

# 摩尔热容

---

$$Q = nC\Delta T$$

n: 摩尔数

C: 摩尔热容（1mol分子的热容）

注意：热容并不是指物体能容纳多少热量，  
而是和能量流入流出相关

# 物质的热容（常压）

近似的比热容和摩尔热容（常压下）

	比热容	摩尔质量	摩尔热容
Substance	Specific Heat, $c$ (J/kg · K)	Molar Mass, $M$ (kg/mol)	Molar Heat Capacity, $C$ (J/mol · K)
Aluminum	910	0.0270	24.6
Beryllium	1970	0.00901	17.7
Copper	390	0.0635	24.8
Ethanol	2428	0.0461	111.9
Ethylene glycol	2386	0.0620	148.0
Ice (near 0°C)	2100	0.0180	37.8
Iron	470	0.0559	26.3
Lead	130	0.207	26.9
Marble (CaCO <sub>3</sub> )	879	0.100	87.9
Mercury	138	0.201	27.7
Salt (NaCl)	879	0.0585	51.4
Silver	234	0.108	25.3
Water (liquid)	4190	0.0180	75.4

# 固体的摩尔热容

固体的摩尔热容均在  $25 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$

杜隆-珀替定律(经典理论)

振动 (动能+势能)

每个原子 平均动能  $\frac{3}{2}kT$

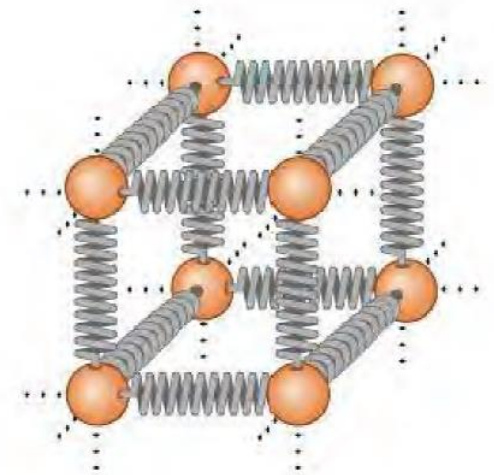
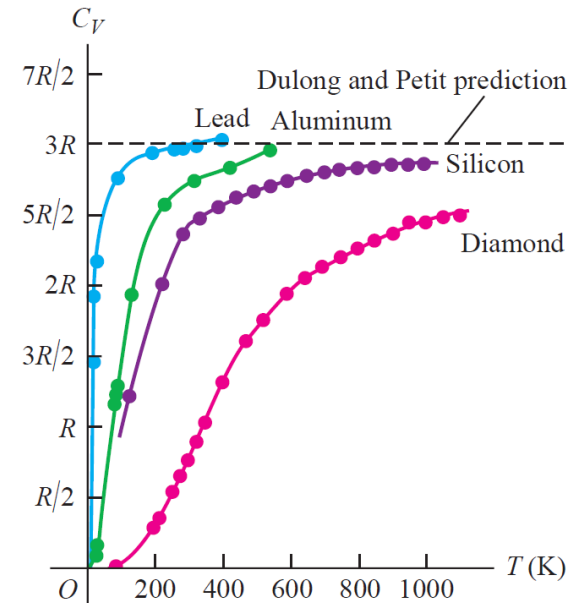
平均势能  $\frac{3}{2}kT$

每个原子 平均能量  $3kT$

固体总内能  $U = 3NkT = 3nRT$

固体摩尔热容  $C_V = 3R$

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



# 热力学

热力学：研究物质热现象与热运动的规律。不考虑物质微观结构和过程，以观测和实验事实为依据，从能量观点出发，分析研究热力学系统状态变化过程中有关热功转换的关系与条件。

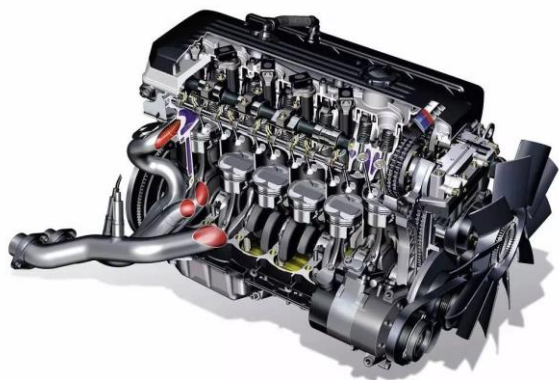


热力学三大定律

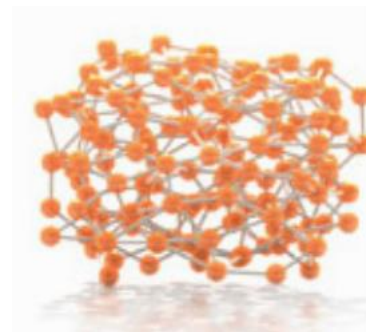
# 功、热量和内能

热力学系统：可以看作是一个单元的物体的集合，并且可能和外界交换能量。

热力学的过程：系统的状态参量（温度、压强、体积）发生变化，由一个平衡态过渡到另一个平衡态。



# 热力学过程



高速降温  
非晶



...

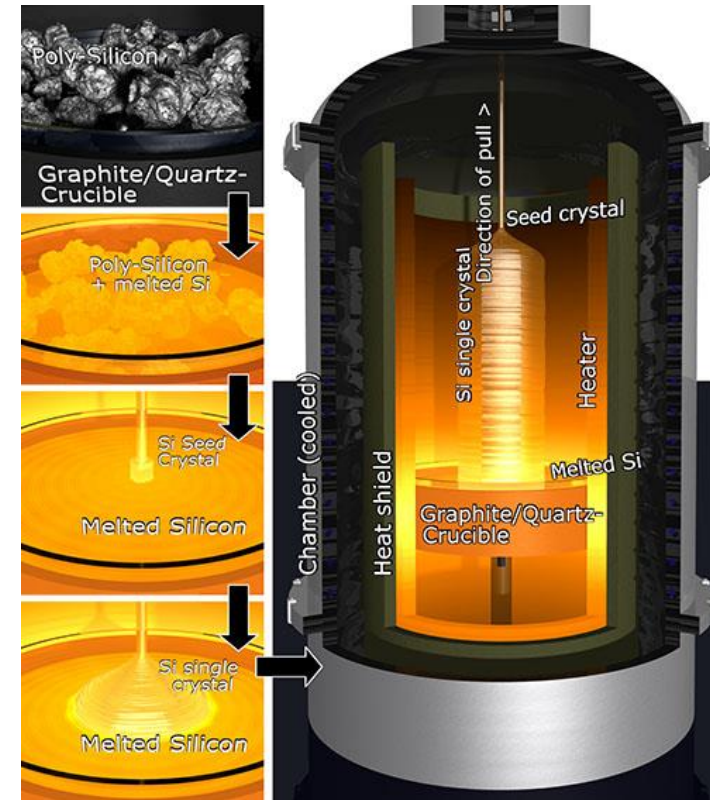
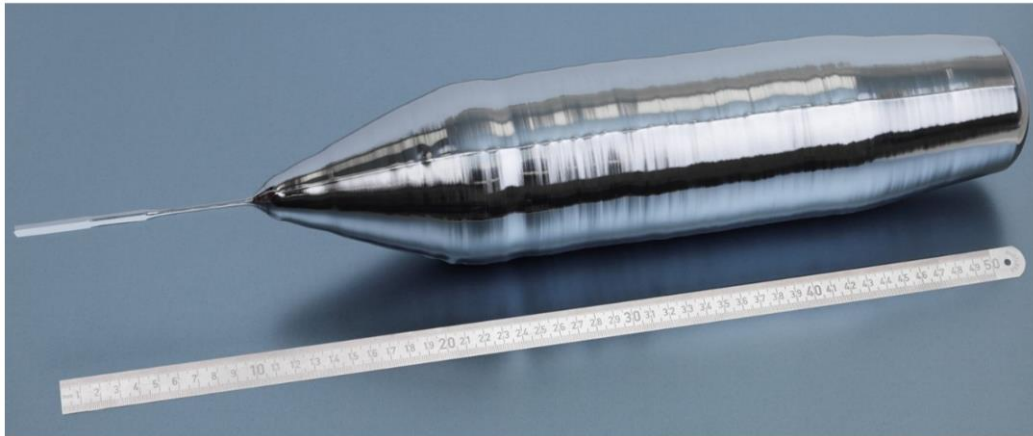


