

第十一章 热力学第一定律

气体动理论---从微观的角度，用统计的方法来研究与热运动有关的现象；

热力学---从宏观的角度，以观察、实验结果为依据来研究各种热现象。

确切地说，热力学主要是从能量的角度来研究。主要内容有：

内能、功和热量；

热力学第一定律及其对理想气体的应用；

热力学第二定律。

§ 11-1 准静态过程、功、热量

(Quasi-static State Processes、Work and Quantity of Heat)

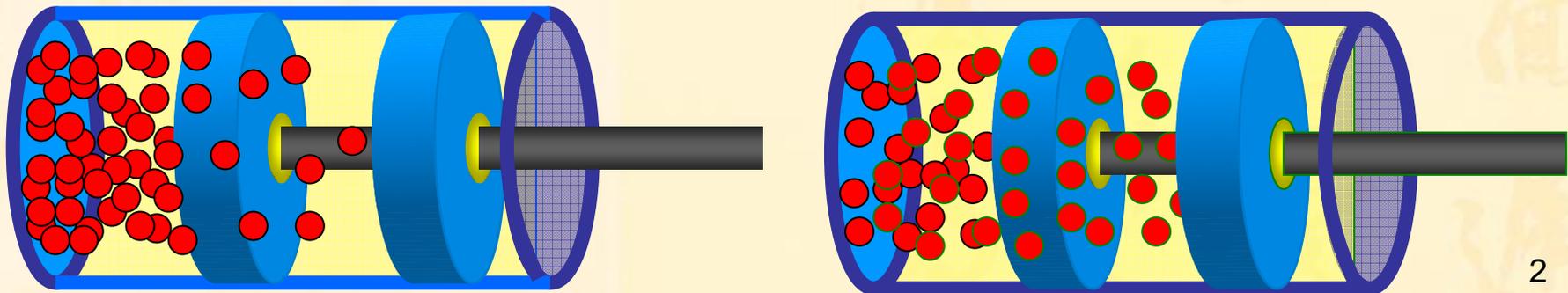
过程---系统状态随时间的变化叫过程。

在状态变化的过程中系统处于非平衡态。

准静态过程---变化无限缓慢的过程。该过程中任意时刻系统所处状态---**准平衡态**。

如活塞运动：快---非平衡过程，慢---准平衡。

许多实际过程都可看作准静态过程。



过程曲线---反映准静态过程中状态连续变化的曲线。

$P—V$ 图：一点代表一个状态，一条曲线就表示由一系列平衡态组成的准静态过程。

准静态过程

等容过程

$$V = \text{const} \rightarrow dV = 0$$

等压过程

$$P = \text{const} \rightarrow dp = 0$$

等温过程

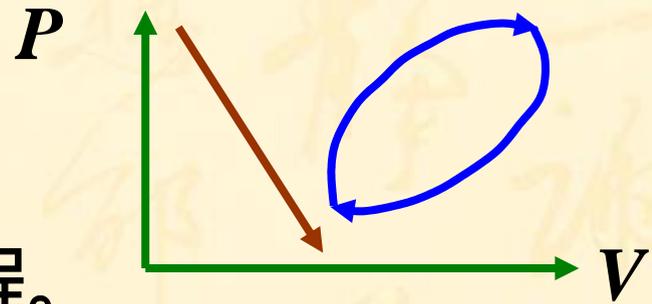
$$T = \text{const} \rightarrow dT = 0$$



绝热过程 $Q = 0$

一般过程---不同于上述的过程。

循环过程---终态等于初态的过程。



二、功与热

热力学系统与外界交换能量的两种方式：做功和传热。

做功和传热在转换和传递能量方面具有相同的效果。

热功当量

$$1 \text{ 卡} = 4.18 \text{ 焦尔}$$

SI 制中热量的单位与功同为焦尔。

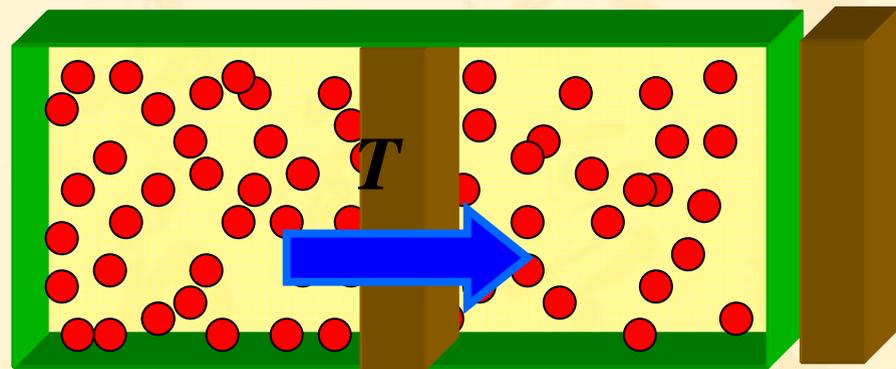
