

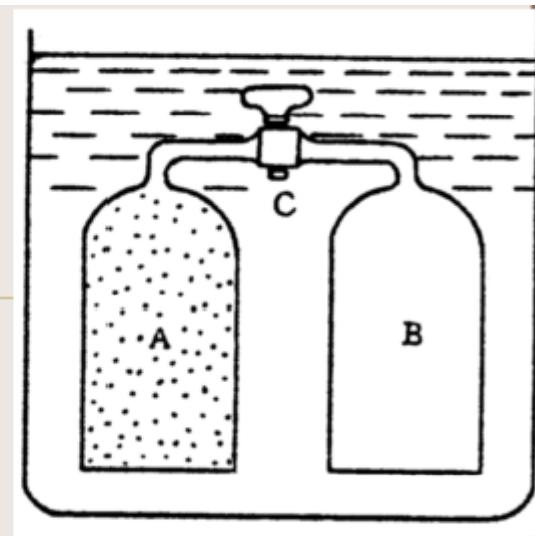
§ 4.5 第一定律对气体的应用

• § 4.5.1 理想气体内能 焦耳实验

- 我们知道，物质的内能是分子无规热运动动能与分子间互作用势能之和。
- ● 分子间互作用势能随分子间距离增大而增加，所以体积增加时，势能增加，
- ● 说明内能 U 是体积 V 的函数；而温度 T 升高时，分子无规热运动动能增加，所以 U 又是 T 的函数。
- 一般说来，内能是 T 和 V 的函数。
- ● 理想气体的分子互作用势能为零，其内能与体积无关。
- ● 这一推论应由实验证明，焦耳于1845年做著名的自由膨胀实验，是对这一问题的实验研究。

(一) 焦耳自由膨胀实验

- 焦耳实验的示意如右图。
- 这就是著名的(向真空)自由膨胀实验(free expansion experiment)
- 实际上，在自由膨胀过程中，系统并不对外作功即 $W = 0$ 。
又因为在自由膨胀时，气体流动速度很快，热量来不及传递，因而是绝热的，即 $Q = 0$ 。
将热力学第一定律应用于本实验，可知在自由膨胀过程中内能为恒量



(二) 焦耳定律 (Joule's law)

焦耳对常压下的气体作焦耳实验，发现水温不变，即气体温度始终不变。

- 这表明 V 的改变不影响 T 的改变，即

$$U_1(T_1, V_1) = U_2(T_2, V_2)$$

- 由于常压下的气体可近似看作理想气体，从而验证了下述结论：
 - 理想气体内能仅是温度的函数，与体积无关。
 - 这一结论称为焦耳定律，这是理想气体的又一重要性质。

理想气体宏观特性

● 到现在为止，可把理想气体宏观特性总结为：

- (1) 严格满足 $\rho V = \nu RT$ 关系；
- (2) 满足道耳顿分压定律；
- (3) 满足阿伏伽德罗定律；
- (4) 满足焦耳定律：即 $U = U(T)$ 。

注意：对于一般的气体（即非理想气体），
因为 $U = U(T, V)$ ，

内能还是 V 的函数，所以气体向真空自由膨胀时温度是要变化的

(三) 理想气体定体热容及内能

- 因为 $U = U(T)$,

$$C_V = \frac{dU}{dT}; C_V = \nu C_{V,m}; C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$$

知理想气体的定体热容也仅是温度的函数

$$dU = \nu C_{V,m} dT$$

- 对上式积分即可求出内能的改变

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT$$

(四) 理想气体的定压热容与焓

因 $H = U + pV = U(T) + vRT$

也仅是温度的函数。故

$$C_p = \frac{dH}{dT}; C_p = vC_{p,m}; C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT}$$

它们也都仅是温度的函数。同样有

$$dH = vC_{p,m}dT$$

经积分可得：

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} vC_{p,m}dT$$

(五) $C_n - C_V = R$

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$$

$$C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT}$$

$$H_m = U_m + pV_m$$

将上式代入最前面的两式可得迈耶公式

(Mayer's formula)

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

- 它表示摩尔定压热容比摩尔定体热容大一个普适气体常量。
- 虽然一般说来理想气体的摩尔定压热容和摩尔定体热容都是温度的函数，但它们之差却肯定是常数。

§ 4.5.2 理想气体的等体、等压、等温过程

- 可把应用于理想气体准静态过程的第一定律表达式 $dU = dQ - pdV$ 改写为

$$dQ = vC_{V,m}dT + pdV$$

- 而具体讨论理想气体的几个过程。
- (一) 等体(积)过程 (isochoric process)
- 当系统的体积不变时，系统对外界作的功为零，它所吸收的热量等于系统内能的增加。对于理想气体

$$dQ = vC_{V,m}dT$$

(二) 等压过程(isobaric process)