低速降温  
晶体

准静态的过程



# 硅单晶的生长



从沙子到芯片的制作过程

CH 0



所有的芯片都来源于一种非常简单的原料——  
All chips start out with a very simple raw material

播放 00:05 / 13:25

720P 倍速 全屏



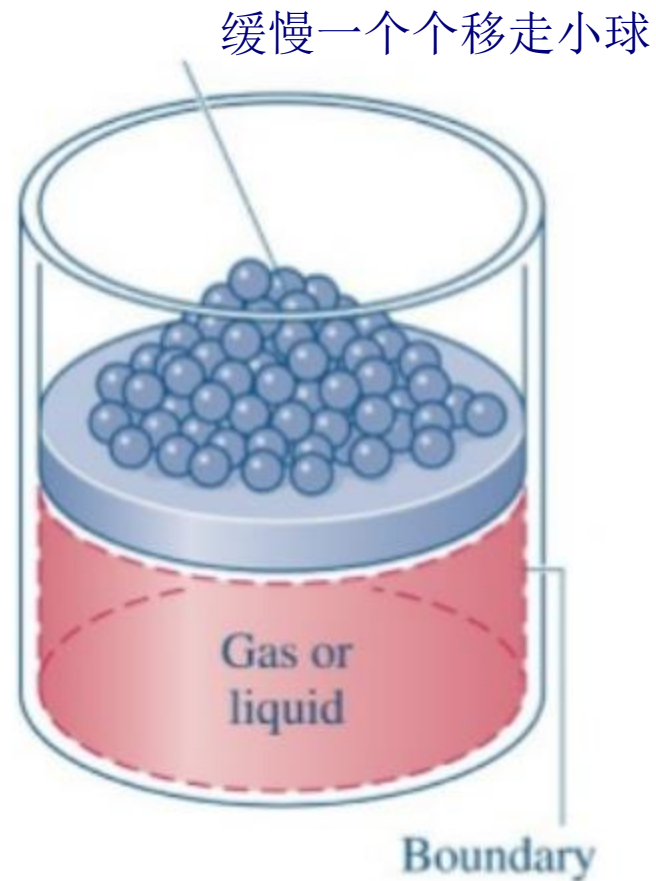
# 准静态的过程



慢速压缩，准静态，每一步都是平衡态



快速压缩，非平衡态



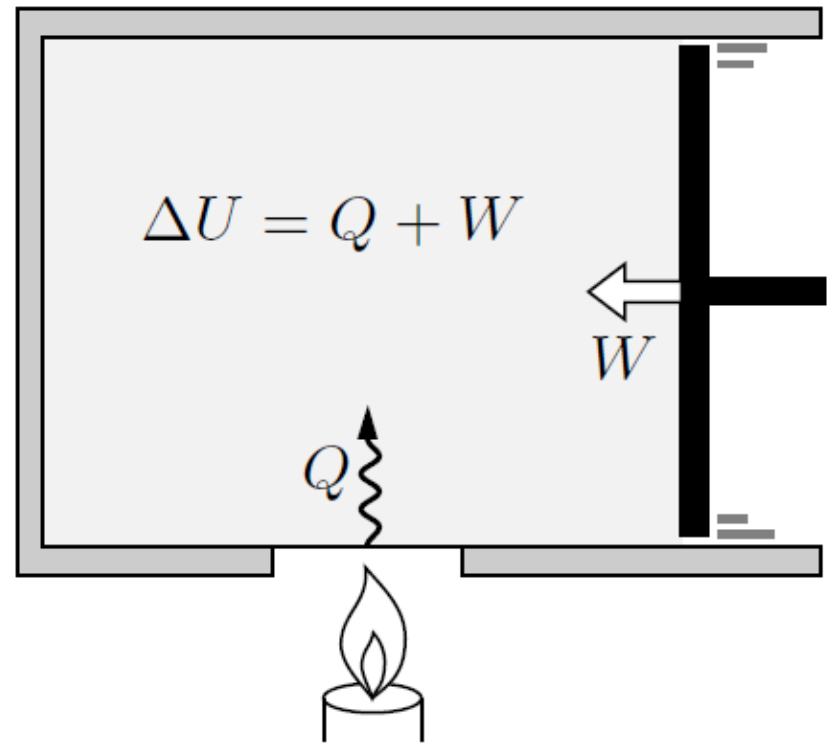
# 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

系统内能的改变等于外界对系统所做的功以及外界传递给系统的热量之和。

做功：

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$



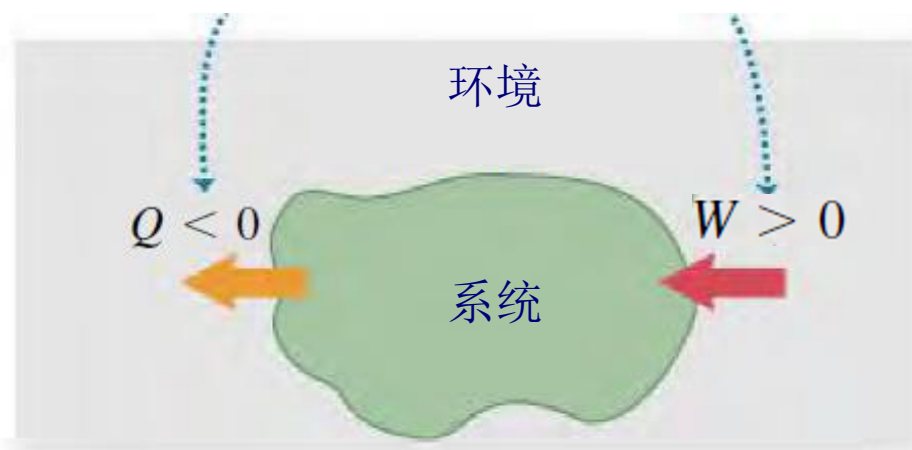
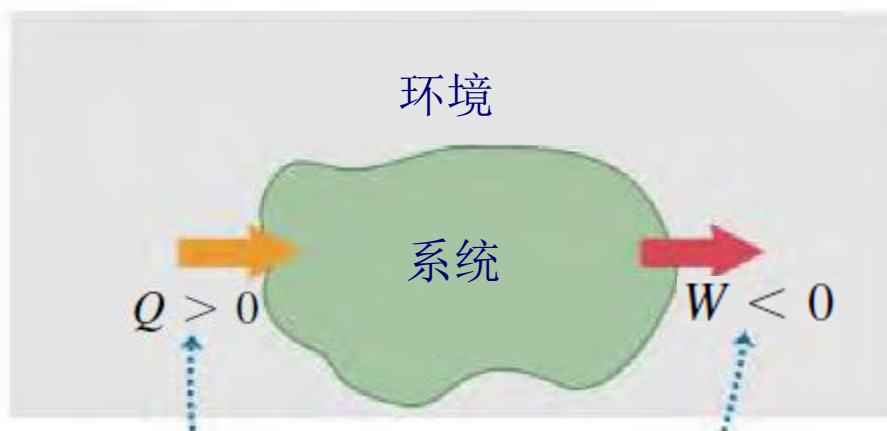
# 热力学系统和环境的能量交换

和环境的能量交换： 热量传递 $Q$ 和做功 $W$

符号的定义：

环境传递热量给系统：  
 $Q$

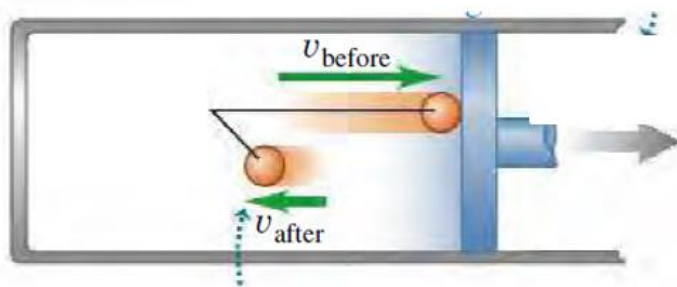
环境（外界）对系统做功：  
 $W$



# 对外做功的符号

分子碰撞活塞，活塞向外移动

(a)



活塞运动方向

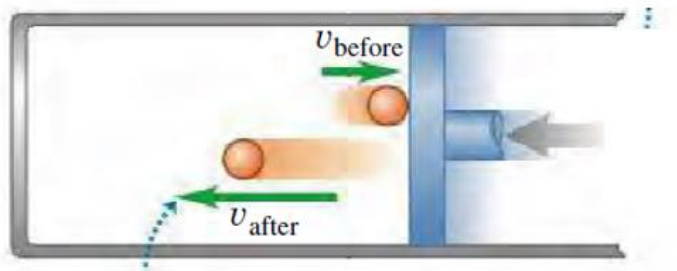
$$W < 0$$

系统对外做功：  
负值

分子损失动能

(b)

