

F. 能量均分定理和热容

Equipartition theorem and heat capacities;

能量按自由度均分定理

由理想气体分子的平均平动动能为：

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

即分子的平均平动动能 $3kT/2$ 均匀的分配给了每一个平动自由度上，将这个结论推广到分子的转动与振动中，可得出一个普遍定理：

能量按自由度均分定理：在温度为T的平衡状态下，系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能，其大小为 $kT/2$ ，简称**能量均分定理**。

单原子理想气体等容热容

$$k = R/N_A$$

C_V : 摩尔等容热容



$$dQ = nC_V dT$$

$$dQ = dU = (3/2)nRdT$$



$$nC_V dT = \frac{3}{2}nR dT$$

**Molar heat capacity
at constant volume,
ideal gas of point particles**

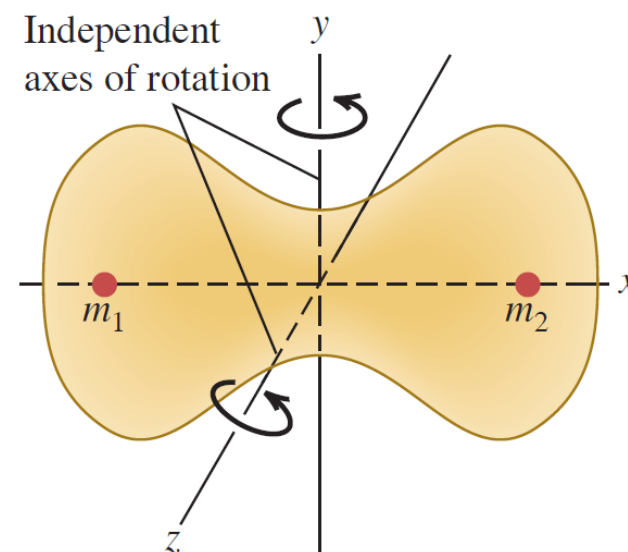
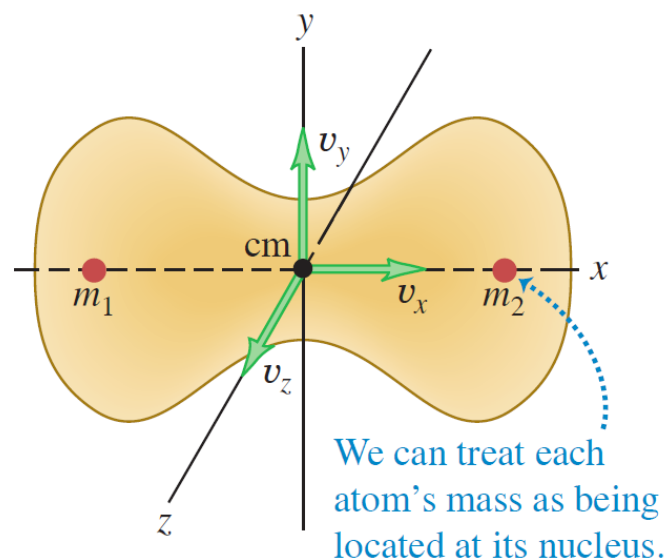
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Gas constant

$$C_V = \frac{3}{2}(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

双原子分子的等容热容

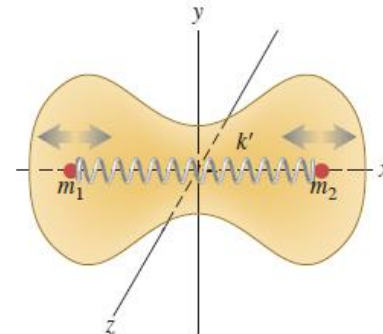
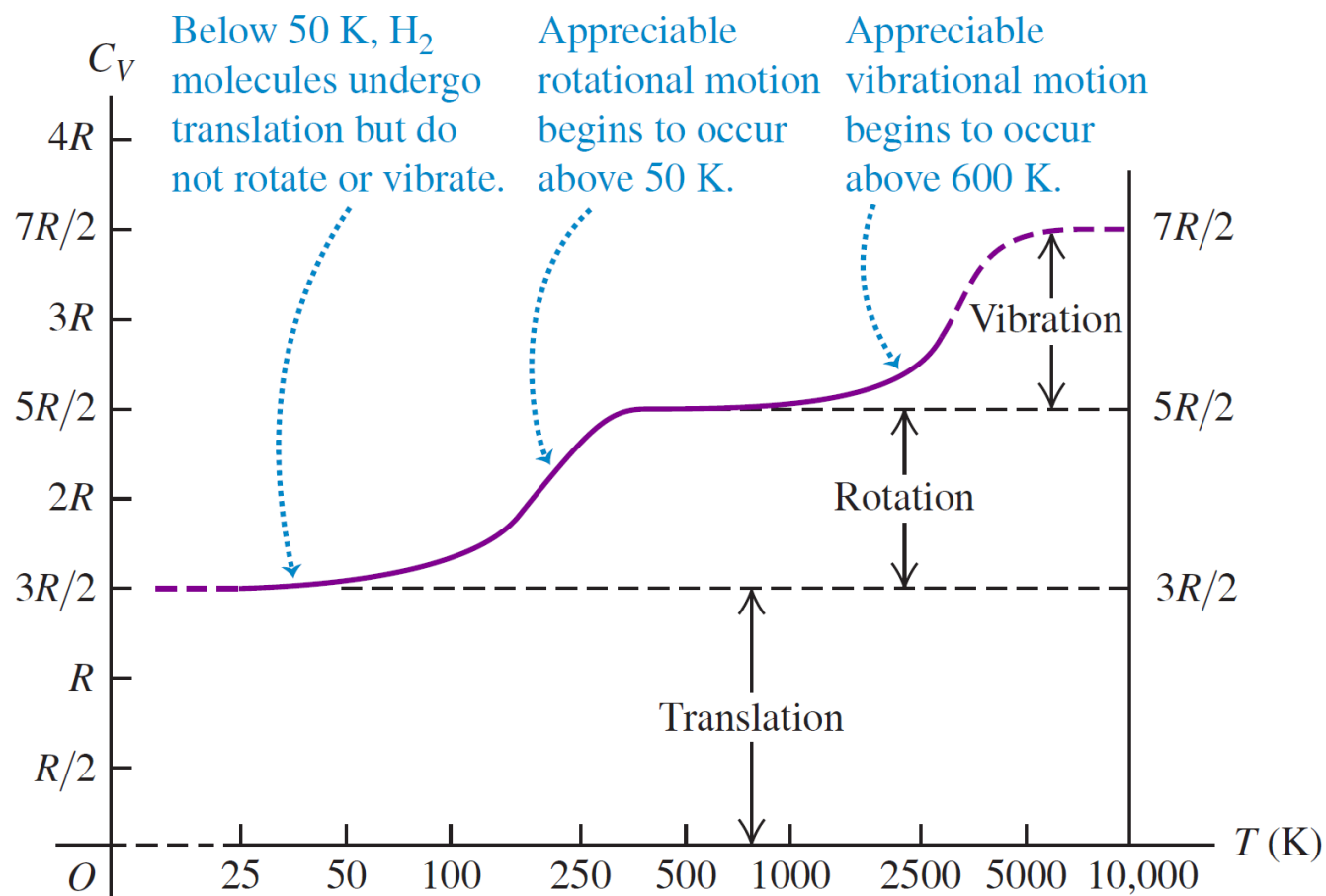
- 双原子分子的平均动能除了3个平动自由度的能量，还有2个转动自由度的能量。
- 按照能量均分定理，5个自由度内能为 $(5/2)nRT$ 。 n 为摩尔数。



Molar heat capacity at constant volume, ideal diatomic gas $\rightarrow C_V = \frac{5}{2}R \leftarrow$ Gas constant

何时考虑振动自由度?

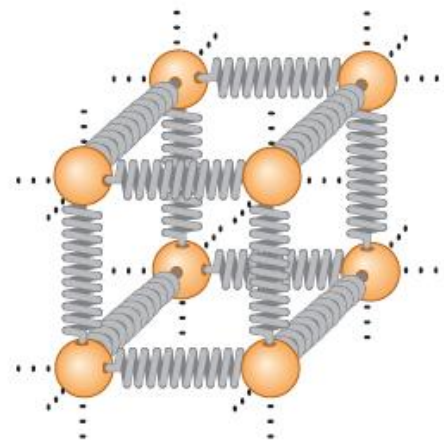
以氢分子为例



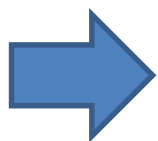
总结:

- 常温常压下, 双原子分子只有平动和转动的自由度;
 $C_V = (5/2)RT$
- 极低温下, 双原子分子只有平动的自由度;
 $C_V = (3/2)RT$
- 极高温下, 双原子分子有平动、转动和振动所有自由度。
 $C_V = (7/2)RT$

固体的热容



- 固体中原子没有平动和转动的自由度，只有3个方向的振动自由度；
- 每个振动自由度对应应有振动动能和振动势能，每个原子的平均动能和平均势能均为 $kT/2$ 。



