# 热学 第二章
# 热力学第一定律I

盛东
dsheng@ustc.edu.cn
中国科学技术大学

# 本章内容

- 可逆与不可逆过程
- 功与热量
- 热力学第一定律
- 热容与焓
- 第一定律对理想气体的应用
- 焦耳–汤姆逊效应
- 循环过程、热机效率
- 课后作业

# 可逆与不可逆过程

# 热力学过程

- 热力学过程是热力学系统从一个状态变化到另一个状态的过程。
- 它可以按不同标准分类：
  - 按过程中经历的各个状态的性质，可分为准静态与非准静态过程
  - 按过程的可逆性，可以分为可逆与不可逆过程

# 准静态过程

- 在这个过程中，系统由初始的平衡态出发经过一系列中间的态（非平衡态），最终达到末态的平衡态。
- 平衡态可以由状态图上的一个点表示，但非平衡态就不能用状态图上的一个点表示出来。
- 一种理想的状态变化过程是，状态参量每次作微小的变化，当系统达到平衡态后，才作下一个微小的变化。这样变化直到系统达到末态。
- 这样，就可以将整个变化过程中的每个节点在状态图上用点表示出来。
- 这就是准静态过程，它是一个进行的无限缓慢，以致系统连续不断地经历一系列平衡态的过程。

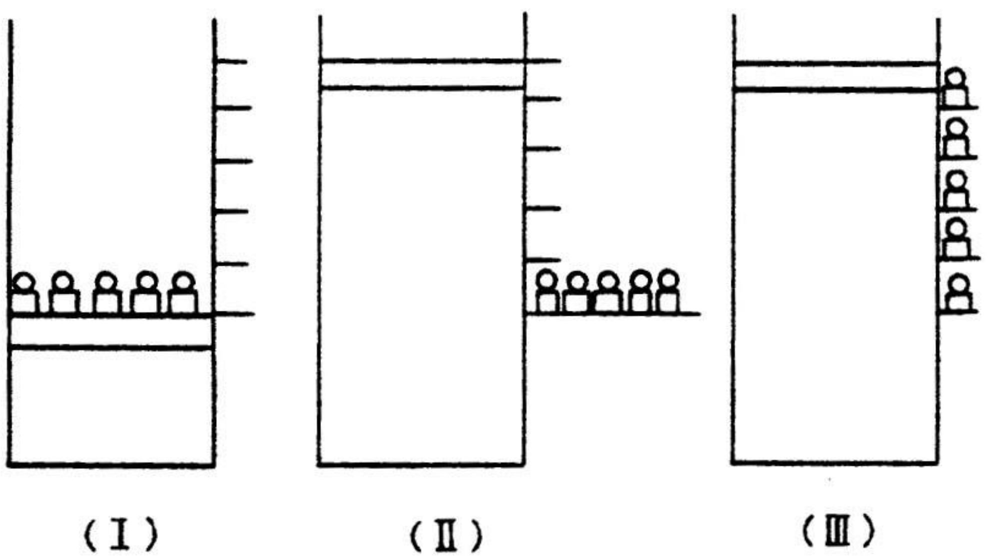
# 缓慢的相对性

- 准静态过程是理想的情况，实际中我们只要要求系统变化足够缓慢就可以。
- 足够缓慢是一个相对概念。它对比的时间尺度是系统的弛豫时间（$\tau$）。
- 处于平衡态的系统受到外界的瞬时微小扰动后，若取消扰动，系统将恢复到原来的平衡状态，系统所经历的这一段时间就称为弛豫时间，这个过程称为弛豫过程。
- 例如：实际发动机气缸内的压缩过程。
  - 气体的弛豫时间：$\tau \approx 0.001$秒；气体经历一次压缩的时间：$\Delta t_{过程进行} \approx 0.2$秒
  - $\Delta t_{过程进行} \approx 200\tau$，可当作准静态过程处理。

# 准静态力学过程的例子I

如图示：活塞上移走砝码有两种方法：

1. 全部砝码水平地移到右搁板上，由于活塞上方所施力突然减少一定数值，活塞将迅速推向上，多次振动后活塞稳定在某一高度，这就是(Ⅱ)。
2. 先移走一个砝码，并且只有新平衡态建立以后才移走下一个砝码,就是（III）。

