



第五章热力学基础

热力学第一定律



第五章热力学基础

教学内
容

5.1 内能 功和热量 准静态过程

5.2 热力学第一定律

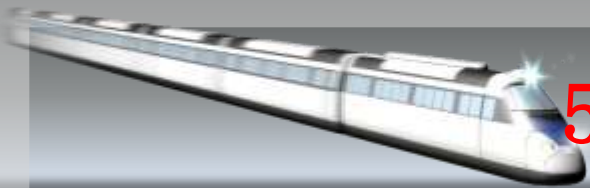
5.3 气体的摩尔热容

5.4 绝热过程

5.5 循环过程 卡诺循环

5.6 热力学第二定律





5.1 内能 功和热量 准静态过程

5.1.1 内能

理想气体内能

$$E = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} RT$$

理想气体内能的增量是温度的单值函数，只与始末状态的温度有关，而与过程无关。

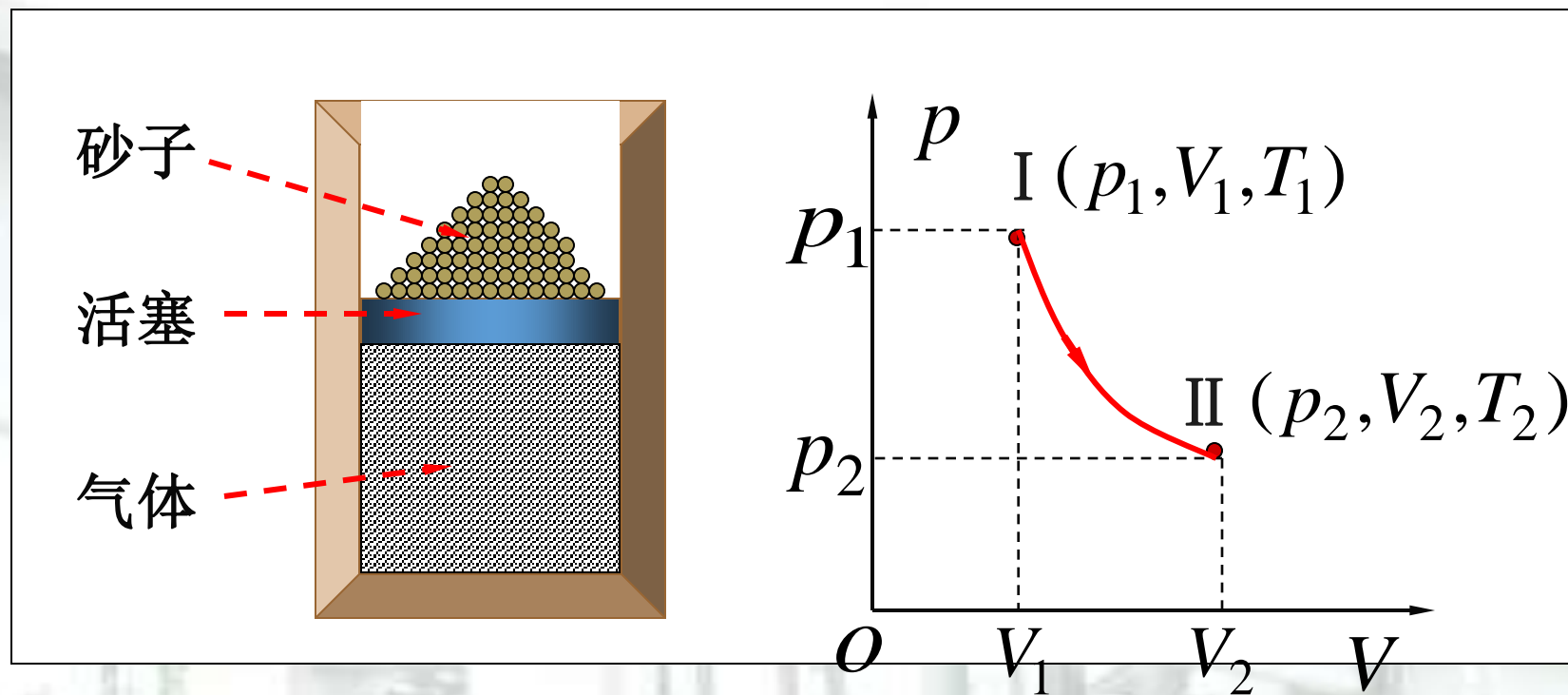
$$\Delta E = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} R \Delta T$$

实验表明：只要系统的始末状态相同，外界与系统交换的能量是相同的，不论方式和具体过程如何。

实践表明，要改变一个热力学系统的状态，也即改变其内能，通常有两种方式：做功和传递热量。做功和传递热量均可作为内能变化的量度。 $1\text{cal}=4.18\text{J}$

