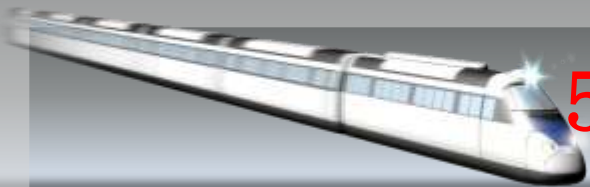




第五章热力学基础

热力学第一定律





5.3 气体的摩尔热容

5.3.1 热容与摩尔热容

系统在某一无限小过程中吸收热量 dQ 与温度变化 dT 的比值称为系统在该过程的热容 (C), 单位为 J/K

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

单位质量的热容量叫比热容 (c)

$$C = Mc$$

摩尔热容量: $1mol$ 物质的热容量(C_m), 单位为 $J/(mol \cdot K)$ 。热容量与摩尔热容量关系为

$$C = \frac{M}{M_{mol}} C_m$$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

1 理想气体的摩尔定容热容

1mol理想气体在等容过程中吸收热量 dQ_V 与温度的变化 dT 之比为摩尔定容热容

$$C_{V,m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$$dQ_V = dE \rightarrow C_{V,m} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

对于理想气体 $dE = \frac{i}{2} R dT$, 则

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

式中 i 为分子自由度; R 为普适气体常量

$$E = \frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} T$$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

2 理想气体的摩尔定压热容

1mol理想气体在等压过程中吸收热量 dQ_p 与温度的变化 dT 之比为摩尔定压热容

$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$dQ_p = dE + pdV \rightarrow C_{p,m} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$$\because dE = C_{V,m} dT \quad pdV = RdT$$

$$\therefore C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad \text{迈耶(Mayer)公式}$$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

3 比热容比

系统的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的比值，称为系统的**比热容比**。工程上称它为绝热系数。

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad C_{p,m} > C_{V,m} \rightarrow \gamma > 1$$

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

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

理想气体的比热容比只与分子的自由度有关，与气体状态无关



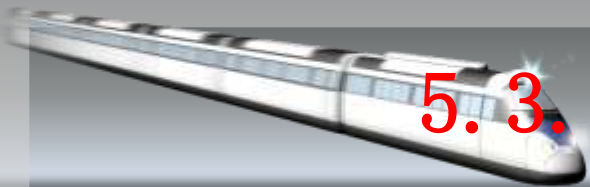
5.3.2 理想气体的摩尔热容

$$\text{对理想气体刚性分子} \left\{ \begin{array}{l} \text{单原子分子: } \gamma = \frac{5}{3} = 1.67 \\ \text{双原子分子: } \gamma = \frac{7}{5} = 1.4 \\ \text{多原子分子: } \gamma = \frac{8}{6} = 1.33 \end{array} \right.$$

引入摩尔定容（压）热容后，可将物质在等容（压）过程中当温度改变 dT 时所传递的热量表示为

$$dQ_V = \frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} dT$$

$$dQ_p = \frac{M}{M_{mol}} C_{p,m} dT$$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

3 理想气体与实际气体的 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 以及 γ 的比较

理想气体的 $C_{V,m}/R$ 、 $C_{p,m}/R$ 及 γ 的理论值

	$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ
单原子分子	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{3}$
刚性双原子	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{5}$
刚性多原子	3	4	$\frac{4}{3}$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

一些实际气体的 $C_{V,m}/R$ 、 $C_{p,m}/R$ 以及 γ 的测量值（温度为300K）

		$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ
单原子分子气体	He	1.50	2.50	1.67
	Ar	1.50	2.50	1.67
	Ne	1.53	2.50	1.64
	Kr	1.48	2.50	1.69
双原子分子气体	H ₂	2.45	3.47	1.41
	N ₂	2.50	3.50	1.40
	O ₂	2.54	3.54	1.39
	CO	2.53	3.53	1.40
多原子分子气体	CO ₂	3.43	4.45	1.30
	SO ₂	3.78	4.86	1.29
	H ₂ O	3.25	4.26	1.31
	CH ₄	3.26	4.27	1.31

