

物理学的三次大综合

17世纪，伽利略研究地面上物体的运动，打开了通向近代物理学的大门。牛顿在此基础上把地面上物体的运动和天体运动统一起来，揭示了天上地下一切物体的普遍运动规律，建立了经典力学体系，实现了物理学史上**第一次大综合**。

18世纪，经过迈尔、焦耳、卡诺、克劳修斯等人的研究，经典热力学和经典统计力学正式确立，从而把热与能、热运动的宏观表现与微观机制统一起来，实现了物理学史上的**第二次大综合**。

19世纪，麦克斯韦在库仑、安培、法拉第等物理学家研究的基础上，经过深入研究，把电、磁、光统一起来，建立了经典电磁理论，预言了电磁波的存在，实现了物理学史上**第三次大综合**。

A photograph of the Space Shuttle Columbia during its ascent. The shuttle is angled upwards, with its white orbiter and external tank and solid rocket boosters clearly visible. A large, bright white plume of exhaust is trailing behind the boosters. The background is a deep blue sky. The text 'USA' is visible on the side of the orbiter.

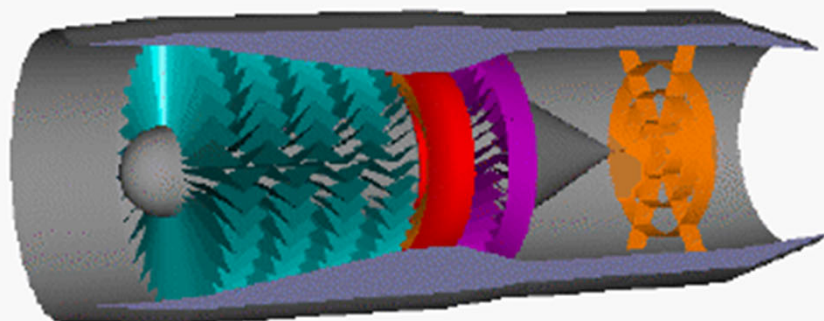
第三篇 热学 (*Heat*)

第13章 热力学基础



What is Thermodynamics?

Glenn
Research
Center



Thermodynamics is the study of the effects of work, heat, and energy on a system. Thermodynamics is only concerned with large scale observations.

Zeroth Law: Thermodynamic Equilibrium and Temperature

First Law: Work, Heat, and Energy

Second Law: Entropy

第13章 热力学基础

Fundamentals of Thermodynamics

第1节 热力学第一定律

第2节 理想气体的热容量

第3节 热力学第一定律对理想气体的应用 (重点1)

第4节 循环过程 卡诺循环 (重点2)

第5节 热力学第二定律 (重点3)

第6节 熵 (重点4)

