

二. 热力学第一定律

一般情况下，系统状态发生变化的过程中，做功与传热往往同时存在的。

实验发现：系统与外界之间不仅做功，而且传递热量，在系统状态变化过程中，热量 Q 、功 A 和内能的改变 ΔE 间满足：

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

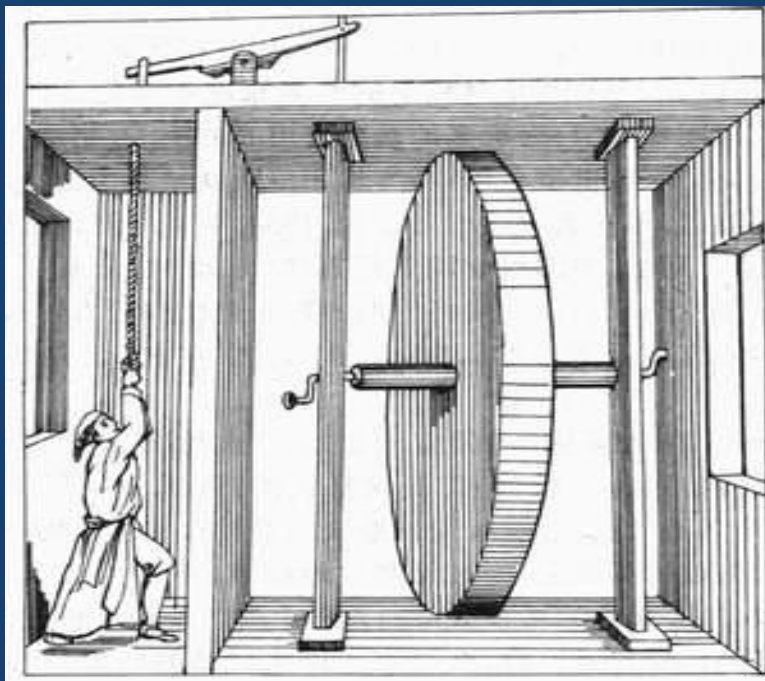
热力学第一定律

表明：系统从外界吸收的热量 Q ，一部分使系统的内能增加 ΔE ，而另一部分用于系统对外界做功 A

★ 说明

- 1 热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的**能量守恒与转换定律**。
- 2 该定律只要求系统的**初、末状态是平衡态**，至于过程中经历各状态则不一定是平衡态。
- 3 热力学第一定律适用于任何系统（气、液、固态）。

4 热力学第一定律反映了系统对外做功必须从外界吸收热量或者减少系统内能，即**第一类永动机不可能制成的**

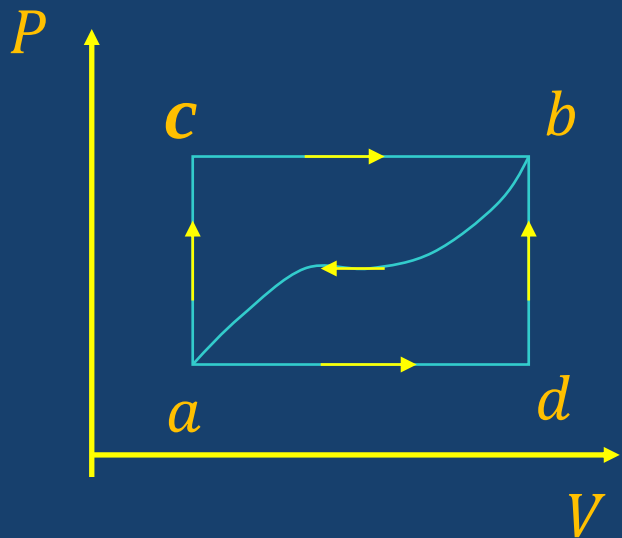


1714年，有位德国博士**奥尔菲留斯**发明了一个“**永动机**”——“**自动轮**”