5.1.2 准静态过程（理想化的过程）

准静态过程：从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似看做平衡态的过程。

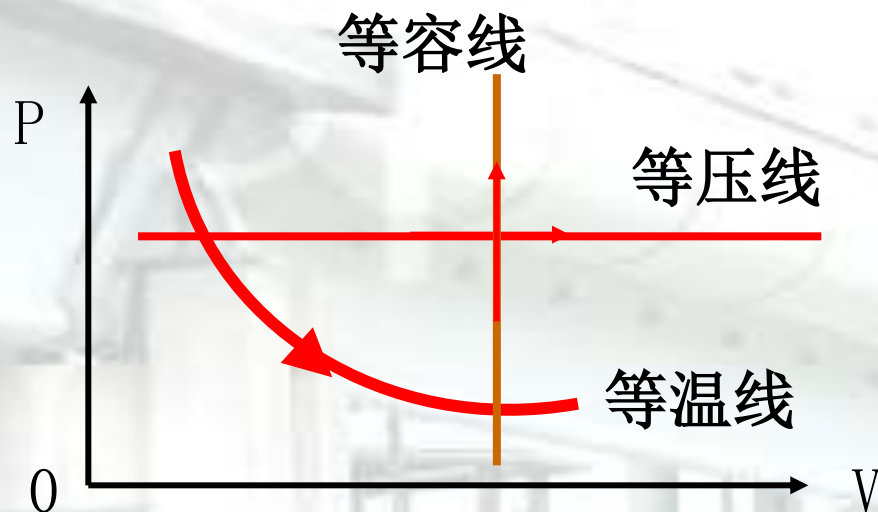


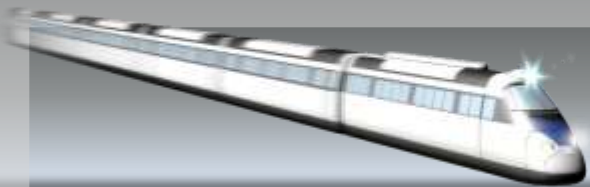
5.1.2 准静态过程（理想化的过程）

* 准静态过程可以用状态图来表示

对于给定的准静态过程，在P-V图（或P-T图，T-V图）上都能找到一条曲线与之对应。

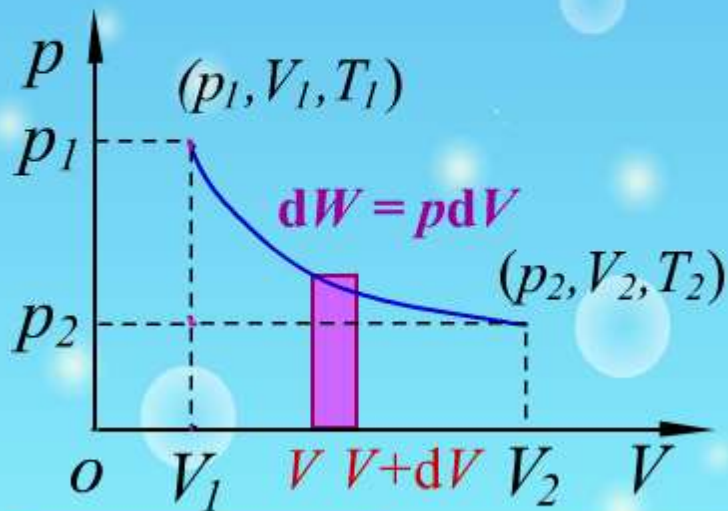
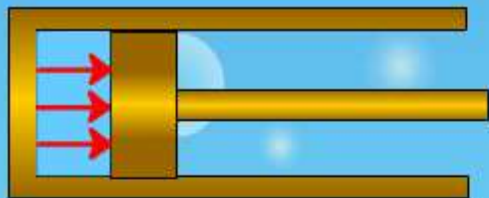
对于非准静态过程（即非平衡过程），在P-V图上找不到相应的曲线与之对应。





5.1.3 准静态过程的功和热量

做功是宏观运动，而内能增加是系统分子热运动（微观运动）的加剧，所以做功改变系统的内能，是有规则的宏观运动转变成无规则的微观热运动。

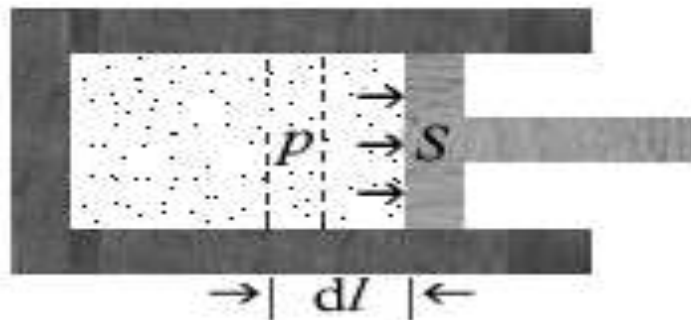


不同过程的功

负功

正功

➤ 1 体积功的计算



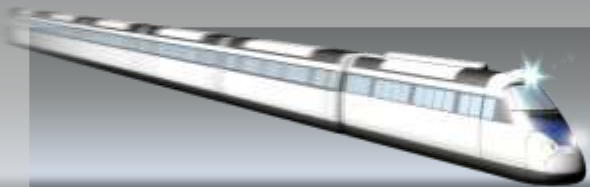
$$dW = Fdl = pSdl = pdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