活塞向内移动



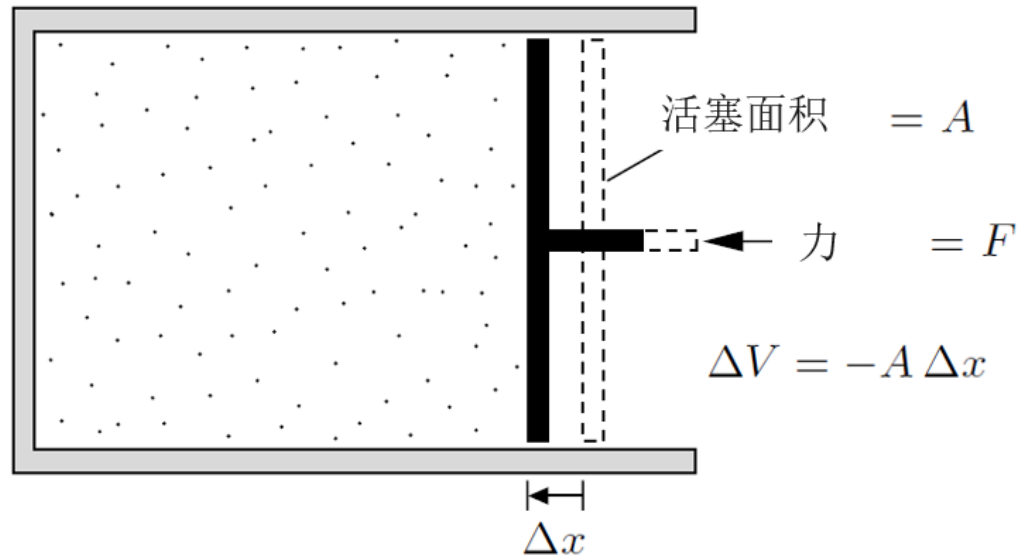
活塞运动方向

$$W > 0$$

外界对系统做功：  
正值

分子增加动能

# 做功



$$W = PA\Delta x (\text{准静态压缩})$$

$A\Delta x$ 减少体积（压缩）

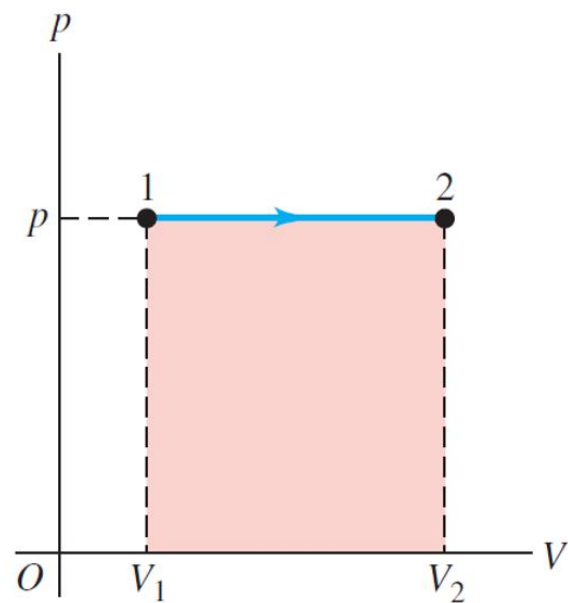
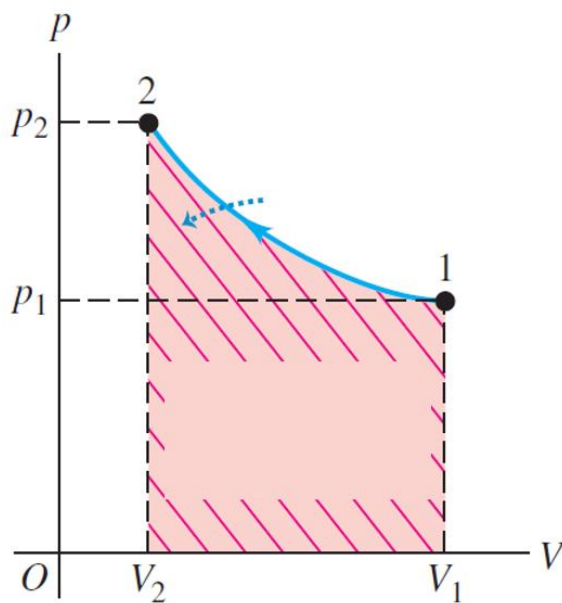
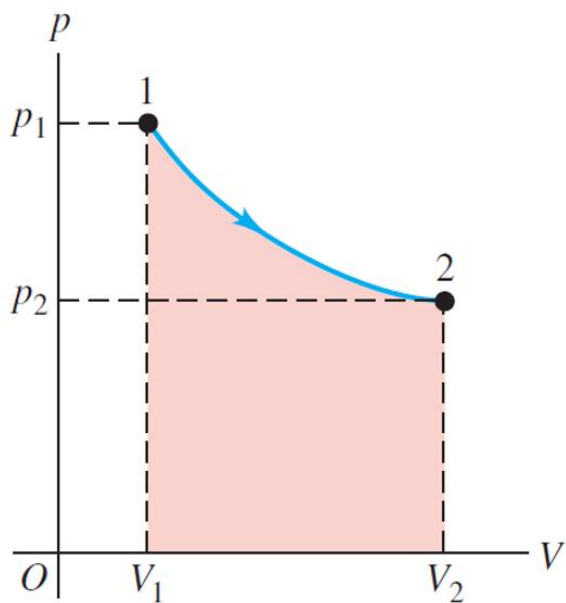
$$W = -P\Delta V$$



# 做功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

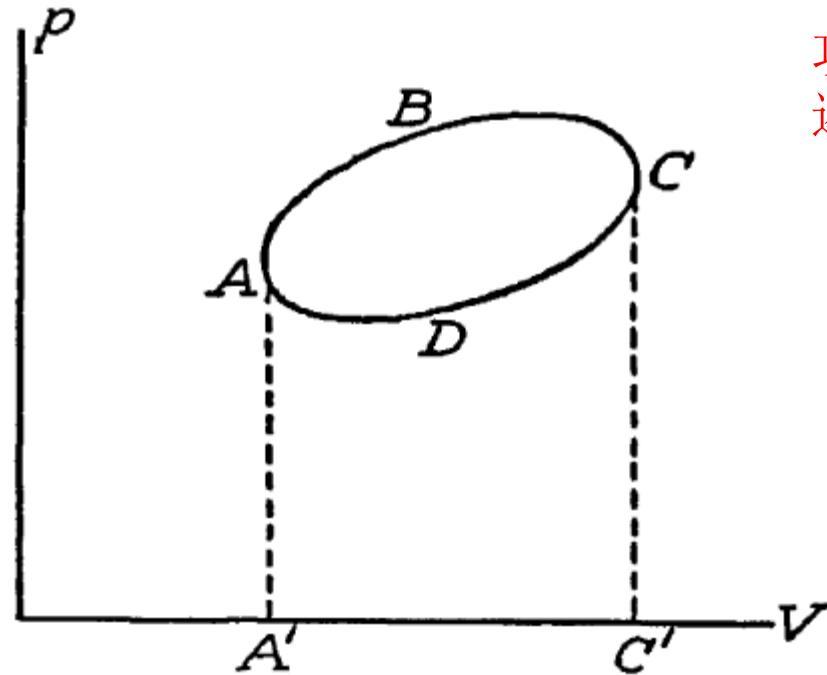
$$dW = -P dV$$



外界对气体做的功等于pV曲线下面积的负数

P通常是V的函数，会改变。

# 思考:



功不仅依赖于初末态，  
还和做功的路径有关。

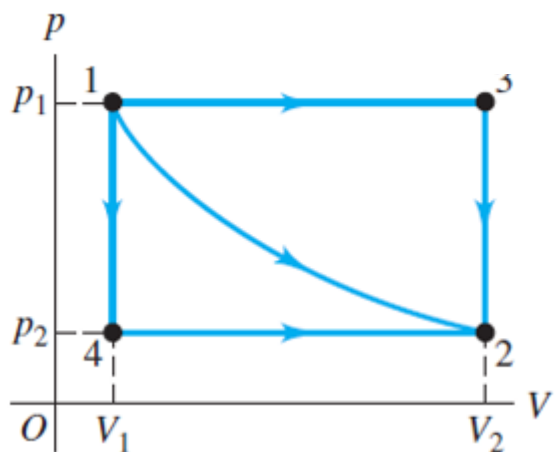
绕ABCD A一圈，系统做的功是多少？

A-B-C: 系统对外做功

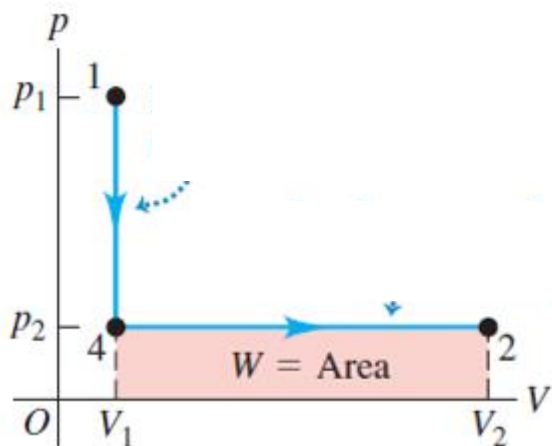
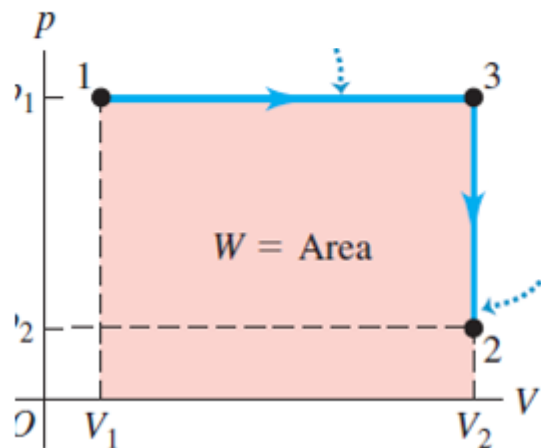
C-D-A: 外界对系统做功

