

§8 热力学第一定律

对理想气体在典型准静态过程中的应用

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

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

Q ：系统从外界吸收热量为正，放热为负

ΔE ：系统内能增加为正，内能减少为负

A ：系统对外界做功为正，外界对系统做功为负

9

一个绝热容器，用质量可忽略的绝热板分成体积相等的两部分。两边分别装入质量相等、温度相同的 H_2 气和 O_2 气。开始时绝热板 P 固定。然后释放之，板 P 将发生移动(绝热板与容器壁之间不漏气且摩擦可以忽略不计)，在达到新的平衡位置后，若比较两边温度的高低，则结果是

- A H_2 气比 O_2 气温度高
- B O_2 气比 H_2 气温度高
- C 两边温度相等且等于原来的温度
- D 两边温度相等但比原来的温度降低了

讨论：温度的变化与什么有关？

提交

一. 等温过程 $T = \text{常量}, dT = 0$

波意耳-马略特定律 (1676)

过程方程: $pV = C \quad (C = \nu RT)$

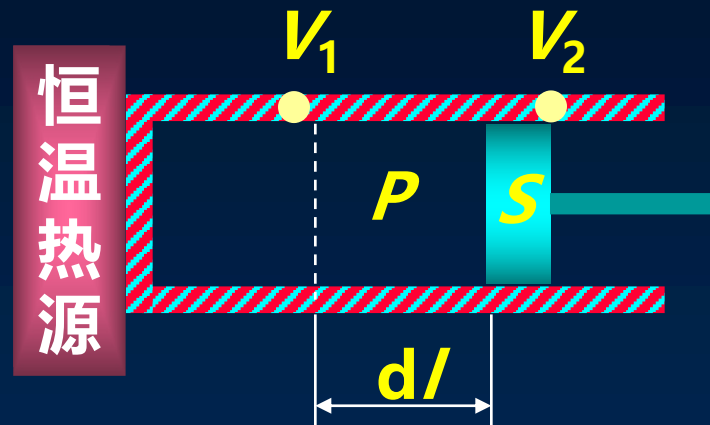
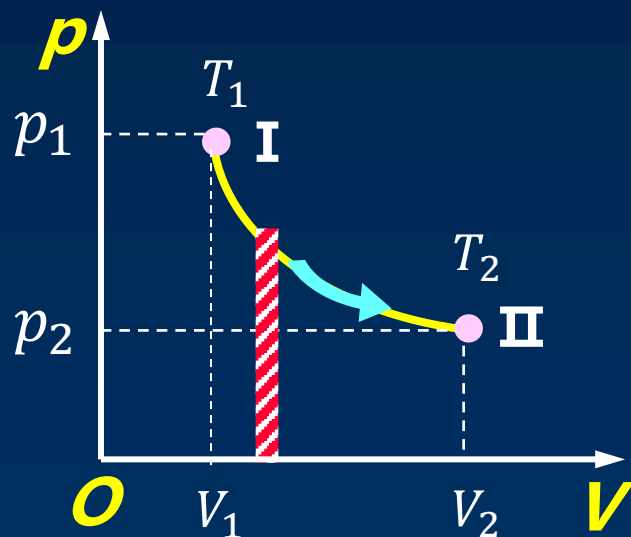
● 内能的增量 $\Delta E = 0$

● 系统对外界做功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV$$
$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

● 系统从外界吸收的热量

$$Q = A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



结论: 在等温膨胀过程中, 理想气体吸收的热量全部用来对外做功, 在等温压缩中, 外界对气体所做的功, 都转化为气体向外界放出的热量。

二. 等体过程 ($V = \text{常量}$ or $dV = 0$)

过程方程: $\frac{p}{T} = C$ ($C = \frac{\nu R}{V}$)