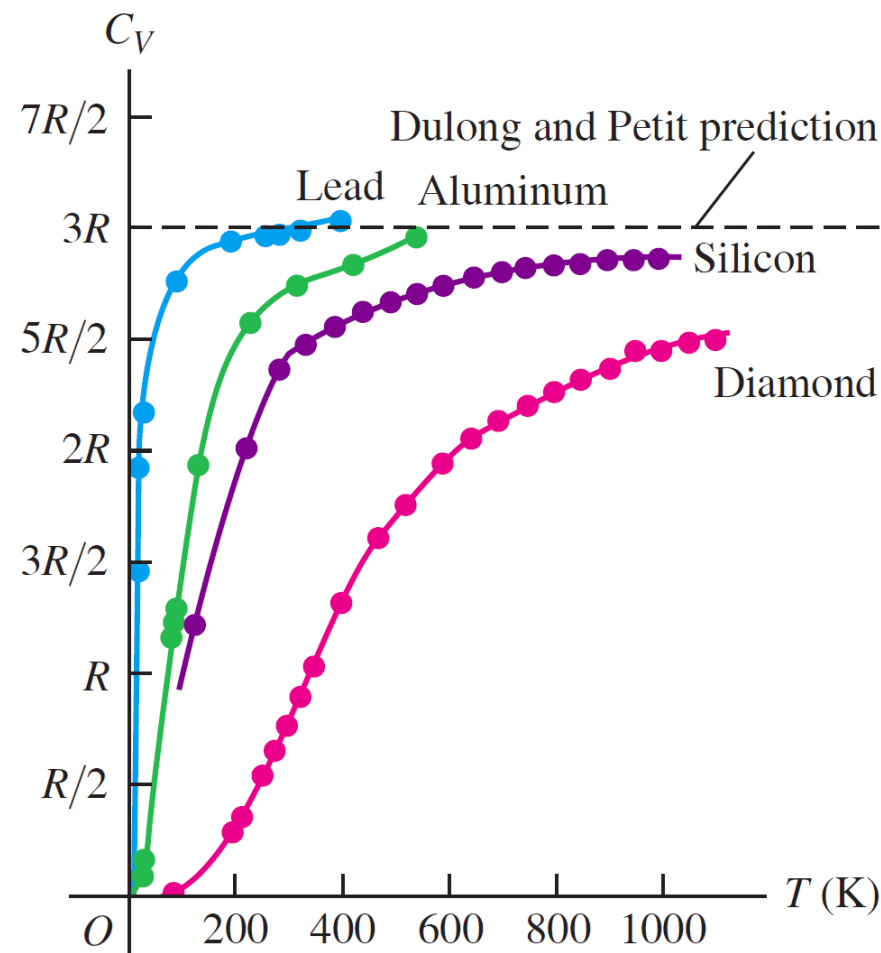
$$E_{\text{total}} = 3NkT = 3nRT$$

Molar heat capacity of an ideal monatomic solid (rule of Dulong and Petit)

$$C_V = 3R \leftarrow \text{Gas constant}$$

$$C_V = (3)(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

与气体一样，固体热容同样与温度有关。



例题

一容器被中间的隔板分成相等的两半,一半装有氦气,温度为250K;另一半装有氧气,温度为310K。二者压强相等。求去掉隔板两种气体混合后的温度。

解 混合前,对氦气有 $p_1V_1 = \nu_1RT_1$,对氧气有 $p_2V_2 = \nu_2RT_2$ 。由于 $p_1V_1 = p_2V_2$,所以有

$$\nu_1 T_1 = \nu_2 T_2$$

混合前的总内能为

$$E_0 = E_1 + E_2 = \frac{3}{2}\nu_1RT_1 + \frac{5}{2}\nu_2RT_2 = \frac{8}{2}\nu_1RT_1$$

混合后,气体的温度变为 T ,总内能为

$$E = \frac{3}{2}\nu_1RT + \frac{5}{2}\nu_2RT = \left(\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2}\right)\nu_1RT$$

由于混合前后,总内能相等,即 $E_0 = E$,所以有

$$\frac{8}{2}\nu_1RT_1 = \left(\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2}\right)\nu_1RT$$

由此得

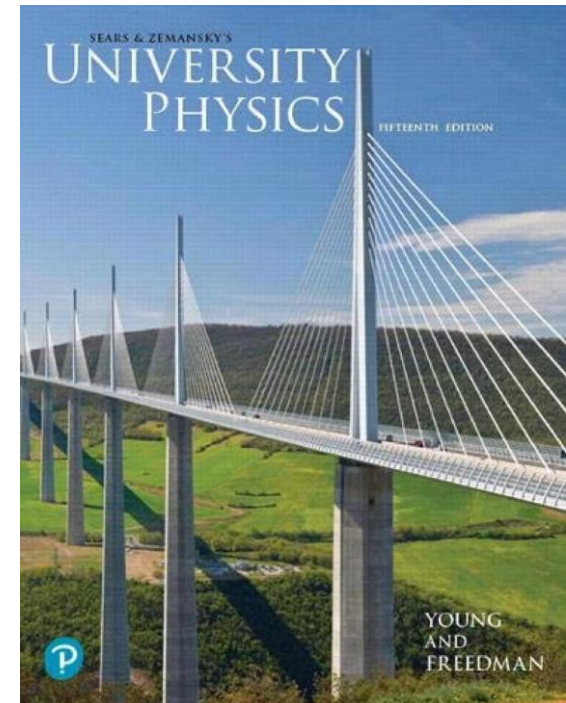
$$T = \frac{8T_1}{3 + 5T_1/T_2} = \frac{8 \times 250}{3 + 5 \times 250/310} = 284 \text{ (K)}$$

普通物理I PHYS1181

第19讲

热力学第一定律

First Law of Thermodynamics



本章主要内容

A. 功和能量

Work and energy

B. 重要热力学过程

Important processes of thermodynamics

C. 热力学第一定律

First law of thermodynamics

D. 理想气体热力学

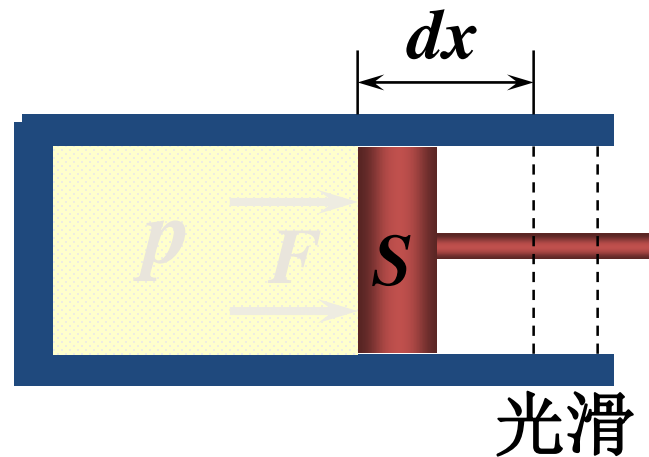
Thermodynamics of the ideal gas

E. 理想气体绝热过程

The adiabatic process of ideal gas

A. 功与能量

改变系统状态的方法：1. 做功、 2. 传热



功 Work

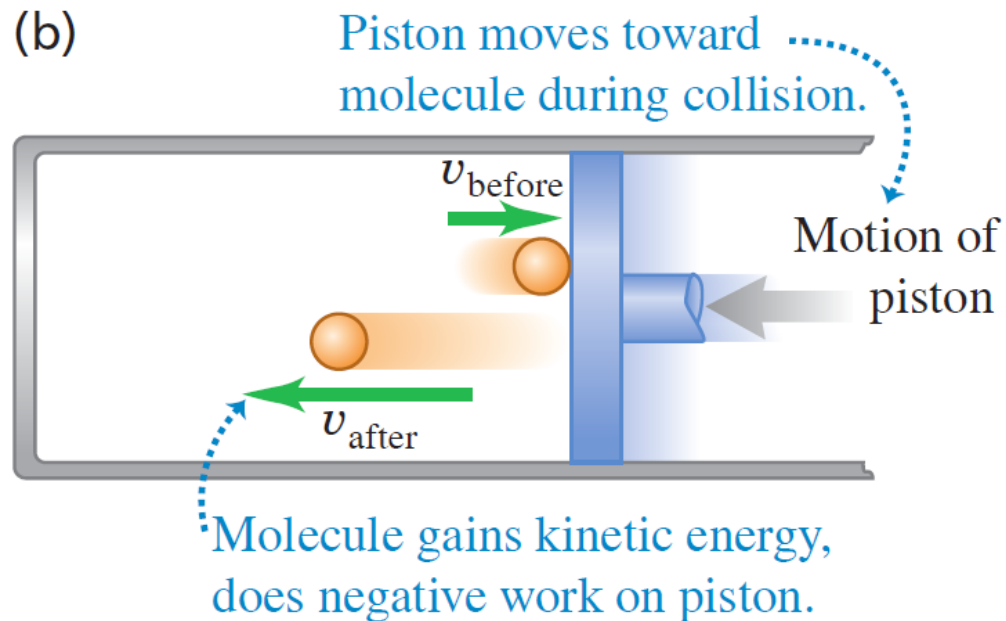
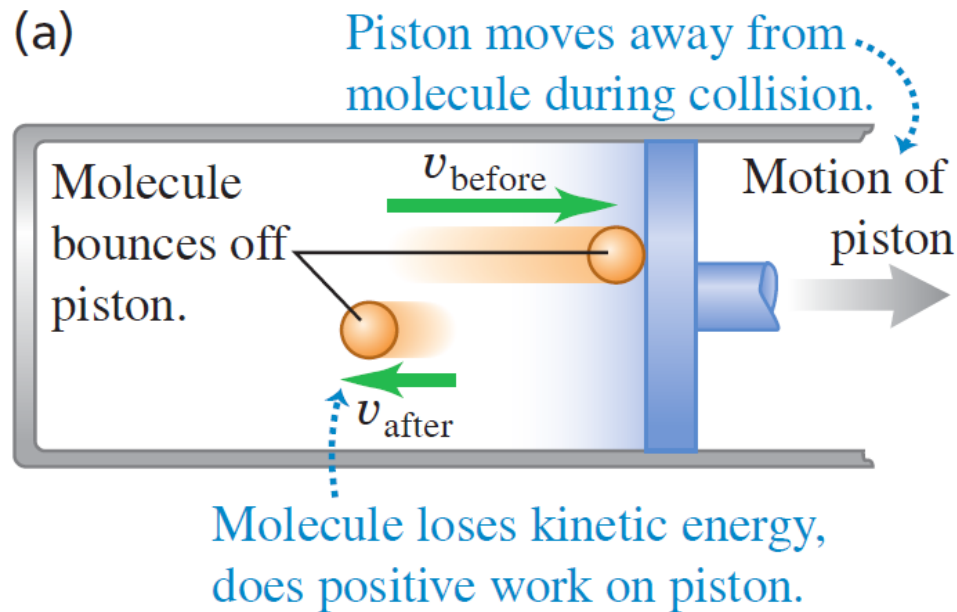
例：考虑由一气缸和活塞封闭的气体在准静态压缩过程所做的功。气缸内气体分子通过碰撞活塞壁与外界交换能量。如图，活塞横截面积为 A ，气体压强为 P 。

