

第 39-40 讲 热力学第一定律

热量与热容

热现象的典型特征之一就是传热。在升高或降低物体温度的过程中，往往需要借助另外一个物体，用这个物体给之前的物体传热以升高温度，反过来则降低温度。但热到底是什么最初人们并不清楚。早期人们提出了热素的概念，认为物质中含有一种称为热素的物质，这种物质的多少决定了物质的温度高低。而传热的过程就是传递热素的过程。但这个说法对于摩擦生热等实验很难合理解释。在理解热的本质之前人们仍需要对于热现象有定量的描述，从而产生了热量的概念。温度表征了物体热的程度，而热量则表征一个物体的温度要改变，需要有多少热。

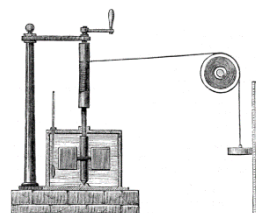
如果我们把 10 公斤 80 度的水和 10 公斤 20 度的水混合在一起，会发现得到了 20 公斤 50 度的水；而将 10 公斤 80 度的水和 20 公斤 20 度的水混合在一起，会发现得到了 30 公斤 40 度的水。类似的实验表明对于水来说，只要不到 100 度沸腾，或是到 0 度结冰，升高或降低其温度所传入或传出的热是和其质量和温度差成正比的。但是不同物质升温或降温所传入或传出的热量并不相同。由此定义热量为

$$Q = cm(T_2 - T_1)$$

其中 m 为质量， c 称为该物质的比热容。这个式子表明了要将质量为 m ，比热容为 c 的物质温度从 T_1 升高至 T_2 所需要的热量。同时用水作为标准，热量的单位称为卡路里 (Cal)，定义水的比热容为 1 卡路里/克·度，则让 1 克水升高 1° 所需的热量为 1 卡路里。

热功当量

摩擦生热等现象使得人们考虑做功与热的关系。19 世纪 40 年代，焦耳设计了一个实验测定了热和功之间的定量关系。如同所示，将一个重物用绳吊起来，绳子通过滑轮缠绕在放置于一个水桶中的转轮轴上。重物缓慢下降，带动转轮转动，转轮和水的摩擦使得水升温。根据重物下落的高度确定重力做功，同时测量水的温度变化从而得知水所获得的热量。由此建立两者间的联系。实验发现两者间的关系是固定的，也就是说做功以固定的比例转变为热。这个转换比例称为热功当量



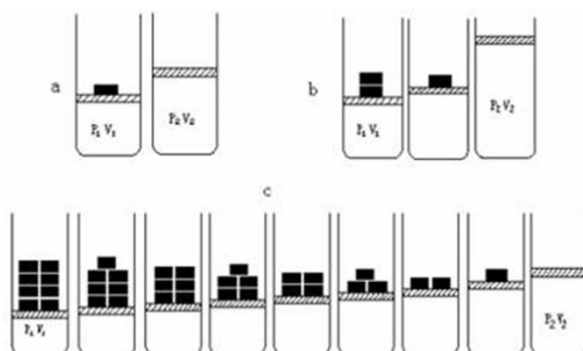
$$1\text{Cal} = 4.1860\text{J}$$

热功当量说明了热和功之间的等价性，或者说热就是能量的一种形式，在摩擦生热的过程中，功转变成了热。考虑这样的能量形式转换，在涉及到摩擦的力学过程中能量也是守恒，只是那里不仅是动能和势能的转换，还有做功和热能的转换。

准静态过程

在热力学研究中，不仅仅要研究特定的平衡态，而且还要研究从一个平衡态是如何演化成另外一个平衡态的。也就是说要研究热力学过程。这就出现一个矛盾，过程意味着热力学状态有变化，而我们用来描述热力学状态的物理量很多量都是统计量，对于平衡态，这些量在体系各处都是相同的，但是在一个过程中，这些量在体系各处不一定相同，因为热力学体系要到达平衡是需要时间的。也就是说在一个热力学体系演化过程中的任意时刻体系并不处于平衡态。为了解决这个矛盾，产生了准静态过程这个概念。

