

热力学理论

- 早期对分子存在性的质疑
- 抛开分子概念，能不能建立热学理论？

第四章 热力学第一定律

§ 4.1 准静态过程和可逆过程

§ 4.2 功、热、内能

§ 4.3 热力学第一定律

§ 4.4 热容量与焓

§ 4.5 理想气体的绝热过程

§ 4.6 多方过程

§ 4.7 热机

§ 4.8 制冷机和焦-汤效应

§ 4.1 准静态过程和可逆过程

Quasi-static process and reversible process

准静态过程:

- 过程中的每一状态都是平衡态 (Equilibrium state)

系统状态的变化就是过程。

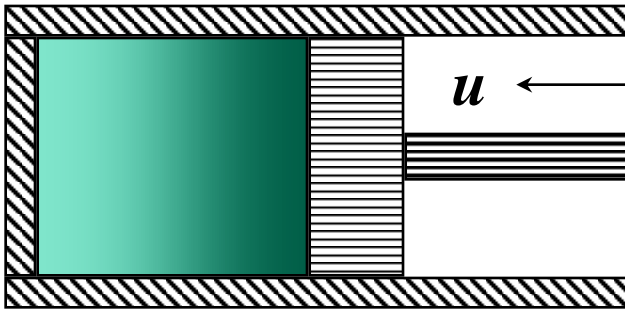
不受外界影响时，系统的宏观性质不随时间改变。

矛盾？

理想化模型

举例1：外界对系统做功

外界压强总比系统压强+阻力 大一小量 ΔP ,
就可以 缓慢压缩, 反过来类似

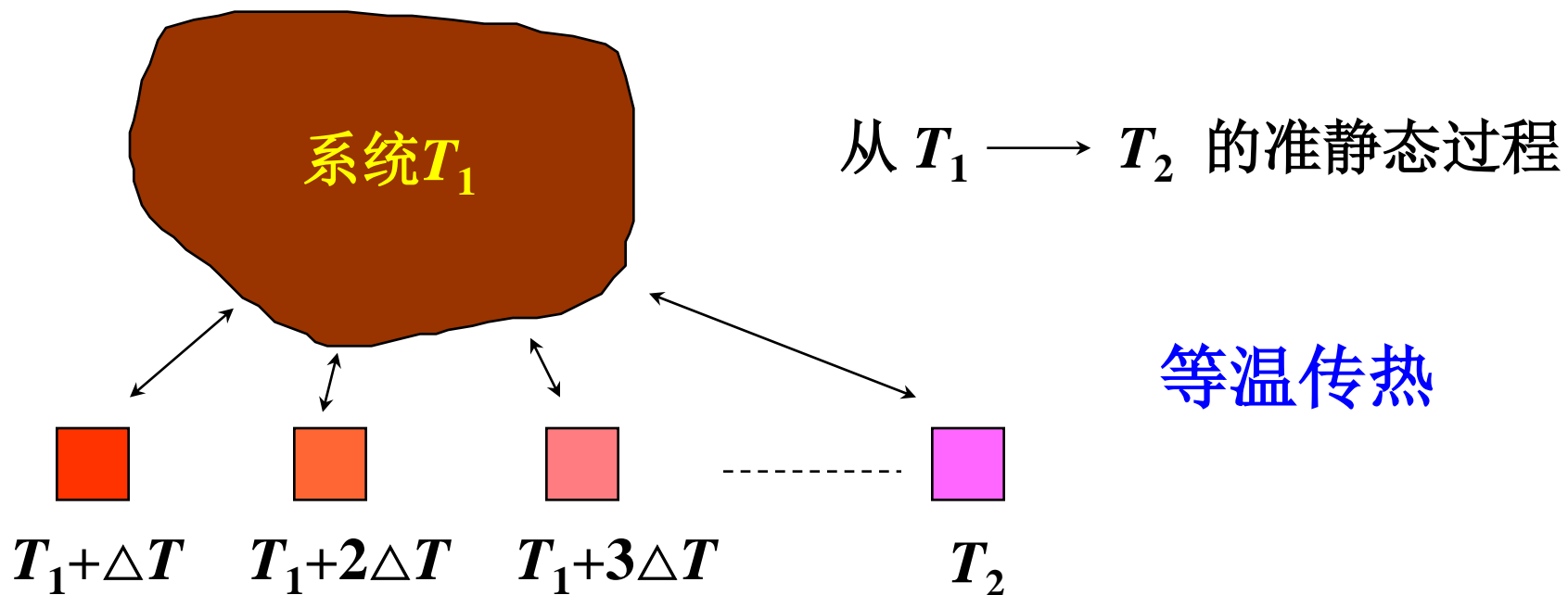


快慢是相对概念

$$\tau = L/c$$

非平衡态到平衡态的过渡时间, 即弛豫时间 τ ,
如果 $\tau \sim 10^{-3}\text{s}$ 实际压缩一次所用时间为 1s ,
就可以说是准静态过程。

举例2：系统（初始温度 T_1 ）从外界吸热



系统温度 T_1 直接与热源 T_2 接触，
最终达到热平衡，不是准静态过程

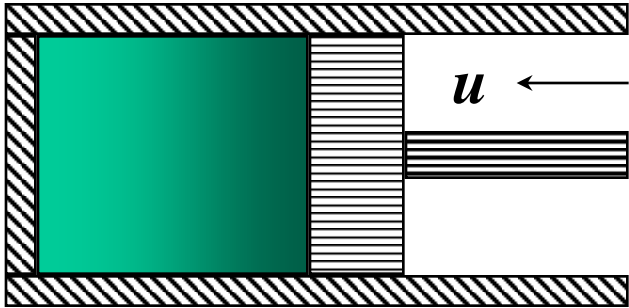
例如：1大气压下 冰块 在 20°C 水中融化，
再慢也不是准静态过程

可逆过程 (Reversible process)

