热学
第7讲 热力学第一定律

黄志琦

教材：《热学》第二版，赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社
课件下载 https://github.com/zqhuang/SYSU_TD

上讲内容回顾

- 我们根本没有学会第一二章
- 我们根本不知道期中考什么

不信的话来检测一下

回答下列概念题

1. 最概然速率的定义是什么?
2. 平均速率的定义是什么?
3. 方均根速率的定义是什么?
4. 泻流速率的定义是什么?
5. 泻能速率的定义是什么?
6. 把平均速率，方均根速率和泻流速率按大小排序，并说明排序的理由。
7. 泻能速率和泻流速率哪个比较大? 为什么?
8. 最概然速率和其他速率之间的大小关系是确定的吗? 为什么?

参考答案

1. 最概然速率是使得速率分布函数取到最大值的速率。
2. 平均速率等于所有分子的速率之和除以总分子数。
3. 方均根速率等于所有分子的速率平方之和除以总分子数再求平方根。
4. 泻流速率是当容器有一小孔时，单位时间单位面积逸出的分子数与容器内分子数密度之比。
5. 泻能速率是当容器有一小孔时，单位时间单位面积逸出的分子携带的能量与容器内的气体能量密度之比。
6. 方均根速率 $\geq$ 平均速率 $\geq$ 泻流速率，第一个$\geq$号的证明见第六讲，第二个$\geq$号是对$v \geq v_x\theta(v_x)$求平均得到。
7. 泻能速率$\geq$泻流速率。设单位时间单位面积逸出分子数为$N_{\rm out}$，则泻流速率为

   $$v_{n,\rm leak} = \frac{N_{\rm out}}{n}$$

   而泻能速率等于

   $$v_{\varepsilon,\rm leak} = \frac{N_{\rm out}\overline{\varepsilon_{\rm out}}}{n\bar{\varepsilon}}$$

   其中逸出分子的平均能量$\overline{\varepsilon_{\rm out}}$不小于容器内分子的平均能量$\bar{\varepsilon}$（因为快分子更容易逸出），所以泻能速率$\geq$泄流速率。
8. 最概然速率和其他速率之间的大小关系不确定，这是因为可以在速率分布函数的任何位置加一个无限窄的很高的峰。这个峰不影响其他任何需要对速率分布函数积分得到的速率，而最概然速率的位置由这个峰决定。

不信的话来检测一下

已知无量纲速度的概率密度函数正比于

$$f(u_x, u_y, u_z) \propto u_x^2 e^{-u}$$

$u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$为速率。

1. 求u的概率密度函数
2. 求平均速率$\bar{u}$
3. 求方均根速率u_{rms}
4. 求最概然速率u_{max}
5. 求x方向的泻流速率$u_{n,x,\mathrm{leak}}$
6. 求z方向的泻流速率$u_{n,z,\mathrm{leak}}$

参考答案

1 转换到以x轴为南北极的球坐标系并对θ (或$\mu \equiv \cos\theta$), φ积分，得到$F(u) = \frac{1}{24}u^4 e^{-u}$。

2

$$\bar{u} = \frac{\int_0^\infty u^5 e^{-u} du}{\int_0^\infty u^4 e^{-u} du} = \frac{5!}{4!} = 5$$

3

$$u_{\rm rms} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty u^6 e^{-u} du}{\int_0^\infty u^4 e^{-u} du}} = \sqrt{\frac{6!}{4!}} = \sqrt{30}$$

4 对$F(u)$求最大值点($dF/du = 0$)得到$u_{\max} = 4$

5

$$u_{n,x,\rm leak} = \frac{\int_0^\infty u^5 e^{-u} du \int_0^1 \mu^3 d\mu \int_0^{2\pi} d\varphi}{\int_0^\infty u^4 e^{-u} du \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu \int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{15}{8}$$

6 改取z轴为南北极方向，

$$u_{n,z,\rm leak} = \frac{\int_0^\infty u^5 e^{-u} du \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin^3\theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi}{\int_0^\infty u^4 e^{-u} du \int_0^{\pi} \sin^3\theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi} = \frac{15}{16}$$

