



一. 几个概念和物理量

1. 系统和外界、宏观和微观

2. 平衡态：在不受外界影响的条件下，一个系统的宏观性质不随时间改变的状态。

3. 热力学第零定律： 如果系统 A 和系统 B 分别都与系统 C 的同一状态处于热平衡, 那么 A 和 B 接触时, 它们也必定处于热平衡.

1. 分子数密度 $n = \frac{N}{V}$

2. 分子质量 $m = \frac{M}{N_A}$

3. 质量密度 $\rho = nm$

4. 物质的量 $\nu = m'/M$





二. 三个公式

1. 理想气体状态方程（平衡态）

$$\left\{ \begin{array}{l} pV = \nu RT (pV = NkT) \\ P = nkT \end{array} \right.$$

2. 理想气体压强的微观公式 $P = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$

3. 温度的统计意义

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$



三. 能量均分定理

气体处于平衡态时，分子任何一个自由度的平均能量都相等，均为 $kT/2$.

刚性分子能量自由度

分子 \ 自由度	t 平动	r 转动	i 总
单原子分子	3	0	3
双原子分子	3	2	5
多原子分子	3	3	6

➤ 理想气体的内能
$$E = \frac{m'}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT$$





1. 准静态过程 从一个平衡态到另一平衡态所经过的每一中间状态均可近似当作平衡态的过程。

准静态过程在平衡态 $p-V$ 图上可用一条曲线来表示

2. 准静态过程功的计算 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$
(功是过程量)

3. 热量： 热量是高温物体向低温物体传递的能量。
(热量也是过程量)

4. 理想气体的内能： 理想气体不考虑分子间的相互作用，其内能只是分子的无规则运动能量（包括分子内原子间的振动势能）的总和，是温度的单值函数。

内能是**状态量** $E = E(T) = \nu i R T / 2$





5. 热力学第一定律 系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能增加，另一部分使系统对外界做功。

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

➤ 对于无限小过程 $dQ = dE + dW$

(**注意**：各物理量符号的规定)

◆ 计算各等值过程的热量、功和内能的理论基础。



(1) $pV = \nu RT$ (理想气体的共性)

(2) $\begin{cases} dQ = dE + pdV \\ Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV \end{cases}$ 解决过程中能量转换的问题

(3) $E = E(T)$ (理想气体的状态函数)

(4) 各等值过程的特性.



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

例2. 一定量的理想气体，经历某过程后，它的温度升高了. 则根据热力学定律可以断定：

- (1) 该理想气体系统在此过程中吸了热.
- (2) 在此过程中外界对该理想气体系统作了正功.
- (3) 该理想气体系统的内能增加了.
- (4) 在此过程中理想气体系统既从外界吸了热，又对外作了正功.

以上正确的断言是：

- (A) (1)、(3).
- (B) (2)、(3).
- (C) (3).
- (D) (3)、(4).
- (E) (4).

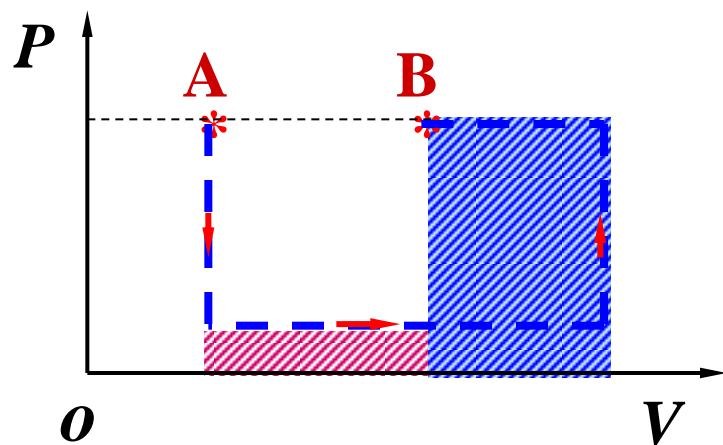
[C]





例 一定量的理想气体，由平衡态 $A \rightarrow B$ ，则无论经过什么过程，系统必然：

- A)** 对外作正功； **B)** 内能增加；
C) 从外界吸热； **D)** 向外界放热。



$$T_B > T_A$$

答： (**B**)

