 $TV^{\gamma-1} = \text{Const}$ 可证明卡诺热机效率公式.

¹⁷热机效率不可能达到 100%, 因为 0 K 不能达到 (热力学第三律), 且热源高温不能无限高.

卡诺热机效率公式的证明

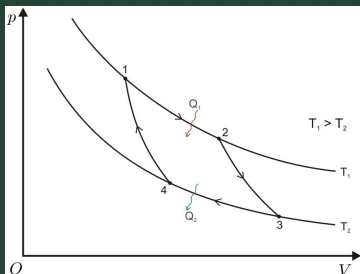


图 17: 卡诺循环 — 顺时针 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$: Q_1 表示吸收的热量; Q_2 表示放出的热量. $1 \rightarrow 2$ 等温膨胀; $2 \rightarrow 3$ 绝热膨胀; $3 \rightarrow 4$ 等温压缩; $4 \rightarrow 1$ 绝热压缩.

等温过程中吸收的热量等于对外做的功, 从而有

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad Q_2 = \nu RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (82)$$

根据定义 $\eta = 1 - Q_2/Q_1$ 得

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)} \quad (83)$$

卡诺热机效率公式的证明 (续)



根据绝热过程方程 $pV^\gamma = C$ 有

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_4 V_4^\gamma \rightarrow (p_1 V_1) V_1^{\gamma-1} = (p_4 V_4) V_4^{\gamma-1} \\ p_2 V_2^\gamma &= p_3 V_3^\gamma \rightarrow (p_2 V_2) V_2^{\gamma-1} = (p_3 V_3) V_3^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (84)$$

对于等温过程, 有

$$p_1 V_2 = p_2 V_2, \quad p_3 V_3 = p_4 V_4 \quad (85)$$

联立式(84)和(85)得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (86)$$

式(86)代入式(83)得证!

内燃机 — 汽油机: 奥托循环

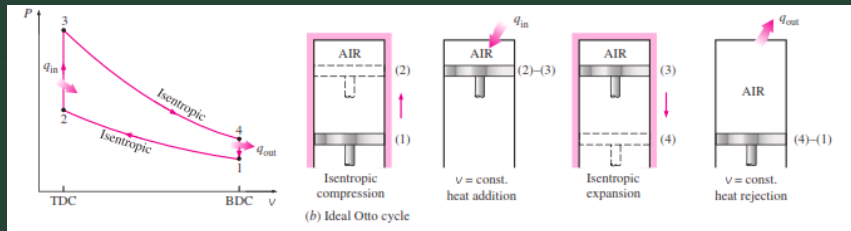


图 18: 汽油机 — 奥托循环 (两个等体过程 + 两个绝热过程) ↗
设理想气体的热容为常数, 且已知 1 和 2 位置的体积分别为 V_1, V_2 .

$$\eta = 1 - \frac{1}{K^{\gamma-1}} \quad \text{with} \quad K = \frac{V_1}{V_2} \quad (87)$$

↑
绝热容积压缩比



内燃机效率的证明

$2 \rightarrow 3$ 等体吸热 Q_1 , $4 \rightarrow 1$ 等体放热 Q_2

$$Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2), \quad Q_2 = \nu C_{V,m}(T_4 - T_1) \quad (88)$$

根据热机效率 $\eta = 1 - Q_2/Q_1$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (89)$$

绝热过程 $3 \rightarrow 4$ 和 $1 \rightarrow 2$ 有

$$\begin{aligned} T_3 V_3^{\gamma-1} &= T_4 V_4^{\gamma-1} \\ T_2 V_2^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (90)$$

又 $\nu_2 = \nu_3, \nu_4 = \nu_1$ 且 $V_1/V_2 = K$ (称为**绝热容积压缩比**), 故有

$$\frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = \frac{1}{K^{\gamma-1}} \quad (91)$$

代入(89)式得证!

内燃机 — 柴油机: 狄塞尔循环

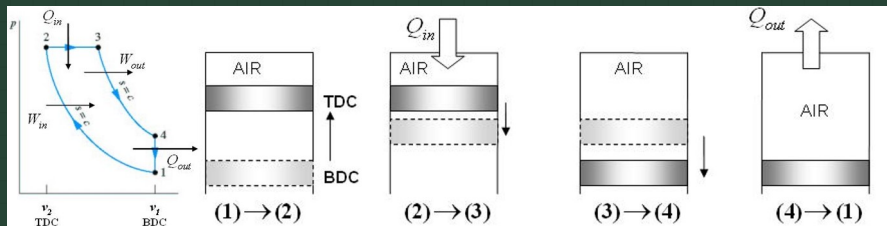


图 19: 柴油机 — 狄赛尔循环 (等压 + 等体 + 两个绝热)

设理想气体的热容为常数, 且已知 1, 2, 3 位置的体积分别为 V_1, V_2, V_3 .

$$\eta = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma(\rho - 1)K^{\gamma-1}} \quad \text{with} \quad \rho = \frac{V_3}{V_2}, \quad K = \frac{V_1}{V_2} \quad (92)$$

证暂略!

