

税益 (13072919527) 及824, Cyrus Tang Building



机械振动

机械波

波动光学

整体相关性

热力学与气体动理论

宏观与微观

量子物理基础

整体相关性

激光、固体能带理论

概念方法

联系

热学

一. 热学的研究对象

热运动 宏观物体中分子、原子等的无规则运动

温度是热学中特有的物理量 —— 反映组成系统大量 微观粒子无规则热运动的激烈程度。

热现象 物体与温度有关的物理性质及状态的变化

热 学 研究热现象(与温度相关的)、热运动以及热运动与其它运动形式相互转化所遵循的规律性的学科。

热学

二. 热学的研究方法

宏观方法(或热力学方法):从宏观物体的总体上,通过观察、实验、总结、归纳出热力学基本定律,并以此为基础,通过逻辑、推理、演绎来阐明宏观物体的热学性质。宏观量 描述宏观物体特性的物理量

如: 温度、压强、体积、热容量、密度、熵等

一微观方法(或统计物理学方法):从微观粒子(分子、原子等)的运动和相互作用出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,应用统计的方法来阐明宏观物体的热学性质。

微观量 描述微观粒子特征的物理量

如:质量、速度、能量、动量等

热力学理论可用来验证统计物理学微观理论的正确性; 统计物理学理论则可深入揭示热力学宏观理论的本质。

	宏观理论 (热力学)	微观理论 (统计物理学)
研究对象	热现象	热现象
物理量	宏观量	微观量
出发点	观察和实验	微观粒子
方法	总结归纳 逻辑推理	力学规律 统计平均方法
优 点	普遍,可靠	揭露本质
缺 点	有局限、不深刻	无法自我验证
二者关系	热力学 <mark>验证</mark> 统计物理学, 统计物理学 <mark>揭示</mark> 热力学本质	

第11章 熱力学基础



§11.1 热力学的研究对象和研究方法

热力学是研究热现象的宏观理论

- ——根据<mark>实验</mark>总结出来的热力学定律,用严密的逻辑推理的方法,研究宏观物体的热力学性质
- —— 从<mark>能量转换</mark>的观点研究物质的热学性质及其宏观规律
- —— 不涉及物质的微观结构
- —— 主要理论基础是热力学的三大定律

本章的核心内容是热力学第一定律和热力学第二定律。

§11.2 平衡态与准静态过程 理想气体状态方程

一. 系统和外界

热力学系统热力学所研究的具体对象,简称系统。系统是由大量分子组成,如 气缸中的气体。



- 外界 系统以外的物体
- 系统与外界可以有相互作用

例如: 做功、热传递、质量交换等



• 系统的分类

开放系统 系统与外界之间,有物质交换,有能量交换。

封闭系统。系统与外界之间,无物质交换,有能量交换。

孤立系统。系统与外界之间,无物质交换,无能量交换。

二. 气体的状态参量 —— 热力学系统状态的描述

体积(V) 气体分子可能到达的整个空间的体积 $(SI: m^3)$

压强(p) 大量分子与器壁及分子之间不断碰撞而产生的宏观效果 (SI: Pa)

温度(T) 大量分子热运动的剧烈程度 (SI: K)

温标: 温度的数值表示方法

国际上规定水的三相点温度为 273.16 K

三相点是指在热力学里,可使一种物质三相(气相,液相,固相)共存的一个温度和压强的数值。举例来说,水的三相点在0.01℃(273.16K)及610.75Pa出现;而汞的三相点在-38.8344℃及0.2MPa出现。

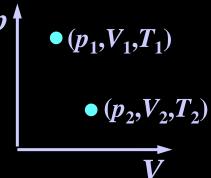
$$t(^{0}C) = T - 273.15(K)$$

$$T = t + 273.15(K)$$

三. 平衡态

1. 定义 在没有外界影响的情况下,系统各部分的宏观性质 在长时间内不发生变化的状态。 nf

处于平衡态的气体系统(无外场),其 状态可用一组确定的宏观量 (p,V,T) 表示





(1) 不受外界影响:

系统与外界之间**没有**物质交换,也不通过作功或传热的方式交换能量,内部也**没有**任何形式的能量转化

如:两头处于冰水、沸水中的金属棒

是一种稳定态,而不是平衡态

高温T₁ 低温T₂

判断平衡态的依据: 1) 不受外界影响;

