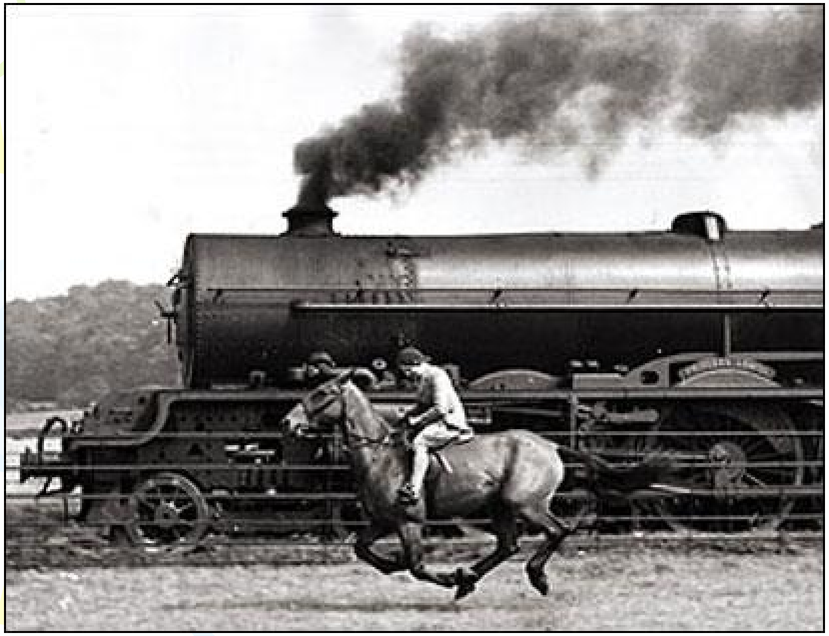
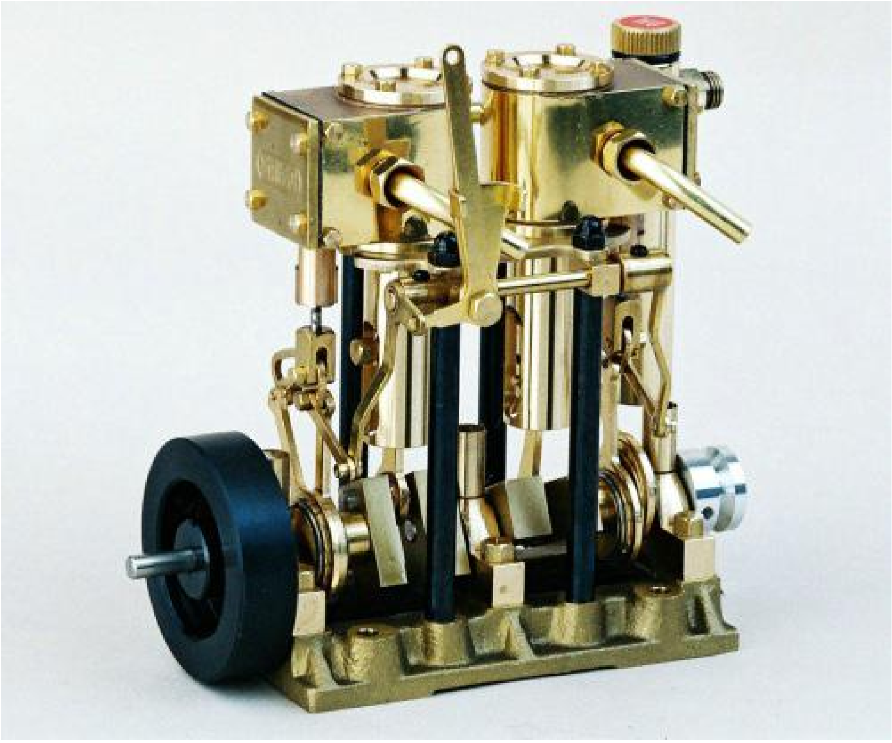
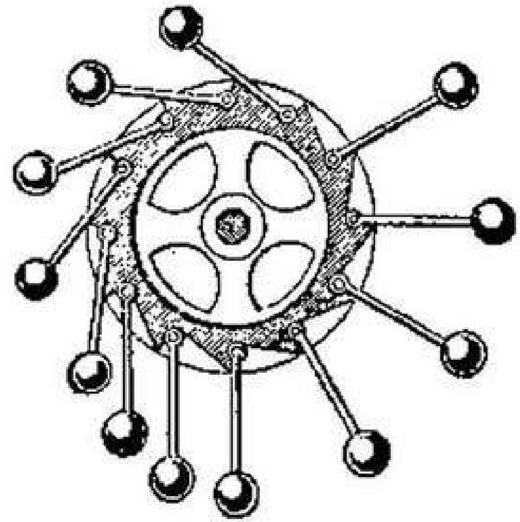
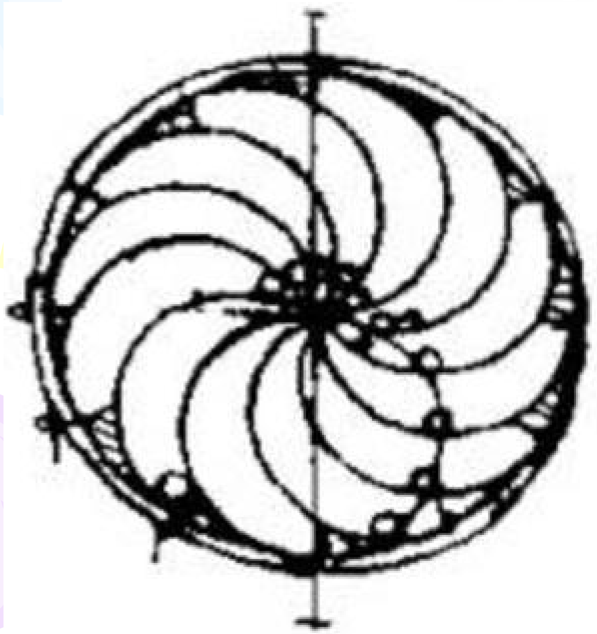




蒸汽机





达·芬奇设想的永动机

永动机

第一类

第二类

热力学第一定律

first law of thermodynamics

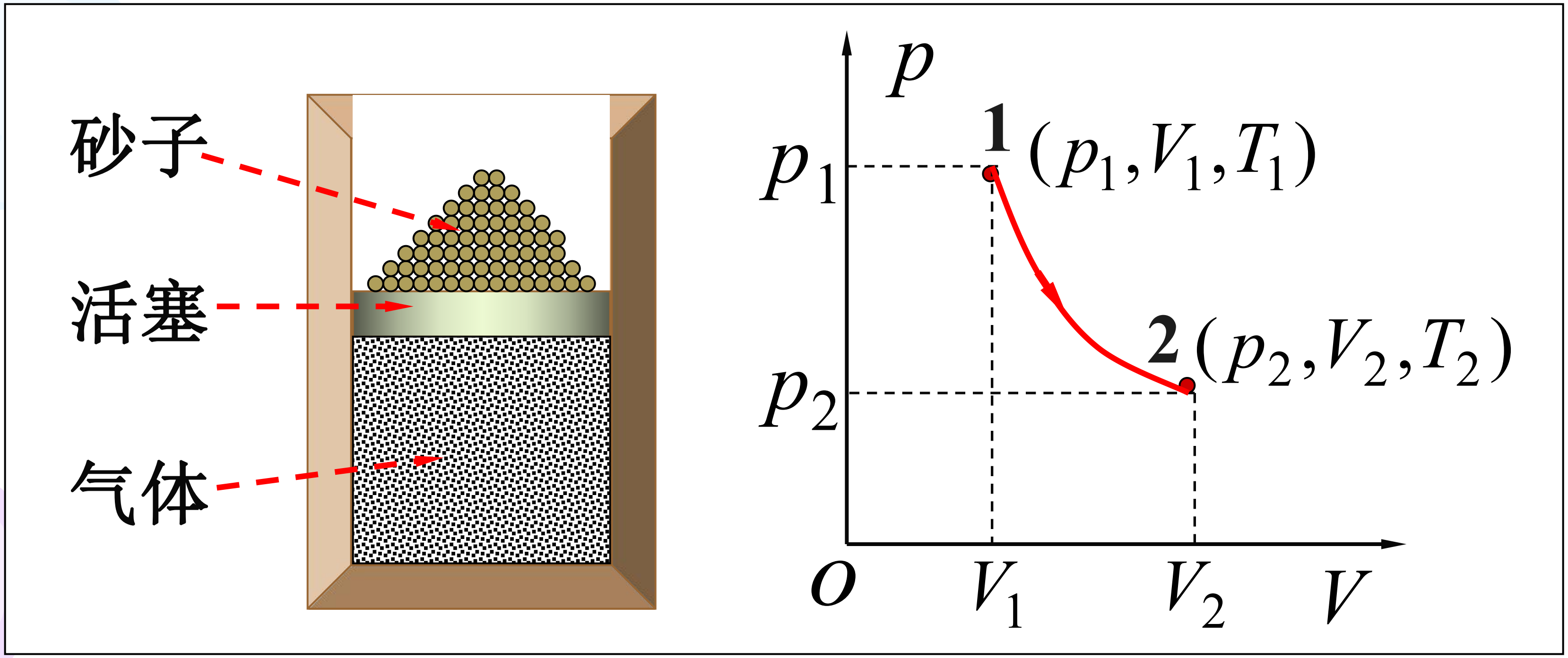
基本概念

- 准静态过程
- 功
- 热量
- 内能

热力学第一定律

一 准静态过程（理想化的过程）

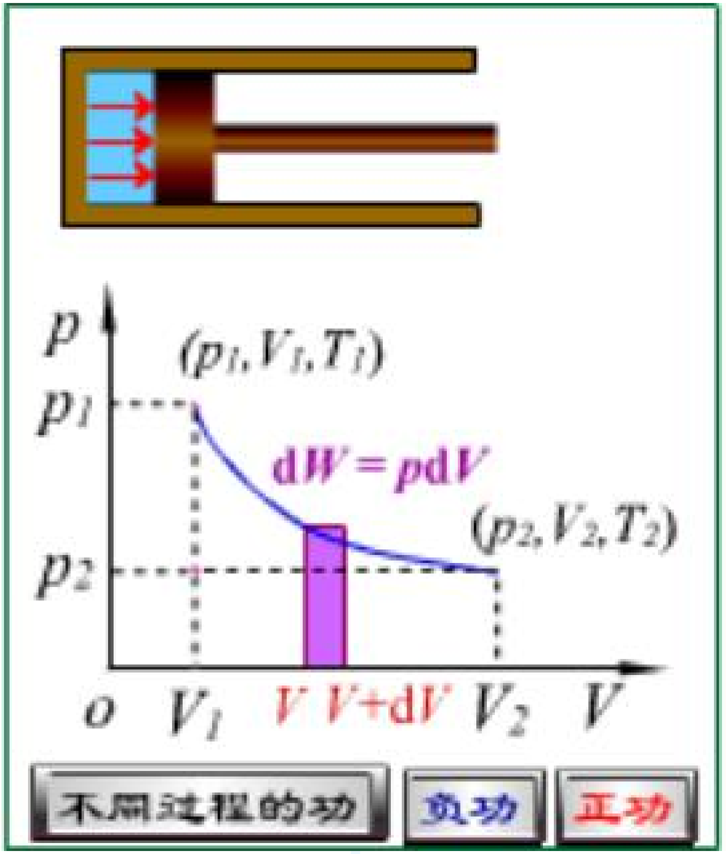
从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程．



