4.4、热力学第一定律对理想气体的应用

• 等体、等压、等温过程

热力学第一定律

 $Q = \Delta U + W'$

系统所吸的热量Q 内能变化ΔU 系统对外做功W'

- · ΔU、 Q 和W'三者中知其二,则知其三
- ·W'与过程有关,必须有过程方程。

用热力学第一定律研究理想气体的具体过程中 内能变化ΔU,系统对外做功W',系统所吸的热量Q。

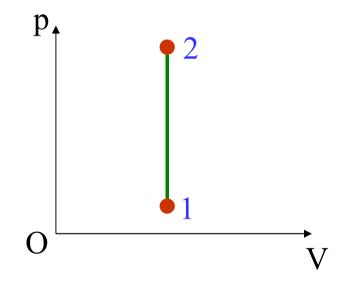
等体过程

$$\Delta V = 0 \implies W = 0. \quad \Delta U = Q$$

$$dQ = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT \qquad p$$

$$= C_{V} dT,$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$



等压过程

$$dW = -pdV,$$

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

$$dQ_p = C_p dT,$$

$$Q_p (1 \to 2) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \Delta T$$
第一定律:
$$dU = dQ + dW$$

$$\Delta U = Q + W = C_p (T_2 - T_1) + [-p(V_2 - V_1)] = (C_p - vR) \Delta T = C_V \Delta T$$

$$Q = \Delta U - W = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

等压过程中系统焓的改变由系统和外界交换热量决定。

等温过程

过程方程: PV=const

$$U = U(T), \quad T = const,$$

 $\Rightarrow \Delta U = 0$

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

当 $V_2 < V_1$ (等温压缩)时,W' < 0,

外界对系统作正功; 系统对外界作负功。

当 $V_2 > V_1$ (等温膨胀)时,W' > 0,

外界对系统作负功; 系统对外界作正功。

• 等体、等压、等温过程

系统对外做功W'

等体过程
$$V$$
不变, $W'=0$

等压过程
$$P$$
不变, $W' = P\Delta V$

等温过程
$$PV = C$$

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} vRT \frac{dV}{V} = vRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想气体的内能只是温度的函数,且等于全部气 体分子的热运动能量的总和:

$$U = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{1}{2} iRT = \frac{M}{\mu} \cdot C_{V,m}T$$

- 等体、等压过程 $\Delta U = \frac{M}{U} \cdot C_{V,m} \Delta T$
- 等温过程 $\Delta U = 0$
- 等压过程 根据 $W', \Delta U$

由热力学第一定律: $Q = \Delta U + W'$

$$Q = \Delta U + W$$

可求出系统所吸的热量:

$$Q = \frac{M}{\mu} \cdot C_{P,m} \Delta T$$

• 绝热过程

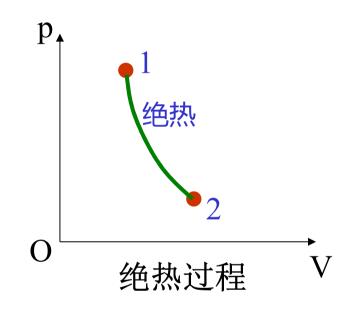
与外界无热量交换: dQ = 0

由热力学第一定律

$$\frac{M}{\mu} \cdot C_{V,m} dT + P dV = 0$$

由状态方程

$$PdV + VdP = \frac{M}{\mu} \cdot RdT$$



因为:
$$1$$
摩尔物质有 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

泊松比或绝热指数
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$
, $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$, $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

根据以上关系,并消去状态方程中的dT,有:

$$\frac{1}{\gamma - 1}(PdV + VdP) + PdV = 0$$

$$VdP + \gamma PdV = 0$$

$$PV^{\gamma} = 常量$$
与状态方程联立 $PV = vRT$

$$TV^{\gamma - 1} = 常量$$

$$\frac{P^{\gamma - 1}}{T^{\gamma}} = 常量$$

绝热过程中系统对外所做的功为:

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} P dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{C}{1 - \gamma} (V_2^{1 - \gamma} - V_1^{1 - \gamma})$$

$$= \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{1 - \gamma} (V_2^{1 - \gamma} - V_1^{1 - \gamma})$$

$$= \frac{1}{1 - \gamma} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

绝热过程中内能的改变为:

$$\Delta U = -W' = \frac{1}{1 - \gamma} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$
$$= \frac{M}{\mu} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