最后骗局被博士先生的女仆揭穿了，原来这间安放自动轮的房子
里修了一个夹壁墙，只要有人在夹壁墙内牵动绳子，轮子就会转。
轮子不是“永动”的，是“**人动**”的

例 已知 $a \rightarrow c \rightarrow b$ 有 $A = 30 J$ $Q = 80 J$

若: $a \rightarrow d \rightarrow b$ 有 $A = 10 J$ 求: $Q = ?$



解: $acb \Delta E = Q - A = 80 - 30 = 50 J$

$adb \quad Q = \Delta E + A = 50 + 10 = 60 J$

若: $b \rightarrow a$ 有 $A = -20 J$ 求: $Q = ?$

解: $Q = \Delta E + A = -50 - 20 = -70 J$

§7 准静态过程中功和热量

理想气体的内能

一. 准静态过程中功的计算

设：气缸充满一定质量的气体，活塞面积 S ，气体作用于活塞压强 p

活塞发生 dl 位移，气体的元功：

$$dA = f dl = pS dl = p dV$$

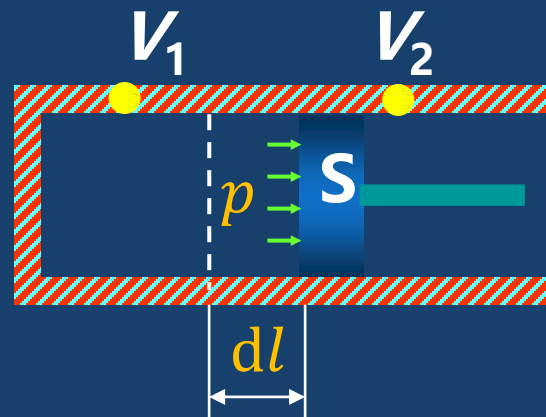
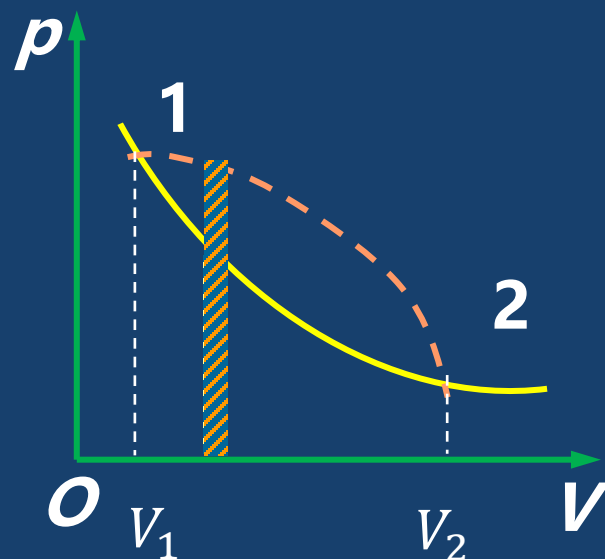
一过程 $V_1 \sim V_2$: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

(功是一个过程量)

功在数值上等于 $p \sim V$ 图上过程曲线下的面积

热力学第一定律 $dQ = dE + p dV$

$$Q = (E_2 - E_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



二. 准静态过程中热量的计算

1. 热容的定义

假设：质量为 m 的物体，在 某一过程 x 中吸收（放出）热量 ΔQ ，
温度升高（降低） ΔT 时

$$C_x = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x \quad C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$$

比热容： 单位质量物体的热容

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x \quad c_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$$

摩尔热容： 1 mol 物体的热容

$$C_x = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x \quad C_x = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \quad \nu = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \text{ 为摩尔数}$$

2. 热量计算

$$dQ_x = \nu C_x dT \quad \longrightarrow \quad Q_x = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_x dT$$

若 C_x 与温度无关时, 则

$$Q = \nu C_x (T_2 - T_1)$$

注意: 热容是过程量 (定体、定压) ; 是温度的函数
(温度变化不大时, 近似为常数)

一物质系统从外界吸收一定的热量，则系统的内能

- A 一定增加
- B 一定减少
- C 一定保持不变
- D 可能增加，也可能减少或保持不变

讨论：(1)为什么？ (2)摩尔热容何时 >0 ? <0 ?

