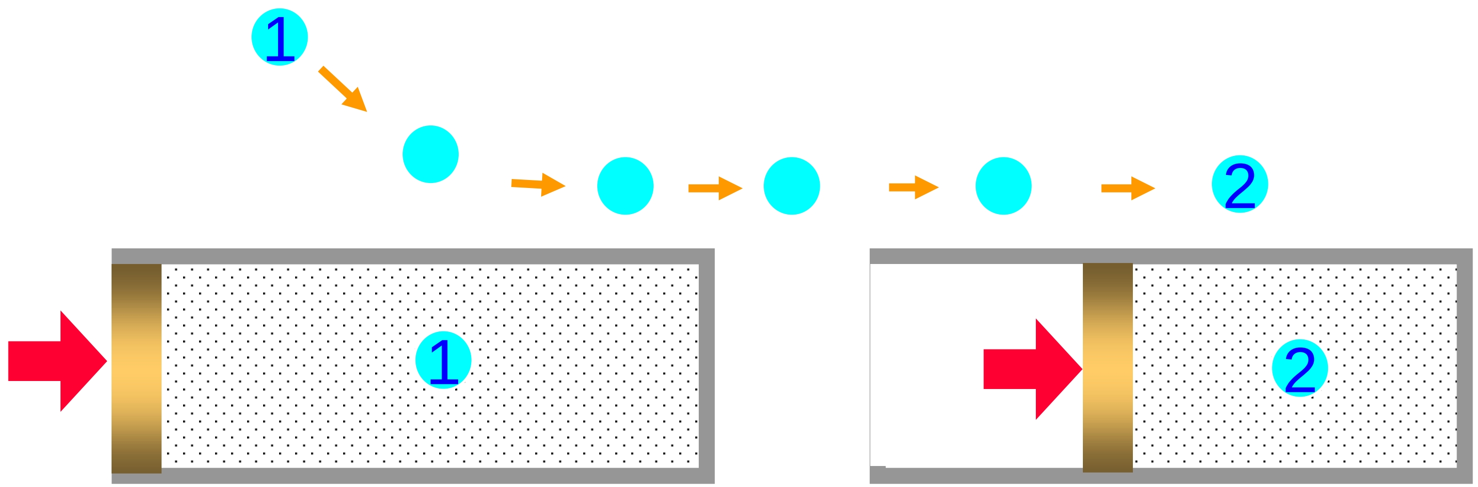
第二章　热力学第一定律

§2.1 热力学系统的过程

热力学过程： 当系统的状态随时间变化时，我们就说系统在经历一个热力学过程，简称过程。



●在一个热力学过程中，系统从一个平衡状态出发，由于外界条件变化，平衡受到破坏，然后经过一系列非平衡态再达到一个新的平衡态。

平衡态 ⇨ 非平衡态 ⇨ 新平衡态

●弛豫时间：从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间称为弛豫时间，用τ表示。

1. 准静态过程

热力学过程的分类 $\begin{cases} \text{准静态过程；} \\ \text{非准静态过程} \end{cases}$

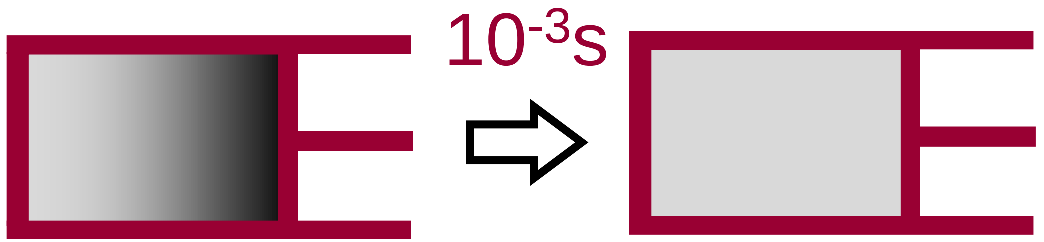
准静态过程： 过程进行得无限缓慢，以致于任意时刻的中间态都无限接近于一个平衡态，则此过程称为**准静态过程**。

特点：

- 作为准静态过程中间状态的平衡态，具有确定的宏观状态参量值。对于简单系统可用 p—V 图上的一条光滑曲线表示；
- 状态发生变化的特征时间 Δt >>弛豫时间 τ（当系统达到新的平衡态后，外界才作下一个微小变化）；
- 准静态过程是不可能达到的理想过程，但我们可尽量趋近它。

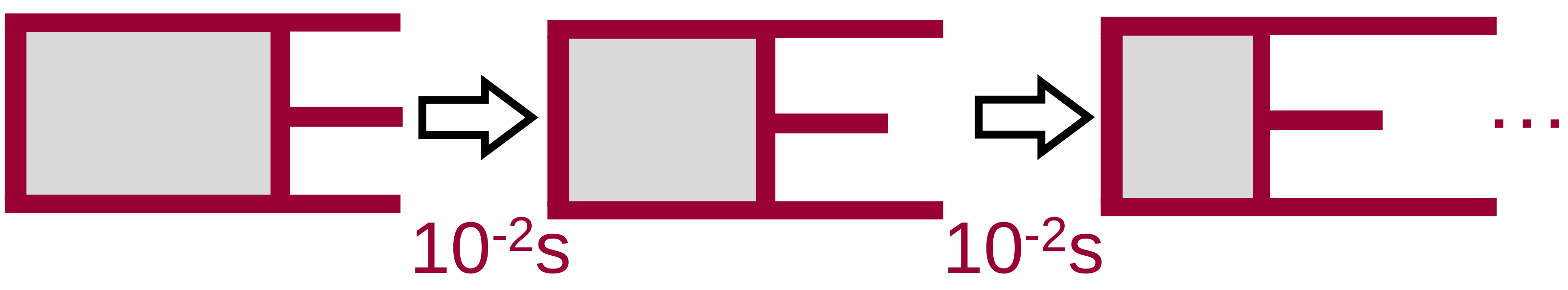
准静态过程条件： 只有系统内部各部分之间及系统与外界之间都始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程。

例：气缸的压缩， 气缸气体的弛豫时间～10^{-3}s



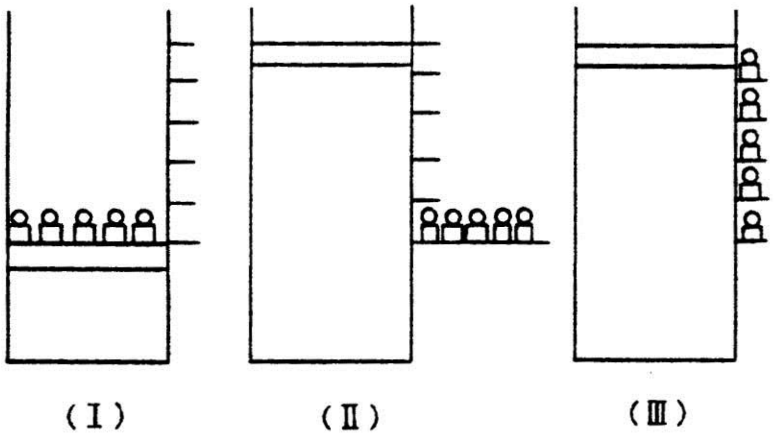
因内燃机气缸一次压缩时间： **10^{-2} -10^{-1}秒>弛豫时间**

则内燃机气缸压缩近似为准静态过程



●从活塞上移走砝码的实验：

图示：活塞上移走非常小砝码有两种方法。



（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）先后移走一个个砝码，并且只有新平衡态建立以后才移走下一个砝码，就是（Ⅲ）。

显然，只要每次压强变化 $\Delta p = mg / A << p$ ，且变化足够缓慢，(Ⅰ)→(Ⅲ)的过程可看作准静态过程；与此相反，（Ⅰ)→(Ⅱ)的过程为非准静态过程。

§2.2 功和热量

1、功

功是力学相互作用过程中系统和外界之间转移的能量。

➢力学相互作用：力学平衡条件被破坏时所产生的对系统状态的影响。

➢力学相互作用的结果：系统和外界之间转移能量——功。

力和功的性质说明：

①这里力学相互作用中的力是一种广义力，它不仅包括机械力(如压强、 金属丝的拉力、表面张力等)，也包括电场力、磁场力等。功也是一种广义功，它不仅包括机械功，也应包括电磁功；

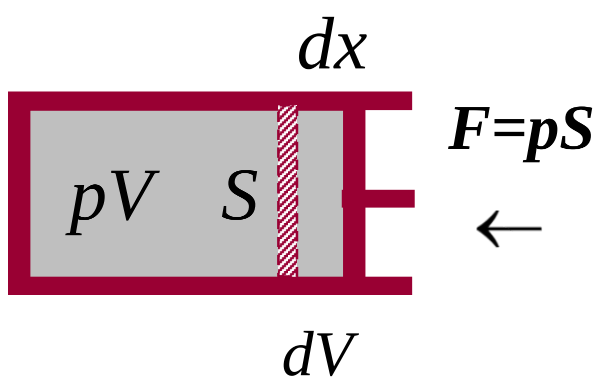
②只有在广义力(例如压强、电动势等)作用下产生了广义位移(例如体积变化和电量迁移)后才作了功，

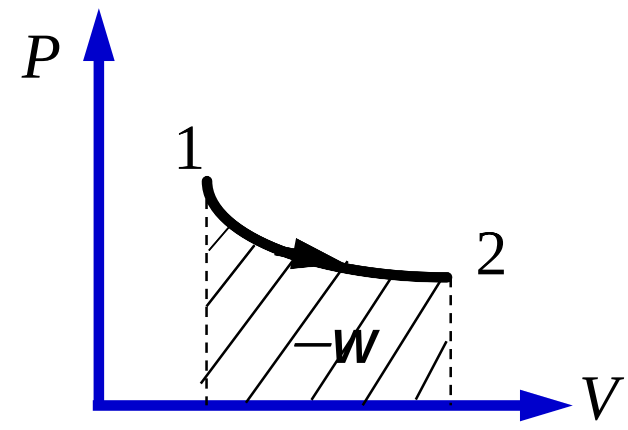
$$\Delta W = Y\Delta X$$

③功与系统状态间无对应关系，说明功不是状态参量；

④功有正负之分，将外界对气体作的功以W表示，气体对外作的功以W'表示。对于同一过程， $W' = -W$。

●体积膨胀功





气缸中有无摩擦可移动的活塞，当活塞在外压强 **p**作用下发生**dx**位移时，则外界对气体所作元功为：

$$\boxed{\text{đ}W = pSdx = -pdV}$$

V是系统体积，负号表示体积被压缩！

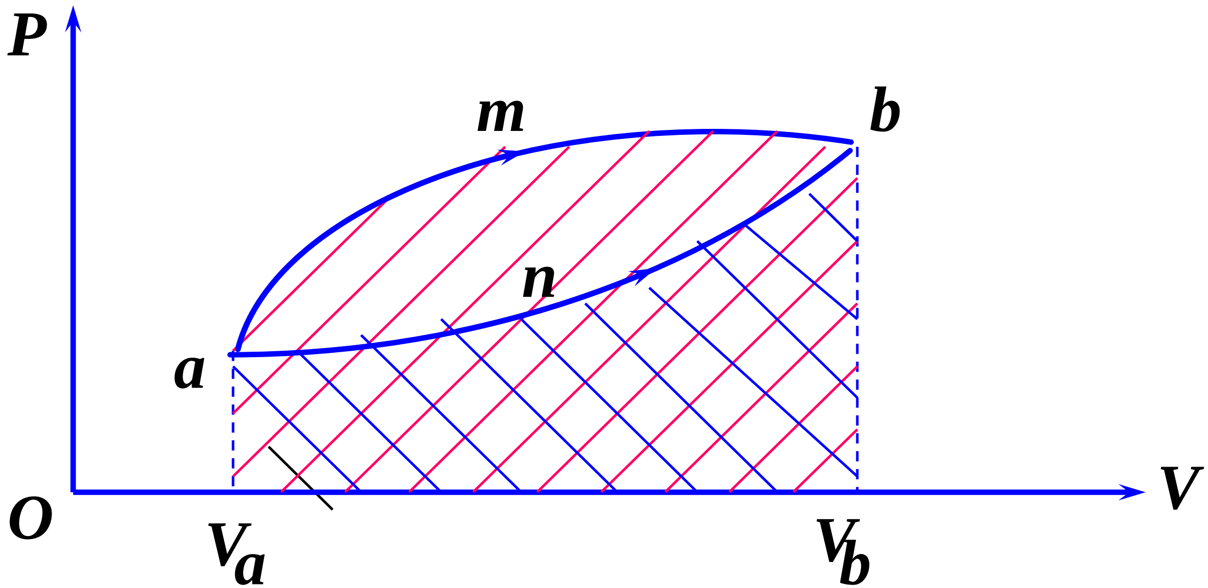
在外力作用下，系统体积由V_1变为V_2，外界对系统作的总功为：

$$W = \int_1^2 \text{đ}W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

●**功的几何意义：** 功在数值上等于$P\sim V$ 图上过程曲线下的面积的负值。

两点说明:

●功不是表征系统状态的量，而是与作功过程有关的量。 功的数值不仅与体系的初、终态有关，而且与所经历的途径或过程有关, 只要过程的路径不同功的数值也将不同。



●沿一路经的无穷小变化过程中所作的元功 dW 不满足多元函数中全微分的条件。

2、热量

➢**热学相互作用:**当系统状态的改变来源于热学平衡条件的破坏，也即来源于系统与外界间存在温度差时，我们就称系统与外界间存在**热学相互作用**。

➢**热量:** 热学作用的结果有能量从高温物体传递给低温物体，传递的能量称为**热量**。

热量本质上是系统由于温差的存在而从高温热源向低温热源转移的能量，单位为焦耳。1840年－1879年焦耳进行了大量的独创性实验，精确测定出功与热之间关系－热功当量，从而彻底否定了热质说。

热功当量： 1cal=4.18J，1J=0.24cal

说明:

➢热量是热力学系统与外界交换的热能的量度，是过程量，因此 dQ不是态函数的全微分，把“d”改写为$đ$ 。

➢微小热量$đQ$ ： >0 表示系统从外界吸热；

<0 表示系统向外界放热。

●热容量与热量的计算

热容定义： $\boxed{C=\frac{đQ}{dT}}$

常用的热容量有：

①比热容***c***：单位质量的热容量. 单位： $J\cdot kg^{-1}K^{-1}$

②摩尔热容 c_m ：1 mol物质的热容. 单位： $\boldsymbol{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}$

比热容： $c=C/m$

摩尔热容： $c_m=C/\nu=(\mu/m)\cdot C$

③ 定容热容量 C_V 和定压热容量 $\boldsymbol{C_p}$

$$C_V=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V,\quad C_p=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p$$

由此，系统在某一变化（***n***）过程中其传递热量则为

$$Q_n=\int_{Ti}^{T_f}C_n dT=\int_{T_i}^{T_f}mc_n dT=\int_{T_i}^{T_f}\nu c_m dT$$

●功与热量的异同:

相同点：

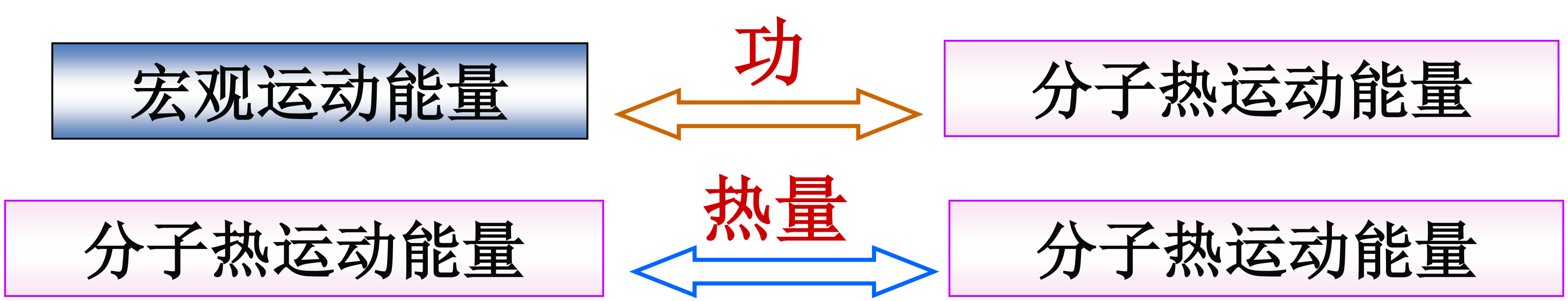
①它们都是热力学系统与外界相互作用一种方式(热功当量)。

②一个无穷小的过程中所传递的热量与功一样，都与状态变化的中间过程有关，不满足多元函数的全微分条件，因而不是系统状态的函数。

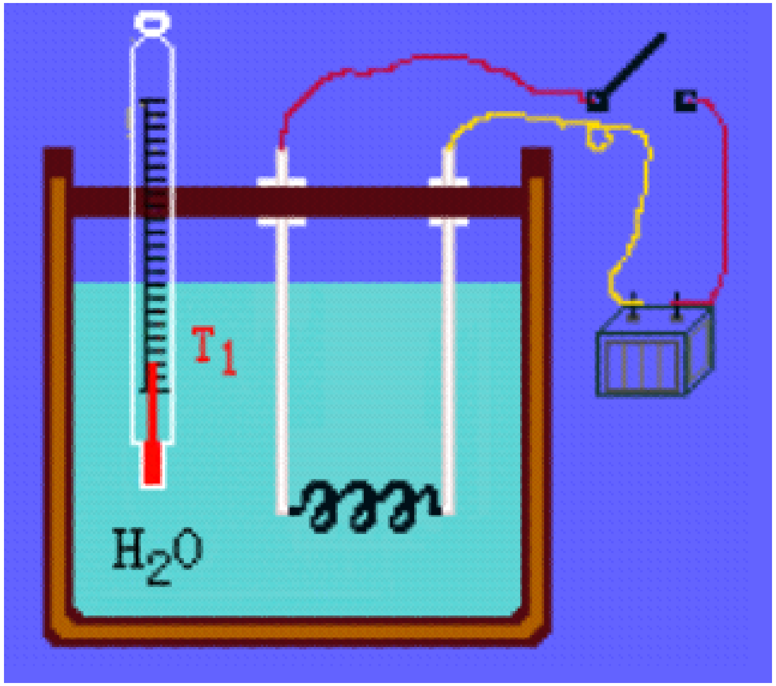
不同点：

①它们来自不同的相互作用：功是由力学相互作用所引起的，只有产生广义位移才伴随功的出现；热量来源于热学相互作用，只有存在温度差时才有热量传递。

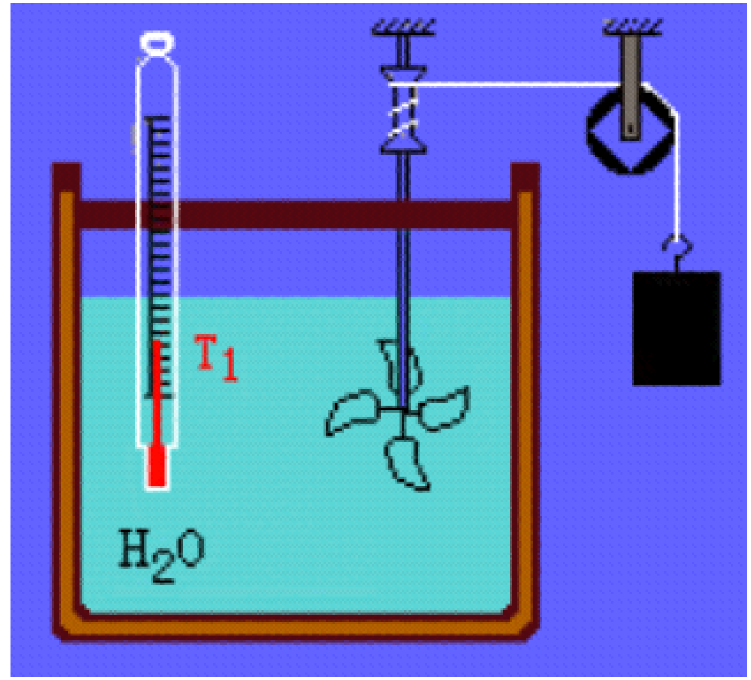
②功与热量的物理本质（能量转换）不同



3、内能（U）—热力学系统的内部能量



（a）由电池通过电热丝放电对绝热系统作功实验



（b）由重物下落对绝热系统作功实验

焦耳作了各种绝热过程的实验，其结果是：一切绝热过程中使水升高相同的温度所需要作的功都是相等的。

大量实验证明：各种绝热过程中对系统所作的功(绝热功 $W_{绝热}$)，完全由系统的初态和终态所决定，与作功的方式和过程无关。

内能定理：

系统在从同一初态变为同一末态的绝热过程中，外界对系统作的功是一个恒量，这一恒量就定义为内能的改变量，即

$$U_2 — U_1 = W_{绝热}$$

因为 $W_{绝热}$ 仅与初态、末态有关，而与中间经历的是怎样的绝热过程无关，**故内能是态函数**。

几点说明：

①从宏观的角度看，内能是由热力学系统内部状态所决定的能量。它是系统状态的单值函数。当系统经过一绝热过程发生状态改变时，内能的增量等于外界对系统所作的功。

②从微观的角度看，内能是系统内部所有微观粒子的微观的无规则运动动能以及总的相互作用势能两者之和。

③不能确定系统处于某一状态时内能的绝对值，只能确定两个平衡态的内能差。一个平衡态的内能函数可是包含一个任意相加的常量U_0, 这个常量U_0某一被选定为标准态 （或称参考态）的内能，其值可以任意选择或规定为零，这和力学中对参考点的重力势能值的选择情况一样。但内能的变化量与U_0无关。

4、热力学第一定律

若将 $U_2 - U_1 = W_{绝热}$ 推广为非绝热过程，系统内能增加还可来源于从外界吸热 Q，则由能量守恒

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

	Q	W	$U_2 - U_1$
+	系统吸热	外界对系统做功	内能增加
−	系统放热	系统对外界做功	内能减少

➢对于初、末平衡态相距很近的微元过程，第一定律的微分表达式为：

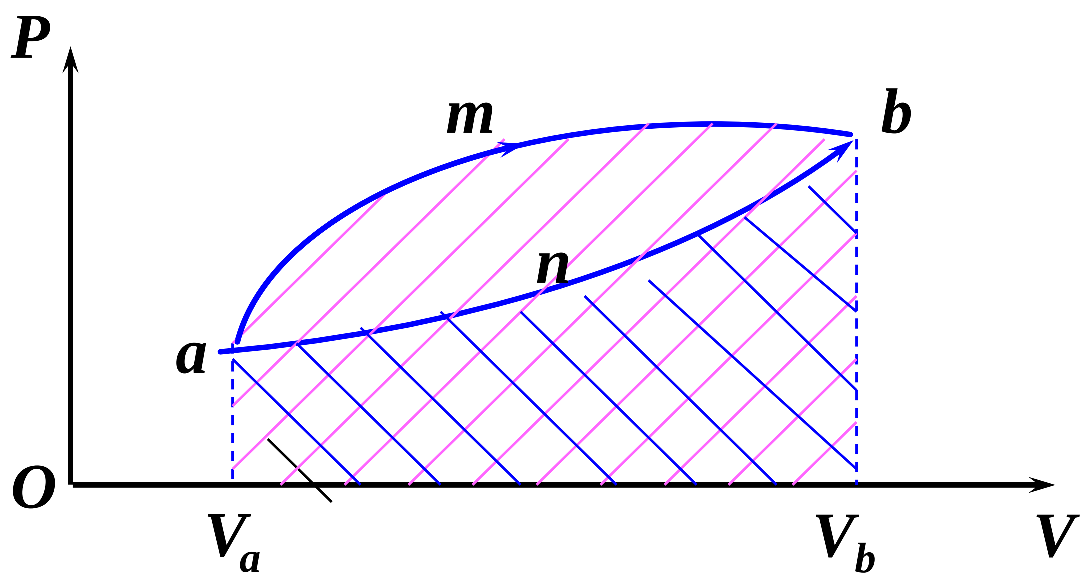
$$dU = đQ + đW$$

功$đW$ 和热量$đQ$与所经历的过程有关，它们不是态函数，但两者之和却成了仅与初末状态有关，而与过程无关的内能改变量dU。

➢对于准静态过程，若只有体积功，则

$$dU = đQ - pdV$$

积分形式：$U_2 - U_1 = Q - \int pdV$



amb 和***anb*** 过程所作的功不同，吸收的热量也不同。所以功、热量和所经历的过程有关，而内能改变只决定于初末态和过程无关。

➢对任意循环过程：

$$\oint dU = \oint \text{đ}Q + \oint \text{đ}W$$

$$\because \quad \oint dU = 0$$

$$\therefore \quad Q = \oint \text{đ}Q = -\oint \text{đ}W = -W = W'$$

循环过程在循环一周的过程中，系统对外界所做的功等于系统从外界吸收的热量。

几点说明:

①热力学第一定律定律表明：当热力学系统由某一状态经过任意过程到达另一状态时，系统内能的增量等于在这过程中外界对系统所作的功和系统所吸收的热量总和。

$$Q = \Delta U - W = \Delta U + W'$$

②热力学第一定律的实质是:包括热量在内的能量守恒和转换定律，该定律表达了内能、热量和功三者之间的数量关系，它适用于自然界中在平衡态之间发生的任何过程（即：只要求系统的初、末状态是平衡态）。

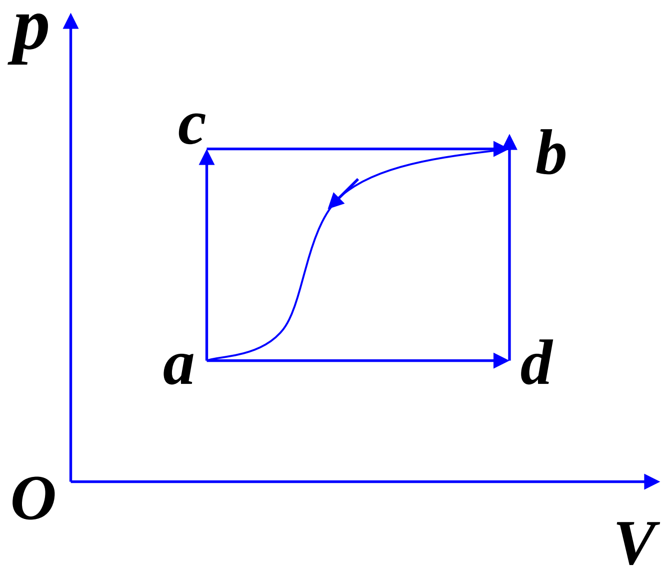
③热力学第一定律还可表述为“第一类永动机（不消耗任何形式的能量而能对外作功的机械 ）是不能制作出来的”。

例题1： 一系统如图所示由*a*状态沿*acb*到达*b*状态有334焦耳热量传入系统而系统对外作功126焦耳，

（1）若沿*adb*时系统对外作功42.0焦耳，问有多少热量传入系统？

（2）当系统由*b*状态沿曲线*ba*返回*a*状态时，外界对系统作功为84.0焦耳，试问系统是吸热还是放热？热量传递多少？

（3）若$U_d - U_a$=40.0焦耳，试求沿*ad*及*db*各吸收热量多少？

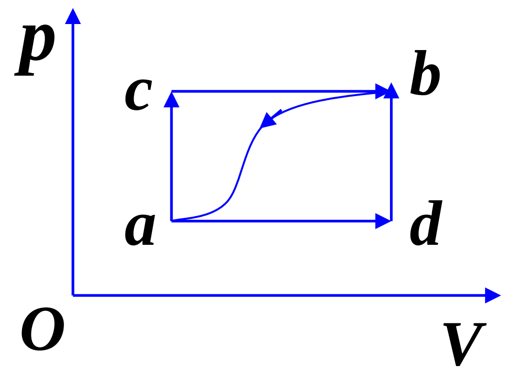


解： 分析：本题只涉及功、热、内能等项，因此用第一定律$\Delta U=W+Q$ 即可解决。

（1）由于内能是状态的单值函数，所以*b*、*a*两状态的内能差与过程无关。沿*adb*的内能改变与沿*acb*的相同。根据热学第一定律：系统内能的增量等于系统所吸收的热量与外界对它所作的功，所以有

$$\Delta U_{ab} \equiv U_b - U_a = Q + W = 334 - 126 = 208J$$

这里外界作功为负值。因此沿*adb*时，



$$\Delta U_{ab} = Q_1 + W_1$$

$$\Rightarrow Q_1 = \Delta U_{ab} - W_1 = 208 - (-42) = 250J$$

热量是正值，故沿*adb*时系统吸热为250焦耳。

（2）由*b*沿曲线返回*a*，则

$$\Delta U_{ba} \equiv U_a - U_b = -\Delta U_{ab} = -208J$$

由热学第一定律

$$Q_2 = \Delta U_{ba} - W_2 = -208 - 84 = -292J$$

负值表示放热

（3）若U_d-U_a=40. 0焦耳，试求沿*ad*及*db*各吸收热量多少？

沿*adb*只有在*ad*段才有功, 由第（1）问可知系统沿*adb*时对外作功42. 0焦耳，所以*ad*段系统对外作的功为42. 0焦耳。于是沿*ad* 吸热

$$Q_3 = U_d - U_a - W_3 = 40 - (-42) = 82J$$

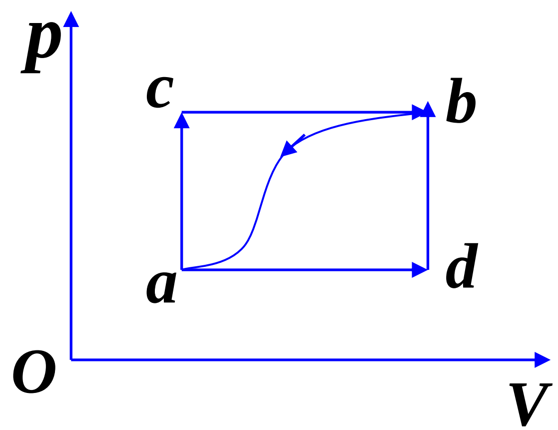
正值表示吸热。沿*db*吸热为*adb*吸收的热量减去*ad*吸收的热量，即

$$Q_4 = Q_1 - Q_3 = 250 - 82 = 168J$$

或者

$$Q_4 = U_b - U_d$$

$$= U_b - U_a - (U_d - U_a) = 208 - 40 = 168J$$



§2.3热力学第一定律的应用

1. 定体热容与内能

由热力学第一定律可知

$$đQ = dU + pdV$$

下标 V 表示是在体积不变条件下的变化

在等体过程中，**dV=0,** 则有，

$$(đQ)_V = (dU)_V$$

即任何物体在等体过程中吸收的热量就等于它内能的增量。 故系统的定体热容 C_V 为:

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

注：一般内能是温度和体积的函数$U = U(T,V)$，故$c_{V,m}$也是T、V的函数。

2. 定压热容与焓:

在定压过程中，$dp=0$, 由热力学第一定律可知

$$(đQ)_p = (dU)_p + pdV + Vdp = \left[d(U+pV)\right]_p$$

定义态函数**焓**为：$H \equiv U+pV$，因为 U、p、V 都是状态函数，故它们的组合 H 也是态函数, 则在等压过程中吸收的热量等于焓的增量。则体系的定压热容 C_p 为:

$$\boxed{C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

$$C_p = mc_p = \nu c_{p,m}$$

习惯上常把 H 和 C_p 看作是 T、p 的函数，而把 U 和 C_V 看作是 T、V 函数。当然也可以把 H 和 C_p 看作是 T、V 的函数，把 U 和 C_V 看作是 T、p 函数，但这样使用起来很不方便。

在定压条件下从外界吸收的热量 Q_p 为

$$Q_P = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p = H(T_f, p) - H(T_i, p) = (\Delta H)_p$$

例题2： 在1atm下，100℃时，水与饱和水蒸气的单位质量焓值分别为：$419.06\times10^3\ J\cdot kg^{-1}$和 $2676.3\times10^3\ J\cdot kg^{-1}$，试求此条件下的汽化热。

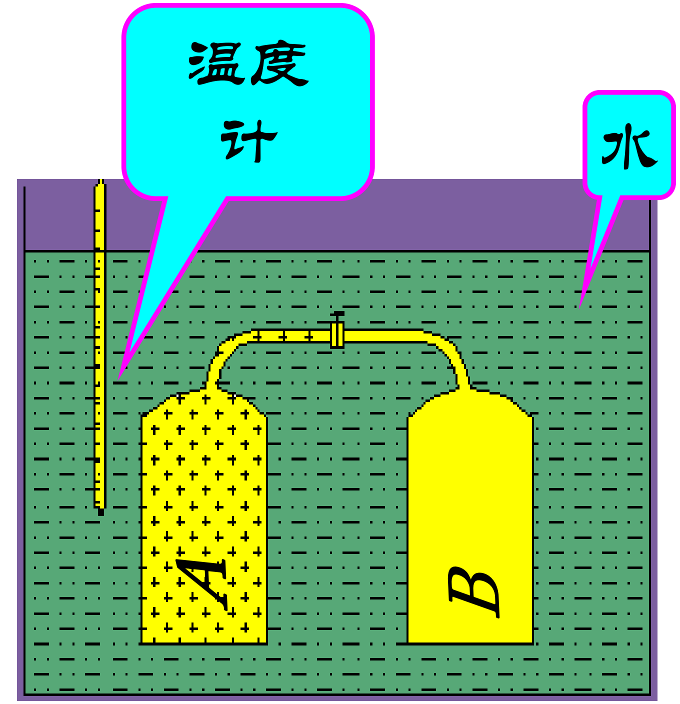
解： 水汽化是在等压下进行的，汽化热也是水汽化时焓值之差。故

$$Q = H_{汽} - H_{水} = (2676.3\times10^3 - 419.06\times10^3) J\cdot kg^{-1} = 2257.2\times10^3\, J\cdot kg^{-1}$$

3. 焦耳实验

焦耳气体自由膨胀实验（1845年）：

*A*侧充气，*B*侧真空，打开阀门，气体将自由膨胀并充满*A*和*B* 。焦耳测量了自由膨胀前后水温的变化。



实验结果表明：水温不变！

分析：在自由膨胀中，系统不对外界作功，即*W=0* 。由于气体流动速度很快，热量来不及传递，因而是绝热的，即 *Q=0*，由热力学第一定律，

$$\Delta U = 0$$

即气体绝热自由膨胀过程是一个等内能过程。

焦耳实验结果 → 体积改变，内能不变

焦耳实验结果 → 体积改变，温度不变

→ 气体的内能只是温度的函数，与体积无关。

容器中气体压强较低，温度维持在常温下，可认为是理想气体。于是可得理想气体内能仅是温度的函数，与体积无关，即

$$U = U(T)$$

焦耳定律

●理想气体宏观特性:

到现在为止，可把理想气体宏观特性总结为：

①严格满足 $pV = \nu RT$ 关系；

②满足道耳顿分压定律；

③满足阿伏伽德罗定律；

④满足焦耳定律：即$U = U(T)$。

注意：对于一般的气体(即非理想气体)，因为

$$U = U(T,V),$$

内能还是V 的函数，所以气体向真空自由膨胀时温度是要变化的。在1852年焦耳和汤姆逊做了绝热节流过程实验，测得了实际气体温度的变化。

4. 理想气体的定体热容和定压热容

因为 理想气体内能只依赖于温度：$U=U(T)$，所以

$$C_V=\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V=\frac{dU}{dT}$$

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

理想气体的定体热容也仅是温度的函数。

$$dU=\nu C_{V,m}dT$$

对上式积分即可求出：

内能的改变：$$U_2-U_1=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_{V,m}dT$$

注意：此公式不仅仅适用于求等体积过程中的内能改变。

●理想气体的焓为

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

也仅是温度的函数，故

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \nu R = C_V + \nu R$$

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

所以理想气体的定压热容也仅是温度的函数，同样有

$$dH = \nu C_{p,m} dT$$

经积分可得：

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT$$

对于理想气体，由于 $dU = C_V dT$ ，其热力学第一定律的微分表达式可写成

$$\boxed{\text{đ}Q = C_V dT + pdV}$$

或者

$$\boxed{\text{đ}Q = C_p dT - Vdp}$$

理想气体公式小结

一般气体	$U = U(T,V)$	$H = U + pV = H(T,p)$
	$\Delta Q_V = \Delta U$	$(\Delta Q)_p = \Delta H$
	$C_{V,m} = \left(\dfrac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$	$C_{p,m} = \left(\dfrac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$
理想气体	$U = U(T)$ $C_{V,m} = \dfrac{dU_m}{dT}$	$H = H(T)$ $C_{p,m} = \dfrac{dH_m}{dT}$, $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
	$dU = \nu C_{V,m} dT$	$dH = \nu C_{p,m} dT$
	$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT$	$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT$

U_m——摩尔内能， H_m——摩尔焓

例题3:将500J的热量传给标准状态下2mol的氢。

(1) 若体积不变，问这热量变为什么？氢的温度变为多少？

(2) 若温度不变，问这热量变为什么？氢的压强及体积各变为多少？

(3) 若压强不变，问这热量变为什么？氢的温度及体积各变为多少？

解： 氢气是双原子分子， $C_{V,m}=\frac{5}{2}R,\quad C_{p,m}=C_{V,m}+R=\frac{7}{2}R$

(1)若体积不变，热量变为气体的内能

$$Q=\Delta U=2C_V\Delta T\quad\Rightarrow\Delta T=\frac{Q}{2C_V}=\frac{500}{2\times\frac{5}{2}\times 8.31}\simeq 12K$$

$$\therefore\ T=T_0+\Delta T\simeq 12^oC$$

(2) 若温度不变，问这热量变为系统对外界做功。

$$Q=W'=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}\quad\Rightarrow\ln\frac{V_2}{V_1}=\frac{Q}{\nu RT}=\frac{500}{2\times 8.31\times 273.15}\simeq 0.11$$

$$\therefore \quad \frac{V_2}{V_1} \simeq e^{0.11} \simeq 1.11 \quad \Rightarrow V_2 \simeq 1.11 V_1 = 2 \times 22.4 \times 1.11 \approx 50\text{升}$$