功和热量都是过程量，始末状态确定后，不同过程，功和热量是不同的；而内能是状态量只决定于始末状态，与过程无关。





一定量的理想气体，开始时处于压强，体积，温度分别为 p_1 、 V_1 、 T_1 平衡态，后来变到 p_2 、 V_2 、 T_2 的终态，若 $V_2 > V_1$ ，且 $T_1 = T_2$ ，则下列说法中正确的是：

- (A) 不论经历的是什么过程，气体对外做功一定为正；
- (B) 不论经历的是什么过程，气体对外吸热一定为正；
- (C) 若气体从始态变到终态经历的是等温过程，则气体吸热最多；
- (D) 如果不给定气体所经历的是什么过程，则气体在过程中对外净做功和净吸热的正负皆无法判断。

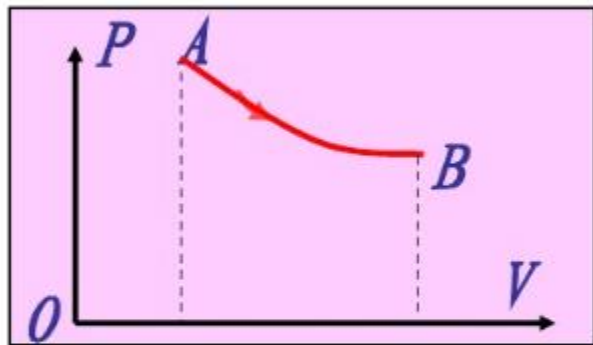
根据题意：始末态温度不变 $Q = \Delta E + A = A$



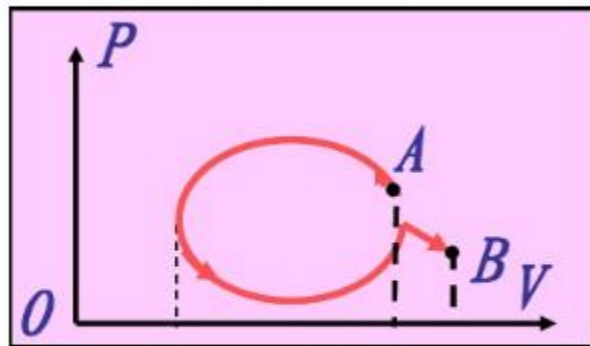


V 增加是否就一定膨胀对外作正功? **不一定。**

反例: ① 等温自由膨胀过程, 对外不作功! 不吸热! $A=Q=0$



$$A=Q>0$$



$$A=Q<0$$

对于任意过程无法根据 $V_1 > V_2$, $T_1 = T_2$ 判断 A 和 Q 的正负。





一定量的理想气体，开始时处于压强，体积，温度分别为 p_1 、 V_1 、 T_1 平衡态，后来变到 p_2 、 V_2 、 T_2 的终态，若 $V_2 > V_1$ ，且 $T_1 = T_2$ ，则下列说法中正确的是：

- (A) 不论经历的是什么过程，气体对外做功一定为正；
- (B) 不论经历的是什么过程，气体对外吸热一定为正；
- (C) 若气体从始态变到终态经历的是等温过程，则气体吸热最多；
- (D) 如果不给定气体所经历的是什么过程，则气体在过程中对外净做功和净吸热的正负皆无法判断。