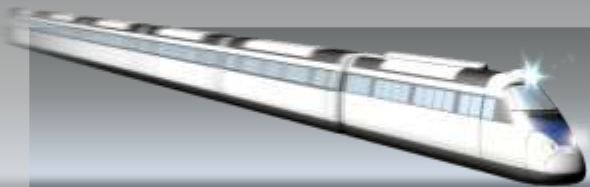


5.3.2 理想气体的摩尔热容

- ① 一些实际气体的 $C_{p,m} - C_{V,m}$ 的测量值接近 R ，与理论值基本一致
- ② 在室温下，单（双）原子分子气体的摩尔热容的测量值与理论值有较好的一致性。这说明能量均分定理基本反映了客观实际
- ③ 对于多原子分子，实验值与理论值出入较大，这说明考虑分子自由度不够准确

5 热容与温度的关系

以能量均分定理为基础所得出的理想气体的热容是与温度无关的，然而实验测得的热容则随温度变化。



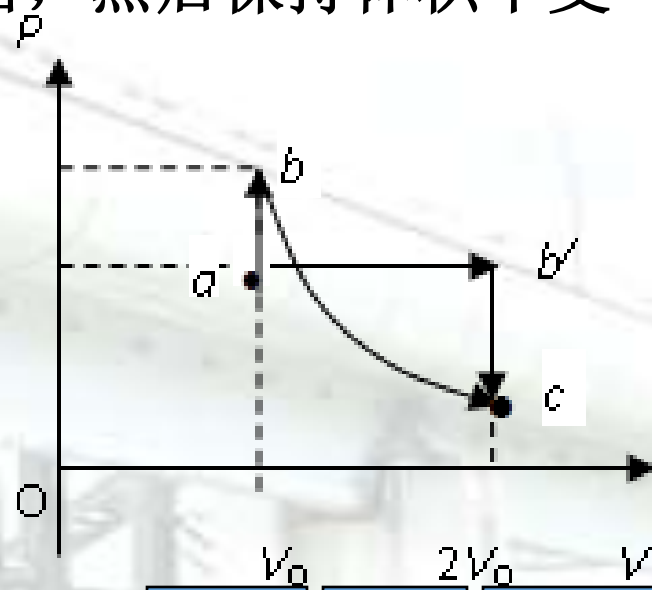
例5.1 1mol氢气在压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，温度为 20°C 时的体积为 V_0 ，今使其经过以下两种过程达到同一状态，分别计算以上两过程中气体吸收的热量、做的功以及内能的增量。

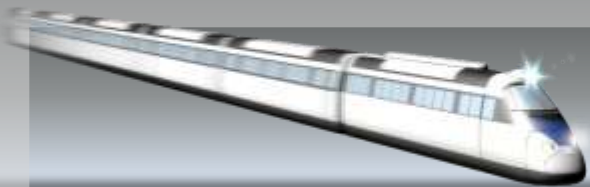
(1) 先保持体积不变，加热使其温度升高到 80°C ，然后令其等温膨胀，体积变为原来的2倍

(2) 先使其做等压膨胀到原来体积的2倍，然后保持体积不变温度降至 80°C

解：两过程曲线如图中 abc 和 $ab'c$ 所示

$$\begin{aligned} (1) \Delta E &= \Delta E_{ab} + \Delta E_{bc} = \Delta E_{ab} = C_{V,m} (T_b - T_a) \\ &= \frac{5}{2} \times 8.31 \times (80 - 20) = 1.25 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$





$$W = W_{ab} + W_{bc} = W_{bc}$$

$$= RT_b \ln \frac{2V_0}{V_0}$$

$$= 8.31 \times (273 + 80) \ln 2 = 2.03 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = \Delta E + W$$

