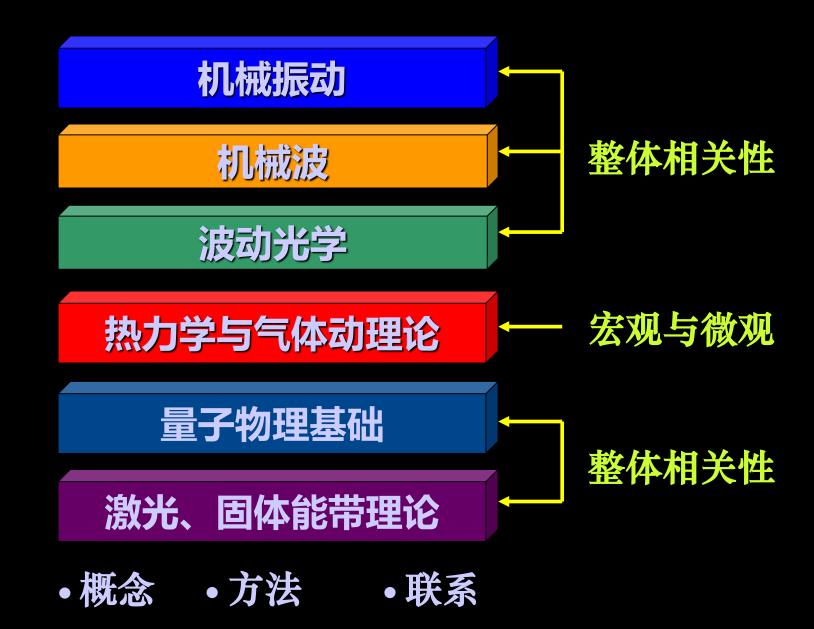


税益 (13072919527) 及824, Cyrus Tang Building



本学期的任务和要求



	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	

1. 气体的状态参量

体积(V) 压强(p) 温度(T)

2. 平衡态

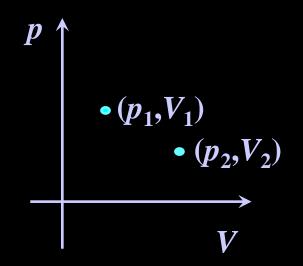
在没有外界影响的情况下,系统各部分的宏观性质 在长时间内不发生变化的状态。

- ✓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 = vRT (克拉珀龙方程)

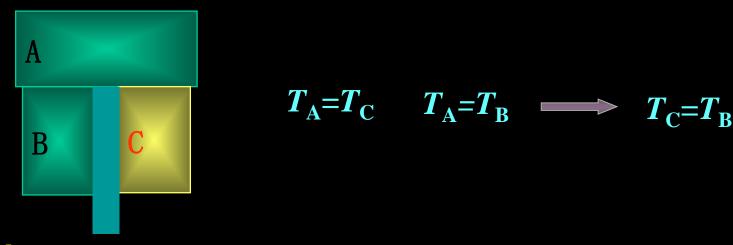
理想气体适用范围:温度不太低、压强不太高

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 $\tau \to$ 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