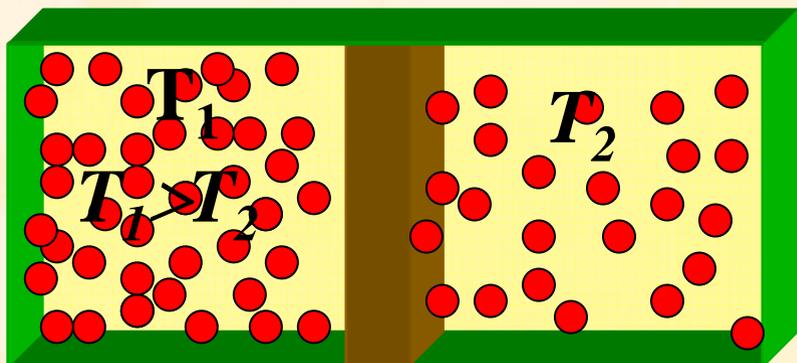
功和热是过程量，与具体过程有关，而不是状态量。

不能说有多少功和热，只能说做了多少功和传了多少热。

“做功”与“传热”的区别

做功：通过物体宏观位移完成---将物体宏观运动的能量转化成为分子热运动的能量。

传热：通过微观分子的相互作用来完成。



§ 11-2 热力学第一定律 (The First Law of Thermodynamics)

一、内能

理想气体内能
$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

状态函数，且仅与温度有关。

一般气体内能：
$$U = U(T, V)$$

状态函数，但与温度和体积有关。

系统内能的改变量只由始、末两态决定，而与具体过程无关。

改变系统内能---**做功和传热**：
$$U_2 - U_1 = Q + A'$$

二、热力学第一定律

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

Q : 系统所吸热量

A : 系统所作的功

微小过程：

$$\delta Q = dU + \delta A$$

在任一过程中，系统所吸收的热量等于系统内能的增量与系统对外界所作的功的总和。

$A > 0$ ：系统对外界作正功； $A < 0$ ：系统对外界作负功。

$Q > 0$ ：系统从外界吸热； $Q < 0$ ：系统向外界放热。

$U_2 - U_1 > 0$ ：系统内能增加； $U_2 - U_1 < 0$ ：系统内能减少。

热力学第一定律的实质：

包含热现象在内的能量转化与守恒定律。

实用范围：任何热力学系统和热力学过程。

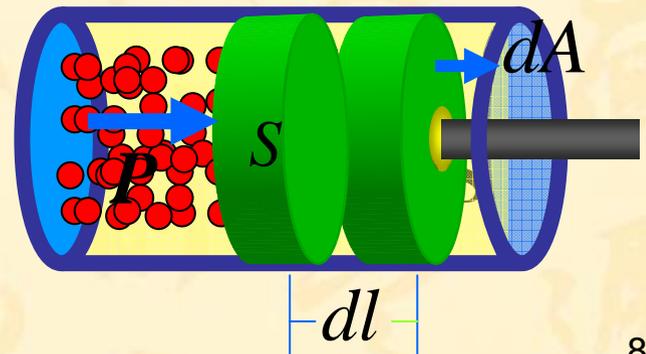
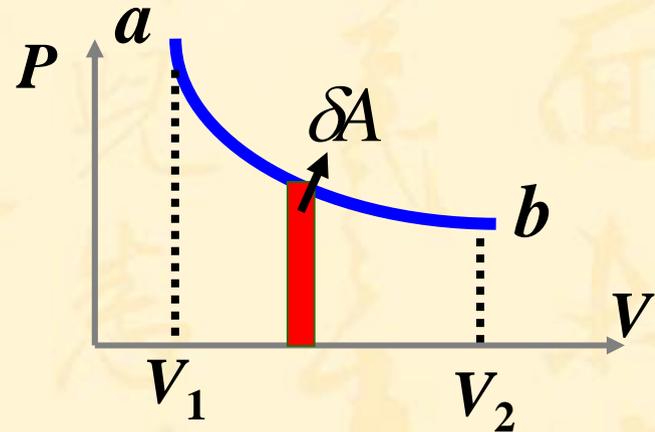
三、准静态过程的功