- 等压过程中 $dQ = dH$,
- 理想气体在等压中吸收的热量为

$$dQ = dH = nC_{p,m} dT$$

(三) 等温过程(isothermal process)

- 理想气体在等温过程中内能不变，故。

$$dQ = -dW = pdV$$

在准静态等温膨胀中

$$Q = -W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

§ 4.5.3 绝热过程(adiabatic process)

(一) 一般的绝热过程

- 绝对的绝热过程中不可能存在，但可把某些过程近似看作绝热过程。
- 例如被良好的隔热材料包围的系统中所进行的过程；
- 与此相反，在深海中的洋流，循环一次常需数十年，虽然它的变化时间很长，但由于海水质量非常大，热容很大，洋流与外界交换的热量与它本身的内能相比微不足道，同样可把它近似看作为绝热过程。
- 绝热过程中，因 $Q = 0$ ，因而

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$$

(二) 理想气体准静态绝热过程方程

理想气体在准静态绝热过程中有

$$-p dV = \nu C_{V,m} dT$$

- 这是以 T 、 V 为独立变量的微分式。
- 我们习惯于在 $p-V$ 图上表示各种过程，故应把它化作以 p 、 V 为独立变量。对理想气体方程 $pV=\nu RT$ 两边微分，即

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

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}$$

将上式代入最前面的式分可得

$$(C_{V,m} + R)p dV = -C_{V,m} V dp$$

比热容比 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$

因 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ ，令 $C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$ 称为比热容比，则

$$(C_{V,m} + R)p dV = -C_{V,m}V dp$$

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

可化为

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

若在整个过程中温度变化范围不大，则 γ 随温度的变化很小，可视为常量，对上式两边积分可得如下关系

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \dots = \text{常数}$$

泊松公式 $pV^\gamma = C$

● 这就是 γ 为常数时的理想气体在准静态绝热过程中的压强与体积间的变化关系，称为泊松公式 (Poisson formula)。

- 若要求出 $p-V$ 图的等温线上某点的斜率，只要对

- $pV_m = C$ 式两边微分，得 $V_m dp = -pdV_m$

- 再在两边分别除以 dV_m

- 因为这是在等温条件下进行的微商，故这是偏微商，可在偏微商符号右下角标以下标 “ T ” 表示温度不变，则等温线的斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -\frac{p}{V_m}$$

绝热线的斜率

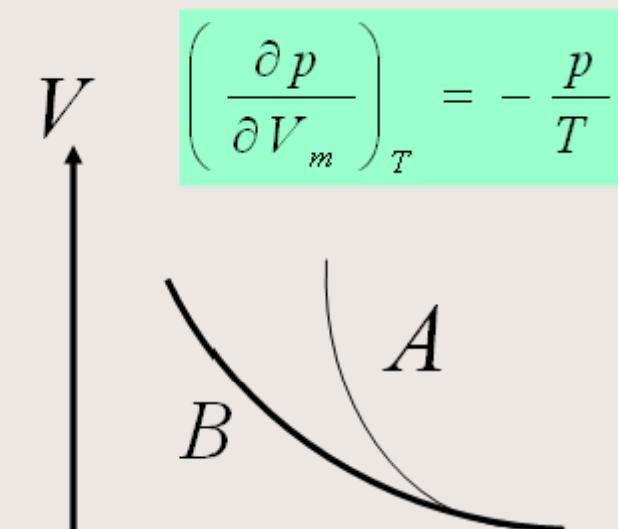
若要求在 $p-V$ 图的绝热线上某点的斜率，利用绝热过程微分方程

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV_m}{V_m} = 0 \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_s = - \frac{\gamma p}{V_m}$$

右式是在左式两边同除以 dV_m 而得到，偏微商符号的右下角标以“S”，表示这是绝热过程，

- 前面已经得到在等温过程中曲线的斜率

- 将两式比较，可知在 $p-V$ 图中这两条曲线的斜率都是负的，且绝热线斜率比等温线斜率大 γ 倍，而 $\gamma > 1$ ，说明绝热线 A 要比等温线 B 陡。如右图所示。