二 功（过程量）

1 功是能量传递和转换的量度，它引起系统热运动状态的变化.

2 准静态过程功的计算



$$\mathrm{d}W = F\mathrm{d}l = pS\mathrm{d}l$$

$$\mathrm{d}W = p\mathrm{d}V$$

$$\boxed{W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V}$$

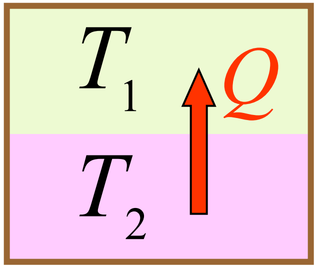
注意：

作功与过程有关 .

三 热 量（过程 量）

通过传热方式传递能量的量度，系统和外界之间存在温差而发生的能量传递．

$T_1 < T_2$



功与热量的异同

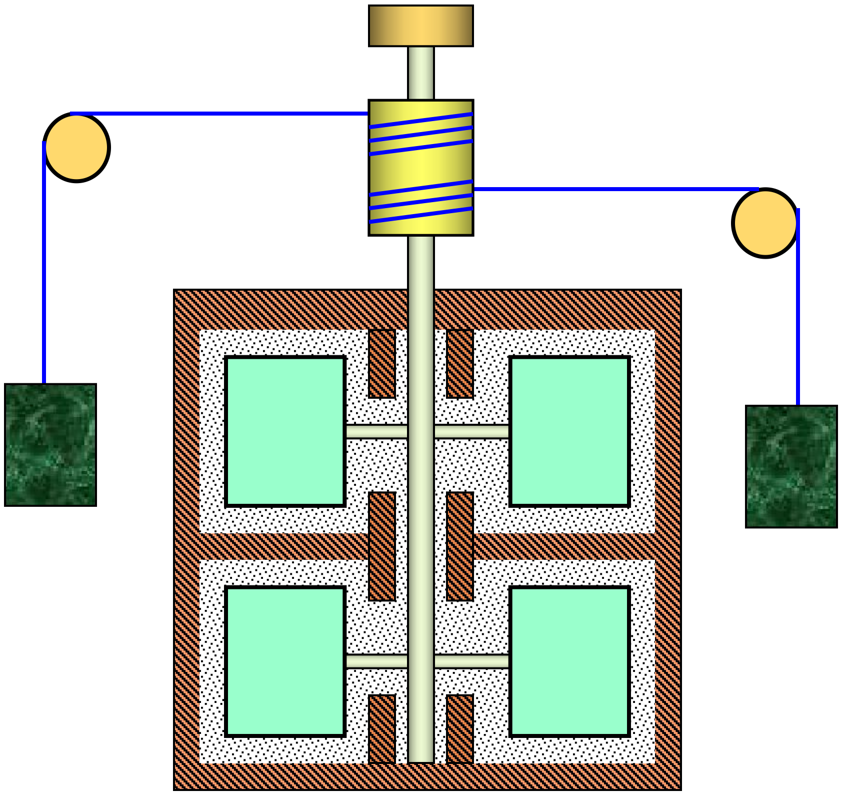
（1）都是过程量：与过程有关；

（2）等效性：改变系统热运动状态作用相同；

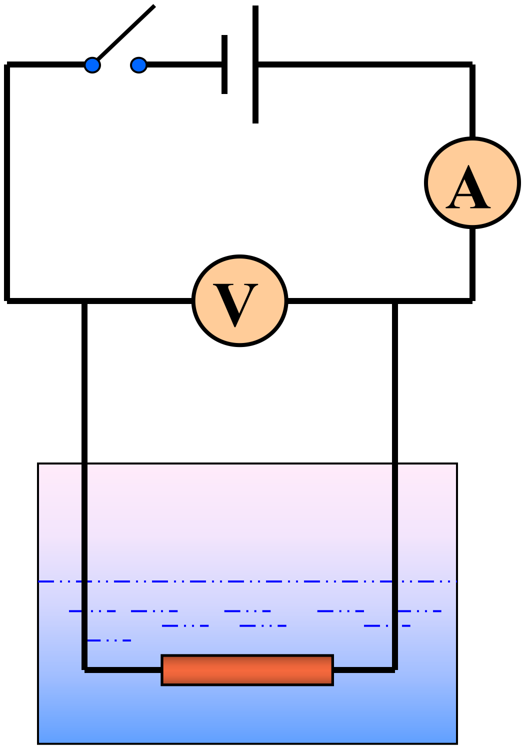
$$1\ \text{cal} = 4.18\ \text{J}\quad,\qquad 1\ \text{J} = 0.24\ \text{cal}$$

（3）功与热量的物理本质不同．

作机械功改变系统状态的焦耳实验

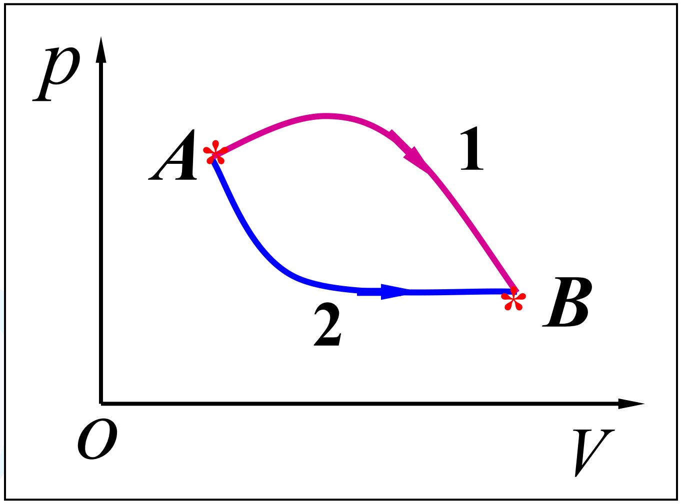


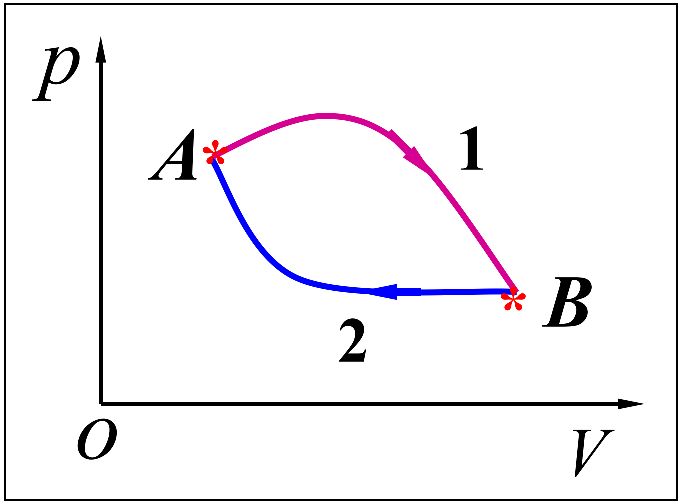
作电功改变系统状态的实验



四 内能（状态 量）

实验证明系统从状态A 变化到状态B，可以采用做功和传热的方法，不管经过什么过程，只要始末状态确定，做功和传热之和保持不变.