◆ 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。



● 平衡态

在没有外界影响的情况下,系统各部分的<mark>宏观性</mark>质在长时 间内不发生变化的状态。

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

§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

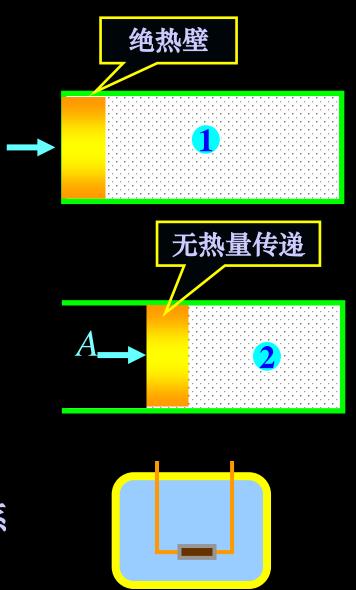
2. 功与内能的关系

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

$$Q = (E_2 - E_1)$$



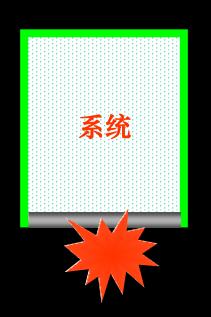
说明

- (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



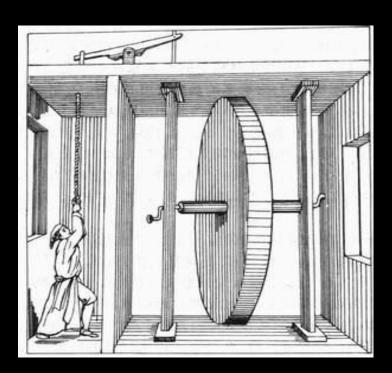
说明

- (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



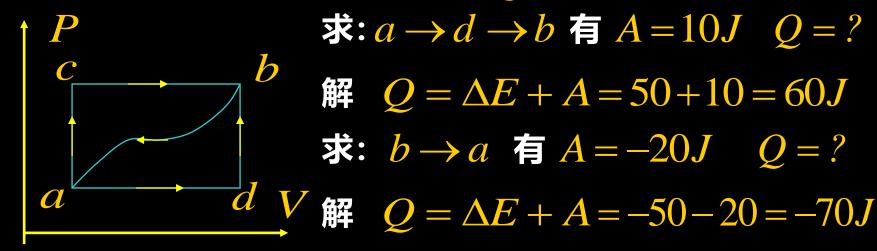
最后骗局被奥尔菲留斯家的女仆揭穿了。

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



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

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

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

§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

$$dA = fdl = pSdl = pdV$$

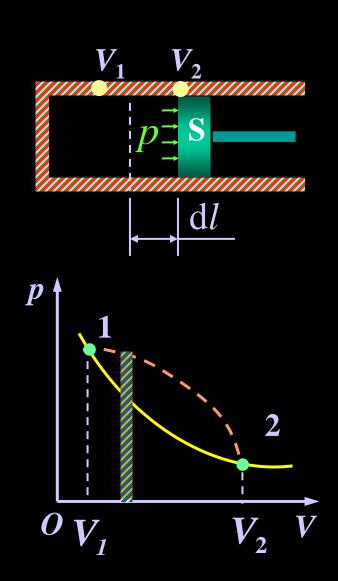
$$A = \int_{V_I}^{V_2} p \mathrm{d}V$$

(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

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

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

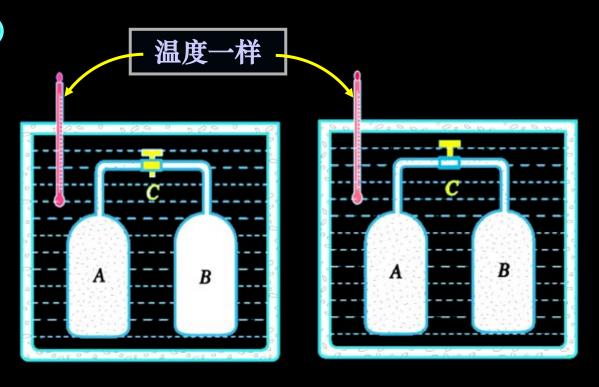
具体形式如何?

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

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

§11.6 热力学第一定律对理想气体 在典型准静态过程中的应用

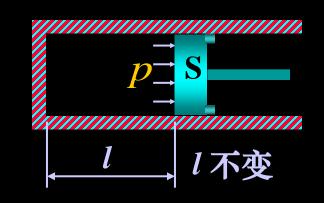
一. 等体过程

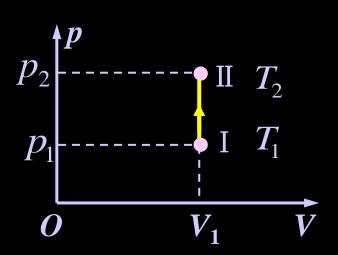
$$A=0$$

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

 $\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} v C_V dT = v C_V (T_2 - T_1)$

等体过程中气体吸收的热量,全部用来增加它的内能,使其温度上升





二. 等压过程

• 功

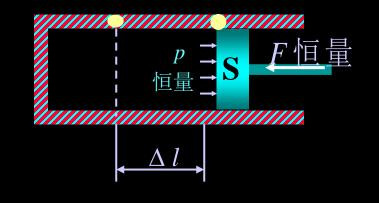
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p(V_2 - V_1)$$
$$= vR(T_2 - T_1)$$

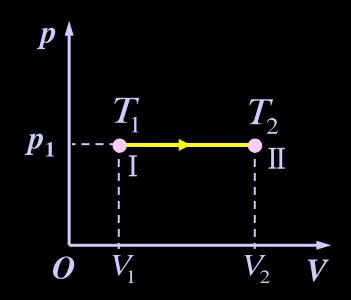
• 热量

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

内能

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} v C_V dT = v C_V (T_2 - T_1)$$