第7节 热力学第二定律的统计意义 熵的统计表述

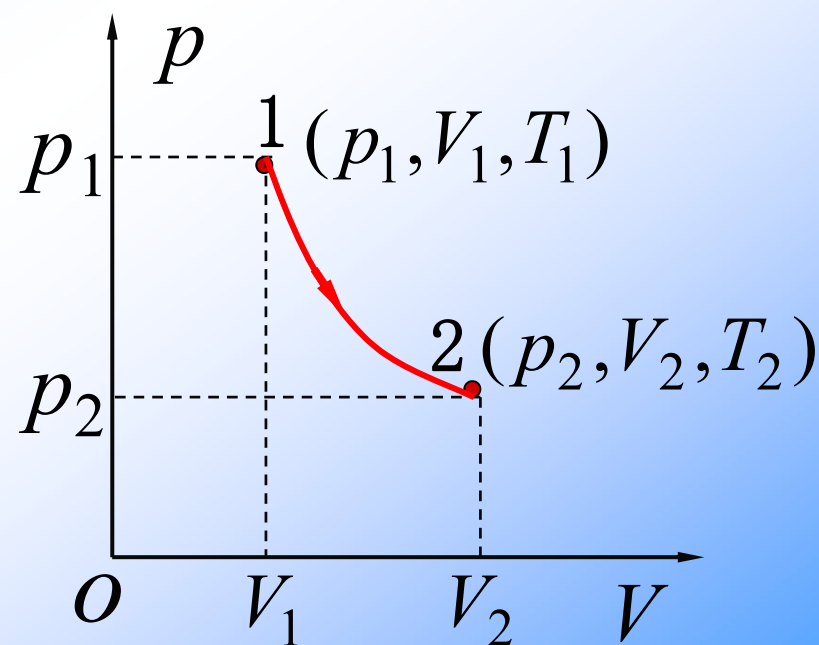
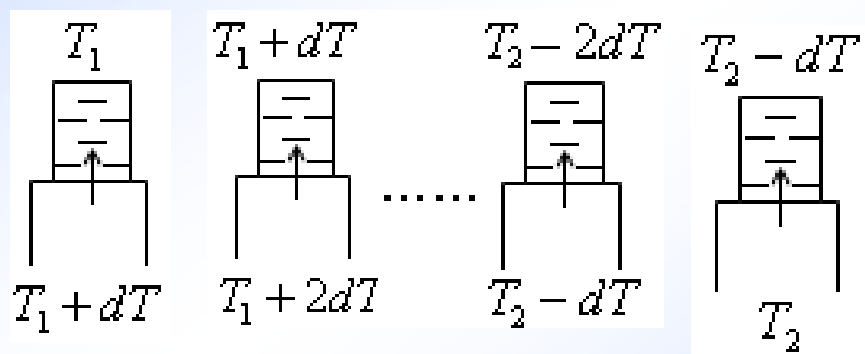
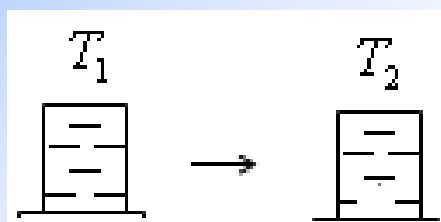
第8节 与熵增加原理有关的几个问题的讨论

热力学的一些基本概念

- 1 **热力学系统**：在热力学中，把要研究的对象，如物体或物体组（气体、液体或固体），称为热力学系统，简称系统。
- 2 **外界**：系统以外，能与系统相互作用的环境。
- 3 **孤立系统**：与外界之间既没有能量交换，又没有物质交换的系统称为孤立系统。（是一种理想模型）
- 4 **封闭系统**：与外界有能量交换，但没有物质交换的系统称为封闭系统。
- 5 **开放系统**：与外界既有能量交换，又有物质交换的系统称为开放系统。（生物体属于开放系统）

6 热力学过程：系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态所经历的变化过程，称为热力学过程，简称过程。

7 准静态过程：系统的过程变化非常缓慢，如果变化过程中任一中间状态的变化很小，可以看作是平衡状态，那么这样的中间变化过程称为准静态过程。反之，则为非准静态过程。



8 内能：是指热力学系统的内能，它取决于系统内部状态的能量。从分子运动论的观点来看，系统的内能就是系统中所有的分子热运动的能量和分子之间相互作用势能的总和，它包括：分子无规则热运动动能、分子间的相互作用能、分子和原子内的能量、原子核内的能量等。理想情况，内能是温度的单值函数。