$$W_{A1B} + Q_{A1B} = W_{A2B} + Q_{A2B}$$

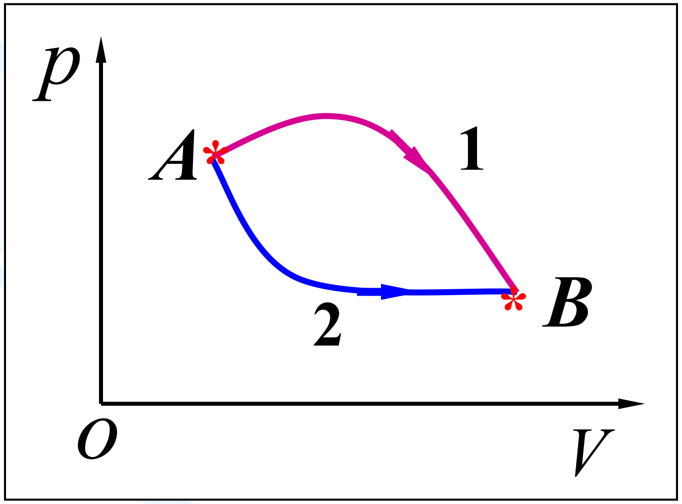
$$W_{A1B2A} + Q_{A1B2A} = 0$$

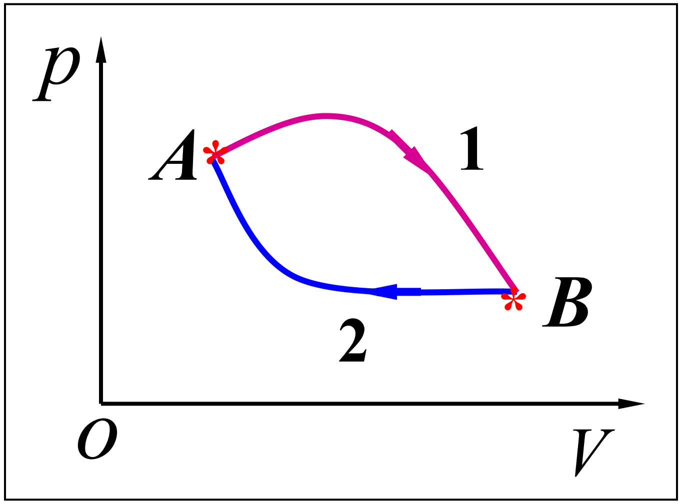
理想气体内能：

表征系统状态的单值函数，理想气体的内能仅是温度的函数．

$$\boxed{E = E(T)}$$

- 系统内能的增量只与系统的初态和末态有关，与系统所经历的过程无关．





$$\Delta E_{AB} = C$$

$$\Delta E_{A1B2A} = 0$$

讨 论

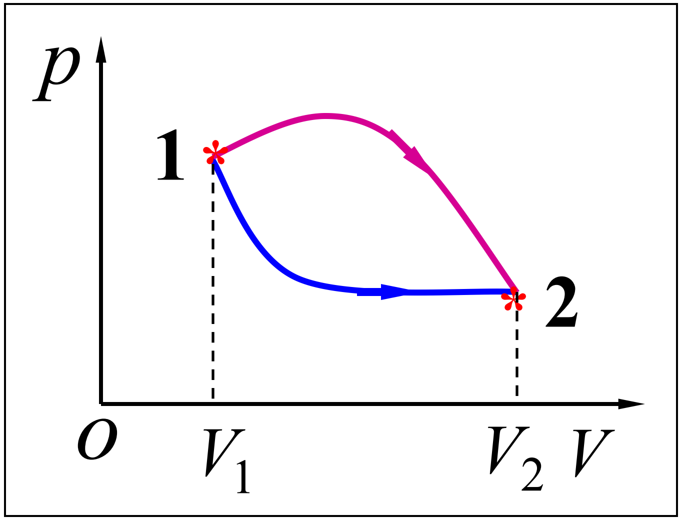
1 怎样区别内能与热量?下面哪种说法是正确的?

((1))物体的温度越高, 则热量越多;

((2))物体的温度越高, 则内能越大.

五 热力学第一定律

$$\boxed{Q = E_2 - E_1 + W}$$



系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功．

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

准静态过程

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

微变过程

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W = \mathrm{d}E + p\,\mathrm{d}V$$

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

第一定律的符号规定

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

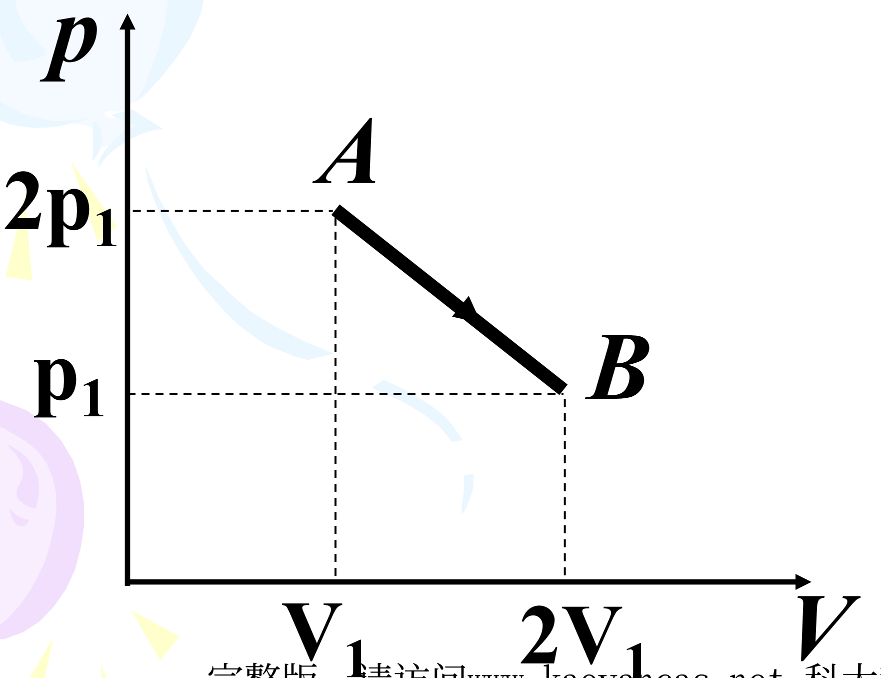
物理意义

（1）能量转换和守恒定律. 第一类永动机是不可能制成的.

（2）实验经验总结，自然界的普遍规律.

例题

1 如图，在*p-V*图中1*mol*理想气体从状态A沿直线过程变化到状态B，在此过程中系统的功和内能的变化是：



A) W>0, △E>0

B) W<0, △E<0

C) W>0, △E=0

D) W<0, △E>0

热力学第一定律的应用

◆ 计算各等值过程的热量、功和内能的理论基础.

（1） $pV = \nu RT$ （理想气体的共性）

（2） $\begin{cases} \mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V \\ Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \end{cases}$

解决过程中能量转换的问题

（3） $E = E(T)$（理想气体的状态函数）

（4） 各等值过程的特性 .

等体过程 (*isochoric process*)

等压过程 (*isobaric process*)

等温过程 (*isothermal process*)

一 等体过程 摩尔定体热容

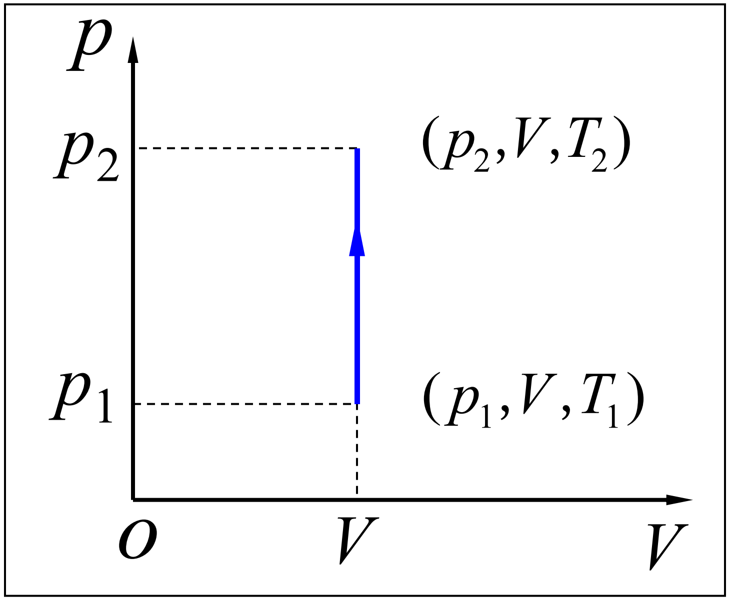
特性 V = 常量

过程方程 PT^{-1} = 常量

$$\mathrm{d}V = 0 \qquad \mathrm{d}W = 0$$

由热力学第一定律

$$\mathrm{d}Q_V = \mathrm{d}E$$



摩尔定体热容： 1mol 理想气体在等体过程中吸收热量 $\mathrm{d}Q_V$，使温度升高 $\mathrm{d}T$，其摩尔定体热容为:

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{d}Q_V}{\mathrm{d}T} \qquad \mathrm{d}Q_V = C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

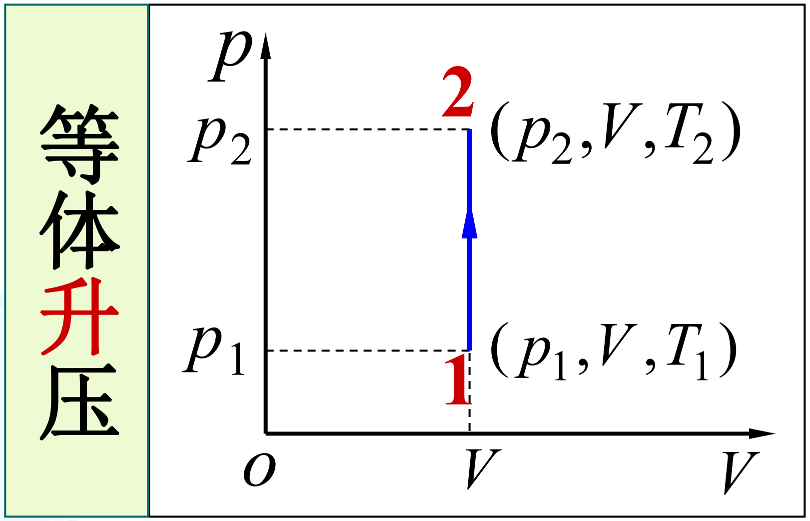
单位 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

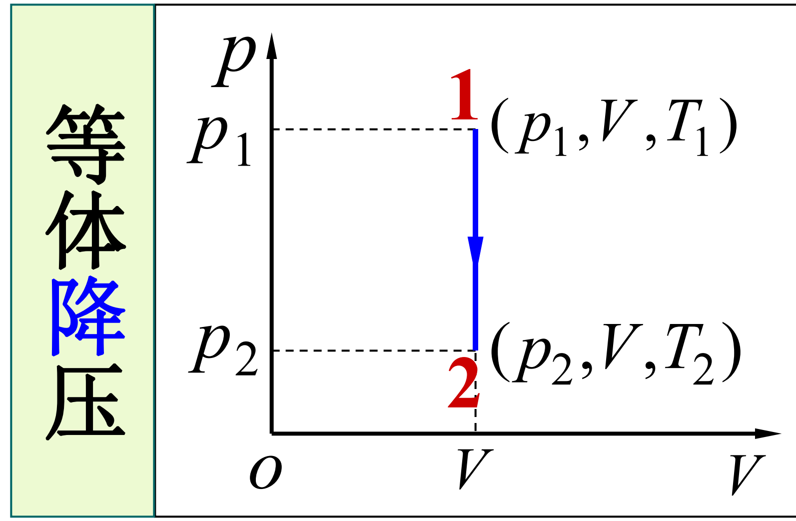
ν mol 理想气体

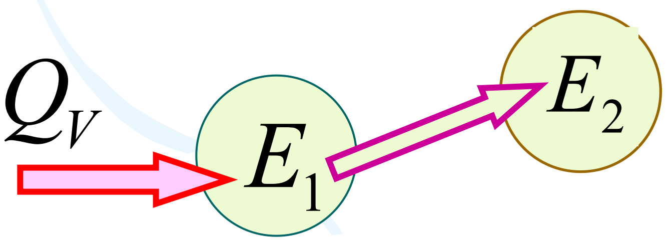
$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{d}Q_V}{\mathrm{d}T} \qquad \mathrm{d}Q_V = \mathrm{d}E = \nu C_{V,\mathrm{m}} \mathrm{d}T$$