等压膨胀过程中气体吸收的热量,一部分 用来对外作功,其余则用来增加其内能

三. 等温过程

- 内能 $\Delta E = 0$
- 功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{vRT}{V} dV$$
$$= vRT \ln \frac{V_2}{V_1} = vRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

热量

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

恒 源

等温膨胀过程中气体吸收的热量全部用 来对外作功;等温压缩中外界对气体所 的功,都转化为气体向外界放出的热量

- 例 质量为 2.8g, 温度为 300K, 压强为 1atm 的氮气, 等压膨胀 到原来的 2 倍。
- 求 氮气对外所作的功,内能的增量以及吸收的热量
- 解根据等压过程方程,有

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \qquad \longrightarrow \qquad T_2 = 600 \,\mathrm{K}$$

因为是双原子气体
$$C_V = (5/2)R; C_p = (7/2)R$$

$$A = p(V_2 - V_1) = vR(T_2 - T_1) = 249 \text{ J}$$

$$Q_p = v C_p(T_2 - T_1) = 873 \text{ J}$$

$$\Delta E = vC_V(T_2 - T_1) = 624 \text{ J}$$

§11.7 绝热过程

一. 绝热过程

系统在绝热过程中始终不与外界交换热量

- 良好绝热材料包围的系统发生的过程
- 进行得较快,系统来不及和外界交换热量的过程

1. 理想气体的绝热过程方程 (准静态绝热过程)

对无限小的准静态绝热过程有

$$dA + dE = 0 \longrightarrow pdV = -vC_VdT$$

$$pV = vRT \longrightarrow pdV + Vdp = vRdT$$

$$(C_V + R)pdV + C_VVdp = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

$$pV^{\gamma} = C_1$$

利用上式和状态方程可得

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C_3$$

2. 绝热过程曲线

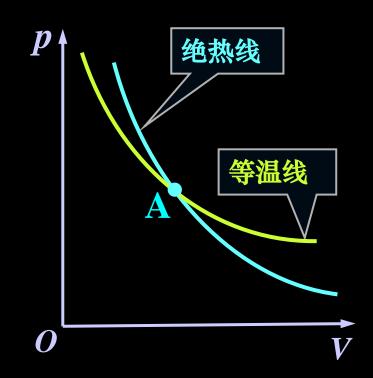
$$pV^{\gamma} = C_1$$

$$pV = C_2$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

由于 $\gamma > 1$,所以绝热线要比等温线c—些。



3. 绝热过程中功的计算

$$A = -(E_2 - E_1) = -\nu C_V (T_2 - T_1)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^{\gamma} \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{1}{1 - \gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$= \frac{\nu R}{1 - \gamma} (T_2 - T_1)$$

绝热过程中,理想气体不吸收热量,系统减少的内能,等 于其对外作功 。

- 例 一定量氮气,其初始温度为 300 K,压强为1atm。将其绝热压缩,使其体积变为初始体积的1/5。
- 求 压缩后的压强和温度
- 解氮气是双原子分子

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{(7/2)}{(5/2)} = \frac{7}{5}$$

根据绝热过程方程的p、V关系,有

$$p_2 = p_1 (V_1/V_2)^{\gamma} = 1 \times 5^{\frac{7}{5}} = 9.52 \text{ atm}$$

根据绝热过程方程的T、V 关系,有

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} = 300 \times 5^{\frac{7}{5}-1} = 571 \text{K}$$

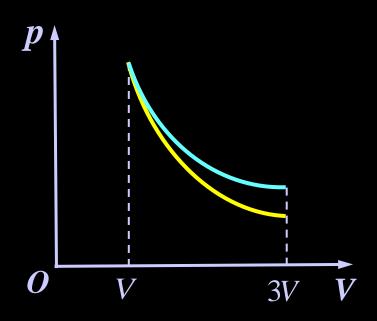
- 例 温度为25°C, 压强为1atm 的1mol 刚性双原子分子理想气体经等温过程体积膨胀至原来的3倍。
- 或 (1) 该过程中气体对外所作的功;
 - (2) 若气体经绝热过程体积膨胀至原来的3倍,气体对外所作的功。

解(1)由等温过程可得

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V}$$
$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.72 \times 10^3 \text{ J}$$

(2) 根据绝热过程方程,有

$$T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{\gamma - 1} = 192 \text{ K}$$



将热力学第一定律应用于绝热过程方程中,有

$$A = -\Delta E$$

 $\Delta E = \nu C_V (T_2 - T_1) = -2.2 \times 10^3 \,\text{J}$
 $A = 2.2 \times 10^3 \,\text{J}$