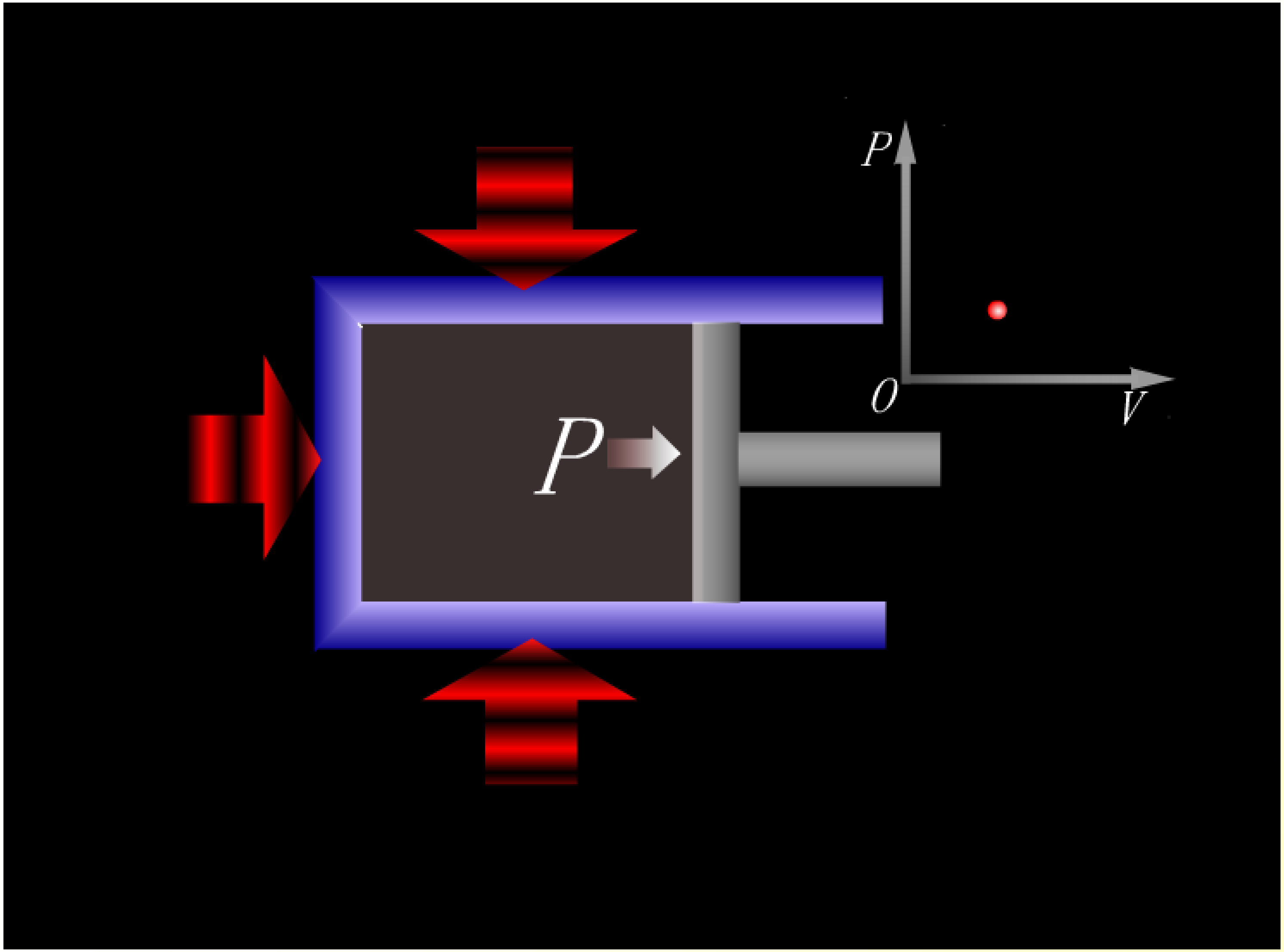