$$E = n \frac{i}{2} RT$$

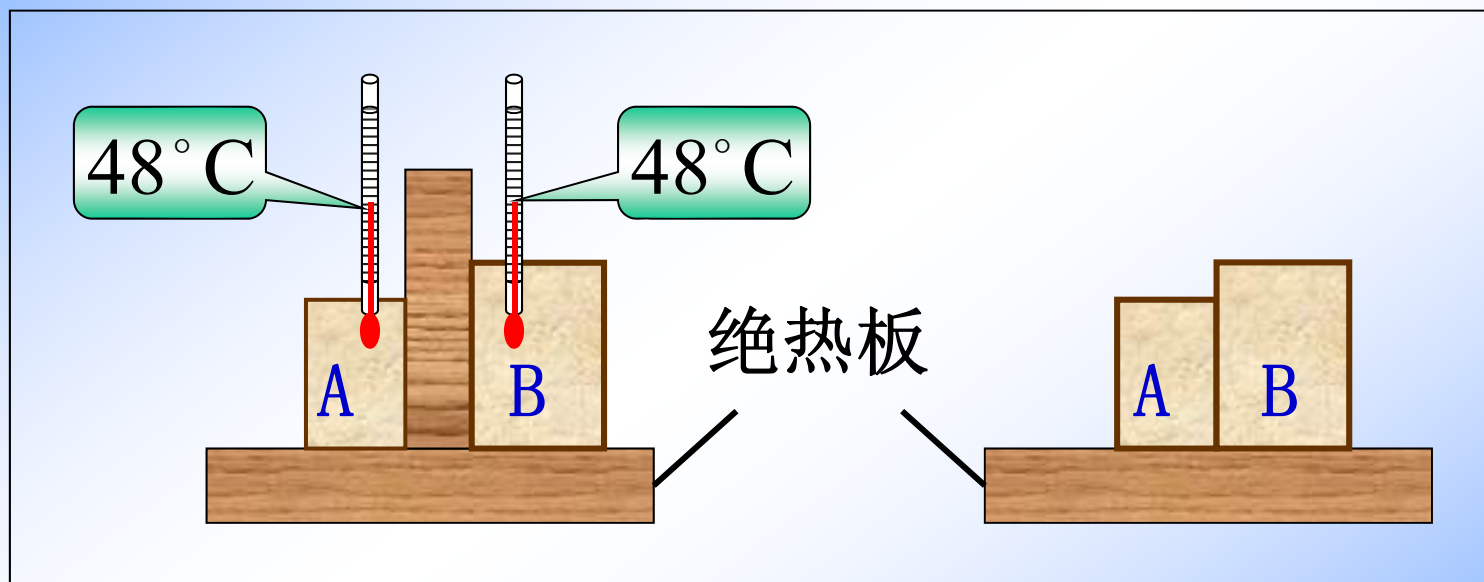
9 做功：是通过物体作宏观位移来完成的，它的作用之一是将物体的有规则运动转化为系统的内部的无规则运动，即机械运动能转化为内能。

10 传热：是通过分子之间的相互作用来完成的，它的作用是系统外物体的分子无规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换，从而改变系统的内能。