以气缸内气体准静态膨胀作功为例：

$$\delta A = Fdl = PSdl = PdV$$

当气体体积从 $V_1 \rightarrow V_2$

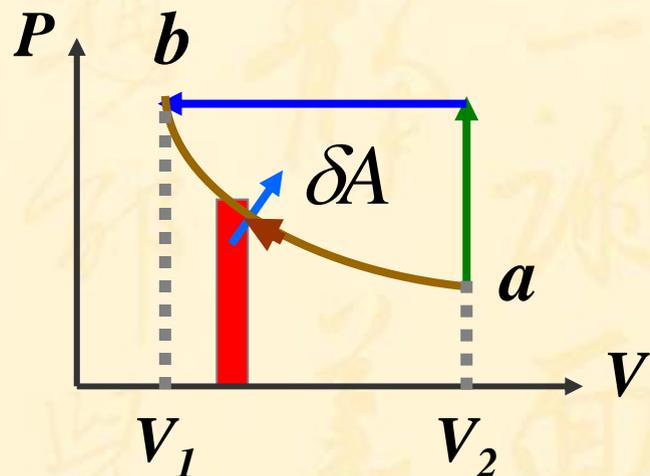
$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$



功等于 $P-V$ 图上从 V_1 到 V_2 过程曲线下方的面积。

做功多少与具体过程相关。

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



§ 11-3 热力学第一定律对理想气体等值过程的应用 (Applications of the First Law of Thermodynamics)

等值过程—当系统状态变化时, P 、 V 、 T 三个参量之一不变。

主要依据: ① $PV = \frac{M}{\mu} RT$

② $\delta Q = dU + PdV$
或 $Q = \Delta U + A$

一、等容过程

$$dV = 0 \quad (V = \text{const})$$

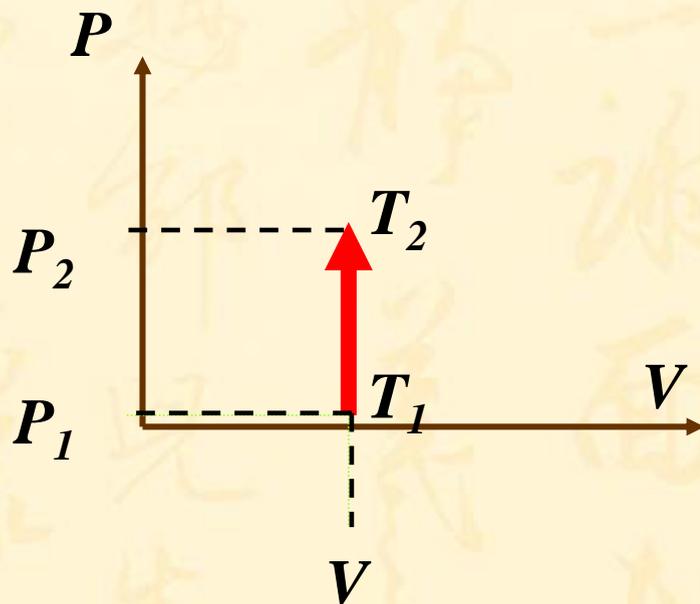
$$\delta A = PdV = 0$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$$

所以， $(\delta Q)_V = dU$

当状态由 $P_1, V, T_1 \rightarrow P_2, V, T_2$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \quad \Delta U = Q$$



等容过程中系统从外界吸收的热量全部转化为系统的内能。

二、等压过程

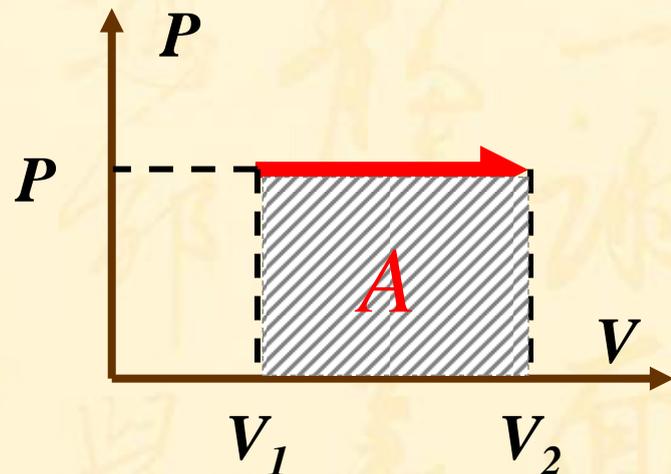
$$dP = 0 \quad (P = \text{const})$$

当由 $P, V_1, T_1 \rightarrow P, V_2, T_2$

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = \frac{M}{\mu} R(T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta U + A = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \frac{M}{\mu} R(T_2 - T_1)$$