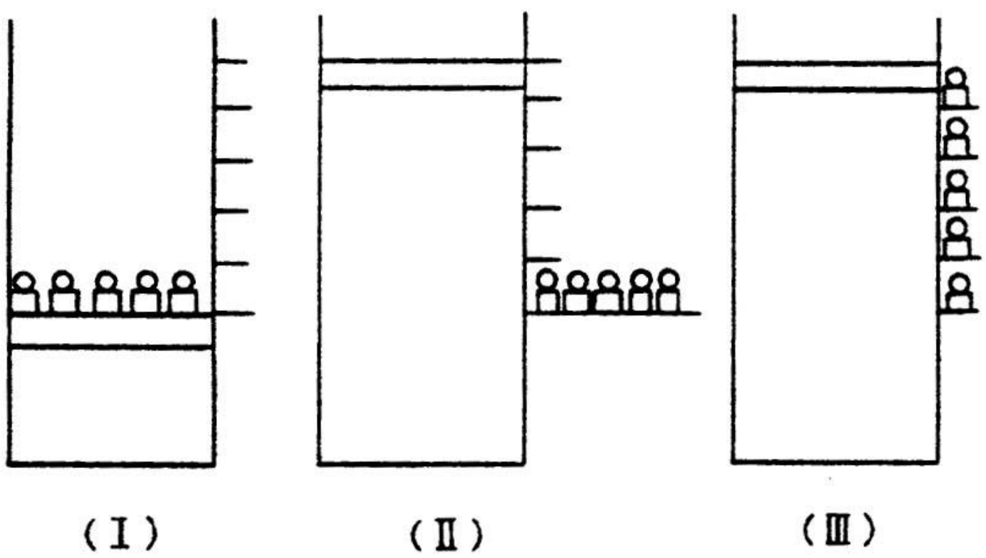


# 准静态力学过程的例子II

(Ⅰ)→(Ⅲ)的过程可近似认为任何时刻系统内部的压强处处相等，因而可看作准静态过程。

①每次系统压强变化很小 ，

②经过足够长时间才移动下一个砝码。

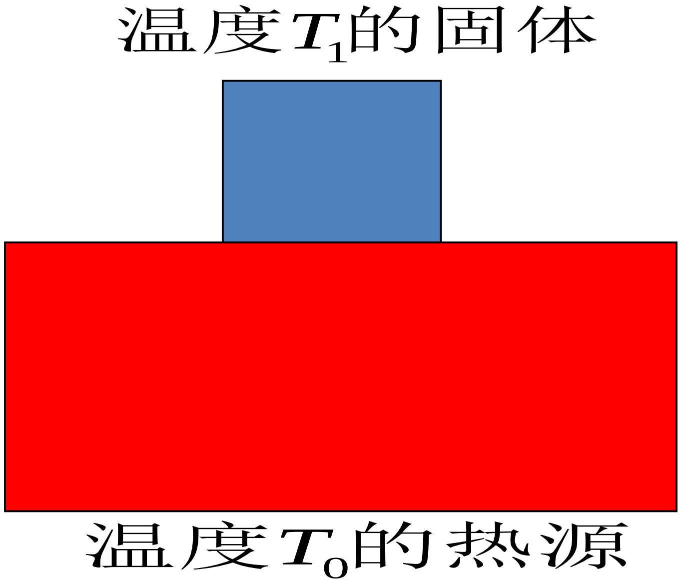


# 推广

- 由此可以作进一步推广。只有系统内部各部分之间及系统与外界之间都始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是准静态过程。
- 实际过程，只要系统内部各部分或系统与外界之间压强差、温度差、或同一成分在各处的浓度差之间的差别与系统的平均压强、平均温度、平均浓度之比很小时，就可以认为达到力学、热学、化学平衡条件了。

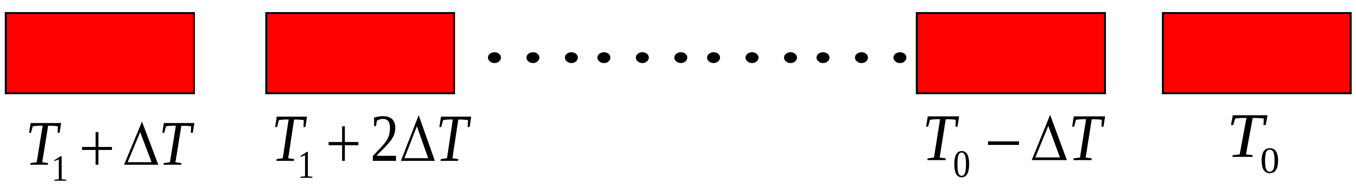
# 准静态热学过程的例子I

- 把一温度为$T_1$的固体与一温度为$T_0$（$T_1 << T_0$）的恒温热源接触，热量源源不断从热源输入固体中，最后固体温度也变为$T_0$。
- 由于在热传导过程中，固体温度处处不同，它不满足热学平衡条件，因而经过的每一个中间状态都不是平衡态，该过程不是准静态过程。



# 准静态热学过程的例子II

- 要使物体温度从 $T_1$ 变为 $T_0$ 过程是准静态的，应要求任一瞬时，物体中各部分间温度差均在非常小范围之内。
- 可采用一系列温度彼此相差 $\Delta T$ 的恒温热源，这些热源的温度从 $T_1+\Delta T$逐步增加到 $T_0$,使物体依次与这些热源接触。




- 在这样的过程中，中间经历的每一个状态都可认为是平衡态，因而整个过程可认为是准静态过程。

# 可逆过程

- 可逆过程：

  初态 $\longleftrightarrow$ 末态

- 系统从初态出发经历某一过程变到末态，若可以找到一个能使系统和外界都复原的过程（这时系统回到初态，对外界也不产生任何影响）则原过程是可逆的。

# 不可逆过程

- 不可逆过程：

  初态 $\nleftrightarrow$ 末态

- 系统从初态出发经历某一过程变到末态，若总找不到一个能使系统和外界同时复原的过程，则原过程是不可逆的。
- 在不可逆过程中时间的方向是确定的。
- 如：墨水在溶液中的扩散、摩擦生热
- 在判断过程是可逆还是不可逆时，要考虑耗散不可逆因素；力学不可逆因素；热学不可逆因素；化学不可逆因素。
- 任何一个不可逆过程中必包含四种不可逆因素中的某一个或某几个。

# 耗散过程

- 只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。
- 耗散过程是功自发转化为热的现象。
- 除摩擦过程外，其它的耗散过程的例子还有:
  - 液体或气体流动时克服黏性力做的功转化为热量。
  - 电流克服电阻做的功转化为热量；
  - 电介质电容器工作时发热等。

# 功和热量

# 功

- 功是力学相互作用下的能量转移。
  - 热力学系统的平衡条件是同时满足力学、热学和化学平衡条件。
  - 力学平衡条件被破坏时所产生的的对系统的影响被称为“力学相互作用”。
  - 在力学相互作用下系统与外界之间转移的能量就是功。
- 注意：
  - 只有系统状态变化过程中才有能量的转移。功与系统状态无对应关系，它不是状态参量。
  - 功有正负之分，外界对气体作功为W，气体对外界作功为W’=-W。