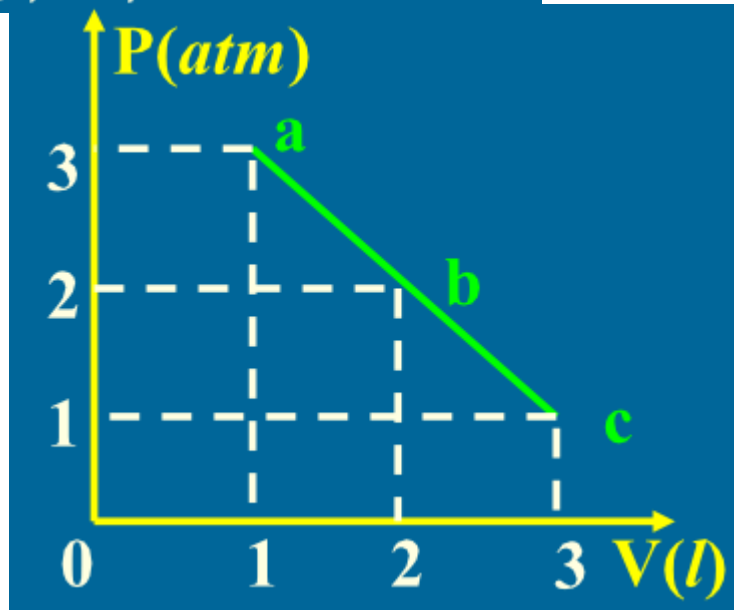




例题：一定量的理想气体，由状态**a**经**b**到达**c**。
(图中**abc**为一直线)，求此过程中：

- (1) 气体对外作的功；
- (2) 气体内能的增量；
- (3) 气体吸收的热量。

解： $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$



$$= \frac{1}{2} \times (1 + 3) \times 1.013 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$\because P_a V_a = P_c V_c$$

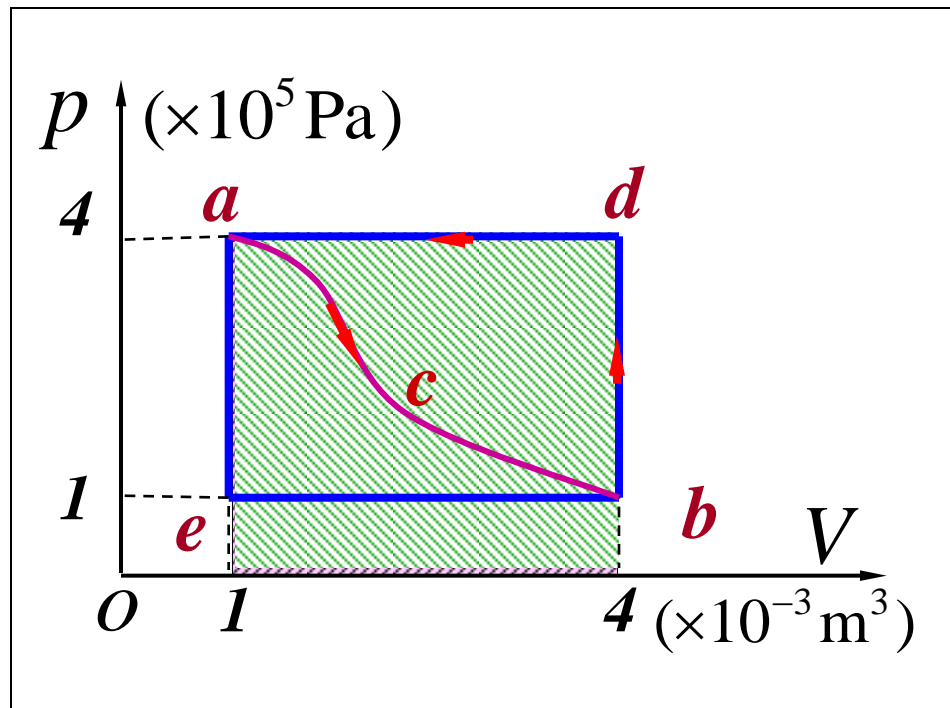
$$Q = \Delta E + A = 405.2 \text{ J}$$

$$\Delta E = 0$$





例：一定量的理想气体经历 acb 过程时吸热 200 J，
则经历 acbda 过程时，吸热多少？



解 $Q_{acb} = 200\text{J}$

$$W_{acb} = Q_{acb} - \Delta E_{ba}$$

$$\because P_a V_a = P_b V_b \quad \therefore T_a = T_b$$

$$W_{acb} = Q_{acb} = 200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = W_{acbda} = W_{acb} + W_{da}$$

