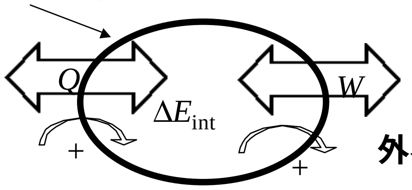
3. 熱力學第一定律（The First Law of Thermodynamics）

3.1 熱力學第一定律
3.2 熱力學過程(Thermodynamic Process)
3.3 理想氣體熱力學過程之功、熱與內能變化
- I. **等體積過程**(isometric or isochoric process)
- II. **等壓過程**(isobaric process)
- III. **等溫過程**(isothermal processs)
- IV. **絕熱過程**(adiabatic process)

熱力學第一定律

約束(constraint)



外界（環境）

由能量守恆可得：

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

ΔE_{int}：**內能變化**
Q：**系統與外界之熱交換（熱流入系統為正）**
W：**系統與外界能量以功的形式交換（系統對外做功為正）**
這個能量交換的過程稱做*熱力學過程*(*thermodynamic process*)。

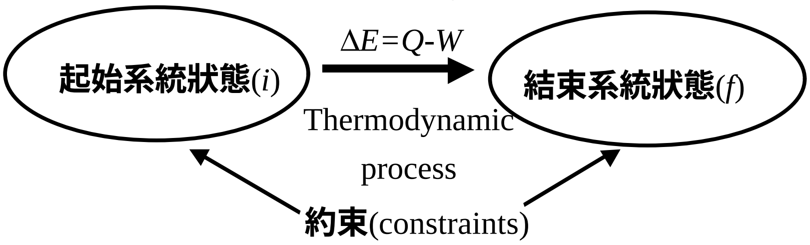
熱力學

Thermodyanmics:

The determination of the relationships among the various properties of materials, without knowing their internal structure.

熱力學

熱力學過程(Thermodynamic Process)

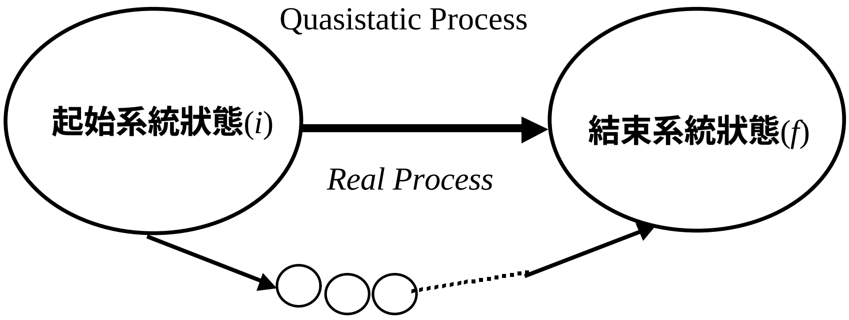


•**描述系統之平衡狀態**(state)**用狀態參數**(state variables)**，例如**p、V、T…**等，而非每一組成分子之**(x_i, p_i)。

•State variables**並非獨立的，其間的關係稱做狀態方程式，例如** $pV=nRT$

熱力學

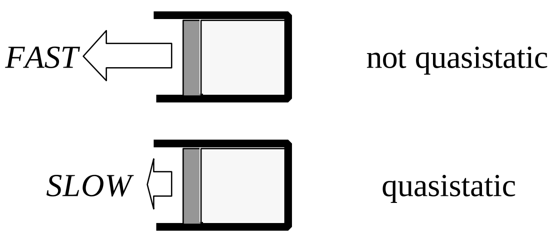
在熱力學過程中的任一時間均為平衡態（可用狀態參數描述之狀態）之過程稱為準靜態過程(quasistatic process)。我們大部分只討論準靜態過程。



任何中間態均為平衡態（可定義state variables）

熱力學

例題



多快叫快？多慢叫慢？

熱力學

時間是一個重要的問題？

這裡牽扯到

系統的反應時間(relaxation time):平衡系統受到一個小擾動後再恢復平衡狀態所需之時間。

觀察系統之時間。

擾動之時間。

熱力學

熱力學第一定律的微分形式： $dE = đQ - đW$

“d”和“$đ$”之不同

“d”是完全微分(exact differential)而“$đ$”是不完全微分(inexact differential)。

內能E是state variables之函數，例如對於理想氣體 $E = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} NkT$

$$dE = \frac{3}{2} pdV + \frac{3}{2} Vdp \qquad \textbf{or} \qquad dE = \frac{3}{2} kTdN + \frac{3}{2} NkdT$$