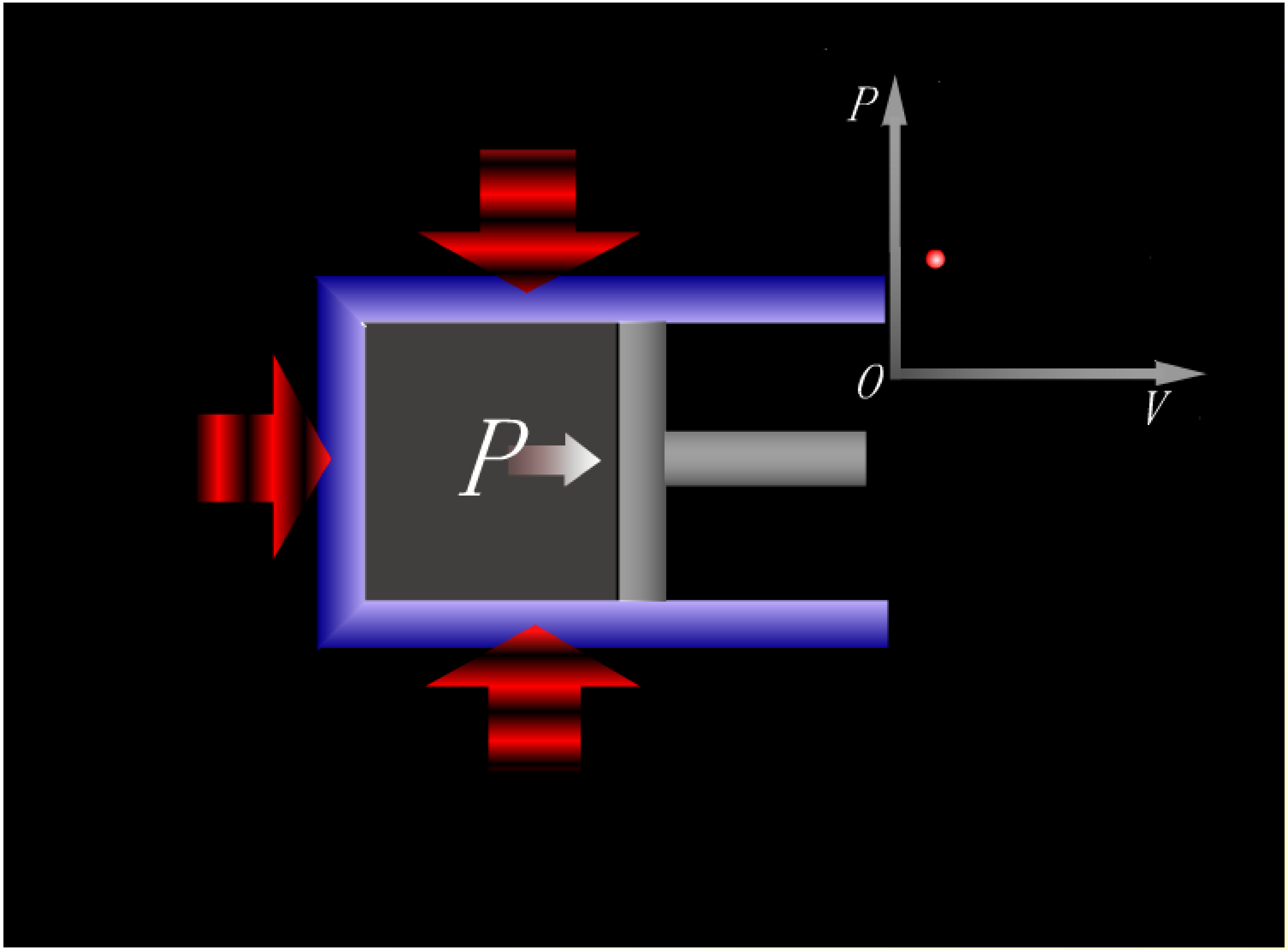
§4.3 理想气体的三个等值过程和绝热过程