3个绝热过程方程

由泊松公式

$$pV^\gamma = C_1$$

可得

$$TV^{\gamma-1} = C_2$$

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

- 它们与泊松公式一样，都称为绝热过程方程。显然，这三个公式中的常量的量纲是不同的。

仅对理想气体成立

常见气体的 γ 的数值

- 单原子理想气体(如氦、氩等)的

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R, \gamma = \frac{7}{5}$$

- 常温下常见的双原子理想气体(如氢, 氧, 氮等)

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \gamma = \frac{5}{3}$$



(三) 理想气体绝热过程中的功及温度变化

$$W_{\text{绝热}} = U_2 - U_1 = vC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{vR}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

- 上式也可用于初末态均为平衡态的不可逆过程。对于可逆绝热过程，则

$$W_{\text{绝热}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma dV$$

$$= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

(四) 理想气体的绝热压缩与绝热膨胀

[例4.3] 气体在气 缸中运动速度很快，而热量传递很慢，若近似认为这是一绝热过程。试问要把300K、1atm 下的空气分别压缩到10atm及100atm，则末态温度分别有多高？

• (解) $p^{\gamma-1} / T^\gamma = \text{常数}$ $T_2 = T_1 (p_2 / p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}$

• 对于空气， $\gamma = 1.4$ 。 $\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{0.4}{1.4} = 0.2857$

• 如果 $p_2 / p_1 = 10$ ，则末态温度为 306°C 。

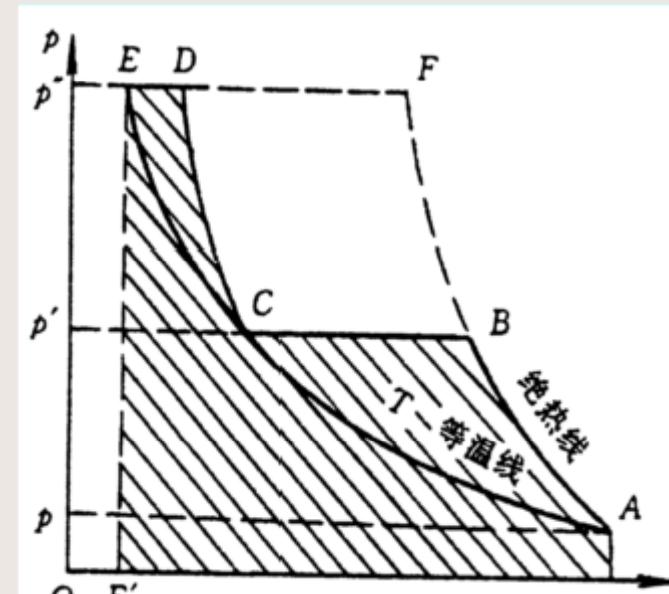
• 若 $p_2 / p_1 = 100$ ，则末态温度为 845°C

• 实际的末态温度还要高，因气缸中活塞还要克服摩操作功，这部分能量也转化为热。

分级压缩，分级冷却

- 上例说明压缩比愈大，末态温度也越高，
- 一般气缸中均用油润滑，而润滑油的闪点（即着火温度）仅为摄氏三百度左右，
- 若压缩比过大，就可能使润滑油起火燃烧（若所压缩的是空气），
- 所以高压缩气体常采用分级压缩，分级冷却的方法。

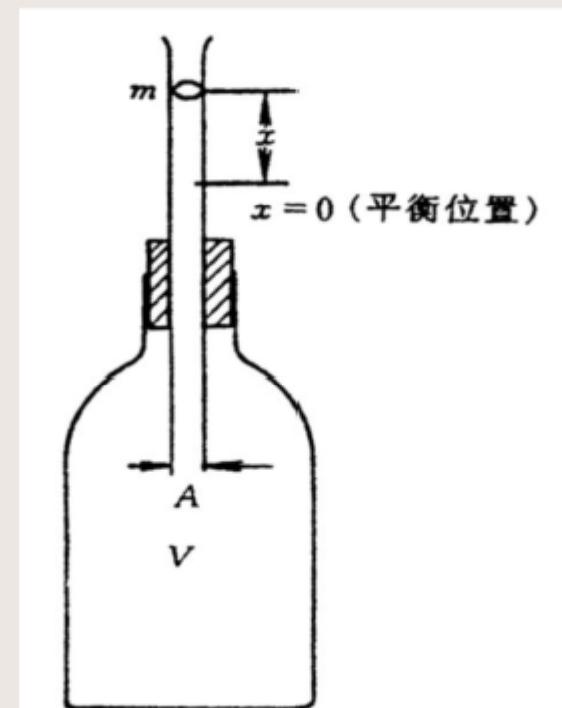
从图中还可看到气体压缩过程越接近于等温压缩，效率越高。与压缩过程相反，气体在绝热膨胀时对外作功，温度要降低，