$$= 1.25 \times 10^3 + 2.03 \times 10^3$$

$$= 3.28 \times 10^3 \text{ J}$$

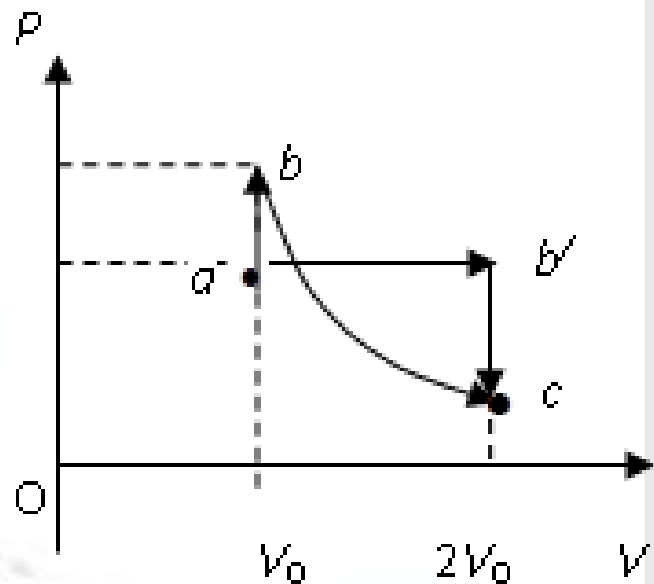
$$(2) W = W_{ab'} + W_{b'c} = W_{ab'}$$

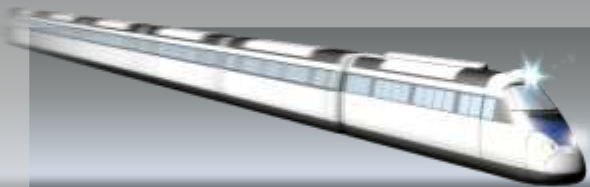
$$= p(V_{b'} - V_a) = pV_0 = RT_a = 8.31 \times 293 = 2.43 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta E = \Delta E_{ab'} + \Delta E_{b'c} = C_{V,m}(T_{b'} - T_a) + C_{V,m}(T_c - T_{b'}) = C_{V,m}(T_c - T_a)$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.31 \times (80 - 20) = 1.25 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = \Delta E + W = 3.68 \times 10^3 \text{ J}$$





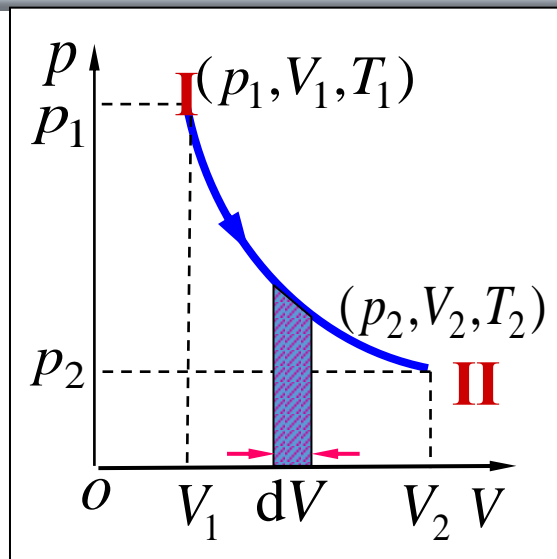
5.4 绝热过程

5.4.1 绝热过程

在系统不与外界交换热量的条件下，系统的状态变化过程叫做**绝热过程**

特征： $dQ=0$

$$pdV = -dE$$

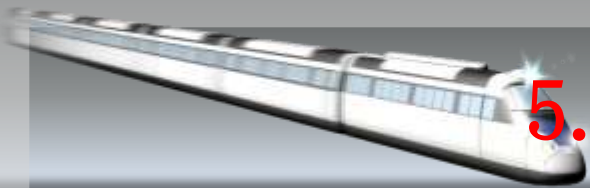


即在绝热过程中，系统对外做功完全来自于内能的减少为代价。

对质量为 M 的理想气体，由温度为 T_1 的初态绝热膨胀到温度为 T_2 的末态，在此过程中气体所做的功为

$$W_Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -(E_2 - E_1) = -\frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

气体绝热膨胀对外做功，体积增大，内能减小，温度和压强减小；被绝热压缩时，体积减小，内能增大，温度和压强升高。



5.4.2 绝热过程方程

根据热力学第一定律及绝热过程特点 $dQ=0$

$$pdV = -\frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} dT$$

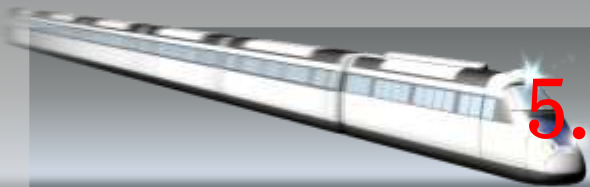
$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT \rightarrow pdV + Vdp = \frac{M}{M_{mol}} R dT$$

$$\therefore (C_{V,m} + R) pdV = -C_{V,m} V dp$$

$$\because C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad \gamma = C_{p,m} / C_{V,m} \rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

