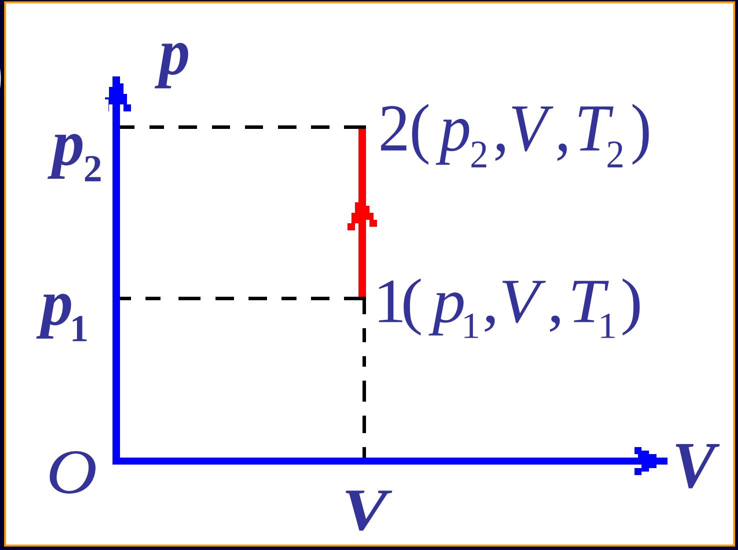
§6－2热力学第一定律对于理想气体等值过程的应用

$$\text{等值过程}\begin{cases}\mathrm{d}V=0 & \text{等体过程}\\ \mathrm{d}p=0 & \text{等压过程}\\ \mathrm{d}T=0 & \text{等温过程}\end{cases}$$

$$\text{绝热过程} \quad \mathrm{d}Q=0$$

一. 等体过程（$dV = 0$ 即 $V = C$）



1. 过程方程

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$ 查理定律

2. 热力学第一定律的具体形式

$$\left.\begin{aligned} A &= \int p\,dV = 0 \\ Q &= \frac{M}{\mu} C_V \Delta T \\ \Delta E &= \frac{M}{\mu}\frac{i}{2} R \Delta T \end{aligned}\right\}$$

吸热全部用于增加内能：

$$\Delta E = Q = \frac{M}{\mu} C_V \Delta T$$

注意：$$\Delta E = \frac{M}{\mu} C_V \Delta T$$

适用于一切过程.

3. 等体摩尔热容

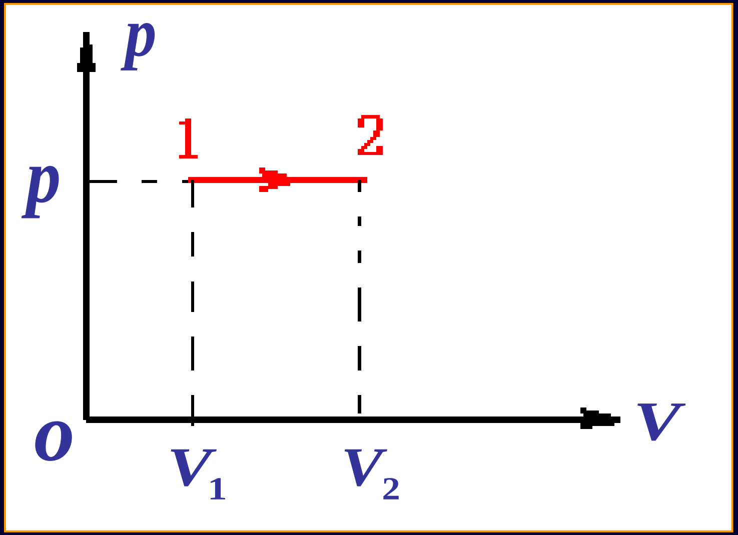
由 $\frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R\Delta T=\frac{M}{\mu}C_V\Delta T$ 得 $C_V=\frac{i}{2}R$

单原子分子气体 $C_V=\frac{3}{2}R=12.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

双原子分子（刚性） $C_V=\frac{5}{2}R=20.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