绝热过程的Q, W', U

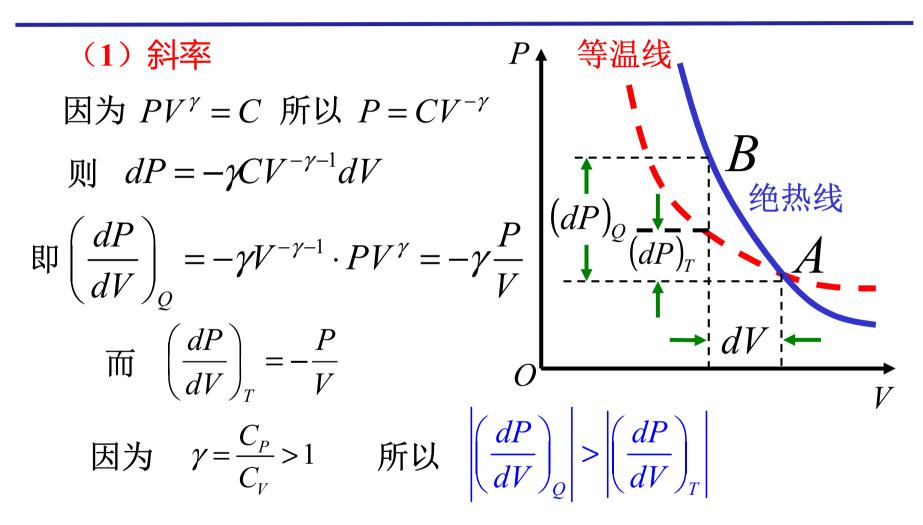
- •与外界交换热量为0: dQ = 0
- •系统对外所做的功为:

$$W' = \frac{1}{1 - \gamma} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

•内能的改变为:

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

• 等温线与绝热线



绝热过程在P-V图上是比等温线更陡的曲线。

(2) \oplus P = nkT

等温过程: $n \uparrow \rightarrow P \uparrow$

绝热过程: $n \uparrow, T \uparrow \rightarrow P \uparrow$

$$\left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\mathcal{Q}} \right| > \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{T} \right|$$

(3) 绝热过程中:

$$dQ = 0$$
 $dU = -dW' = dW$

系统对外做功是以系统内能减小(T下降)为代价。 因此,绝热曲线比等温线更陡。

等温线

绝热线

• 进一步讨论

绝热过程特征 与外界无热量交换:

$$dQ = 0$$

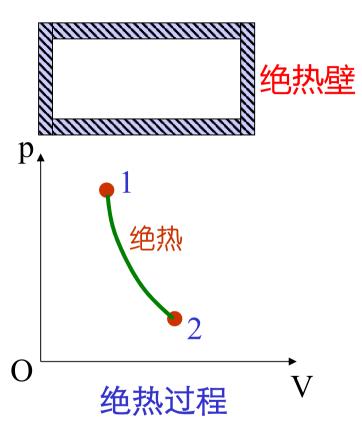
由热力学第一定律

$$dU + dW' = 0$$

W' --系统对外界作的功

即:
$$\mathrm{d}W' = -\mathrm{d}U$$

适用于一切绝热过程



例子 · 理想气体准静态绝热过程

• 自由膨胀--非准静态过程

• 理想气体准静态绝热过程

1. 过程方程

绝热热I律
$$dU+dW'=0$$
 理气准静态 $v C_V dT+P dV=0$ 联立得解 理气状态方程 $P dV+V dP=vRdT$

结果:
$$PV^{\gamma} = C$$
 $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \cdots = P_nV_n^{\gamma} \cdots$ 或 $TV^{\gamma-1} = C'$ $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

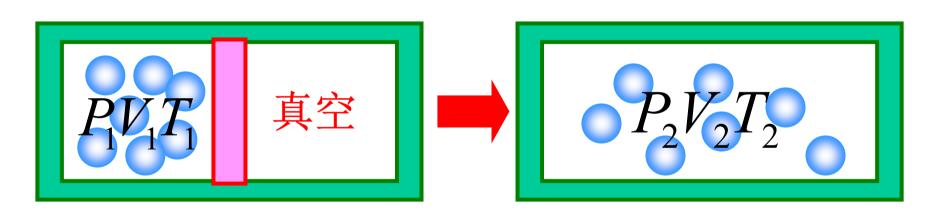
2. 过程曲线

绝热过程压强减小更快的微观原因?