● 系统对外做功 $A = \int p dV = 0$

● 系统内能的增量

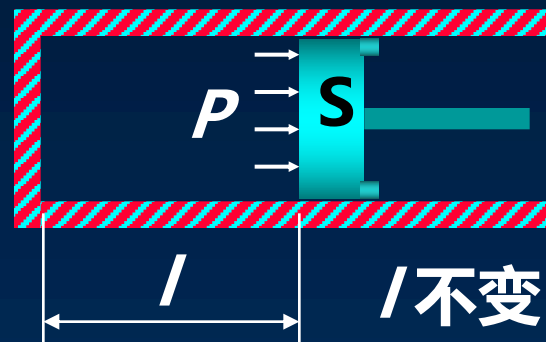
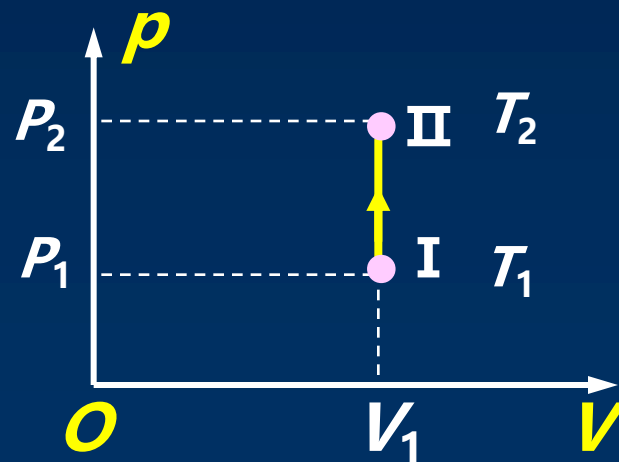
$$\Delta E = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

● 系统从外界吸收的热量

$$Q = \Delta E = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

结论: 等体过程中气体吸收的热量, 全部用来增加系统的内能, 使系统温度上升

查理定律 (1787)



三. 等压过程 ($P = \text{常量}$ or $dp = 0$) 盖·吕萨克定律 (1802)

过程方程: $\frac{V}{T} = C \quad (C = \frac{\nu R}{p})$

● 系统对外做功

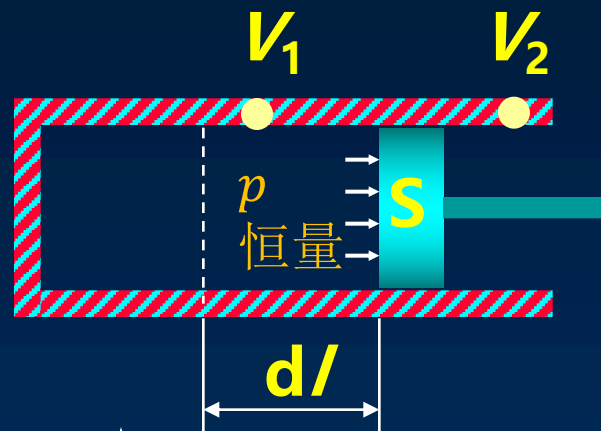
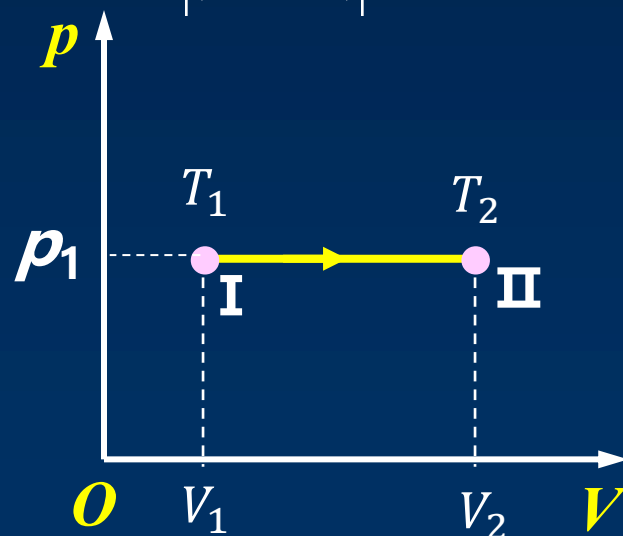
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