$$W_{da} = -1200\text{J}$$

$$Q_{acbda} = -1000\text{J}$$



第十三章 热力学基础

第3节 《理想气体的 等体和等压过程 摩尔 热容》

掌握热力学第一定律，
理解理想气体的摩尔
定体热容、摩尔定压
热容，能分析计算理
想气体在等体、等压、
等温和绝热过程中的
功、热量和内能的改
变量

一 等体过程 摩尔定体热容

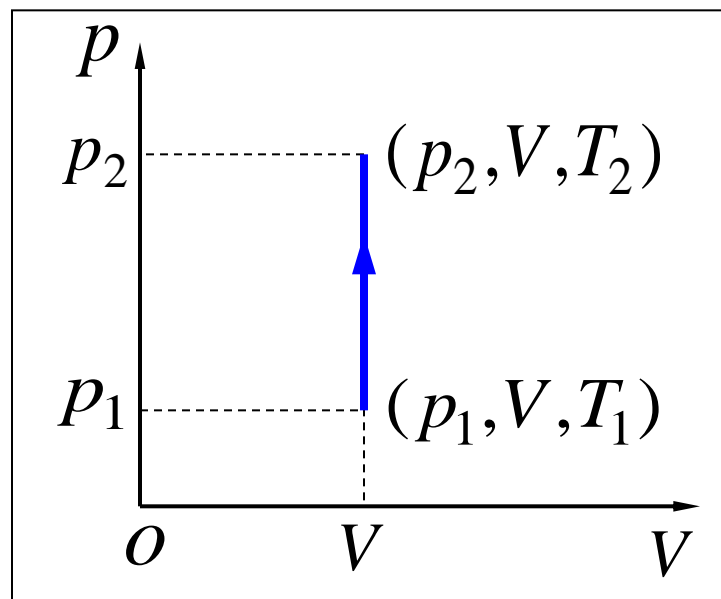
特性 $V = \text{常量}$

过程方程 $PT^{-1} = \text{常量}$

$$dV = 0 \quad dW = 0$$

由热力学第一定律

$$dQ_V = dE$$



摩尔定体热容： 1mol 理想气体在等体过程中吸收热量 dQ_V ，使温度升高 dT ，其摩尔定体热容为：

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} \qquad dQ_V = C_{V,m} dT$$

$$\text{单位 } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



ν mol 理想气体

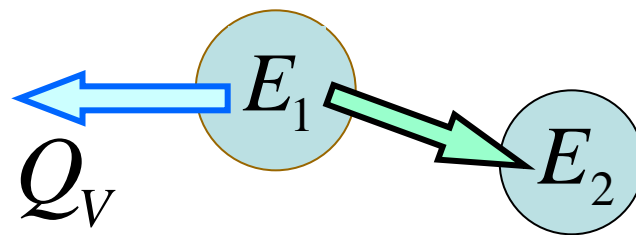
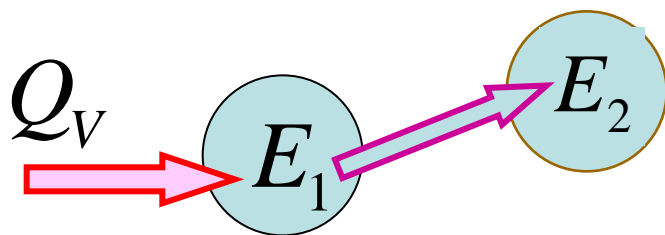
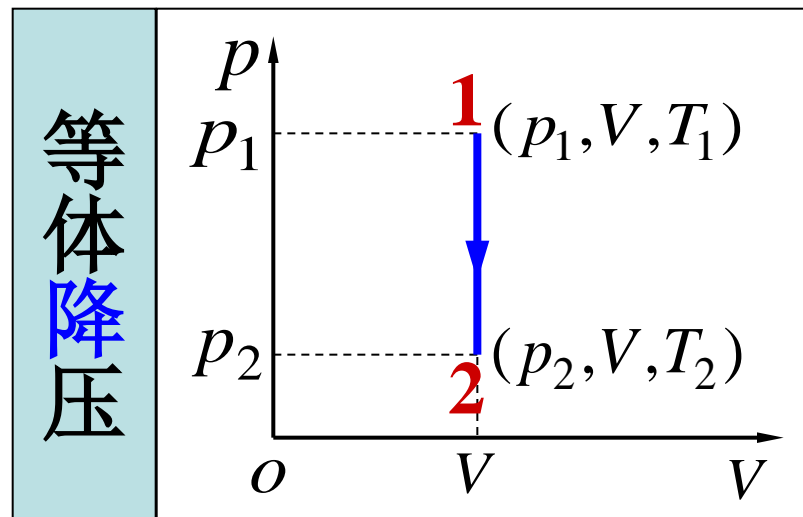
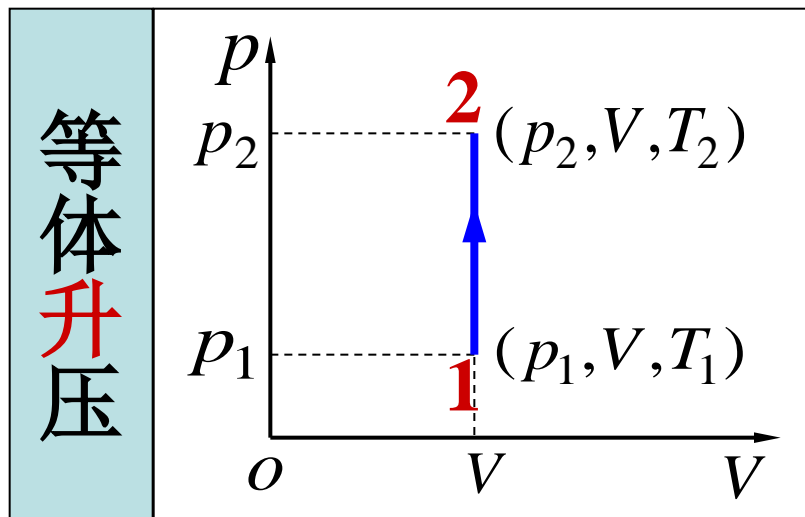
$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} \quad dQ_V = dE = \nu C_{V,m} dT$$