本讲内容

- 内能
- 热力学第一定律
- 理想气体的各种准静态过程
- 传热的本质和热量的显式方程

内能是个态函数

- 态函数里的“态”：指热平衡态。
- 态函数定义：态函数由系统的宏观状态参量确定，和如何达到这个状态的过程无关。

固定摩尔数的气体的内能U由体积V和温度T决定，

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

当然，U也可以看成p, T的函数或者p, V的函数。

50%送分几率

下面的量是不是态函数

- 温度T
- 热量Q
- 压强p
- 体积V
- 做功A
- 摩尔数ν
- 平衡态的分子平均速率$\overline{v}$

理想气体的内能只跟温度有关

理想气体的定体热容C_V只和温度有关，又在经典图像下$U(T \to 0) = 0$，所以

$$U(V, T) = U(V, 0) + \int_0^T \nu C_V(T')dT' = \nu \int_0^T C_V(T')dT'$$

可见，固定摩尔数的理想气体的内能只是温度的函数。

另一种理解方式：理想气体每个分子的平均能量（由能均分定理）被温度唯一决定，而分子之间相互作用的势能在理想气体模型中被认为是零，故内能只是温度的函数。

思考题

考虑实际气体分子之间有微弱的吸引力，实际气体的内能$U(V,T)$对体积有微弱的依赖。问：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$一般是正的还是负的?

注：偏微分$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C$表示保持$C$不变时，$A$和$B$的小变化量之比。显然，这样写的前提是默认了$A, B, C$受某个状态方程约束。

思考题

由于p, V, T中只有两个是独立的，我们也可以把内能写成$U(p, T)$。那么实际气体的$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$的符号一般是什么呢?

热力学第一定律：先约定下符号

- 环境给系统传热Q
- 系统给环境传热Q'
- 环境对系统做功A
- 系统对环境做功A'

从左边的例子里找规律，什么时候用带撇的符号？

热力学第一定律：先约定下符号

- 系统从环境吸热Q
- 环境从系统吸热Q'
- 环境对系统做功A
- 系统对环境做功A'

输入能量不带撇；输出能量就带撇。
你答对了吗?

热力学第一定律：先约定下符号

显然$A' = -A$, $Q' = -Q$，要那么多符号干什么呢?

不把你绕晕怎么体现热学的难度呢。

经济学第一定律

存款增加 = 收入 - 支出

热力学第一定律

$$\boxed{\text{系统内能增加}\Delta U = \text{系统从环境吸热}Q - \text{系统对环境做功}A'}$$

热力学第一定律

系统内能增加ΔU = 环境对系统做功A − 系统对环境放热Q'

热力学第一定律

$$\boxed{\text{系统内能增加}\Delta U = \text{系统从环境吸热}Q + \text{环境对系统做功}A}$$

热力学第一定律

热学是不是比经济学难很多?

热力学第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q + A$$

这里功A是广义功，可以是机械功$-\int pdV$，也可以是电流做功$\int UIdt$等。

准静态过程

准静态过程的定义：进行得足够缓慢，以至于系统连续经过的每个中间态都可以近似看成平衡态。

例如：缓慢加热的过程，缓慢压缩气体的过程，政府工作人员的办公过程等等

准静态过程的热力学第一定律表述

准静态过程中内能在过程中间都是有定义的，所以：

$$dU = đA + đQ$$

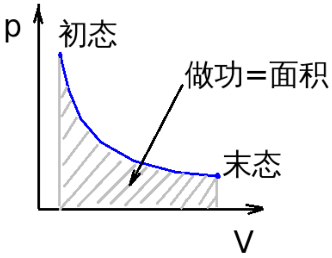
热学里特有的符号$đ$代表这个微元和过程有关。

p-V图和做的功

准静态过程可以用在p-V图上的一条曲线描述。气体对外界做功

$$A' = \int p dV$$

等于p-V曲线下的面积



理想气体等温过程

理想气体的等温过程比较简单，利用理想气体状态方程$pV=\nu RT$即可求出对理想气体做的功

$$A=-\int pdV=-\nu RT\int\frac{dV}{V}=-\nu RT\ln\frac{V_{\mathrm{fin}}}{V_{\mathrm{ini}}}$$