由理想气体状态方程可得

$$p_2 = \frac{V_1}{V_2} p_1 = \frac{2 \times 22.4}{50} \times 1 \approx 0.89 atm$$

(3)若压强不变，热量变为气体的内能和系统对外界做功两部分。

$$Q = \Delta U = 2C_p \Delta T \quad \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{2C_V} = \frac{500}{2 \times \frac{7}{2} \times 8.31} \simeq 8.6K$$

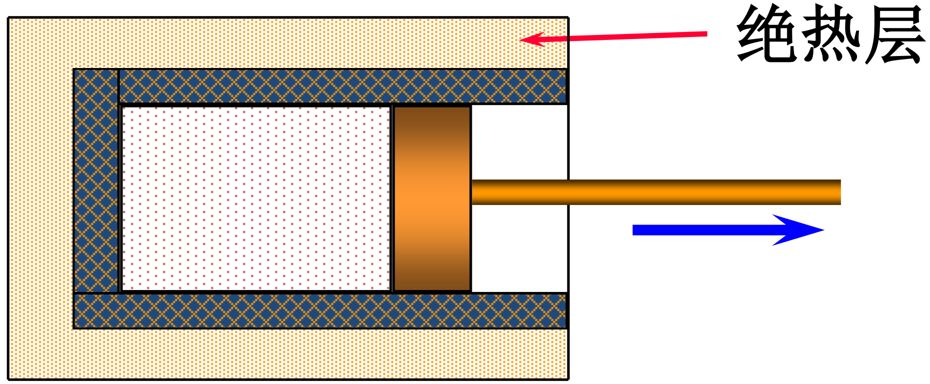
$$\therefore \ T = T_0 + \Delta T \simeq 8.6^o C$$

利用理想气体状态方程 $p\Delta V = \nu R \Delta T$

$$\Rightarrow V_2 = V_1 + \Delta V = V_1 + \frac{\nu R \Delta T}{p} = 2 \times 22.4 + \frac{2 \times 0.082 \times 8.6}{1} = 46.2\text{升} \approx 0.046\text{m}^3$$

§ 2.4绝热过程和多方过程

绝热过程：系统与外界没有热交换的过程。



➢绝热过程中，因 $Q=0$，因而 $U_2 - U_1 = W_{绝热}$，微分形式为 $dU = đW$，即任何系统在绝热过程中，内能的增量必等于外界对系统作的功。

1. 理想气体准静态绝热过程方程

由热力学第一定律可得：

$$dU = đW \quad \Rightarrow \nu C_{V,m} dT = -pdV$$

利用理想气体物态方程

$$pV = \nu RT \quad \Rightarrow pdV + Vdp = \nu RdT$$

消去dT可得，

$$\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}\frac{dV}{V}+\frac{dp}{p}=0$$

$$\gamma \equiv \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}$$

绝热指数（泊松比）

若在一般过程中理想气体温度变化不大，可将γ看作常数，于是有：

$$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=0$$

两边积分可得

$$\ln p+\gamma\ln V=C' \qquad \Rightarrow \ln(pV^{\gamma})=C'$$

所以绝热过程方程有以下形式

$$pV^{\gamma}=const.$$

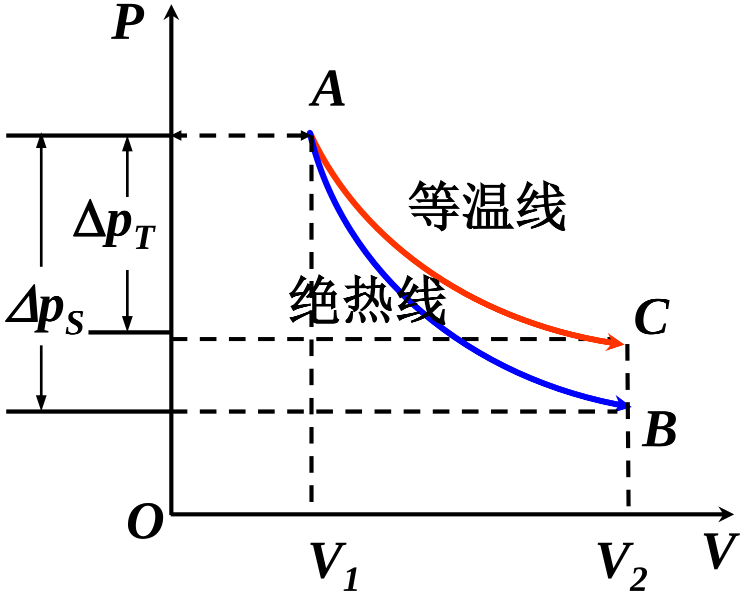
$$TV^{\gamma-1}=const.$$

$$p^{\gamma-1}/T^{\gamma}=const.$$

绝热方程

（泊松方程）

●绝热线与等温线比较



等温：$pV = \nu RT \Rightarrow pdV + Vdp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$

绝热：$pV^{\gamma} = C \Rightarrow \gamma pV^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{p}{V}$

可知在 **p-V** 图中这两条曲线的斜率都是负的，且有

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right| = \gamma\frac{p}{V} > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|$$

绝热线AB 要比等温线AC 陡，膨胀（或者压缩）相同的体积绝热压强比等温压强下降得快。

2. 准静态绝热过程的功和内能

功： 利用绝热过程方程（泊松方程） $pV^{\gamma}=p_1V_1^{\gamma}$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}pdV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV$$

$$=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma-1}\left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]$$

$$=\frac{1}{\gamma-1}\left(p_2V_2-p_1V_1\right)$$

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

热量： $Q=0$

内能：

$$\Delta U=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

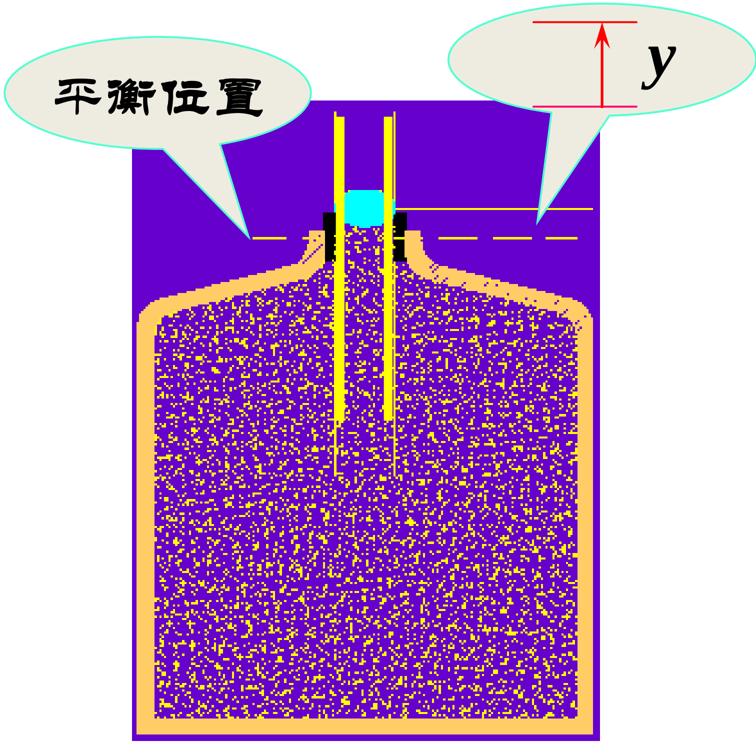
$$=\frac{\nu R}{\gamma-1}(T_2-T_1)$$

$$=W$$

●绝热过程γ值的测量

1929年洛夏德(Ruchhardt)利用力学简谐振动的原理设计了一种测量 γ 的方法。

如图，玻璃管内横截面为***A***, 质量为***m***的小球在玻璃管处于平衡时, 有



$$pA = p_0 A + mg$$

或

$$p = p_0 + \frac{mg}{A}$$

使小球向上偏离平衡 位置一小位移***y*** 时，则受合力 (方向向下）为

$$f = Adp$$

如果小球发生小位移***y***的过程很快，则瓶内气体***dV***、***dp***的变化过程可视为绝热过程，因而由泊松方程可得：

$$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=0$$

或

$$dp=-\gamma p\frac{dV}{V}$$

将此式代入 $f=Adp$ ，则

$$f=-\gamma pA\frac{dV}{V}=-\gamma A^2\frac{p}{V}y$$

于是可得小球的运动方程为

$$\ddot{y}+\frac{\gamma pA^2}{mV}y=0$$

所以小球作谐振动，其周期为

$$T=2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma pA^2}} \quad \Rightarrow \quad \gamma=\frac{4\pi^2 mV}{A^2 pT^2}$$

3. 多方过程

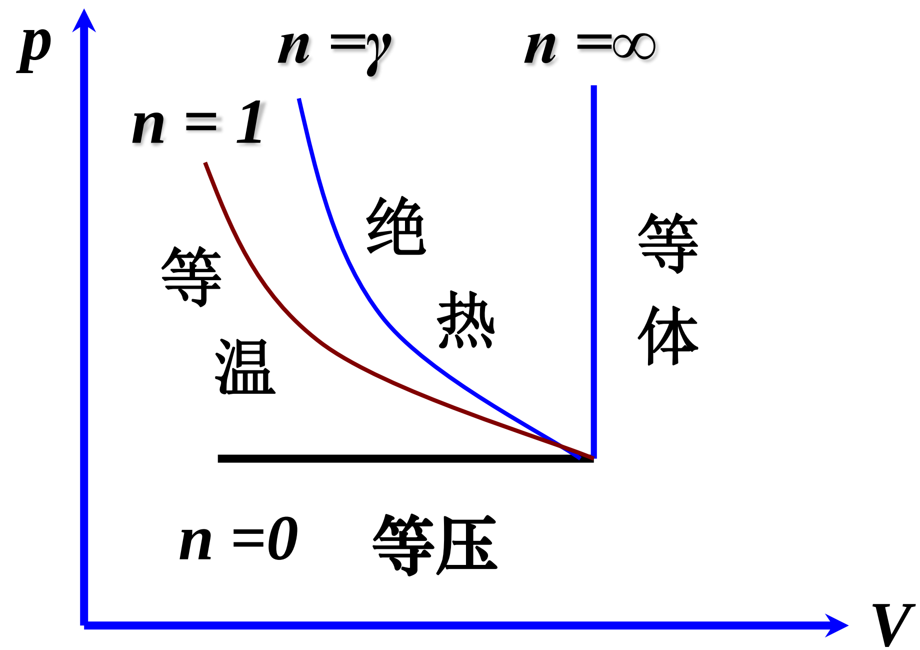
所有满足 $pV^n = C$ 的过程都称为理想气体的多方过程，***n***为多方指数，可取任意实数。