由热力学第一定律

$$Q_V = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = E_2 - E_1$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容



二 等压过程 摩尔定压热容

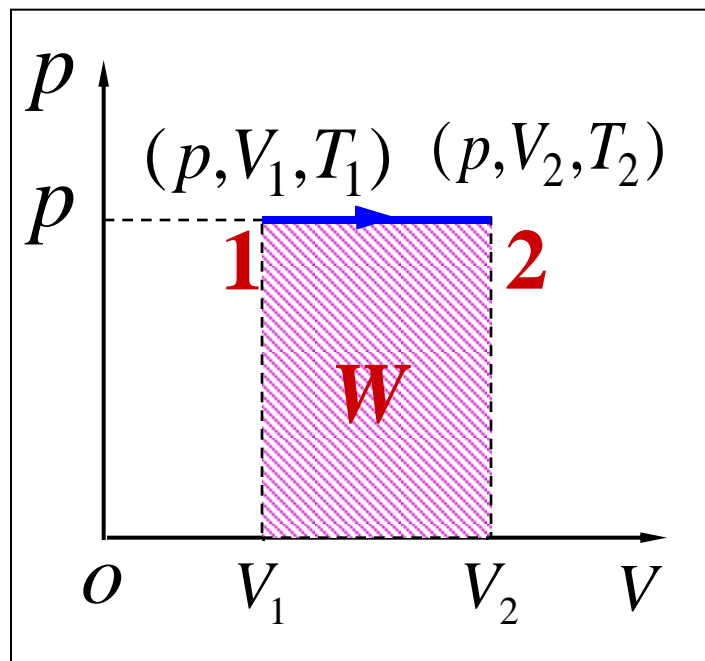
特性 $p = \text{常量}$

过程方程 $VT^{-1} = \text{常量}$

功 $W = p(V_2 - V_1)$

由热力学第一定律

$$dQ_p = dE + dW$$



摩尔定压热容： 1 mol 理想气体在等压过程中吸收热量 dQ_p ，温度升高 dT ，其摩尔定压热容为：

$$dQ_p = C_{p,m} dT \qquad C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT}$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