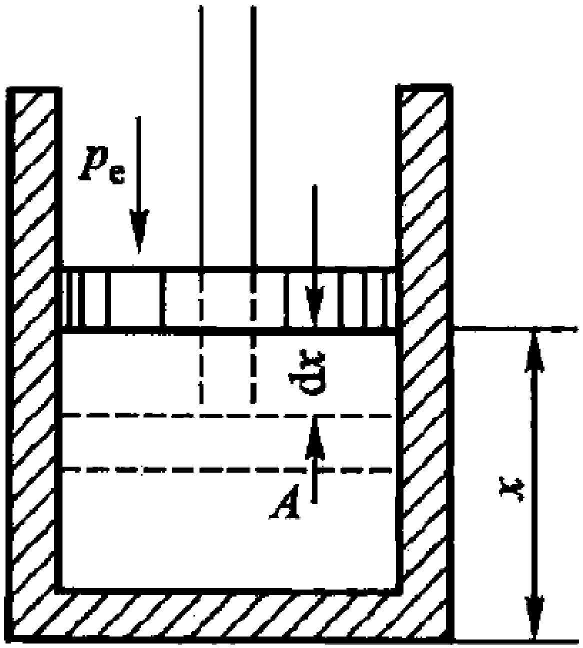
# 外界对气体作功I

- 功不是态函数的全微分，所以它的微元作特殊标记

$$\text{đ}W = P_e A dx$$

$$dV = -A dx$$

$$\text{đ}W = -P_e dV$$



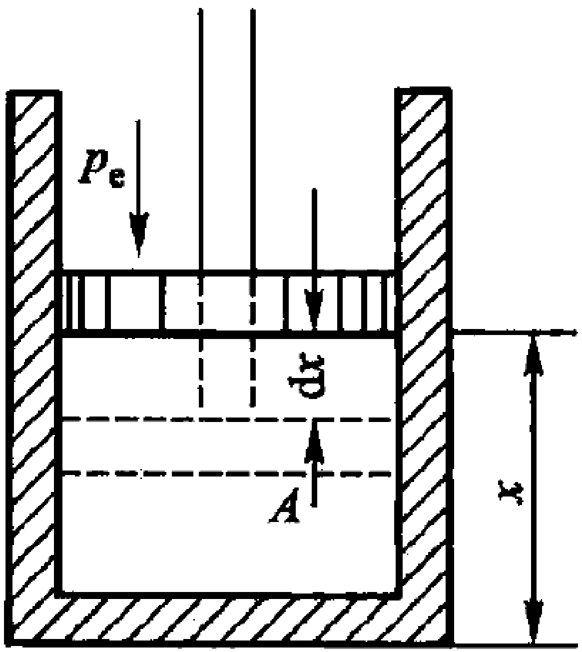

- 在无摩擦的准静态过程中，外界施于气体的压强与气体的压强P相等

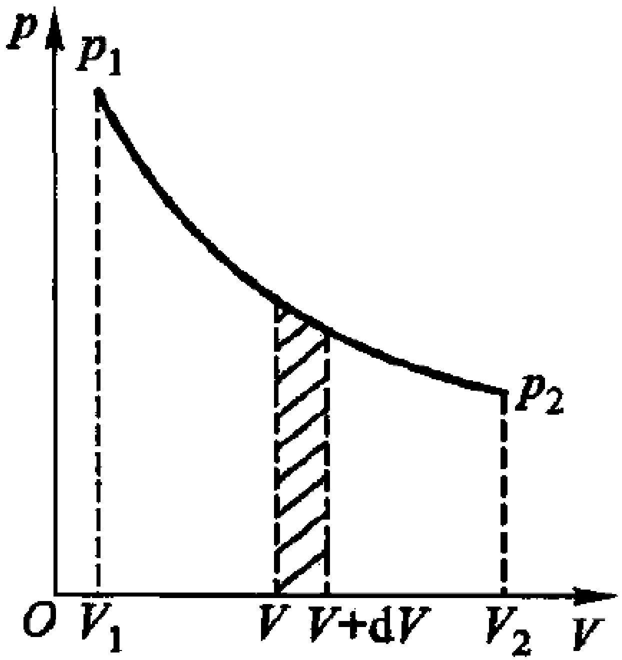
$$\text{đ}W = -P dV \quad \text{đ}W' = P dV$$

- dV<0，外界对系统作功；dV>0，系统对外界作功

# 外界对气体作功II

$$đW = -PdV \quad đW' = PdV$$

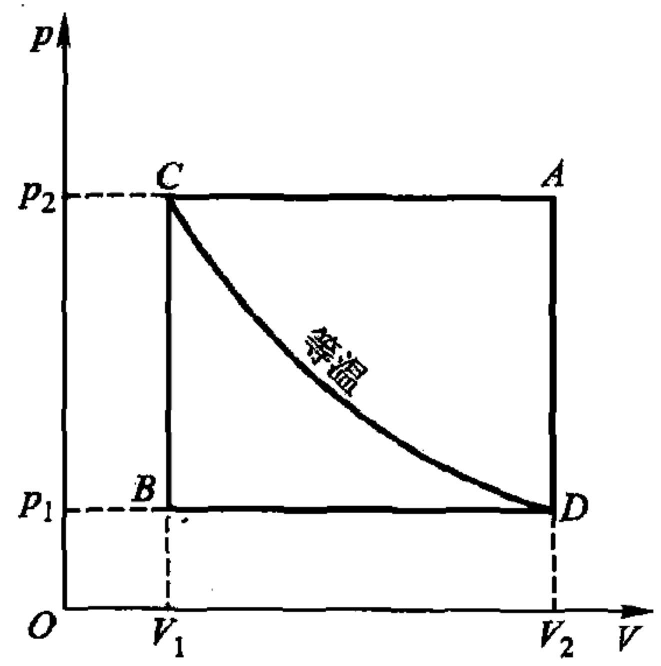


# 功与路径有关I

$$đW = -PdV \quad đW' = PdV$$

- 功与变化路径有关，功不是系统状态的属性，不是状态的函数。
- 功的微元不满足多元函数中全微分的条件，仅表示沿某一路径的无穷小变化。



# 功与路径有关II

$$đW = -PdV \quad đW' = PdV$$

- 等温过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} = \nu RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- 等压过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

