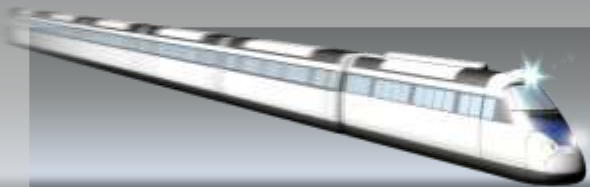




第五章热力学基础

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).

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{单位为 J/K}$$

单位质量的热容量叫比热容 (c)

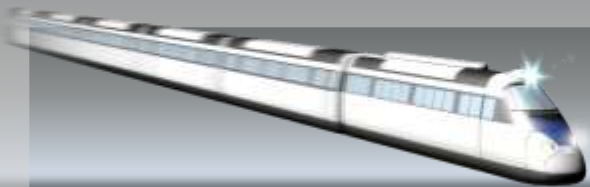
$$C = Mc.$$

单位为 $J/(K \cdot kg)$

摩尔热容量: 1 mol 物质的热容量叫摩尔热容量 (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

1 *mol* 理想气体在等容过程中吸取热量 dQ_V 与温度的变化 dT 之比叫摩尔定容热容（记做 $C_{V,m}$ ），即

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

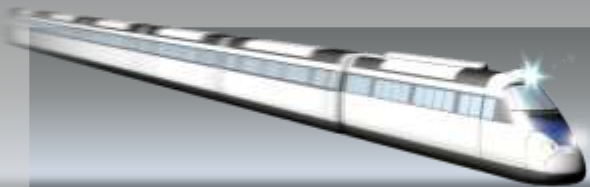
对于理想气体

$$dE = \frac{i}{2} R dT$$

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

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

式中 i 为分子自由度； R 为普适气体常量。



5.3.2 理想气体的摩尔热容

2 理想气体的摩尔定压热容

1 *mol* 气体在等压过程中吸取热量 dQ_p 与温度的变化 dT 之比叫气体摩尔定压热容

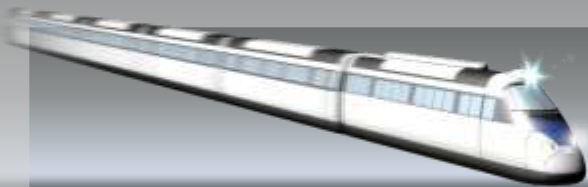
$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

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

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

迈耶(Mayer)公式

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



5.3.2 理想气体的摩尔热容

3 比热容比

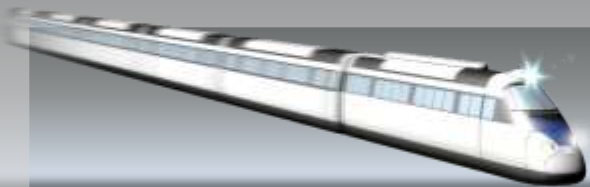
系统的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的比值，称为系统的**比热容比**. 工程上称它为绝热系数。

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

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

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

理想气体的比热容比，只与分子的自由度有关，而与气体状态无关。



5.3.2 理想气体的摩尔热容

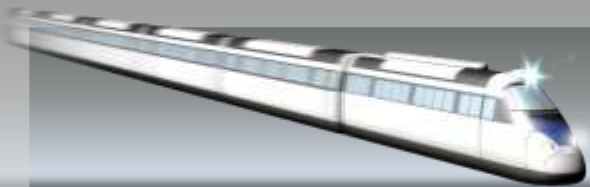
对理想气体刚性分子有：

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

引入摩尔定压热容和摩尔定容热容后，可将质量为 M 、摩尔质量为 M_{mol} 的物质在等压和等容过程中当温度改变 dT 时所传递的热量表示为

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

$$dQ_v = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{v,m} dT$$

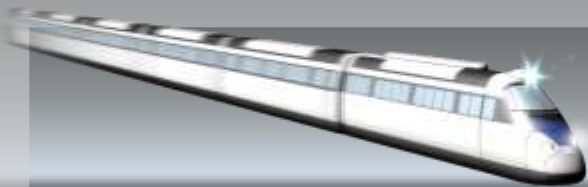


5.3.2 理想气体的摩尔热容

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

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

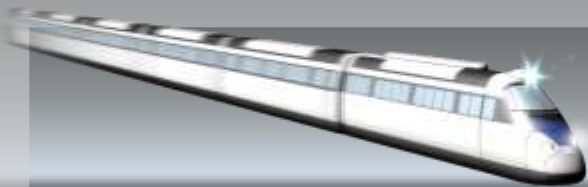
	$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ
单原子分子	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{3}$
刚性双原子	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{5}$
刚性多原子	3	4	$\frac{4}{3}$