$$dQ_p = C_{p,m} dT = dE + p dV$$

$$dE = C_{V,m} dT$$

$$p dV = R dT$$

◆ 可得摩尔定压热容和摩尔定体热容的关系

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

◆ 摩尔热容比

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



三个量：

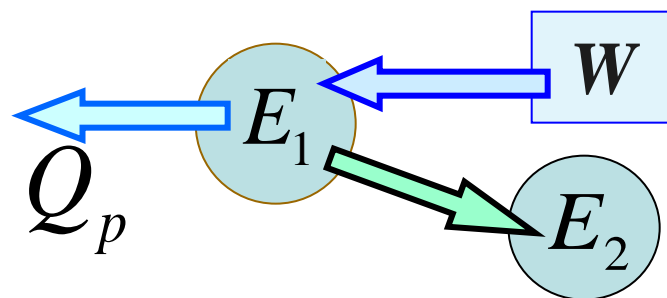
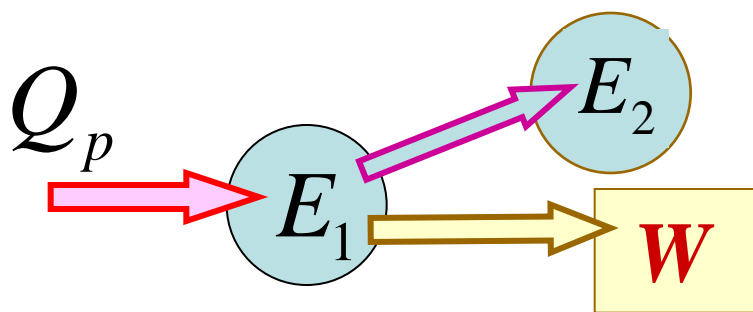
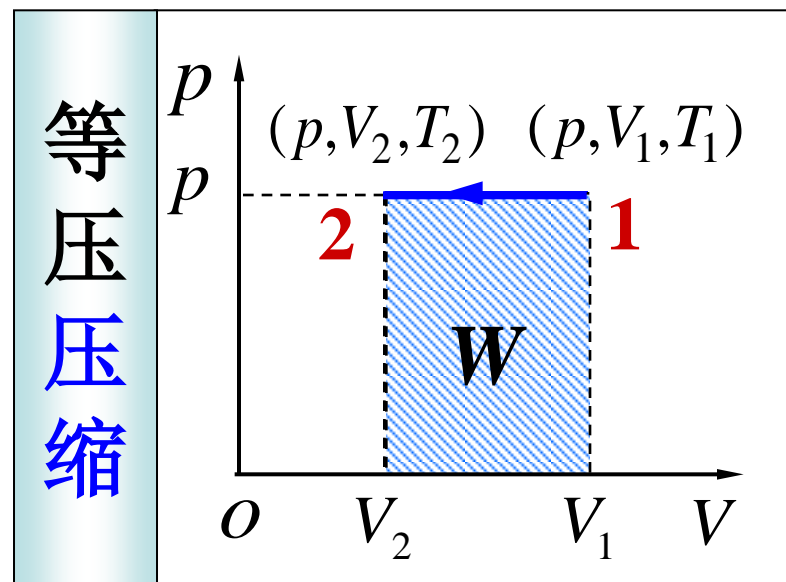
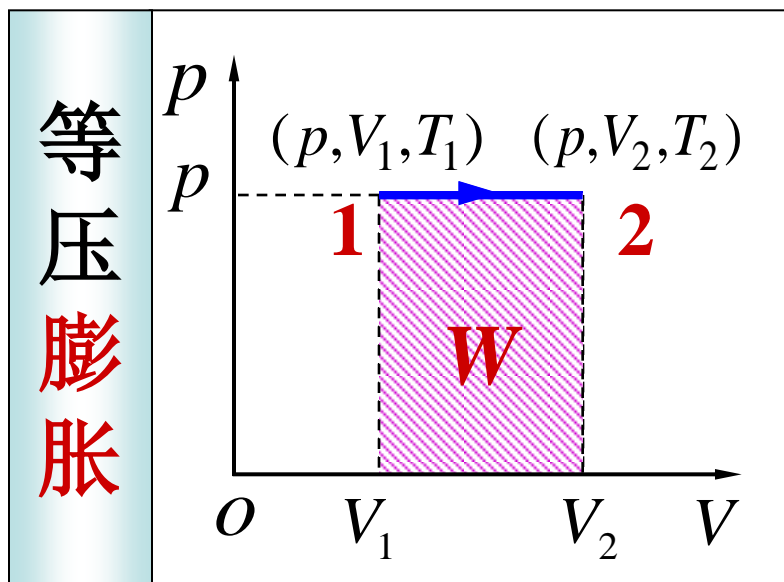
$$W = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