三. 理想气体的内能

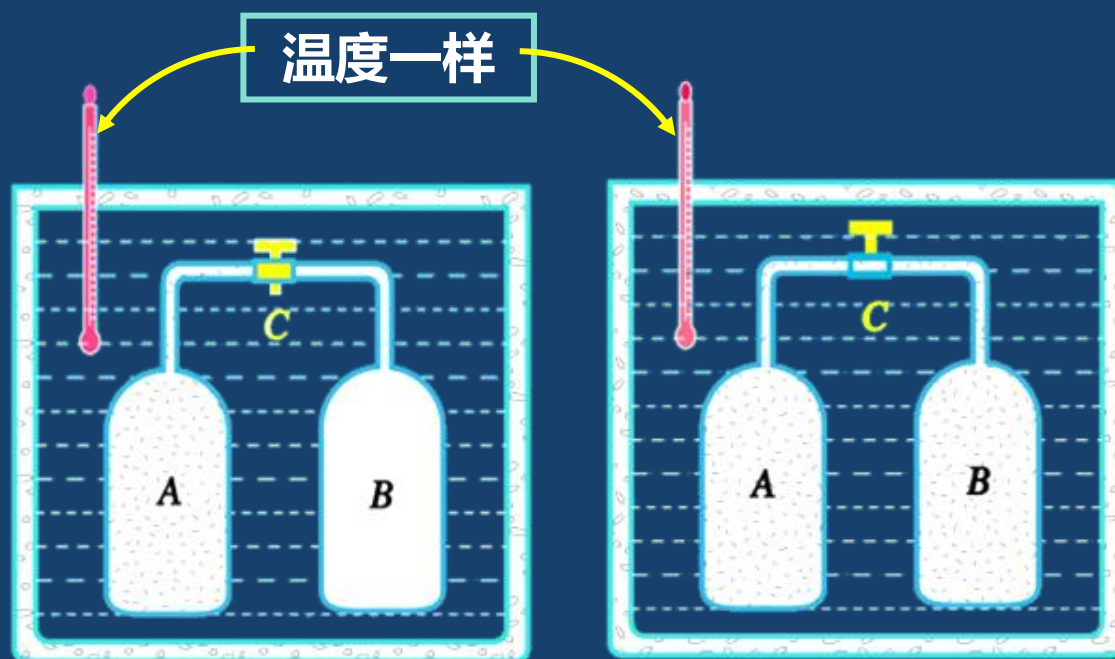
问题：气体的内能是状态参量的函数，其具体形式如何？

1. 焦耳实验（1845年，英国物理学家焦耳）

(1) 实验装置

实验结果

自由膨胀前后温
度计的读数未变



说明：自由膨胀过程中气体与水没有热量交换，是非准静态绝热过程

(2) 实验分析:

气体向真空绝热自由膨胀过程中 $Q = 0$ $A = 0$

$$Q = (E_2 - E_1) + A \longrightarrow E_2 = E_1$$

* 体积和压强发生了变化, 温度不变, 内能也不变

$$E = E(T)$$

理想气体气体的内能仅是其温度的函数
— 焦耳定律



(1) 焦耳实验室是在1845完成的, 温度计的精度为 0.01°C , 水的热容比气体热容大的多, 因而水的温度可能有微小变化, 由于温度计精度不够而未能测出。