压强不仅因体积增大、而且因温度下降而降低

• 非静态绝热过程

例: 理想气体绝热自由膨胀过程



绝热自由膨胀: W=0,Q=0

所以 $\Delta U = 0, U_2 = U_1$

即 $T_2 = T_1$ 但不是等温过程!

由理想气体状态方程得
$$P_1V_1 = \frac{m}{M}RT_1$$

$$P_2V_2 = P_2(2V_1) = \frac{m}{M}RT_2 = \frac{m}{M}RT_1$$

所以
$$P_2 = \frac{P_1}{2}$$

用绝热方程? $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = P_2(2V_1)^{\gamma}$

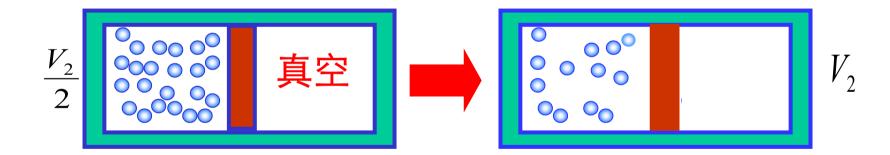
绝热方程不适用于非静态过程

•自由膨胀(典型的非静态过程)

特点:迅速,来不及与外界交换热量则Q=0

自由膨胀气体不做功,这也正是"自由"的含义。

::非静态过程 ::无过程方程



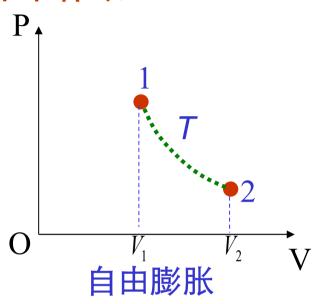
办法: 只能靠普遍的定律 (热力学第一定律)

绝热热I律 dW = -dU $W = -\Delta U$

因为自由膨胀 所以系统对外不作功

即
$$W=0$$

由 $W=-\Delta U$
得 $\Delta U=0$



理想气体 $\Delta T = 0$ 初态和末态温度相同

但不是等温过程! 虚线表示

真实气体? $\Delta T \neq 0$ 内能还与体积有关 焦、汤实验

考虑较绝热过程、等温过程更一般的过程。

理想气体的实际过程可以写为多方过程:

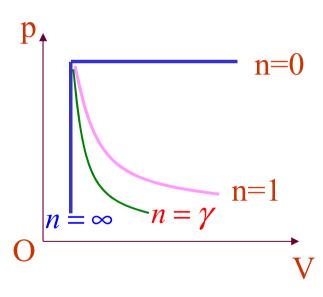
$$PV^n = 常量 n 为多方指数。$$

▶等体过程: *n* → ∞

▶ 等压过程: n = 0

▶ 等温过程: n = 1

 \triangleright 绝热过程: $n = \gamma$



理想气体多方过程中系统对外做的功为:

$$W' = \frac{1}{n-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

系统内能的改变为:

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

系统吸收的热量根据热力学第一定律为:

$$Q = \Delta U + W'$$

定义多方过程的摩尔热容为 $C_{n,m}$:

$$Q = \frac{M}{\mu} C_{n,m} (T_2 - T_1)$$

由热力学第一定律有

$$\frac{M}{\mu}C_{n,m}(T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu}C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{n-1}(P_1V_1 - P_2V_2)$$

$$\frac{M}{\mu}C_{n,m}(T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu}C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{n-1}\frac{M}{\mu}R(T_1 - T_2)$$

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

$$= \frac{nC_{V,m} - C_{V,m} - C_{P,m} + C_{V,m}}{n-1}$$

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

这是一个普遍的关系。

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

ightharpoonup等体过程: $n \to \infty$

$$C_{\text{n,m}} = C_{\text{v,m}}$$

▶ 等压过程: n = 0

$$C_{\text{n,m}} = C_{\text{p,m}}$$

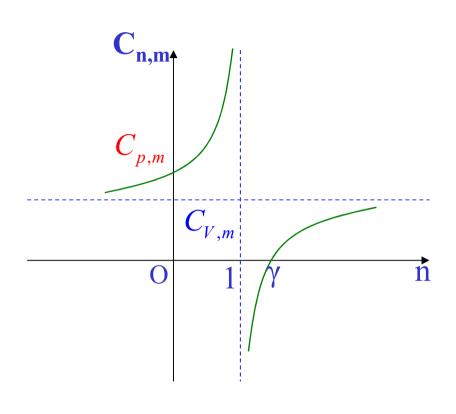
▶等温过程: n = 1

$$C_{\rm n,m} = \infty$$

 \triangleright 绝热过程: $n = \gamma$

$$C_{\rm n,m}=0$$

>当1 < n <γ, **C**_{n,m} <0



通常,热容为正,表现为正热容现象:系统的能量增加时,它的温度就会增大。

负热容现象: 当系统的能量增加时,其温度反而降低。

多方过程的热容Cn

• 分成三个区域:

n<1, 1<n< γ, n> γ, 热容值分别为 正, 负, 正值

- 等温过程 n=1, 温度恒定, 内能不变, (吸热 对外做功) 热容为无穷
- 等压过程 n=0, 温度上升并对外做功, 故吸收热量且较多
- 等体过程 n=∞, 温度下降, 内能降低, 功为0, 故要放出 热量 C_v∆T
- **绝热过程 n**=γ, Q=0, 对外做功=内能减少
- **n在1~**γ **之间**,温度下降,对外做功多于内能减少, 因此要吸热, 吸热温降: 热容为负

理想气体准静态过程公式

过程	过程 方程	多方指数	热容	外界作功	吸收热量	内能改变
	73 /II	JEXX	C	W	Q	ΔU
等体	V = C	∞	C_{V}	0	$C_V(T_2-T_1)$	$C_V(T_2-T_1)$
等压	p = C	0	C_p	$-p(V_2-V_1)$	$C_p(T_2-T_1)$	$C_V(T_2-T_1)$
等温	pV = C	1	8	$-\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
绝热	$pV^{\gamma} = C$	γ	0	$\frac{1}{\gamma - 1} \left(p_2 V_2 - p_1 V_1 \right)$	0	$C_V(T_2-T_1)$
多方	$pV^n = C$	n	$\left \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V \right $	$\frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$	$C_n(T_2-T_1)$	$C_V(T_2-T_1)$

摩尔热容量

摩尔热容量的定义为: $C = \frac{M}{c} = \frac{1}{c} \frac{dQ}{dC}$

由于Q是过程量,所以C和c也与过程有关。

1. 定容摩尔热容量:
$$C_v = \frac{1}{v} (\frac{dQ}{dT})_v = \frac{1}{v} (\frac{\partial U}{\partial T})_v$$

2. 定压摩尔热容量:
$$C_p = \frac{1}{\nu} (\frac{dQ}{dT})_p = \frac{1}{\nu} (\frac{\partial H}{\partial T})_p$$

3. 热容比: $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

一般温度下, C_{V} 、 C_{p} 为常量,则:

$$\Delta U = \nu C_{\nu} \Delta T \qquad \Delta H = \nu C_{p} \Delta T$$

思考:

1、四个等值过程中的热容分别是多少?

- (1) 等容 $C_V = \frac{i}{2}R$
- (2) 等压 $C_P = C_V + R$
- (3) 等温 ∞
- (4) 绝热 0

2、多方过程 $PV^n = C$

- (1) 等容 $PV^{\infty} = C$
- (2) 等压 $PV^0 = C$
- (3) 等温 $PV^1 = C$
- (4) 绝热 $PV^{\gamma} = C$

总结

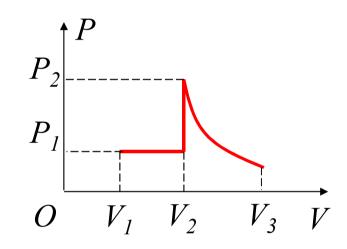
- 理想气体内能的改变仅与温度的改变有关;
- 外界对系统作功一定对应着体积的改变;
- 系统吸收的热量由内能的改变和功共同决定:
- 绝热(和多方)过程功的公式不能用于等温过程 因为, 如果 $\gamma=1$ (或 n=1), 则公式变为 0/0

例1: 一mol单原子理想气体在汽缸中,设汽缸与活塞无摩擦,开始时,P₁=1.013x10⁵P_a,V₁=1.0x10⁻²m³,将此气体在等压下加热,使其体积增大一倍,然后在等体下加热至压强增大一倍.最后绝热膨胀为起始温度。