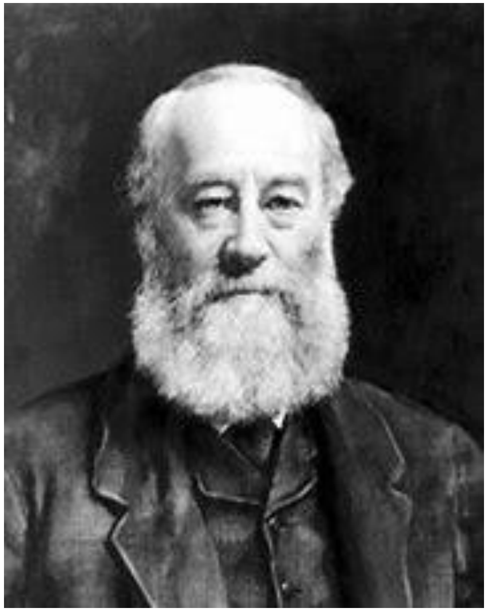
- 等体过程

$$W = 0$$

# 热量

- 热量和功是系统状态变化中伴随发生的两种不同的能量传递形式。
- 他们都与状态变化的中间过程有关。不是系统状态的函数。
- 它们的区别在于：
  - 功是由力学相互作用引起的，只有广义位移时，才有功的出现。
  - 热是源于热学相互作用，只有存在温度差时，才有热量传递。
- 类似的，也有化学相互作用。比如，扩散、渗透、化学反应等有化学相互作用。

# 焦耳



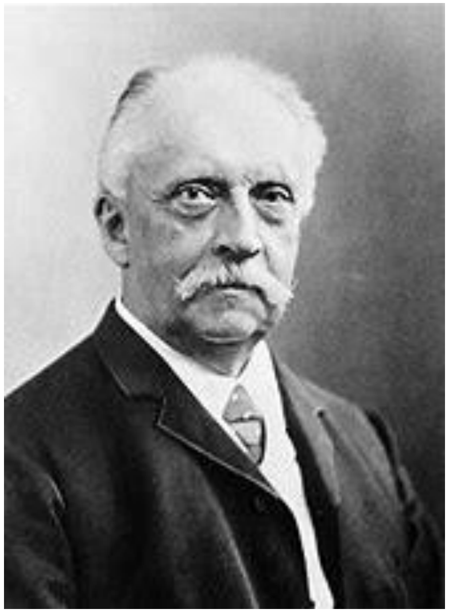
James Joule
1818-1889
詹姆斯. 焦耳
英国物理学家、数学家、啤酒酿造者。道尔顿的学生。因在热力学和电学方面的贡献获得英国皇家学会最高荣誉。

- 焦耳系统研究了一系列与热相关的参数，最终确定了热功当量：

$$1\ \mathrm{Cal} = 4.1868\ \mathrm{J}$$

# 迈耳和赫姆霍兹

Julius Mayer
1814-1878
朱利叶斯. 迈耳
德国物理学家、医生。从哲学思辨的角度论述了自然界各种能量转化的等效性。



Hermann Helmholtz
1821-1894
赫曼. 亥姆霍兹
德国物理学家、生理学家。发展了焦耳的工作，讨论了各种形式（力、热、电、化学）的科学成果，严谨地论证了各种运动中能量守恒，第一次以数学形式提出能量守恒和转化规律。

# 热力学第一定律

# 能量守恒与转化定律

- 自然界的一切物体都具有能量，能量有不同的形式。
- 它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递的过程中能量的数量不变。
- 换句话说，不消耗任何形式的能量而对外作功的机械（第一类永动机）是做不出来的。
- 迈耳、焦耳、亥姆霍兹被一致认为是热力学第一定律的三位发现者。

# 内能

- 内能是系统内部所有微观粒子的微观无序运动以及相互作用势能之和。
- 内能是状态的函数。
- 处于平衡态系统的内能是确定的。
- 内能与系统的状态一一对应。
  - 力学系统里，系统的总机械能与系统的状态一一对应；
  - 热学系统中，与系统状态对应、单位是能量的物理量是内能。
  - 注意内能只能用来描述系统的热力学、统计力学的性质，一般不包括整体运动的机械能。

# 绝热过程

- 绝热过程指的是系统与外界之间没有热量交换。
- 焦耳通过一系列的实验发现，一切绝热过程使水升高相同温度所需要的功是相等的：

$$U_2-U_1=W_{绝热}$$

- 上式就是内能定理。

# 热力学第一定律的数学表达式

- 考虑热力学过程中从外界吸热Q和外界作功W，有系统内能的变化为：

$$U_2-U_1=Q+W$$

- 对无限小的过程，有：

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

- 对准静态过程：

$$dU = \text{đ}Q - PdV \quad \text{đ}Q = dU + PdV$$

- 上式是克劳修斯在1850年写出的表达式。

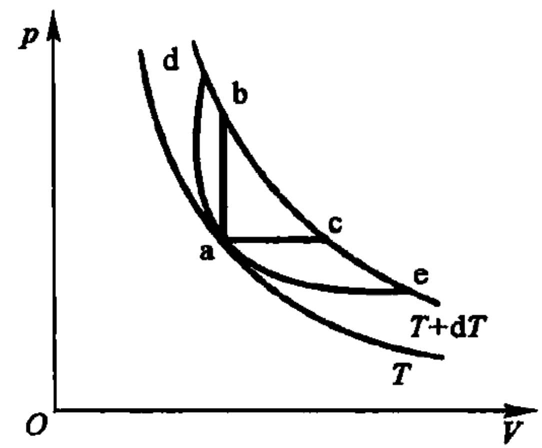
# 热容与焓

# 热容

- 热容表达了物体吸收热量后温度的变化情况，它的定义为：

$$C = \frac{đQ}{dT}$$

- 如图示，以理想气体为例，相同的dT变化，吸收的热量却不相同。所以不同过程的热容也是不同的。




- 常用的是：
  - 比定容热容$c_v$，摩尔比定容热容$C_{v,m}$
  - 比定压热容$c_p$，摩尔比定压热容$C_{p,m}$

# 定容热容

- 系统的热容与系统的质量m、摩尔数ν是成正比的。
- 定容热容指的是热力学过程中系统体积不变时的热容。

$$c_V = lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_V}{m\Delta T} = lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{m\Delta T}|_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