等压过程中系统吸收的热量一部分转化为系统的内能，另一部分用来对外做功。

三、等温过程

$$dT = 0, (T = \text{const})$$

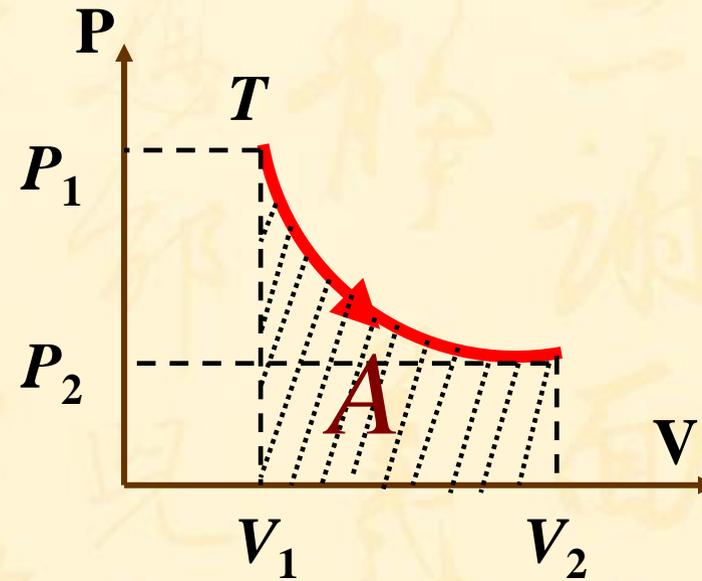
$$PV = \text{const}$$

$$\Delta U = 0, (\because \Delta T = 0)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} dV$$

$$= \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$Q = A$$



等温过程中吸收的热量全部用来对外做功。

§ 11-4 气体的摩尔热容量 (Molar Heat Capacity of Gases)

热容量：物质升高单位温度所吸收的热量。

摩尔热容量：一摩尔物质温度升高 1K 时所吸收的热量，用 C 表示。

μ — 摩尔质量

c — 比热

$$C = \mu c$$

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C dT$$



$$C = \frac{\delta Q}{\frac{M}{\mu} dT}$$

Q 与过程有关，故 C 和 c 都与过程有关。

单位：[C] = J/mol·K

一、定容摩尔热容量 C_V

在等容过程中，一摩尔气体温度升高1K时所吸收的热量。

按定义，

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{\frac{M}{\mu} dT}$$

$$\therefore (\delta Q)_V = dU = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT$$

$$(U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT)$$

$$\therefore C_V = \frac{(\delta Q)_V}{\frac{M}{\mu} dT} = \frac{i}{2} R$$

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{\frac{M}{\mu} dT} = \frac{i}{2} R$$