总功: 圆包围的面积

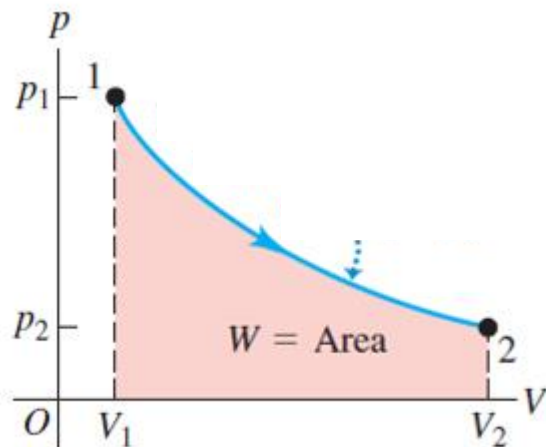
# 做功与路径



b) 先等压，再等体积变化



先等体积，再等压变化



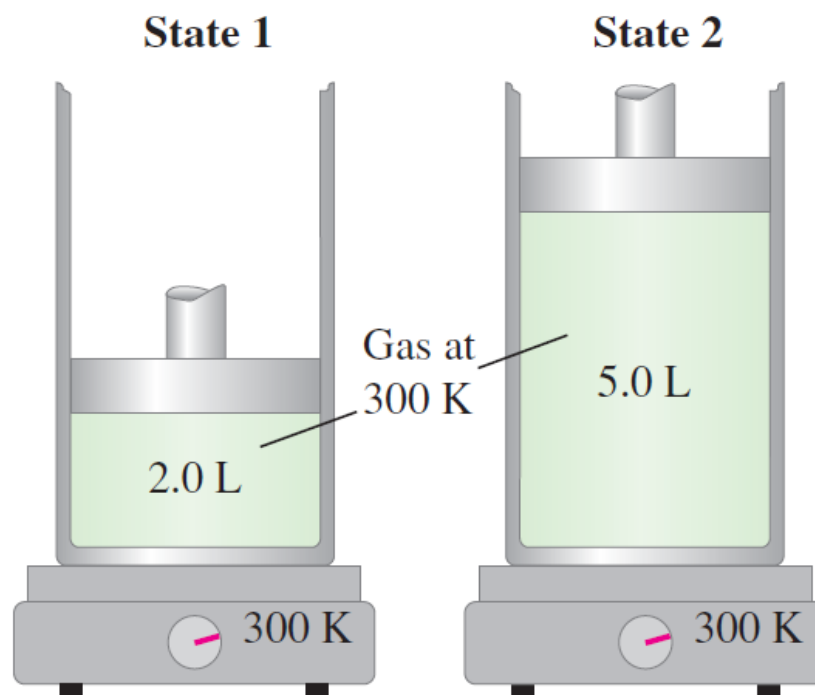
# 热量的传递

热量的传递定义为由于温度的差别而导致的能量的自发的传递

热量的传递不仅和初末态相关，也和路径有关

改变理想气体体积从2.0L 到5.0L并保持温度在300K.

方法1: 气体缓慢的膨胀，并从底部加热保持温度300K.



活塞移动，外界对系统做功小于0， 热量传递大于0

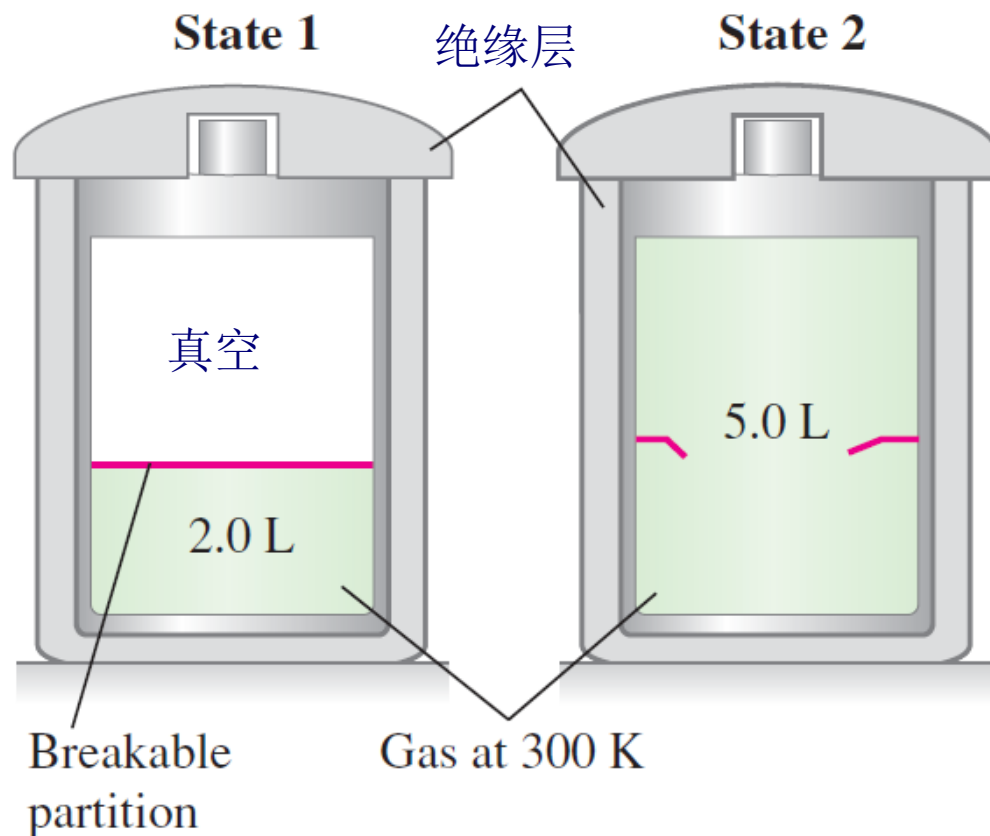
# 热量的传递

方法2:

不加热并且将系统用绝热层包裹。

开始用隔板分成两部分：上半部分真空。

抽去隔板，气体自由膨胀。



在此过程中，活塞不做功，  
无热量传递。所以热量传递  
也依赖路径，和功一样。

$$W=0, Q=0$$



# 热力学第一定律

---

外界对系统传递热量 $Q$ , 系统从内能 $U_1$ 初始状态改变到内能 $U_2$ 的终末平衡状态, 同时外界对系统做功 $W$ , 那么

$$\Delta U = Q + W$$

外界对系统传递的热量, 一部分使系统内能增加, 一部分用于系统对外做功。

微小变化过程:

$$dU = dQ + dW$$

# 四种不同的热力学过程

等体过程 (isochoric process)

$V = \text{常数}$

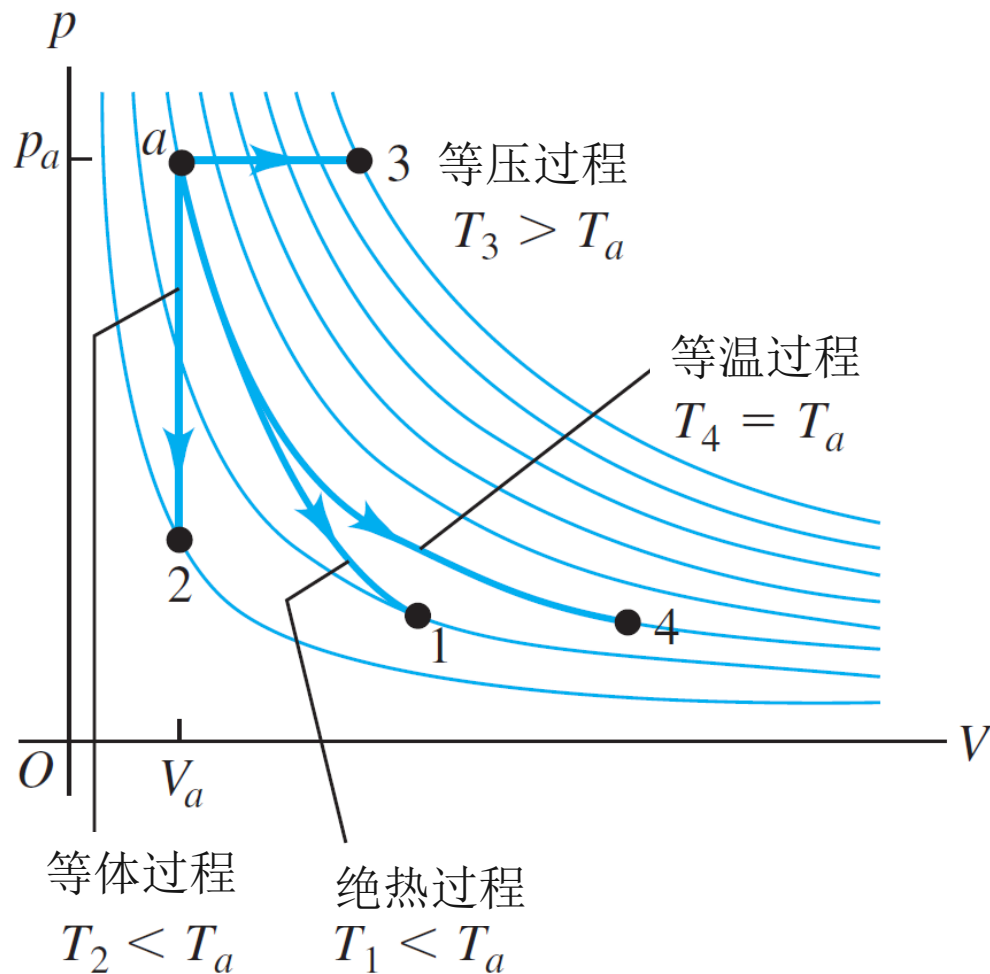
$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q$$

等温过程 (isothermal process)