尽管实际不存在，为了理论上分析实际过程的规律，引入理想化的概念，如同准静态过程一样。

一个过程进行时，如果使外界条件改变一无穷小的量，这个过程就可以反向进行（其结果是系统和外界能同时回到初态），则这个过程就叫做可逆过程。

气体膨胀和压缩



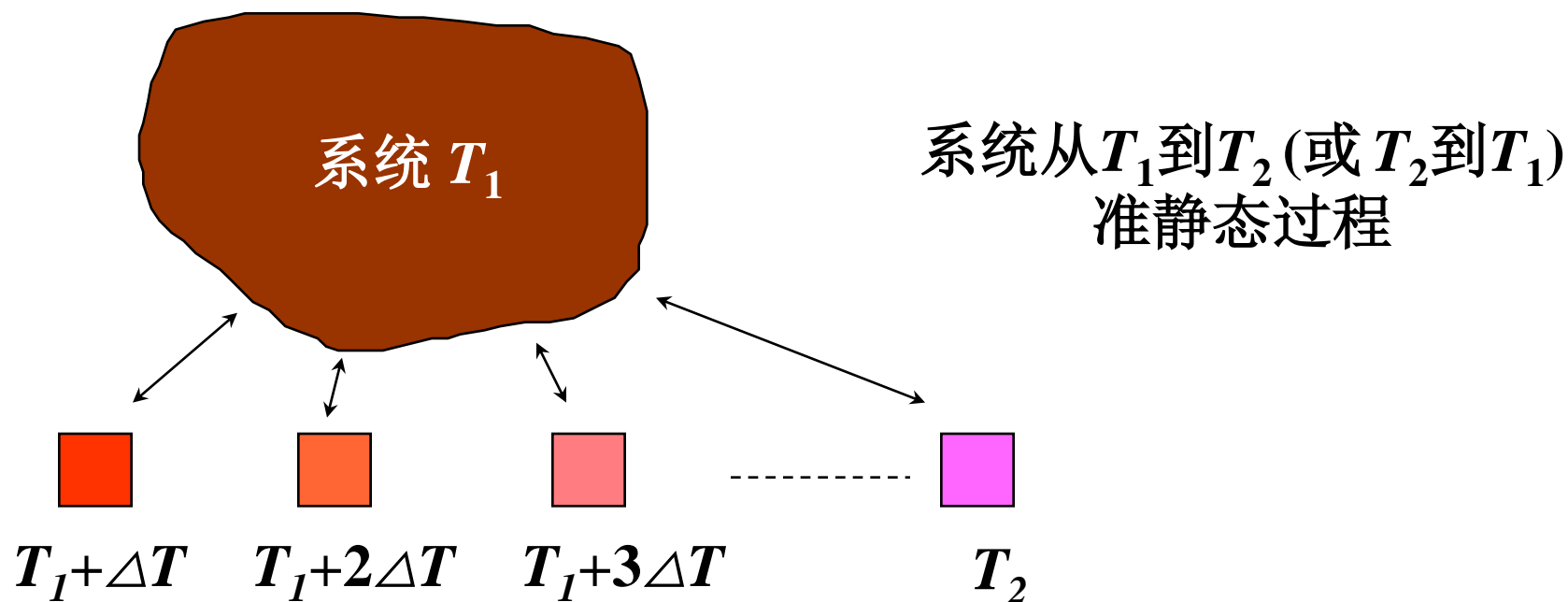
若无摩擦，外界压强总比系统大一无限小量，缓缓压缩；
假如，外界压强总比系统小一无限小量，缓缓膨胀。

无摩擦的准静态过程

可逆过程必须是准静态过程, 但反过来不一定成立.

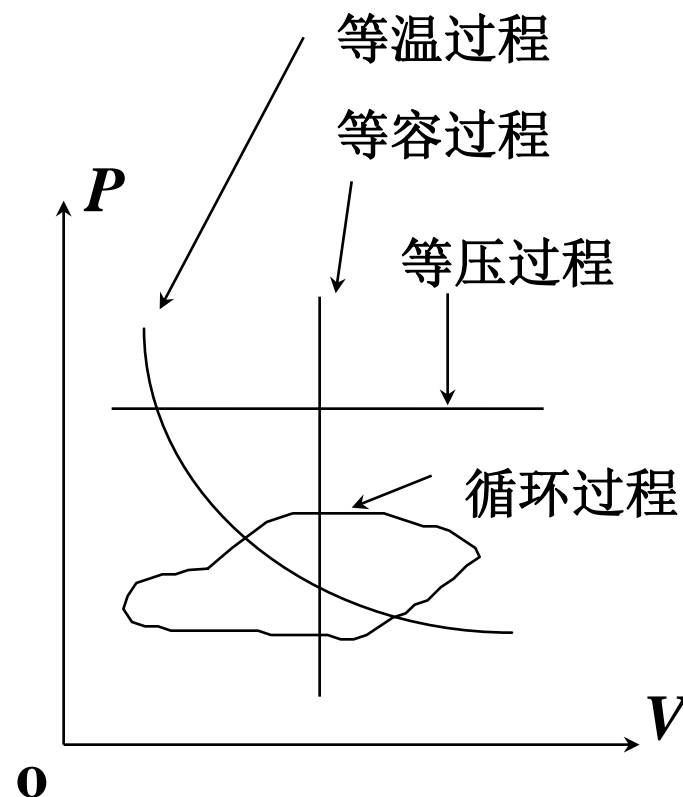
经常忽略摩擦等，简化了实际过程，易于理论上近似处理。

热传递



准静态传热过程是可逆过程

- ◆ 因为状态图中任何一点都表示系统的一个平衡态，故准静态过程 (可逆过程) 可以用系统的状态图，如 P - V 图 (或 P - T 图， V - T 图) 中一条曲线表示，反之亦如此



可逆循环: 如果循环过程是可逆过程



§ 4.2 功、热、内能

Work, Heat, Internal energy

- 功是过程量(与系统的状态变化过程相关)