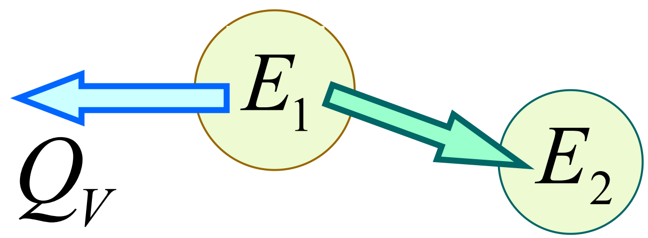
由热力学第一定律

$$Q_V = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = E_2 - E_1$$


等体升压
p
p2
p1
2
1
(p2,V,T2)
(p1,V,T1)
o
V
V


等体降压
p
p1
p2
1
2
(p1,V,T1)
(p2,V,T2)
o
V
V


QV
E1
E2

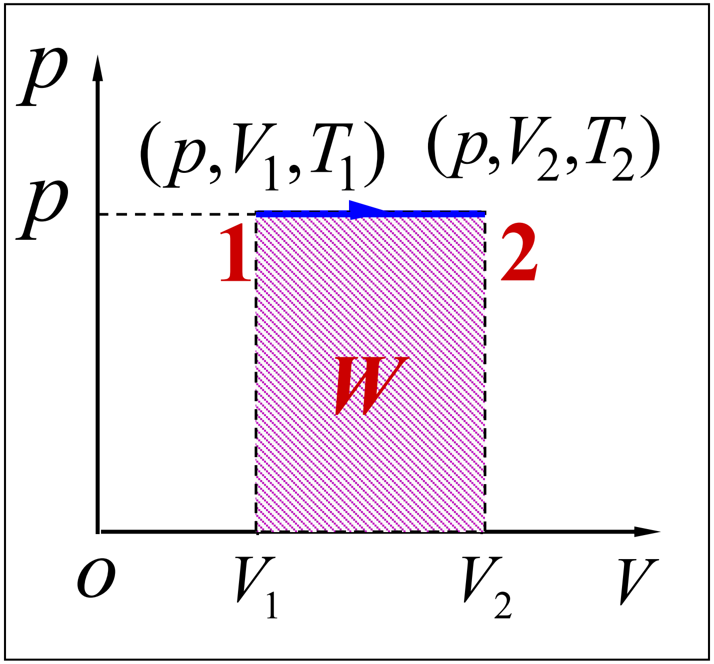

E1
QV
E2

二 等压过程 摩尔定压热容

特性 $p =$ 常量

过程方程 $VT^{-1} =$ 常量

功 $W = p(V_2 - V_1)$



由热力学第一定律

$$\mathrm{d}Q_p = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W$$

摩尔定压热容： 1 mol 理想气体在等压过程中吸收热量 $\mathrm{d}Q_p$，温度升高 $\mathrm{d}T$，其摩尔定压热容为：

$$\mathrm{d}Q_p = C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \qquad C_{p,\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{d}Q_p}{\mathrm{d}T}$$

$$\mathrm{d}Q_p = C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V$$

$$\boxed{\mathrm{d}E = C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T} \qquad p\mathrm{d}V = R\mathrm{d}T$$

- 可得摩尔定压热容和摩尔定体热容的关系

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

- 摩尔热容比

$$\boxed{\gamma = C_{p,\mathrm{m}} / C_{V,\mathrm{m}}}$$

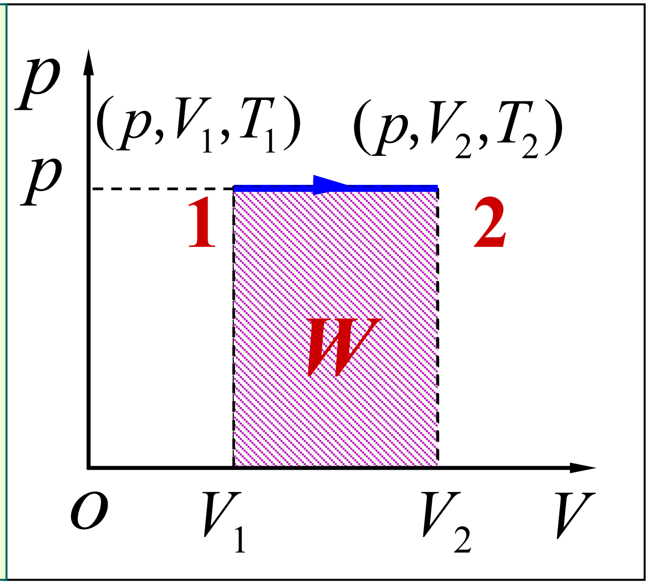
三个量：

$$W = p(V_2 - V_1) \quad = \nu R(T_2 - T_1)$$

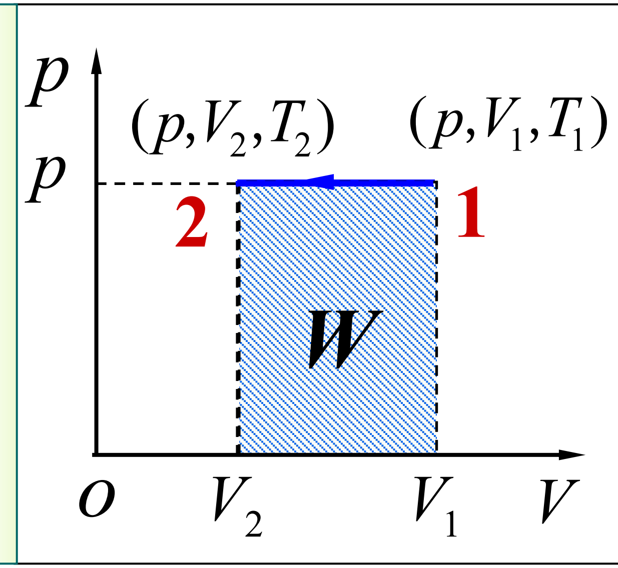
$$Q_p = \nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

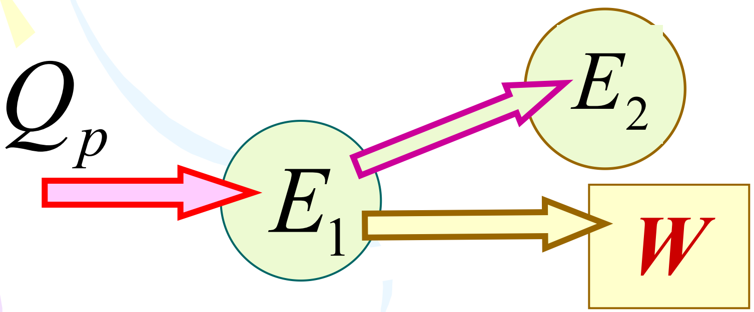
$$E_2 - E_1 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

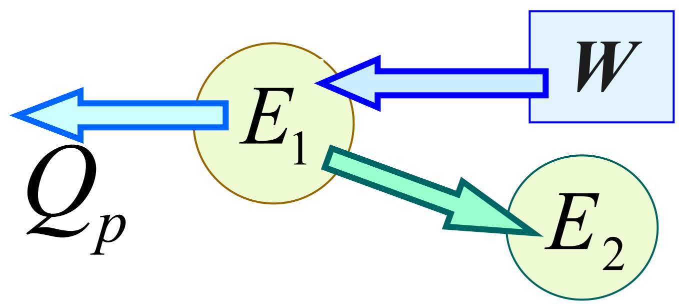
等压膨胀


p
(p,V_1,T_1)
(p,V_2,T_2)
p
1
2
W
o
V_1
V_2
V

等压压缩


p
(p,V_2,T_2)
(p,V_1,T_1)
p
2
1
W
o
V_2
V_1
V


Q_p
E_1
E_2
W


W
E_1
Q_p
E_2

三 比热容

热容 $C=\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$

摩尔热容 $C_m=\dfrac{1}{n}\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$ 每 **mol**