考虑一个无限小的准静态压缩过程，外力 F 作用在活塞上推动活塞向左移动 dx ，则外界对气体的元功：

$$dW = Fdx = pAdx = -pdV$$

当气体被压缩，外界对系统做**正**功， $dW > 0$

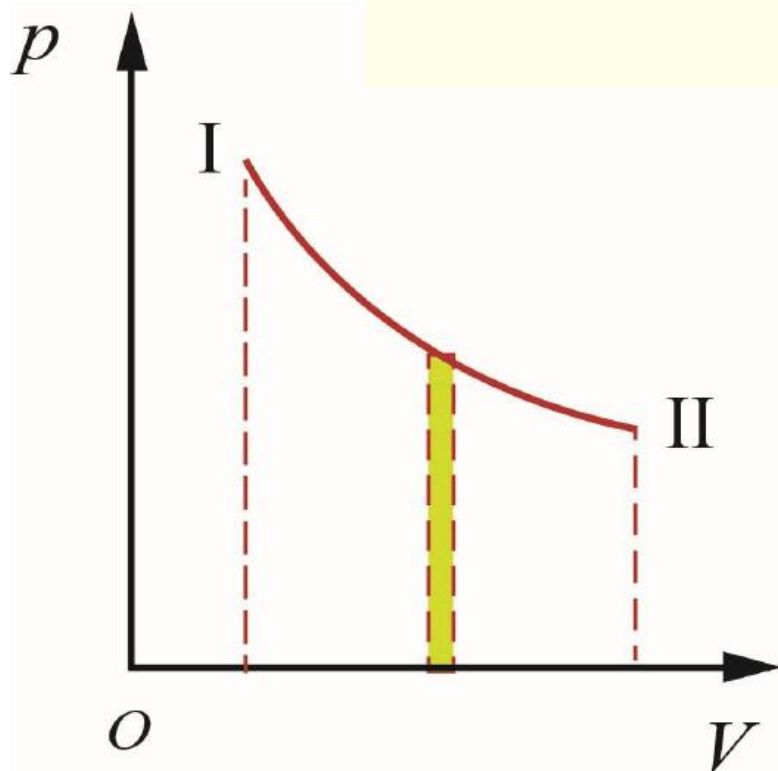
当气体膨胀时，外界对系统做**负**功， $dW < 0$



对于一个有限的准静态压缩过程，体积由 V_1 变为 V_2 ，系统对外界做的总功为：

Work done in a volume change $\rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

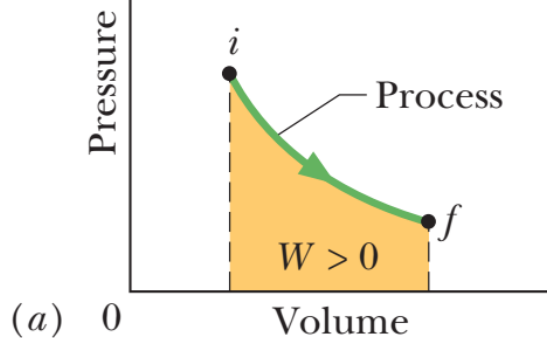
Upper limit = final volume
Integral of the pressure with respect to volume
Lower limit = initial volume



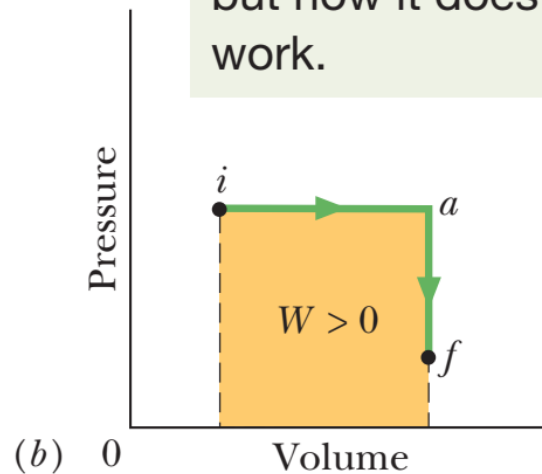
当气体被压缩，系统对外界做**负**功，
当气体膨胀时，系统对外界做**正**功。

由积分的意义可知：
曲线下的总面积等于系统对外界做的总功。

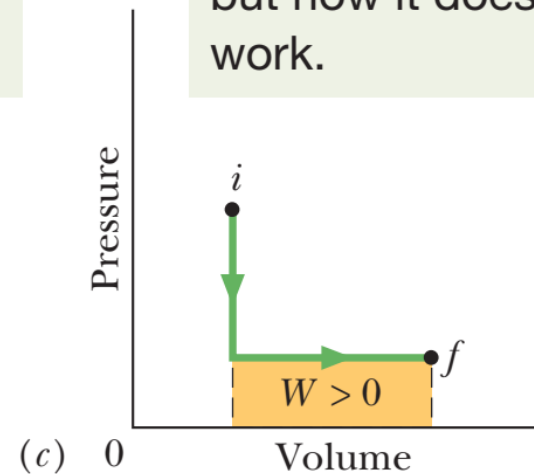
Gas moves from i to f , doing positive work.



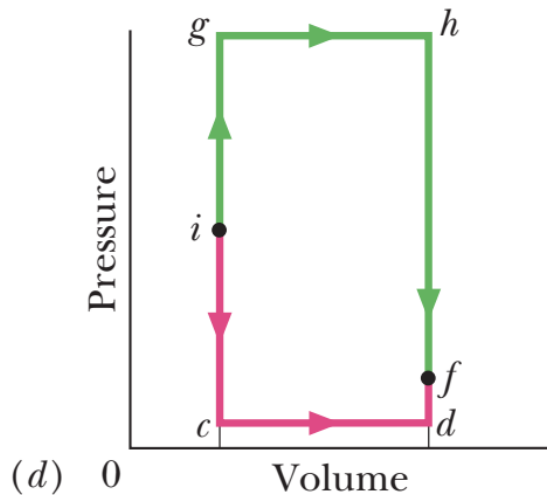
It still goes from i to f , but now it does *more* work.



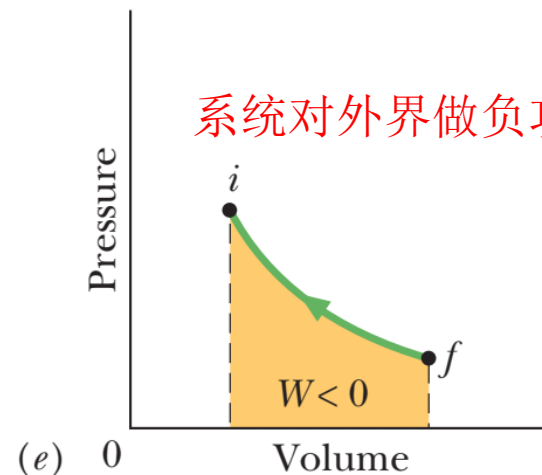
It still goes from i to f , but now it does *less* work.



We can control how much work it does.

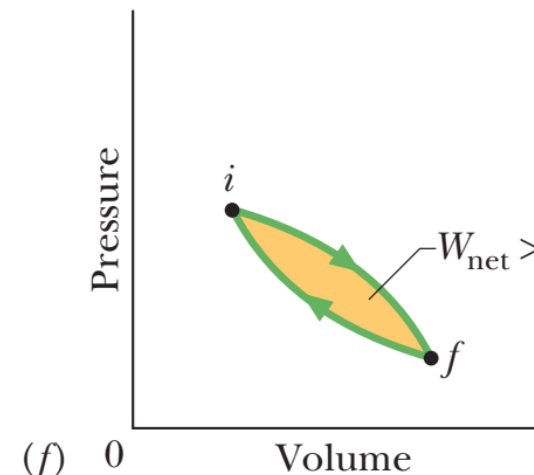


Moving from f to i , it does negative work.



系统对外界做负功

Cycling clockwise yields a positive net work.