三原子以上分子（刚性） $C_V=\frac{6}{2}R=24.93\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

二. 等压过程 ($\mathrm{d}p=0$ 即 $p=C$)



1. 过程方程

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{T_1}{T_2}$$ 盖. 吕萨克定律

2. 热力学第一定律的具体形式

$$\left.\begin{array}{l} A=\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p(V_2-V_1)=\dfrac{M}{\mu}R\Delta T \\[2ex] Q=\dfrac{M}{\mu}C_p\Delta T \\[2ex] \Delta E=\dfrac{M}{\mu}C_V\Delta T \end{array}\right\} Q=p\Delta V+\Delta E$$

3.等压摩尔热容

由 $\dfrac{M}{\mu}C_p\Delta T=\dfrac{M}{\mu}C_V\Delta T+\dfrac{M}{\mu}R\Delta T$ 得:

$$C_p=C_V+R$$

迈耶公式

$$C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} > 1$$

泊松比

单原子分子气体 $C_p = \frac{5}{2}R = 20.8 \quad \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ $\quad \gamma = 1.67$

双原子刚性分子 $C_p = \frac{7}{2}R = 29.1 \quad \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ $\quad \gamma = 1.40$

三原子以上刚性分子 $C_p = \frac{8}{2}R = 33.24 \quad \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ $\quad \gamma = 1.33$

讨论：为什么 $C_p > C_V$？

设系统由 $T_1 \to T_2 \quad (T_2 > T_1)$,

无论何种过程,ΔE 相同。

若 $\quad V = c \quad A = 0 \quad Q_1 = \Delta E$

若 $\quad p = c \quad \Delta V > 0 \quad A > 0 \quad Q_2 = \Delta E + A > Q_1$

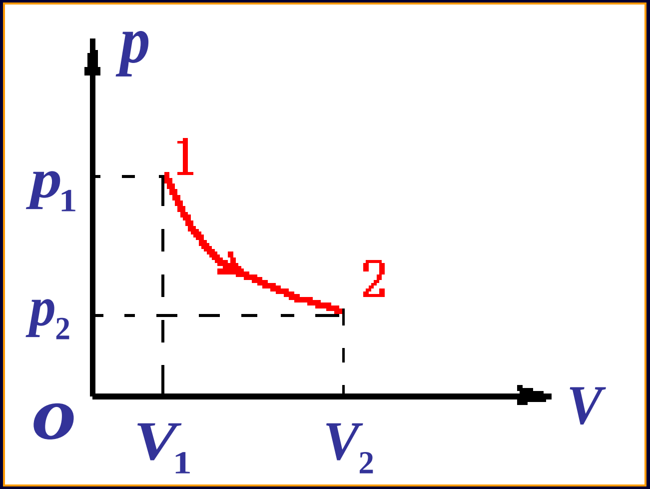
$\therefore \quad C_p > C_V$

三. 等温过程 ($\mathrm{d}T = 0$ 即 $T = C$)

1.过程方程

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

玻意耳 — 马略特定律



2.热力学第一定律的具体形式

$$\Delta E = 0$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} RT \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$Q = A$ 吸热全部用于对外做功