比热容 $c=\dfrac{\mathrm{d}Q}{m'\mathrm{d}T}=\dfrac{C}{m'}$ 每千克

四 等温过程

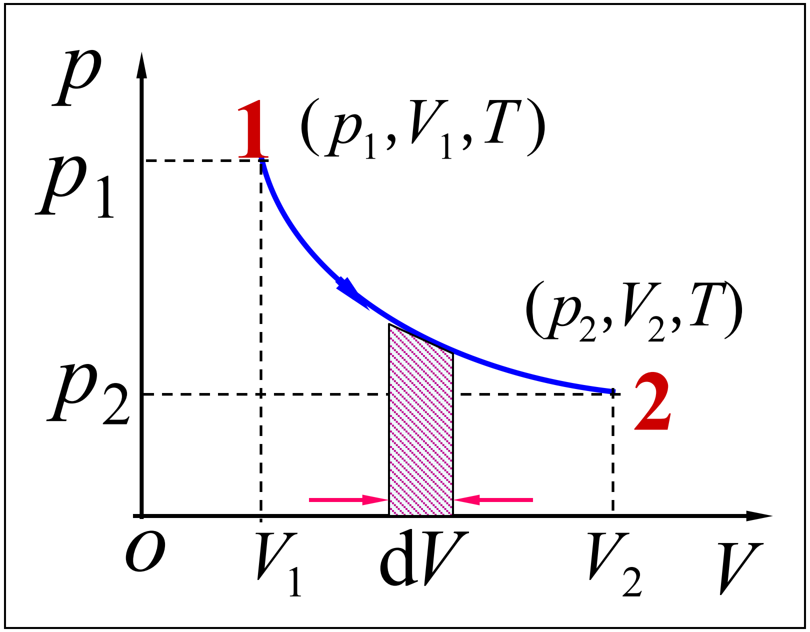
特征 $T=$ 常量

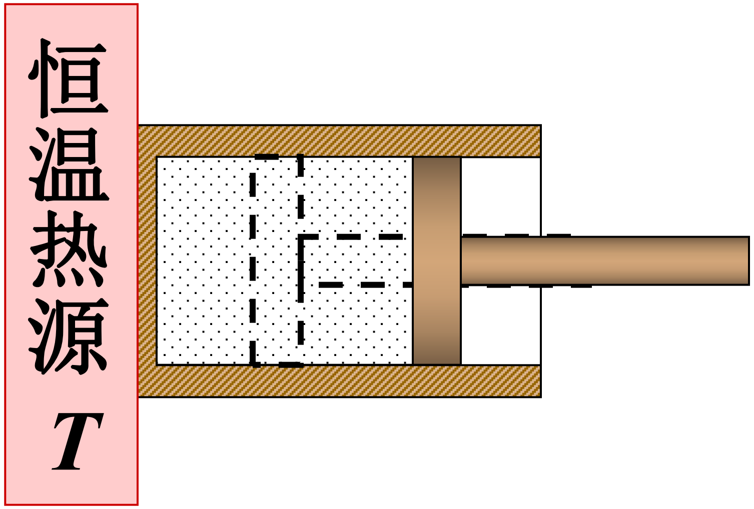
过程方程 $pV=$ 常量

$$\mathrm{d}E=0$$

由热力学第一定律

$$\mathrm{d}Q_T=\mathrm{d}W=p\mathrm{d}V$$



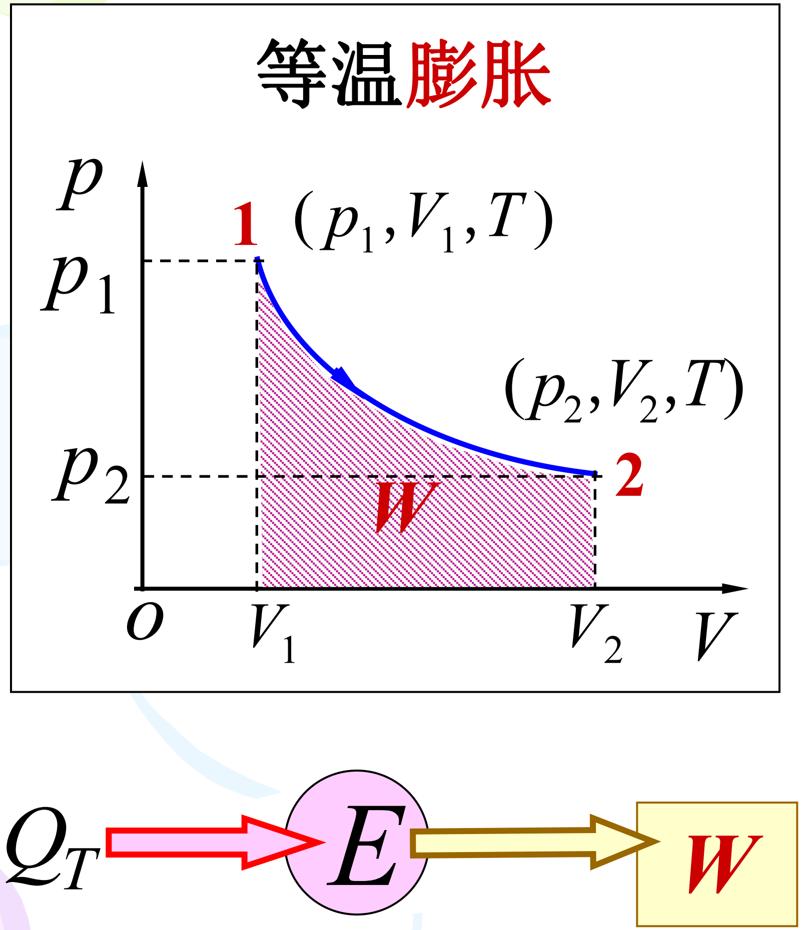


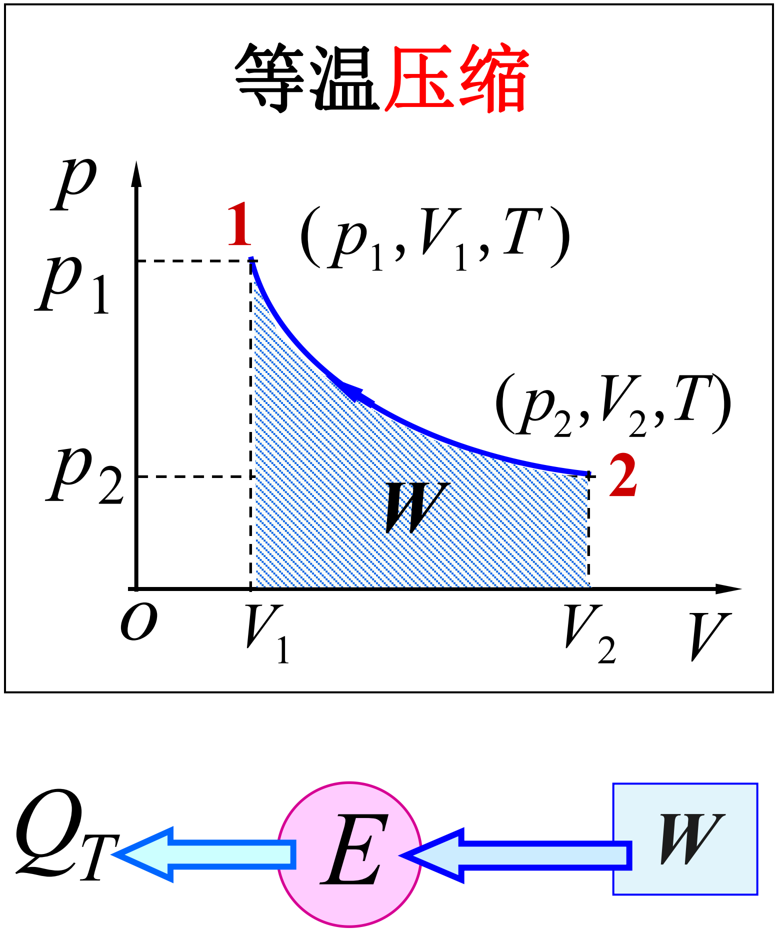
$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d} V$$

$$p = \nu \frac{RT}{V}$$

$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} \mathrm{d} V \boxed{= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

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


等温膨胀
p
p1
p2
1
(p1,V1,T)
(p2,V2,T)
2
W
O
V1
V2
V
QT
E
W


等温压缩
p
p1
p2
1
(p1,V1,T)
(p2,V2,T)
2
W
O
V1
V2
V
QT
E
W

例题

1 下面给出理想气体状态方程的几种微分形式, 指出它们各表示什么过程?

(1) $pdV=(\frac{m}{M})RdT$ 表示 ___等压___ 过程;

(2) $Vdp=(\frac{m}{M})RdT$ 表示 ___等容___ 过程;

(3) $pdV+Vdp=0$ 表示 ___等温___ 过程.

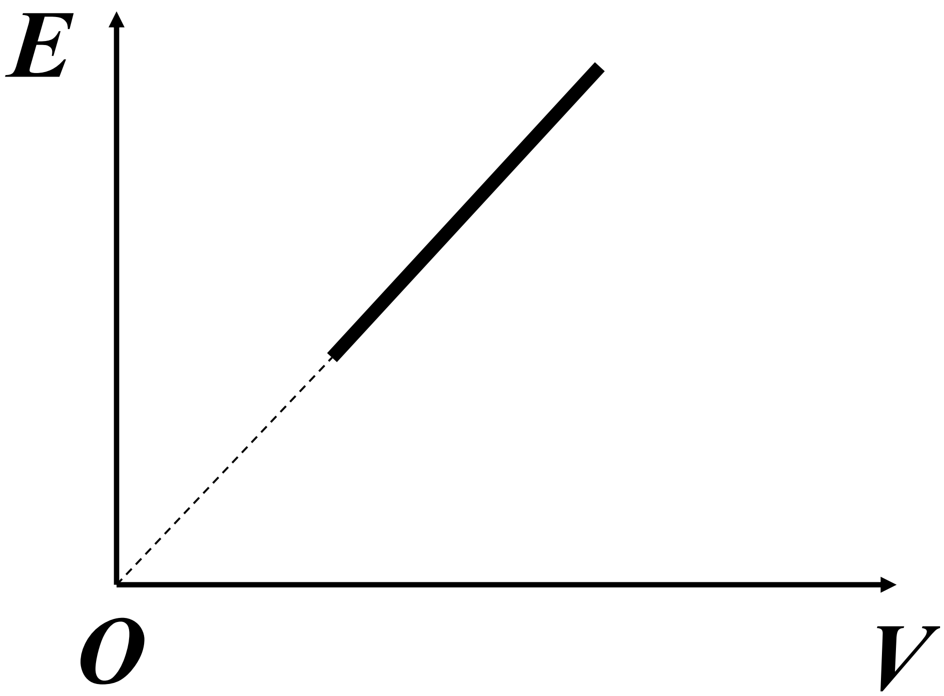
2 一定量的理想气体的内能E 随体积V 的变化关系为一直线，其延长线过E-V 图的原点．则此直线过程是

A) 等温

B) 等压

C) 等容

D) 绝热



思考

按照摩尔热容的定义，$C_m = \dfrac{1}{n}\dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$

等温过程中的摩尔热容为__∞__.