***n* = 0** —— 等压过程

***n* = 1** —— 等温过程

n* = *γ —— 绝热过程

***n* = ∞** ——等容过程



●对于等体过程，对多方过程方程两边各开***n***次根，则

$$p^{1/n}V = \text{常数}$$

当$n \to \infty$ 时，上式就变为V =常数的形式，所以等体过程相当于$n \to \infty$ 时的多方过程。

●多方过程中的功与能

功： 多方过程中功的计算方法法与绝热过程功算法的一致，最后结果也高度类似，只需将绝热指数γ替换为多方指数n。

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p dV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1V_1^n}{V^n}dV$$

$$=\frac{p_1V_1^n}{n-1}\left[\frac{1}{V_2^{n-1}}-\frac{1}{V_1^{n-1}}\right]$$

$$=\frac{p_1V_1}{n-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}-1\right]$$

$$=\frac{1}{n-1}\left(p_2V_2-p_1V_1\right)$$

$$=\frac{\nu R}{n-1}(T_2-T_1)$$

内能：

$$\Delta U=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

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

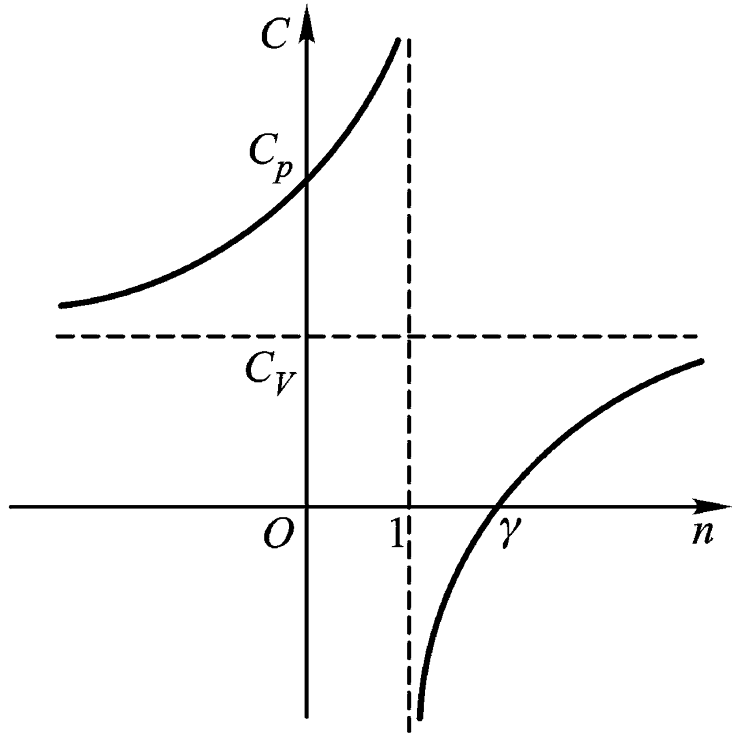
热量：

$$Q=\Delta U-W$$

$$=\nu\left(C_{V,m}-\frac{R}{n-1}\right)(T_2-T_1)$$

摩尔热容：

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



①当$n>\gamma$时， $C_{n,m}>0$ ， 若$\triangle T>0$ 则$\triangle Q>0$ ，吸热；

②当$1<n<\gamma$时，$C_{n,m}<0$， 若$\triangle T>0$ 则$\triangle Q<0$ ，放热。多方负热容的特征。说明气体在多方过程中对外界所作的功大于它从外界吸收的热量。多作的功是由于消耗了本身的内能，故虽然吸热，但温度反而下降，产生**负热容。**

理想气体热力学过程的主要公式

	热力学过程	方程表示	功 W	热量 Q	内能 U	比热 C
1	等容过程	$V=C$ or $\frac{p}{T}=C'$	0	$\nu C_{V,m}(T_f-T_i)$	$\nu C_{V,m}(T_f-T_i)$	$C_{V,m}$
2	等压过程	$p=C$ or $\frac{V}{T}=C'$	$-p(V_f-V_i)$ or $-\nu R(T_f-T_i)$	$\nu C_{p,m}(T_f-T_i)$	$\nu C_{V,m}(T_f-T_i)$	$C_{p,m}$
3	等温过程	$pV=C$	$-p_iV_i\ln V_f/V_i$ or $-\nu RT_i\ln V_f/V_i$	$-W$	0	$\pm\infty$
4	绝热过程	$pV^{\gamma}=C_1$ $V^{\gamma-1}T=C_2$ $p^{\gamma-1}/T^{\gamma}=C_3$	$\frac{1}{\gamma-1}(p_fV_f-p_iV_i)$	0	$\nu C_{V,m}(T_f-T_i)$	0
5	多方过程	$pV^{n}=C_1$ $V^{n-1}T=C_2$ $p^{n-1}/T^{n}=C_3$	$\frac{1}{n-1}(p_fV_f-p_iV_i)$	$\nu C_{n,m}(T_f-T_i)$ $(n\neq1)$	$\nu C_{V,m}(T_f-T_i)$	$C_{n,m}$ $=C_{V,m}\left(\frac{n-\gamma}{n-1}\right)$

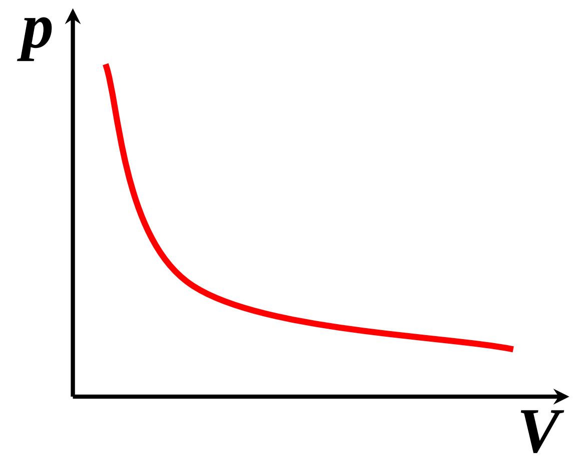
例题4: 某理想气体状态参量遵从下列关系式 $pV^2=$ 恒量，求：

(1) 该气体膨胀时，其温度怎样变化？

(2) 在此过程中该气体的摩尔热容量为多少？

解： (1) 求温度变化规律

$$\left.\begin{array}{l} p=\nu\dfrac{RT}{V} \\ pV^2=\text{const} \end{array}\right\} \Rightarrow TV=\text{const}$$



上式两边微分得

$$TdV+VdT=0$$

$$\boxed{\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_n=-\frac{T}{V}<0}$$

所以气体温度随体积膨胀而降低。

(2) 求摩尔热容量

$$\begin{cases} C_m = \dfrac{1}{\nu}\dfrac{\text{đ}Q}{dT} \\ \text{đ}Q = dU - \text{đ}W = \nu C_{V,m}dT + pdV \end{cases}$$

所以有，

$$C_m = C_{V,m} + \frac{p}{\nu}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n = C_{V,m} - \frac{p}{\nu}\frac{V}{T} = C_{V,m} - R < C_{V,m}$$

解法二：此过程是*n*=2的多方过程，由多方过程热容量的一般公式可得

$$C_m = \left.\frac{n-\gamma}{n-1}\right|_{n=2} C_{V,m} = (2-\gamma)C_{V,m} = C_{V,m} - R$$

§ 2.5循环过程与热机效率

1. 循环过程

循环过程 ：如果一系统由某一平衡态出发，经过任意的一系列过程，最后又回到原来的平衡态，这样的过程称为循环过程。

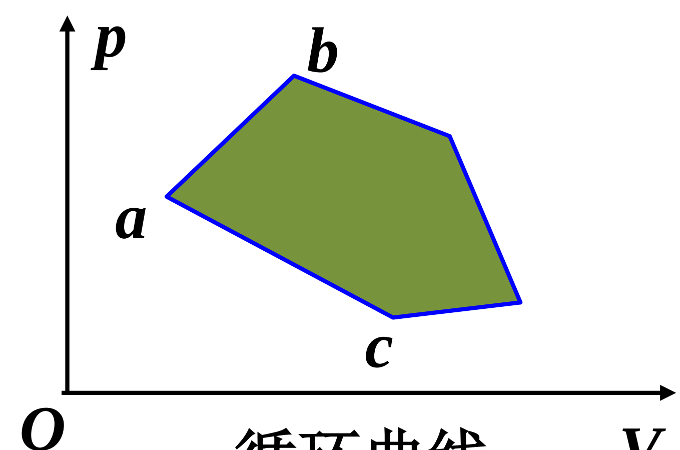
如果循环是准静态过程，在 p–V 图上就构成一闭合曲线

循环特征：系统经历一个循环之后， 系统的内能不改变，即$\Delta U = 0$。系统对外界所作的功等于系统从外界吸收的热量：

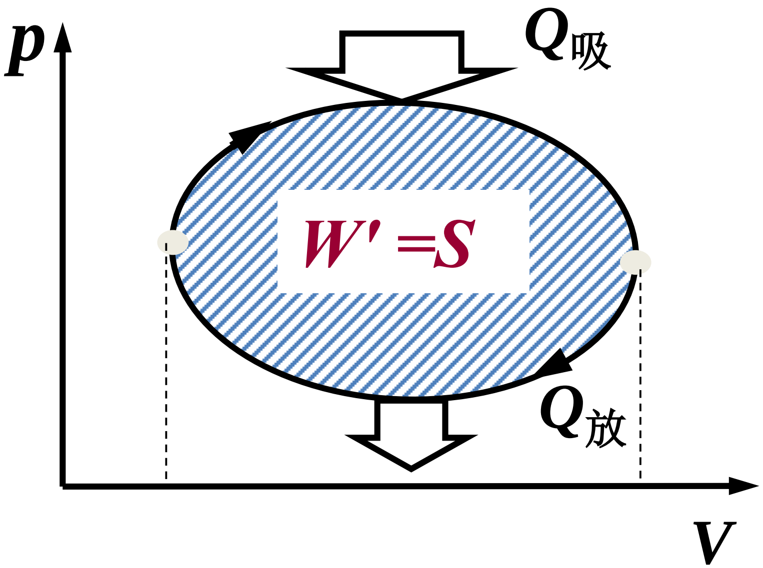
$$W' = -W = -\oint đW = \text{闭合曲线包围的面积}$$