5.3.2 理想气体的摩尔热容

一些气体的 $C_{V,m}/R$ 、 $C_{p,m}/R$ 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

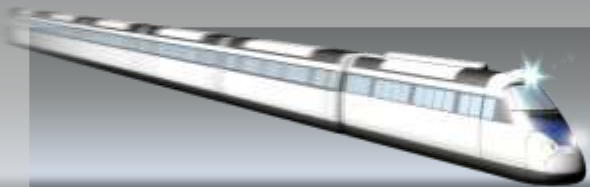


5.3.2 理想气体的摩尔热容

(1) 各种实际气体的 $C_{p,m} - C_{V,m}$ 的测量值都接近于 R , 与理论值基本一致。

(2) 在室温下, 单原子分子气体及双原子分子气体的摩尔热容的测量值与理论值均有较好的一致性。上述两点表明在室温下, 对于这两类气体, 能量均分定理基本上反映了客观实际。

(3) 对结构比较复杂的多原子分子气体, 实验值和理论值出入较大, 这说明, 我们在考虑气体分子的运动方式, 即考虑分子运动的自由度不够准确。



5.3.2 理想气体的摩尔热容

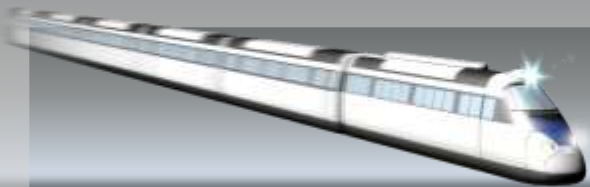
5 热容与温度的关系

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 5-2 1 mol 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 ，今使其经以下两种过程达到同一状态，

(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) 先使其作等压膨胀到原体积的 2 倍，然后保持体积不变温度降至 80°C 。



5.3.2 理想气体的摩尔热容

将上述两过程画在同一 P - V 图上，分别计算以上两过程中吸收的热量，气体所做的功和内能增量。

解 两过程曲线如图中 abc 和 $ab'c$ 所示，

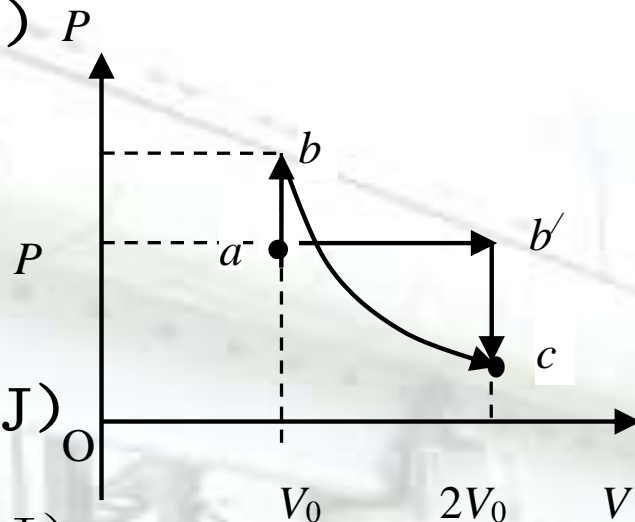
$$(1) \Delta E = \Delta E_{ab} + \Delta E_{bc} = \Delta E_{ab} = C_{V,m}(T_b - T_a)$$

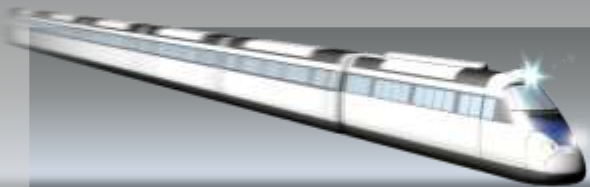
$$= \frac{5}{2} \times 8.31 \times (80 - 20) = 1.25 \times 10^3 \text{ (J)}$$

$$W = W_{ab} + W_{bc} = W_{bc} = RT_b \ln \frac{2V_0}{V_0}$$

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

$$Q = \Delta E + W = 1.25 \times 10^3 + 2.03 \times 10^3 = 3.28 \times 10^3 \text{ (J)}$$