思考：原路返回，是否有净功？

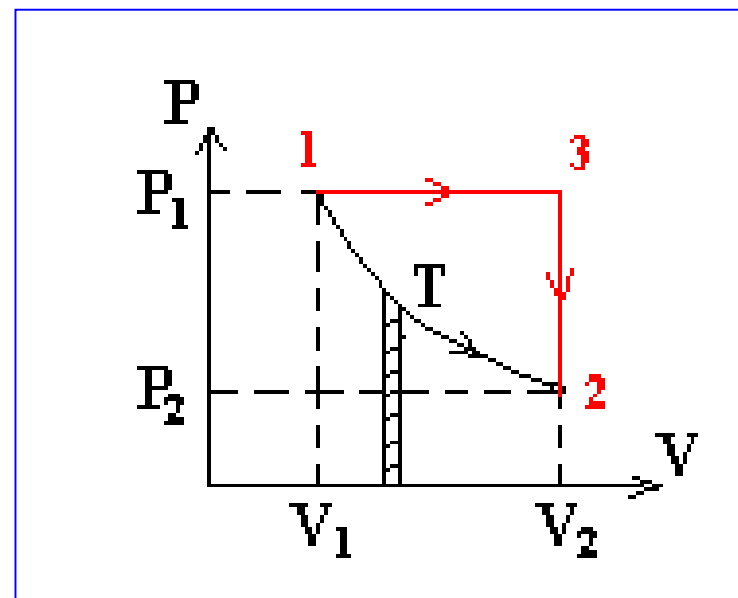
例： ν mol理想气体保持温度 T 不变，体积从 V_1 准静态变到 V_2 ，求等温过程的功。

解： 理想气体满足：

$$pV = \nu RT$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

$dV > 0$, $W < 0$, 外界对系统做负功，或者系统对外界做功



例：如图，理想气体， $I(2p_0, V_0) \rightarrow II(p_0, 2V_0)$ ，求：
计算沿路径 a, b, c 时外界对气体所作的功。

解：理想气体

(a) 等体过程不作功，故

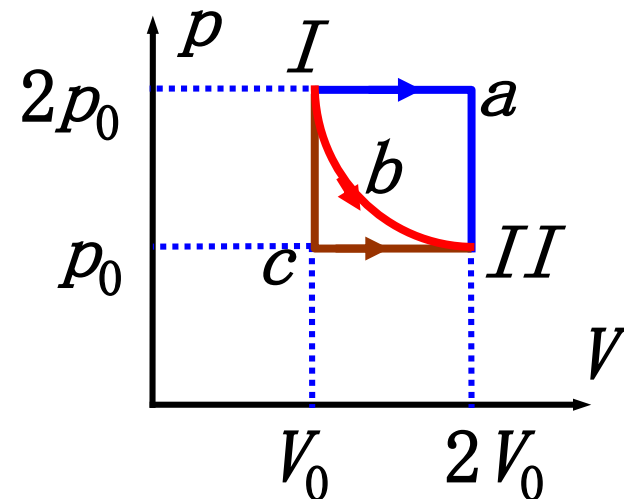
$$W_a = -\int_{V_0}^{2V_0} p dV = -2p_0 \int_{V_0}^{2V_0} dV = -2p_0V_0$$

(b) 等温膨胀做功，其一般公式：

$$W_b = -\int_{V_I}^{V_{II}} p dV = -\int_{V_I}^{V_{II}} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_{II}}{V_I}$$

本例中 $p_0 \cdot 2V_0 = \nu RT$ ， $V_{II}/V_I = 2$

$$\therefore W_b = -2p_0V_0 \ln 2$$

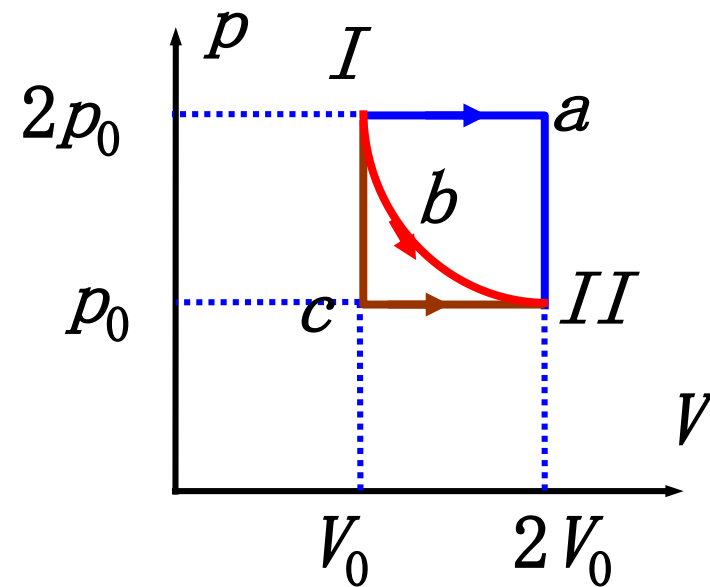


(c) 与(a)类似, 也可用面积法求:

$$p_0 \cdot (2V_0 - V_0) = p_0 V_0, \Rightarrow W_c = -p_0 V_0$$

由上可见, $W_a \neq W_b \neq W_c$

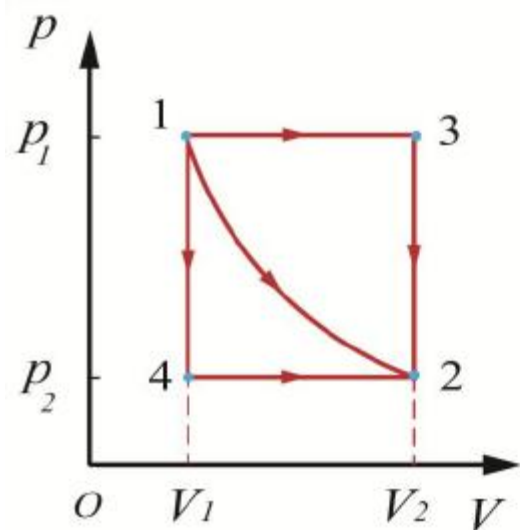
可见**做功与路径有关.**



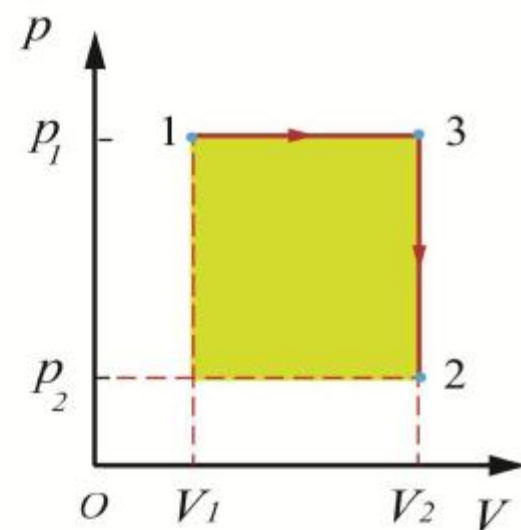
功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态



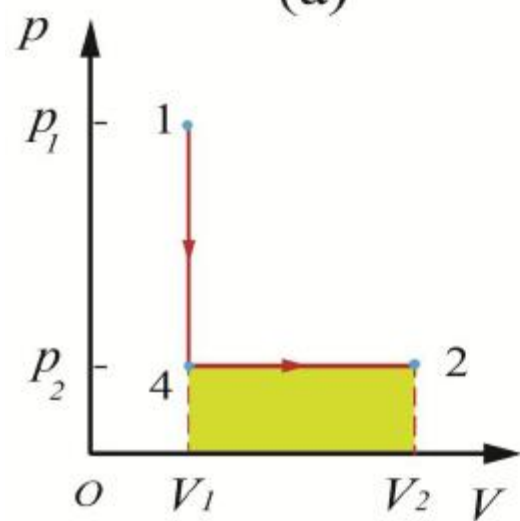
功是过程量



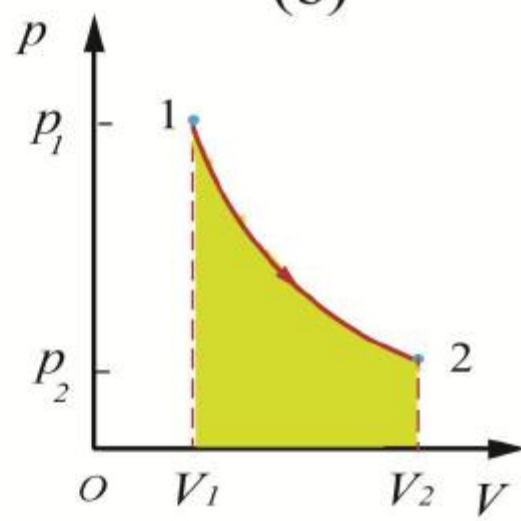
(a)



(b)



(c)

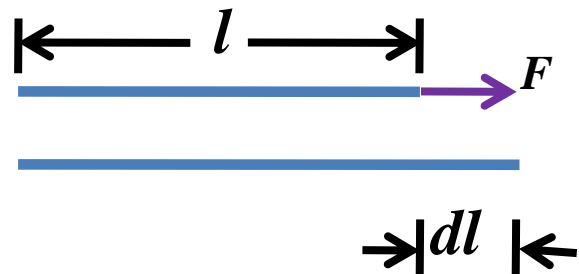


(d)