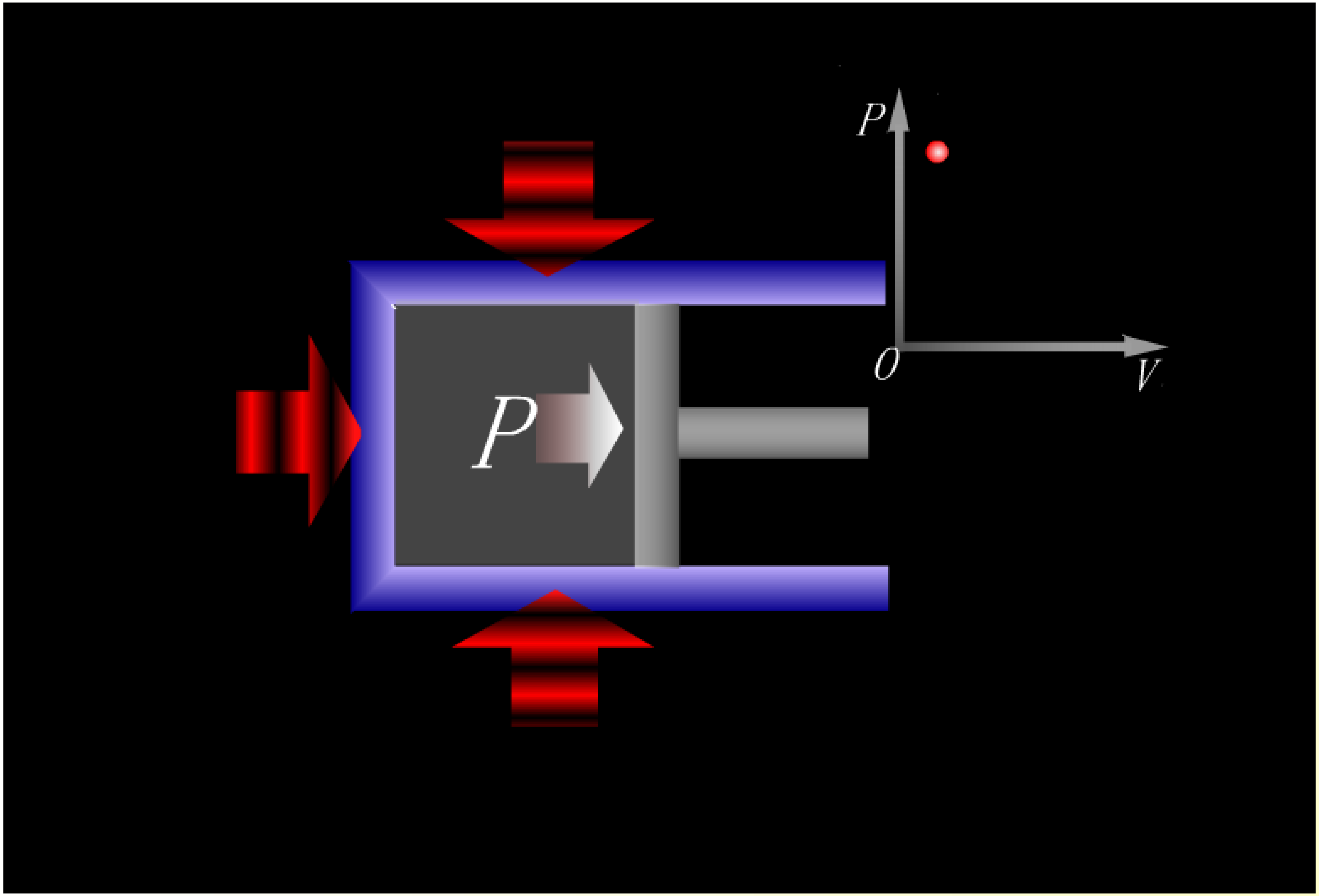
1. 等体(容)过程



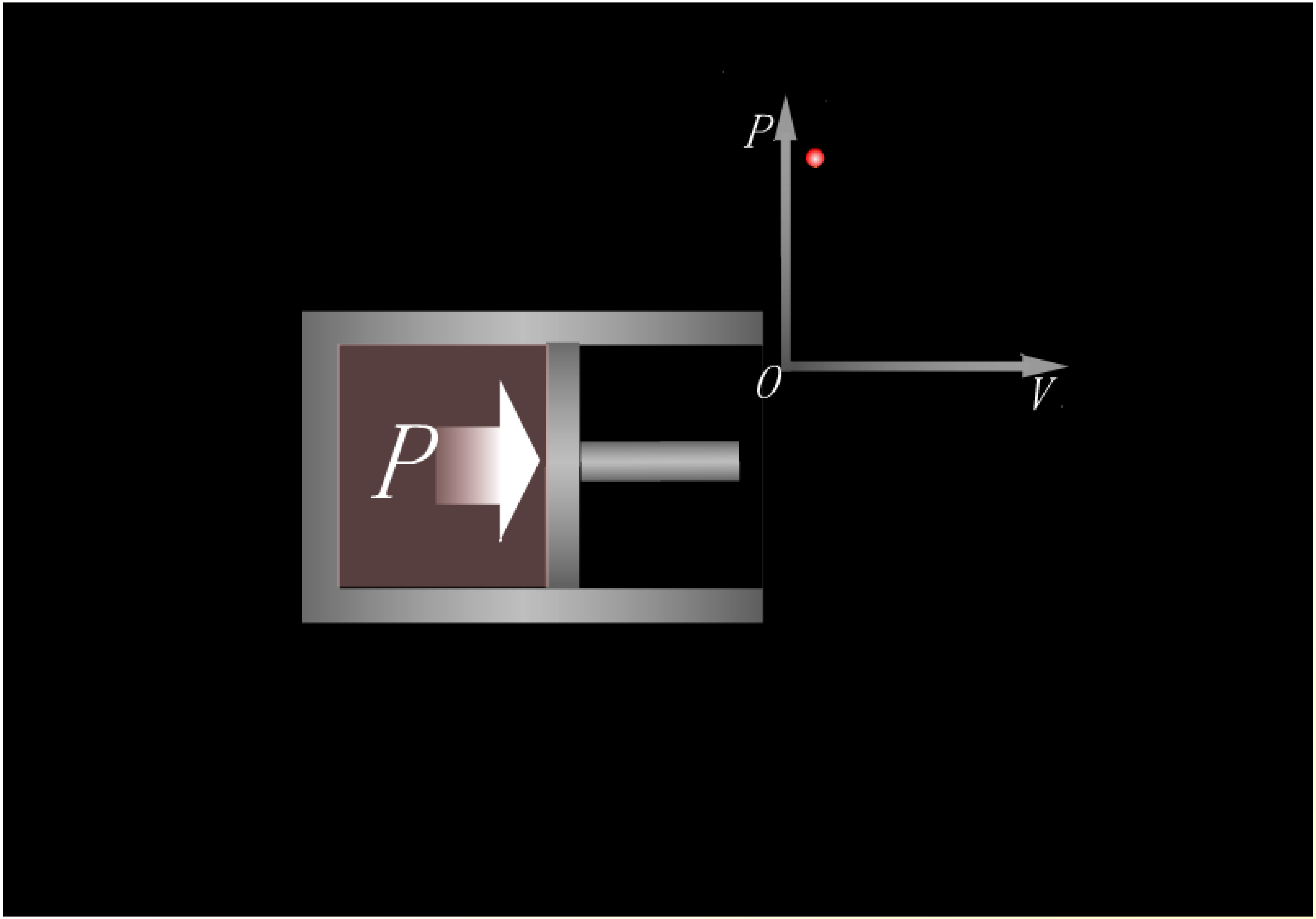
2. 等压过程



3．等温过程



4. 绝热过程



§4.3.1 等体(容)过程 摩尔定体热容

一、等体(容)过程

过程方程	$\dfrac{P}{T}=$恒量
内能	$dE=\dfrac{i}{2}\nu RdT$ $E_2-E_1=\nu C_{v,m}\left(T_2-T_1\right)$
功	0
热量	$dE=đQ;\quad Q=E_2-E_1$

二、热容、摩尔热容

系统和外界之间的热传递, 会引起系统温度的变化, 温度每升高 1 度 (K) 所吸收的热量，称为系统的热容，用 C 表示。

$$C = \frac{đQ}{dT}$$

单位：J / K

系统物质量为 1 mol 时，它的热容叫摩尔热容，用 C_m 表示。

$$C_m = \frac{đQ_m}{dT}$$

单位：$J/mol \cdot K$

系统质量为 1 kg 时，它的热容叫比热容(比热)，用 c 表示，单位：$J/kg \cdot K$。

三、定体热容量 C_V

定体热容 C_V：系统的体积不变的过程中的热容。

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V$$

摩尔定体热容 $C_{V,m}$

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\mathrm{d}\bar{Q}}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{1}{\nu}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \frac{i}{2}R$$