5.3.2 理想气体的摩尔热容

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

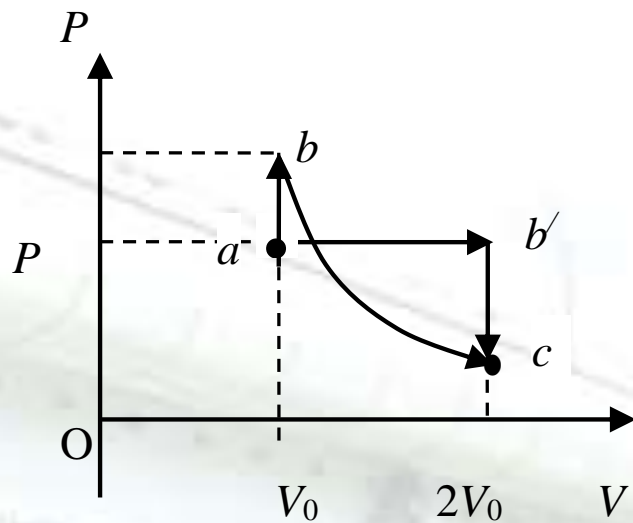
$$= p(V_{b'} - V_a) = pV_0 = \nu RT_a = 1 \times 8.31 \times 293 = 2.43 \times 10^3 \text{ (J)}$$

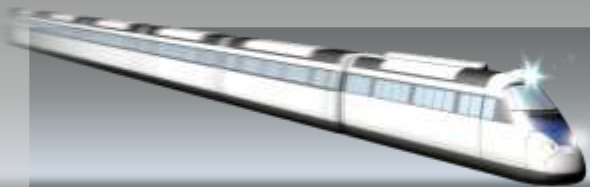
$$\Delta E = \Delta E_{ab'} + \Delta E_{b'c} = C_{V,m}(T_{b'} - T_a) + C_{V,m}(T_c - T_{b'}) = C_{V,m}(T_c - T_a)$$

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

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

从结果中进一步可以看出，功、热量是过程量，而内能是状态量，仅和温度有关。





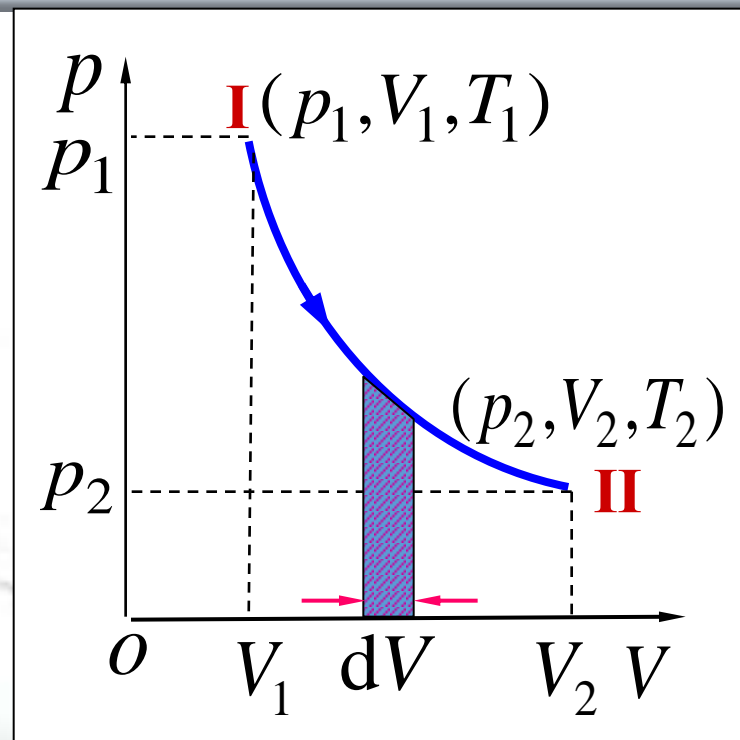
5.4 绝热过程

5.4.1 绝热过程

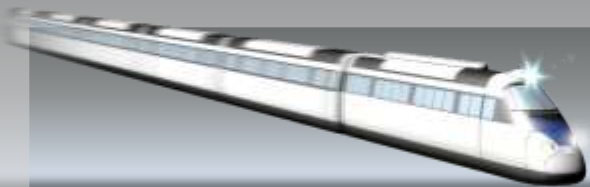
在系统不与外界交换热量的条件下，系统的状态变化过程叫做**绝热过程**。

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。

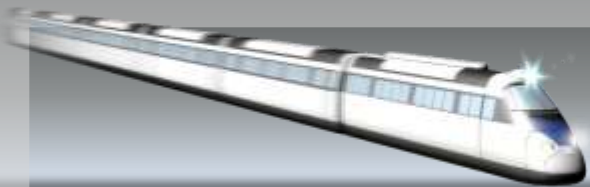


5.4.1 绝热过程

对质量为 M 的理想气体，由温度为 T_1 的初状态绝热地膨胀到温度为 T_2 的末状态，在此过程中气体所做的功为

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

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



5.4.2 绝热过程方程

$$\because dQ = 0 \quad p dV = -\frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} dT$$

