

第四章 热力学第一定律

1. 热力学过程

热力学过程 (过程) : 热力学系统的状态随时间的变化。

准静态过程 : 进行的足够缓慢、以至于系统连续经过的每一个中间态都处于平衡态的过程。

非准静态过程 : 系统连续经过的每一个中间态并不都处于平衡态的过程。

准静态过程实现的条件是过程进行的足够缓慢、以至于过程的特征时间大于系统的弛豫时间。

2. 热力学第一定律

能量守恒定律 : 自然界中一切物体都具有能量, 能量有多种不同的形式, 它能从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递到另一个物体, 在转化和传递的过程中能量的总量不变。【据说能量守恒定律是由时间平移不变性决定的, 所以能量守恒定律成为了物理学中普遍的基本规律。】

力学相互作用 : 系统的力学平衡条件被破坏时, 外界与系统状态间的相互影响。【出句中该句缺主语。P125】

热学相互作用 : 系统的热平衡条件被破坏时, 外界与系统状态间的相互影响。

热量 : 在热学相互作用下, 伴随系统状态变化而传递的能量。

热学相互作用的表现是外界和系统之间存在温度差。

功和热量是过程量, 而不是态函数, 因而不能表示为与状态参量相关的全微分的形式; 无穷小的功和热量的标记为带一短横线的微分号。

过程方程 : 表示系统在过程进行中状态参量之间关系的方程。

内能 : 组成热力学系统的微观粒子的动能和相互作用势能的总和。

内能 (一个宏观可操作定义) : 热力学系统的增量等于系统变化过程中外界对系统所做的绝热功。

系统微观粒子的总动能被系统的温度决定, 微观粒子间的相互作用势能由系统的体积决定, 所以系统的内能由系统的温度和体积决定。

热力学第一定律 : 系统内能的增量等于外界对系统所做的功与外界传递给系统的热量的加和。

【热力学第一定律就是能量守恒定律的热力学表达, 这也就确立了热力学第一定律的正确性。】

热力学第一定律的亥姆霍兹表述 : 第一类永动机是不可能造成的。

用 Q' , W' 分别表示系统向外界传递的能量和系统对外界所做的功。

第4章 热力学第一定律

1. 热容: 一定条件下, 物体温度升高 1K 时吸收的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

定体热容:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V,$$

由 $\Delta V = 0$ 时, $\Delta U = \Delta Q - p\Delta V = \Delta Q$

$$\therefore C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \text{ 实际中, 温度变化时, 体积膨胀系数 } \alpha \neq 0, \text{ 所以 } C_V \text{ 很难}$$

定压热容:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p.$$

由 $\Delta p = 0$ 时, $p\Delta V = \Delta(pV) - (\Delta p)V = \Delta(pV)$

$$\text{由热一知 } (\Delta Q)_p = (\Delta U + p\Delta V)_p = [\Delta(U + pV)]_p = (\Delta H)_p$$

$$\therefore C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ 其中定义焓 } H = U + pV$$

因为 U, p, V 都是系统的态函数, 所以 H 也是系统的态函数。

2.

内能 = 微观粒子热运动动能 + 粒子相互作用势能。

温度表征了热运动程度, 体积反映了相互作用势能, 所以记 $U = U(T, V)$ 。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + f'(V, T) dV$$

$$\text{所以 } U - U_0 = \int_{T_0}^T C_V dT + f(V, T)$$

焓与等压过程相关, 所以记 $H = H(T, p)$ 。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + g'(p, T) dp$$

$$\therefore H - H_0 = \int_{T_0}^T C_p dT + g(p, T)$$

理想气体不考虑分子相互作用, $U_p = \text{常值}$,

$$\text{所以理想气体内能 } U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0 = U(T)$$

由理想气体状态方程, $pV = \nu RT$ 。

$$\text{所以理想气体焓 } H(T) = U(T) + \nu RT$$

$$\text{因为理想气体 } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dU}{dT} + \nu R = C_V + \nu R.$$

所以理想气体定体热容、定压热容间关系为 $C_p - C_V = \nu R$ 。

定义绝热指数 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ (又称比热比)。

$$\text{所以理想气体定体热容 } C_V = \frac{1}{\gamma - 1} \nu R$$

$$\text{理想气体定压热容 } C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \nu R.$$

焦耳自由膨胀实验验证了理想气体的内能只是温度的函数,表述为

焦耳定律: 理想气体的内能只是温度的函数,而与体积无关。
等温膨胀实验说明 $p \rightarrow 0$ 时, 气体的内能只是 T 的函数, 与 p, V 无关。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_U = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

3. 节流过程: 高压气体经过多孔塞, 流到低压一边的流动过程。

节流过程绝热, 左右状态分别为 p_1, V_1, T_1, U_1 ; p_2, V_2, T_2, U_2 。

由热一, $Q = \Delta U - W = (U_2 - U_1) + (p_1 V_1 + p_2 V_2) = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1$

所以节流膨胀过程是个等焓过程。

实验表明, 所有理想气体, $T_1 = T_2$, 由理想气体状态方程得 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 。

由 $H_1 = H_2$ 得 $U_1 = U_2$, 由 $\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

所以理想气体的内能仅仅是温度的函数。

实验又表明, 实际气体节流膨胀后温度都发生变化, 表述为

节流效应: 常温常压下气体通过多孔塞节流膨胀后温度发生变化的效应。

若温度降低, 则称为节流正效应; 若温度升高, 则称为节流负效应。

焦耳-汤姆孙系数: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

若 $\mu > 0$, 为节流正效应; 若 $\mu < 0$, 为节流负效应。大多数情况下 $\mu > 0$ 。

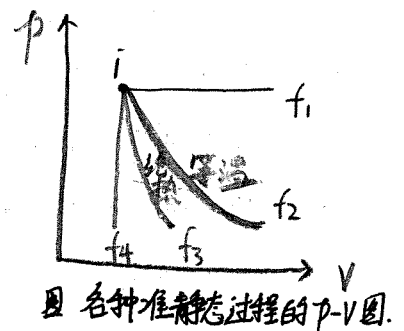
4.