其他形式的功

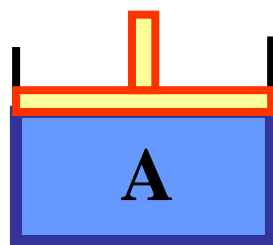
1. 细弹性丝长度变化过程

$$dW = Fdl$$



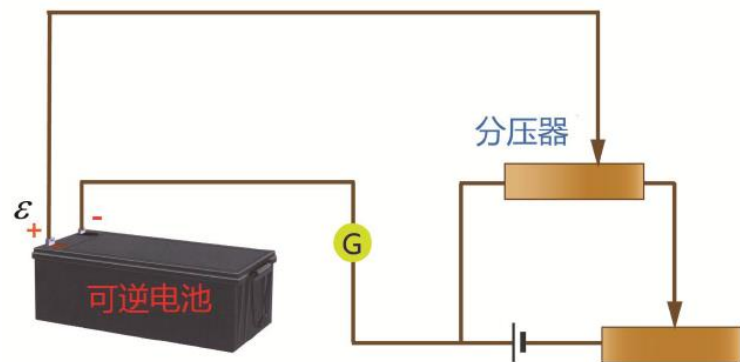
2. 液体表面膜表面积增加过程

$$dW = \alpha dA$$



3. 可逆电池电荷转移

$$dW = \varepsilon \cdot dq$$



“热功当量”的发现

1798年，英籍物理学家伦福德在《摩擦产生热的来源的调研》中讲述大炮钻炮膛时产生了无穷尽的热，因而提出机械功生热。

1799年，英国科学家戴维在《论热、光和光的复合》论文中，描述了两块冰互相摩擦熔解为水，而水的比热比冰还高，热质是不存在的。

1842年，德国医生买厄提出能量守恒定律，认为热是能量的一种形式，可以与机械能互相转化。

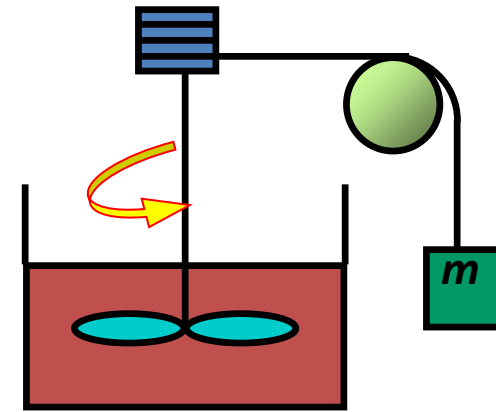
1840年起，焦耳用不同的机械生热法，来求热功当量。明确了热量与功之间的数量关系。

- 焦耳的热功当量实验

$$1\text{cal} = 4.154\text{J}$$

- 国际单位制:

$$1\text{cal} = 4.1855\text{J}$$



焦耳实验

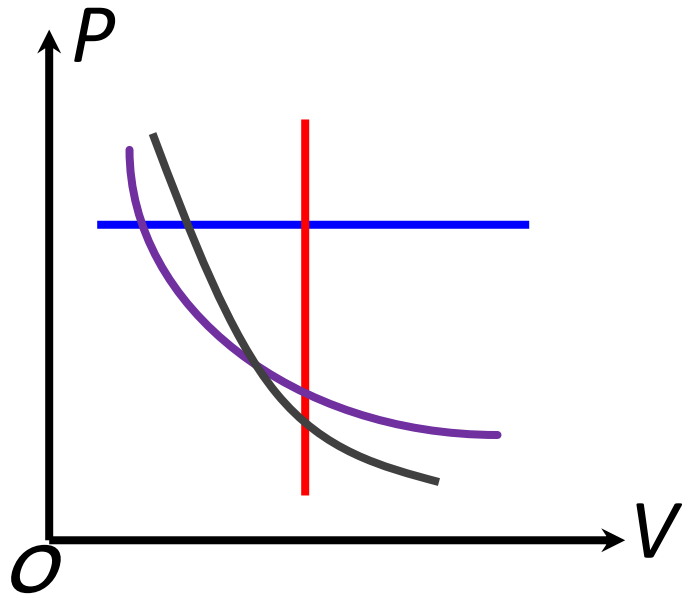
焦耳实验的物理意义：否定了热质说，建立了热和功的换算关系，为能量守恒定律的建立奠定了基础。

B. 重要的热力学过程

Important thermodynamic processes

多方过程： $pV^n = C$

Polytropic Process



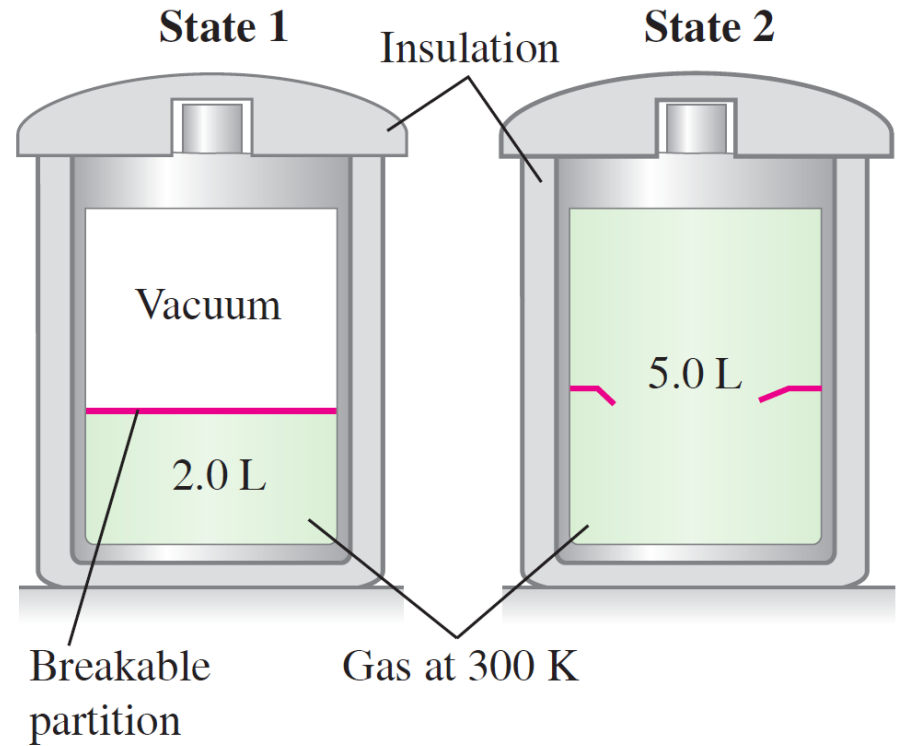
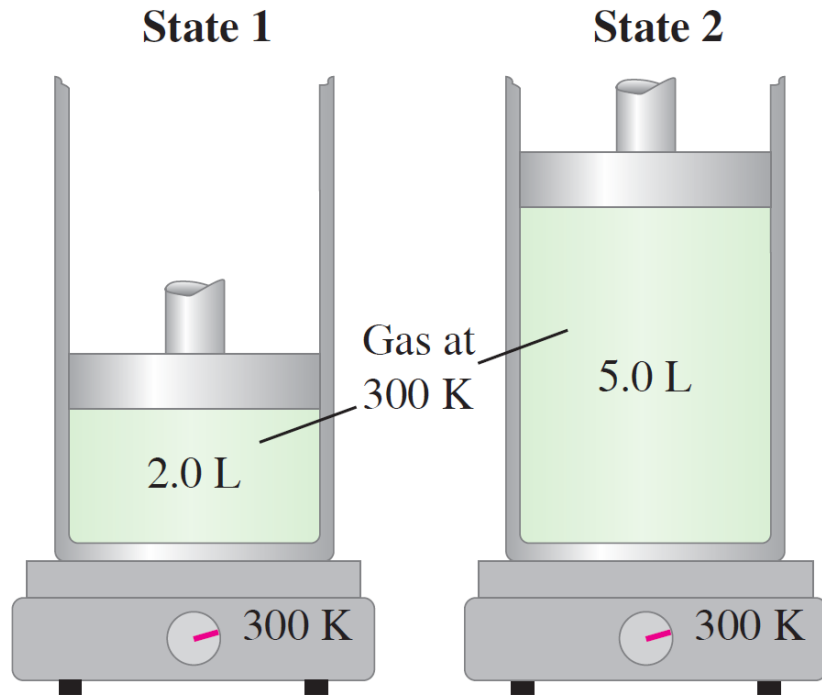
Isobaric Process 等压过程 $pV^0 = C$