摩擦功: $d\bar{w} = f_r dl$

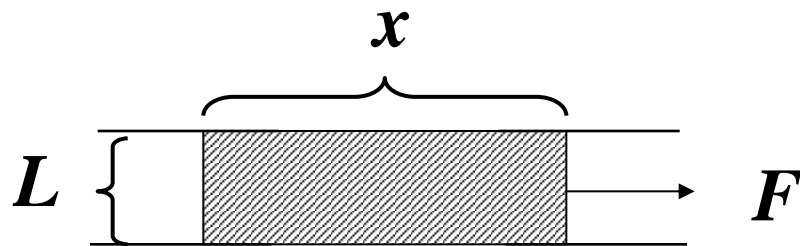
电功: $dw = IUdt = Udq$

弹性力做功: $dw = Fdl$

铁磁介质 $d\bar{w} = \vec{H} \cdot d\vec{M}$

电介质 $d\bar{w} = \vec{E} \cdot d\vec{P}$

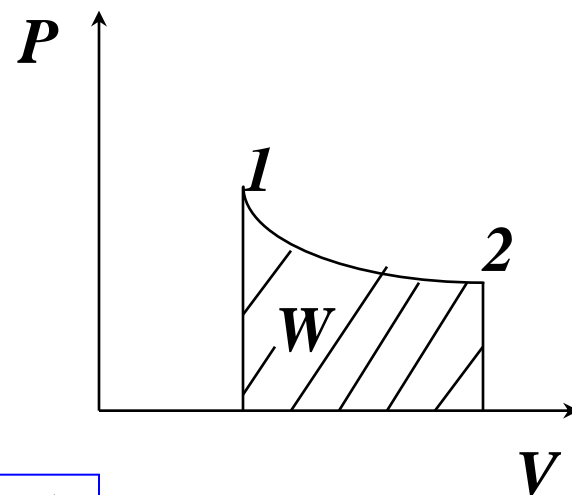
表面张力做功:



$$F = \sigma L \quad dw = Fdx = \sigma dS$$

准静态过程气体对外界做功:

$$d\bar{w} = PdV$$



通常:

微量功 = 广义力 \times 广义位移

总功:

$$w = \int d\bar{w} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

◆ 热量是过程量

微小热量： dQ

> 0 表示系统从外界吸热；
 < 0 表示系统向外界放热。

总热量： $Q = \int_1^2 dQ$ 积分与过程有关。

◆ 系统的内能是状态量

❖ 如同 P 、 V 、 T 等量

内能的变化： $\Delta E_{12} = \int_1^2 dE = E_2 - E_1$



§ 4.3 热力学第一定律 (The first law of thermodynamics)

机械能守恒 → 电磁能 再扩展到有热现象的情况

热力学第一定律:

- 某一过程, 系统从外界吸热 Q , 系统对外界做功 W , 系统内能从初始态 E_1 变为 E_2 , 则:

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

↔ 能量守恒

◆ 对无限小过程:

$$dE = dQ - dW$$



§ 4.4 热容量(Heat capacity)和焓

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

- 摩尔热容量 C , 单位: $\text{J/mol} \cdot \text{K}$
- 比热容 c , 单位: $\text{J/kg} \cdot \text{K}$

dQ

为过程量

定压热容量 :

$$C'_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

定容热容量 :

$$C'_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

也可以是其它过程

一、定容热容与内能

由热一, $dQ = dE + dW = dE + PdV = dE$

$$C'_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

理想气体准静态等容过程:

$$E = \frac{i}{2} \nu RT \quad C'_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2} \nu R$$

$$C'_V = \nu C_V \quad dE = \nu C_V dT$$

光子气体定容热容?

二、定压热容与焓 (enthalpy)

由热一, $\Delta Q_p = \Delta(E + PV)_P$

定义 $H = E + PV$ 状态量

则
$$C'_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

化学反应 $A + B = C + D + \Delta Q$

$$\Delta Q = (H_A + H_B) - (H_C + H_D)$$

等压下化学反应热等于生成物和反应物的焓差

理想气体
定压过程:

$$C'_P = \frac{dE}{dT} + P \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_P = \nu C_P$$

$$PV = \nu RT \quad \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_P = \nu \frac{R}{P}$$

$$\boxed{C_P = C_V + R} \longrightarrow \text{迈耶公式}$$

比热容比 γ

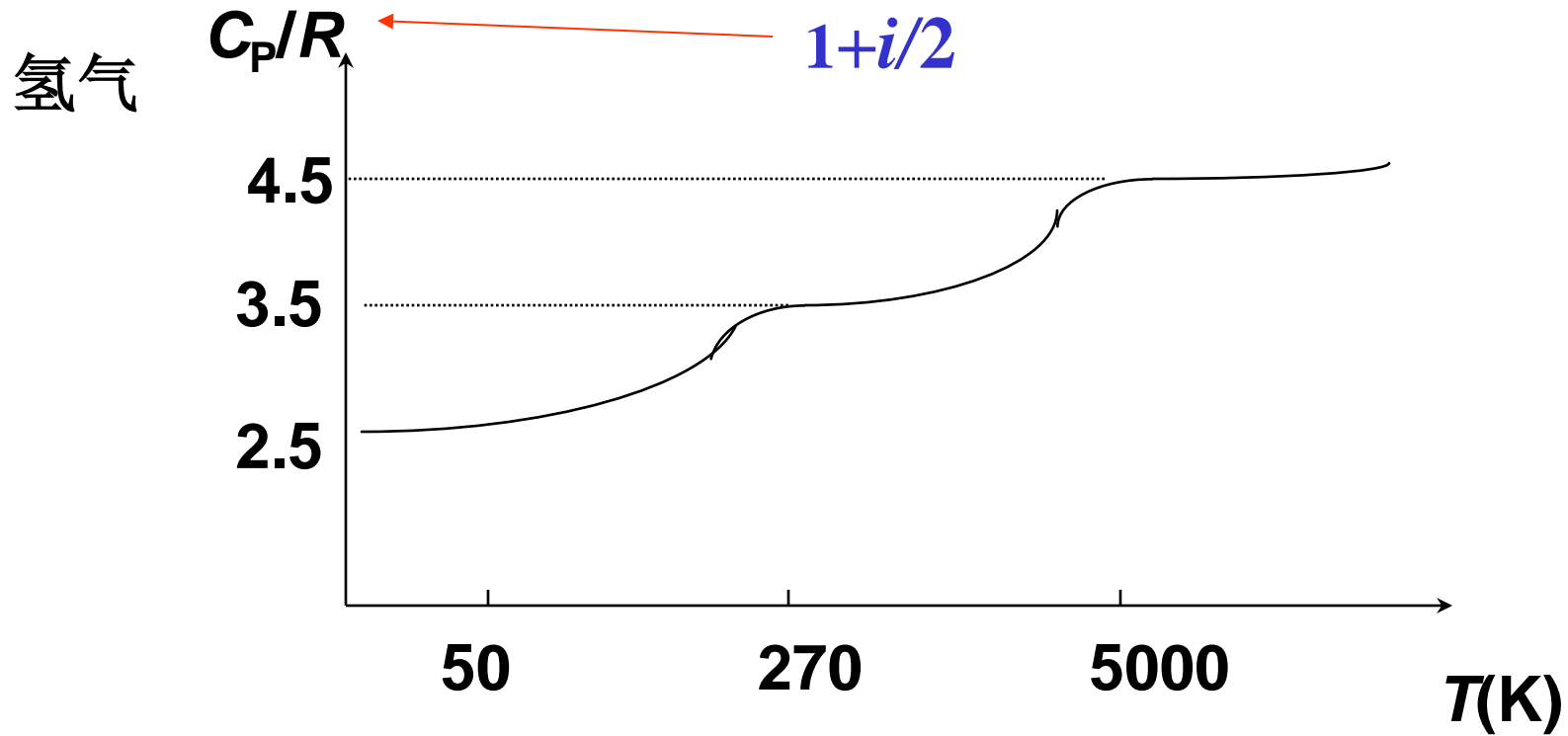
$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}}$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_P = \frac{2+i}{2} R$$