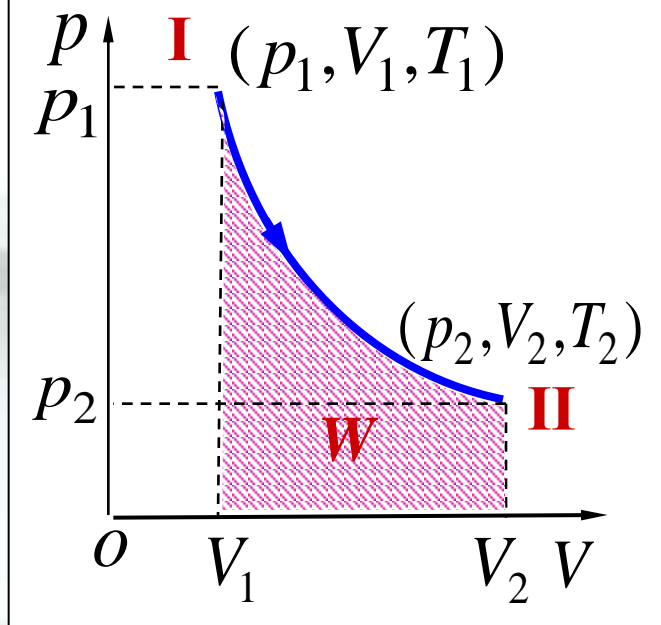
$$\therefore \ln p + \gamma \ln V = \text{恒量} \quad \text{或} \quad pV^\gamma = \text{恒量}$$

$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT \rightarrow \begin{cases} TV^{\gamma-1} = \text{恒量} \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{恒量} \end{cases}$$

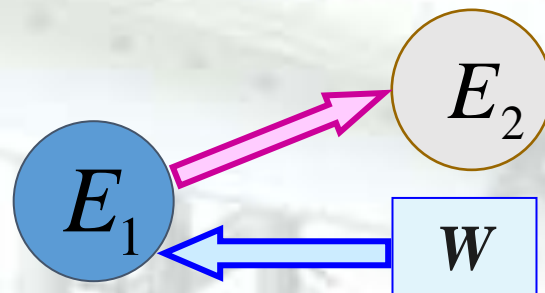
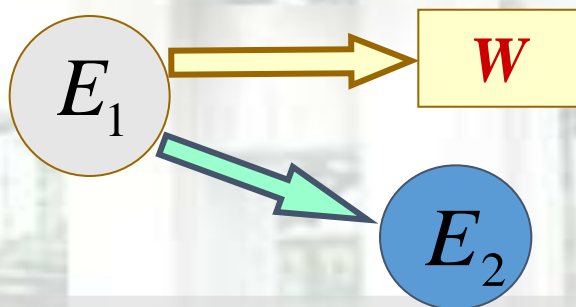
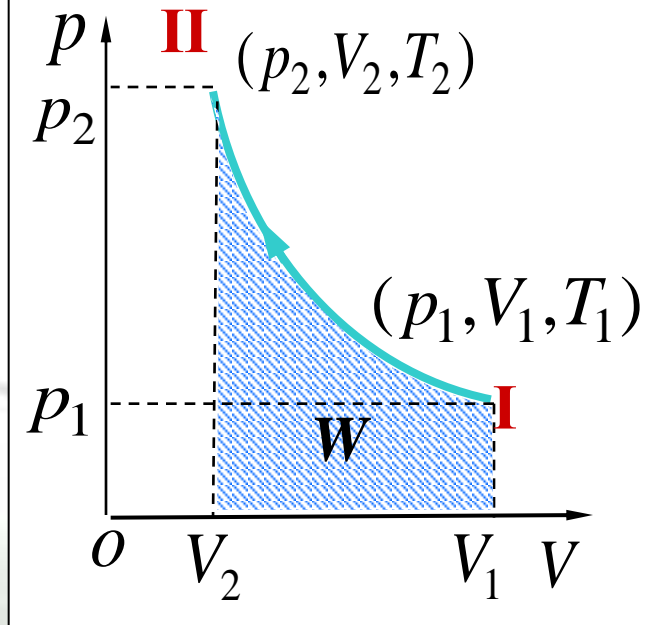