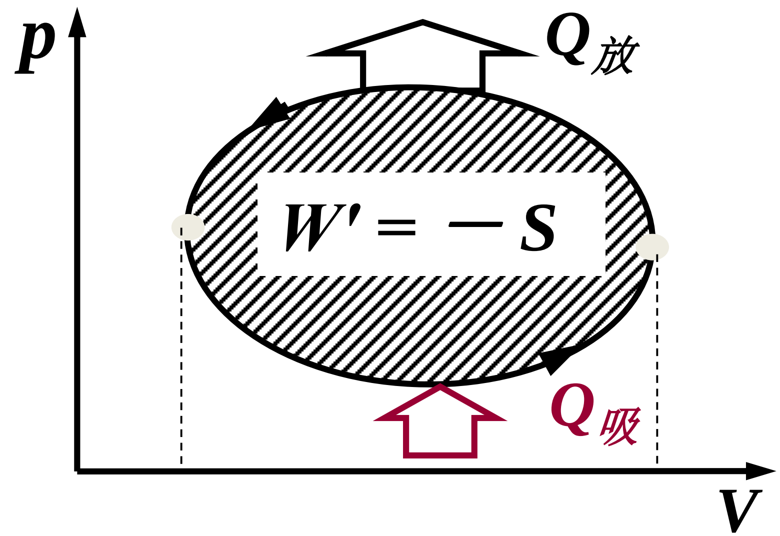
循环类型：

- 正循环（$W' > 0$）：热机循环（ p-V 图中为顺时针方向）
- 负循环（$W' < 0$）：制冷循环（ p-V图中为逆时针方向）



循环曲线





正(热机)循环

循环过程顺时针方向

系统对外界做净功$W' > 0$

$$Q = Q_{吸} - Q_{放} = S$$

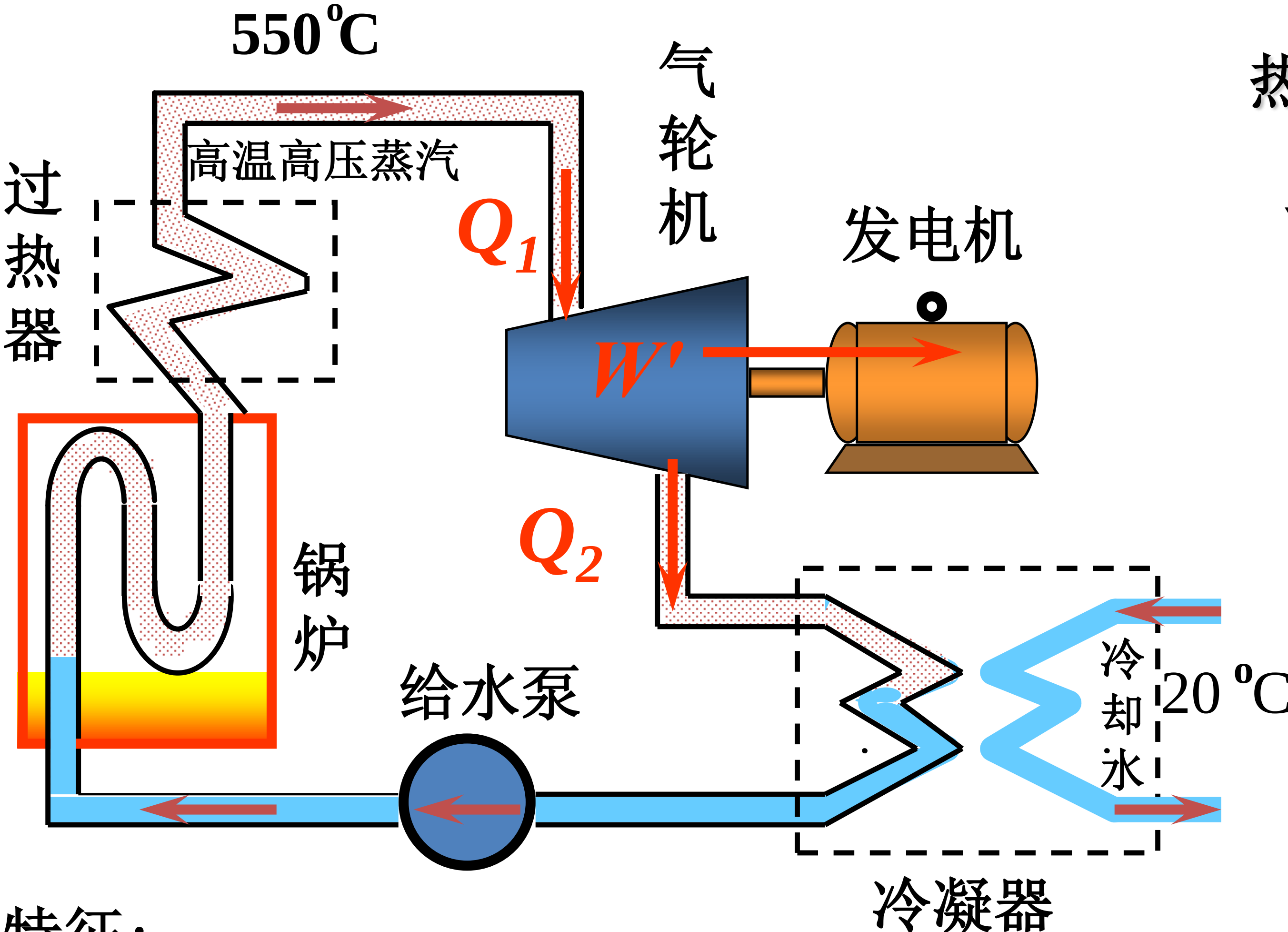
逆(致冷)循环

循环过程逆时针方向

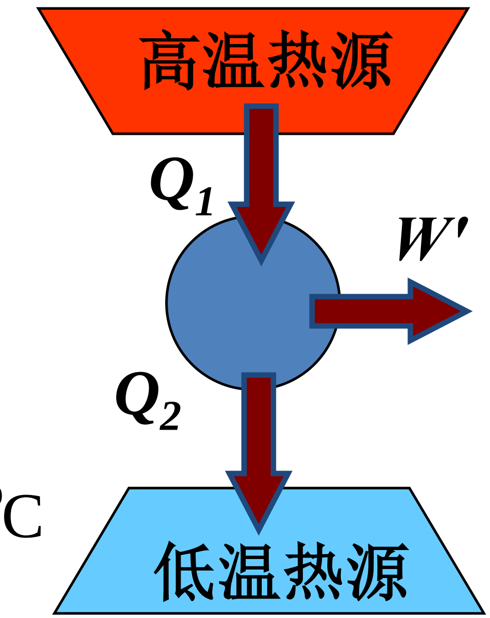
外界对系统做净功$W' < 0$

$$Q = Q_{吸} - Q_{放} = -S$$

2. 正循环 ——热机



热机工作示意图



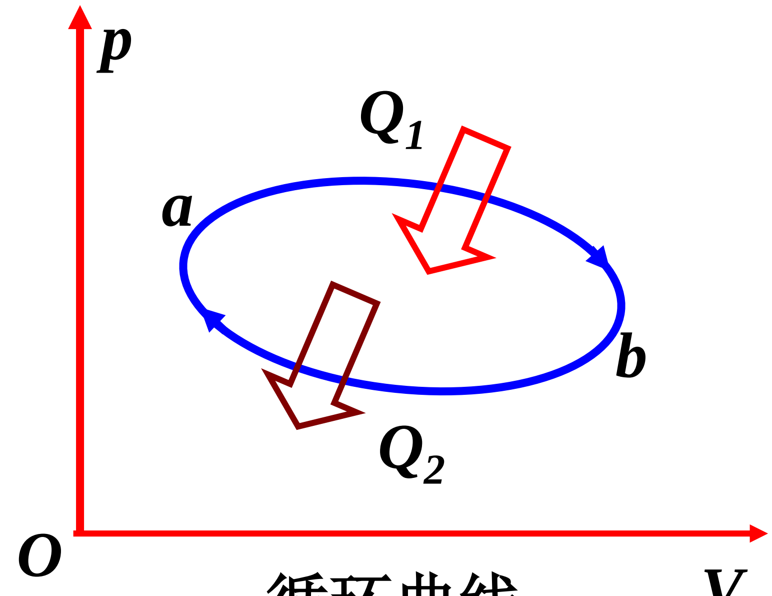
特征:

- 工质经一循环从高温热源吸热$Q_1>0$, 在低温热源放热Q_2，对外输出净功$W'>0$;
- 经一循环工质内能不变，其所吸收的热量不能100% 地转化为有用功。

循环效果：利用高温热源吸收的热能对外作功。

热机效率定义：在一周循环过程中，工作物质对外所作的功W'占从高温热源吸收的热量Q_1的比例，即

$$\eta=\frac{W'}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}$$

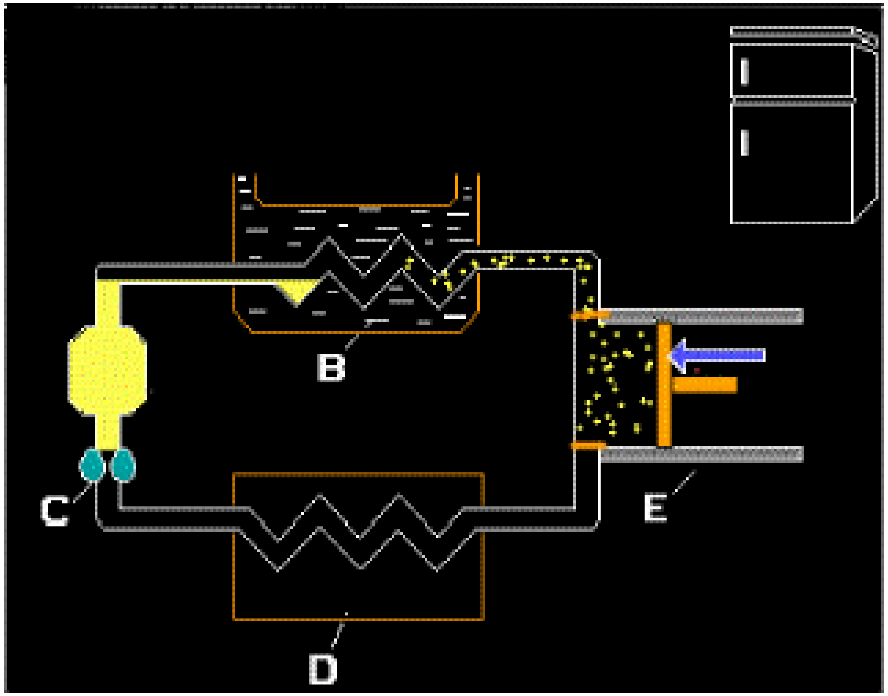


循环曲线

注意：

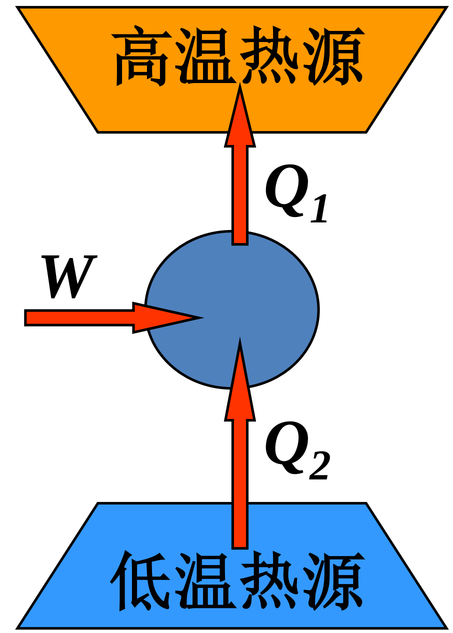
- Q_1从高温热源吸收的热量；
- Q_2向低温热源放出的热量；
- Q_1,Q_2均取绝对值。

3. 逆循环——致冷机



B:热交换；C:减压阀
D:冷却室；E:压缩机

制冷机机工作示意图



特征:

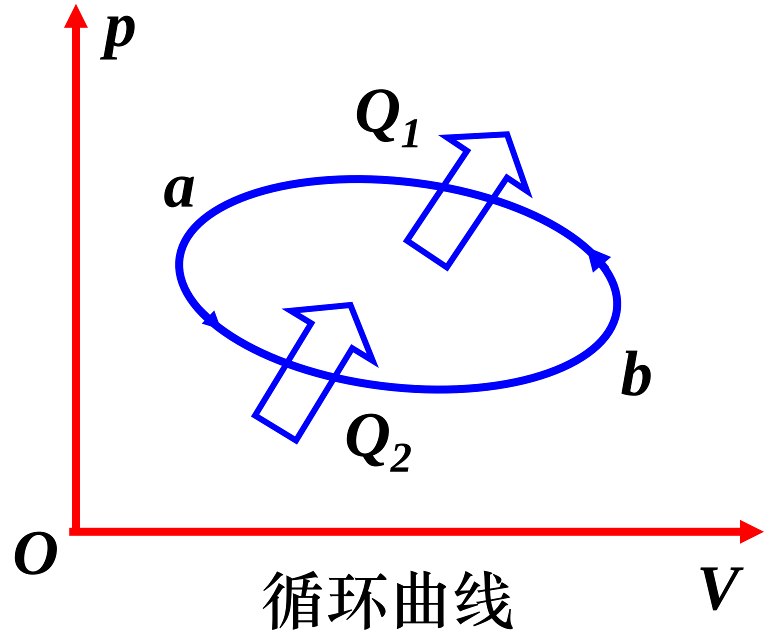
- p-V图中循环过程沿逆时针方向进行;
- 工质经一循环, 外界必须对系统做功, 系统从低温热源吸热Q_2, 向高温热源放热Q_1, 使低温热源温度更低。

循环效果：利用外界作功将热量从低温处送到高温处。

制冷系数： $\varepsilon = \dfrac{Q_2}{W} = \dfrac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

注意：

- Q_1向高温热源放出的热量；
- Q_2从低温热源吸收的热量；
- Q_1, Q_2均取绝对值.



循环曲线

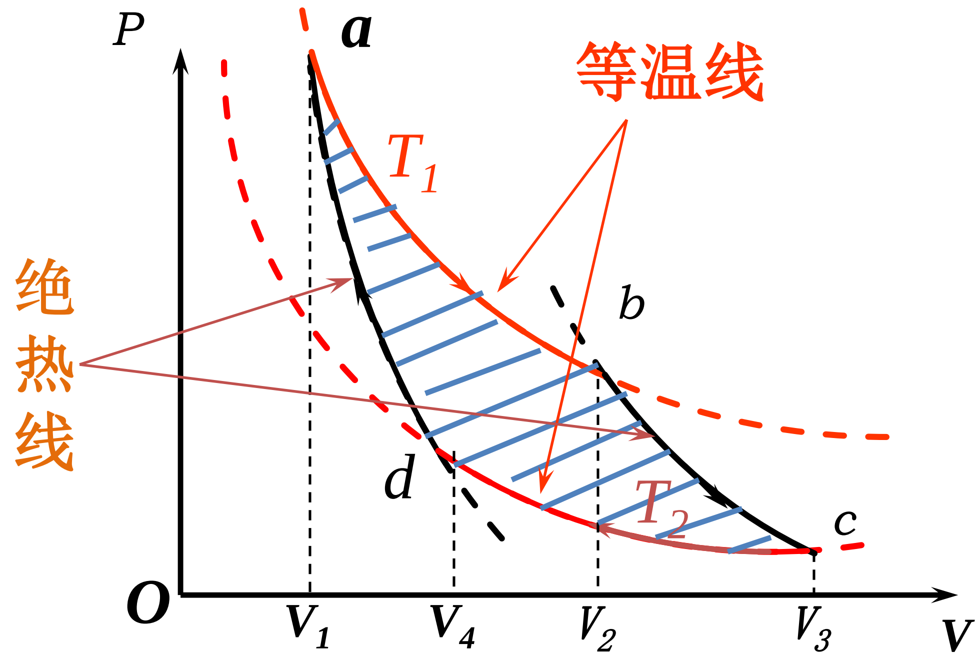
●**关于热泵：**是利用致冷机对室内供热的一种设备。把室内空气作为致冷机的高温热源，而把室外的空气看作低温热源，则在每一循环内，把从低温热源吸取的热量Q_2和外界对系统所作的功W，一起送到室内。所以室内得到的热量为

$$\left|Q_1\right| = Q_2 + W = \varepsilon W + W = \left(\varepsilon + 1\right) W$$