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

- 这里用到了任何物体在等体过程中吸收的热量等于内能的增量：

$$(\Delta Q)_V = \Delta U$$

# 定压热容与焓I

- 在定压过程中，有：

$$(\Delta Q)_P = \Delta(U + PV)$$

- 定义新的变量，焓：H=U+PV
- 等压过程中吸收的热量等于焓的增加量。

$$c_p = lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_P}{m\Delta T} = lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta h}{\Delta T}|_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

$$C_{P,m} = \frac{\partial H_m}{\partial T}|_P$$

$$C_P = mc_P = \nu C_{P,m}$$

# 定压热容与焓II

- 一般把H和$C_P$看做T、P的函数；U和$C_V$看成T、V的函数。
- 因为在地球表面上的物体一般处在恒定的大气压之下，且测定定压热容在实验上比较容易进行。所以，在实际应用中，焓与定压热容有更高的实用价值。

# 潜热与焓

- 在某些相变（如冰融化或水蒸发）过程中，热容不连续变化。

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{0} = \infty$$

- 这时，需要引入潜热L来表示系统相变过程中的吸热情况。如水蒸发过程的潜热为2260 J/g，或540 cal/g。
- 考虑1摩尔水在大气压下的蒸发情况，则其焓变为：

$$\Delta H = ml = 40680\ J$$

- 其中，对外做功为：

$$P\Delta V = RT = (8.31\ J/K)(373K) = 3100\ J$$

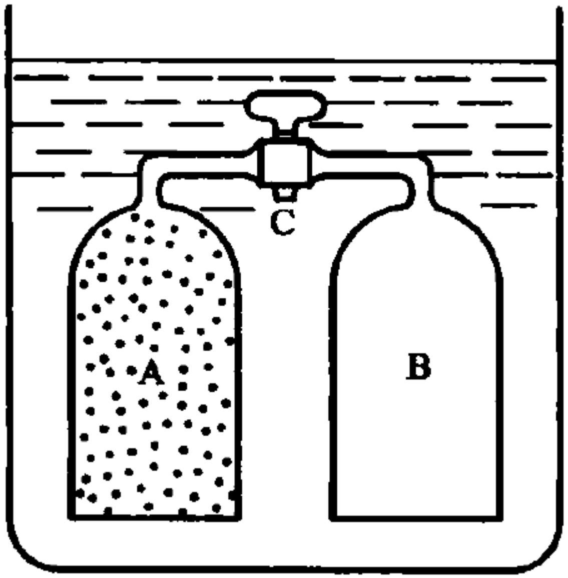
# 第一定律在理想气体中的应用

# 理想气体内能

- 如图示，焦耳的自由膨胀实验。
- 其中，A内有气体，B内无气体；打开阀门后，观测水温变化。整个过程中整体系统绝热。
- 实验发现，对自由膨胀过程有：

$$U_1(T_1,V_1)=U_2(T_1,V_2)=Constant$$

- 说明理想气体的内能与体积无关，只是温度的函数。这就是焦耳定律。
- 所以理想气体满足四个条件：理想气体方程、分压定律、阿伏伽德罗定律、焦耳定律



# 理想气体热容

- 定容热容

$$c_V = \frac{du}{dT}, \quad C_{V,m} = \frac{du_m}{dT} \quad C_V = \nu C_{V,m}$$

- 定压热容

$$H = U + PV = U(T) + \nu RT$$

$$c_P = \frac{dh}{dT}, \quad C_{P,m} = \frac{dH_m}{dT}, \quad C_P = \nu C_{P,m}$$

- 二者之间的关系（迈耶公式）：

$$dH_m = \nu C_{P,m} dT$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = \frac{d(PV_m)}{dT} = R$$

# 理想气体的热量吸收

$$đQ = \nu C_{V,m} dT + PdV$$

- 等体过程

$$đQ = \nu C_{V,m} dT, \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT$$

- 等压过程

$$đQ = \nu C_{P,m} dT, \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{P,m} dT$$

- 等温过程

$$đQ = PdV, \quad Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# 理想气体的绝热过程I

- 绝热过程：$U_2$-$U_1$=$W_{绝热}$

$$đQ = \nu C_{V,m} dT + PdV$$

$$-PdV = \nu C_{V,m} dT$$

$$PV = \nu RT, \quad PdV + VdP = \nu RdT,$$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{\nu R}$$

$$(C_{V,m} + R)PdV = -C_{V,m} VdP, \quad C_{P,m} PdV = -C_{V,m} VdP$$

- 定义比热容比： $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

- 泊松公式： $PV^{\gamma} = constant$

# 理想气体的绝热过程II

$$PV^{\gamma} = constant \qquad TV^{\gamma-1} = constant \qquad \frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = constant$$