第1节 热力学第一定律

The First Law of Thermodynamics

热力学第零定律

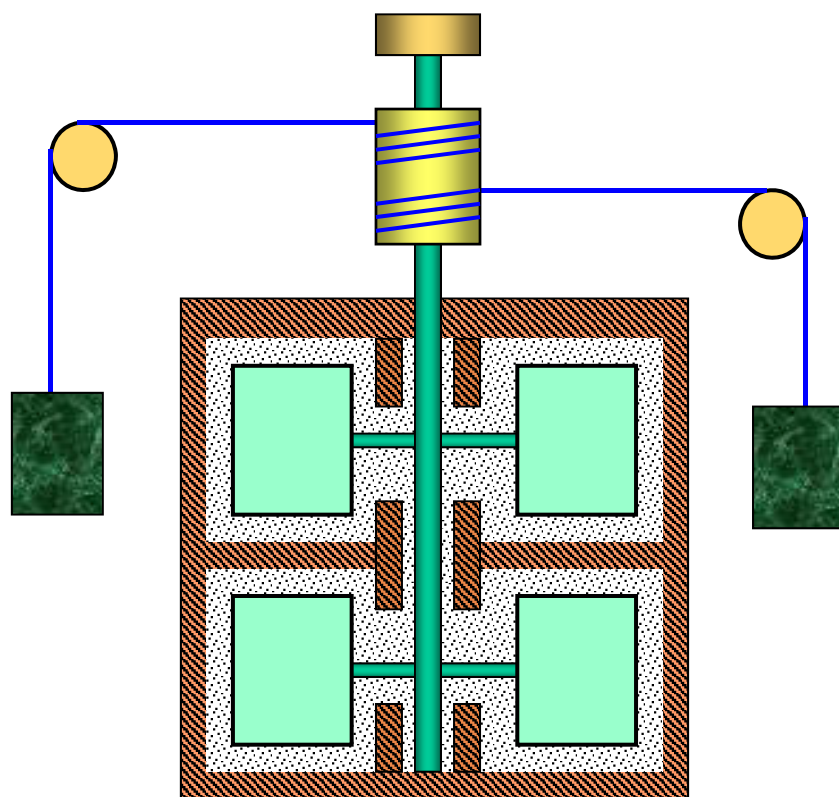


热力学第零定律：如果物体A和B分别与处于确定状态的物体C处于热平衡状态，那么A和B之间也就处于热平衡。又称为热平衡定律。

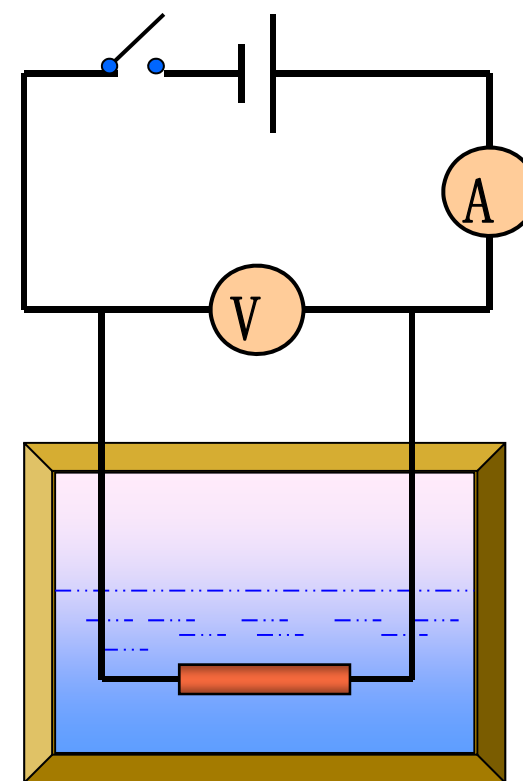
第1节 热力学第一定律

The First Law of Thermodynamics

作机械功改变系统
状态的焦耳实验



作电功改变系统
状态的实验

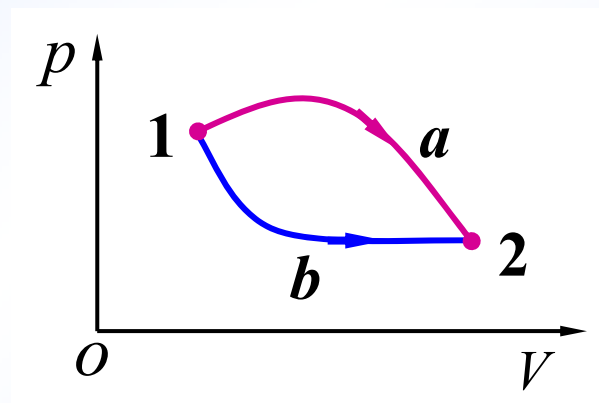
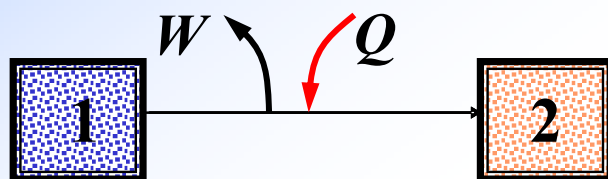


第1节 热力学第一定律

The First Law of Thermodynamics

一、内能 热力学第一定律

系统从初态1演化到末态2

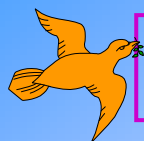


$Q-W$ 仅与过程的初末态有关，与过程无关。

这表明：系统一定存在着一个仅由系统的状态决定的单值函数 E ，其变化量可以用来度量状态1、2之间任意过程中系统从外界吸收的热量与系统对外界所做功之差。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W$$

E 称为系统的内能



$$\Delta E = Q - W$$

所以 $Q = W + \Delta E$ —热力学第一定律

对于无限小过程, 有

$$dQ = dW + dE$$
 —热力学第一定律的微分形式

正负号约定

$Q > 0$, 系统从外界吸热; $Q < 0$, 系统向外界放热.

$W > 0$, 系统对外做正功; $W < 0$, 系统对外做负功.

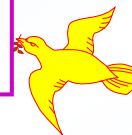
$\Delta E > 0$, 系统内能增加; $\Delta E < 0$, 系统内能减少.

定律适用: 任何热力学系统的任何热力学过程.

(对准静态过程可计算 Q 、 W)

热力学第一定律的物理意义

$$Q = W + \Delta E$$



1° 系统从外界吸收的热量 Q

一部分用于系统对外做功

一部分使系统内能的增加

2° 热力学第一定律是能量转换和守恒定律在热现象中的具体体现。

机械能、电能、化学能...