利用热泵取暖，要比用电炉等电热器效率高得多。

4. 卡诺循环(理想热机)

为从理论上研究热机的效率，杰出的法国青年工程师卡诺提出了一种理想的热机循环过程，称为卡诺循环。



①正向卡诺循环 ：

准静态循环，工质为理想气体，只和两个恒温热库交换热量，由两条等温线和两条绝热线组成。

●卡诺循环效率计算

整个循环过程中，系统从外界吸收的热量就是等温膨胀过程***a→b***中吸收的热量

$$Q_{ab}=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}>0 \Rightarrow Q_1=Q_{ab}=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

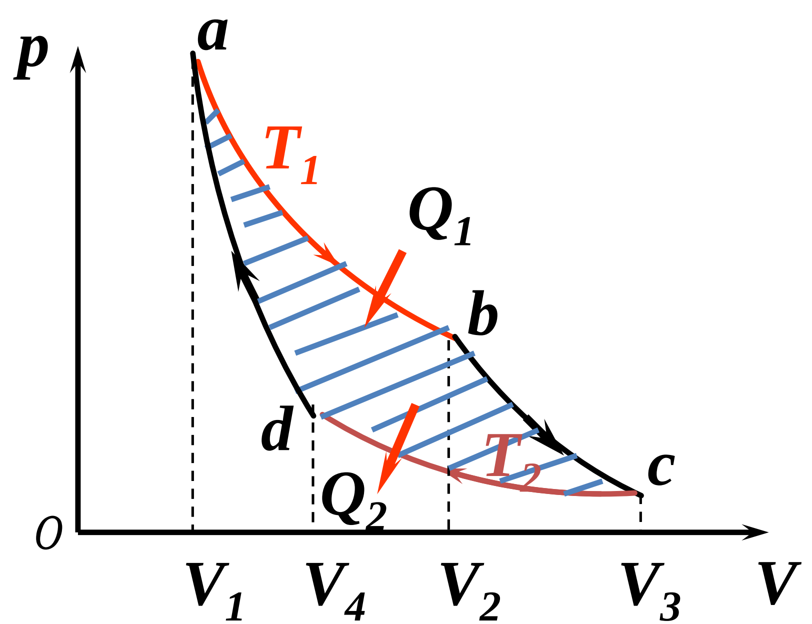
而系统向低温热源放出的热量就是在等温压缩过程***c→d***中放出的热量

$$Q_{cd}=\nu RT_2\ln\frac{V_4}{V_3}<0 \Rightarrow Q_2=\left|Q_{cd}\right|=\nu RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}$$

b → c和d → a 为绝热膨胀过程，设气体的比热容比为 γ，由绝热过程方程可得

$$\frac{V_2}{V_3}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)},\qquad \frac{V_1}{V_4}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}\qquad \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}$$



卡诺热机的效率：

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

正向卡诺循环，其效率只与两热源的温度有关。

● 几点说明：

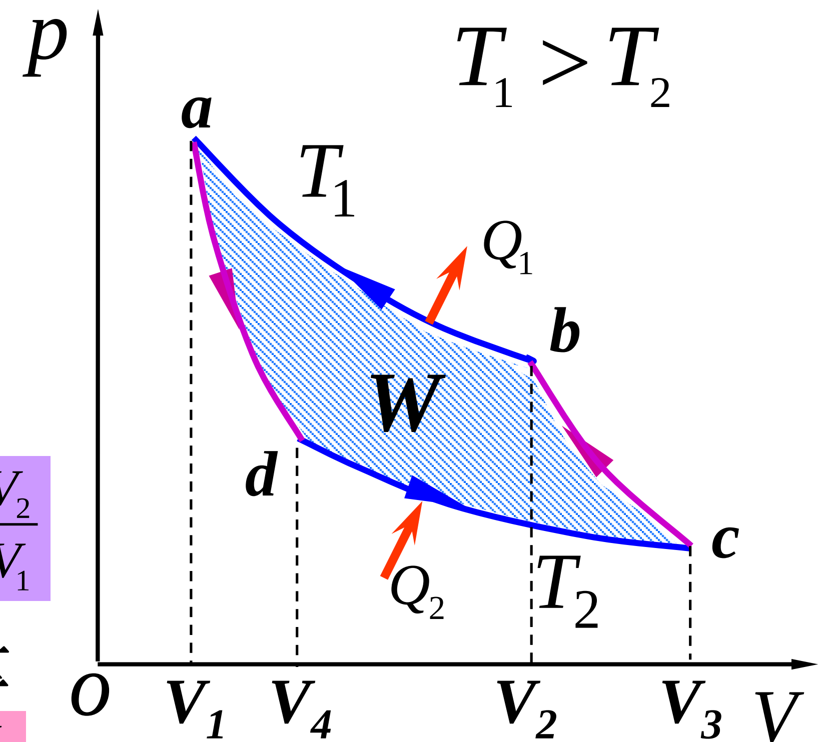
➢理想气体卡诺循环的效率只由高温热源和低温热源的温度决定，与 V_1/V_2 或 V_3/V_4 无关。

➢要提高卡诺热机效率应尽量提高高温热源温度或尽量降低低温热源温度，这是提高热机效率的方向之一。

➢由于$T_1=\infty, T_2=0$ 都是达不到的，因此卡诺热机的效率总是小于1的，即 $\eta \in (0,1)$ 。

② 逆向卡诺循环

准静态循环，工质为理想气体，只和两个恒温热库交换热量，由两条等温线和两条绝热线组成。



□它在温度T_1等温压缩，放出热量

$$Q_{ba} = \nu R T_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0 \Rightarrow Q_1 = |Q_{ba}| = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

□在温度$T_2\,(T_2 < T_1)$等温膨胀吸收热量

$$Q_{dc} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} > 0 \Rightarrow Q_2 = Q_{dc} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

□外界对系统做功

$$W = Q_1 - Q_2 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

所以卡诺机致冷系数为

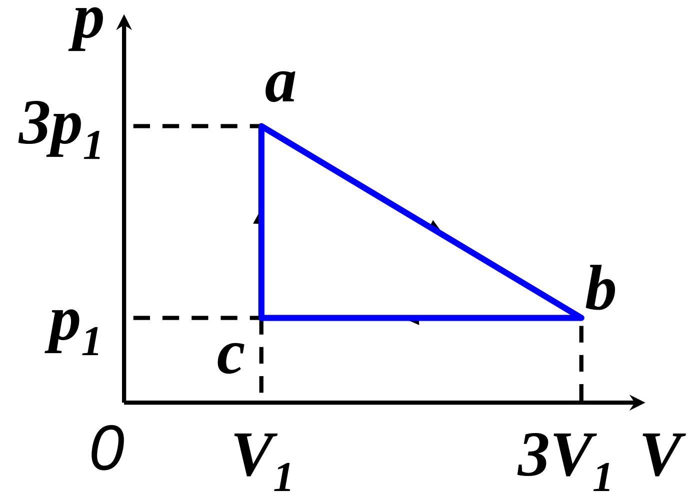
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1$$

$$\Rightarrow \varepsilon \in (0, \infty)$$

低温热源温度越低，温差越大，致冷系数越小。

例题：**1mol单原子分子理想气体（$C_{V,m}=3R/2$），经历如图所示的循环*abca*，求循环效率η？**

解：热机循环效率为



$$\eta = \frac{W'}{Q_1}$$

ab **的直线方程为：** $p = 4p_1 - \dfrac{p_1}{V_1}V$

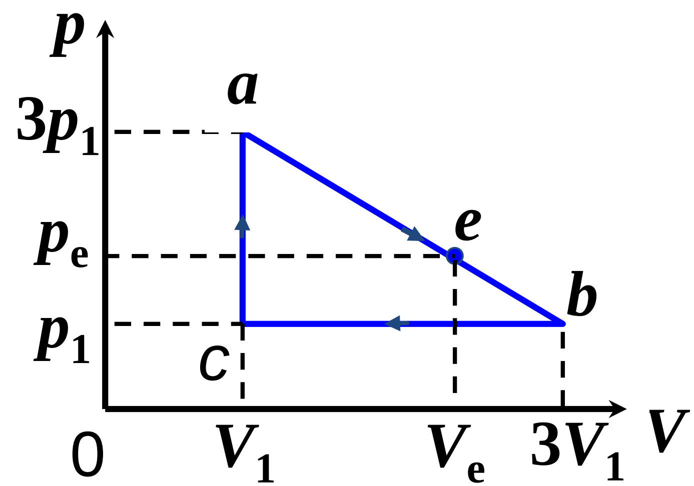
在过程$a \to b$中：

$$\text{đ}W = -\mathrm{d}V = -(4p_1 - \frac{p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

$$dU = C_{V,m}\mathrm{d}T = \frac{3}{2}R\mathrm{d}T = \frac{3}{2}(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) = 3(2p_1 - \frac{p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

$$\Rightarrow \text{đ}Q = dU - \text{đ}W = (10p_1 - \frac{4p_1}{V_1}V)\mathrm{d}V$$

过程 a→b吸热、放热转换点e的确定:



$$\bar{d}Q = 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} p_e = \dfrac{3}{2} p_1 \\ V_e = \dfrac{5}{2} V_1 \end{cases}$$

1mol气体在*a*→*e*过程吸热

$$Q_{ae} = \int_{V_1}^{V_e} \mathrm{d}Q = \int_{V_1}^{V_e} (10 p_1 - \frac{4 p_1}{V_1} V) \mathrm{d}V = \frac{9 p_1 V_1}{2} > 0$$

在*c*→*a* 过程中吸热

$$Q_{ca} = C_{V,m} \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} V_1 \Delta p = \frac{3}{2} V_1 (3p_1 - p_1) = 3 p_1 V_1 > 0$$

循环过程中的总吸热

$$Q_1 = Q_{ae} + Q_{ca} = \frac{15}{2} p_1 V_1$$

循环过程对外作的净功

$$W' = \frac{1}{2}(3V_1 - V_1)(3p_1 - p_1) = 2p_1V_1$$

循环效率：

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{4}{15} \approx 27\%$$

思考： 线性过程 $\boldsymbol{a \rightarrow b}$ 最高温度时的状态如何确定?

此过程 $\boldsymbol{a \rightarrow b}$ 是否是多方过程?

例题： 一台家用冰箱，放在室温为27℃的房间里，做一盘零下13℃的冰块需从冰室取走**2.09×10⁵ J** 的热量，设冰箱为理想卡诺制冷机，问(1)做一盘冰块需作多少功？(2)若此冰箱以2.09×10²焦耳每秒的速率取出热量，要求的电功率多少**kW**？

解: (1) $\because \varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273.15 - 13}{27 - (-13)} = 6.5$

$$\therefore\ W = \frac{Q_2}{\varepsilon} = \frac{2.09\times10^5}{6.5} = 3.22\times10^4\,\mathrm{J}$$