- 在PV图上：
  - 对等温过程有： $PV_m = RT = constant, \quad \frac{\partial P}{\partial V_m}|_T = -\frac{P}{V_m}$
  - 对绝热过程有： $\frac{\partial P}{\partial V_m}|_s = -\frac{\gamma P}{V_m}$
- 绝热过程中的功与温度的关系

$$W_s = U_2 - U_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W_s = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

$$W_s = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

# 绝热压缩气体 I

- 气缸运动的速度很快，热量传递相对来说很慢，因此气缸内气体的热力学过程可以认为是一个绝热的过程

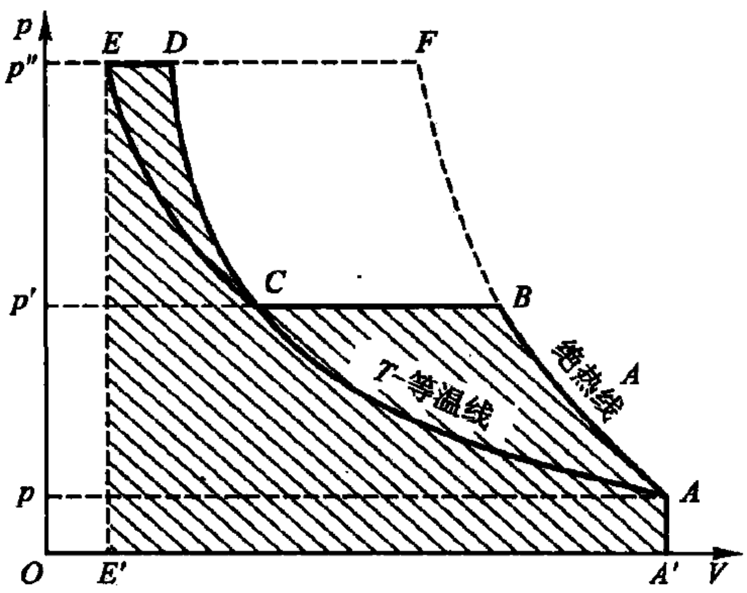
$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = constant$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

- 取$T_1$=300 K，$\gamma$=1.4：
  - 若$P_2/P_1$=10， $T_2$=579 K=306 °C
  - 若$P_2/P_1$=100， $T_2$=845 °C
- $P_2/P_1$太大，导致T太大，会达到润滑油的着火点（300 °C）

# 绝热压缩气体II

- $P_2/P_1$太大，导致T太大，会达到润滑油的着火点（300 °C）
- 因此，如果想避免这一点，则可作分步压缩。
- 从A到E态的过程是A-B-C-D-E。其中B-C和D-E是冷却过程。



# γ测量

- 洛恰特方法，这里瓶塞振动很快，气体来不及与外界交换热量。
- Eduard Ruchardt ( 1888-1962)，德国物理学家。

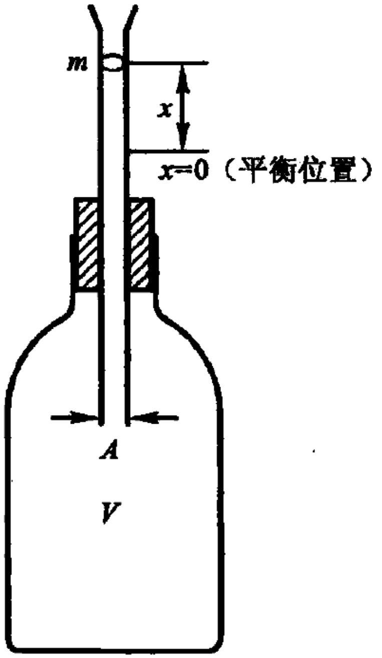
$$(P_0+\frac{mg}{A})V^\gamma = P'(V+Ax)^\gamma$$

$$P' = \frac{P_0+\frac{mg}{A}}{(1+\frac{Ax}{V})^\gamma} \approx (P_0+\frac{mg}{A})(1-\frac{\gamma Ax}{V})$$

$$F = [P' - (P_0+\frac{mg}{A})]A = -\frac{\gamma A^2 x}{V}(P_0+\frac{mg}{A}) = -kx$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma(P_0+\frac{mg}{A})A^2}}$$

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2T^2(P_0+\frac{mg}{A})}$$



# 多方过程I

- 所有满足$PV^n$=constant（n实数）的过程都是理想气体的多方过程。

$$PV^n = C_1, \quad TV^{n-1} = C_2, \quad \frac{P^{n-1}}{T^n} = C_3$$

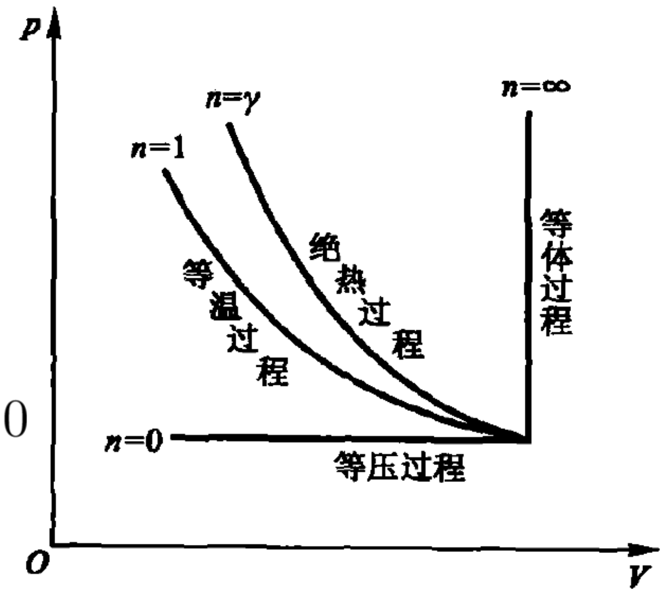
- 定义多方过程的热容为$C_{n,m}$：

$$đQ = \nu C_{n,m} dT = \nu C_{V,m} + PdV$$

$$C_{n,m} = C_{V,m} + P\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_n$$

$$TV^{n-1} = C_2, \quad V_m^{n-1} dT + (n-1) T V_m^{n-2} dV_m = 0$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial T}|_n = -\frac{1}{n-1}\frac{V_m}{T}$$