$$\gamma = \frac{2+i}{i} = \begin{cases} \frac{5}{3} = 1.67 & \text{(单)} \\ \frac{7}{5} = 1.40 & \text{(双)} \\ \frac{8}{6} = 1.33 & \text{(多)} \end{cases}$$

用 γ 值和实验比较，常温下符合很好，多原子分子气体则较差



经典理论有缺陷，需量子理论。

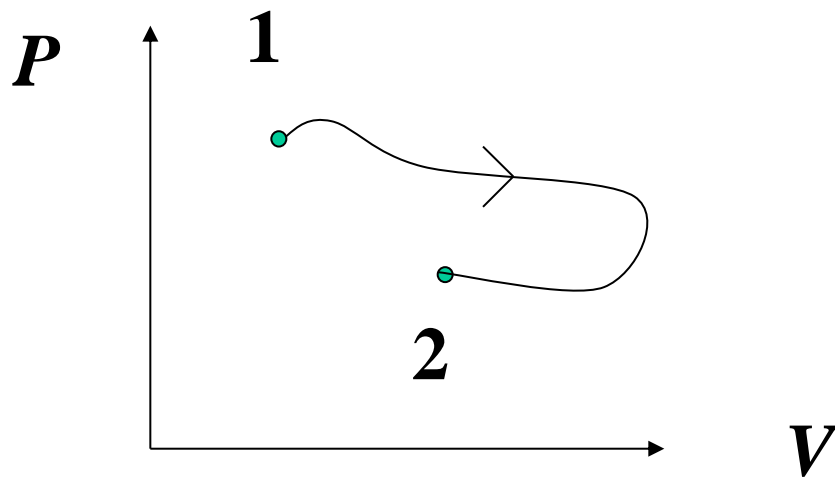
$$i = t + r + 2v$$

低温时，只有平动， $i=3$ ；

常温时，转动被激发， $i=3+2=5$ ；

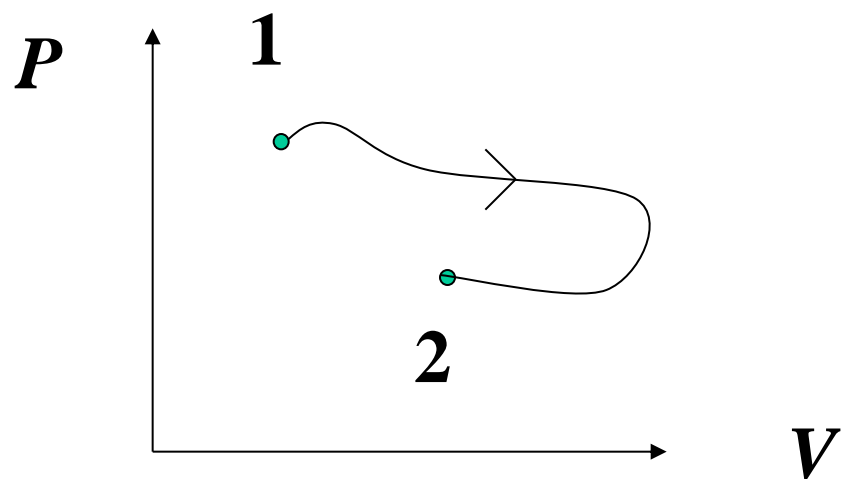
高温时，振动也被激发， $i=3+2+2=7$

例： 下列过程后求内能的变化，已知 P_1, V_1, P_2, V_2



1) 理想气体

$$\begin{aligned}\Delta E &= \nu C_V \Delta T = \frac{i}{2} \nu R \Delta T \\ &= \frac{i}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1)\end{aligned}$$



2) 范德瓦尔斯气体

动能部分变化与
理想气体情况类似

$$\Delta E_K = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

势能部分增量 = 克服内压力做功

$$dE_V = -P_i dV = \frac{\nu^2 a}{V^2} dV = -d \frac{\nu^2 a}{V}$$

$$\Delta E_V = \int_1^2 -P_i dV = -\nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_V$$

$$E = \frac{i}{2} \nu R T - \nu^2 \frac{a}{V}$$



§ 4.5 理想气体的绝热过程(Adiabatic process of the ideal gas)

- 理想气体准静态绝热过程

$$dQ = dE - dW = \nu C_V dT + PdV = 0$$

$$PV = \nu RT \quad \text{微分得:} \quad PdV + VdP = \nu R dT$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \qquad \gamma = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \qquad TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$P^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{const.}$$

声速

$$c = \sqrt{\frac{1}{-\frac{\rho}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \big|_0}}$$

绝热过程

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad c = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\rho}} = 332 \text{ m/s}$$