2) 宏观性质不随时间变化

> 系统可以处于均匀的外力场中

处于重力场中气体系统的粒子数密度 随高度变化,但它是平衡态。



(2) 热平衡定律或热力学第零定律

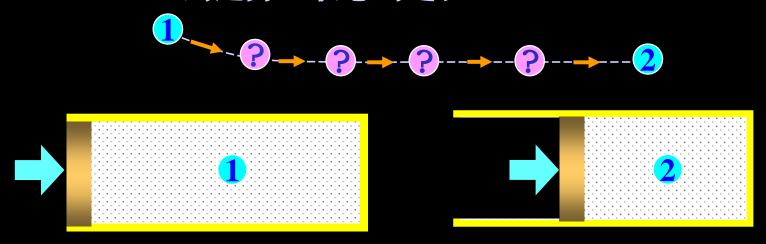
如果两个系统分别与处于确定状态的第三个系统达到热平衡,则这两个系统彼此也将处于热平衡。

热力学第零定律表明,处在同一平衡态的所有热力学系统都有一个共同的宏观性质;这个决定系统热平衡的宏观性质的物理量定义为温度。

- (3) 平衡是热动平衡
- (4) 平衡态是一种理想状态

四. 准静态过程

热力学过程 系统从某状态开始经历一系列的中间状态 到达另一状态的过程。



平衡过程

系统从某一平衡态变化到另一平衡态所经历 的任一中间状态都是平衡态

实际过程是经历一系列非平衡态的非平衡过程

系统状态变化 → 原有平衡被破坏(非平衡态) → 重新平衡

准静态过程 在过程进行的每一时刻,系统都无限地接近平衡态。

弛豫时间τ

—— 系统从平衡态被破坏到平衡态重新建立所需的时间

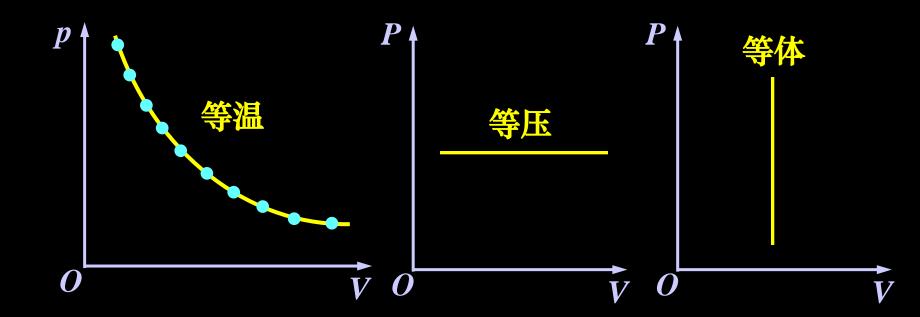
实际过程是非准静态过程,但只要过程进行的时间(t)远大于系统的弛豫时间(t),均可看作准静态过程。如:实际汽缸的压缩过程可看作准静态过程

$$t = 10^{-1} s$$

$$\tau = 10^{-3} s$$



- (1) 准静态过程是一个理想过程;
- (2) 除一些进行得极快的过程(如爆炸过程)外,大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程;
- (3) 准静态过程在状态图上可用一条曲线表示,如图



五. 理想气体的状态方程(平衡态)

气体的状态方程 T = f(p, V)

† 实验定律

在温度不太低(与室温相比)和压强不太大(与大气压相比)

- 1. 等温过程: 玻意耳-马略特定律 (pV=const)
- 2. 等体过程: 盖-吕萨克定律 (p/T=const)
- 3. 等压过程: 查理定律 (V/T=const)
- 4. 道尔顿分压定律:混合气体的压强等于各组分独立存在时的分压强之和
- 5. 阿伏加德罗定律:在同样的温度和压强下,相同体积的气体含有相同数量的分子。在标准状态(1.01×Pa, 273K)下,1摩尔任何气体所占有的体积为22.4升。

理想气体的状态方程 PV = vRT (克拉珀龙方程)