Isochoric Process 等容过程 $pV^\infty = C$

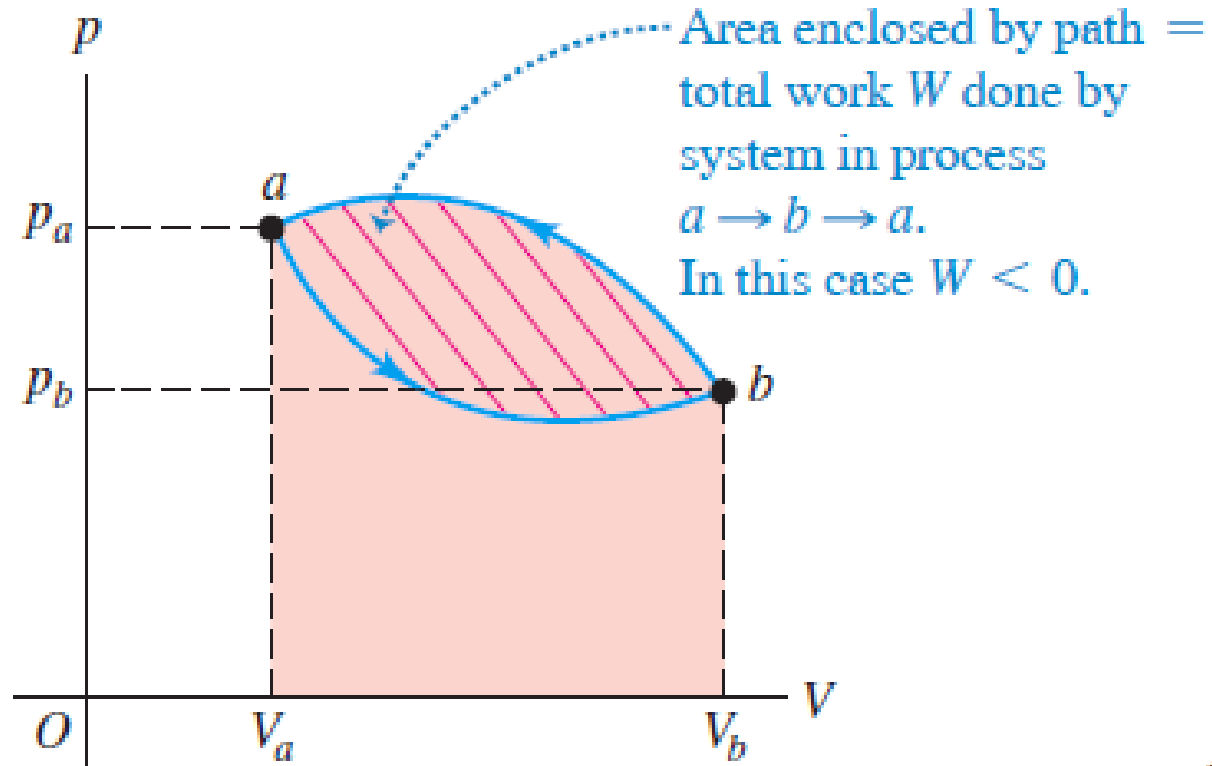
Isothermal Process 等温过程 $pV = C$

Adiabatic Process 绝热过程 $pV^\gamma = C$

请分析 (a) 和 (b) 的两个过程的做功和热量变化情况：

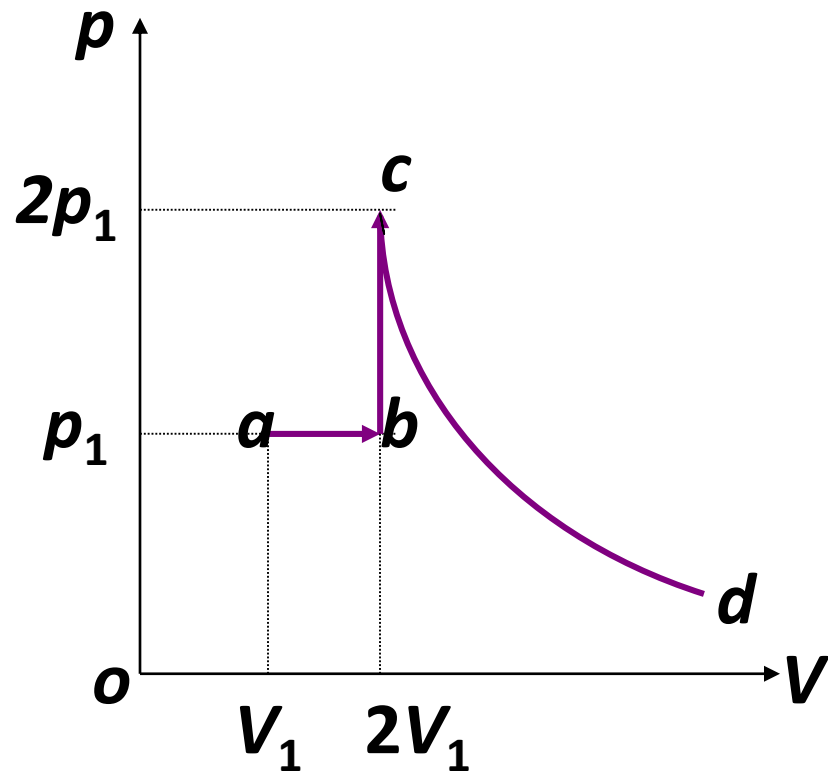


循环过程 Cyclic Process



Sizes and signs of work and heat are dependent on the process.

例: 1mol单原子理想气体,由状态 $a(p_1, V_1)$ 先等压加热至体积增大一倍,再等容加热至压强增大一倍,最后再经绝热膨胀,使其温度降至初始温度。试求:
(1)状态 d 的体积 V_d ; (2)整个过程对外所作的功;(3)整个过程吸收的热量。



解: (1)根据题意 $T_a = T_d$

根据物态方程 $pV = nRT$

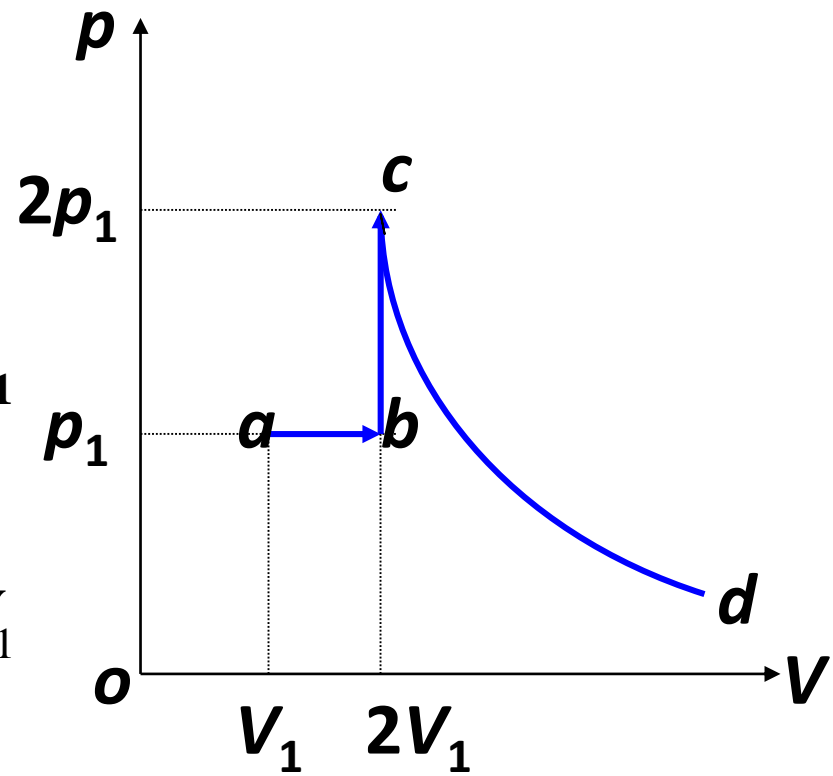
$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

根据绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{5/3-1}} \cdot 2V_1 = 16V_1$$



(2)先求各分过程的功

$$W_{ab} = p_1(2V_1 - V_1) = p_1 V_1 \quad W_{bc} = 0$$

$$W_{cd} = -\Delta E_{cd} = C_{V,m}(T_c - T_d) = \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1 V_1$$

$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} = \frac{11}{2}p_1 V_1$$

(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

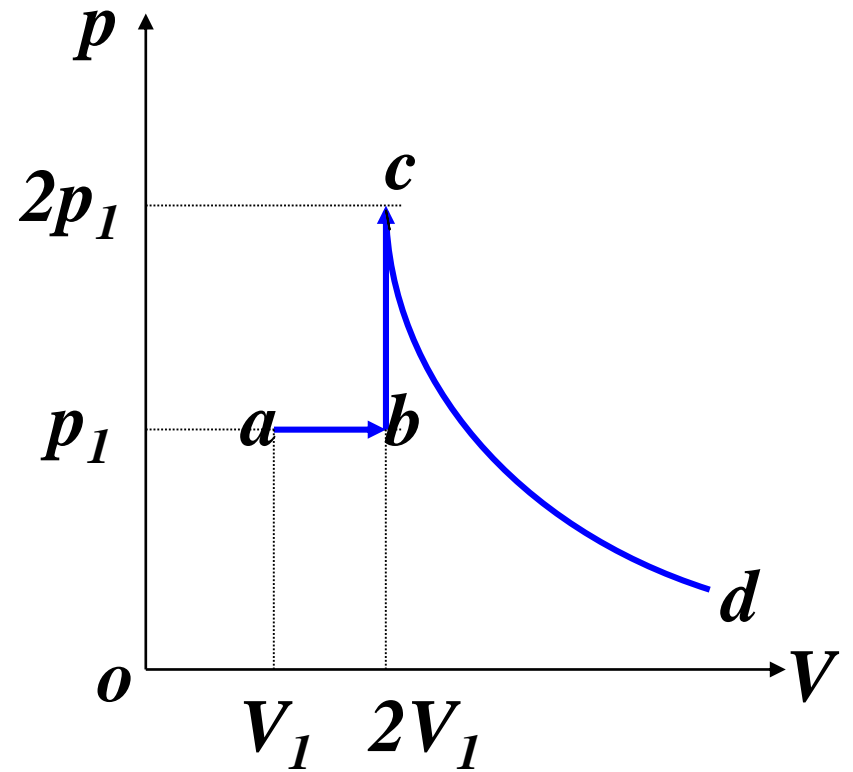
解： 根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= C_{p,m} (T_b - T_a) = \frac{5}{2} R(T_b - T_a) \\ &= \frac{5}{2} (p_b V_b - p_a V_a) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \end{aligned}$$

$$Q_{bc} = C_{V,m} (T_c - T_b) = \frac{3}{2} R(T_c - T_b) = \frac{3}{2} (p_c V_c - p_b V_b) = 3 p_1 V_1$$

$$Q_{cd} = 0$$

$$Q = \frac{5}{2} p_1 V_1 + 3 p_1 V_1 + 0 = \frac{11}{2} p_1 V_1$$



C. 内能与热力学第一定律

内能

绝热系统：系统与外界没有热量交换

绝热过程：绝热系统内发生的过程

焦耳热功当量实验证明：**绝热过程**中对系统所做的功（绝热功）完全由系统的初态和终态所决定，与做功的方式和过程无关。

Work done to the system

引入**内能U**：
$$\Delta U = U_f - U_i = W_a$$

外界在绝热过程中对系统所做的功转换成了系统的内能。

CAUTION Is it internal?