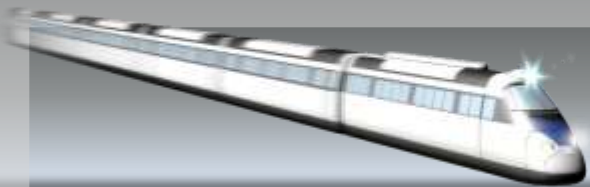
$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT \rightarrow p dV + V dp = \frac{M}{M_{mol}} R dT$$

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

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

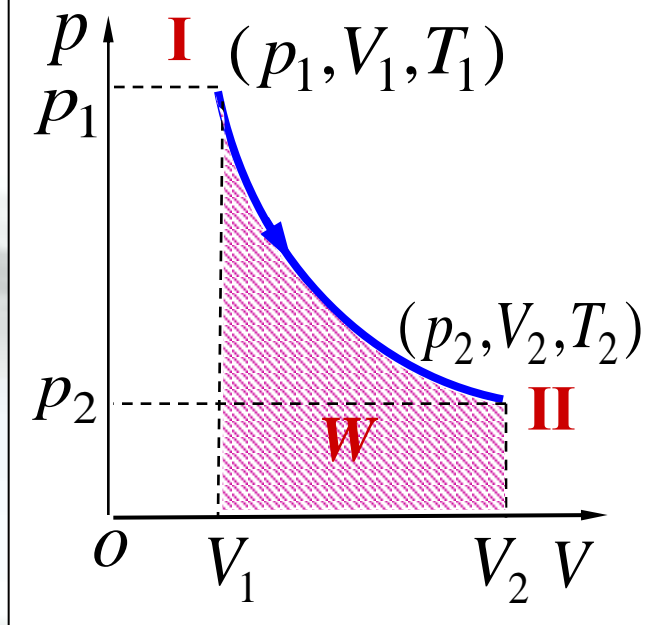
$$\therefore \ln p + \gamma \ln V = \text{恒量} \quad \text{或} \quad pV^\gamma = \text{恒量}$$

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

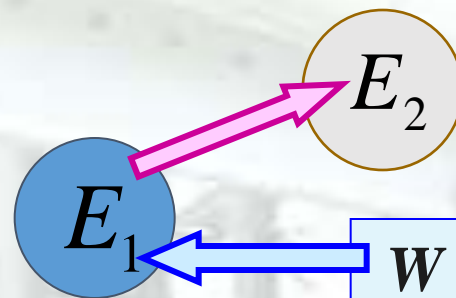
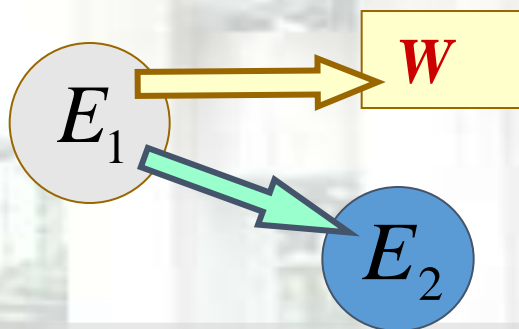
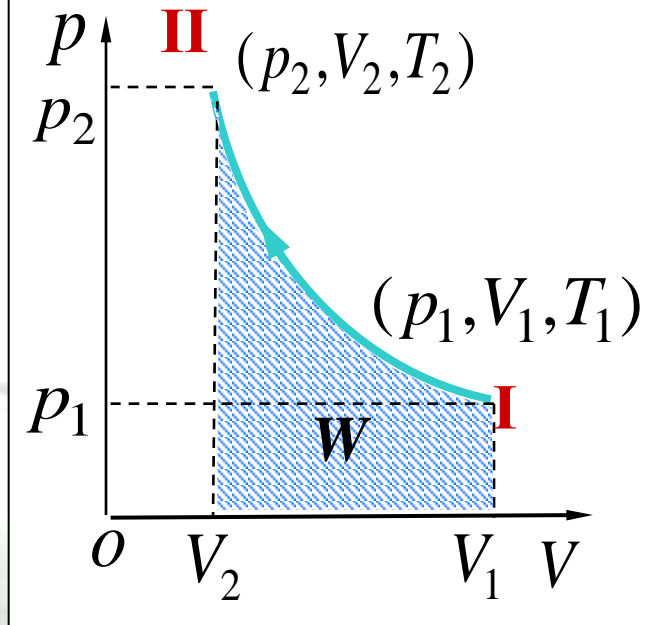