（2）设从冰箱取走的热量 $\boldsymbol{Q_2}$ 需时间为$\boldsymbol{t}$

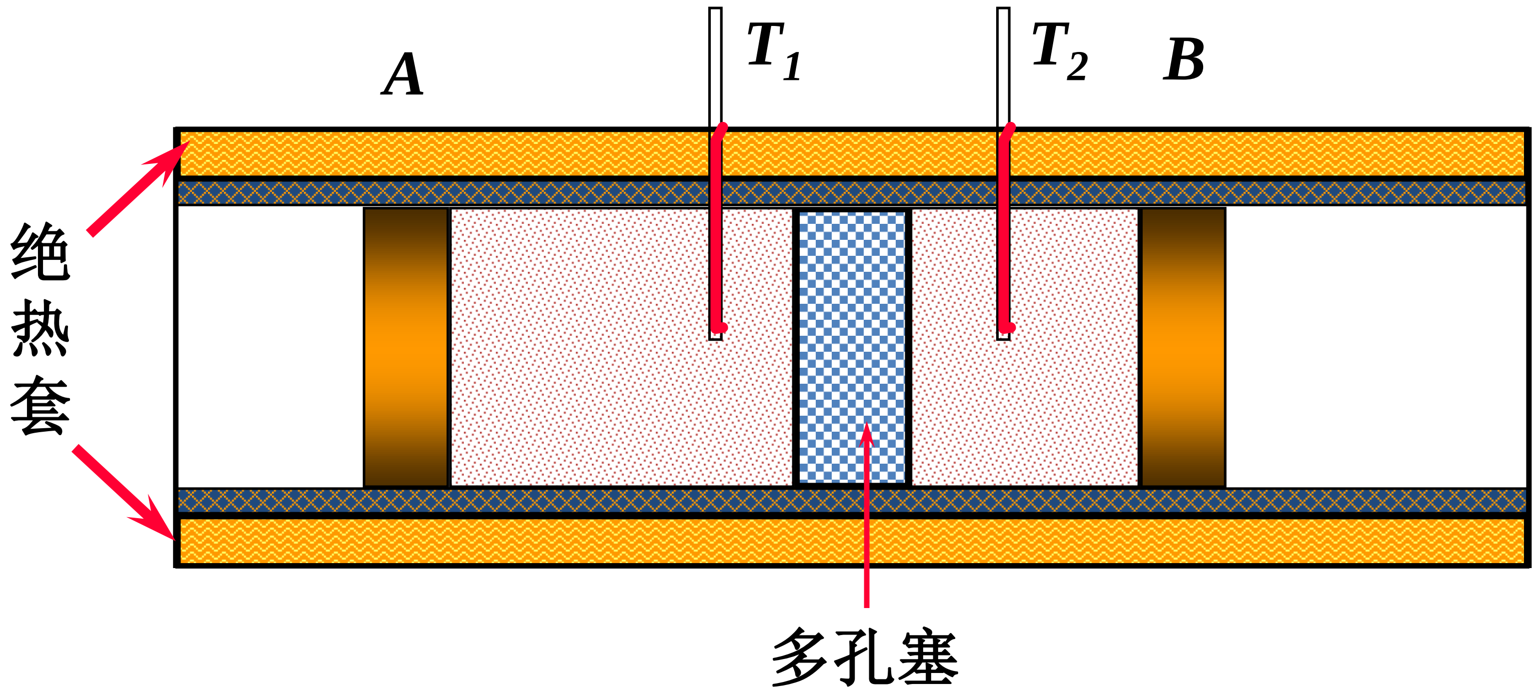
$$t = \frac{2.09\times10^5}{2.09\times10^2} = 1000\ s$$

功率：

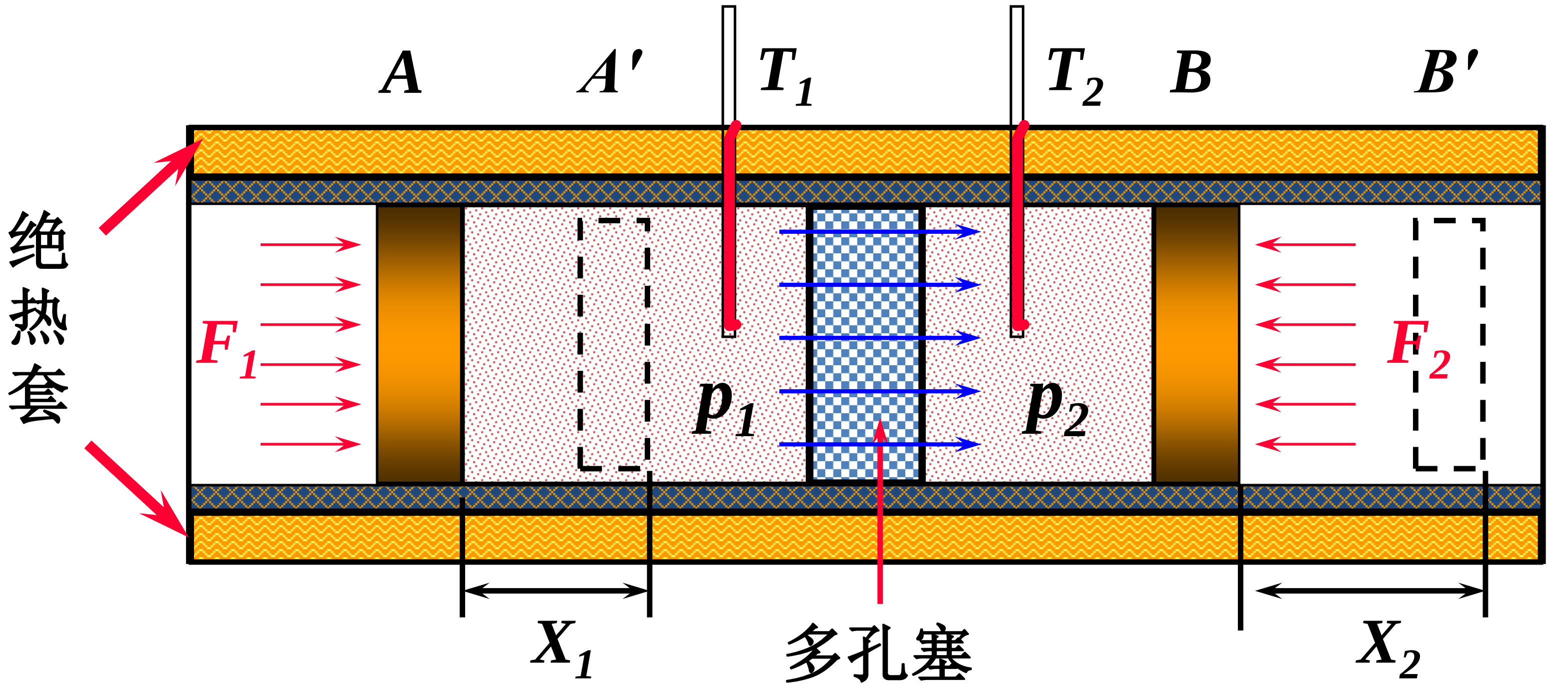
$$P = \frac{W}{t} = \frac{3.22\times10^4}{1000} = 32.2W = 3.22\times10^{-2}\ \mathrm{kW}$$

§2.6多孔塞实验与焦耳－汤姆孙效应

1852年焦耳与汤姆孙一起设计了多孔塞实验，在实验中发现了具有很大使用价值的焦耳－汤姆孙效应。



用不导热材料做成的管子，管子中间有一多孔塞（如棉絮一类东西）或节流阀，多孔塞两边各有一个可无摩擦活动的活塞*A*和*B*。



➢绝热条件下，高压气体经过多孔塞、小孔、通径很小的阀门、毛细管等流到低压一边的稳定流动过程称为节流过程。

➢节流过程不是准静态过程，因为气体在此过程中从初态到末态所经历的中间状态都不是平衡态。

●节流过程中的功和能

气体在节流过程中是绝热的，外力对气体所作的功应等于气体内能的增量。外界对气体所作的净功为：

$$W = F_1X_1 - F_2X_2 = p_1SX_1 - p_2SX_2 = p_1V_1 - p_2V_2$$

注意到绝热过程 ***Q* = 0**，由热力学第一定律

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2 \Rightarrow U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$$

绝热节流过程前后的焓不变，即 $\boldsymbol{H_2 = H_1}$。

对于理想气体，其焓只是温度的函数

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} \mathrm{d}T = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$$

所以理想气体在绝热节流前后温度不变，即$\boldsymbol{T_1 = T_2}$。

实验表明：

➢对于实际气体，当$\Delta p=p_1-p_2=1atm$ 时，经多孔塞膨胀后：

空气、氧气、氮气	温度下降 0.25K
二氧化碳	温度下降 0.75K
氢气	温度升高 0.03K

➢实际气体经多孔塞膨胀后温度的改变说 明气体体积的变化将引起系统势能的变化。此实验证实了气体分子间相互作用的存在。

➢**焦耳—汤姆孙效应：**节流过程中气体温度随压强变化的现象称为焦耳 — 汤姆孙效应。

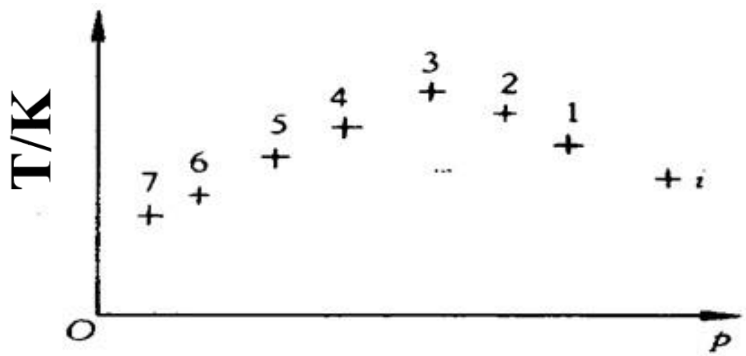
➢一般的气体（氮、氧、空气），在常温下节流后温度都降低，这称为节流致冷效应；　但对于氢气、氦气，在常温下节流后温度反而升高，这称为负节流效应。

➢气体在节流膨胀过程中，温度T 随压强P的变化率叫做 **焦耳一汤姆孙系数**，常以α_i表示

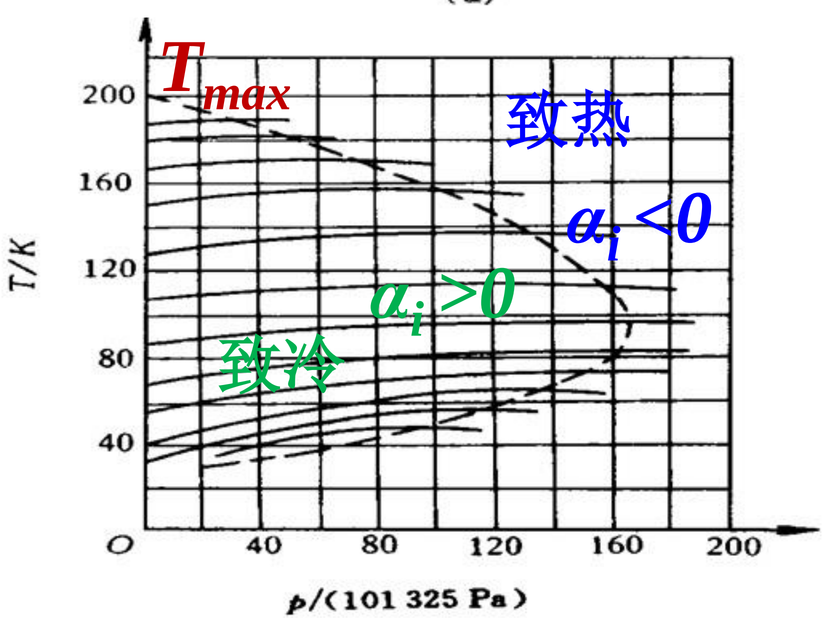
$$\boxed{\alpha_i=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}$$

●焦－汤效应的主要特征：

为研究在不同压强、温度下的不同种类气体经节流后的温度变化，常用节流实验在 p-T 图上作出各条等焓线。连接每一条等焓线上最高点(反转点)，形成一条反转曲线。



(a)



(b) 氮的等焓线

①节流过程存在一个最大反转温度T_{max}；

②曲线内侧 $\alpha_i>0$ 节流降压，气体降温（致冷区）；

③曲线外侧 $\alpha_i<0$ 节流降压，气体升温（致热区）。

本章节小结与基本要求

1、准静态过程：是一个进行得无限缓慢，以致系统连续不断地经历着一系列平衡态的过程。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。

2、功是力学相互作用下的能量转移

①功不是表征系统状态的量，而是与作功过程有关的量。

②功的几何意义：外界对气体做功在数值上等于$P-V$图上过程曲线下的面积的负值。

③掌握理想气体在几种常见的热力学过程中功的计算。

3、热量是热学相互作用下的能量转移

①和功类似，热量与状态变化的中间过程有关，它不是系统状态的函数，不满足多元函数的全微分条件。

②掌握理想气体在几种常见的热力学过程中热量交换的计算。

4、热力学第一定律

①能量守恒定律

第一类永动机（不消耗任何形式的能量而能对外作功的机械 ）是不能制作出来的。

②内能定理

内能是态函数： $U_2 - U_1 = W_{绝热}$

③热力学第一定律的数学表达

$$\Delta U = Q + W, \qquad dU = \delta Q + \delta W$$

5、热容与焓

焓是态函数： $H = U + pV$

定体摩尔热容： $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$

定压摩尔热容： $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$

6、第一定律对气体的应用

①焦耳定律：理想气体内能仅是温度的函数，与体积无关。

对理想气体有

$$dU = vC_{V,m}dT, \qquad dQ = vC_{V,m}dT + pdV$$

②绝热过程：掌握和理解泊松方程、绝热线与等温线的比较

③多方过程：掌握和理解多方过程中功、热量、内能变化和热容量

7、循环过程和热机效率

①热机的效率 $\eta = \dfrac{W}{Q_1} = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$

②卡诺循环由两个可逆的等温过程和两个可逆的绝热过程组成，它的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

③致冷系数 $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

④卡诺机致冷系数 $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1$

8、焦耳—汤姆孙效应

理想气体在节流过程前后的温度不变。 实际气体经多孔塞膨胀后温度发生改变多数气体 （除氢气外）膨胀后温度降低。