● 系统内能的增量

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V(T_2 - T_1)$$

● 系统从外界吸收的热量

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \nu C_p(T_2 - T_1)$$



结论：等压过程中系统吸收的热量，一部分用来对外做功，其余部分则用来增加其内能

对于理想气体系统来说，在下列过程中，哪个过程系统所吸收的热量、内能的增量和对外作的功三者均为负值？

A

等体降压过程

B

等温膨胀过程

C

绝热膨胀过程

D

等压压缩过程

注意：

特殊过程特点，及内能增量、热量、做功三个量表现出的特点

四. 绝热过程

系统在绝热过程中始终不与外界交换热量

- 良好绝热材料包围的系统发生的过程
- 进行得较快，系统来不及和外界交换热量的过程

1. 准静态绝热过程方程

对无限小的准静态绝热过程 有

$$dA + dE = 0 \quad \rightarrow \quad pdV = -\nu C_V dT$$

$$pV = \nu RT \quad \rightarrow \quad pdV + Vdp = \nu R dT$$

$$(C_V + R)pdV + C_V Vdp = 0$$



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

$$pV^\gamma = C_1$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3$$

上式和状态方程可得

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

2. 准静态绝热过程曲线

问题：哪条是等温线？哪条是绝热线？

$$pV^\gamma = C_1$$

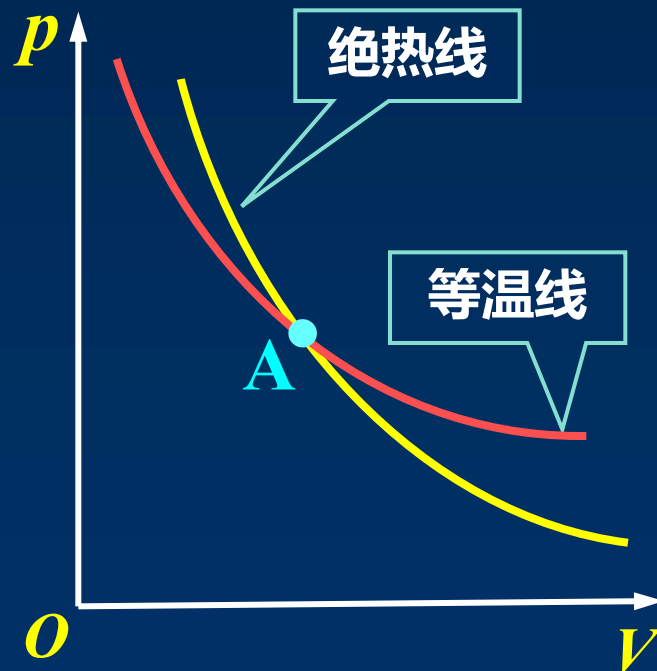
$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

求导

$$pV = C_2$$

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

由于 $\gamma > 1$ ，所以绝热线要比等温线陡一些。



3. 绝热过程中功、内能增量的计算

在绝热过程中 $Q = 0$

系统对外做功

$$A = -(E_2 - E_1) = -\nu C_V(T_2 - T_1)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

结论：绝热过程中，理想气体不吸收热量，系统减少的内能，等于其对外做功

例 一定量氮气，其初始温度为 300 K，压强为 1atm。将其绝热压缩，使其体积变为初始体积的 1/5。

求 压缩后的压强和温度？

解 氮气是双原子分子

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{(7/2)}{(5/2)} = \frac{7}{5}$$

根据绝热过程方程的 p 、 V 关系，有

$$p_2 = p_1(V_1/V_2)^\gamma = 1 \times 5^{\frac{7}{5}} = 9.52 \text{ atm}$$

根据绝热过程方程的 T 、 V 关系，有

$$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1} = 300 \times 5^{\frac{7}{5}-1} = 571 \text{ K}$$

1 用公式 $\Delta E = \nu C_v \Delta T$ (式中 C_v 为定体摩尔热容量, 视为常量, ν 为气体摩尔数) 计算理想气体内能增量时, 此式

- A 只适用于准静态的等体过程
- B 只适用于一切等体过程
- C 只适用于一切准静态过程
- D 适用于一切始末态为平衡态的过程

提交

讨论: (1) 内能、功、热量, 状态量? 过程量

例 已知 2 mol 氦气 $t_1 = 27^\circ\text{C}$, $V_1 = 20\text{L}$ 先等压膨胀体积倍增, 后绝热膨胀至原温度.

求 (1) 画 $p-V$ 图; (2) 在这过程中氦气吸热.