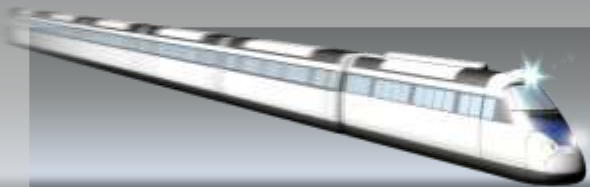
5.4.2 绝热过程方程

绝热膨胀

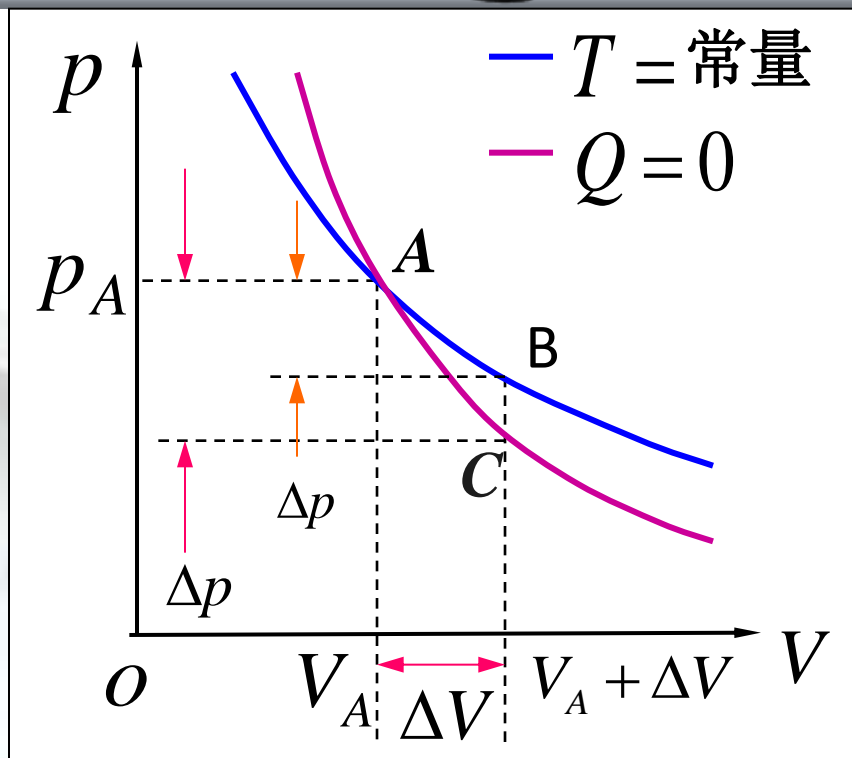


绝热压缩





5.4.2 绝热过程方程



绝热线陡于等温线.

绝热过程曲线的斜率

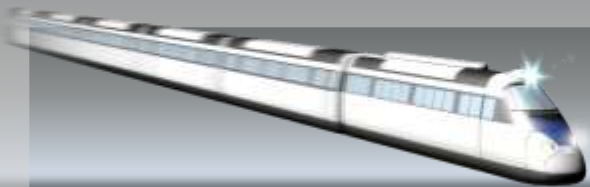
$$PV^\gamma = C \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

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

等温过程曲线的斜率

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

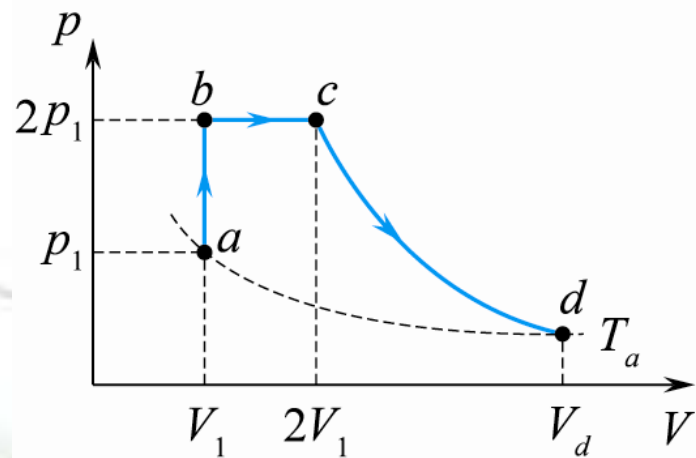
A处斜率为 $\frac{dp}{dV_T} = -\frac{p_A}{V_A}$