上一页

下一页

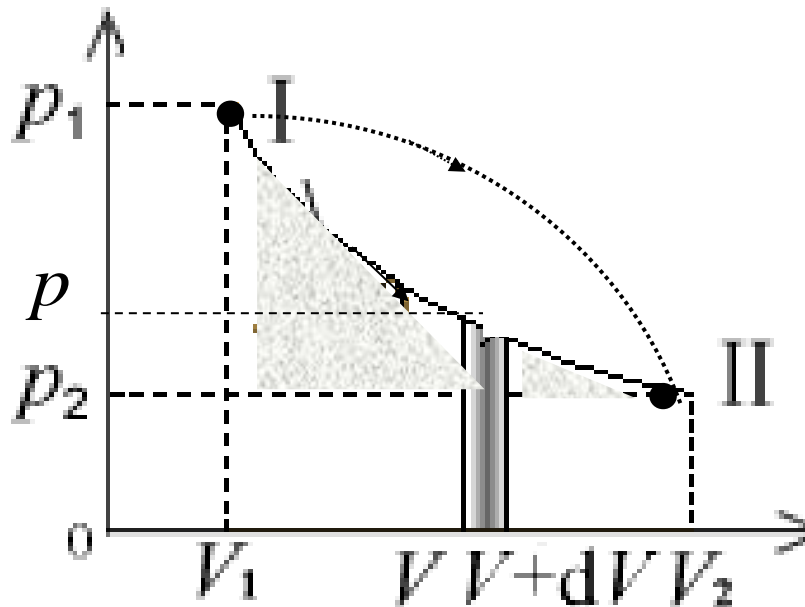
返回目录



5.1.3 准静态过程的功和热量

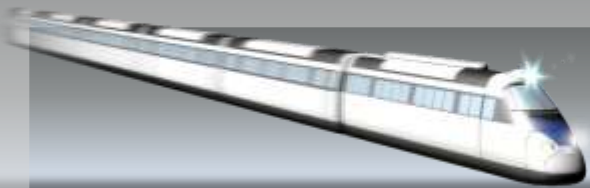
2 体积功的图示

系统在一个准静态过程做的体积功，可以在 p - V 图上直观地表示出来。在微小的过程中，元功 dW 的大



小为图中 $V \sim V + dV$ 之间曲线下阴影所示窄条面积。整个过程中系统做功的大小，它等于 p - V 图中从 I 到 II 的过程曲线，横坐标 V_1 到 V_2 之间曲边梯形的面积所示。

注意： 做功与过程有关。



5.1.3 准静态过程的功和热量

3 热量

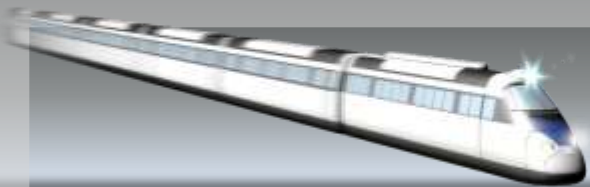
(1) 系统与外界之间由于存在温度差而传递的能量叫做热量。交换的热量与过程密切相关，故热量也是过程量。

(2) 当系统与外界有温差时，系统与外界传递无序热运动能量的方式叫做热传递。热传递也是使系统的热力学状态发生改变的方式。

(3) 准静态过程中热量的计算有两种方法。其一，热

容量法， $dQ = \frac{M}{M_{mol}} C_m dT$ 和 $Q = \frac{M}{M_{mol}} C_m (T - T_0)$ ，式中 C_m 为物

质在某过程中的摩尔热容量，即 1mol 物质的热容



5.1.3 准静态过程的功和热量

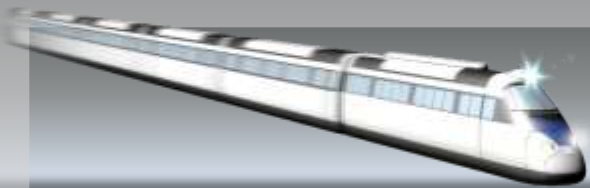
量，其值由物质和过程决定， dT 及 $(T - T_0)$ 均为系统温度的改变；其二，通过热力学第一定律计算过程中的热量，这将在下一节中讨论。