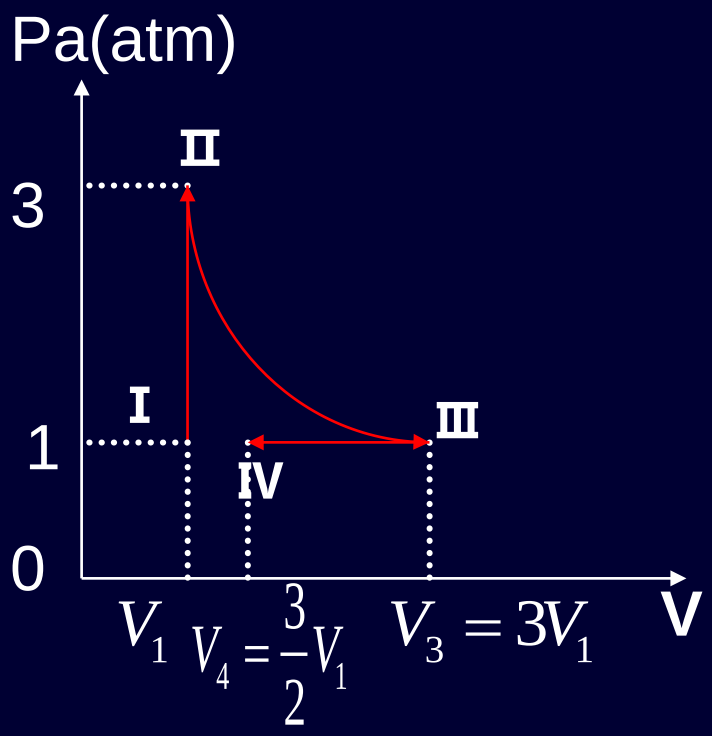
3. 摩尔热容

由 $Q = A$: $\frac{M}{\mu} C_T \Delta T = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Delta T = 0$ $C_T = \infty$

例1:质量$2.8\times10^{-3}kg$、**压强1atm**、**温度**$27°C$、**的氮气,先在体积不变的情况下,使其压强增至3atm,再经等温膨胀,使压强降至1atm,然后又在等压下将其体积压缩一半.试求氮气在全过程中的内能变化,它所作的功和吸收的热量,并把氮气的状态变化过程在图P-V中表示出来.**

解：先把图示画出来



$$V_1=\frac{M}{M_{mol}}RT/P_1$$

$$=\frac{2.8\times10^{-3}}{28\times10^{-3}}\times8.31\times300\div1\times10^5$$

$$=2.46\times10^{-3}(m^3)$$

在等压过程中（Ⅰ－Ⅱ）

$$\because\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$$

$$\therefore \frac{1atm}{300} = \frac{3atm}{T_2} \Rightarrow T_2 = 900K$$

从Ⅱ—Ⅲ，$\because P_2V_2 = P_3V_3$ $\quad V_2 = V_1 = 2.46\times10^{-3}m^3$

$$\therefore V_3 = \frac{P_2V_2}{P_3} = \frac{3\times V_2}{1} = 3V_1 = 7.38\times10^{-3}m^3$$

从Ⅲ—Ⅳ，$P_4 = P_3 = 1atm \because \frac{T_4}{V_4} = \frac{T_3}{V_3}$ $\quad V_4 = \frac{V_3}{2} = 3.69\times10^{-3}m^3$

$$\therefore T_4 = 450(k)$$

解法一：对全过程应用热力学第一定律

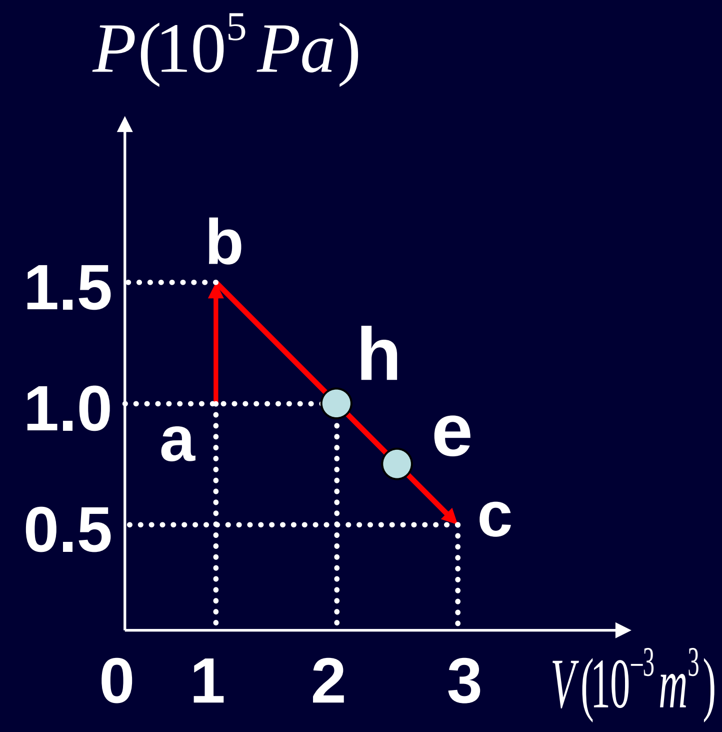
$$\Delta E = E_4 - E_1 = \frac{M}{M_{mol}}\frac{i}{2}R(T_4 - T_1) = 312(J)$$