绝热过程

adiabatic process

一 绝热过程

与外界无热量交换的过程

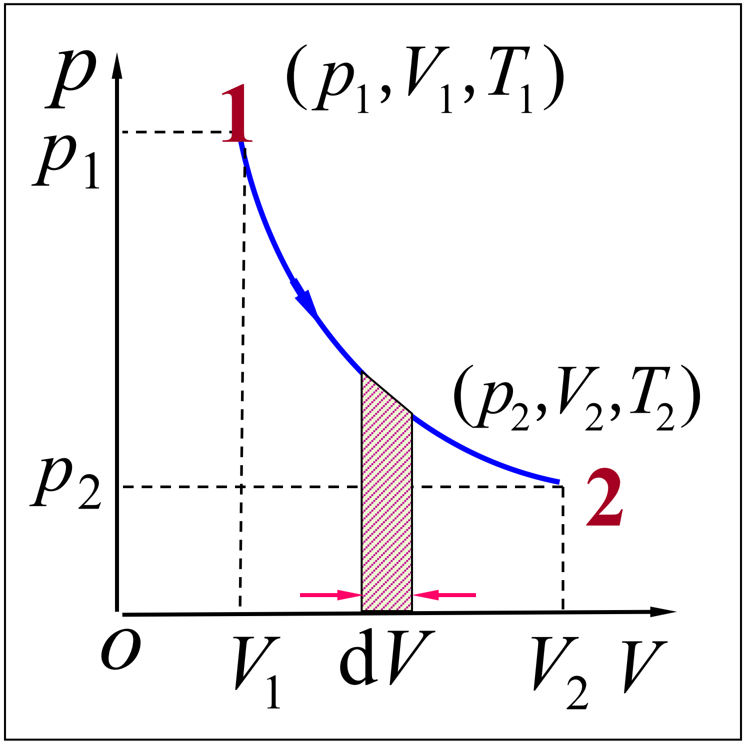
特征 $\mathrm{d}Q = 0$

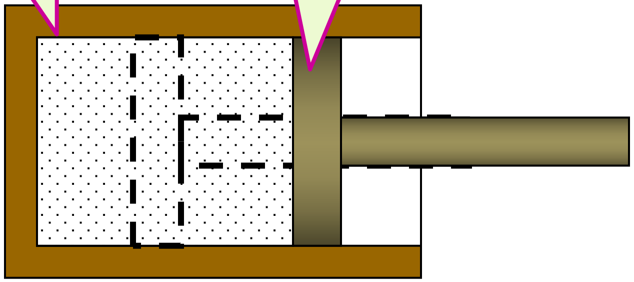
由热力学第一定律

$$\mathrm{d}W + \mathrm{d}E = 0$$

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{d}E$$

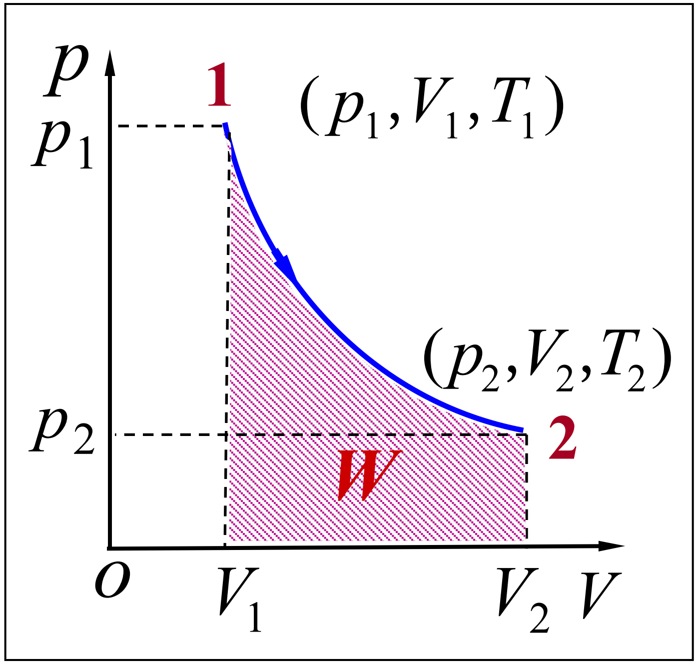
$$\mathrm{d}E = \nu C_{V,\mathrm{m}} \mathrm{d}T$$





$$W=\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \quad =-\int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

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



由热力学第一定律有

$$W=-\Delta E$$

$$W=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_1-T_2)$$

若已知 p_1,V_1,p_2,V_2 及 γ $\boxed{\gamma=C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}}}$

由 $pV=\nu RT$ 可得

$$W=C_{V,\mathrm{m}}\left(\frac{p_1V_1}{R}-\frac{p_2V_2}{R}\right)$$

$$=\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}}(p_1V_1-p_2V_2)$$

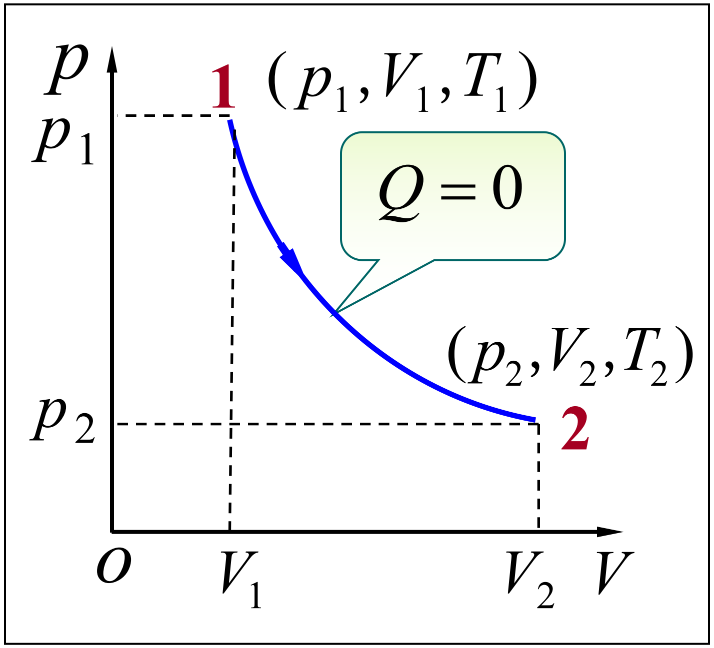
$$\boxed{W=\frac{p_1V_1-p_2V_2}{\gamma-1}}$$

绝热过程方程的推导

$$\because \mathrm{d}Q = 0, \quad \therefore \mathrm{d}W = -\mathrm{d}E$$

$$\begin{cases} p\,\mathrm{d}V = -\nu C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T \\ pV = \nu RT \end{cases}$$

$$\nu \frac{RT}{V}\mathrm{d}V = -\nu C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T$$