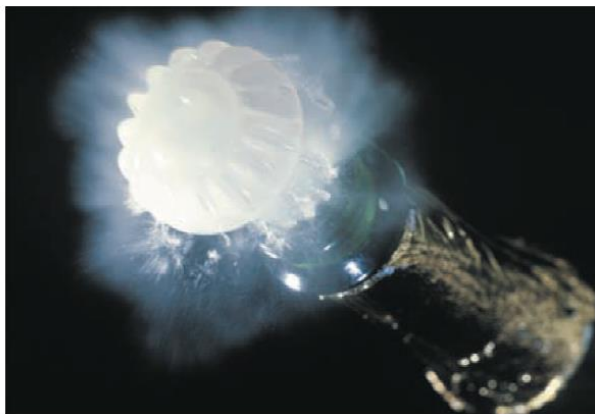
$T = \text{常数}$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = 0$$

$$Q = -W$$



# 四种不同的热力学过程



## 绝热过程 (adiabatic process)

彻底热绝缘，或过程很快来不及热交换。  
如开香槟时，瓶塞弹出速度快，  
来不及交换热量

$$Q = 0$$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W$$

绝热膨胀,  $W$  为负, 内能减少, 温度下降

绝热压缩,  $W$  为正 (环境对系统做功), 内能增加, 温度上升。

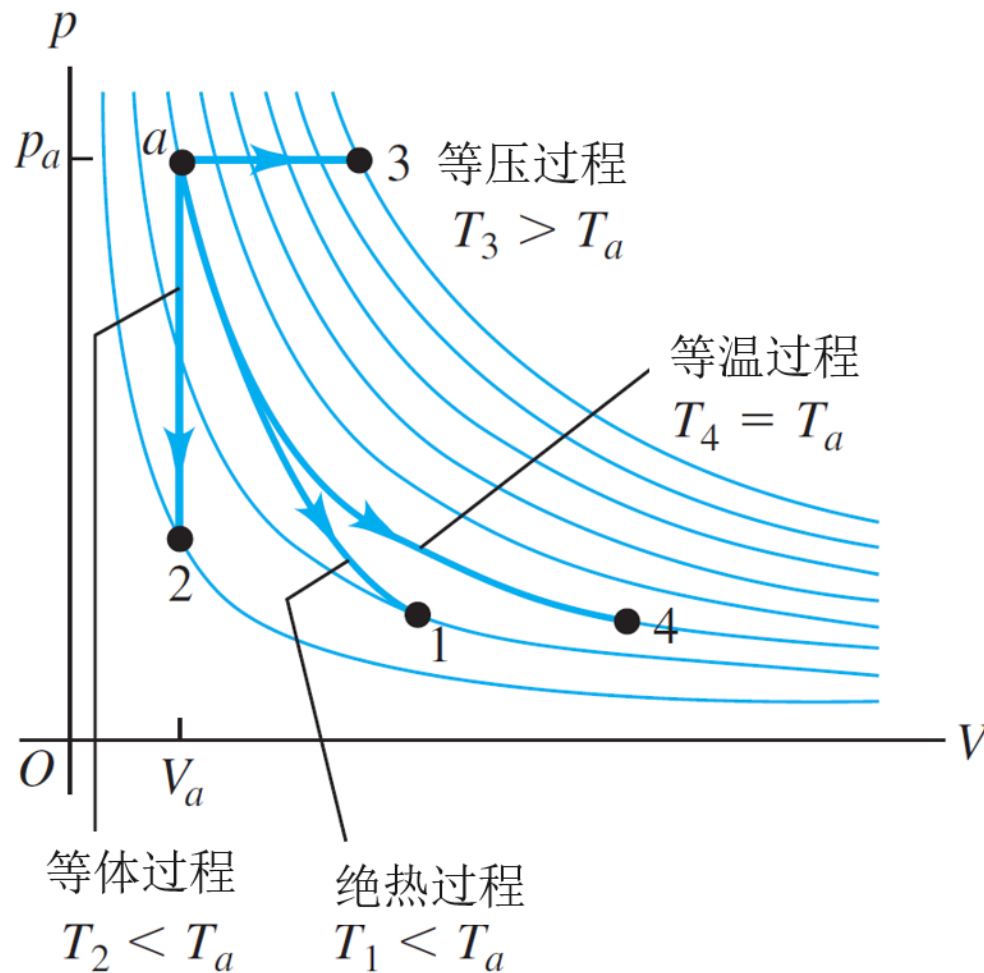


## 等压过程 (isobaric process)

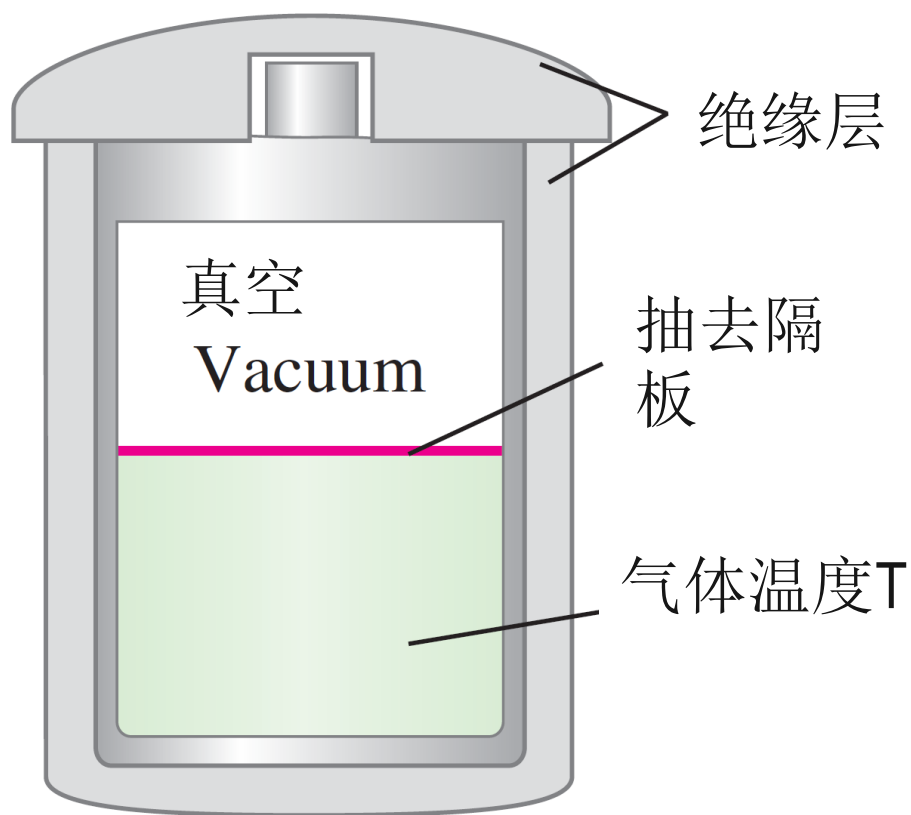
$$P = \text{常数}$$

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

# 四种不同的热力学过程



# 理想气体的内能



容器为绝热层包裹。抽去隔板，  
气体自由膨胀，温度变不变？

$$Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$$

$$\Delta T = 0$$

理想气体的内能仅仅和温度T相关，  
和压强P及体积V均无关。



# 热力学第一定律对于理想气体准静态过程的应用

## 一、等体过程 气体的摩尔定体热容

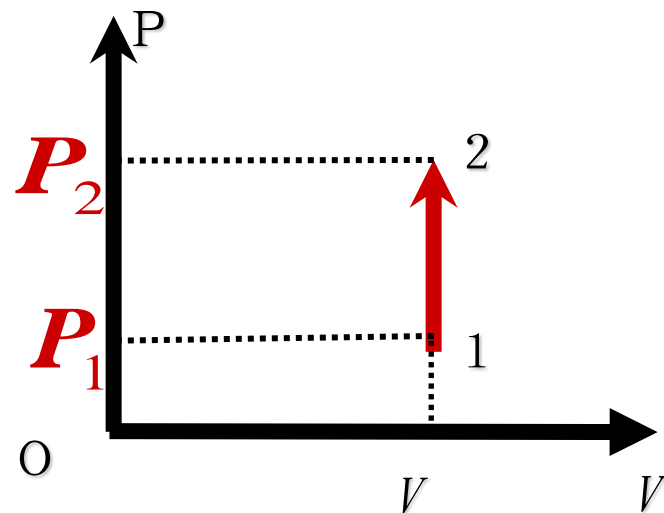
等体过程:

系统体积在状态变化过程中始终保持不变。

$$W = \int dW = -\int_{V_1}^{V_1} p dV = 0$$

$$W = 0$$

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U$$



等体过程中，系统对外不作功，吸收的热量全用于增加内能。

# 理想气体的等体过程

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV$$

$$dV = 0, \text{ 所以 } dW = 0$$

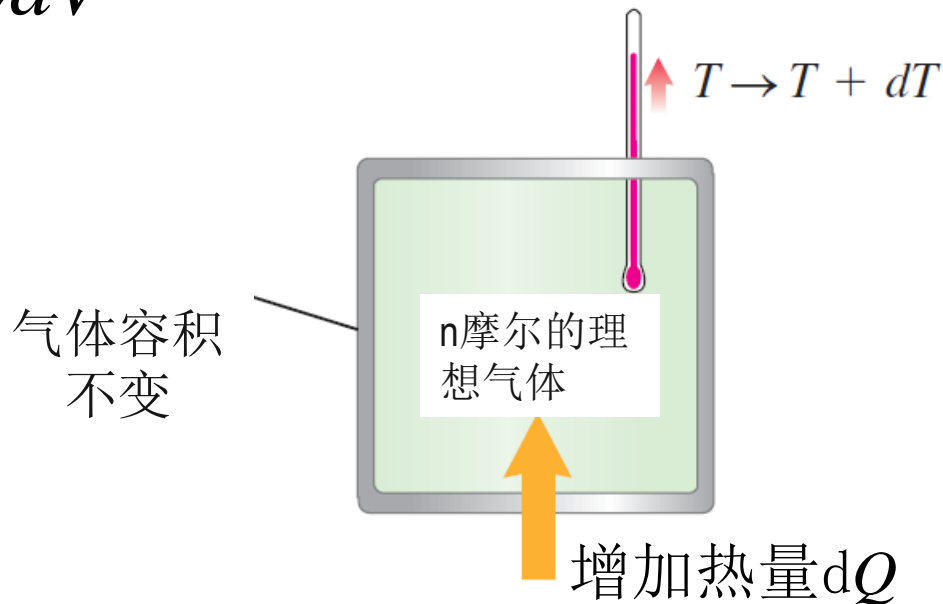
$$dU = dQ$$

所有热量转换成内能

$$\frac{dQ}{dT} = nC_{V,m}$$

$$\frac{dU}{dT} = nC_{V,m}$$

n: 摩尔数  
 $C_{V,m}$  定体摩尔热容

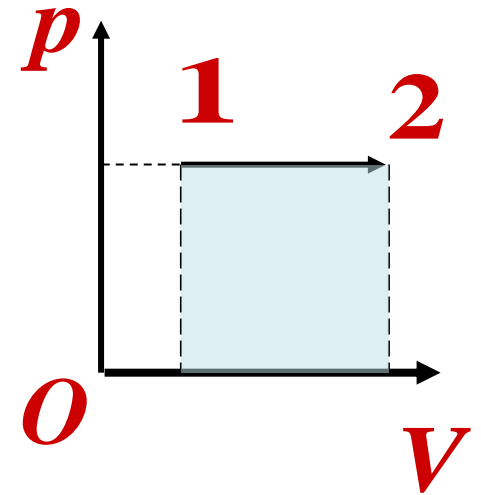


# 理想气体的等压过程

等压过程:

系统压强在状态变化过程中始终保持不变。

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_1 - V_2)$$



# 等压过程 理想气体的摩尔定压热容

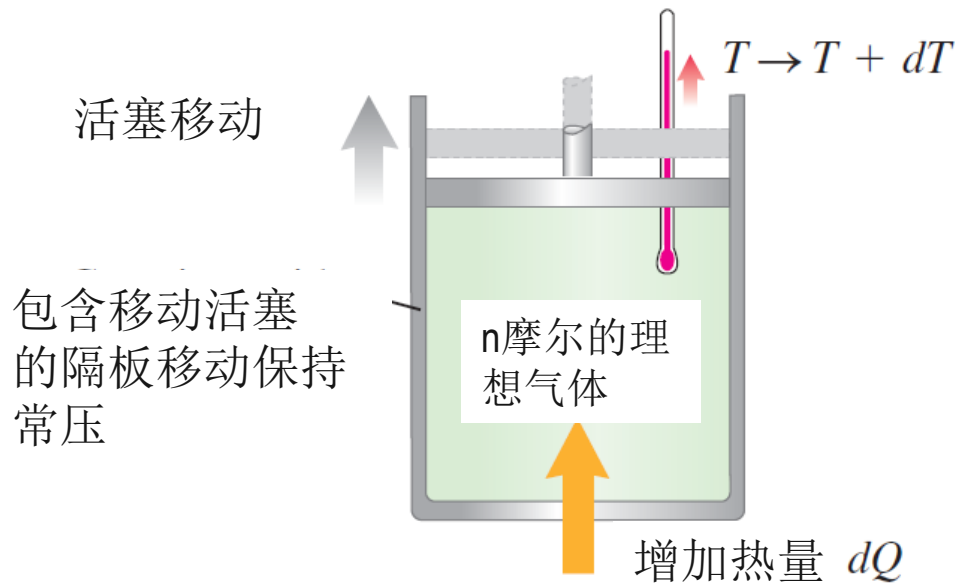
$$dQ_p = dU - dW$$

$$dW = -pdV = -nRdT$$

$$dQ_p = dU + nRdT$$

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{ndT}$$

$$nC_{p,m}dT = dQ_p = dU + nRdT$$



等压过程: 活塞运动过程中,  
压强不变

# 气体的摩尔定压热容

$$nC_{p,m}dT = dQ_p = dU + nRdT$$

$$nC_{V,m}dT = dU$$

理想气体的内能U仅取决于温度T,任何过程中内能的改变仅取决于温度的改变。

$$nC_{p,m}dT = nC_{V,m}dT + nRdT$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

迈耶公式

理想气体的摩尔定压压容比定容压容多一个常数R



# 理想气体的摩尔定压热容

$R$ 等于1mol 理想气体等压过程温度升高1K对外做的功。

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R \quad C_{p,m} = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

定义绝热指数(泊松比, 摩尔热容比):

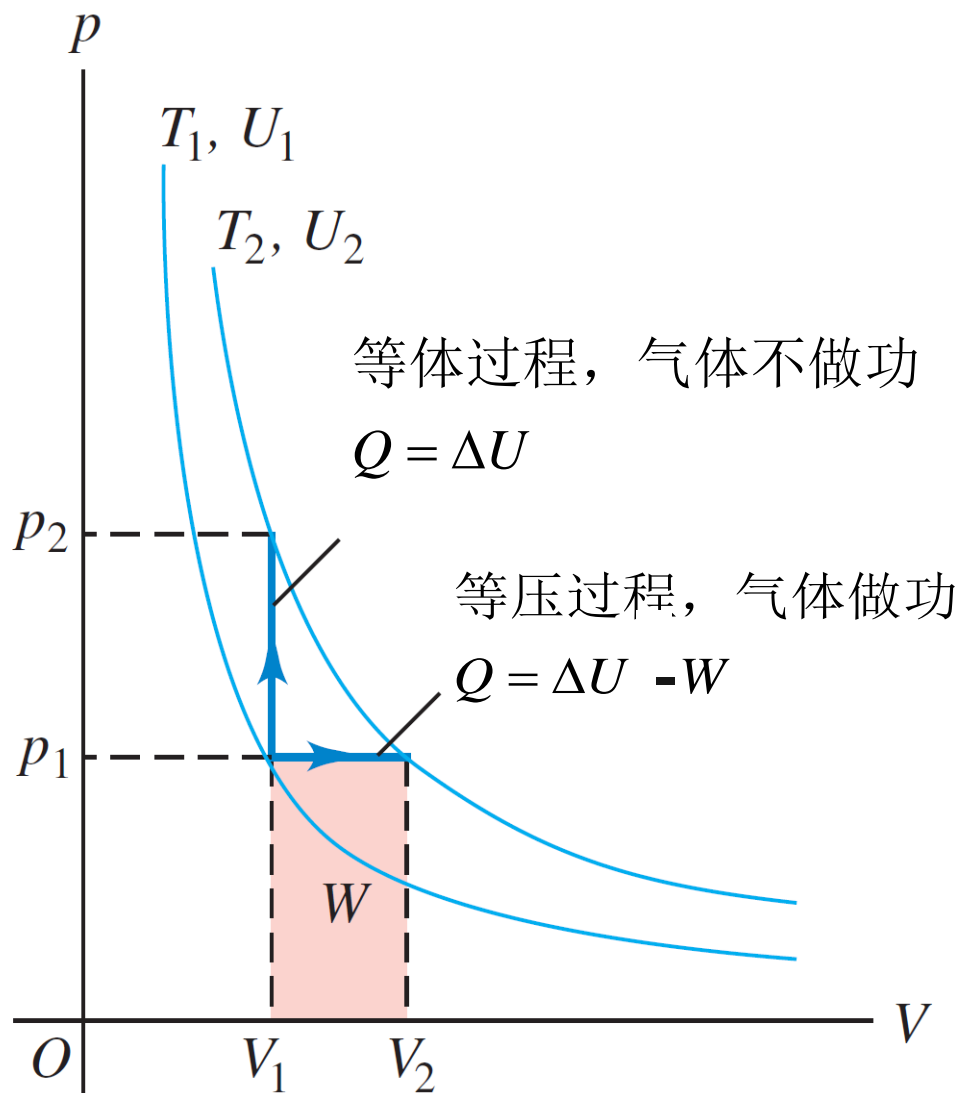
$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

# 理想气体的定容和定压压容比较

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 <sub>2</sub>	20.42	28.74	8.32	1.41
	N <sub>2</sub>	20.76	29.07	8.31	1.40
	O <sub>2</sub>	20.85	29.17	8.32	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO <sub>2</sub>	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO <sub>2</sub>	31.39	40.37	8.98	1.29
	H <sub>2</sub> S	25.95	34.60	8.65	1.33

	$C_V$	$C_p$	比热容比
单原子分子	3	5	1.67
双原子分子	5	7	1.4
刚性多原子分子	6	8	1.3

# 理想气体的等体过程和等压过程比较

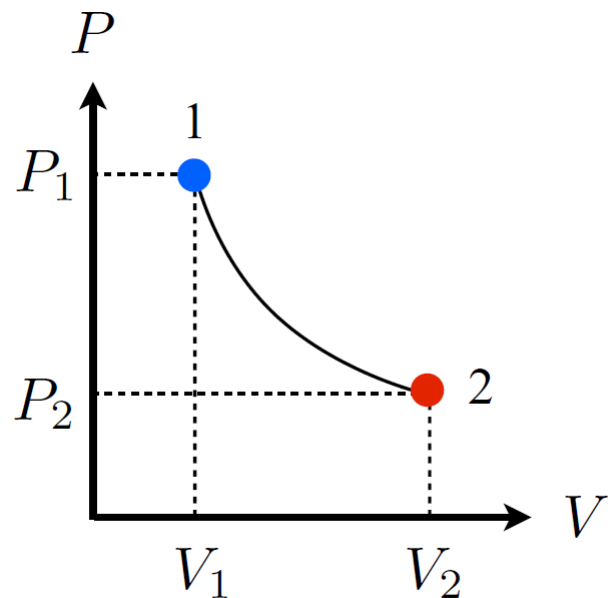


# 理想气体的等温过程

系统温度在状态变化过程中始终保持不变。

$$\Delta T = 0. \quad \text{因此} \quad \Delta U = 0, \quad \begin{array}{l} \text{因为理想气体内能} \\ \text{只和温度有关} \end{array} \quad dU = C_V dT$$

$$\begin{aligned} \text{因此} \quad dW &= -dQ, \quad \Delta Q = \int dQ \\ &= - \int dW \\ &= \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= n \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV \\ &= n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$