等温过程

$$c = \sqrt{\frac{P_0}{\rho}} = 280 \text{ m/s}$$

牛顿认为是等温过程，所以算错！



§ 4.6 多方过程

理想气体多方过程

$$PV^n = \text{const.}$$

$$TV^{n-1} = \text{const.}$$

$$P^{n-1}T^{-n} = \text{const.}$$

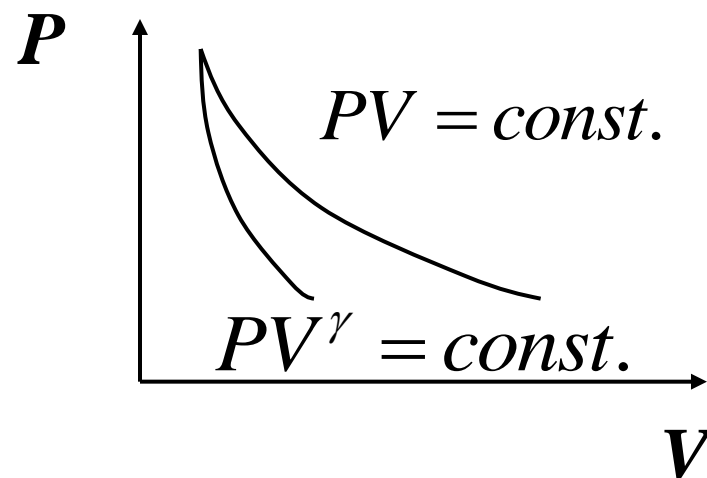
热容量

$n = 1$	等温
$= 0$	等压
$= \infty$	等容
$= \gamma$	绝热

$$\begin{aligned} C_n' &= \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n \\ &= \nu C_v - \frac{P}{n-1} \frac{V}{T} = \nu \left(C_v - \frac{R}{n-1} \right) \\ &= \nu C_v \frac{n-\gamma}{n-1} \end{aligned}$$

$$C_n' = \nu C_v \frac{n - \gamma}{n - 1}$$

$1 < n < \gamma$ 负热容量



$$\Delta T > 0, \quad \Delta Q < 0 \quad \text{or} \quad \Delta T < 0, \quad \Delta Q > 0$$

压缩过程

膨胀过程

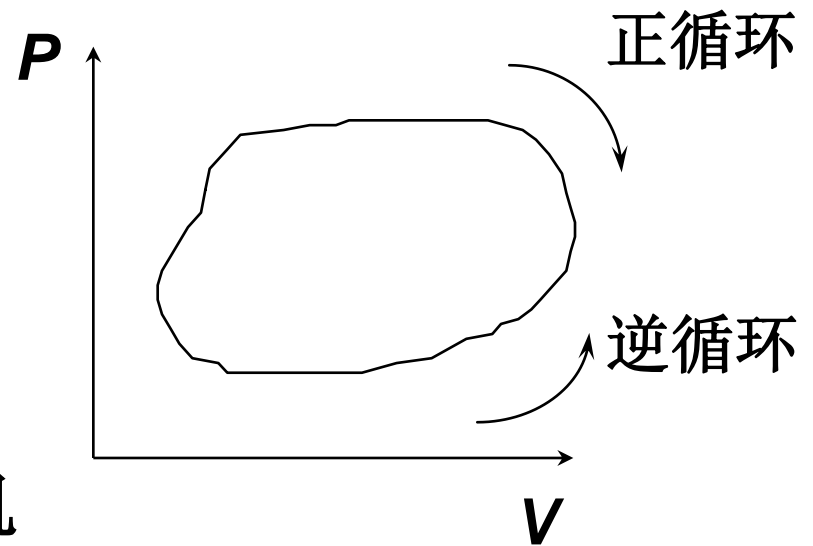
*恒星，引力压缩 (势能转成无规动能) 温度升高，
同时向外辐射能量，负热容过程。



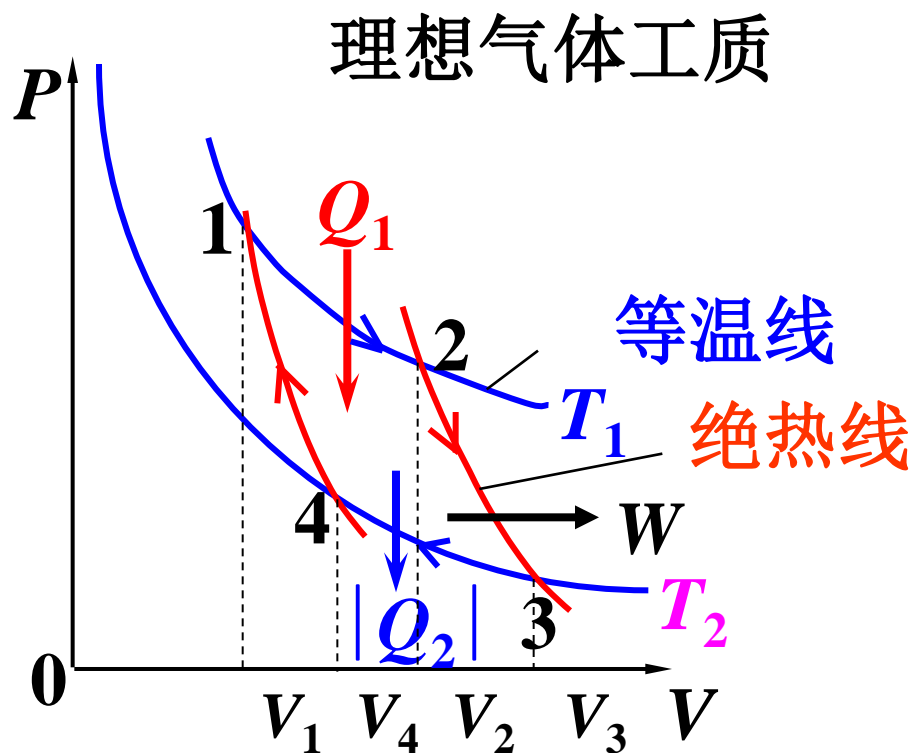
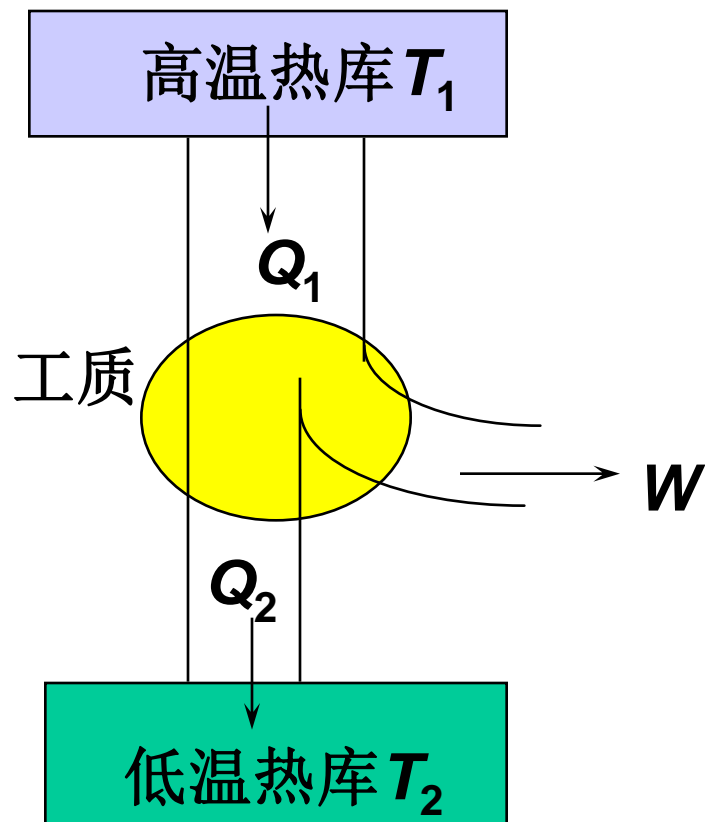
§ 4.7 热机