(例4.4) 小球振动求气体的 γ

- 〔例4.4〕如图4.19所示。气体置于体积为 V 的大瓶中，一截面积为 A 的均匀玻璃管插入瓶塞中。有一质量为 m 的小金属球紧贴着塞入管中作为活塞，球与管内壁的摩擦忽略不计。原先球处于静止状态(设此时坐标 $x = 0$ ，并取竖直向上为 x 正方向)。

现将球抬高到 x_0 (并且 $x_0 A < V$)，并从静止释放，小球将振动起来，试求小球振动周期 T ，设瓶中气体为比热容比为 γ 的理想气体



- (解) 由于球的重力的压缩, 瓶内气体达到平衡时的压强略大于大气压强 p_0

$$p = p_0 + mg / A$$

因振动很快, 瓶中气体来不及与外界传递热量, 可认为是绝热过程,

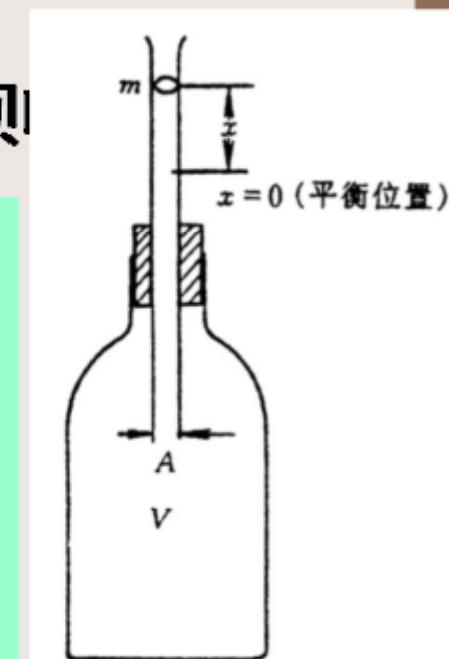
- 就可利用 $\rho V^\gamma = \text{常数}$ 的关系于 $x = 0$ 及

- $x = x$ ($x < x_0$) 两种状态。

设 $x = x$ 时瓶中气体压强为 p' , 则

$$\left(p_0 + \frac{mg}{A} \right) V^\gamma = p' (V + Ax)^\gamma$$

$$p' = \frac{p_0 + \frac{mg}{A}}{\left(1 + \frac{Ax}{V} \right)^\gamma}$$



$$\therefore \frac{Ax}{V} \ll 1$$

利用近似公式 $(1+z)^{-n} \approx 1-nz$ 当 $z \ll 1$

则小球受到的不平衡力 F 为

$$F = [p' - (p_0 + \frac{mg}{A})] = -\frac{\gamma A^2}{V} \cdot (p_0 + \frac{mg}{A})x$$

说明 F 确是一种准弹性恢复力，其准弹性系数及振动周期分别为

$$k' = -\frac{\gamma(p_0 + \frac{mg}{A})A^2}{V}$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma(p_0 + \frac{mg}{A})A^2}}$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mg}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma(p_0 + \frac{mg}{A})A^2}}$$

故比热容比为

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m V}{A^2 T^2 (p_0 + \frac{mg}{A})}$$

* § 4.5.4 大气温度绝热递减率

大气的对流层中的温度是随高度增加而降低的

因为这种温度递减来源于理想气体的绝热过程，
故称它为大气温度绝热递减。

升高单位高度降低的温度称大气温度绝热递减率。
设想有一团气体沿某一山坡非常缓慢地上升。
它必须克服重力作功。

其能量来源于它的内能减小，所以它的温度
要降低。

但是应该注意到，气体还必须克服大气压强
作等压膨胀功用。

所以重力势能增加并不等于气体内能的减少。
我们认为重力势能的增加完全由等压过程中
降低温度所释放的热量提供。

设上升到高度 dz 处的大气温度降低了 dT 。则

$$C_{p,m} dT = M_m g dz$$

(说明：这里认为上升了高度 dz ，大气温度降低了 dT ，气体所释放的热量等于等压过程中的放热 $C_{p,m} dT$ 。实际上压强已经略有变化，不是等压过程。但是由此产生的误差是二级无穷小，不必考虑)