一个准静态过程是指一个演化的无穷慢的热力学过程，由于体系演化的速度无穷小，因此在过程中的每一个时刻体系都处于平衡态。真实的体系都不是准静态的。但是对于演化的足够慢的体系可以近似认为它们是处于准静态过程。例如如图所示的一个压缩气体的过程。在压缩时不是一下加上很大的外力使得气体体积缩小。而是缓慢地，逐渐在体系上增加外压力。让体系慢慢地从初态压缩为末态。在之后的讨论中，如不加特别说明，默认讨论的过程为准静态过程。



做功与内能

考虑一个平衡态气体体系，其压强为 P ，体积为 V ，如果在压强不变的情况下，体积发生很小的变化 dV ，那么作用在该体系的外力做功为

$$\delta W = -PdV$$

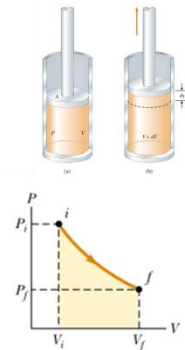
上式里的负号是因为外力的方向和体系体积膨胀的方向是相反的。或者说当体系膨胀时是体系对外界做功，外界对体系做负功。因此在热力学中谈到做功时需说明是体系对外做功还是外界对体系做功，两者的符号相反。

对于一个准静态过程，当体系的体积从 V_i 变化为 V_f 时，体系对外做的总功为

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

应注意此积分是不仅仅与初末态有关，而且依赖于热力学过程。

这也是之前的微功式子里符号用的是 δW 而不是 dW ，因为做功大小是依赖于过程的，它不是一个全微分。从右图可以看到，初末态为压强体积（P-V）图上的两个点，但在不同的热力学过程中其中的PV曲线可能并不相同，比如在此压缩过程中是否控制温度保持不变就会造成PV曲线的不同。而体系做的总功对应于该曲线所覆盖的面积。不同的曲线其覆盖的面积并不相同。



内能与热力学第一定律

在分子动理论中，可以看到物质的温度本质是分子的热运动，温度的改变对应于分子热运动的平均动能变化。因此要改变物体的温度就需要为物体提供能量，或者拿走能量。在热力学过程中能量的来源应该是外界做的功。

在热力学过程中体系会吸收或放出热量 Q ，同时体系的体积发生改变，会对外总功。最初人们在实验中发现初末态确定的情况下，体系所吸收的热量 Q 与对外做功 W 的差

$$Q - W$$

总是不变的。这个值与热力学过程（包括非准静态过程）无关。这与力学中保守力做功的过程有一定的相似性。因此可以定义一个类似势能的量，称为体系的**内能** E_{int} 。末态内能与初态内能的差别就等于这个值

$$\Delta E_{int} = E_{int,f} - E_{int,i} = Q - W$$

对于一个无穷小的过程上式可以写成

$$dE_{int} = \delta Q - \delta W$$

其中之所以写 δQ 而不是 dQ ，理由同样是体系吸收或放出的热量是依赖于热力学

过程的。

这一式子就是**热力学第一定律**的最初表述：**体系内能的增加等于体系所吸收的热量减去体系对外做功**。从分子动理论的角度看，体系的内能就是体系中所有粒子的总能量，这里需去除体系整体运动的动能，原因是这部分能量并不为热力学过程做贡献（可以想象在不同的惯性参照系中会看到体系整体运动的动能不同，但温度等热力学量没有变化）。因此热力学第一定律所表述的内容其实质就是能量守恒。也就是体系内能的改变为吸收的热能减去对外总功。需要注意的是对于真实气体，分子间是有相互作用的，也就是说存在着势能。当体系中分子间平均间距发生改变的时候，其总势能也会发生变化。因此在内能的定义中除了粒子总动能外，还包括粒子间相互作用的总势能。而对于理想气体而言，由于内能仅包含了粒子的动能，而动能与温度成正比，因此理想气体的内能仅为温度的函数。