在等温过程中，理想气体吸热全部用于对外做功，或外界对气体做功全转换为气体放出的热。

# 理想气体的绝热过程

$$Q=0 \quad \text{或} \quad dQ=0$$

$$dW = dU = nC_V dT$$

$$dW = -pdV$$

$$pdV = -nC_V dT$$

利用状态方程消去p

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

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

绝热过程：彻底的热绝缘，  
或者快速的发生，来不及发生  
热量交换都可近似认为绝热过程。

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

# 绝热过程

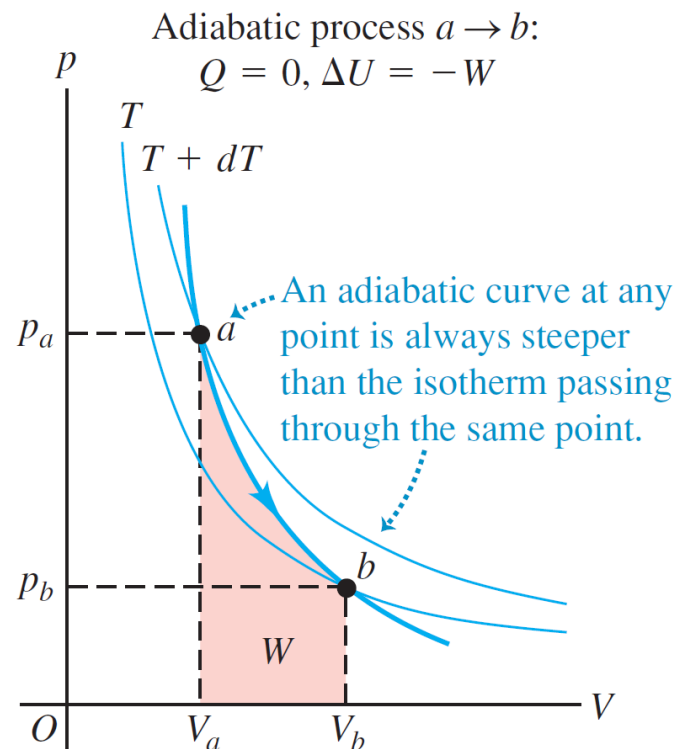
$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{将系数 } \frac{R}{C_V} \text{ 表达成 } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

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

因为  $\gamma > 1$

$$\begin{aligned} dV > 0, dT < 0 \\ dT > 0, dV < 0 \end{aligned}$$



# 理想气体的绝热过程

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

考虑有限的温度和体积变化

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

将上式积分，

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

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

最后得到  $TV^{\gamma-1} = \text{constant}$  (a)

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{理想气体绝热过程})$$

将式a中的温度替换为  $\frac{pV}{nR}$ , 因为  $nR$  为常数

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constant}$$

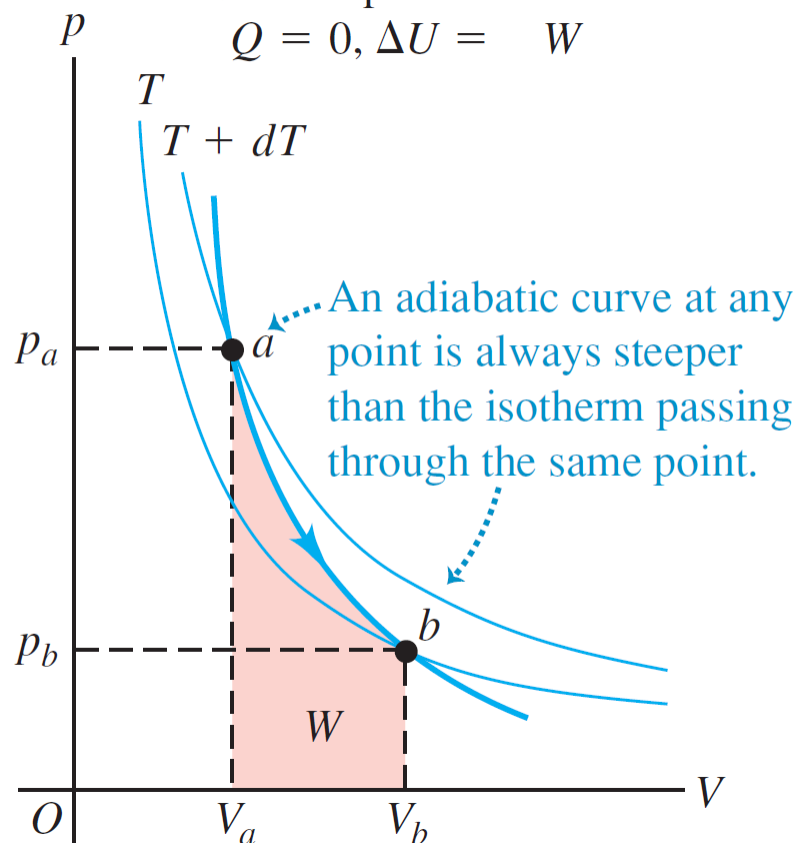
$$pV^\gamma = \text{常数}$$

# 绝热过程

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Adiabatic process  $a \rightarrow b$ :

$$Q = 0, \Delta U = W$$



理想气体绝热近似

绝热近似:  $a \rightarrow b$ , 对外做功,  
 $Q=0$ , 内能下降( $\Delta U=W<0$ ),  
温度由  $T+dT$  降低到  $T$ 。因此  
在任意一点, 绝热曲线比等温  
曲线更陡。



注意：

理想气体，无论是什么过程，其内能变化都可以写作：

$$\Delta U = nC_V \Delta t$$

如单原子理想气体

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

内能仅仅是温度的函数

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad dU = C_V dT,$$

# 理想气体的多方过程

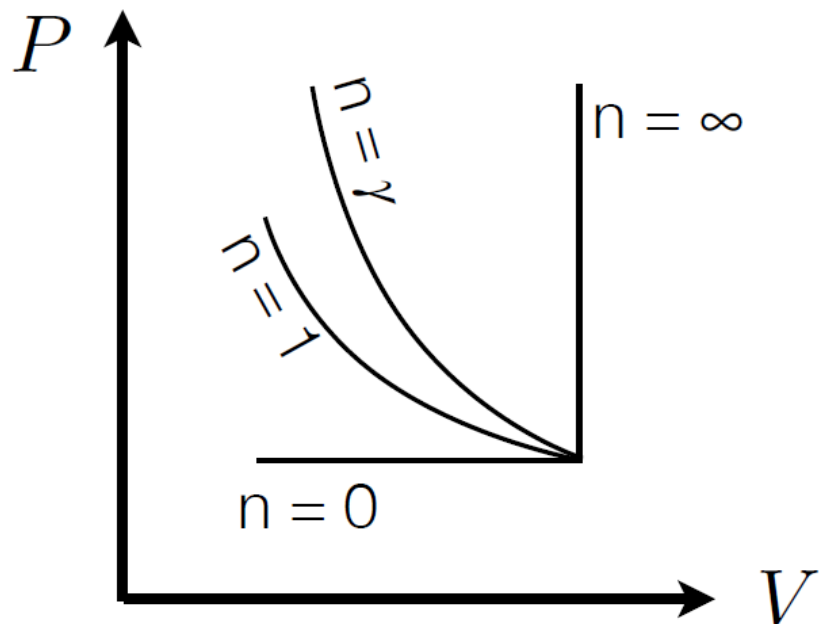
$$PV^n = \text{const.}$$

等压过程： $n = 0$

等温过程： $n = 1$

绝热过程： $n = \gamma$

等容过程： $n = \infty$



$$dU = dQ + dW$$

$$C_V dT = C_n dT + P dV$$

$$P dV + V dP = n R dT$$

$$V dP + n P dV = 0$$

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

## 例题：

一个房间里有2500 mol的空气。如果在一个大气压下，空气的温度由35° C下降到26° C，空气的内能变化多少？假设空气是理想气体， $\gamma=1.4000$ .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{1.400 - 1} = 20.79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$

$$= (2500 \text{ mol})(20.79 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(26.0^\circ\text{C} - 35.0^\circ\text{C})$$

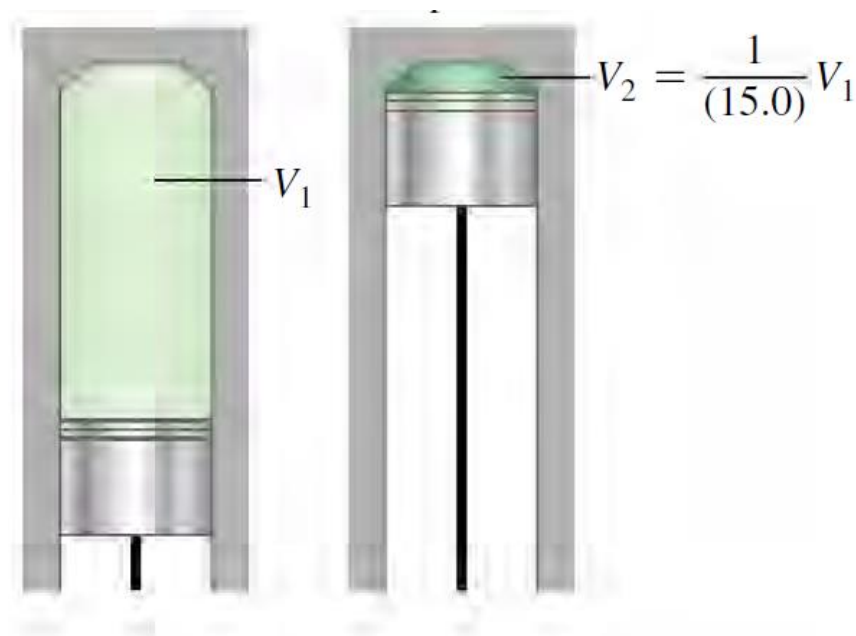
$$= -4.68 \times 10^5 \text{ J}$$

# 例题：

柴油机的压缩比为15: 1。意味着气缸里的空气被压缩到其初始值的15分之一。

(1) 如果初始的气压是 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,初始温度是 $27^\circ \text{ C}$ (300K), 求在绝热压缩后最终的气压和温度。