理想气体的定容摩尔热容量只与分子的自由度有关，而与温度无关。

对单、双、多原子分子理想气体， C_V 分别为

$$\frac{3}{2} R, \frac{5}{2} R \text{ 和 } \frac{6}{2} R$$

等容过程中系统从外界吸热：

$$Q_V = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1)$$

由：
$$(\delta Q)_V = \frac{M}{\mu} C_V dT = dU$$

得：
$$dU = \frac{M}{\mu} C_V dT \quad \Delta U = \frac{M}{\mu} C_V \Delta T$$

理想气体内能：

$$U = \frac{M}{\mu} C_V T$$

该式是计算理想气体内能的普遍公式，不论什么过程（ U 只与 T 有关）。

二、定压摩尔热容量 C_P

在等压过程中，一摩尔气体温度升高1K时所吸收的热量。

$$(\delta Q)_P = dU + PdV$$

$$dU = \frac{M}{\mu} C_V dT \quad PdV = \frac{M}{\mu} R dT \quad (dP = 0)$$

$$\therefore (\delta Q)_P = dU + PdV = \frac{M}{\mu} (C_V + R) dT$$

迈耶公式

$$C_P = \frac{(\delta Q)_P}{(M / \mu) dT} = C_V + R$$

$$C_P = C_V + R$$

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

所以

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

理想气体的定压摩尔热容量也只与分子的自由度有关，而与温度无关。

对单、双、多原子分子理想气体， C_p 分别为

$$\frac{5}{2}R, \frac{7}{2}R \text{ 和 } \frac{8}{2}R.$$

三、任意过程的摩尔热容量 C

$$C = \frac{\delta Q}{(M/\mu)dT}$$

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C dT$$

四、比热容比 γ

定压摩尔热容与定容摩尔热容之比：

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

理想气体：

$$(i = t + r)$$

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

单原子分子

$$\gamma = \frac{3 + 2}{3} = 1.67$$

双原子分子

$$\gamma = \frac{5 + 2}{5} = 1.40$$

多原子分子

$$\gamma = \frac{6 + 2}{6} = 1.33$$

五、经典热容量理论的缺陷

1. 上述理论值与实验值比较的结果：

对单原子分子，两者相符；

双原子分子，某些情况下较相符合；

多原子分子，两者间有较大偏差。

2. 理论值与温度无关，但实验表明热容量与温度有关。

原因：

1. 经典理论忽略了分子内部原子的振动能量。

2. 根本原因：微观粒子的运动遵从量子力学规律，不能再采用能量连续的概念。

例：系统沿曲线 abc 变化到 c 态时吸热 500 J ；沿曲线 cda 回到 a 态时，向外放热 300 J ，外界对系统做功 200 J ，求系统在 abc 过程中内能的增量及对外作的功。

解：在 cda 过程中，

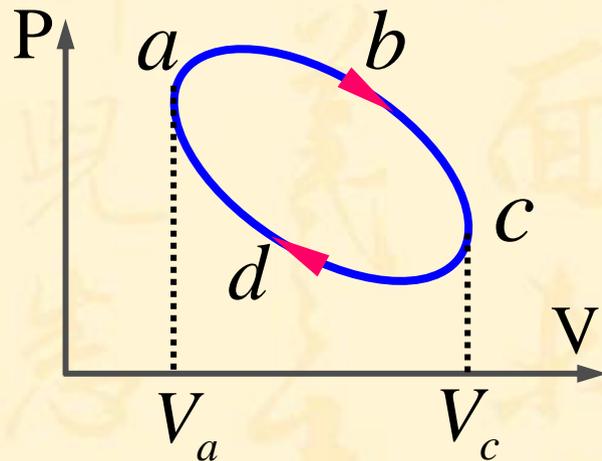
$$Q = -300\text{ J}, A = -200\text{ J}.$$

根据热力学第一定律有

$$U_a - U_c = Q - A = -300 - (-200) = -100\text{ J}$$

abc 过程： $U_c - U_a = -(U_a - U_c) = 100\text{ J}$

$$A = Q - (U_c - U_a) = 500 - 100 = 400\text{ J}$$



例：1mol 单原子理想气体经历如图所示两个不同过程(1 - 4 - 2 和 1 - 3 - 2)，由状态1变到状态 2，设初态温度为 T_1 ， $P_2 = 2P_1$ ， $V_2 = 2V_1$ ，