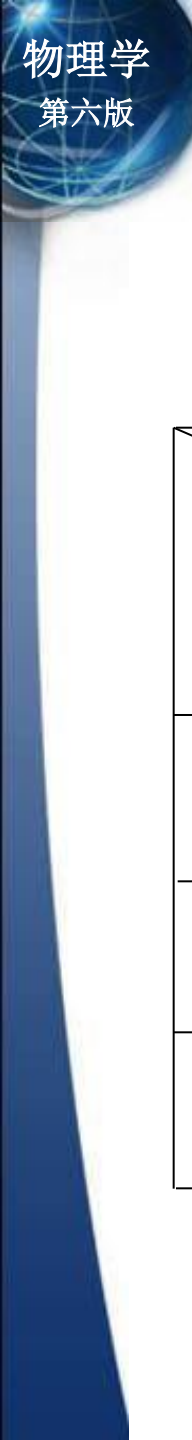
$$Q_p = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$E_2 - E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容





几种分子的 C_V 、 C_p 和 γ

物理量 分子	定体摩尔热容	定压摩尔热容	比热容比
单原子分子	$3R / 2$	$5R / 2$	$5 / 3$
刚性双原子分子	$5R / 2$	$7R / 2$	$7 / 5$
刚性多原子分子	$3R$	$4R$	$4 / 3$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

9-1 1mol 单原子分子理想气体, 在 4 atm、27°C 时体积 $V_1=6\text{L}$, 终态体积 $V_2=12\text{L}$ 。若过程是: (1) 等温; (2) 等压; 求两种情况下的功、热量及内能的变化。

解: (1) 等温过程: $\Delta E = 0$

$$\begin{aligned} Q_T = A_T &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln V_2 / V_1 \\ &= 8.31 \times 300 \ln 2 = 1728 \text{ (J)} \end{aligned}$$

(2) 等压过程: $\Delta E = \nu i R \Delta T / 2 = 3p(V_2 - V_1) / 2 = 3647 \text{ (J)}$

$$A = p(V_2 - V_1) = 2431 \text{ (J)}$$

$$Q_p = \Delta E + A = 6078 \text{ (J)}$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

将500J 的热量传送给标准状态下的2mol 的氢气,问:
(1)若体积不变,这热量变成了什么? 氢气的温度变为多少?
(2)若温度不变,这热量转变成了什么? 氢的压强和体积各变为多少?
(3)若压强不变,这热量转变成了什么? 氢的温度及体积各变为多少?

解(1)体积不变,热量全部变为内能

$$Q = \Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{Q}{\frac{m}{M} C_V} = \frac{500}{2 \times \frac{5}{2} \times 8.31} \approx 12(\text{K}) \quad , \quad T_2 = 273\text{K} + 12\text{K} = 285\text{K}$$

(2)若温度不变,氢吸收的热量转变成气体对外做的功

$$Q = W = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q}{\frac{m}{M} RT} = \frac{500}{2 \times 273 \times 8.31} \approx 0.11$$

$$V_2 = V_1 e^{0.11} \approx 5.0 \times 10^{-2} (\text{m}^3) = 50(\text{L}) \quad , \quad p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} \approx 0.9(\text{atm})$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

解 (3) 在压强不变的情况下, 吸取的热量一部分转变为内能的增量, 一部分转变成气体对外所做的功

$$Q = W + \Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) + \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{Q}{\frac{m}{M} C_p} = \frac{Q}{2 \times \frac{i+2}{2} R} = \frac{500}{7 \times 8.31} \approx 8.6(\text{K})$$

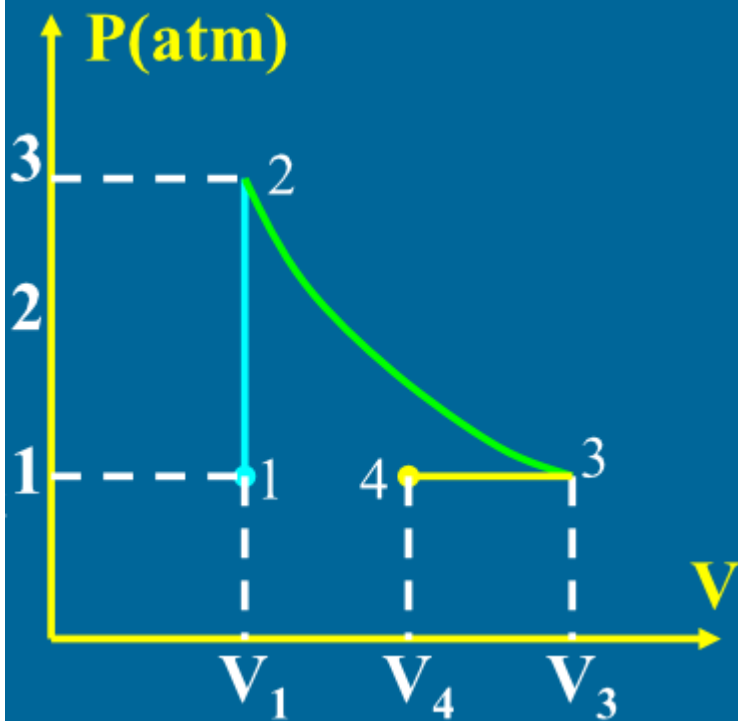
$$T_2 = 273\text{K} + 8.6\text{K} = 281.6\text{K}$$