- (1) 画P-V图,
- (2) 求内能的增量,
- (3) 过程中的功

解: (1)图示

(2) 0



(3)
$$A_1 = P_1(2V_1 - V_1) = 1.013 \times 10^3 J$$

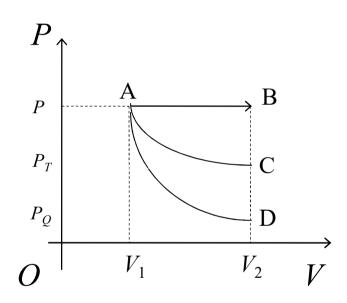
 $A_2 = -\Delta E_2 = -C_{v,m}(T_1 - T_3) = \frac{-3}{2}R(T_1 - 4T_1)$
 $\vec{\mathbb{R}}A_2 = \frac{P_3V_3 - P_4V_4}{\gamma - 1} = \frac{P_3V_3 - P_1V_1}{\gamma - 1}$

例2: 一定量的理想气体从体积V₁ 膨胀到体积V₂, 经历以下几个过程: AB等压过程; AC等温过程; AD绝热过程。问: 从*P* - V图上,

- (1) 哪一个过程做功较多? 哪一个过程做功较少?
- (2) 经历哪一个过程内能增加? 经历哪一个过程内能减少?
- (3)经历哪一个过程吸热最多?

解: (1) 等压过程做功最多; 绝热过程做功最少。

$$W_p > W_T > W_Q$$



(2) 等压膨胀:

系统吸热,系统内能增加,且对外做功;

等温膨胀:

系统吸热,全部用来对外做功,内能不变;

绝热膨胀:

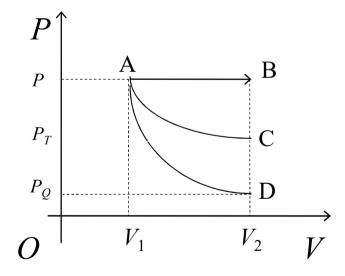
系统不吸收热量, 靠减少系统的内能对外做功;

等压:内能增加;

等温:内能不变;

绝热:内能减少。

- (3) 等压膨胀过程吸热最多。
- (4) 绝热线比等温线陡。



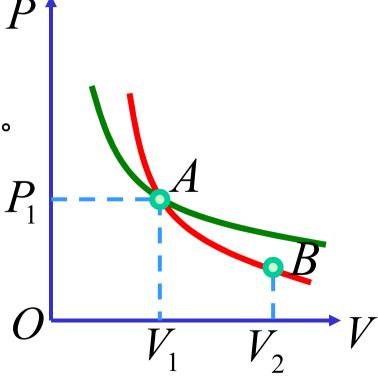
例3 某理想气体在 P-V图上等温线与绝热线相交于 A点,如图。已知 A点的压强 $P_1=2\times10^5$ Pa,

体积 $V_1 = 0.5 \times 10^{-3} \, m^3$,而且 A 点处等温线与绝热线的 斜率之比为 0.714。现使气体从 A 点绝热膨胀至 B 点,其

体积 $V_2 = 1 \times 10^{-3} \, m^3$,

求(1) B点处的压强

(2) 在此过程中气体对外作的功。



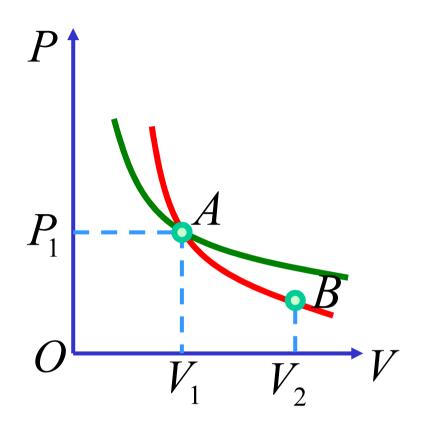
解: 求斜率

等温过程:

$$PV = C$$

$$PdV + VdP = 0$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$



绝热过程:
$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$$

两斜率之比为:
$$-\frac{P}{\frac{V}{V}} = \frac{1}{\gamma} = 0.714$$

$$-\gamma \frac{P}{V}$$

所以 $\gamma = 1.40$ 是双原子分子

(1) 由绝热方程 $P_A V_A^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma}$

$$P_{B} = P_{A} \left(\frac{V_{A}}{V_{B}}\right)^{\gamma} = 2 \times 10^{5} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1.40}$$
$$= 7.58 \times 10^{4} \left(P_{a}\right)$$