单位：焦耳 J

热、功转换关系为 $1\text{cal} = 4.18\text{J}$

(4) 功与热量的异同

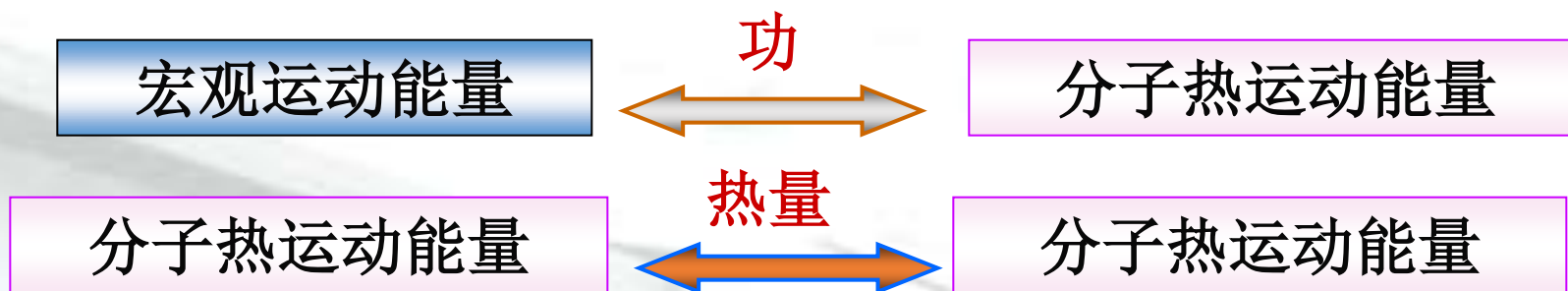
- 1) 过程量：与过程有关；
- 2) 等效性：改变系统热运动状态作用相同；

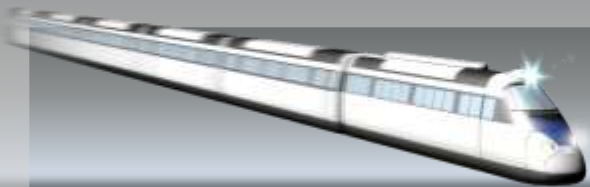


5.1.3 准静态过程的功和热量

$$1 \text{ 卡} = 4.18 \text{ J} , \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ 卡}$$

3) 功与热量的物理本质（能量转换）不同。





5.2 热力学第一定律

5.2.1 热力学第一定律

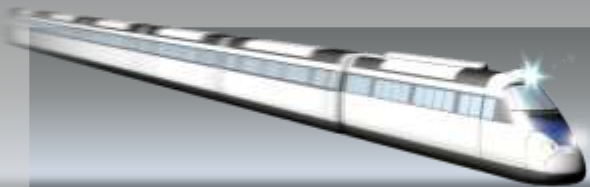
如果有一系统，外界向它传递的热量（系统吸热）为 Q ，使系统内能从 E_1 变为 E_2 ，同时系统对外做功 W ，则有

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

系统吸收的热量，一部分转化成系统的内能；另一部分转化为系统对外所做的功。

第一定律的符号规定

	Q	$E_2 - E_1$	W
+	系统吸热	内能增加	系统对外界做功
-	系统放热	内能减少	外界对系统做功



5.2.1 热力学第一定律

如果系统经历一微小变化，即所谓微过程，热力学第一定律应写为

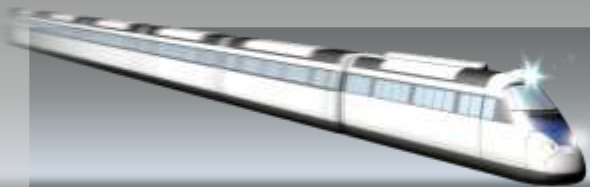
$$dQ = dE + dW$$

如果系统是通过体积变化来做功

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

$$dQ = dE + p dV$$

说明 1 对于联结初态 1 到终态 2 的各种不同变化过程，内能增量 $E_2 - E_1$ 是相同的，与过程无关。



5.2.1 热力学第一定律

2 热力学第一定律的另一表述 我们把系统从某一初态出发，经历一系列过程后回到初态，既不需要外界供给热量，又能不停地对外做功的机械称为第一类永动机。因此热力学第一定律又可表述为：第一类永动机是不可能制造成功的。