广义地 $Q = W + \Delta E$

所有功

问：经过一循环过程 ($E_2 - E_1 = 0$) 不要任何能量 ($Q=0$) 供给而不断地对外做功，行吗？**否！**

或以较少的能量供给，做较多的功，可以吗？**否！**

第一类永动机是指能不断对外做功而又不需消耗任何形式的能量或消耗较少的能量却能得到更多的机械功的机器

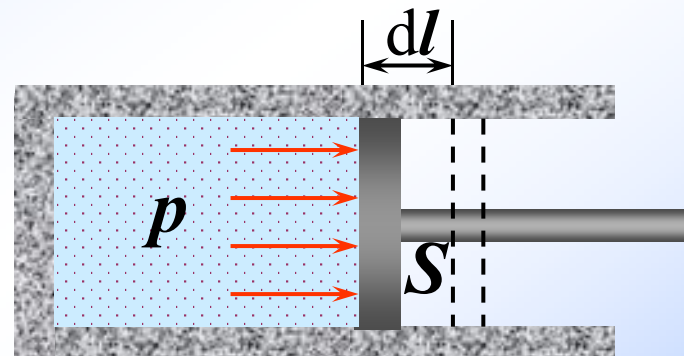
1774年法国科学院宣布：不再接受有关永动机的设计！

二、功与热量的表达式

下面讨论准静态过程的具体表达式

1. 功的表达式

当气体推动活塞向外缓慢地移动一段微小位移 dl 时，气体对外界做的元功为



$$dA = pSdl = pdV \text{ —— 体积功}$$

可以证明

这就是准静态过程中“体积功”的一般计算式。

若系统的体积由 V_1 变化到 V_2 ，系统对外做功为

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



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

说明

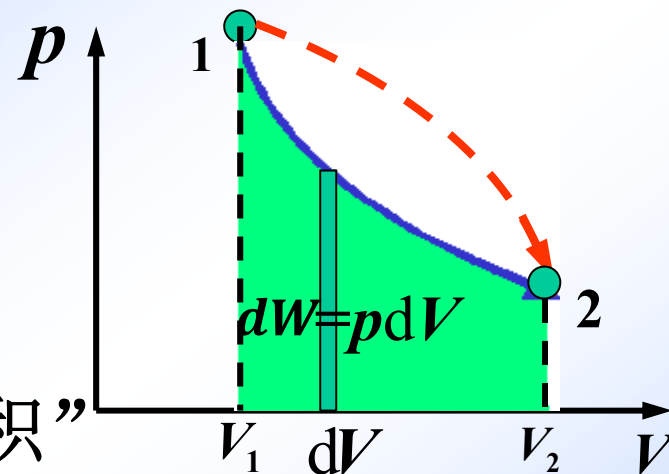
1° 系统在准静态过程所做的功反映在 p - V 图上，就是过程曲线下的“面积”

{ 系统对外界做功(气体膨胀) → 系统做正功: $W > 0$
外界对系统做功(气体压缩) → 系统做负功: $W < 0$

2° 做功这种能量交换方式是通过宏观有规则运动来完成的

3° 做功不仅与初、末态有关，还与过程有关——过程量

dW → 微小量，不是状态参量的全微分

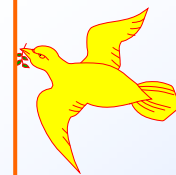


例1 一定质量的理想气体从状态 (p_1, V_1) 等温地经过准静态过程变化到状态 (p_2, V_2) 。求系统对外做的功。

解：由理想气体状态方程

$$pV = \nu RT = C$$

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



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V} dV = C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \begin{cases} V_2 > V_1, & W > 0, & \text{系统对外界做功} \\ V_2 < V_1, & W < 0, & \text{外界对系统做功} \end{cases}$$

$$W = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

2. 热容 热量的表达式

物体的温度升高 **1K** 所需要吸收的热量，称为该物体的**热容量**或**热容** C ，单位为 **J/K**。

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

热容量与系统的质量（或摩尔数）以及其经历的过程有关

系统的质量为单位质量的热容量，称为**比热容**或质量热容，单位为 J/(kg·K).

$$\Rightarrow c = \frac{C}{m}$$

系统的摩尔数为单位摩尔的热容量，称为**摩尔热容**，单位为 J/(mol·K).