(2) 绝热功为

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_A V_A - P_B V_B)$$

$$= \frac{2 \times 10^5 \times 0.5 \times 10^{-3} - 7.58 \times 10^4 \times 1 \times 10^{-3}}{1.40 - 1}$$

$$= 60.5(J)$$

例4: 质量m的光滑小球,置于截面积为S的管中形成活塞,给小球一个上下的小扰动,求: 小球的振动频率。

解:小球处于平衡位置 x=0 时: 瓶内压强为 $P=P_0+mg/S$ 小球偏离平衡位置时:

> • 受恢复力 V膨胀或收缩导致降温或升温,同时压强减小或增大

- 绝热过程气体导热性能差,振动较快
- 准静态 压强涨落以声速传播,比小球振动的周期为短

$$pV^{\gamma}=$$
常数
$$V^{\gamma}dp+\gamma pV^{\gamma-1}dV=0 \qquad \text{即 } dp=-\gamma p\frac{dV}{V}$$
 恢复力
$$dF=Sdp=-\frac{\gamma pS^{2}}{V}dx \\ \sim -dx$$
 所以是简谐振动。

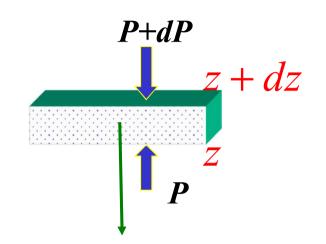
角频率为
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma p S^2}{m V}}$$

1929年*Ruchhardt*用此法测出空气和二氧化碳的绝热指数。

大气层的压力与温度随高度的变化

等温大气模型:

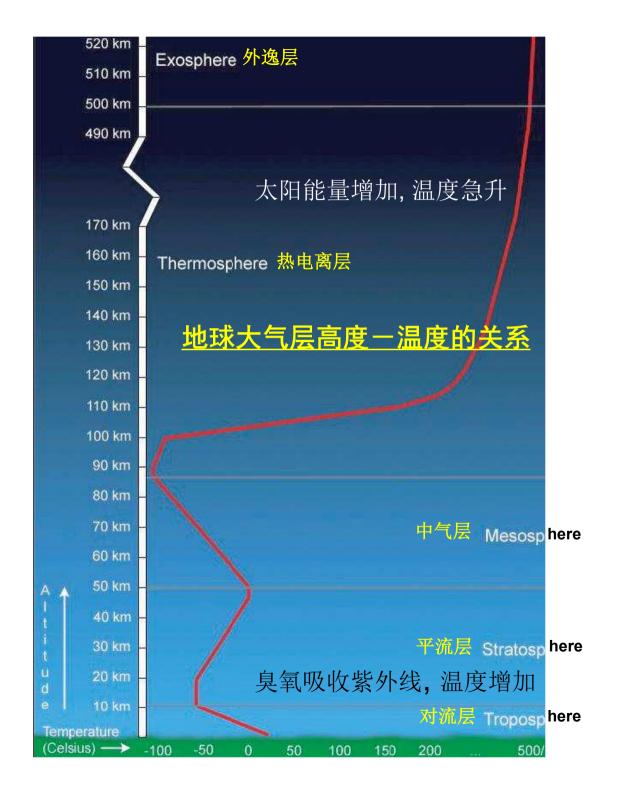
$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$$
——等温气压公式



等温大气系统的压强随高度增大而指数衰减。

实际上大气在垂直方向是有温度梯度的,

所以, 等温大气模型与实际不符。



大气

气体	佔有量 (体积比)	对生物的益处
氮气	78.084 %	维持植物生长
氧气	20.946 %	呼吸作用原料、帮助燃烧
水气	0 % ~ 4 %	形成天气现象、使生物能够存活
氩气	0.934 %	
二氧化碳	0.0383 %	光合作用原料,提供温室效应
其它气体		
臭氧	0.000004 %	抵挡有害的紫外线辐射
氦气	0.000055 %	

- 因实际对流气体上升缓慢,则过程可视为准静态的;
- 因干燥空气导热性能很差,则过程又可视为绝热的;

所以, 干燥大气的温度垂直分布可用<mark>准静态绝热过程</mark> 模型描述。

由准静态绝热过程方程:

$$pV^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma}, \quad V = \nu RT / p$$

$$\Rightarrow \quad p^{1-\gamma} T^{\gamma} = p_0^{1-\gamma} T_0^{\gamma}$$

$$(1 - \gamma) p^{-\gamma} T^{\gamma} dp + \gamma p^{1 - \gamma} T^{\gamma - 1} dT = 0$$

$$\Rightarrow (1 - \gamma) \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dT}{T} = 0$$