即$E=E(p,V)$或$E=E(N,T)$。

$đQ$ 和 $đW$ 則是連結兩個平衡態過程之結果，和過程有關，並不能寫成$Q(p,V)$、$W(p,V)$ [或$Q(N,T)$、$W(N,T)$]。

熱力學

氣體系統對外做功 $\text{đ}W = pdV$

$$dE = \text{đ}Q - \text{đ}W = \text{đ}Q - pdV$$

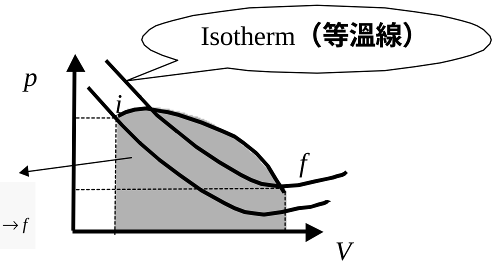
我們可以約束條件來分類熱力學過程：

名稱	固定的參數 (constraints)	改變的參數
Isothermal(等溫)	T	p,V
Isobaric(等壓)	p	V,T
Isometric(等體積)	V	p,T
Adiabatic(絕熱)	Q=0	p,V,T

熱力學

p-V diagram

熱力學過程可在p-V座標上畫出軌跡，曲線下所包括之面積即系統對外所做的功。



$$\textbf{Area} = \int_{V_i}^{V_f} pdV = \int_i^f \text{đ}W = W_{i\to f}$$

由1st law，$\Delta E = Q - W$

W**可由**p-V**圖面積求得，**ΔE**可由**T_i**及**T_f**決定，最後**Q**可算出。**

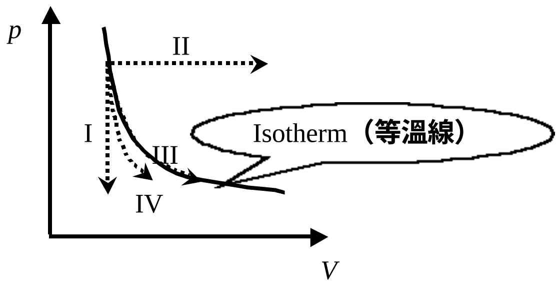
＊$W_{i\to f}$**顯然和由**i**到**f**之路徑有關。**

熱力學

理想氣體熱力學過程之功、熱與內能變化

$$\begin{cases} pV = nRT = NkT \\ E = \dfrac{3}{2}NkT = \dfrac{3}{2}nRT \quad \textbf{or} \quad \dfrac{f}{2}nRT \end{cases}$$

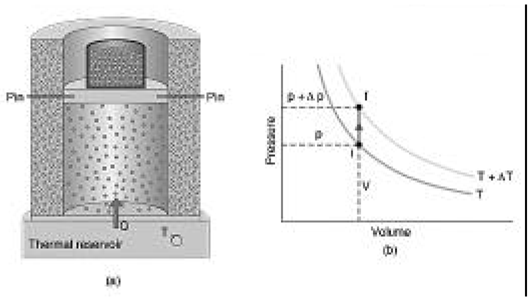
只考慮封閉系統（closed system）**，** dN=0



I isometric
II isobaric
III isothermal
IV adiabatic

熱力學

等體積過程(isometric or isochoric process)



dV=0→ $W = \int pdV = 0$

V=V_0

ΔE? **先求**T_f

熱力學

$$\left.\begin{aligned}p_iV_0 &= NkT_i\\ p_fV_0 &= NkT_f\end{aligned}\right\}\frac{T_f}{T_i}=\frac{p_f}{p_i},T_f=\frac{p_f}{p_i}T_i$$

$$E_i=\frac{3}{2}NkT_i,E_f=\frac{3}{2}NkT_f$$

$$\Delta E=E_f-E_i=\frac{3}{2}Nk(T_f-T_i)=\frac{3}{2}NkT_i\left(\frac{p_f}{p_i}-1\right)$$

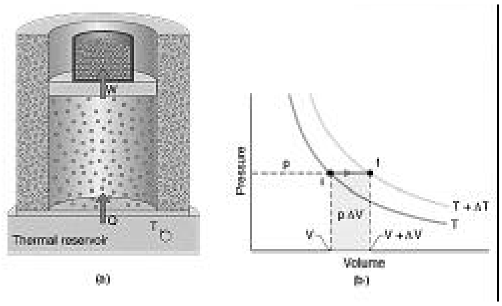
$$Q=\Delta E+W=\Delta E$$

莫耳定容比熱(n=1) $C_V=\left.\frac{\bar{d}Q}{dT}\right|_{V=const.}=\frac{dE}{dT}=\frac{3}{2}R$