5.4.2 绝热过程方程

例5-3 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：

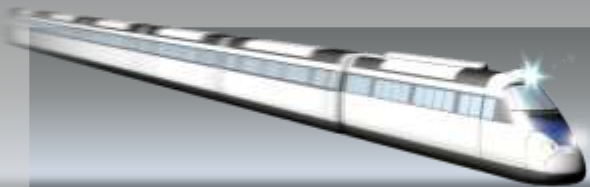
- (1) 状态d的体积 V_d ；
- (2) 整个过程对外做的功；
- (3) 整个过程吸收的热量.



解 (1)

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

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



5.4.2 绝热过程方程

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

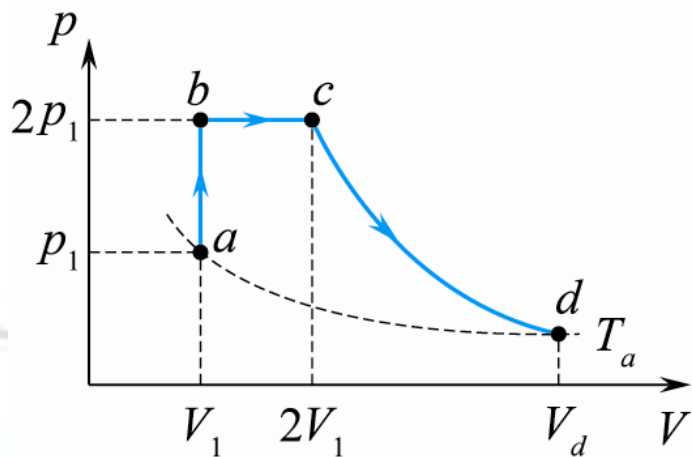
$$W_{ab} = 0$$

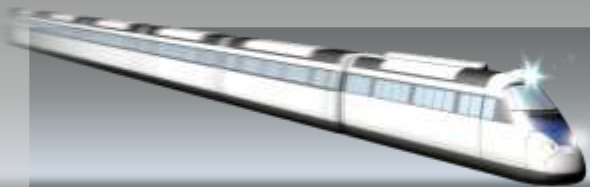
$$W_{bc} = 2p_1(2V_1 - V_1) = 2p_1V_1$$

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

整个过程对外做的总功为

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





5.4.2 绝热过程方程

(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

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

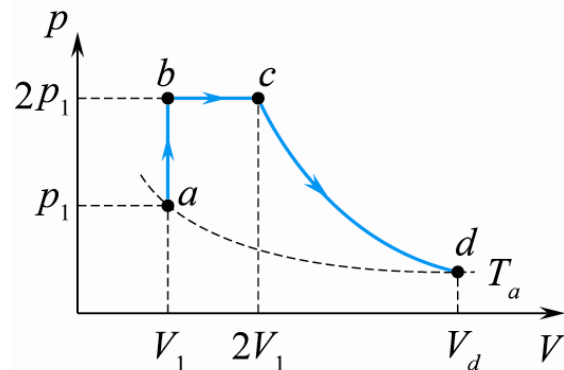
$$Q_{bc} = C_{p,m}(T_c - T_b) = \frac{5}{2}R(T_c - T_b) = \frac{5}{2}(p_cV_c - p_bV_b) = 5p_1V_1$$

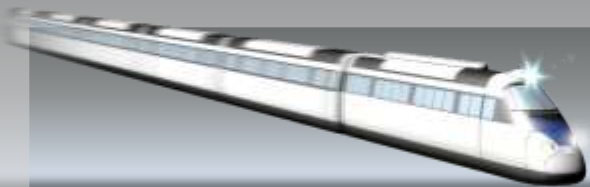
$$Q_{cd} = 0 \quad \therefore Q = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} = \frac{13}{2}p_1V_1$$

方法二： 对abcd整个过程应用热力学第一定律：

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

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





5.4.2 绝热过程方程

例 5-4 一定量的氮气，温度为 300K，压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，将它绝热压缩，使其体积为原来体积的 $1/5$ ，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，气体温度由绝热过程方程 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ 可得

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