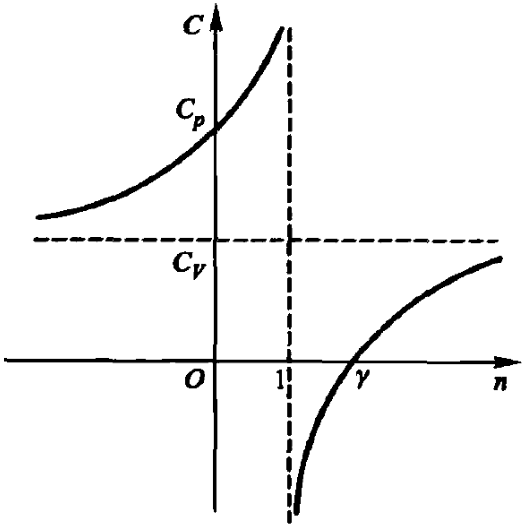


# 多方过程II

$$C_{n,m} = C_{V,m} + P\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_n$$

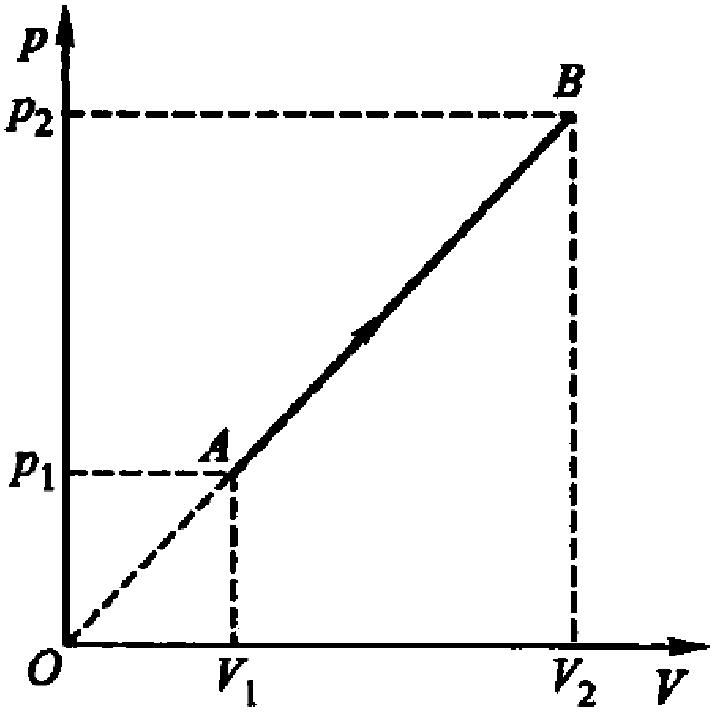
$$\frac{\partial V_m}{\partial T}|_n = -\frac{1}{n-1}\frac{V_m}{T}$$

$$C_{n,m} = C_{V,m} - P\frac{1}{n-1}\frac{V_m}{T} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m}\frac{\gamma - n}{1-n}$$



# 例1-1

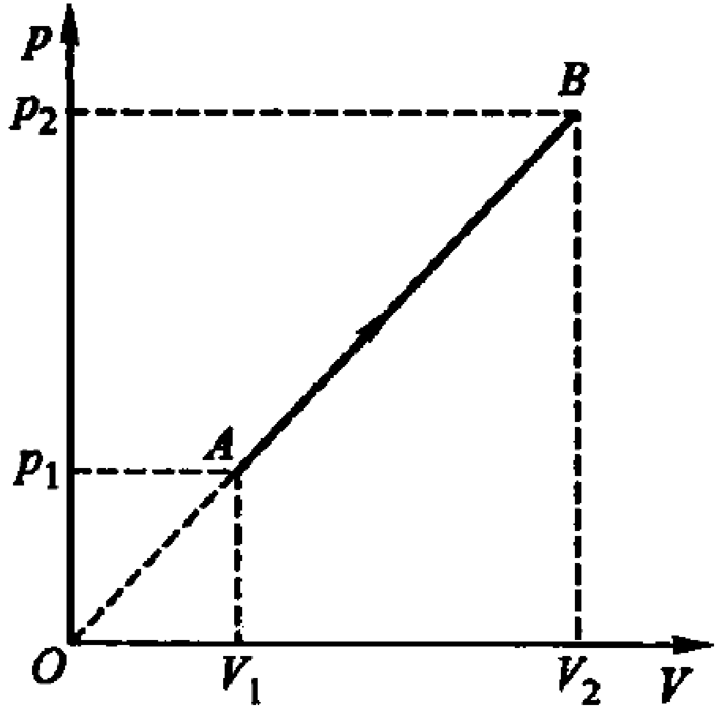
对双原子分子理想气体，$\gamma=7/5$。1 mol氧气从PV图上的A点到B点。已知$T_1$和$T_2$，求该过程中吸收的热量。