$$A_{1-4}=\frac{M}{\mu}RT_2\ln\frac{V_3}{V_2}-p_1\times(V_3-V_4)=449(J)$$

$$\therefore Q=\Delta E+A_{1-4}=761(J)$$

解法二：对每一中间过程应用热力学第一定律（略）

例2：**0.1mol**的单原子理想气体，经历一平衡过程**abc**，其中**ab**、**bc**均为直线，如图所示。



（**1**）求T_a, T_b, T_c ；

（**2**）求气体在**ab**和**bc**过程中内能的变化、吸收的热量各为多少？

（**3**）气体在**abc**过程中的最高温度是多少？这一状态是**P-V**图上的哪一点？

（**4**）气体在过程中经历每一微小变化时是否总是吸热？

解：（1）利用 $pV=\frac{M}{\mu}RT$

得 $T_a=\frac{p_aV_a}{\frac{M}{\mu}R}=\frac{1\times10^5\times10^{-3}}{0.1\times8.31}=120.3(K)$ $\because\frac{T_b}{T_a}=\frac{p_b}{p_a}$ $\therefore T_b=1.5T_a=180.5(K)$

又 $\because p_cV_c=p_bV_b$ $\therefore T_c=T_b=180.5(K)$

(2) $Q_{a\to b}=\Delta E_{a\to b}=\frac{M}{\mu}\cdot\frac{i}{2}R(T_b-T_a)=0.1\times\frac{3}{2}\times8.31\times(180.5-120.3)=75(J)$

$b\to c$ 中: $\Delta E_{b\to c}=\frac{M}{\mu}\cdot\frac{i}{2}R(T_c-T_b)=0$

$\therefore Q_{b\to c}=A_{b\to c}=\frac{1}{2}(p_c+p_b)(V_c-V_b)=\frac{1}{2}\times2\times10^5\times2\times10^{-3}=200(J)$

(3) $\because \dfrac{p-p_b}{V-V_b}=\dfrac{p_c-p_b}{V_c-V_b}=\dfrac{-1\times10^5}{2\times10^{-3}}=-5\times10^7$

$$\therefore p=p_b-5\times10^7(V-V_b)$$

又$\because pV=\dfrac{M}{\mu}RT$ 消去p得V--T关系

$$\therefore T=\frac{p_bV-5\times10^7V(V-V_b)}{\dfrac{M}{\mu}R}$$

由极大值条件 $\left.\dfrac{dT}{dV}\right|_{V=V_h}=0$ 得

$$\left.\frac{dT}{dV}\right|_{V=V_h}=\frac{1}{0.1R}\left[p_b-5\times10^7(2V_h-V_b)\right]=0$$

$$\therefore V_h = \frac{p_b + 5\times10^7 V_b}{2\times5\times10^7} = 2\times10^{-3}(m^3)$$

$$\therefore T_h = 240.7(K)$$ （恰好在bc中点）

(4) 在abh过程中的确每一个微过程总是吸热, 但h到c每一微过程中

$dE < 0, \quad dA > 0$ 　所以dQ无法判定正负

选一特例:hc上取一点e态

$$p_e = 0.75\times10^5\, pa, \quad V_e = 2.5\times10^{-3}\, m^3, \quad T_e = 255.6K$$

$e \to c$中， $\mathrm{A}_{e\to c} = \frac{1}{2}(p_c + p_e)(V_c - V_e) = 31.3(J)$

$$\Delta E_{e\to c} = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R(T_c - T_e) = -56.3(J)$$

$$\therefore Q_{e\to c} = \Delta E_{e\to c} + A_{e\to c} = -25\left(J\right) < 0$$

说明气体在全过程中并不总是吸热