理想气体:
$$p = \rho RT / M \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$$

压强差: $dp = -\rho g dz$

带入,得:
$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dz,$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \frac{\gamma - 1}{\gamma} dz$$

$$dT = \frac{-Mg}{R} \frac{\gamma - 1}{\gamma} dz,$$

$$T(z) = T(0) \left[1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(\frac{Mg}{RT_0} \right) z \right]$$
 ----线性函数

$$p = p_0 \left(T / T_0\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad p(z) = p_0 \left[1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(\frac{Mg}{RT_0}\right)z\right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

当 γ → 1 时,上式回到等温压强公式:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

$$\mathbf{H} \qquad T(z) = T(0) \left[1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(\frac{Mg}{RT_0} \right) z \right]$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

没有考虑水分的影响,称为干绝热递减率 (Dry Adiabatic Lapse Rate, DALR)。

空气:
$$\gamma = 1.4$$
, $\bar{\mu} = 29 \times 10^{-3} \, kg \, / \, mol$

得: 大气的绝热递减率:

$$dT / dz = -9.8K / km \sim -10K / km$$

考虑水蒸气的凝结,可得出饱和绝热递减率:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \left[\frac{\overline{\mu}g}{R} + \frac{\Lambda_{vp}^{mol}}{R} \frac{dc_{vp}}{dz} \right]$$

饱和绝热递减率 Saturated Adiabatic Lapse Rate (SALR)

$$c_{vp} = V_g / V$$
 空气中水蒸气浓度

$$\Lambda_{vp}^{mol}$$
 水蒸气摩尔汽化热

干绝热递减率 (DALR)

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

饱和绝热递减率 (SALR)

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \left[\frac{\overline{\mu}g}{R} + \frac{\Lambda_{vp}^{mol}}{R} \frac{dc_{vp}}{dz} \right]$$

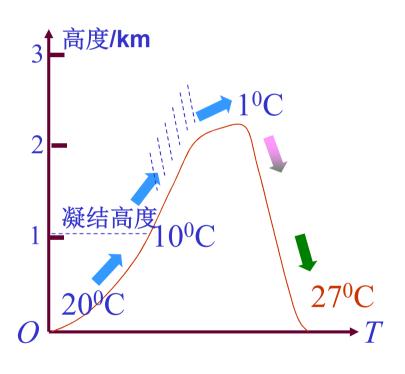
因为
$$dc_{vp} / dz < 0$$
,

所以
$$|SALR| < |DALR|$$

可讨论焚风的机制。

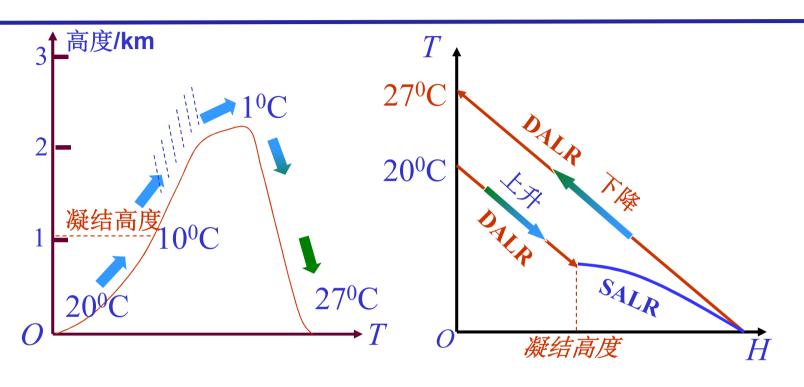
焚风(Foehn)现象

焚风(Foehn): Alps山区发生的干热风。



- 潮湿空气上升,温度不断下降,
- 由于饱和蒸汽压随T而减小,水蒸汽达到凝结高度变为饱和,开始凝结并降雨。
- · 空气越过Alps山后成为干热风。

焚风现象的物理解释



- 开始上升时是 DALR 干绝热递减率
- •上升到凝结高度后是SALR饱和绝热递减率
- ・下降时又是*DALR*;
- *DALR*的绝对值大,T变化大,下降时同一 高度的T更高。

第四章 作业

p.162 1, 2, 3, 4, 5,

8,10,14,15,18,19,24,25