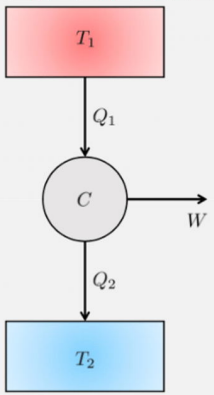
焦耳 – 汤姆逊效应与制冷机

制冷循环与制冷系数 *

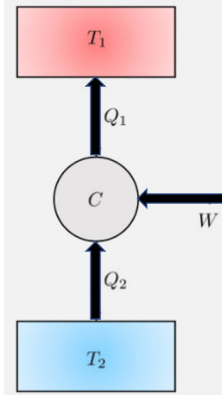


热机:

从高温热源吸收热量对外做功并向低温热源放出热量



VS



: 机冷制

量热出放源热温高向并量热收吸源热温低从功做统系



制冷系数 *

热机的**热机效率**反映的是系统对外做功占吸收热量的比值, 是一个恒小于 1 的数值;

制冷机的**制冷系数**反映的是系统消耗功从低温热源吸收热量的能力, 可以是任何实数.

制冷系数

$$\varepsilon = \frac{\text{What you get}}{\text{What you pay}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (93)$$

对于可逆卡诺制冷机 — 卡诺热机的逆循环, 其制冷系数

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (94)$$

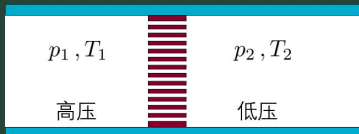
不用于热机效率 η 恒小于 1, 制冷系数 ε 可以取任意值.



焦耳 – 汤姆逊效应之节流过程

焦耳-汤姆孙效应/实验, 本质上是**绝热节流过程**: 指在**绝热**条件下, 高压气体经过多孔塞流到低压一边的过程.

节流的主要作用是制冷!



多孔塞一般可以用棉絮充当, 作用: 使气体缓慢的从高压端流到低压端且能保持一定的压强差.

绝热节流前后, 焓值不变.

定义**焦汤系数**(Joule-Thomson coefficient) 用来描述温度随压强的变化

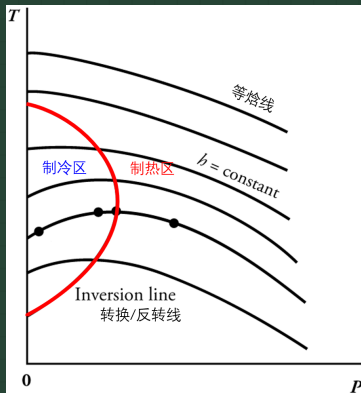
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (95)$$



正节流与负节流效应

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

一般情况下, 节流之后温度降低, 即 $\mu > 0$, **制冷效应**, 也叫**正效应**. 但是也有气体在节流后温度升高, 即 $\mu < 0$, **制热效应**, 也叫**负效应**.





题号 — 作业考察点

T4.2.1 — 体积功的计算

T4.2.2 — 体积功的计算

T4.4.3 — 体积功的计算

T4.4.4 — 体积功的计算与热量的计算

T4.4.5 — 焓的应用

T4.4.6 — 焓的计算

T4.5.2 — 焓与热容

T4.5.3 — 热力学第一定律

T4.5.5 — 热力学第一定律

T4.5.6 — 热力学第一定律

T4.5.9 — 热力学第一定律与热容

T4.5.11 — 热力学第一定律

T4.6.1 — 热机效率

本章结束

物理楼 421

U, H 是二元函数



内能 U 是温度 T 和体积 V 的函数

只针对闭合气体系统考虑.

物理逻辑考虑: 对于这一论断可以通过内能的定义考虑: 内能 U 包含分子的热运动动能, 热运动被温度 T 表征, 内能包含分子间势能, 势能与分子间距离有关, 分子间距离与数密度/体积 U 有关, 故 $U = U(T, V)$.

数学逻辑思考:

根据热力学第一定律定理有

$$dU = dQ + dW \quad (96)$$

考虑准静态体积功

$$dU = dQ - p dV \quad (97)$$

考虑热容的定义

$$dU = C_{\text{某过程}} dT - p dV \quad (98)$$

U 可以写成 T, V 的全微分形式, 故 $U = U(T, V)$. 由式(98)即有

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (99)$$



焓 H 是温度 T 和压强 p 的函数

接式(98)有

$$dU = C_{\text{某过程}} dT - p dV = C_{\text{某过程}} dT - p dV - V dp + V dp \quad (100)$$

根据微分有

$$dU = C_{\text{某过程}} dT - d(pV) + V dp \rightarrow d(U + pV) = C_{\text{某过程}} dT + V dp \quad (101)$$

令 $H = U + pV$, 即有

$$dH = C_{\text{某过程}} dT + V dp \quad (102)$$

H 可以写成 T, p 的全微分形式, 故 $H = H(T, p)$.

由式(102)即有

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (103)$$