雙原子分子： $E=\frac{5}{2}NkT,C_V=\frac{5}{2}R$

熱力學

等壓過程(isobaric process)



$$p=p_0$$

$$W=\int_{V_i}^{V_f}pdV=p_0\int_{V_i}^{V_f}dV=p_0(V_f-V_i)$$

熱力學

$$\left.\begin{array}{l} p_0V_f = NkT_i \\ p_0V_f = NkT_f \end{array}\right\} \frac{T_f}{T_i} = \frac{V_f}{V_i}, T_f = \frac{V_f}{V_i}T_i$$

$$E_i = \frac{3}{2}NkT_i, E_f = \frac{3}{2}NkT_f$$

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{3}{2}Nk(T_f - T_i) = \frac{3}{2}NkT_i\left(\frac{V_f}{V_i} - 1\right)$$

$$Q = \Delta E + W = \frac{3}{2}Nk(T_f - T_i) + p_0(V_f - V_i)$$

$$= \frac{3}{2}p_0(V_f - V_i) + p_0(V_f - V_i)$$

$$= \frac{5}{2}p_0(V_f - V_i) = \frac{5}{2}Nk(T_f - T_i)$$

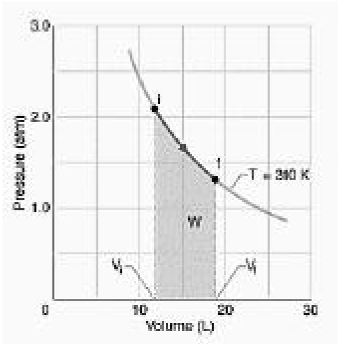
熱力學

莫耳定壓比熱(n=1) $C_p = \left.\frac{\text{đ}Q}{dT}\right|_{p=const.} = \frac{dE}{dT} = \frac{5}{2}R = C_V + R$

雙原子分子： $E = \frac{7}{2}NkT, C_p = \frac{7}{2}R$

熱力學

等溫過程(isothermal processs)



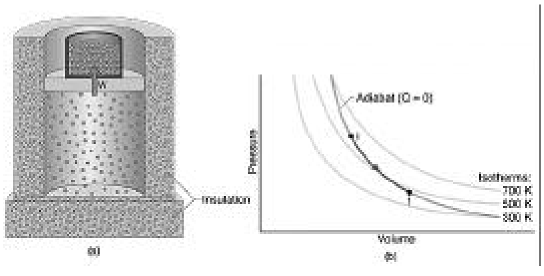
$T=T_0 \rightarrow \Delta E=0,\ Q=W$

$$W=\int_{V_i}^{V_f} p\,dV=\int_{V_i}^{V_f}\frac{NkT_0}{V}dV=NkT_0\ln V\Big|_{V_i}^{V_f}=NkT_0\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$=NkT_0\ln\frac{p_i}{p_f}=Q$$

熱力學

絕熱過程(adiabatic process)



$Q=0 \rightarrow \Delta E=-W$ **或 內能對外做功**

$$dE=nC_V dT, \qquad ndT=-\frac{p}{C_V}dV$$

$$pV=nRT \rightarrow pdV+Vdp=nRdT \rightarrow ndT=\frac{pdV+Vdp}{R}$$

熱力學

$$\frac{pdV + Vdp}{R} = -\frac{p}{C_V} dV$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V}\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) = -g\,\frac{dV}{V}, \qquad g = 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\ln p = -g \ln V + \textbf{constant}$$

$$pV^g = \textbf{constant}$$

$g = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$ **對單原子分子**g=5/3，**對雙原子分子**g=7/5。

$$pV^g = pVV^{g-1} = nRTV^{g-1} \rightarrow TV^{g-1} = \textbf{constant}$$

$$T_iV_i^{g-1} = T_fV_f^{g-1}$$

$$\Delta E = -W = \frac{f}{2}Nk(T_f - T_i) = \frac{f}{2}NkT_i\left[\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{g-1} - 1\right]$$

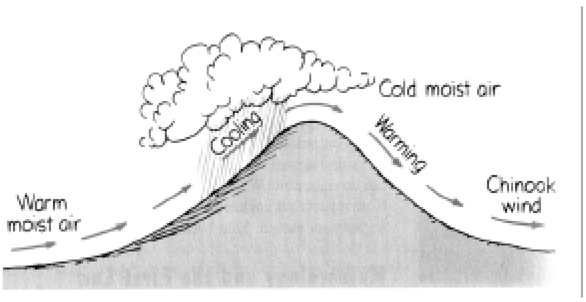
中興大學物理系 孫允武 19

熱力學

例題 **一些絕熱膨脹或壓縮的例子**

(1) **吹氣與哈氣的差別**

(2) **焚風**



中興大學物理系 孫允武 20