能量均分定律

在一个实际的热力学体系中，体系的能量包含有不同的形式。如体系中若包含不同的粒子，每种粒子都会有动能。对于一种分子而言，由于其构成的差别，也会有不同大小的运动自由度。对于单原子粒子而言，可以视为质点，其自由度为 3（三个独立的运动方向）。而对于双原子粒子而言，就不能看成质点，而应该视为两个相距一定距离的双质点系统，那么这个体系的运动就可以分解成质心运动（三个自由度）、绕质心的转动（两个自由度），相对质心的振动（两个质点间距的变化、一个自由度）。

从经验上看，在粒子热运动的过程中会通过碰撞将能量均匀地传递到各种运动模式中去。因此总结出**能量均分定律**：对于每个自由度粒子所具有的平均能量是相同的，都为 $\frac{1}{2}k_B T$ 。因此对于一个具有 t 个平动自由度， r 个转动自由度， s 个振动自由度的体系，每摩尔该体系的内能为

$$U^{mol} = \frac{r + t + 2s}{2} N_A k_B T = \frac{r + t + 2s}{2} RT$$

其中 N_A 为阿佛加德罗常数。注意其中振动自由度的贡献比平动和转动大一倍，这是因为如果体系会振动的话一定有相互作用，因此还需计算相互作用的势能，而这部分的能量与振动的动能是一样的大的。

由之前的讨论知对于单原子分子，其摩尔内能为

$$E_{mol} = \frac{3}{2} N_A k_B T = \frac{3}{2} RT$$

而对于双原子分子，其摩尔内能为

$$E_{mol} = \frac{7}{2} N_A k_B T = \frac{7}{2} RT$$

对于体积不变的热力学过程，体系不做功，因此所吸收的热能全部转换成内能，因此摩尔等容比热容为

$$C_V^{mol} = \frac{dE^{mol}}{dT} = \frac{r + t + 2s}{2} R$$

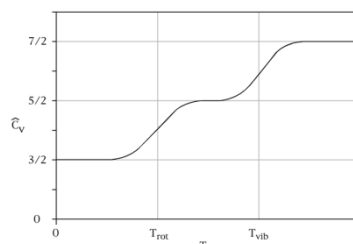
因此对于双原子分子气体，其摩尔等容比热容为

$$C_V^{mol} = \frac{7}{2} R$$

下表为在 $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ 时通过实验测量的一些双原子分子气体的摩尔等容比热容

Diatomic gas	$C_{V,m}$ (J/(mol·K))	$C_{V,m} / R$
H ₂	20.18	2.427
CO	20.2	2.43
N ₂	19.9	2.39
Cl ₂	24.1	3.06
Br ₂ (vapour)	28.2	3.39

可以看到其值并不是 $\frac{7}{2}R$ ，而且相差还比较大。这不能简单用理想气体和实际气体的差别来解释。实际上在不同的温度下，分子的转动自由度和振动自由度所起的作用是不一样的。这是量子力学效应所造成的影响。在低温下，体系仅体现平动自由度，或者说分子并没有转动或振动。当温度升高到一定程度时，分子的转动态被激发出来，更高的温度下激发出振动自由度。如下图所示



能量均分定律不是仅对于同一分子的不同运动自由度进行能量均分，而是对所有的热运动粒子进行能量均分。如对于多种分子组成的混合气体，不同分子的每个自由度所对应的平均能量都是 $\frac{1}{2}k_B T$ ，无论这些分子是大分子还是小分子。同时这也就意味着对于混合气体组成的气体，在平衡态不同分子的运动速度是不同的。对于常温下的分子，由于热运动不足以将其中的电子从基态激发到高能态，因此电子的能量不对热运动做贡献。但对于金属来说，其中有部分电子为自由电子，可以在金属中做热运动，因此它们也对体系的内能做贡献，而每个电子的贡献平均也是 $\frac{1}{2}k_B T$ 。对于一些大颗粒物质，如灰尘，花粉等会在气体或液体中做布朗运动，这也是由于气体或液体分子随机碰撞所产生的热运动。因此它们每自由度的能量也是 $\frac{1}{2}k_B T$ 。