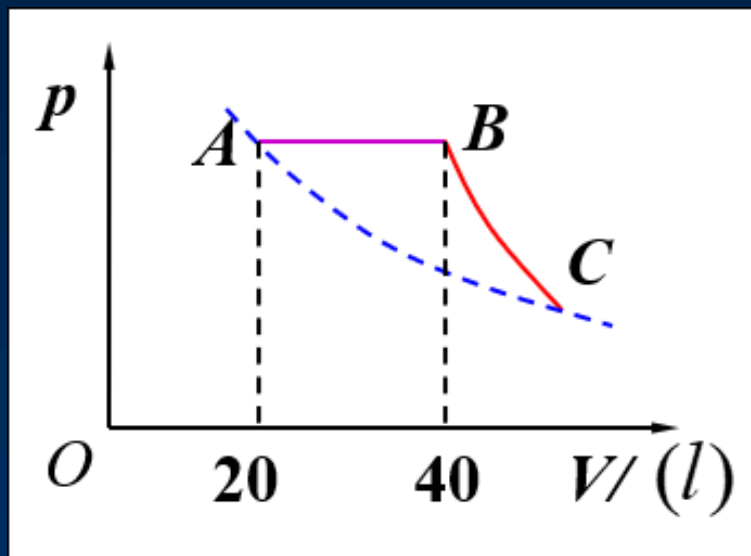
$$Q_{\text{吸}} = Q_{AB} = 2C_p (T_2 - T_1)$$

$$T_1 = (273 + 27) \text{ K}$$

$$C_p = \frac{5}{2}R = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$Q_{AB} = 1.25 \times 10^4 \text{ J}$$



(3) $A-B-C$ 过程氦气的内能变化 $\because \Delta T = 0, \therefore \Delta E = 0$

(4) $A-B-C$ 过程气体作的总功

$$Q = \Delta E + W = W = 1.25 \times 10^4 \text{ J}$$

对一定量的理想气体，下述那几个过程不可能发生

A

系统从外界吸热但温度降低；

B

从外界吸热同时对外做功

C

吸收热量同时体积被压缩

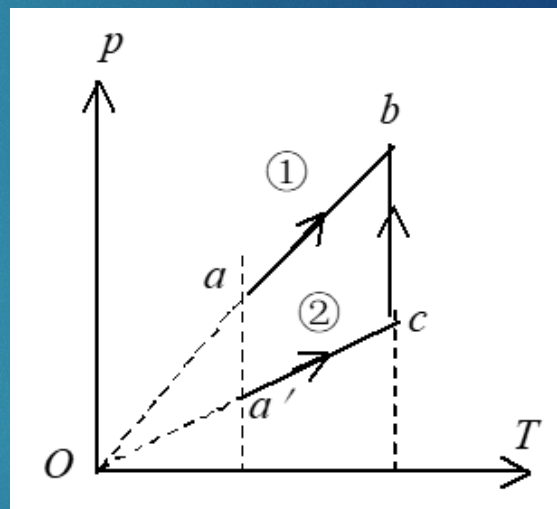
D

等温下的绝热膨胀

5

一定量的理想气体分别由初态 a 经①过程 ab 和由初态 a' 经②过程 $a'cb$ 到达相同的终态 b ，如 $p-T$ 图所示，则两个过程中气体从外界吸收的热量 Q_1 ， Q_2 的关系为