说明

- $\overline{R} = 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (1) 理想气体的宏观定义:在任何条件下都<mark>严格遵守克拉珀</mark> 龙方程的气体;
- (2) 实际气体在**压强不太高,温度不太低**的条件下,可当作 理想气体处理,且温度越高、压强越低,精确度越高;
- (3) 混合理想气体的状态方程为

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

其中
$$p = \sum_{i} p_{i}$$
 $m = \sum_{i} m_{i}$ $M = \frac{m}{\sum_{i} v_{i}}$

例 柴油机的汽缸容积为 $0.827\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$ 。压缩前汽缸的空气温度为 $320\,\mathrm{K}$,压强为 $8.4\times10^4\,\mathrm{Pa}$,当活塞急速推进时可将空气压缩到原体积的 1/17,使压强增大 到 $4.2\times10^6\,\mathrm{Pa}$ 。

求 这时空气的温度

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1$$

$$T_2 = \frac{4.2 \times 10^6}{8.4 \times 10^4} \times \frac{1}{17} \times 320 = 941 \text{ K}$$

若在这时将柴油喷入汽缸,柴油将立即燃烧,发生爆炸,推 动活塞作功,这就是柴油机点火的原理。

1. 气体的状态参量

体积(V) 压强(p) 温度(T)

2. 平衡态

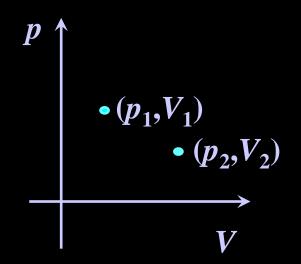
在没有外界影响的情况下,系统各部分的宏观性质 在长时间内不发生变化的状态。

- ✓平衡态是一种宏观效果,是一种热动平衡
- ✓系统与外界的关系: 孤立系统 ←→ 外界影响
- ✓平衡态时,系统各部分的宏观性质不一定相同
- ✓平衡态时,系统中不存在宏观的流 (可作为判据)

平衡态时的气体系统:

若没有外场影响,则系统各部分性质均匀

在热力学坐标图上可用一个点表示系统的一个平衡态



3. 理想气体的状态方程 (平衡态)

 $pV = \nu RT$ (克拉珀龙方程)

理想气体适用范围:温度不太低、压强不太高

4. 准静态过程

在热力学过程进行的每一时刻,系统都无限地接近平衡态实际过程进行的时间 t >> 弛豫时间 $\tau \to a$ 看作准静态过程准静态过程在状态图上可用一条曲线表示

§11.3 功 热量 内能 热力学第一定律

热力学系统与外界传递能量的两种方式 { 传热

一. 功 热量 内能

- 1. 概念
- 功(A) 是做功过程中能量传递和转化的量度; \rightarrow 过程量 系统对外界作功:A > 0;外界对系统作功:A < 0
- 热量(Q) 是传热过程中所传递能量多少的量度; \rightarrow 过程量系统吸热: Q > 0 ; 系统放热: Q < 0
- •内能(E) 是物体中分子无规则运动能量的总和; \rightarrow 状态量

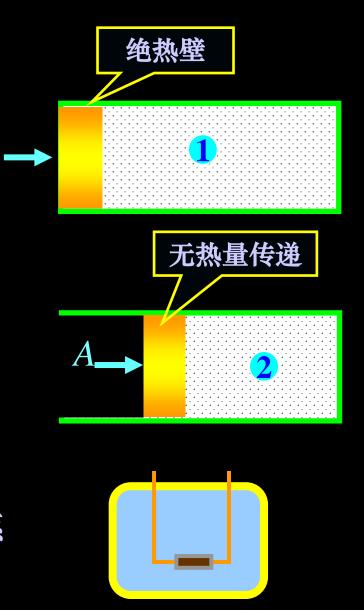
2. 功与内能的关系

外界仅对系统作功, 无传热

$$\mathbf{0} = (E_2 - E_1) + A$$



- (1) 内能的改变量可以用绝 热过程中外界对系统所 作的功来量度;
- (2) 此式给出过程量与状态量的关系



3. 热量与内能的关系

外界与系统之间不作功,仅传递热量

$$Q = (E_2 - E_1)$$



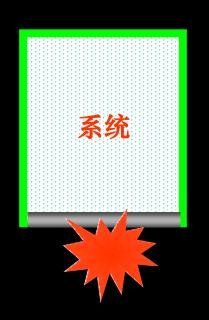
说明

- (1) 在外界不对系统作功时,内能的改变量也 可以用外界对系统所传递的热量来度量;
- (2) 此式给出过程量与状态量的关系
- (3) 作功和传热效果一样,本质不同