5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

1 等容过程

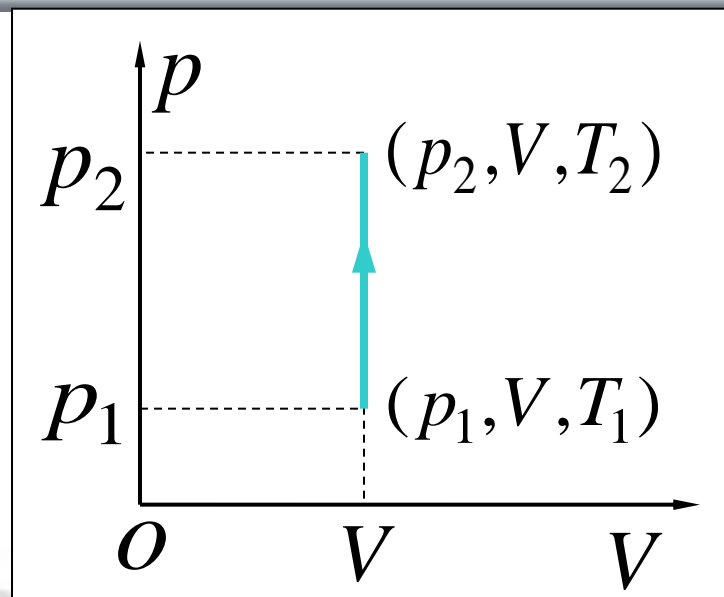
特征 $V = \text{恒量}$

过程方程 $pT^{-1} = \text{恒量}$

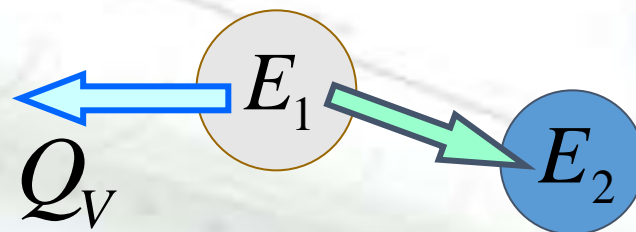
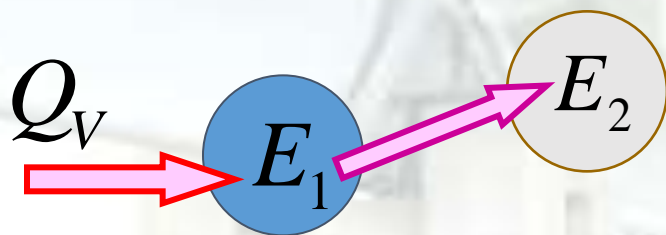
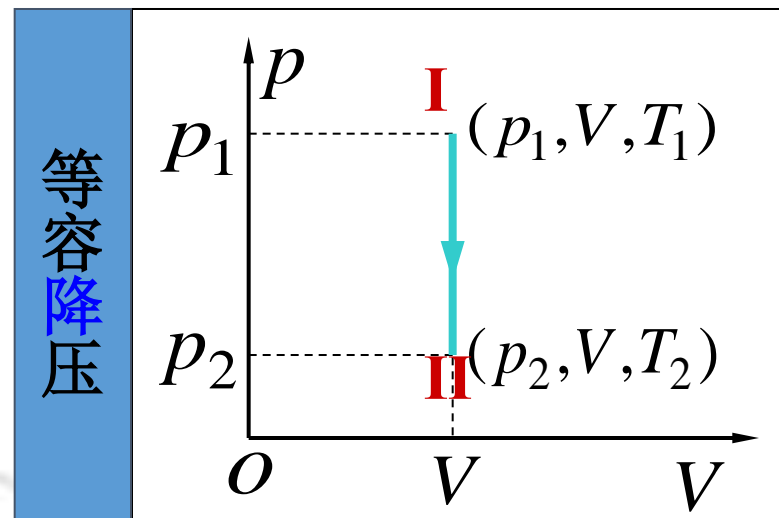
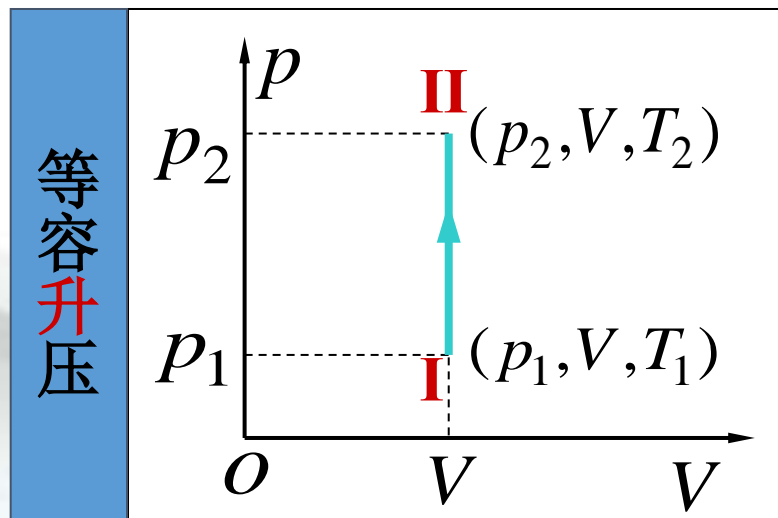
$$dV = 0 \rightarrow dW = pdV = 0$$

热力学第一定律 $dQ_V = dE$

$$Q_V = \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{M}{M_{mol}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$



5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用



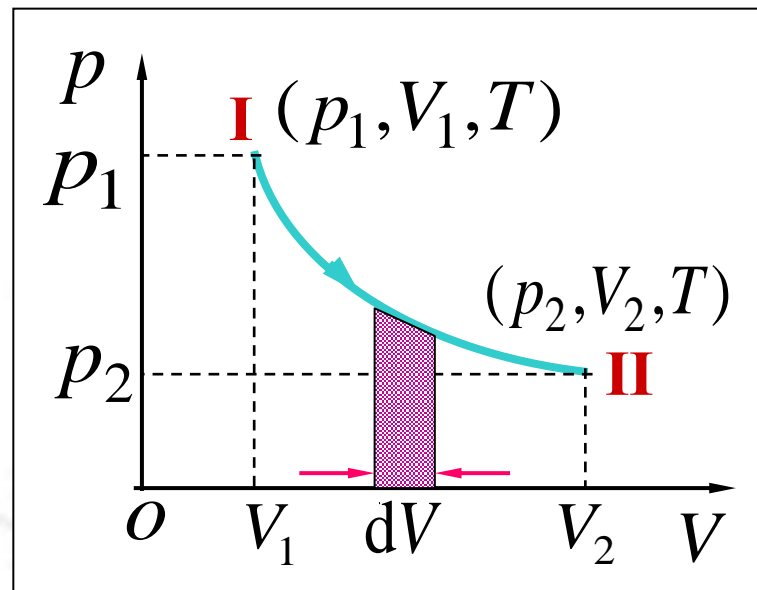
5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