- 一系统，或工作物质，简称工质，经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程，简称循环。

- ◆ 循环为准静态过程，在状态图中对应闭合曲线。
- ◆ 正循环过程对应热机，逆循环过程对应致冷机



卡诺循环(Carnot cycle)

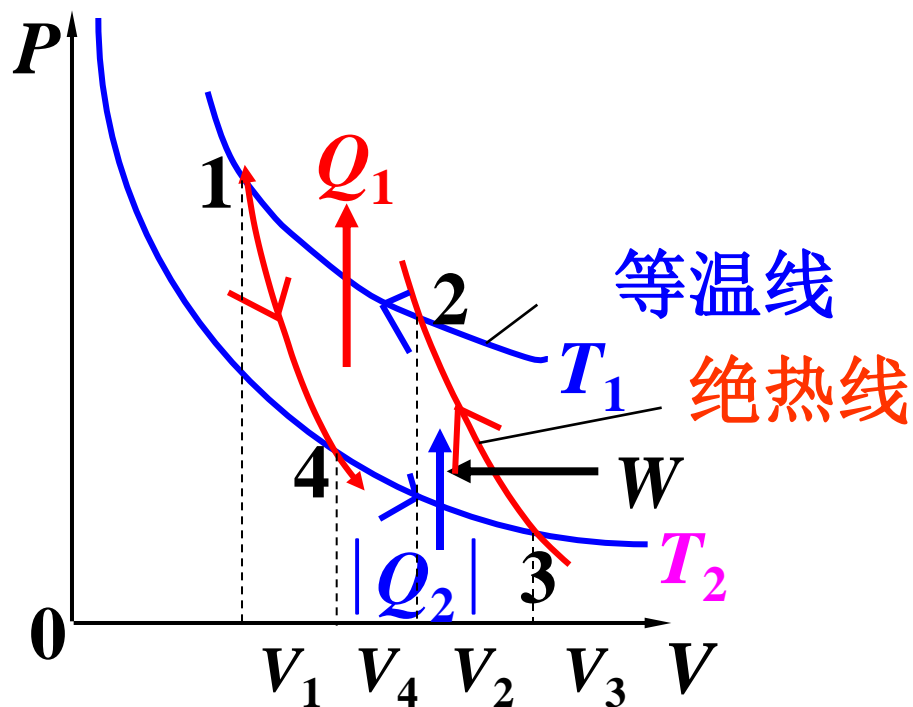
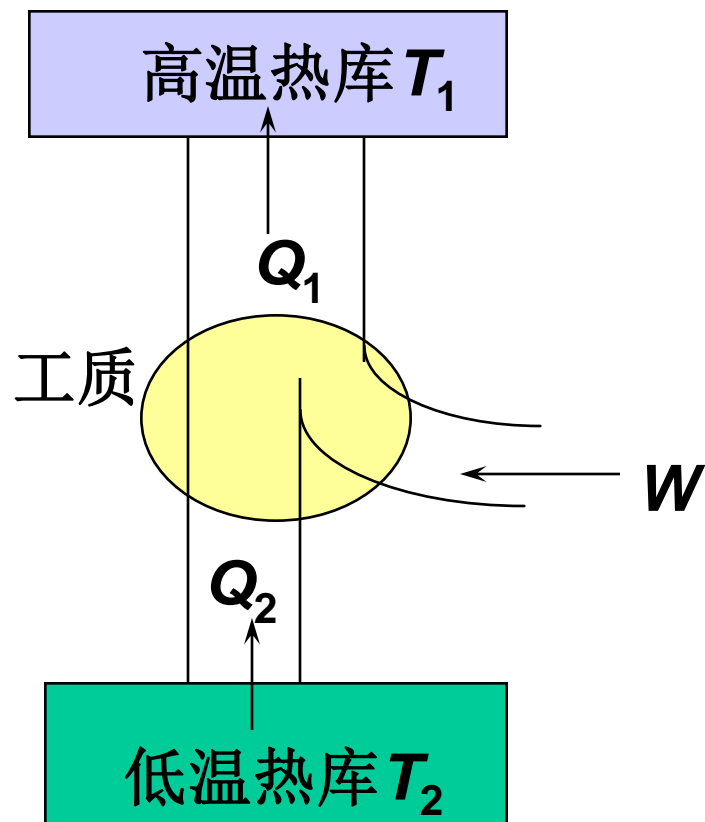


$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

效率 $\eta_c = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$



§ 4.8 致冷机(Refrigerator)和焦-汤效应



致冷系数:

若为卡诺致冷循环, 则

$$W = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

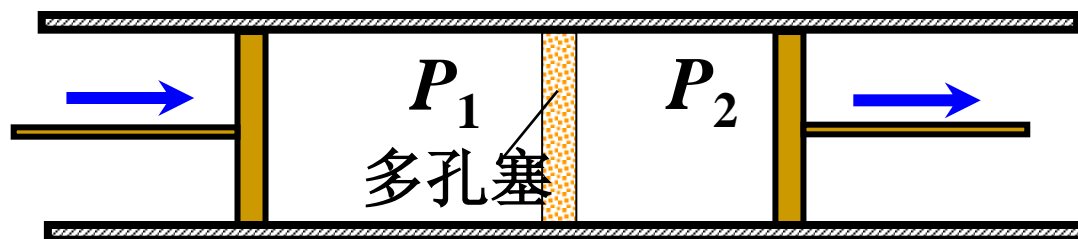
节流过程 (throttling process)

通常气体是通过多孔塞或小孔向压强较低区域膨胀——节流过程。



实际气体通过节流过程温度可升高或降低，这称为焦耳-汤姆孙效应 (Joule-Thomson effect)。

温度降低叫正的焦耳-汤姆孙效应，可用来制冷和制取液态空气。



设气体通过多孔塞前：内能 E_1 、体积 V_1

气体通过多孔塞后：内能 E_2 、体积 V_2

当 P_1 和 P_2 保持一定，且过程绝热时：

$Q = 0$ ， $W = P_2 V_2 - P_1 V_1$ ，由热力学第一律有：

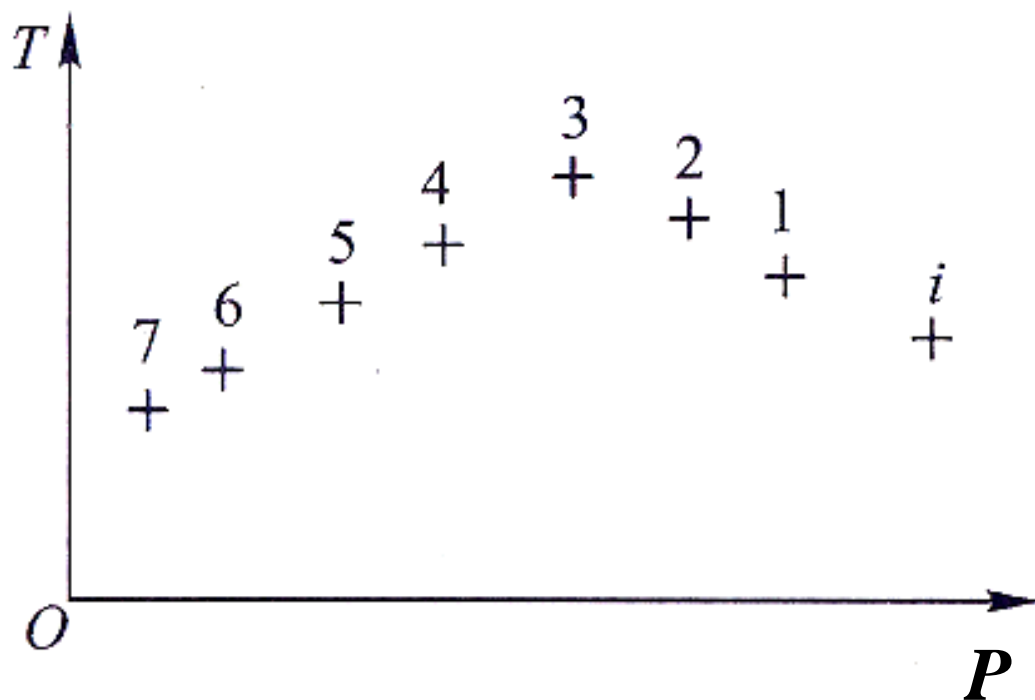
$$0 = E_2 - E_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2 \longrightarrow \boxed{H_1 = H_2}$$

气体的绝热节流过程是等焓过程。

可以证明（自己完成），理想气体因为内能只是温度的函数，不存在焦耳－汤姆孙效应。而实际气体却都存在该效应，这说明它们的内能还和体积有关（即气体分子间必存在相互作用力）。