求：气体分别在这两个过程中吸收的热量。

解：对 1mol理想气体，由状态方程有

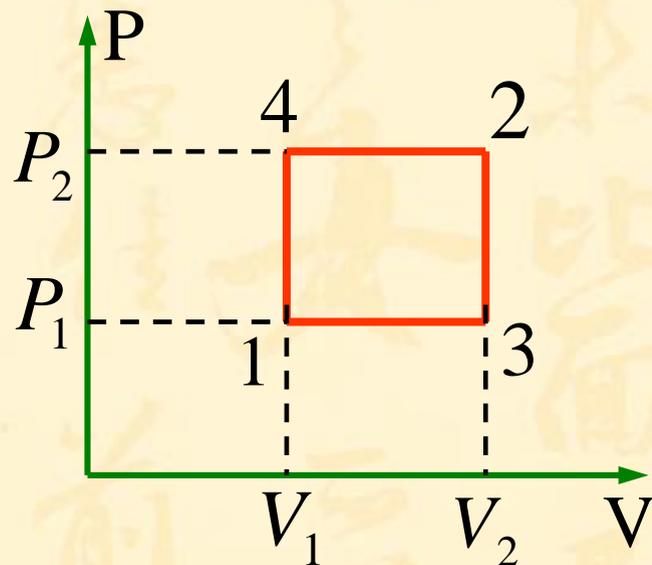
$$P_1V_1 = RT_1 \quad P_2V_2 = RT_2$$

$$\because P_2 = 2P_1, \quad V_2 = 2V_1$$

$$\therefore P_2V_2 = 4P_1V_1 = 4RT_1 = RT_2$$

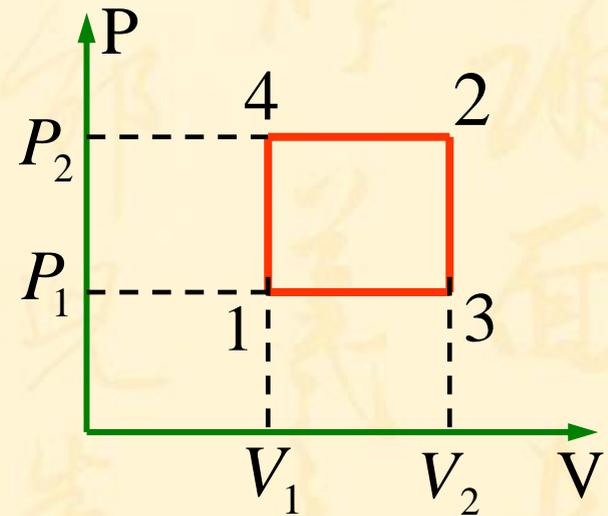
$$\longrightarrow \quad T_2 = 4T_1$$

$$\text{同理可得} \quad T_3 = T_4 = 2T_1$$



由状态1到状态2，系统内能增量：

$$\begin{aligned}U_2 - U_1 &= n \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \\ &= \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{9}{2} RT_1\end{aligned}$$



1. 1-4-2 过程，先等容后等压。

系统对外做功：

$$A = P_2(V_2 - V_4) = R(T_2 - T_4) = 2RT_1$$

$$Q = \Delta U + A$$

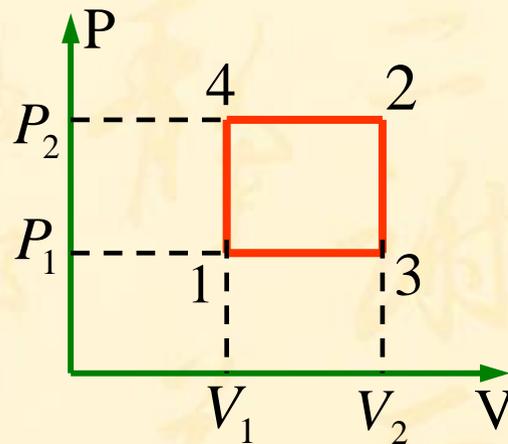
$$Q = \frac{9}{2} RT_1 + 2RT_1 = \frac{13}{2} RT_1 \quad \text{系统吸热}$$