2 等温过程

特征 $T = \text{恒量}$

过程方程 $pV = \text{恒量}$

功 $dW_T = p dV$

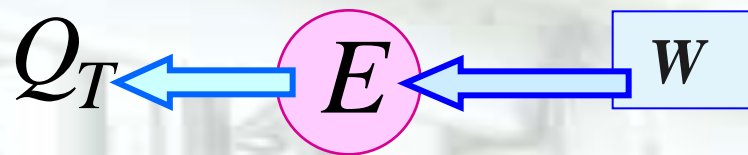
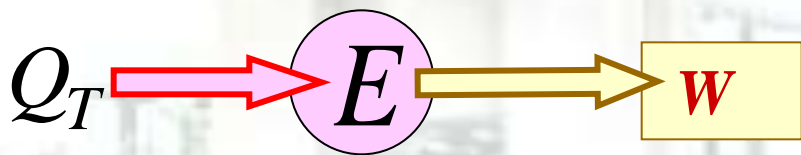
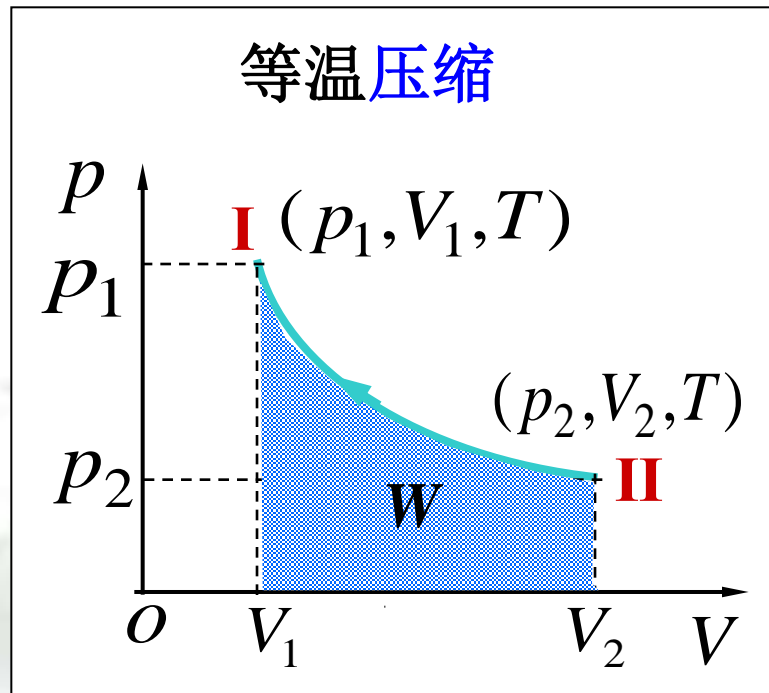
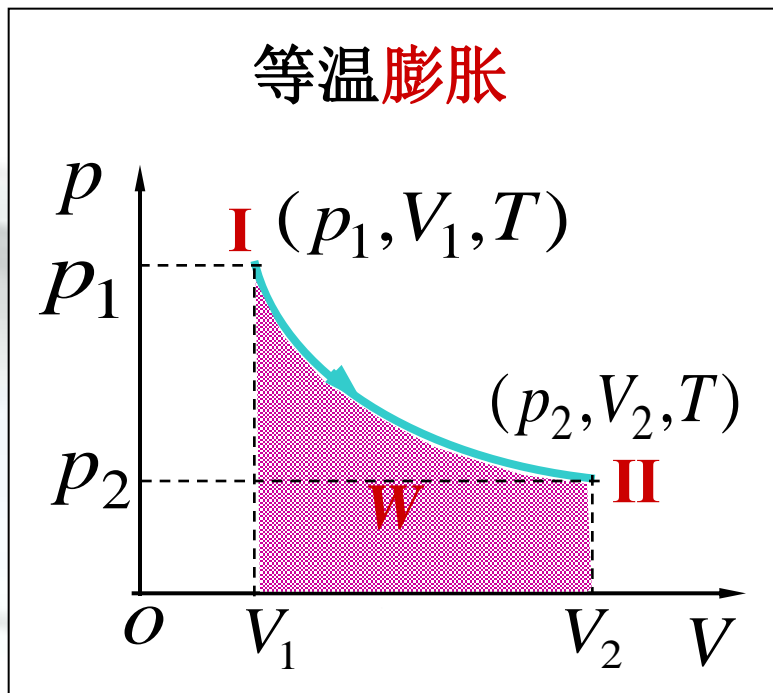


$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{M_{mol}} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_T = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{mol}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