常见的热力学过程

● 等容过程 (Isochoric process)

等容过程是指在热力学过程中保持体系的体积不变的过程。该过程在 PV 图上表现为平行于压强轴的直线。如图所示。在等容过程中体积不发生变化

$$\Delta V = 0$$

因此在此过程中体系不做功

$$\Delta W = p\Delta V = 0$$

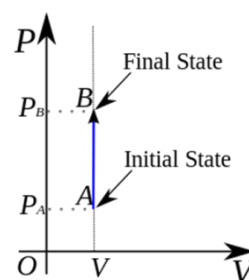
由热力学第一定律知体系内能的增加为所吸收的热量

$$dE_{int} = \delta Q - pdV = \delta Q$$

比热容定义为在一个热力学过程中所吸收的热量与温度差的比值。但我们已经知道体系所吸收的热量多少是跟热力学过程相关的。相同的初末态，不同的热力学过程，其吸收的热量是不一样的，因此对于同一物质而言，不存在单一的比热容，而是应该相对应热力学过程定义比热容。在体积不变的过程中的比热容称为等容比热容

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dE_{int}}{dT}$$

在等容过程中所吸收的热量为



$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = C_V(T_f - T_i)$$

对于单原子分子理想气体而言，其内能为

$$E = \frac{3}{2}nRT$$

因此等容比热容为

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

● 等压过程 (Isobaric process)

等压过程为压强不变的热力学过程，在 PV 图上表现为平行于体积轴的直线。

在等压过程中体系做功为

$$W = \int p dV = p\Delta V$$

根据理想气体方程 $pV = nRT$ ，可得对于等压过程

$$d(pV) = p dV = nR dT$$

因此体系做功又可以写成

$$W = nR\Delta T$$

由于对于理想气体，体系的内能仅与温度有关。而且内能为状态函数，也就是说其大小仅与所处的状态有关，与热力学过程无关。因此对于等容过程初末态的内能差可以用与该初末态温度相同的等容过程来计算，即

$$\Delta E_{int} = C_V \Delta T$$

由热力学第一定律 $\Delta E_{int} = Q - W$ 可以得到该过程所吸收的热量为

$$Q = \Delta E_{int} + W = C_V \Delta T + nR \Delta T$$

定义该过程的比热容为等压比热容

$$Q = C_p \Delta T$$

最后可以得到等压比热容为

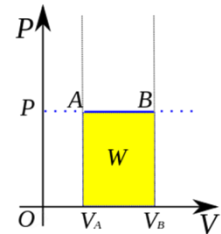
$$C_p = C_V + nR$$

● 等温过程 (Isothermal process)

等温过程为温度不变的热力学过程，根据理想气体状态方程可以得到

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{constant}}{V}$$

因此在等温过程中压强与体积成反比，其 PV 曲线如图。在等温过程中体系做功



为

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

在等温过程中温度不变，所以体系的内能没有发生变化

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

从而体系所吸收的热量都转化为对外做功

$$Q = W$$

由于在等温过程中体系会吸收或放出热量，但温度没有改变，因此这个过程的比热容为无穷大。

● 绝热过程 (Adiabatic process)