表 理想气体在准静态过程中的主要公式。

过程	过程方程	热容	外界做功 W	吸收热量 Q	内能改变 ΔU
等体	$V = \text{const.}$	C_V	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$
等压	$p = \text{const.}$	C_p	$-p \Delta V$	$C_p \Delta T$	$C_V \Delta T$
等温	$pV = \text{const.}$	∞	$- \gamma RT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\gamma RT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
绝热	$pV^\gamma = \text{const.}$	0	$\frac{1}{\gamma-1} \Delta(pV)$	0	$C_V \Delta T$
多方	$pV^n = \text{const.}$	$\frac{n-\gamma}{n-1} C_V$	$\frac{1}{n-1} \Delta(pV)$	$C_n \Delta T$	$C_V \Delta T$

其中多方过程的热容 $C_n = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$

表中出现热容的地方, 假定 ΔT 是微量。



声速公式的推导

可以证明, 声速 $C_s = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}}$,

由绝热过程的过程方程 $pV^\gamma = \text{Const.}$ 知 $p \propto \rho^\gamma$, 所以 $C_s = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$.

由理想气体状态方程 $pV_m = RT$,

$$\text{所以声速 } C_s = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}$$

大气的等温模型:

因为实际对流气体上升缓慢, 所以大气状态^{变化过程}可以视为准静态的; 因为干燥空气导热性能很差, 所以过程可以视为绝热的.

由准静态绝热过程方程 $pV^\gamma = \text{常量}$, 有 $p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{Const.}$, 则 $(\gamma-1) \frac{dp}{p} = \gamma \frac{dT}{T}$

$$\text{所以 } \frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{T}$$

由 $\frac{dp}{dz} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{dz}$, 和静力平衡时, $\frac{dp}{dz} = -\rho g$

又由理想气体状态方程 $pV_m = RT$, 得 $\rho = \frac{\bar{\mu} p}{RT}$, $\bar{\mu}$ 为空气的摩尔质量.

$$\text{所以 } \frac{dp}{dz} = -\frac{\bar{\mu} g}{RT} p$$

所以大气垂直温度梯度 (干绝热递减率) $\frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{\mu} g}{R} \frac{\gamma-1}{\gamma}$
干燥

饱和绝热递减率小于干绝热递减率.

5. 循环过程: 系统从某一状态出发, 经过一系列过程, 最后回到原状态的过程.

规定顺时针为循环的正方向.

热机的效率: 一个循环过程中, 吸收的热量转化为机械功的百分比.

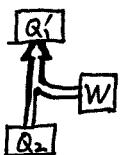
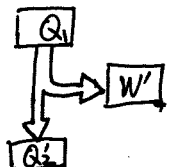
$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1}$$

因为 $Q_2' > 0$, 所以 $\eta < 1$.

致冷机的效率: 一个逆循环过程中, 在低温热源吸收的热量 Q_2 与外界所作功 W 的比值, ($Q_1 = W' + Q_2'$)
的有效待致冷区域内

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

因为 Q_2 与 W 大小不确定, 所以 ε 可以大于 1.



$$(Q_1' = W + Q_2)$$

卡诺循环的效率: AB 等温段吸热 $Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$, ①

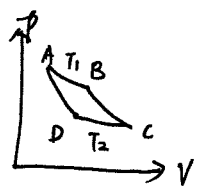
CD 等温段放热 $Q_2' = \nu RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$, ②

BC 绝热段过程方程 $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$, ③

DA 绝热段过程方程 $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$, ④

由③④知 $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

由①②知 $\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ($T_1 > T_2$)



所以, 卡诺正循环效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

且 $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2}$, 即交换热量与热源温度之比相等.

卡诺逆循环仍有 $\frac{Q_1'}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$,

所以卡诺逆循环致冷系数 $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$, ($T_1 > T_2$).

改变 T_1 与 T_2 的比值, 可使 $\varepsilon > 1$.

卡诺循环可逆, 没有能量消耗, 所以卡诺热机效率最高.

卡诺循环中热温比相等的解释:

首先, 卡诺循环中的 ~~整个~~ 过程可逆, 所以 ~~热力学第一定律~~ 热力学第二定律写成 $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$.

然后, 绝热的可逆过程等熵, 所以 AD 段与 BC 段具有相同的熵值。因此, $S_B - S_A = S_C - S_D$.

也就是 $\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_D^C \frac{dQ}{T}$. 最后, AB 段与 CD 段等温, 前述等式可写成 $\frac{Q_{BA}}{T_1} = \frac{Q_{CD}}{T_2}$.

已知 $Q_{BA} = Q_1$, $Q_{CD} = Q_2'$. 得到 $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2}$.

对于卡诺循环, 仅仅是过程方向变化了, 过程的性质不变, 所以有相似的等式 $\frac{Q_1'}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$.

附: 卡诺定理: ① 在相同高温热源和低温热源间工作的一切可逆热机效率相等, 效率仅由热源的 ~~温度~~ 决定, 与工作物质无关。

② 在相同的高温热源和低温热源间工作的一切不可逆热机, 效率都小于相应可逆热机的效率, 且与工作物质无关。

(用数学工式表述卡诺定理: $\eta_{\text{可逆}} = \eta(T_1, T_2)$; $\eta_{\text{可逆}}(T_1, T_2) > \eta_{\text{不可逆}}(T_1, T_2; *)$).