在等温过程中，理想气体吸收的热量全部用来对外做功，系统内能保持不变。



5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

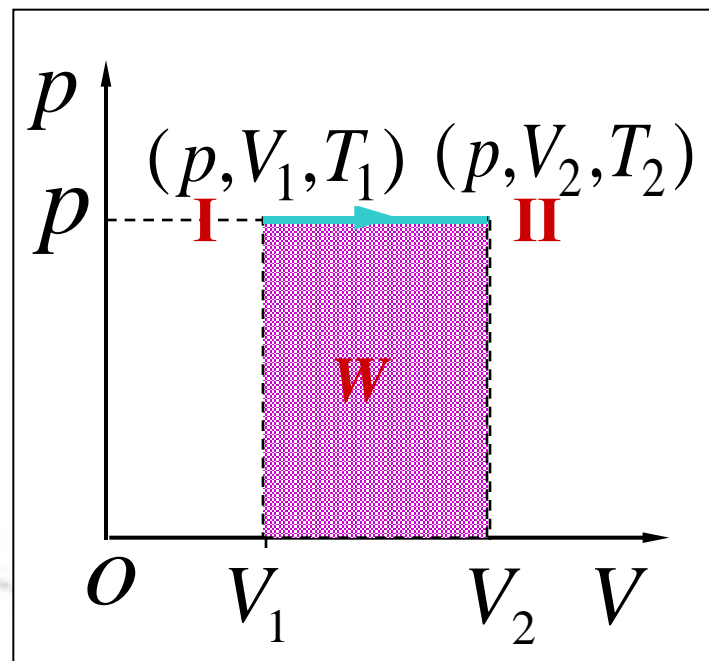
3 等压过程

特征 $p = \text{恒量}$

过程方程 $VT^{-1} = \text{恒量}$

功
$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

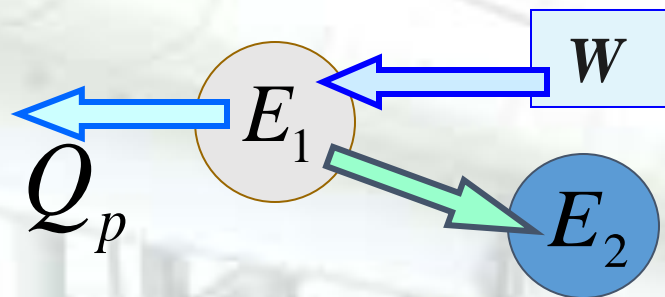
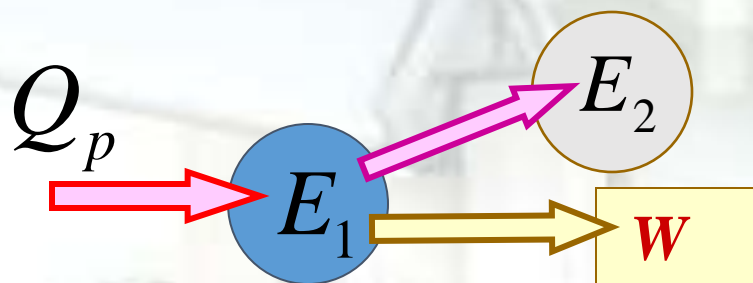
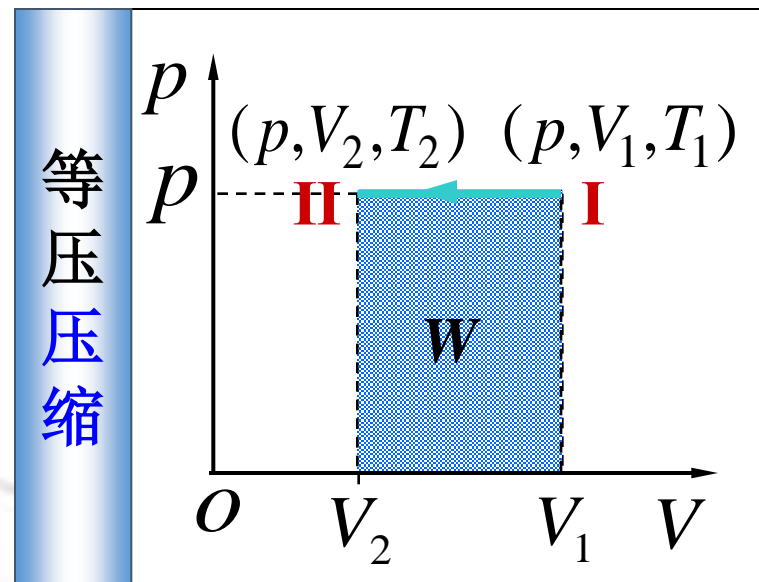
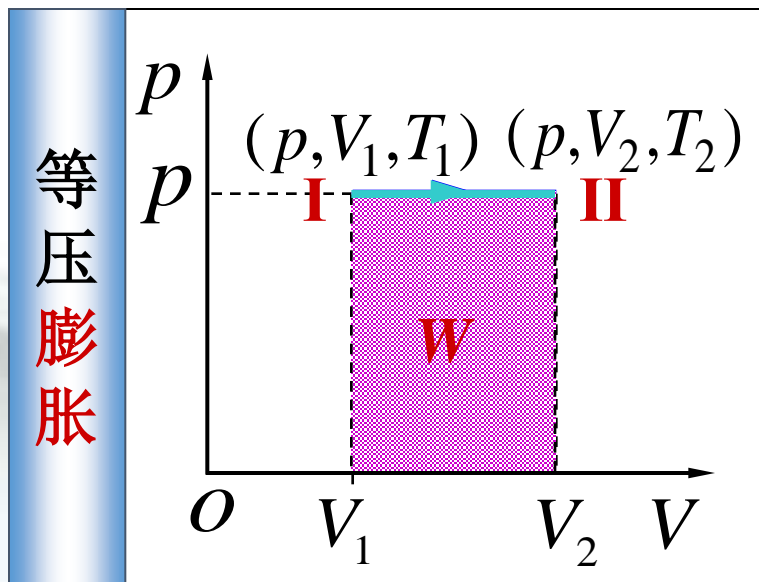
$$W_p = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1)$$