绝热过程是指在热力学过程中体系与外界没有热交换

$$Q = 0$$

所以在绝热过程中要对外做功需要减少体系的内能

$$\Delta E_{int} = -W$$

由于在温差 dT 下体系内能的变化为

$$dE_{int} = C_V dT$$

因此体系对外做功为

$$\delta W = -C_V dT$$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，可得

$$pdV + Vdp = nRdT$$

由于体系做功

$$\delta W = pdV = -C_V dT$$

可以得到方程

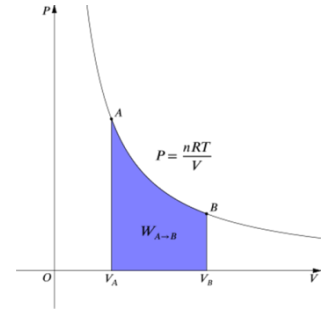
$$pdV + Vdp = -\frac{nR}{C_V} pdV$$

由此可得

$$\frac{C_V + nR}{C_V} pdV = -Vdp$$

或

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

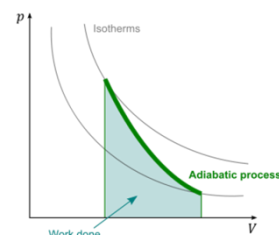


定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, 对上式做积分可得

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{constant}$$

即

$$pV^\gamma = \text{constant}$$



由此式可以得到相应的 PV 曲线, 可以看到其斜率大小比等温曲线要大。上式也可以用理想气体状态方程转换成

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant} \quad \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{constant}$$

在绝热过程中由于没有吸放热, 但是有温度变化, 所以该过程的比热容为零。

● 多方过程 (Polytropic process)

在讨论热力学过程时常用的还有一种称为多方过程的热力学过程。多方过程满足关系

$$pV^n = \text{constant}$$

其中 n 为常数, 称为多方指数, 为做区别, 此处将体系的摩尔数记为 ν 。对其微分可得

$$V^n dp + npV^{n-1} dV = 0$$

即

$$pdV = -\frac{1}{n} V dp$$

考虑到

$$V dp + p dV = \nu R dT$$

可得

$$pdV = \frac{1}{n} (pdV - \nu R dT)$$

即

$$pdV = -\frac{\nu}{n-1} R dT$$

由此可得在多方过程中体系做功为

$$W = \frac{\nu R}{n-1} (T_i - T_f)$$

过程中体系吸热为

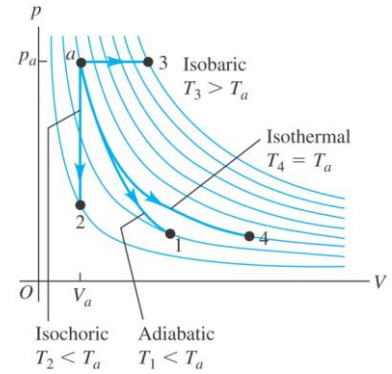
$$\delta Q = dE + \delta W = C_v dT - \frac{\nu}{n-1} R dT = C_v \frac{n-\gamma}{n-1} R dT$$

因此多方过程的比热容为

$$C_n = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}$$

对于多方过程，当 n 取不同值时会对应之前讨论的几个过程，

- $n = 1$ ，则 $pV = nRT = \text{constant}$ ，即等温过程；
- $n = 0$ ，则 $p = \text{constant}$ ，即等压过程；
- $n = \infty$ ， $Vp^{1/\infty} = V = \text{constant}$ ，即等容过程
- 则 $p = \text{constant}$ ，即等压过程；
- $n = \gamma$ ，即绝热过程；



内能

对绝热过程对其 pV 关系 $pV^\gamma = \text{constant}$ 微分可得

$$V^\gamma dp + \gamma p V^{\gamma-1} dV = 0$$

又可以写成

$$V dp + \gamma p dV = 0$$

由于绝热过程又满足方程

$$pdV + Vdp = -\frac{nR}{C_V}pdV = (1 - \gamma)pdV$$

则

$$\frac{d(pV)}{\gamma - 1} = -pdV$$

因此内能的变化为

$$dE_{int} = -\delta W = -pdV = \frac{d(pV)}{\gamma - 1}$$

即

$$pV = (\gamma - 1)E_{int}$$

由于 $pV = nRT$ ，最后得到一个热力学体系其内能为

$$E_{int} = \frac{1}{\gamma - 1}nRT$$

对于单原子分子气体 $C_V = \frac{3}{2}nR$ ， $C_p = \frac{5}{2}nR$ ，则 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$ 。因此可以得到

$$E_{int} = \frac{3}{2}nRT$$

这与分子动理论的结论是一样的。