$$\Rightarrow C_m = \frac{C}{\nu}$$

定压热容与**摩尔定压热容**的关系

$$C_p = \nu C_{p,m}$$

定容热容与**摩尔定容热容**的关系

$$C_V = \nu C_{V,m}$$

2. 热容量 热量的表达式

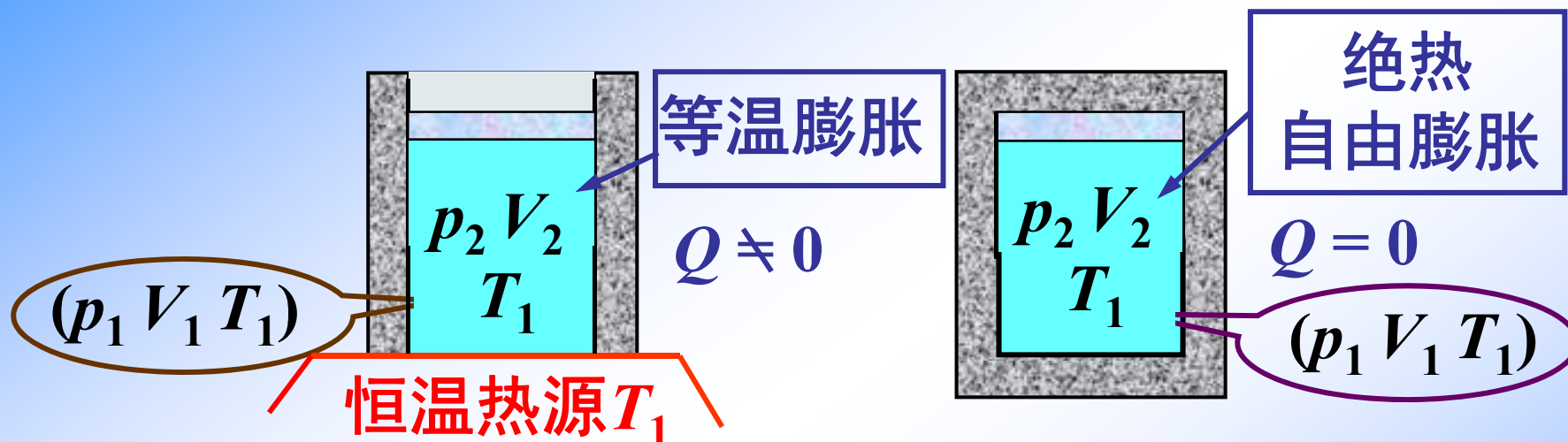
[摩尔]定压热容量 $C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$ $C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

[摩尔]定容热容量 $C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$ $C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

系统吸收的热量 $\left\{ \begin{array}{l} dQ = C dT = \nu C_m dT \\ Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_m dT \end{array} \right.$

注意： dQ 也是过程量

例如： 气体体积变化过程的吸热



热力学第一定律的微分形式通常写为


$$dQ = dW + dE \xrightarrow{\text{准静态过程}} \nu C_m dT = p dV + dE$$

热力学第一定律的积分形式


$$\nu \int_{T_1}^{T_2} C_m dT = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \Delta E$$

说明

1° 做功和传递热量对改变系统内能的效果是一样的

例: 气缸内的气体可通过  活塞做功 缸壁传热 改变其状态

2° 做功和传热虽然在改变内能的效果上一样，但有本质的区别

 **做功:** 通过物体宏观位移来完成；是系统外物体的有规则运动与系统内分子无规则运动之间的能量交换.

传热: 通过分子间的相互作用来完成；是系统内、外分子无规则运动之间的转换.

热力学第一定律

$$Q = W + \Delta E$$

$$dQ = dW + dE$$



$$\nu C_m dT = dE + p dV$$
$$\nu \int_{T_1}^{T_2} C_m dT = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

“第一类永动机”：某物质循环一周回复到初始状态，不吸热而向外放热或做功，。这种机器不消耗任何能量，却可以源源不断的对外做功。

第一类永动机是不可能制造的！

第2节 理想气体的热容量

Heat Capacity of Ideal Gas

理想气体的内能公式

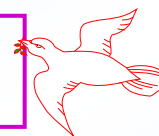
$$E = \frac{t + r + 2s}{2} \nu R T \longrightarrow dE = \frac{i + s}{2} \nu R dT \quad (i = t + r + s)$$

设 ν 摩尔理想气体，经一微小准静态过程后，温度改变 dT 、并且系统做功 dW ，则

$$dQ = dE + dW = dE + p dV = \frac{i + s}{2} \nu R dT + p dV$$

1. 摩尔定容热容量

$$\bar{d}Q = dE + dW = dE + p dV$$



体积不变 $dV=0$, $dQ = dE = \frac{i+s}{2} \nu R dT$

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{1}{2} (i+s) R = \frac{1}{2} (t+r+2s) R$$