2. 1-3-2 过程，先等压后等容。

系统对外做功：

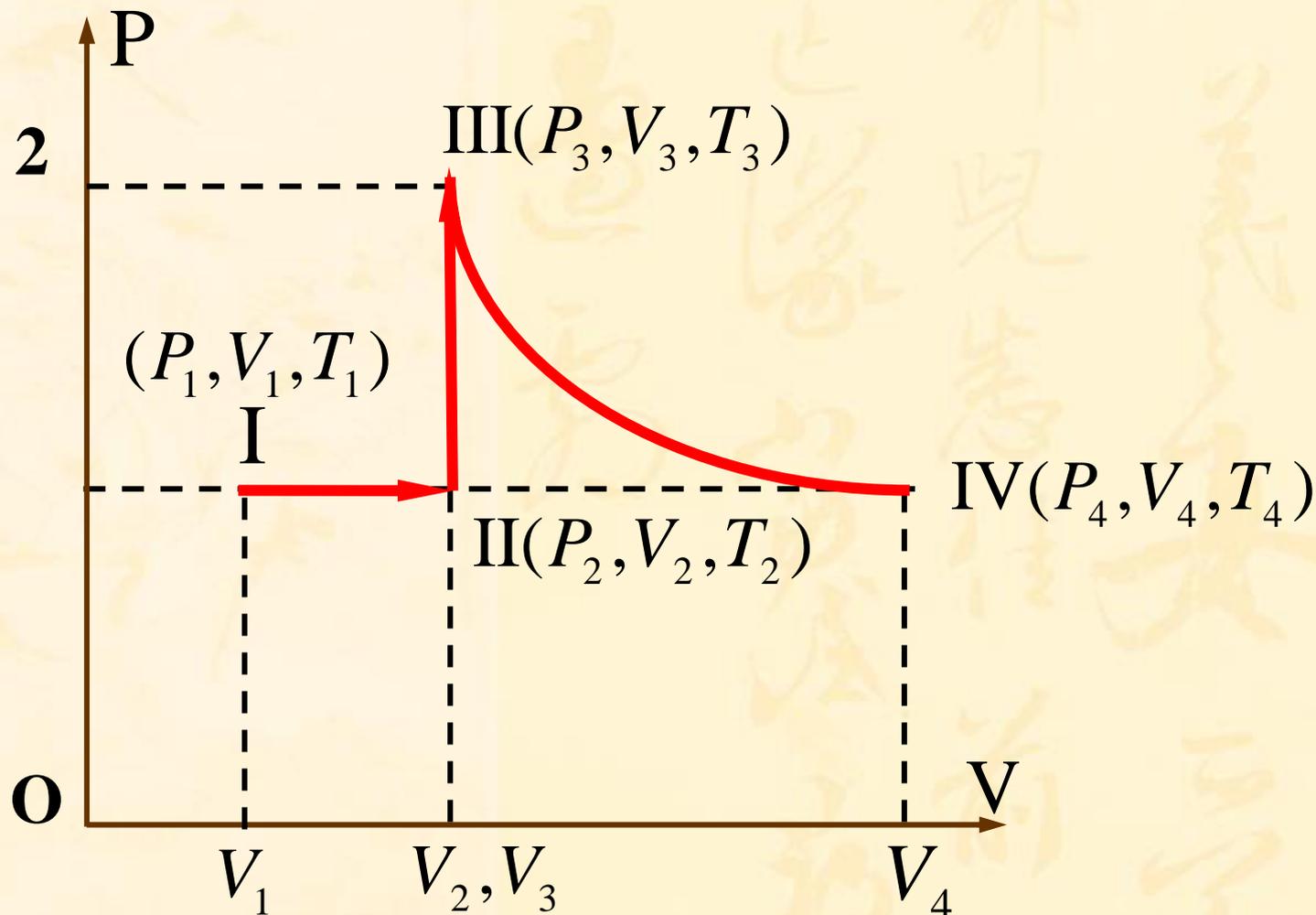
$$A = P_1(V_3 - V_1) = R(T_3 - T_1) = RT_1$$

$$Q = \frac{9}{2}RT_1 + RT_1 = \frac{11}{2}RT_1 \quad \text{系统吸热}$$



例：有质量 $2.8 \times 10^{-3} \text{kg}$ 、温度 27°C 、压强 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 的氮气，先作等压膨胀到原体积的两倍，然后在体积不变的情况下使其压强增大一倍，最后作等温膨胀使其压强降至 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。试求氮气在全过程中内能的变化，它所做的功和吸收的热量。若将氮气自初态等压膨胀到上述过程的同一末态，其内能的变化、所作的功和吸收的热量又将如何？

解：系统经历的都是准静态过程，用 P — V 图表示系统的状态变化。



1. 根据已知条件，求出 I、II、III 及 IV 点的压强 P 、体积 V 和温度 T 。

$$T_1 = 300\text{K}, \quad P_1 = P_2 = P_4 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

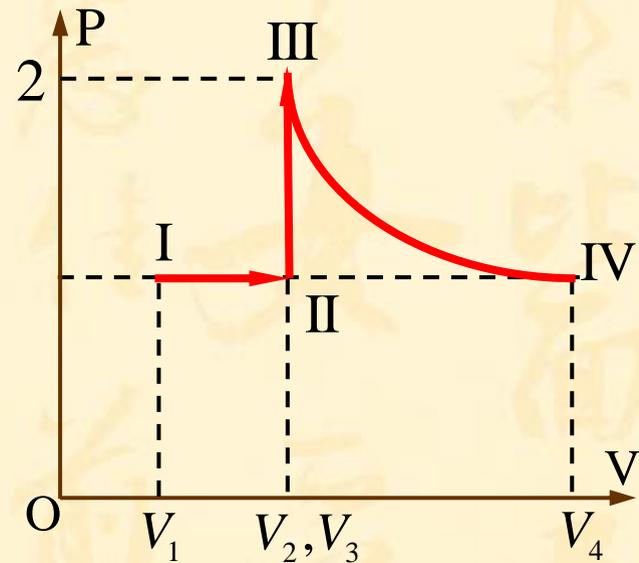
$$V_1 = \frac{M}{\mu} \frac{RT_1}{P_1} = 2.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_3 = V_2 = 2V_1 = 4.92 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_4 = 4V_1 = 9.84 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_3 = 2P_1 = 2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1 = 2T_1 = 600\text{K}$$