# 例1-2

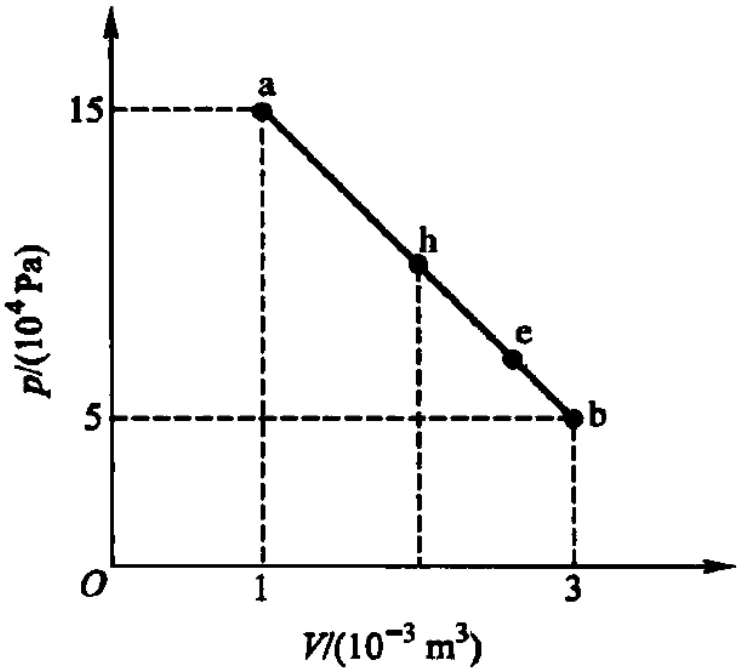
- A到B的过程是P=CV的多方过程，n=-1。
- 吸热为：

$$Q=\int_{T_1}^{T_2} C_{n,m}dT=C_{V,m}\frac{\gamma-n}{1-n}(T_2-T_1)=3R(T_2-T_1)$$



# 例2-1

对单原子分子的理想气体，$\gamma=5/3$。求下图中a到b的过程中吸热和放热情况。



# 例2-2

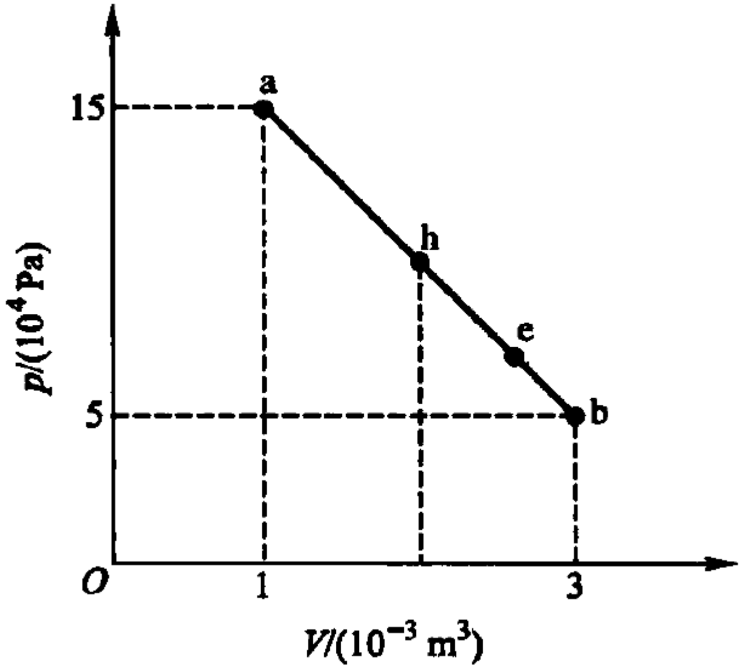
- $P_aV_a=P_bV_b=15\ Pa\ m^3$

$$P=2\times10^5-5\times10^7V$$

$$T=\frac{PV}{\nu R}=\frac{2\times10^5V-5\times10^7V^2}{\nu R}$$

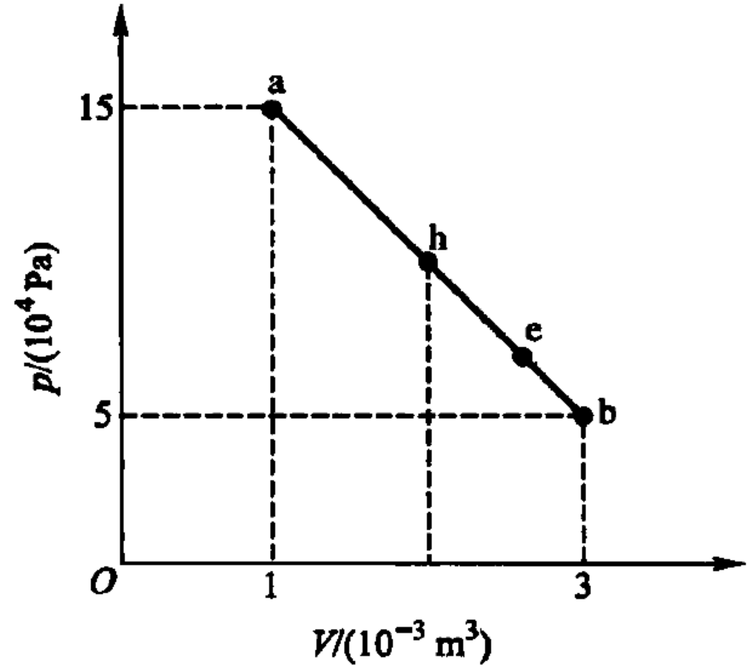
- 在h点，T取极值

$$V_h=2\times10^{-3}\ m^3$$




- 从a点到h点，T增加，内能增加。同时，V增加，系统对外做功。所以，系统必然吸热。
- 从h点到b点，T减小，内能减小。同时，V继续增加，系统继续对外做功，需要判断内能和对外做功哪个数值大。

# 例2-3




- 从h到b的过程并不是多方过程，但将其分解成许多微小的过程。其任一微小的过程可以用多方过程逼近。

$$PV^n = C, \quad \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nC}{V^{n+1}} = -\frac{nP}{V}$$

- 当n=γ时，系统处于绝热过程，不吸热也不放热。此时，有

$$-5\times10^7 = -\frac{\gamma P}{V} = -\gamma\left(\frac{2\times10^5}{V} - 5\times10^7\right)$$

- 将γ=5/3代入，有临界点c:

$$V_c = 2.5\times10^5(10^{-3}m^3)$$

- 从h到c，系统吸热；从c到b，系统放热。

# 课后作业

- 2.7/2.8/2.9/2.12/2.13/2.14/2.15/2.16/2.19