(2) 如果初始的气缸体积是1L, 压缩完气缸做了多少功? 假设空气的 $C_V=20.8\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $\gamma=1.4$ 。



## 例题: 柴油机

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = (300 \text{ K})(15.0)^{0.40} = 886 \text{ K} = 613^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(15.0)^{1.40} \\ &= 44.8 \times 10^5 \text{ Pa} = 44 \text{ atm} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{1.400 - 1} \left[ (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \right. \\ &\quad \left. - (44.8 \times 10^5 \text{ Pa}) \left( \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{15.0} \right) \right] \\ &= -494 \text{ J} \end{aligned}$$

# 热力学第二定律

---

热力学第一定律： 能量守恒

能量守恒并不是唯一重要的，热力学过程的方向也很重要。

热自发的由高温流向低温，但不会反过来由低温自发流向高温。

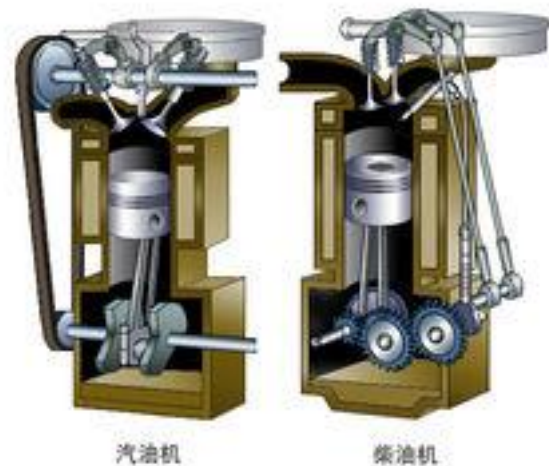
刹车时机械能全部转换为热能，但是没有一个机器可以把热能全部做功转化为机械能。

热力学第二定律： 决定热力学过程发生的方向

# 热机

热机： 将热量转化为功或者机械能的机器。

汽油机、柴油机、蒸汽机、喷气机...



工质： 热机内流进或流出，压缩或膨胀，或相变的物质，用于热量-功的转换。

循环过程：

蒸汽机 循环水

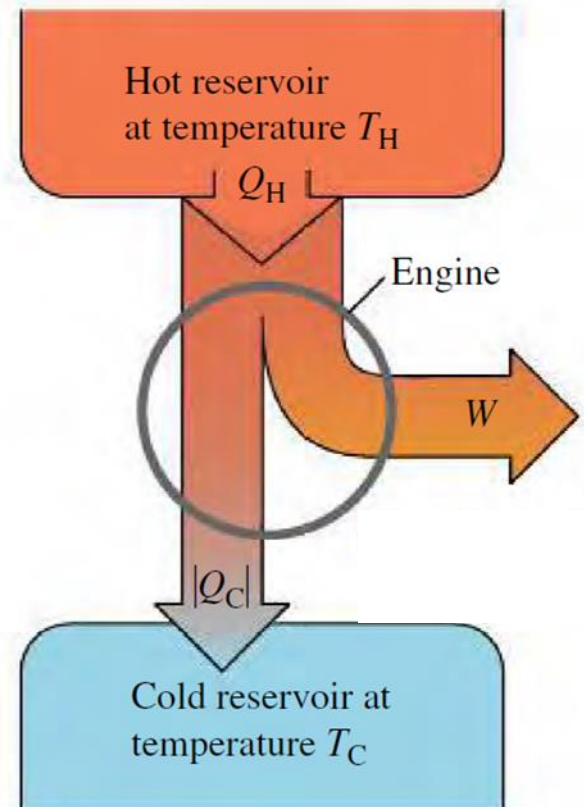
内燃机: 即使不用同样的空气，其分析仍然用循环过程。

冲程

# 热机

热机：从高温热源吸收热量，再向低温热源排出一部分热量并对外做功

$$\text{热机的效率 } \eta = \frac{\text{收益}}{\text{投入}} = \frac{W}{Q_H}$$



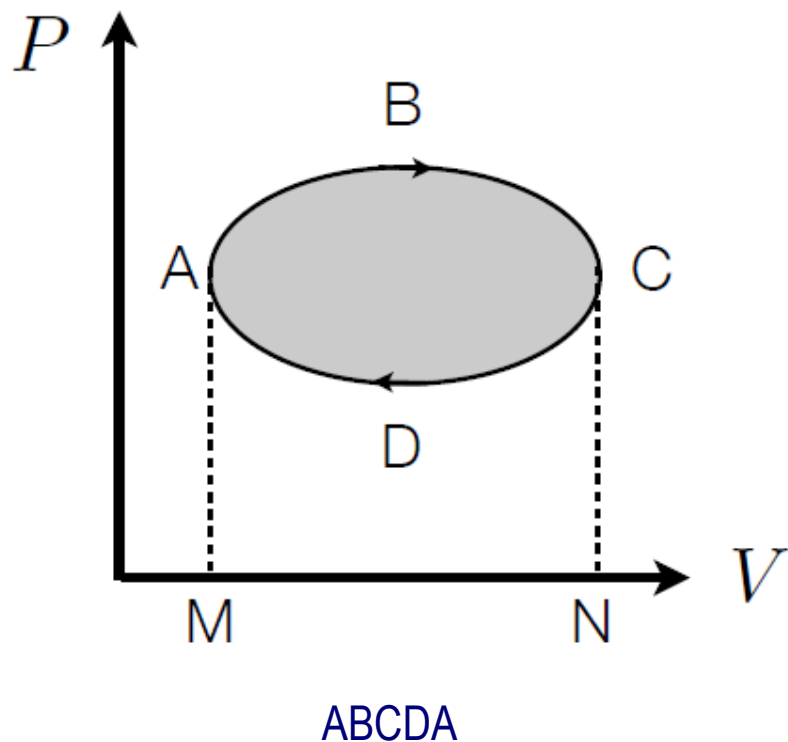


# 循环过程

## 热机

正循环：从高温热源吸热并对外界做功

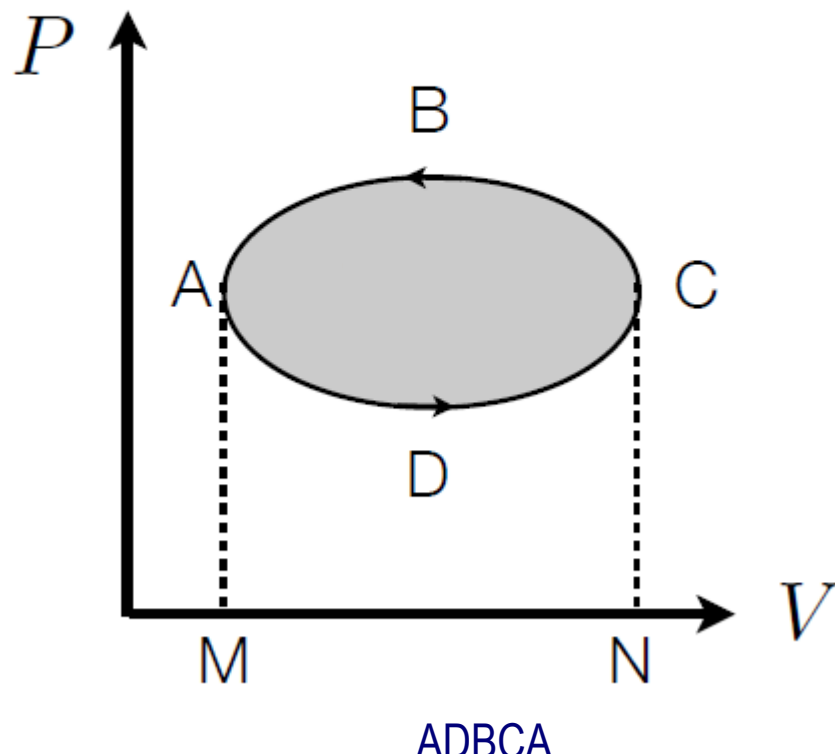
$$W < 0, W' > 0$$



## 致冷机

负循环：外界做功并从低温热源吸热

$$W > 0, W' < 0$$



# 热机

热机：从高温热源吸收热量，再向低温热源排出一部分热量 (为什么要排出一部分热量?) 并对外做功

循环过程，初末态温度相同，内能相同，根据热力学第一定律：

$$U_2 - U_1 = 0 = Q + W = Q - W',$$

$$Q = W' \text{ (系统对外做的功)} \quad \eta = \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q}{Q_H}$$

净流入热机的热量等于热机做的功。

$$Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

$$\eta = \frac{Q}{Q_H} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{Q_H}$$

最好是  $Q_C = 0, Q_H = W', \eta = 1$ . 但是这不可能

$$\text{热机效率: } \eta = \frac{W'}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right|$$