二. 热力学第一定律

外界与系统之间不仅作功,而且传递热量,则有

$$Q = (E_2 - E_1) + A$$



 $Q = (E_2 - E_1) + A \rightarrow$ 系统从外界吸收的热量,一部分使其内能增加,另一部分则用以对外界作功。(热力学第一定律) 对于无限小的状态变化过程,热力学第一定律可表示为 dQ = dE + dA



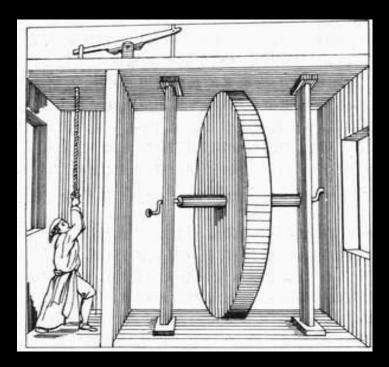
说明

- (1) 热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的能量守恒 与转换定律;
- (2) 适用于任何热力学系统(气、液、固);
- (3) 此定律只要求系统的初、末状态是平衡态,至于过程中 经历的各状态则不一定是平衡态。
- (4) 第一类永动机是不可能实现的。
 - —— 这是热力学第一定律的另一种表述形式

热力学第一定律反映了系统对外作功必须从外界吸收热量或者减少系统内能,即第一类永动机不可能实现.

1714年,有位德国人奥尔菲留斯发明了一个"永动机"

——自动轮



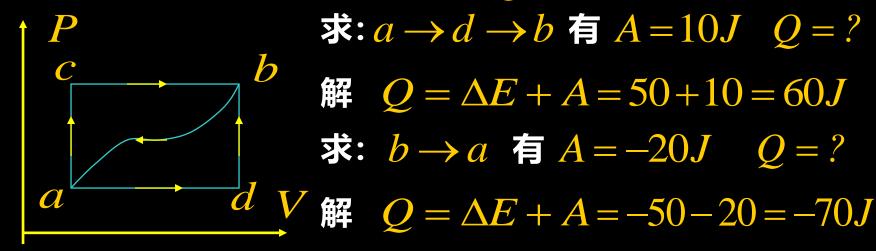
最后骗局被奥尔菲留斯家的女仆揭穿了。

原来这间安放自动轮的房子里修了一个夹壁墙,只要有人在夹壁墙内牵动绳子,轮子就会转。轮子不是"永动"的,而是"人动"的。

- 热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的能量守恒 与转换定律
- 此定律只要求系统的初、末状态是平衡态,至于过程中 经历的各状态则不一定是平衡态。
- 第一定律的适用范围与过程是否是准静态过程无关

$$Q = \Delta E + A$$
 对非准静态过程也适用 $\delta Q = \Delta E + \delta A$ 适用于气、液、固态系统

例 已知 $a \rightarrow c \rightarrow b$ 有 A = 30J Q = 80J



§11.4 准静态过程中功和热量的计算

一. 准静态过程中功的计算

$$dA = fdl = pSdl = pdV$$

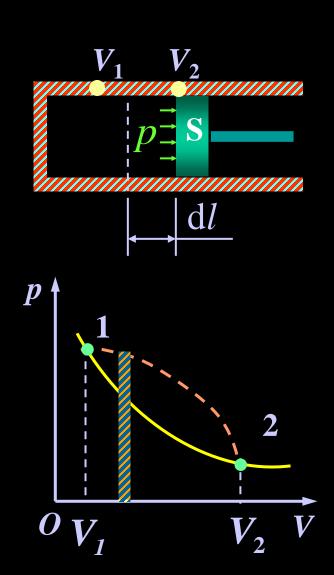
$$A = \int_{V_I}^{V_2} p \mathrm{d}V$$

(功是一个过程量)

热力学第一定律可表示为

$$dQ = dE + pdV$$

$$Q = (E_2 - E_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



二. 准静态过程中热量的计算

1. 热容

• 热容

$$C_x = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x$$
 $C_x = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$