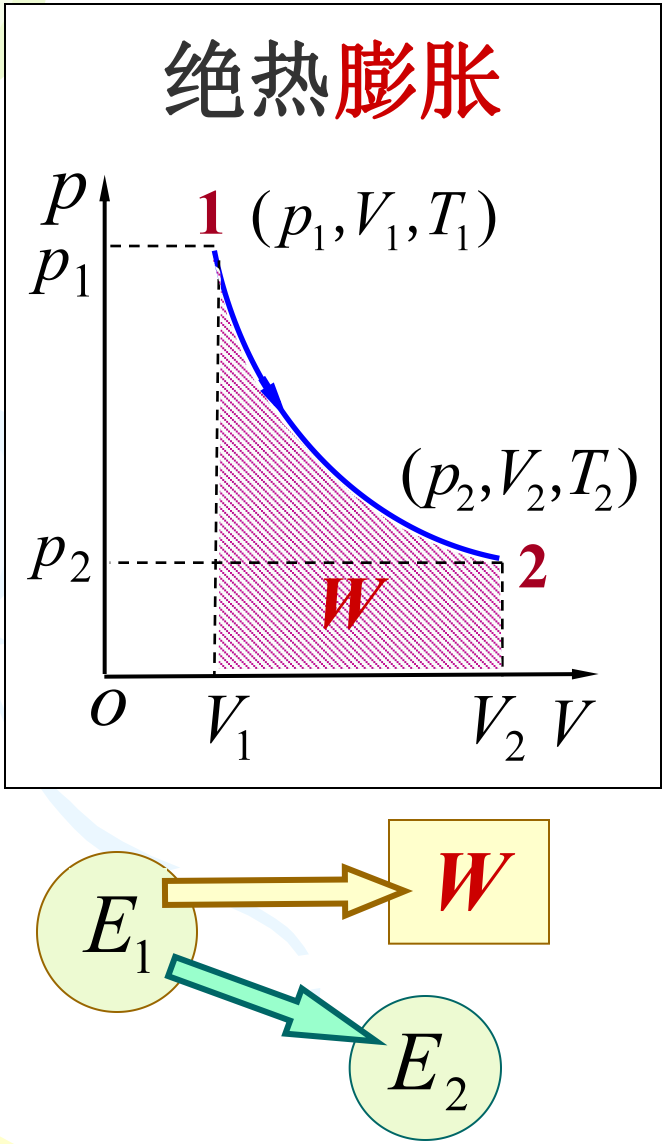


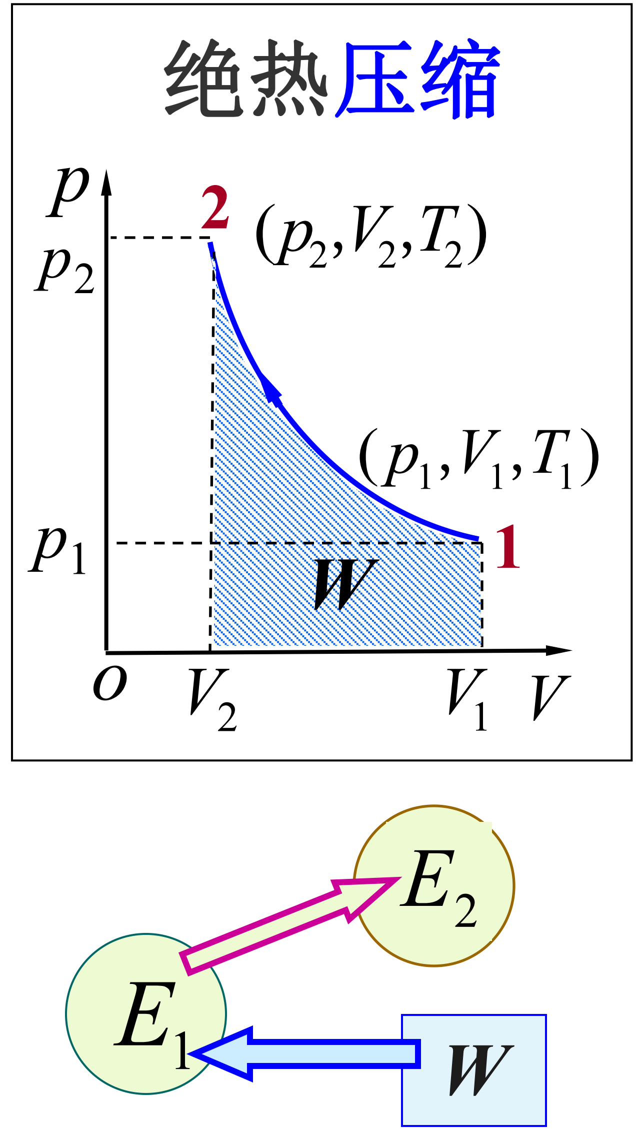
分离变量得 $$\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\int\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\int\frac{1}{\gamma-1}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$V^{\gamma-1}T=\text{常量}$$

绝热方程	
	$V^{\gamma-1}T=$ 常量
	$pV^{\gamma}=$ 常量
	$p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=$ 常量


绝热膨胀
p
1 (p_1,V_1,T_1)
p_1
(p_2,V_2,T_2)
p_2
2
W
o
V_1
V_2
V
E_1
W
E_2


绝热压缩
p
2 (p_2,V_2,T_2)
p_2
(p_1,V_1,T_1)
p_1
1
W
o
V_2
V_1
V
E_2
E_1
W

二 绝热线和等温线

绝热过程曲线的斜率

$$pV^{\gamma} = 常量$$

$$\gamma p V^{\gamma-1}\mathrm{d}V + V^{\gamma}\mathrm{d}p = 0$$

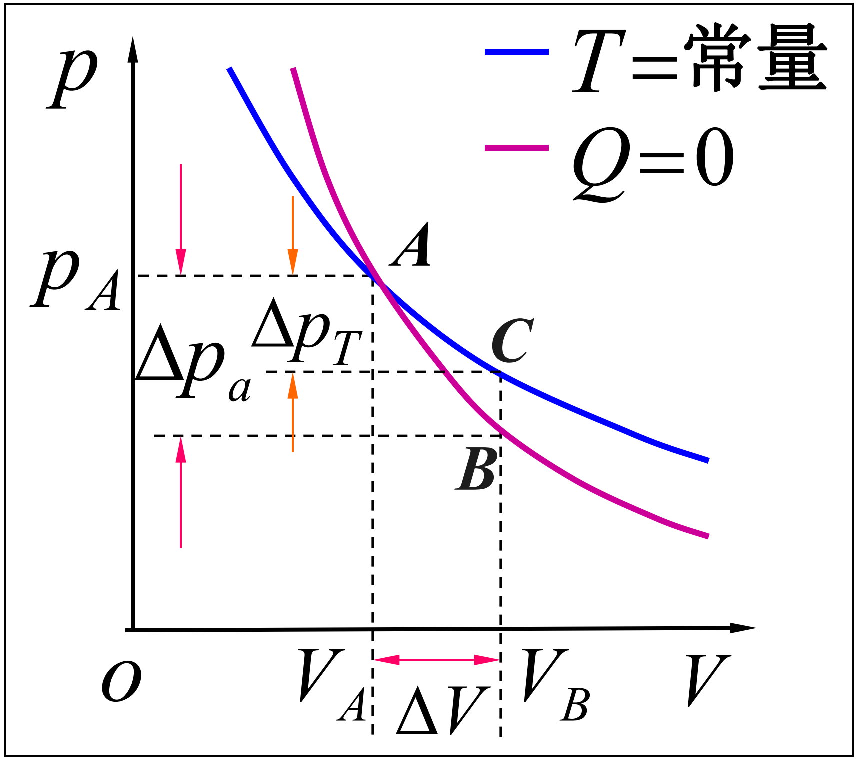
$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_a = -\gamma\frac{p_A}{V_A}$$

等温过程曲线的斜率

$$pV = \text{常量}$$

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = 0$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$



绝热线的斜率大于等温线的斜率.

三 多方过程

气体的许多过程，即不是等值过程，也不是绝热过程，其压力和体积的关系满足如下关系：

$$pV^n = const.$$

n称为多方指数，这类过程称为多方过程。

定义 $C_m = dQ/dT$为多方过程的摩尔热容，则

$$C_m = \frac{n-\gamma}{n-1} C_v$$

证明过程

作功 $A=\int_{v_1}^{v_2} p dv=\int_{v_1}^{v_2} \frac{p_1 v_1^n}{v^n} dv=\frac{p_1 v_1-p_2 v_2}{n-1}$

对一摩尔气体

$$dQ=dE+PdV$$

$$dE=C_V dT$$

利用多方方程和状态方程 $dA=PdV=-RdT/(n-1)$

故 $dQ=C_V dT-RdT/(n-1)$

定义 $C_m=dQ/dT$ 为多方过程的摩尔热容，则

$$C_m=C_v-\frac{R}{n-1}=\frac{n-\gamma}{(n-1)(\gamma-1)}R$$ 为一常数

讨 论

$$C_m = \frac{n-\gamma}{n-1} C_v$$

$$C_p = \gamma C_v \qquad C_{等温} = \infty \qquad C_{绝热} = 0$$

- $n=\infty$，$C_m=C_v$，等体过程
- $n=1$，$C_m=\infty$，等温过程;
- $n=0$，$C_m=C_p$，等压过程;
- $n=\nu$，$C_m=0$，绝热过程;

讨 论

1 一定量的理想气体起始温度为T, 体积为V, 先经过绝热膨胀到体积2V, 再经过等容过程使温度恢复到T, 最后在等温压缩过程中体积回到V, 则在此过程中,

(A)气体向外界放热; (B)气体对外界做功;

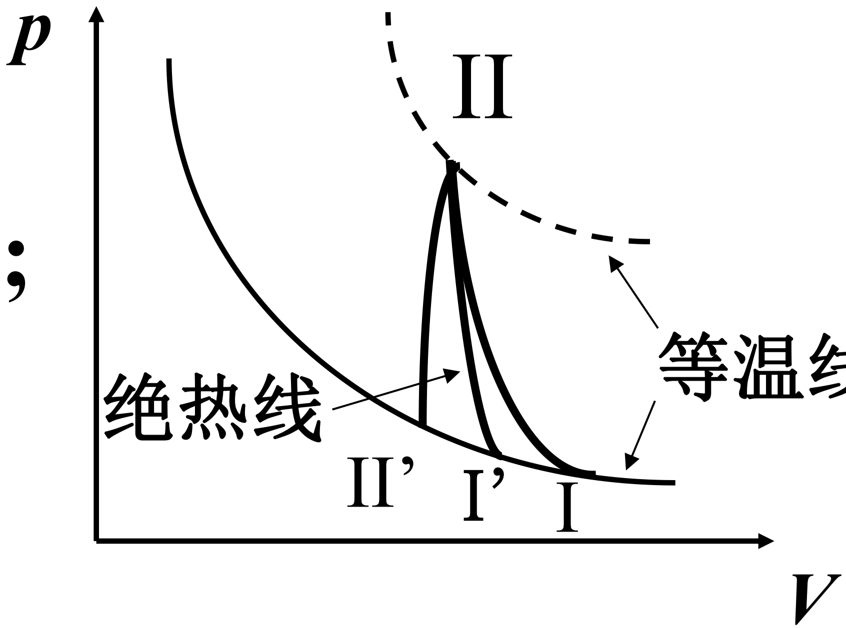
(C)气体内能增加;　　(D)气体内能减小;

2 理想气体经图所示的过程, 试讨论其摩尔热容的正负:

(1) I →II;

(2) I’ →II, 绝热线;

(3) II’→II.



解:

(1) 正; (2) 0; (3) 负.

$$C_m = \frac{n-\gamma}{n-1} C_v$$

例1 氮气液化， 把氮气放在一个绝热的汽缸中.开始时,氮气的压强为50个标准大气压、温度为300K；经急速膨胀后，其压强降至 1个标准大气压，从而使氮气液化. 试问此时氮的温度为多少？

解 氮气可视为理想气体，其液化过程为绝热过程.

$$p_1 = 50\times1.01\times10^5\,\mathrm{Pa} \qquad T_1 = 300\mathrm{K}$$

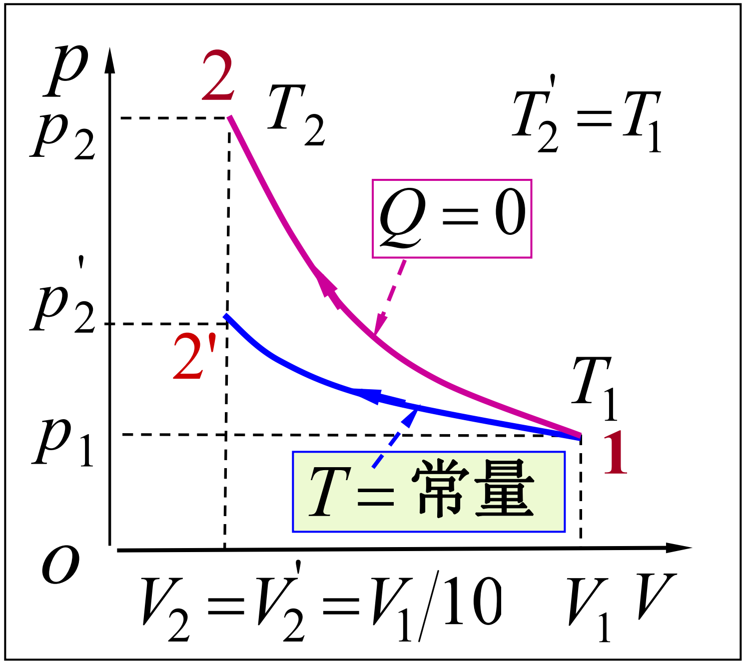
$$p_2 = 1.01\times10^5\,\mathrm{Pa}$$

氮气为双原子气体，$i=5$ $\quad C_V = \frac{i}{2}R, C_p = \frac{i}{2}R + R$

$$\gamma = \frac{C_V}{C_p} = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 98.0\mathrm{K}$$