通过改进实验或其它实验方法 (焦耳—汤姆孙实验), 证实**仅理想气体有上述结论**。

(2) 焦耳自由膨胀实验是非准静态过程。

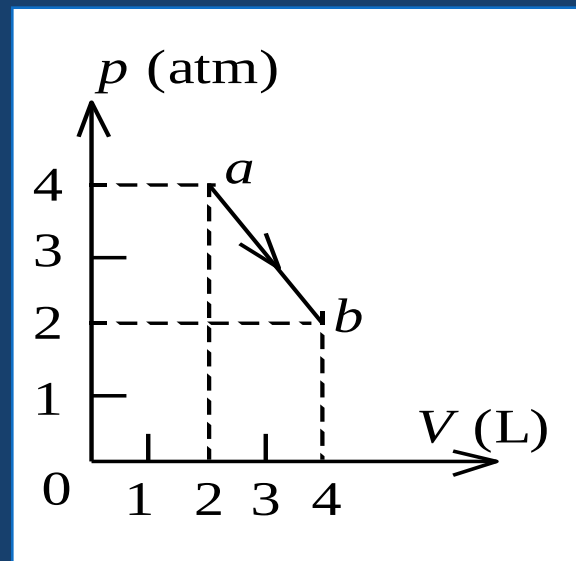
如图所示，一定量的理想气体，沿着图中直线从状态a（压强 $p_1 = 4 \text{ atm}$ ，体积 $V_1 = 2 \text{ L}$ ）变到状态b（压强 $p_2 = 2 \text{ atm}$ ，体积 $V_2 = 4 \text{ L}$ ）。则在此过程中

A 气体对外作正功，向外界放出热量

B 气体对外作正功，从外界吸热

C 气体对外作负功，向外界放出热量

D 气体对外作正功，内能减少



四. 理想气体的摩尔热容 C_V 、 C_p 和内能的计算

1. 定体摩尔热容 C_V 和 定压摩尔热容 C_p

(1) 定体摩尔热容 C_V

$$Q_V = \Delta E$$

1mol 理想气体 $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_V}{\Delta T} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$

(2) 定压摩尔热容 C_p

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_p}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} = \left[\left(\frac{dE}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \right]$$

1mol 理想气体内能是其温度的单值函数

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = \frac{dE}{dT} = C_V$$

$$C_p = C_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

1mol 理想气体的状态方程为 $pV = RT$

压强不变时，状态方程两边对 T 求导

$$p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = R$$

$$C_p = C_V + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$C_p = C_V + R$$

迈耶公式

$$C_p/C_V = \gamma$$

比热容比

物理意义：1 mol 理想气体温度升高 1 K 时，等压过程比等体过程多吸收 $R = 8.31 \text{ J}$ 热量，转化为对外所作的功。

□ 一般情况下，气体的 C_V 、 C_p 都近似为常量

对单原子分子气体为： $C_V = (3/2)R$

多原子分子气体为：？

对双原子分子气体为： $C_V = (5/2)R$

2. 理想气体内能的计算

$$E = \nu C_V T$$

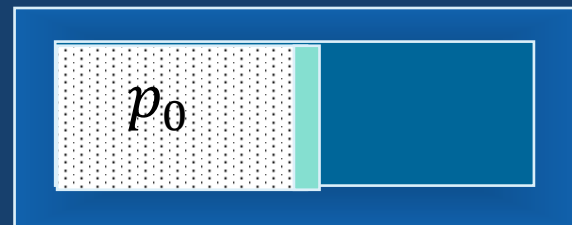
$$C_V = \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} \longrightarrow dE = \nu C_V dT \longrightarrow E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT$$

水蒸气分解成同温度的氢气和氧气($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), 如果不计振动自由度, 内能

- A 增加了25%;
- B 减少了25%;
- C 不变
- D 不确定

例 如图，一绝热密封容器，体积为 V_0 ，中间用隔板分成相等的两部分。左边盛有一定量的氧气，压强为 p_0 ，右边一半为真空。

求 把中间隔板抽去后，达到新平衡时气体的压强？



解 绝热过程 $Q = 0$

自由膨胀过程 $A = 0$

根据热力学第一定律 $Q = \Delta E + A$

$$\Delta E = Q - A = 0 \quad \longrightarrow \quad T_1 = T_2$$

系统在绝热过程中始终不与外界交换热量

因为初、末两态是平衡态，所以有

$$\frac{p_0 \cdot (V_0/2)}{T_1} = \frac{pV_0}{T_2} \quad p = \frac{p_0}{2}$$

两个完全相同的气缸内盛有同种气体，设其初始状态相同，今使它们分别作绝热压缩至相同的体积，其中气缸1内的压缩过程是非准静态过程，而气缸2内的压缩过程则是准静态过程。比较这两种情况的温度变化

- A 气缸1和2内气体的温度变化相同。
- B 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化大
- C 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化小
- D 气缸1和2内的气体的温度无变化