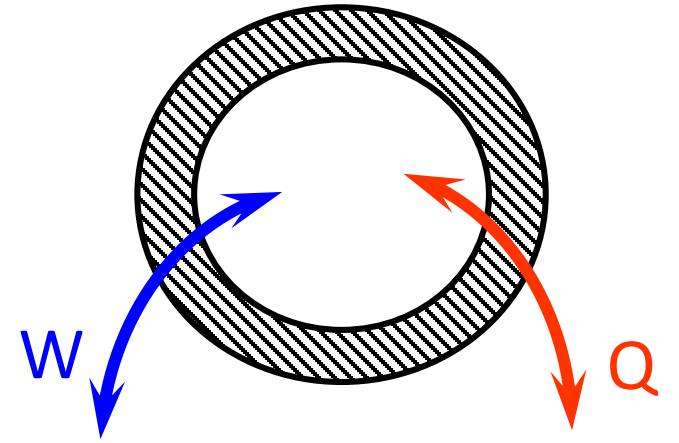
Does the internal energy include potential energy arising from the interaction between the system and its surroundings?

If the system is a glass of water, placing it on a high shelf increases the gravitational potential energy arising from the interaction between the glass and the earth.

But this has no effect on the interactions among the water molecules, and so the internal energy of the water does not change.

热力学第一定律

能量守恒（只考虑内能）



First law of
thermodynamics:

Internal energy change of thermodynamic system

$$\Delta U = Q - W$$

Heat added to system

Work done by system

热力学第一定律说明：外界对系统传递的热量，一部分使系统的内能增加，一部分用于系统对外界做功。

热力学第一定律是能量守恒定律在涉及热现象宏观过程中的具体表述。

$W > 0$ ，系统对外界作正功；

$W < 0$ ，系统对外界作负功。

$Q > 0$ ，系统从外界吸热；

$Q < 0$ ，系统往外界放热。

- 通过功和热量的测量可以确定系统内能的变化。
- 内能是态函数，与系统所处状态有关，与过程无关。
- 内能是广延量： $U = U' + U'' + \dots$

特殊的热力学过程

无限小的元过程

First law of
thermodynamics,
infinitesimal process:

$$dU = dQ - dW$$

Infinitesimal internal energy change
Infinitesimal heat added
Infinitesimal work done

循环过程

Cyclic Process

$$\oint dU = \oint dQ - \oint dW$$

孤立系统过程

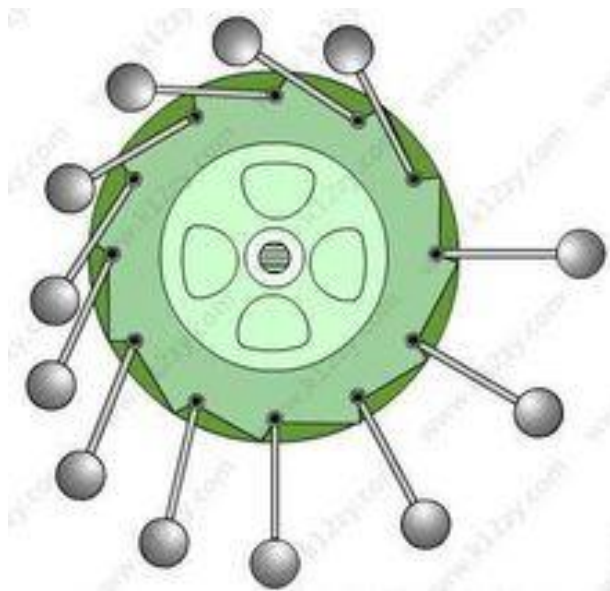
Isolated Process

$$\int dU = 0; \quad Q = \int dW = W$$

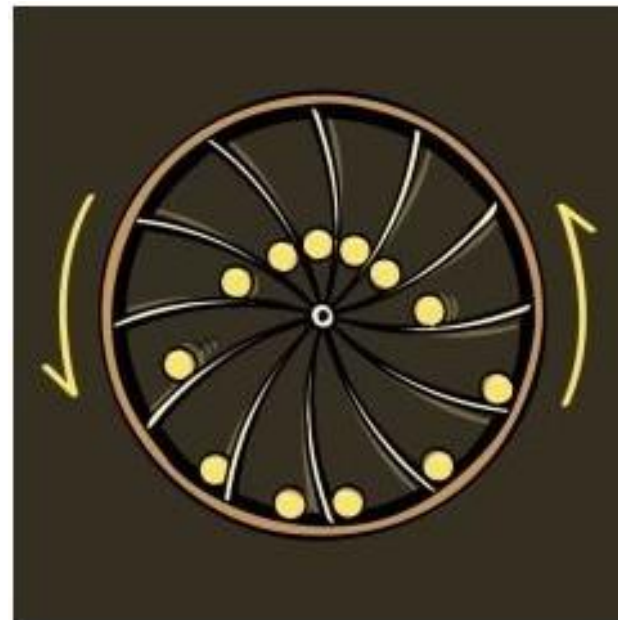
孤立系统内的任一热力学过程，内能不变。

热力学第一定律亦可表述为：第一类永动机是不可能的。

永动机： 制造一种不需要动力的机器，它可以源源不断的对外界做功



亨内考



达芬奇

永动机不可实现

永动机的研究是导致能量守恒定律建立的另一个重要线索。

例: 在1atm下, 1mol的水在100°C变成水蒸气, 问其内能增加了多少? 已知: 汽化热 $L = 4.06 \times 10^4 \text{ J/mol}$
 摩尔体积: $V_l = 18.8 \text{ cm}^3 / \text{mol}$; $V_g = 3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

解: 水的汽化热是等温等压过程, 可设想为如图装置. 汽化过程中 γ 摩尔水吸热为

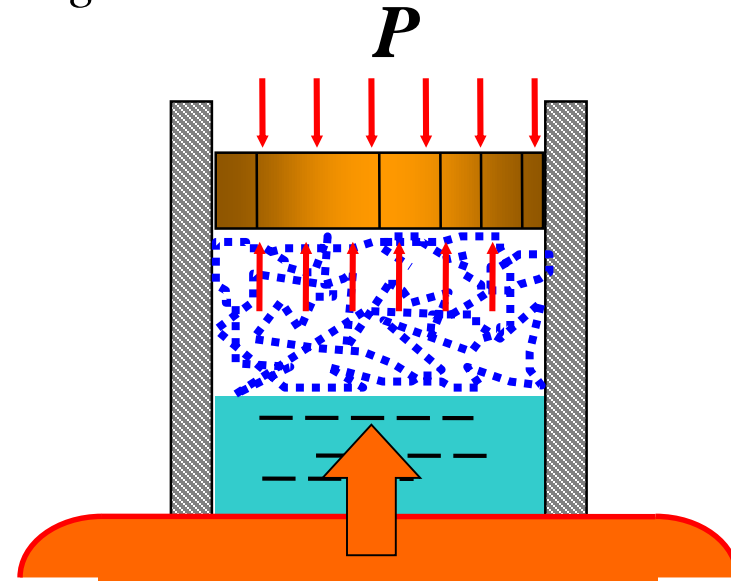
$$Q = \gamma L = \gamma 4.06 \times 10^4 \text{ J}$$

外界对系统做功为

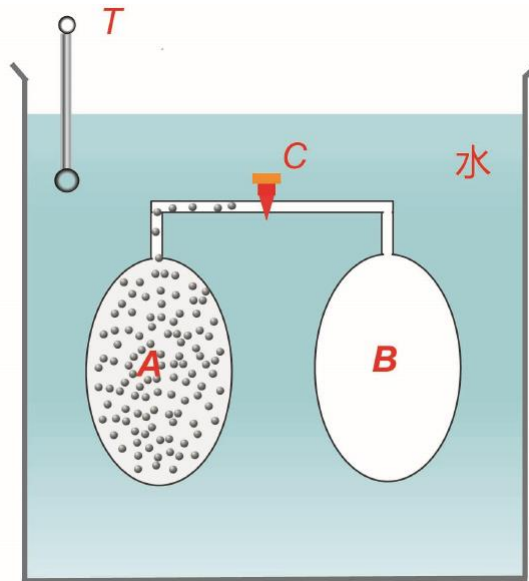
$$W = -p(V_g - V_l)\gamma = \dots = -3.05 \times 10^3 \text{ J} \quad Q$$

由热力学第一定律, 水的内能增量为

$$\Delta U = Q + W = 3.75 \times 10^4 \text{ J}$$



D. 理想气体热力学



焦耳实验

- 气体从A部向真空膨胀时，不受阻碍，是**自由膨胀过程**， $W=0$ 。
- 在膨胀前后，水和气体平衡时水的温度不变，即： $dT=0$ 。这说明水和气体没有发生热量交换，是**绝热自由膨胀过程**， $Q=0$ 。

由热力学第一定律，得： $dU=0$

设气体内能 U 是 T 和 V 的态函数，则有： $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

代入 $dU = 0, dT = 0$ ，且 $dV \neq 0$ ，则有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