考虑到大气的 M_m 是随高度变化，所以取它的平均值

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\overline{M}_m g}{C_{p,m}}, \quad dT = -\frac{\overline{M}_m g}{C_{p,m}} \cdot dz$$

气体上升(或下降)达平衡时的温度是随高度增加而线性下降的，对大气温度随高度绝热递减的微分公式积分

$$\int_{T(0)}^{T(z)} dT = - \int_0^z \frac{\bar{M}_m g}{C_{p,m}} \cdot dz$$

$$T(z) - T_0 = - \frac{\bar{M}_m g}{C_{p,m}} \cdot z$$

因为它始终等于周围的大气温度，所以这就是干燥大气平衡温度随高度绝热递减的公式

(它仅适用于对流层中的干燥大气)。

在对流层中的干燥大气，将大气的有关数据代入，得到每上升1km，温度降低9.7°C的结果。

对于潮湿空气，由于在温度降低时可能释放汽化热，其情况有所不同。平均说来，每上升1km，温度降低6.5°C。

§ 4.5.6多方过程(polytropic process)

(一)多方过程方程

气体所进行的实际过程往往既非绝热，也非等温
例如气体在压缩机中被压缩的过程。

现在我们先来比较一下理想气体等压、等体、等温及绝热四个过程的方程，它们分别

$$p = C_1 \quad T = C^3 \quad pV = C_3 \quad pV^\gamma = C_4$$

这四个方程都可以用下面的表达式来统一表示，
其中 n 是对应于某一特定过程的常数。

$$pV^n = C$$

- 显然，对绝热过程 $n = \gamma$ ，
- 等温过程 $n = 1$ 。等压过程 $n = 0$ 。

等体过程多方指数 $n \rightarrow \infty$

- 而对于等体过程，可这样来理解其中的 n ，对多方过程方程两边各开 n 次根，则

$$pV^n = C$$

$$p^{1/n}V = \text{常数}$$

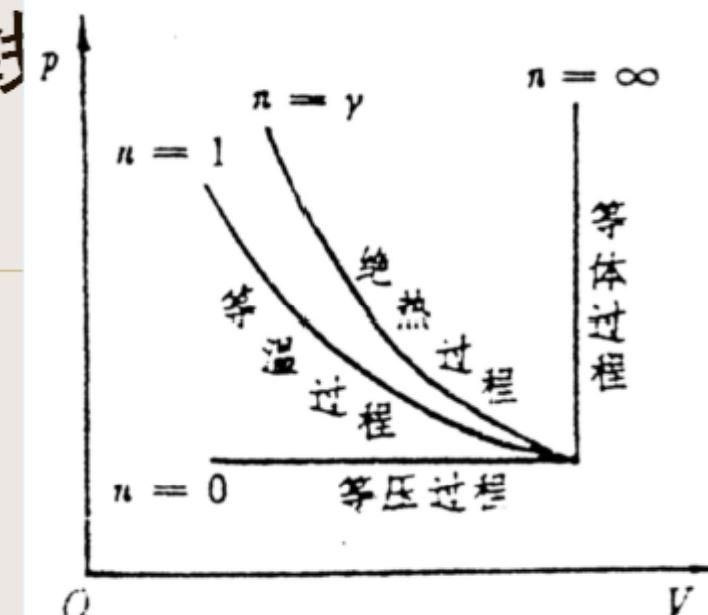
- $n \rightarrow \infty$ 时，上式就变为 $V = C_2$ 的形式。
- 所以等体过程相当于 $n \rightarrow \infty$ 时的多方过程。

p - V 图上的多方过程曲线

$$pV^n = C$$

这一公式称理想气体多方过程方程，指数 n 称为多方指数。

- 现将等压、等温、绝热、等体曲线同时画在图上，标出它们所对应的多方指数。
- 这些曲线都起始于同一点。从图上可看到， n 是从 $0 \rightarrow 1 \rightarrow \gamma \rightarrow \infty$ 逐级递增的。实际上 n 可取任意值。
- 例如在气缸中的压缩过程是处于 $n = 1$ 曲线，到 $n = \gamma$ 曲线之间的区域，即 $1 < n < \gamma$



3种多方过程方程

多方过程应定义为：

所有满足

$$pV^n = C$$

的过程都是理想气体多方过程，其中 n 可取任意实数。

因为多方方程是由绝热方程推广来的，它也应与绝热方程一样适用于 $C_{V,m}$ 为常数的理想气体的准静态方程。

与绝热过程一样，若以 T 、 V 或 T 、 ρ 为独立变量，还可有如下多方过程方程

$$TV^{n-1} = C$$

$$\frac{p^{n-1}}{T^n} = C$$



所有满足 $pV^n = \text{常数}$ 的过程都是 **理想气体多方过程**，其中 n 可取任意实数。

2、多方过程的功： n 代替 γ

$$W = \frac{1}{n-1} [P_2 V_2 - P_1 V_1] \text{ 或 } \frac{\nu R}{n-1} (T_2 - T_1)$$