$$T_4 = T_3 = \frac{P_3}{P_2} T_2 = 2T_2 = 1200\text{K}$$

常温下，氮气可视为刚性双原子分子：

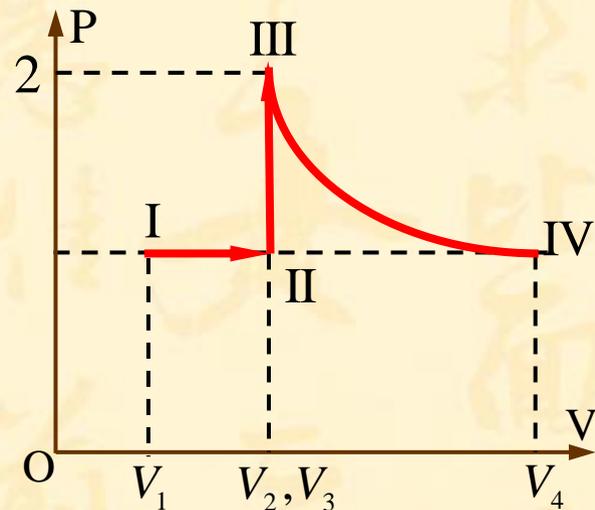
$$i = 5, \mu = 28 \times 10^{-3} \text{kg}.$$

2. 先求出每一过程的内能增量、功和热量。

I - II，等压过程， $\Delta P = 0$ 。

$$\begin{aligned} A_1 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = P_1 (V_2 - V_1) \\ &= 1.013 \times 10^5 \times 2.46 \times 10^{-3} \approx 249\text{J} \end{aligned}$$

$$U_2 - U_1 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = 623\text{J}$$



$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1 = 623 + 249 = 872\text{J}$$

II - III, 等容过程, $\Delta V = 0$.

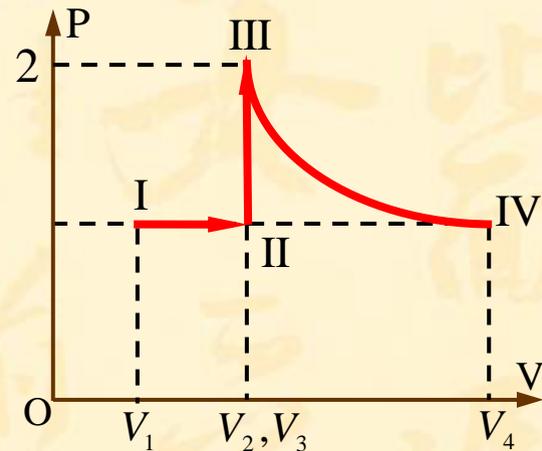
$$A_2 = \int_{V_2}^{V_3} p dV = 0$$

$$Q_2 = U_3 - U_2 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R (T_3 - T_2) = 1246\text{J}$$

III - IV, 等温过程, $\Delta T = 0$.

$$U_4 - U_3 = 0$$

$$Q_3 = A_3 = \frac{M}{\mu} RT_3 \ln \frac{P_3}{P_4} = 691\text{J}$$



全过程：

$$A = A_1 + A_2 + A_3 = 940\text{J}$$

$$\Delta U = (U_2 - U_1) + (U_3 - U_2) + (U_4 - U_3) = 1869\text{J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 2809\text{J}$$

3. 氮气从初态I等压膨胀到末态IV，则：

$$A = \int_{V_1}^{V_4} P dV = P_1(V_4 - V_1) = 747.6\text{J}$$

$$U_4 - U_1 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R(T_4 - T_1) = 1869.0\text{J}$$

$$Q = U_4 - U_1 + A = 2616.6\text{J}$$