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{281.6}{273} \times 2 \times 22.4 \approx 0.046(\text{m}^3) = 46(\text{L})$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

例题、质量为 $2.8 \times 10^{-3} \text{kg}$ ，压强为 1atm ，温度为 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**等压过程**中将体积压缩一半。试求氮气在全部过程中的状态参量、内能变化、所作的功以及吸收的热量，并画出**P-V**图。



解： 对于**1**状态

$$T_1 = 300 \text{K} \quad P_1 = 1 \text{atm}$$

$$V_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{RT_1}{P_1} = 2.46 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

对于**2**状态

$$V_2 = 2.46 \times 10^{-3} \text{m}^3 \quad P_2 = 3 \text{atm}$$

$$T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1 = 900 \text{K}$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

对于 3 状态

$$T_3 = 900 K, \quad P_3 = 1 atm$$

$$V_2 = 2.46 \times 10^{-3} m^3 \quad P_2 = 3 atm$$

$$V_3 = \frac{P_2 V_2}{P_3} = 7.38 \times 10^{-3} m^3$$

对于 4 状态

$$P_4 = P_3 = 1 atm,$$

$$V_4 = \frac{V_3}{2} = 3.69 \times 10^{-3} m^3 \quad T_3 = 900 K$$

$$T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = 450 K$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

1→2等容过程:

$$A_1 = 0$$

$$Q_1 = \Delta E_1 = \frac{M}{M_{mol}} \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = 1248 J$$

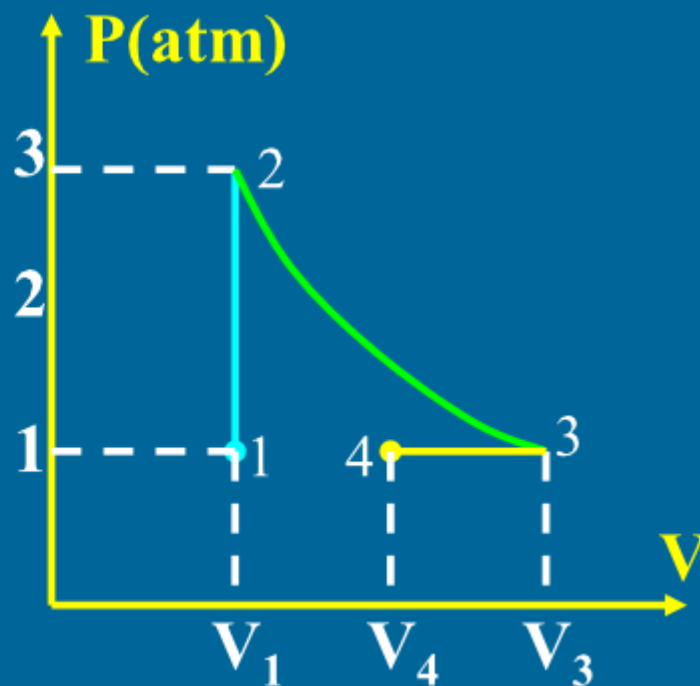
2→3等温过程:

$$\Delta E_2 = 0$$

$$Q_2 = A_2$$

$$= \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}$$

$$= 823 J$$



13-3 理想气体的等体和等压过程 摩尔热容

3→4等压过程: $A_3 = P_3(V_4 - V_3) = -374 J$

$$\Delta E_3 = \frac{M}{M_{mol}} \frac{5}{2} R(T_4 - T_3) = -936 J$$

$$Q_3 = A_3 + \Delta E_3 = -1310 J$$

对于整个过程:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 = 449 J$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 761 J$$

$$\Delta E = Q - A = 312 J$$