3、多方过程摩尔热容

$$\because dQ = \nu C_{n,m} dT$$

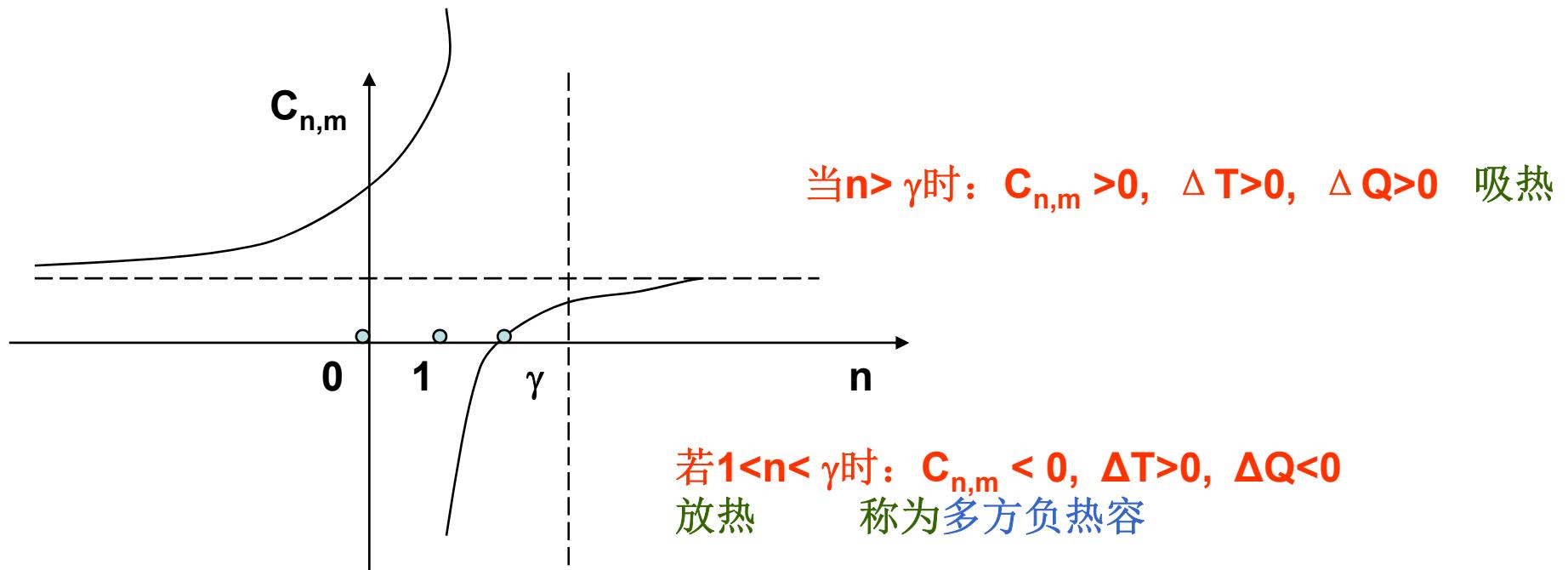
$$\text{由热力学第一定律得: } \nu C_{n,m} dT = \nu C_{V,m} dT + pdV$$

$$\therefore C_{n,m} = C_{V,m} + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_n = C_{V,m} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n$$

又因为 $TV^{n-1} = \text{常数}$

$$\therefore V^{n-1}dT + (n-1)TV^{n-2}dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_n = -\frac{1}{n-1} \frac{V_m}{T}$$

$$\because P = \frac{RT}{V_m} \quad \therefore C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1-n}$$



多方过程摩尔热容

设多方过程的摩尔热容为 $C_{n,m}$ ，则

$$d\bar{Q} = nC_{n,m}dT$$

将它代入理想气体的第一定律表达式，可得

$$nC_{n,m}dT = nC_{V,m}dT + pdV$$

在两边分别除以 $n dT$

$$C_{n,m} = C_{V,m} + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_n = C_{V,m} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_n$$