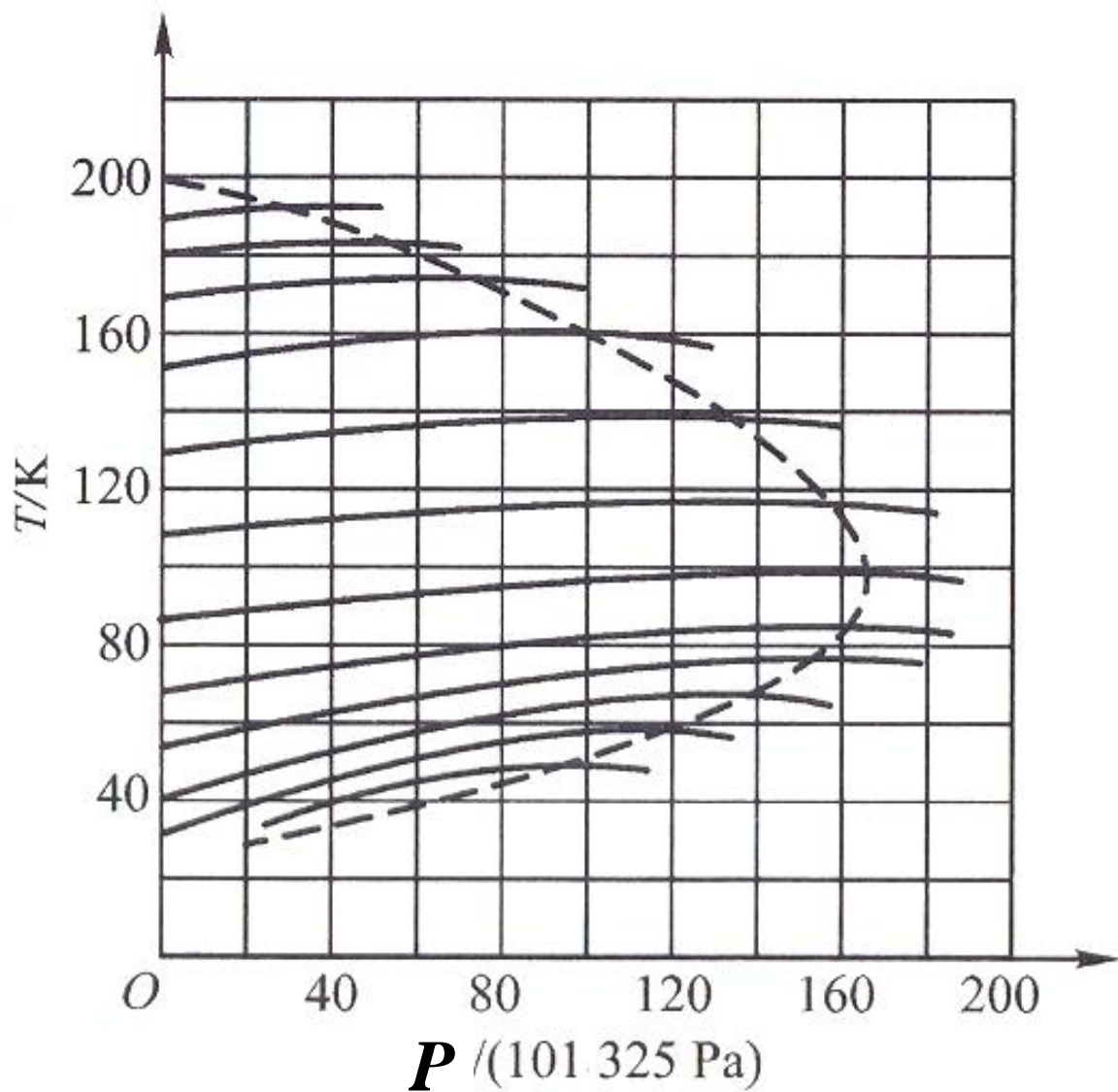
气体通过焦耳－汤姆孙过程可以升温，也可能降温



$T_i \quad P_i$	$T_f \quad P_f$
-----------------	-----------------

焦耳 - 汤姆孙过程

气体节流过程虽然是等焓过程，但是不可逆过程，中间状态都不是平衡态。



$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

焦耳－汤姆孙系数

$$\mu = 0$$

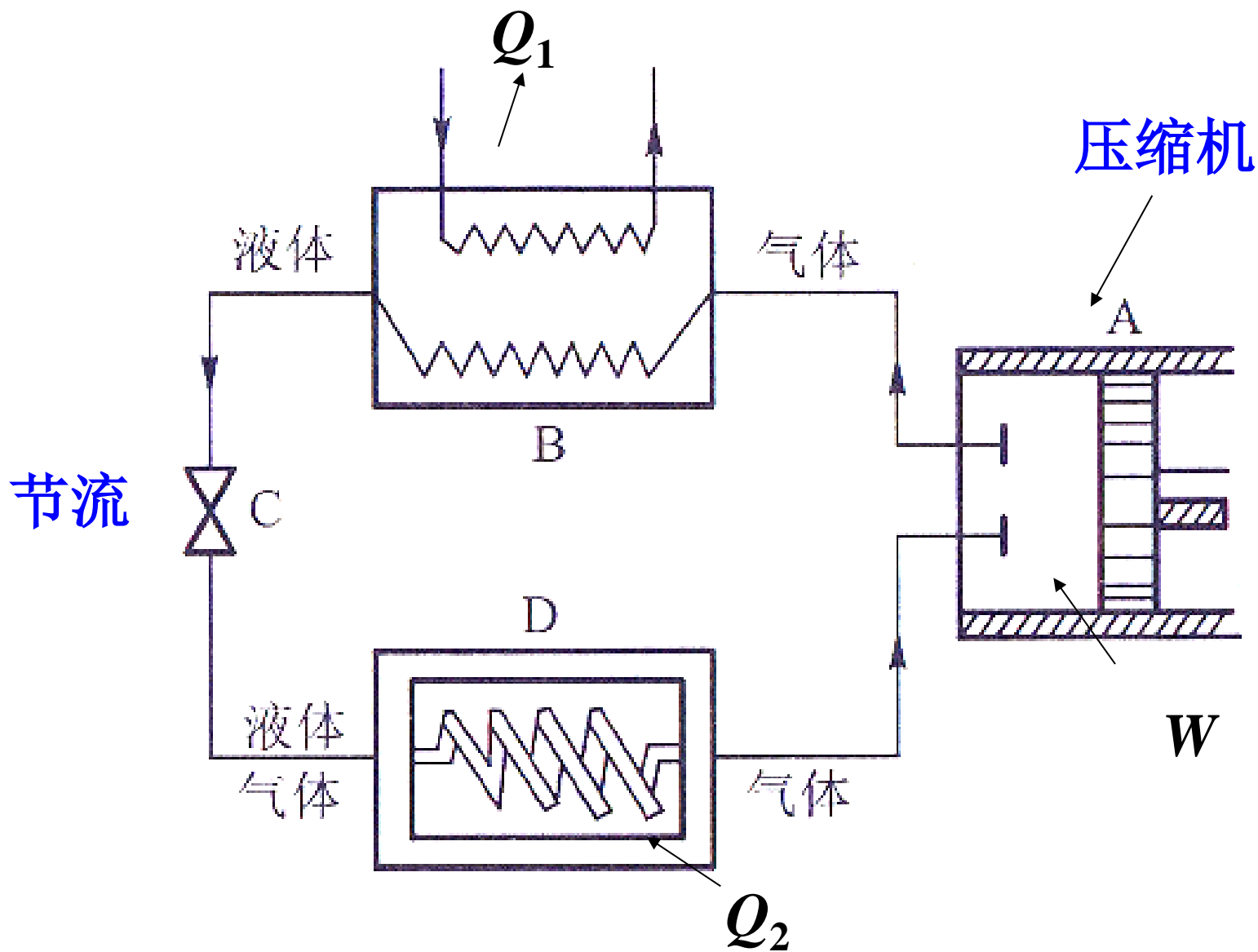
转换曲线

$$\mu > 0$$

节流制冷区

$$\mu < 0$$

节流制热区



制冷机原理图



编者：安宇 清华大学物理系