如果没有额外的自由度被激发，理想气体的内能不变。则可推算出等温过程吸收的热量为

$$Q=-A$$

理想气体绝热过程（adiabatic process)

理想气体的绝热过程则稍显复杂，由$đQ = 0$得到

$$dU = -pdV$$

又

$$dU = \nu C_V^{\mathrm{mol}} dT = \frac{C_V^{\mathrm{mol}}}{R}(pdV + Vdp)$$

两式相减得到

$$C_V^{\mathrm{mol}} Vdp + C_p^{\mathrm{mol}} pdV = 0$$

其中$C_p^{\mathrm{mol}} = C_V^{\mathrm{mol}} + R$是摩尔定压热容（推导见题霸集最后一题）。记

$$\gamma = \frac{C_p^{\mathrm{mol}}}{C_V^{\mathrm{mol}}}$$

对理想气体γ是个常数（对很多实际气体也是近似常数)，由上述方程可推出理想气体绝热状态方程(又称**泊松公式**)

$$pV^{\gamma} = \mathrm{constant}$$

各种气体的γ

对单原子理想气体，$\gamma = \frac{5}{3}$。

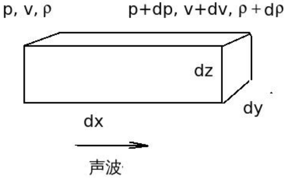
对室温下的双原子理想气体，$\gamma \approx \frac{7}{5}$。

因空气大部分都是氮气和氧气（双原子分子），所以我们可以近似认为室温下空气的$\gamma = \frac{7}{5}$。
由$pV^{\gamma} = \mathrm{constant}$以及理想气体状态方程可推出绝热状态方程的另外两个形式:

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{constant}$$

$$Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = \mathrm{constant}$$

空气中声速



力学里无敌公式$F = ma$:

$$-dpdydz = (\rho dxdydz)\left(\frac{d\upsilon}{dx/\upsilon}\right)$$

即

$$dp = -\rho\upsilon d\upsilon$$

然后根据物质流守恒: $\rho\upsilon = (\rho + d\rho)(\upsilon + d\upsilon)$ 忽略高阶小量即$-\rho d\upsilon = \upsilon d\rho$ 代入前面的dp表达式得到:

$$dp = \upsilon^2 d\rho$$

即

$$\upsilon = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$$

关于空气中声速的补充知识（续）

空气是热的不良导体，故做绝热近似

$$p\rho^{-\gamma} = \mathrm{constant}$$

即

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma\frac{p}{\rho} = \frac{\gamma RT}{M^{\mathrm{mol}}}$$

其中空气摩尔质量$M^{\mathrm{mol}} = 0.0289\,\mathrm{kg/\,mol}$ 算出空气中声速为

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M^{\mathrm{mol}}}} = 347\sqrt{\frac{T}{300\,\mathrm{K}}}\,\mathrm{m/\,s}$$

用无量纲速率来表示就是

$$u_s = \sqrt{\gamma}$$

因此声速和空气分子方均根速率之比为（见课本习题3-21）

$$\sqrt{\frac{\gamma}{3}} = \sqrt{\frac{7}{15}} = 0.683$$

思考题

前面关于空气中声速和空气分子的方均根速率的比的计算是有点问题的，你能指出问题在哪里吗?

高处不胜寒

我们以前计算大气压强梯度时把空气温度当成了常数，事实上我们都知道“高处不胜寒”。因为大气是热的不良导体，绝热近似是更好的描述。

由力学平衡有

$$dp = -\rho g dz$$

由 $Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = \mathrm{constant}$，可得 $dT = \left(1-\frac{1}{\gamma}\right)\frac{T}{p}dp$，故

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\rho g = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{V}{\nu R}\rho g = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{M^{\mathrm{mol}}}{R}g$$

取 $\gamma = 7/5$，$M^{\mathrm{mol}} = 29\,\mathrm{g/mol}$，$g = 9.8\mathrm{N/kg}$ 得到

$$\frac{dT}{dz} \approx -10\,\mathrm{K/km}$$

这个结果的数量级是正确的，但实际温度梯度往往比它小。空气里的饱和水蒸气是一个重要的影响因素（见教材152页）。

多方过程(polytropic process)