式中的下标 n 表示是沿多方指数为 n 的路径变化。

- 对 $TV^{n-1} = C$ 公式两边求导

$$V_m^{n-1}dT + (n-1)TV_m^{n-2}dV_m = 0$$

再在两边除以 dT , 并注意到这是在多方指数不变的情况下进行的偏微商, 则

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_n = -\frac{1}{n-1} \cdot \frac{V_m}{T}$$

- 将 $\rho = RT/V_m$ 及上式一起代入

$$C_{n,m} = C_{V,m} + p\left(\frac{dV_m}{dT}\right)_n = C_{V,m} + p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_n$$

可以得到

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n}$$

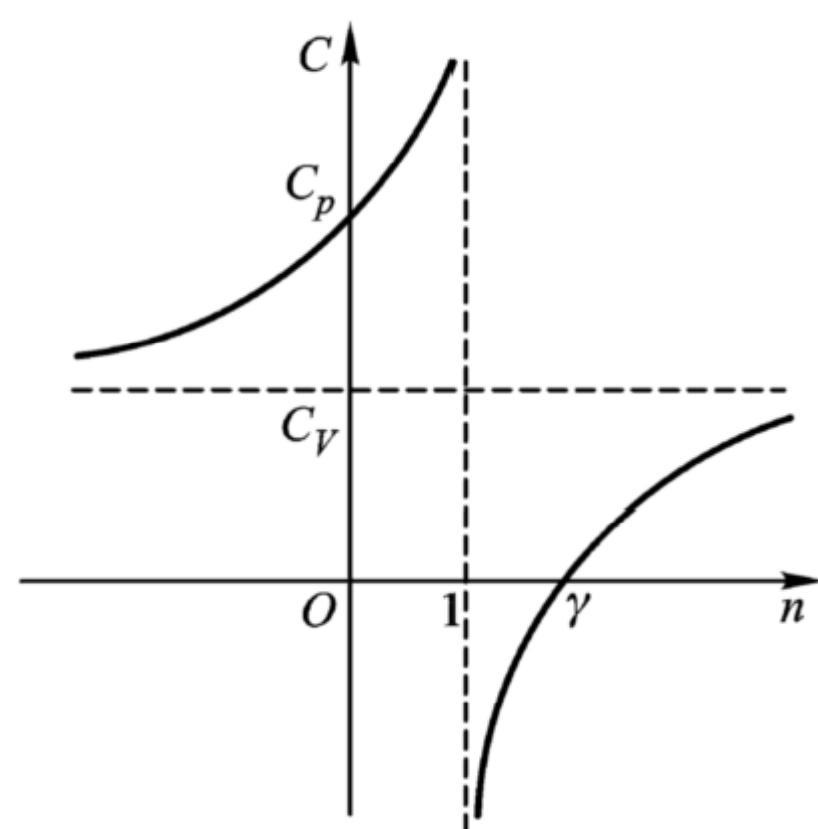
这就是多方过程摩尔热容的表达式。

多方过程热容图线

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma-n}{1-n}$$

⑩ ● 从此式可看到，因 n 可取任意实数，故 $C_{n,m}$ 可正、可负。

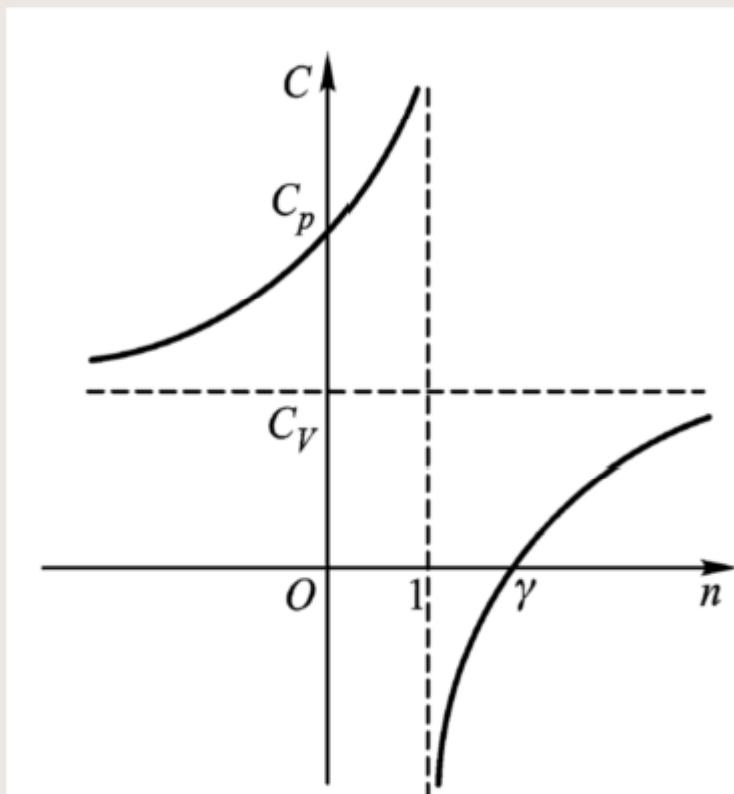
若以 n 为自变量，
 $C_{n,m}$ 为函数，画出
 $C_{n,m} \sim n$ 的曲线如
图所示。