5.4.2 绝热过程方程

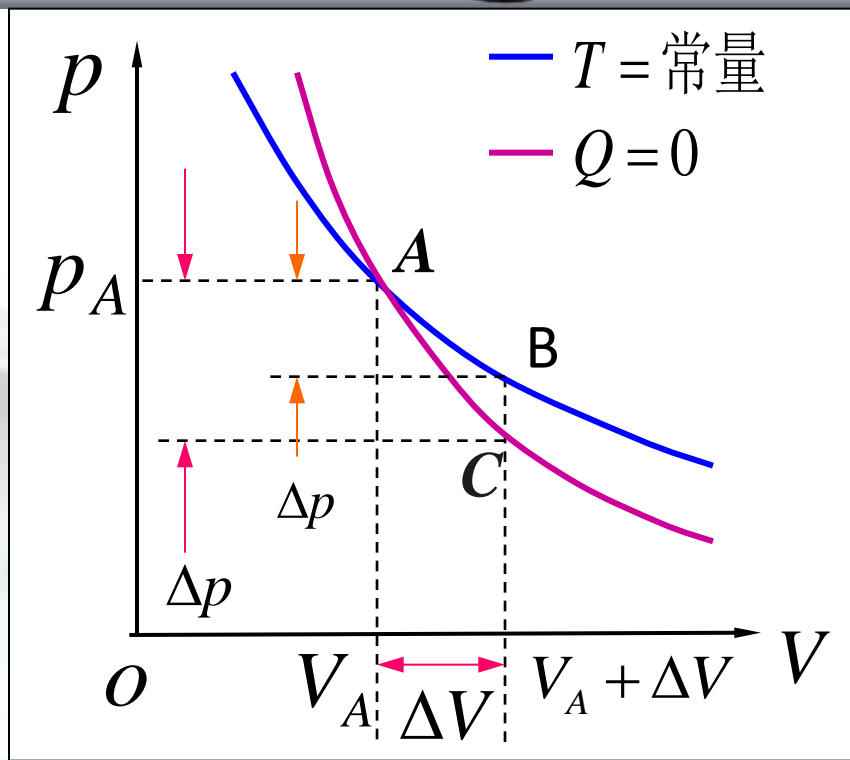
绝热膨胀



绝热压缩



5.4.2 绝热过程方程



绝热过程曲线的斜率

$$pV^\gamma = C \rightarrow \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

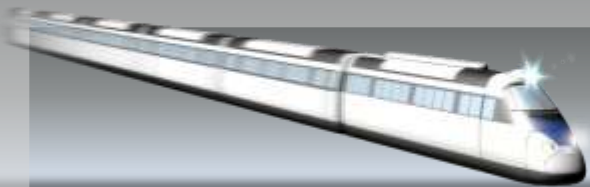
$$A \text{ 处斜率为: } \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$

等温过程曲线的斜率

$$pV = C, \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

$$A \text{ 处斜率为: } \frac{dp}{dV} = -\frac{p_A}{V_A}$$

绝热线陡于等温线



例5.2 1mol 单原子理想气体，由状态 $a(p_1, V_1)$ ，先等体加热至压强增大1倍，再等压加热至体积增大1倍，最后再经绝热膨胀，使其温度降至初始温度，如图所示。试求：

- (1) 状态 d 的体积 V_d
- (2) 整个过程对外做的功
- (3) 整个过程吸收的热量

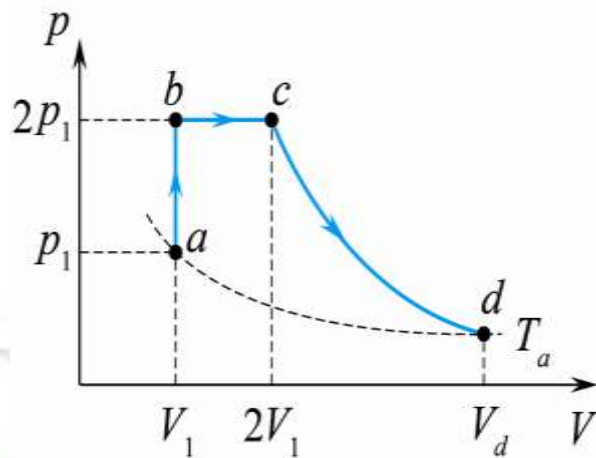
解： (1) $\because T_a = \frac{p_1 V_1}{R}$

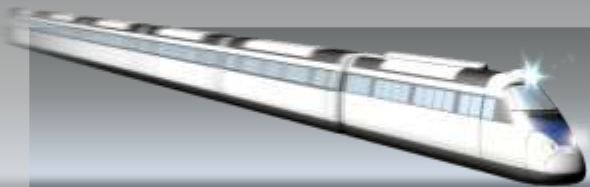
$$\therefore T_d = T_a = \frac{p_1 V_1}{R}, \quad T_c = \frac{p_c V_c}{R}$$

$$T_c = \frac{(2p_1)(2V_1)}{R} = \frac{4p_1 V_1}{R} = 4T_a$$

由绝热方程 $T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1}$

$$\therefore V_d = \left(\frac{T_c}{T_d}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_c = 4^{\frac{1}{1.67-1}} 2V_1 = 15.8V_1$$