• 比热容

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x$$
 $c_x = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$

●摩尔热容

$$C_x = \frac{1}{\mathbf{v}} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x$$
 $C_x = \frac{1}{\mathbf{v}} \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

注意: 热容是过程量, 式中的下标 x 表示具体的过程。

2. 定体摩尔热容 C_V 和定压摩尔热容 C_p (1 摩尔物质)

(1) 定体摩尔热容 C_V

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{Q_V}{\Delta T}\right) = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_V$$

(2) 定压摩尔热容 C_n

$$C_{p} = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{Q_{p}}{\Delta T}\right) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} = \left[\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_{p} + p\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_{p}\right]$$

3. 热量计算

$$Q_x = \mathbf{v} \int_{T_1}^{T_2} C_x \mathrm{d}T$$

若 C_x 与温度无关时,则

$$Q = \mathbf{v} \ C_x (T_2 - T_2)$$

§11.5 理想气体的内能和 C_V , C_p

一. 理想气体的内能

问题: 气体的内能是p, V, T 中任意两个参量的函数,其

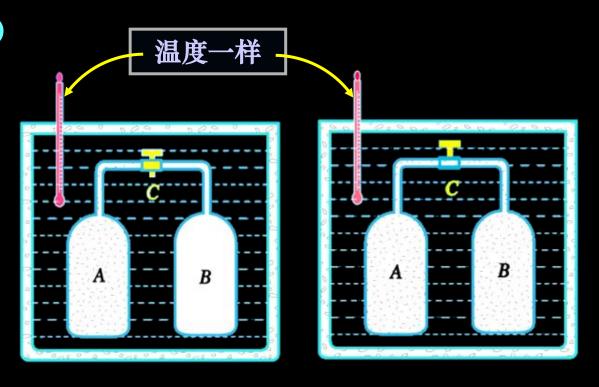
具体形式如何?

1. 焦耳试验 (1845年)

(1) 实验装置

实验结果

膨胀前后温度计的读数未变



(2) 分析

气体的绝热自由膨胀过程
$$Q=0$$
 $A=0$

$$Q = (E_2 - E_1) + A$$
 $E_2 = E_1$

$$E = E(T)$$

气体的内能仅是其温度的函数 —— 这一结论称为焦耳定律



说明

(1) 焦耳实验室是在1845年完成的。温度计的精度为 0.01℃ 水的热容比气体热容大的多,因而水的温度可能有微小 变化,由于温度计精度不够而未能测出。

通过改进实验或其它实验方法(焦耳-汤姆孙实验),证实仅理想气体有上述结论。

(2) 焦耳自由膨胀实验是非准静态过程!!

二. 理想气体的摩尔热容 C_V , C_p 和内能的计算

- 1. 定体摩尔热容 C_V 和定压摩尔热容 C_p
- 定体摩尔热容 C_V

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{Q_V}{\Delta T}\right) = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \frac{dE}{dT}$$

• 定压摩尔热容 C_p

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right) + p\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right) = C_V + p\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p$$

1 mol 理想气体的状态方程为

$$pV = RT$$

压强不变时,有 pdV = RdT

$$p(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T})_p = R$$

$$C_p = C_V + R$$
 迈耶公式

$$C_p / C_V = \gamma$$
 比热容比

单原子气体:
$$C_V \approx \frac{3}{2}R$$
 双原子气体: $C_V \approx \frac{5}{2}R$

2. 理想气体内能的计算

$$dE = vC_V dT$$

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} v C_V dT$$

- 例 如图,一绝热密封容器,体积为 V_0 ,中间用隔板分成相等的两部分。左边盛有一定量的氧气,压强为 p_0 ,右边一半为真空。
- 求 把中间隔板抽去后,达到新平衡时气体的压强

$$\mathbf{M}$$
 绝热过程 $Q=0$

自由膨胀过程 A=0

根据热力学第一定律,有

$$\Delta E = 0$$
 $T_1 = T_2$

 p_{0}

因为初、末两态是平衡态,所以有

$$\frac{p_0 \cdot (V_0/2)}{T_1} = \frac{pV_0}{T_2} \qquad p = \frac{p_0}{2}$$