满足状态方程$pV^n = C$（**多方指数**n为常数，C为常数）的过程称为**多方过程**。
多方过程对外界做功为：

$$
\begin{aligned}
A' &= \int p dV \\
&= C\int \frac{dV}{V^n} \\
&= \frac{C}{n-1}\left(V_{\rm ini}^{1-n} - V_{\rm fin}^{1-n}\right) \\
&= \frac{1}{n-1}\left(p_{\rm ini}V_{\rm ini} - p_{\rm fin}V_{\rm fin}\right) \\
&= -\frac{\nu R}{n-1}\Delta T
\end{aligned}
$$

即

$$A' = -\frac{\nu R}{n-1}\Delta T$$

理想气体多方过程的热容量

多方过程的热容量C_n满足

$$dU = C_V dT = C_n dT - pdV$$

即

$$pdV + (C_V - C_n)\frac{pdV + Vdp}{\nu R} = 0$$

又由多方过程的定义可推出

$$pdV + (n-1)(pdV + Vdp) = 0$$

对比两式即得

$$C_n = C_V - \frac{\nu R}{n-1}$$

这结果很好理解，C_V用于描述内能的增加，$-\frac{\nu R}{n-1}$用于描述气体对外做功消耗的能量。

或者写成摩尔热容

$$C_n^{\mathrm{mol}} = C_V^{\mathrm{mol}} - \frac{R}{n-1}$$

多方过程的例子：等压过程

等压过程是$n = 0$的多方过程。故 做功

$$A' = \nu R \Delta T$$

热容量

$$C_p^{\mathrm{mol}} = C_V^{\mathrm{mol}} + R$$

我们可以通过计算内能变化来检验上面的结果：

$$\Delta U = -A' + Q = -\nu R \Delta T + (C_V + \nu R)\Delta T = C_V \Delta T$$

多方过程的例子：绝热过程

绝热过程是$n = \gamma$的多方过程。故 做功

$$A' = -\frac{\nu R}{\gamma - 1}\Delta T$$

热容量

$$C = 0$$

我们可以通过计算内能变化来检验上面的结果:

$$\Delta U = -A' + Q = \frac{\nu R}{\gamma - 1}\Delta T = C_V \Delta T$$

多方过程的例子：等体过程

等体过程是$n = \infty$的多方过程。故 做功

$$A' = 0$$

热容量

$$C = C_V$$

我们可以通过计算内能变化来检验上面的结果:

$$\Delta U = -A' + Q = C_V \Delta T$$

多方过程的例子：等温过程

等温过程是$n = 1$的多方过程。这时无法直接用多方过程的做功公式。我们考虑$n = 1 + \epsilon$的情形，再让$\epsilon \to 0$。

做功

$$\text{đ}A' = -\frac{\nu R}{\epsilon} dT = \frac{\nu R}{\epsilon} \frac{T\epsilon}{V} dV = \nu R T d \ln V$$

积分即得

$$A' = -\frac{\nu R}{\epsilon} dT = \frac{\nu R}{\epsilon} \frac{T\epsilon}{V} dV = \nu R T \Delta(\ln V)$$

热容量

$$C = \infty$$

消化下

1 mol氧气经过$n=2$的多方过程从$T=300K$升温到$T=310K$。问这个过程中氧气对环境做功多少？从环境吸热多少？

下周期中考试

第七-八周作业 (序号接第六周)

19 已知无量纲速度的概率密度函数正比于

$$f(u_x, u_y, u_z) \propto (u_x^2 + u_y^2)e^{-u}$$

其中$u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$为速率。

- 求平均速率$\bar{u}$
- 求z方向的泻流速率$u_{n,z,\mathrm{leak}}$

20 在温度为300K，压强为$p = 1\,\mathrm{atm}$的氧气中放一个纳米音乐盒，音乐盒有个表面积为$10^{-4}\,\mathrm{mm}^2$的探头，当速率超过2792$\,\mathrm{m/s}$的氧气分子撞击探头表面时将触动音乐盒开关。问：音乐盒开关平均多久触发一次?