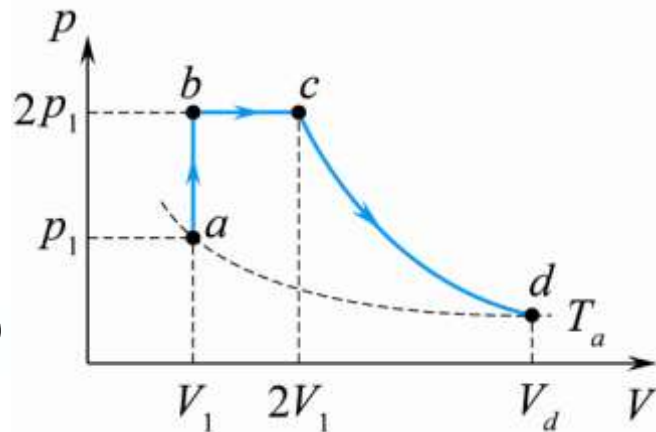


(2) 先求各分过程的功

$$W_{ab} = 0$$

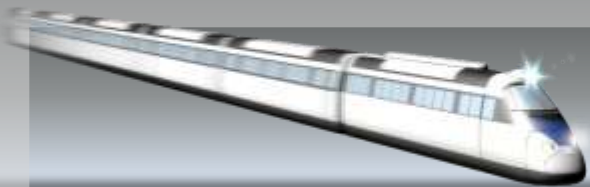
$$W_{bc} = 2p_1(2V_1 - V_1) = 2p_1V_1$$

$$\begin{aligned} W_{cd} &= -\Delta E_{cd} = -C_{V,m}(T_d - T_c) = C_{V,m}(T_c - T_d) \\ &= \frac{3}{2}R(4T_a - T_a) = \frac{9}{2}RT_a = \frac{9}{2}p_1V_1 \end{aligned}$$



整个过程对外做的总功为

$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} = \frac{13}{2}p_1V_1$$



(3) 计算整个过程吸收的总热量有两种方法

方法一： 根据整个过程吸收的总热量等于各分过程吸收热量的和。先求各分过程热量为

$$Q_{ab} = C_{V,m}(T_b - T_a) = \frac{3}{2}R(T_b - T_a) = \frac{3}{2}p_1V_1$$

$$Q_{bc} = C_{p,m}(T_c - T_b) = \frac{5}{2}R(T_c - T_b) = \frac{5}{2}(p_cV_c - p_bV_b) = 5p_1V_1$$

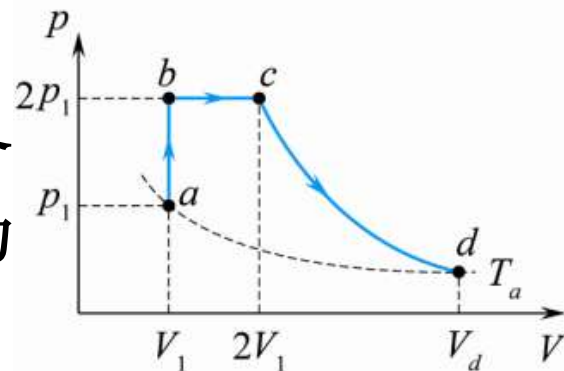
$$Q_{cd} = 0$$

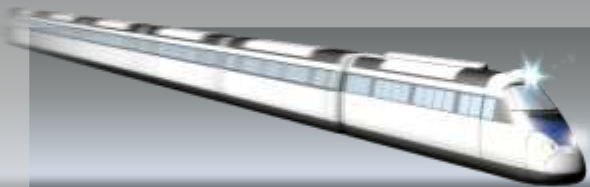
$$\therefore Q = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = \frac{13}{2}p_1V_1$$

方法二： 对 $abcd$ 整个过程应用热力学第一定律：

$$Q_{abcd} = \Delta E_{ad} + W_{abcd} \because T_a = T_d \therefore \Delta E_{ad} = 0$$

$$\therefore Q_{abcd} = W_{abcd} = \frac{13}{2}p_1V_1$$





例 一定量的氮气，温度为300K，压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，将其绝热压缩，使其体积变为原来体积的1/5，求绝热压缩后的压强和温度各为多少？

解：由绝热过程方程得，气体绝热压缩后，压强为

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1.013 \times 10^5 \times 5^{1.4} = 9.64 \times 10^5 \text{Pa}$$

绝热压缩后，气体温度由绝热方程 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ 可得

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \times 5^{0.4} = 571 \text{K}$$