- A $Q_1 < 0$, $Q_1 > Q_2$
- B $Q_1 > 0$, $Q_1 > Q_2$
- C $Q_1 < 0$, $Q_1 < Q_2$
- D $Q_1 > 0$, $Q_1 < Q_2$



提交

例 如图，对于同一气体，**1** 为绝热过程，那么从各个过程的整体来看，**2** 和 **3** 是吸热还是放热？

解 对 **1** 过程：

$$Q_1 = 0, \quad \Delta E = -A_1$$

对 **2** 过程：

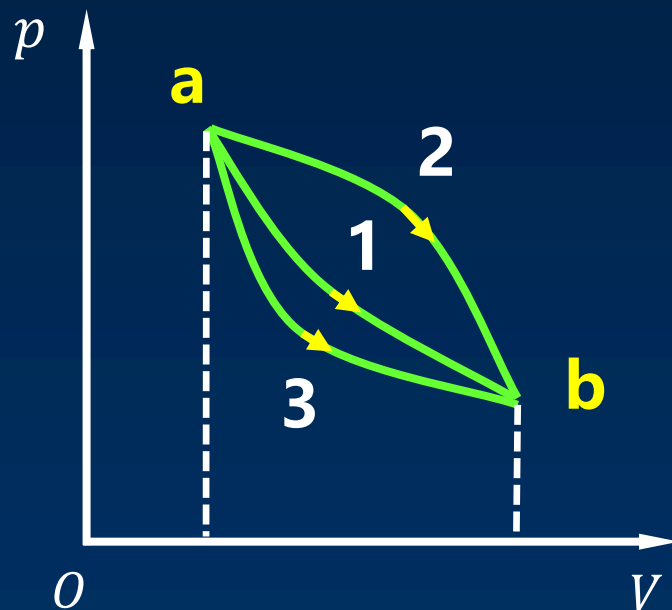
$$\begin{aligned} Q_2 &= \Delta E + A_2 \\ &= -A_1 + A_2 > 0 \end{aligned}$$

吸热

对 **3** 过程：

$$Q_3 = \Delta E + A_3 = -A_1 + A_3 < 0$$

放热



3

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

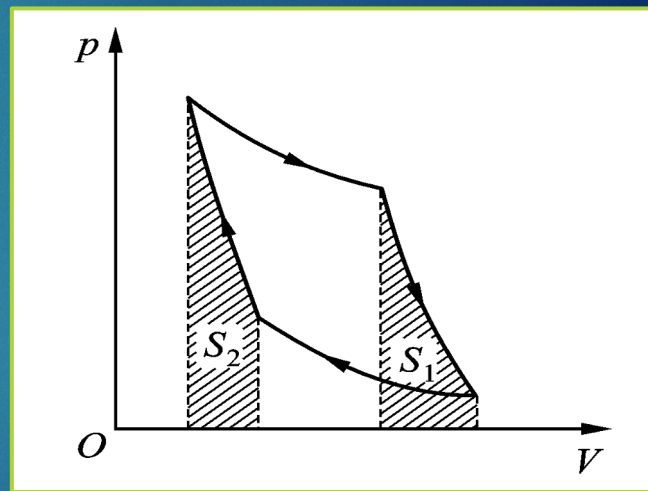
提交

讨论：(1)为什么？ (2)摩尔热容何时 >0 ? <0 ?

7

理想气体经历等温、绝热、等温、绝热过程，两条绝热线下的面积大小(图中阴影部分)分别为 S_1 和 S_2 ，则二者的大小关系为

- A $S_1 = S_2$
- B $S_1 > S_2$
- C $S_1 < S_2$
- D 无法确定



解题思路与方法:

应用热力学第一定律处理实际问题时, 注意以下几点:

- (1) **明确准静态过程的始末状态**, 根据题设条件及过程方程或状态方程, 求出始末状态的**状态参量** p 、 V 、 T
- (2) 应用**热量、功、内能的定义式和热力学第一定律**, 求**解待求量**。特别注意, 功与热量与过程有关, 内能与过程无关
-  (3) 理想气体在几个等值过程及绝热过程中的有关公式经常用到, 熟练掌握这些公式会给计算带来许多方便

➤ 小结

(1) 理想气体的**内能**是温度的单值函数（**状态量**），任何过程只要始、末状态确定，内能变化相同，与过程无关

$$\Delta E = \nu C_V \Delta T = \nu C_V (T_2 - T_1)$$

(2) **功和热量是过程量**，讲某一状态的功、热量没有意义

功的计算：由 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 出发，根据过程特点找到 $p-V$ 关系，代入积分求解。P-V 图中的规则图形可以直接计算面积

热量的计算：由 $Q = \nu C_x (T_2 - T_1)$ 出发，摩尔热容 C_x 是过程量，等体过程 $C_x = C_V$ ；等压过程 $C_x = C_p$ ；绝热过程 $C_x = 0$ ；等温过程（ $C_x = \infty$ ）的热量按照 $Q = A$ 计算

例： 1 mol 氦气由状态 $M(p_1, V_1)$ 沿图中的直线到 $N(p_2, V_2)$ 。

求： (1) 过程方程； (2) $\Delta E=?$, $A=?$, $Q=?$
(3) 求此过程的摩尔热容。