$$Q_p = \Delta E + p(V_2 - V_1) = E_2 - E_1 + \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i + 2}{2} R(T_2 - T_1)$$

5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用



5.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

※三种过程中气体做的功

等容过程

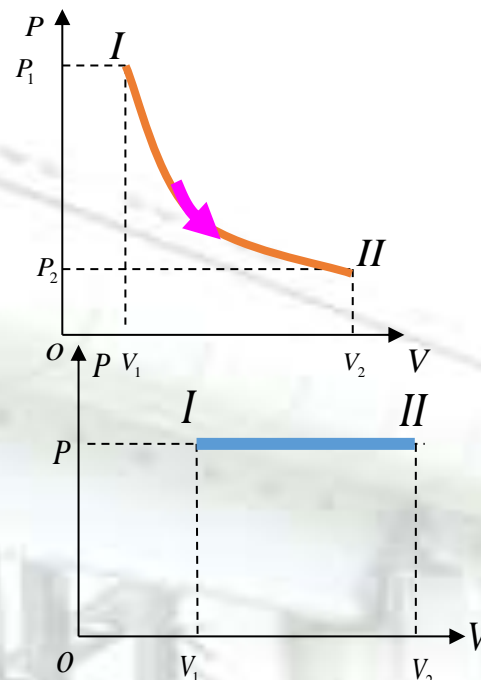
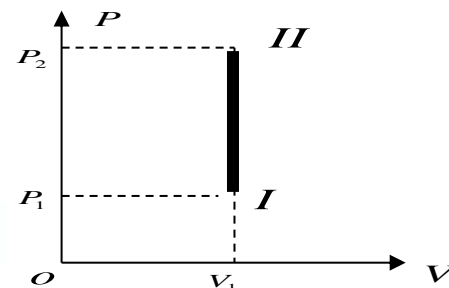
$$W_V = 0$$

等温过程

$$W_T = \begin{cases} \nu RT \ln(V_2/V_1) \\ \nu RT \ln(p_1/p_2) \end{cases}$$

等压过程

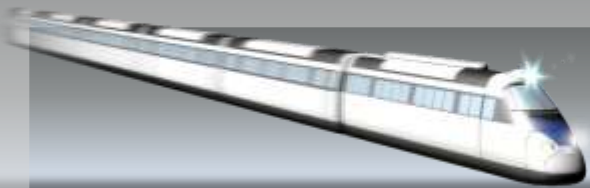
$$W_p = p(V_2 - V_1)$$



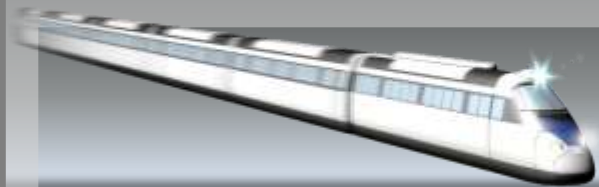
上一页

下一页

返回目录



例 5-1 压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 1 mol 的水在 100°C 变成水蒸气, 它的内能增加多少? 已知在此压强和温度下, 水和水蒸气的摩尔体积分别为 $V_{l, m} = 18.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $V_{g, m} = 3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 而水的汽化热 $L = 4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。



解 水的汽化是等温相变过程。在 1 mol 的水变为水汽的过程中，水吸收的热量为

$$Q = \nu L = 1 \times 4.06 \times 10^4 = 4.06 \times 10^4 \quad (\text{J})$$

汽化过程对外做的功为

$$\begin{aligned} W &= p (V_{g,m} - V_{L,m}) = 1.013 \times 10^5 \times (3.01 \times 10^{-4} - 18.8) \times 10^{-6} \\ &= 3.05 \times 10^3 \quad (\text{J}) \end{aligned}$$

根据式(8-1)，水的内能增量为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W = 4.06 \times 10^4 - 3.05 \times 10^3 = 3.76 \times 10^4 \quad (\text{J})$$