例2 设有 5 mol 的氢气，最初温度$20^\circ C$，压强 $1.013\times10^5 Pa$ ，求下列过程中把氢气压缩为原体积的 1/10 需作的功：（1）等温过程（2）绝热过程（3）经这两过程后，气体的压强各为多少？



已知：$\nu = 5\,\text{mol} \quad T_0 = 293\,\text{K}$

$P_0 = 1.013\times10^5\ \text{Pa} \quad V = 0.1V_0$

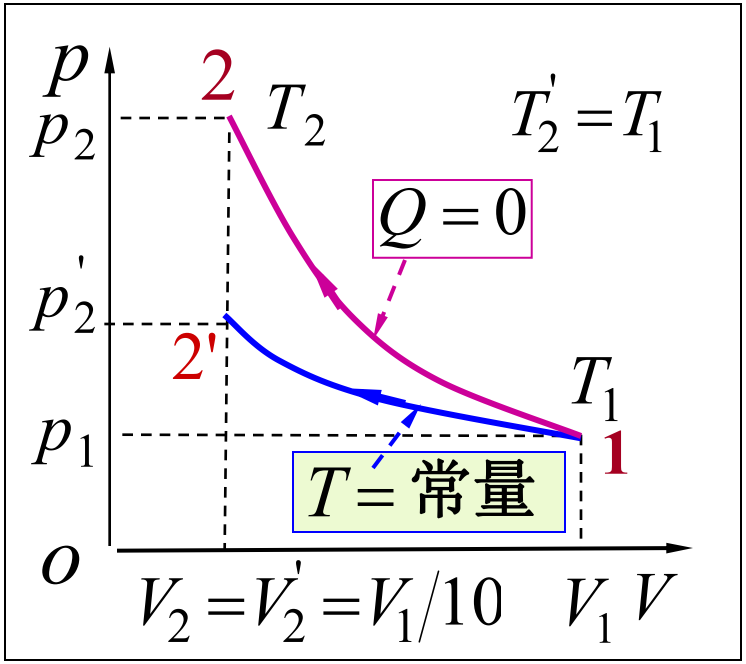
解 （1）等温过程

$$W'_{12} = \nu RT\ln\frac{V'_2}{V_1} = -2.80\times10^4\ \text{J}$$

（2）氢气为双原子气体

由表查得$\gamma = 1.41$，有

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 753\,\text{K}$$



$$W_{12} = -\nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \qquad C_{V,m} = 20.44\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$W_{12} = -4.70 \times 10^4\ \mathrm{J}$$

（3）对等温过程

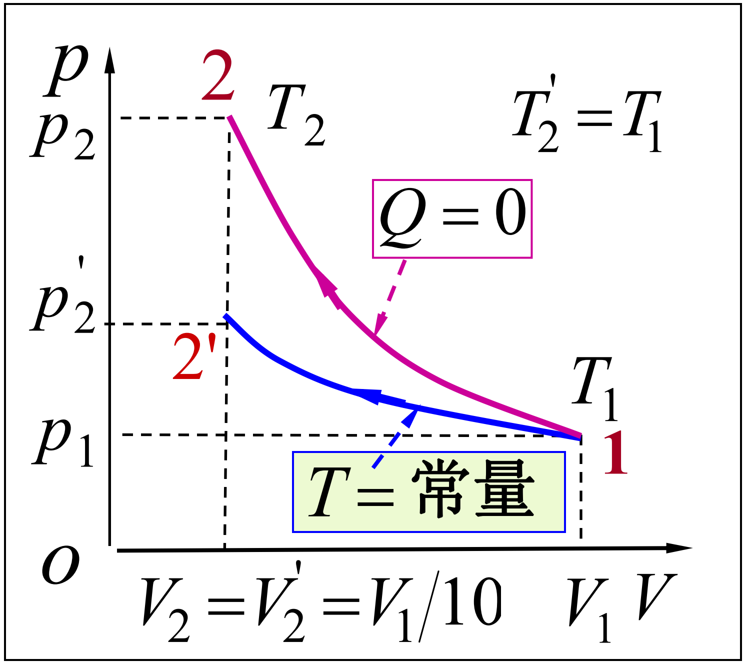
$$p_2' = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= 1.01 \times 10^6\ \mathrm{Pa}$$

对绝热过程，有

$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$= 2.55 \times 10^6\ \mathrm{Pa}$$



例3 一汽缸内有一定的水，缸壁由良导热材料制成. 作用于活塞上的压强$1.013\times10^{5}\ \mathrm{Pa}$摩擦不计. 开始时，活塞与水面接触. 若环境(热源) 温度非常缓慢地升高到$100^{\circ}\mathrm{C}$. 求把单位质量的水汽化为水蒸气，内能改变多少？

已知 汽化热 $L=2.26\times10^{6}\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$

密度 $\rho_{水}=1040\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$

$\rho_{蒸气}=0.598\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$

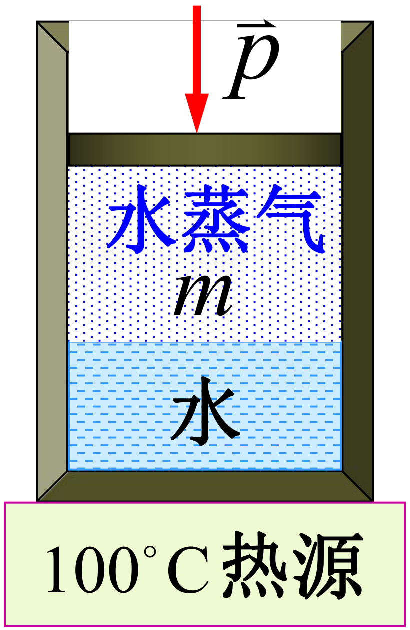
解 水汽化所需的热量 $Q = mL$

水汽化后体积膨胀为 $\Delta V = m(\dfrac{1}{\rho_{蒸气}} - \dfrac{1}{\rho_{水}})$

$$L = 2.26 \times 10^{6}\ \mathrm{J \cdot kg^{-1}}$$

$$\rho_{水} = 1040\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

$$\rho_{蒸气} = 0.598\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$



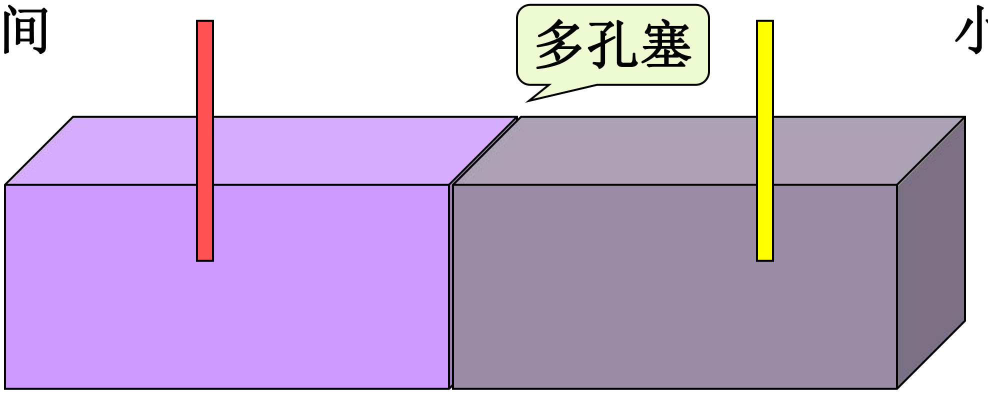
$$W=\int p\mathrm{d}V=p\Delta V=pm\left(\frac{1}{\rho_{蒸气}}-\frac{1}{\rho_{水}}\right)$$

$$\Delta E=Q-W=mL-pm\left(\frac{1}{\rho_{蒸气}}-\frac{1}{\rho_{水}}\right)$$

$$\frac{\Delta E}{m}=L-p\left(\frac{1}{\rho_{蒸气}}-\frac{1}{\rho_{水}}\right)=2.09\times10^{6}\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$$

焦耳-汤姆孙实验

Joule-Thomson experiment



气体在绝热条件下，从大压强空间经多孔塞缓慢迁移到小压强空间的过程称为节流过程或焦耳---汤姆逊过程。 对1*mol*理想气体经历节流过程：

$$\begin{cases} \Delta A = P_1V_1 - P_2V_2 = R(T_1 - T_2) \\ \Delta E = C_V(T_2 - T_1) \\ \Delta Q = \Delta E - \Delta A = 0 \end{cases}$$

$\Rightarrow (CV + R)(T_2 - T_1) = 0$

$\Rightarrow T_2 = T_1$

理想气体经历节流过程后温度不变

真实气体经历节流过程后温度变化说明分子间存在相互作用的势能。

对真实气体，节流膨胀后温度发生变化。

正焦耳---汤姆逊效应：节流膨胀后温度降低；

负焦耳---汤姆逊效应：节流膨胀后温度升高。

实验的应用：干冰的制作。使高压二氧化碳从阀口的小孔喷射出来，从而使温度降低，制成干冰。

功,内能,热量
热力学第一定律

↓

第一定律的应用
等体,等压,等温
摩尔热容

↓

绝热过程
多方过程

↓

焦耳-汤姆孙实验

一　掌握内能、功和热量等概念．理解准静态过程．

二　掌握热力学第一定律，理解理想气体的摩尔定体热容、摩尔定压热容，能分析计算理想气体在等体、等压、等温和绝热过程中的功、热量和内能的改变量．