定容过程吸热 $dQ = \nu C_{V,m} dT$

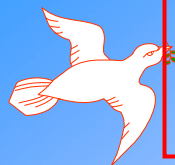
2. 摩尔定压热容量

定压 $p = \text{常量}$, $dQ = dE + p dV$

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE + p dV}{dT} \right)_p \left. \begin{array}{l} \leftarrow dE = \frac{i+s}{2} \nu R dT \\ \leftarrow p dV = \nu R dT \end{array} \right\}$$

$$\therefore C_{p,m} = \frac{i+s}{2} R + R = C_{V,m} + R$$

迈耶公式: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$



$$C_{V,m} = \frac{1}{2}(i+s)R = \frac{1}{2}(t+r+2s)R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

[比]热容比: $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1 + \frac{R}{C_{V,m}} > 1$

单原子分子 $\begin{cases} C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ C_{p,m} = \frac{5}{2}R = 20.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$ $\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$

刚性双原子分子 $\begin{cases} C_{V,m} = \frac{5}{2}R = 20.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ C_{p,m} = \frac{7}{2}R = 29.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$ $\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$

非刚性双原子分子 $C_{V,m} = \frac{7}{2}R, C_{p,m} = \frac{9}{2}R, \gamma = \frac{9}{7} = 1.28$

刚性多原子分子 $C_{V,m} = \frac{6}{2}R, C_{p,m} = \frac{8}{2}R, \gamma = \frac{8}{6} = 1.33$

非刚性多原子分子呢? 见课本表13-1、表13-2

3. 潜热

系统与外界进行热交换一般会导致系统温度的变化。

系统与外界进行热交换不会导致系统温度的变化？

例如

理想气体等温膨胀过程中以及在熔点附近发生融化与凝固、或者在沸点附近发生气化与液化等相变现象时，系统与外界交换热量而温度保持不变。

融化热：固体融化过程中吸收的热量；
相应的液体在凝固过程中将释放同样多的热量。

气化热：液体气化过程中吸收的热量；
相应的蒸汽在液化过程中也将释放同样多的热量。

例2 1 g 纯水在 1 atm 下从 27 °C 加热直到全部成为 100 °C 的水蒸气，此时体积为 $1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求对外所做的功及内能增量。已知水的汽化热为 $\lambda = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，摩尔定容热容量 $C_{V,m} = 74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，定压膨胀系数 $\beta = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。

解： 发生相变前 $\because \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \therefore dV = \beta V dT$

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} p \beta V dT = p \beta V (T_2 - T_1)$$

$$= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \times (373 - 300) \text{ K}$$

$$\approx 1.48 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$Q_1 = \nu C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{1 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373 - 300) \text{ K} \approx 300 \text{ J}$$

$$\Delta E_1 = Q_1 - W_1 = 300 \text{ J} - 1.48 \times 10^{-3} \text{ J} \approx 300 \text{ J}$$

例2 1 g 纯水在 1 atm 下从 27 °C 加热直到全部成为 100 °C 的水蒸气，此时体积为 $1.67 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求对外所做的功及内能增量。已知水的汽化热为 $\lambda = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，摩尔定容热容量 $C_{V,m} = 74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，定压膨胀系数 $\beta = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。

解：相变过程中

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \\ &= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times (1.67 \times 10^{-3} - 10^{-6}) \text{ m}^3 \\ &\approx 169 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q_2 = \lambda m = 2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1 \times 10^{-3} \text{ kg} = 2.26 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta E_2 = Q_2 - W_2 = 2.26 \times 10^3 \text{ J} - 169 \text{ J} \approx 2.09 \times 10^3 \text{ J}$$

热力学第一定律:


$$Q = W + \Delta E$$

$$dQ = dW + dE \quad (\text{微分形式})$$

对理想气体:

$$\left\{ \begin{array}{l} dW = PdV \rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \\ dE = \frac{i}{2} \nu R dT \rightarrow \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T \\ dQ = C dT \rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \end{array} \right.$$

$$C = \frac{dQ}{dT}$$


$$\left\{ \begin{array}{l} C_{V,m} = \frac{i}{2} R \\ C_{P,m} = C_{V,m} + R \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \nu C_{V,m} \\ C = \nu C_{P,m} \end{array} \right.$$

...

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$