即内能 U 与 V 无关，或者说气体的内能只是温度 T 的函数，

即：

$$U = U(T)$$

焦耳定律

理想气体等压热容和等容热容的关系

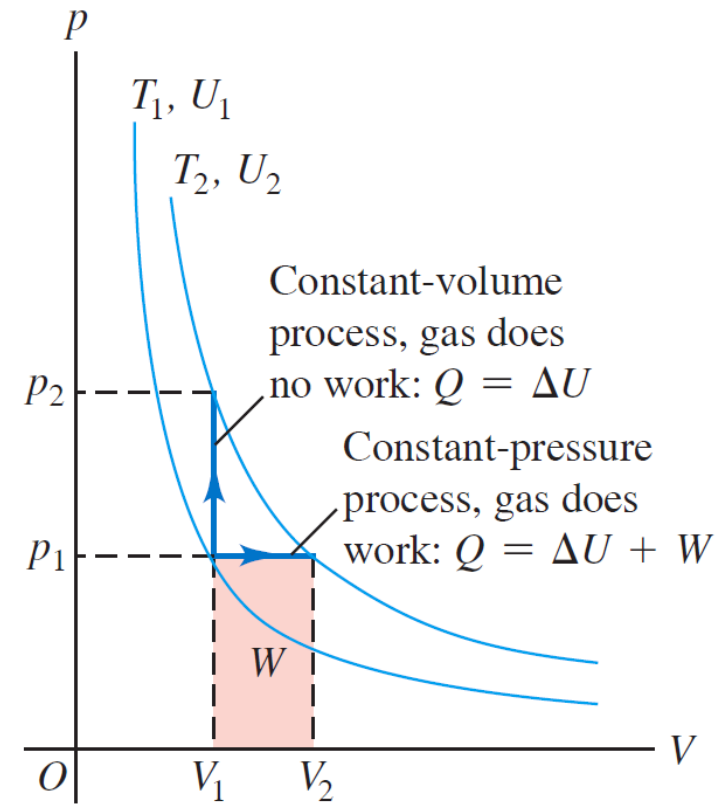
Relating C_p and C_v for an Ideal Gas

等容过程: $W=0 \Rightarrow dU=dQ = nC_vdT$

等压过程 $dQ = nC_pdT \Rightarrow dU=nC_pdT-nRdT$
 $dW = pdV = nRdT$

理想气体的内能只和温度有关, 因此:

$$nC_vdT = nC_pdT - nRdT \Rightarrow C_v = C_p - R$$



For an ideal gas:

$$C_p = C_V + R$$

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)
 Gas constant (pointing to R)

Ratio of heat capacities

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Molar heat capacity at constant *pressure* (pointing to C_p)
 Molar heat capacity at constant *volume* (pointing to C_V)

Monatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

diatomic gas

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

TABLE 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)	C_p (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_V$
Monatomic	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatomic	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.32	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

定压热容总是大于定容热容。

- 在等容条件下加热，不对外做功，气体吸收的热量都被用来增加气体内能使其温度升高。
- 在定压加热时，因气体膨胀对外做功，吸收的热量只有一部分被用来增加内能使温度升高。所以定压条件下升高1度所需的热量要大于定容条件的。

对于固体，热膨胀较小，加热时对外做功很小，所以固体的定压热容和定容热容近似相等。

E. 理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量

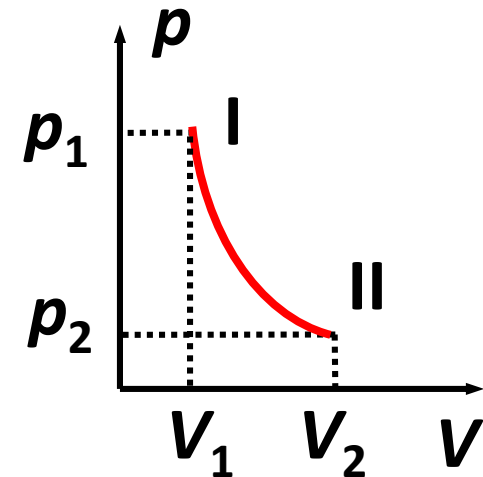
- 系统与外界不交换热量的热力学过程。
- 理想化过程：进行很快、系统与外界来不及交换热量的过程可以近似看成绝热过程

准静态绝热过程中任一微小过程，有

$$\delta Q=0 \quad \Rightarrow \quad dU=-\delta W$$

绝热过程中，系统的内能减少完全用于对外做功。 n 为气体摩尔数。

$$\delta Q=nC_VdT+p dV=0$$



$$nC_V dT + p dV = 0$$

代入理想气体方程 $pV = nRT$, 可得:

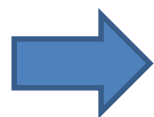
$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

将 R/C_V 用如下关系代替: $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$

$$\text{可得: } \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constant}$$



$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$\Rightarrow pV^\gamma = C_1$$

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

绝热过程系统对外做的功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$
$$= p_1 V_1^\gamma \left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

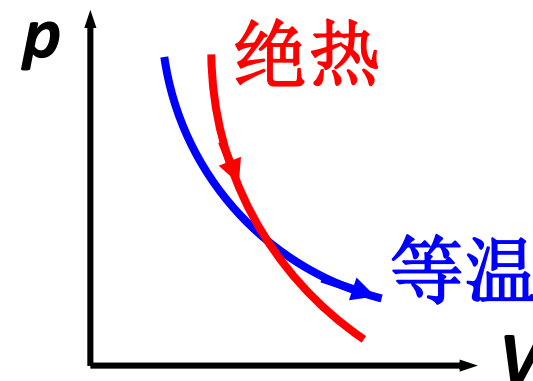


$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

• 绝热线--等温线

绝热线斜率 $\left(\frac{dP}{dV} \right)_Q = -\gamma \frac{p}{V}$

等温线斜率 $\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\frac{p}{V}$



绝热线比等温线更陡

绝热过程的功的另一种表达

理想气体的内能: $U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0$



Work done by an ideal gas, adiabatic process

Number of moles

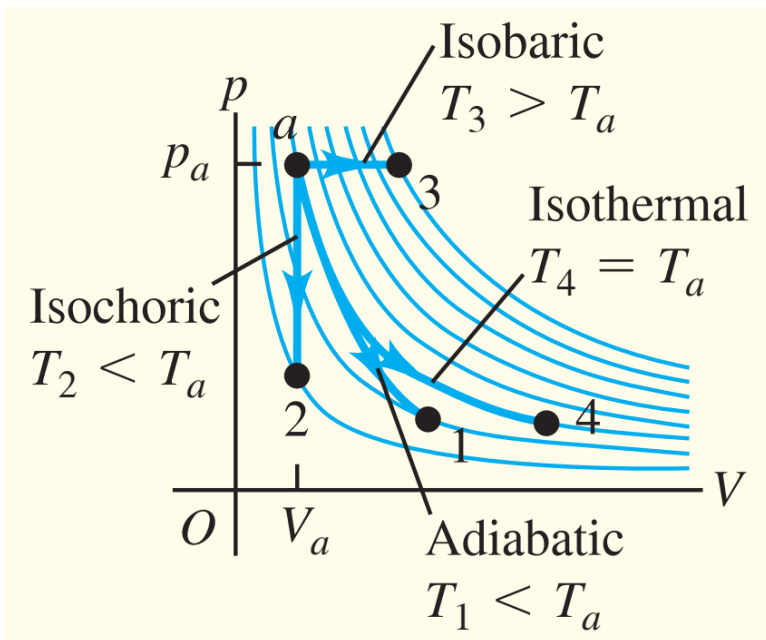
Initial temperature

Final temperature

Molar heat capacity at constant volume

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

熟练掌握等压、等容、等温、绝热过程



Isobaric Process 等压过程

$$pV^0 = p = \text{常数}$$

Isochoric Process 等容过程

$$pV^\infty = \text{常数}$$

Isothermal Process 等温过程

$$pV = nRT = \text{常数}$$

Adiabatic Process 绝热过程

$$pV^\gamma = \text{常数}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

上述过程均满足 $pV^\lambda = \text{常数}$, 思考: 任意两种过程函数是否有且只有一个交点?

Some Special Results

Constant Quantity

Process Type

($\Delta U = Q - W$ and $\Delta U = nC_V \Delta T$ for all paths)

p

Isobaric

$$Q = nC_p \Delta T; W = p \Delta V$$

T

Isothermal

$$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i); \quad \Delta U = 0 \quad \text{等温过程, 内能不变}$$

$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$

Adiabatic

$$Q = 0; \quad W = -\Delta U \quad \text{绝热过程, 热量不变}$$

V

Isochoric

$$Q = \Delta U = nC_V \Delta T; \quad W = 0 \quad \text{等容过程, 不做功}$$

Homework

1. 64 g氧气的温度由0 °C升至50 °C, (1)保持体积不变; (2)保持压强不变。在这两个过程中氧各吸收了多少热量?各增加了多少内能?对外各做了多少功?
2. 10 g氦气吸收 10^3 J的热量时压强未发生变化,它原来的温度是300 K,最后的温度是多少?
3. 一定量的氮气,压强为1 atm,体积为10 L,温度为300 K。当其体积缓慢绝热地膨胀到30 L时其压强和温度各是多少?在过程中它对外界做了多少功?内能改变了多少?
4. 3 mol氧气在压强为2 atm时体积为40 L,先将它绝热压缩到一半体积,接着再令它等温膨胀到原体积。(1)求这一过程的最大压强和最高温度;(2)求这一过程中氧气吸收的热量、对外做的功以及内能的变化;(3)在P-V图上画出整个过程曲线。