多方过程负热容

从图可看到，若 $1 < n < \gamma$ ，
则 $C_{n,m} < 0$ ，说明温度升高反而要放热，
这是多方负热容的特征。

气体在汽缸中被压缩的时候，若外界对气体作功的一部分用来增加温度，另一部分向外放热，这时 $C_{n,m} < 0$ 。这也是多方负热容，即系统升温时，反而要放热。



恒星的多方负热容

- 多方负热容在恒星演化过程中是一个十分重要的现象。
- 万有引力使恒星收缩，因而引力势能降低，所降低的引力势能的一部分以热辐射形式向外界放热，另一部分能量使自身温度升高。
- 从幼年期恒星变为主序星，就依靠恒星的引力收缩，多方负热容可使星体温度升高到能产生热核反应的温度

(例4.6) 多方过程例

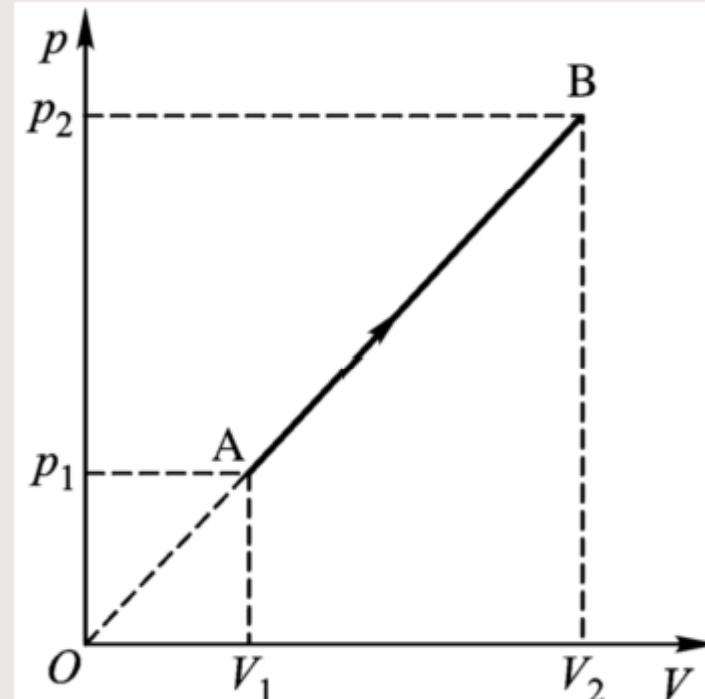
(例4.6) 已知一摩尔氧气经历如图所示其延长线经过原点O的直线过程, 已知 A点B点的温度。求在该过程中所吸收的热量。

[解] 解法 I 从 A 点变到B 点过程中对外作的功等于梯形A - V_1 - V_2 - B 的面积,

$$-W = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_2 - V_1)$$

A, B两点的温度为

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{R}; T_2 = \frac{p_2 V_2}{R}$$



从A变为B的内能的变化为 $C_{V,m}(T_2 - T_1)$

从A变为B吸的热量为

$$\begin{aligned} Q &= C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_2 - V_1) \\ &= C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(p_2V_2 - p_1V_1 + p_1V_2 - p_2V_1) \end{aligned}$$

由图中相似三角形知

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2} \text{ 即 } p_1V_2 - p_2V_1 = 0$$

考虑到氧气的 $C_{V,m} = 5R/2$, 代入前式, 得到

$$Q = (C_{V,m} + \frac{R}{2})(T_2 - T_1) = 3(T_2 - T_1)R$$

- 解法 II：从图可看到 $\rho V^1 = \text{常数}$ ，说明这是 $n = -1$ 的多方过程。

$$C_{n,m} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n}$$

$$Q = C_{n,m} (T_2 - T_1) = \frac{1}{2} C_{V,m} (T_2 - T_1)(\gamma + 1) = 3(T_2 - T_1)R$$