ν：摩尔数　　i：自由度数

理想气体内能增量：

$$\Delta E = \nu C_{V,m}\Delta T$$

§4.3.2 等压过程 摩尔定压热容

一、等压过程

过程方程	$\frac{V}{T}=$恒量
内能	$dE=\frac{i}{2}\nu R dT$ $E_2-E_1=\nu C_{v,m}(T_2-T_1)$
功	$đA=pdV$ $A=p(V_2-V_1)$
热量	$đQ=dE+đA$ $Q_p=\nu C_{p,m}(T_2-T_1)$

二、定压热容量 C_p

定压热容 C_p：系统的压强不变的过程中的热容。

$$C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p$$

摩尔定压热容 $C_{p,m}$

$$Q = \Delta E + A = \frac{i}{2}\nu R\Delta T + \nu R\Delta T = \left(\frac{i}{2}+1\right)\nu R\Delta T$$

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{i}{2}+1\right)R$$

ν：摩尔数　　i：自由度数

三、迈耶公式及比热容比

摩尔定体热容 $C_{V,m}$ $\qquad C_{V,m}=\dfrac{i}{2}R$

摩尔定压热容 $C_{p,m}$ $\qquad C_{p,m}=\dfrac{i+2}{2}R$

迈耶公式 $\quad C_{p,m}=C_{V,m}+R$

比热容比 γ

$$\gamma=\frac{c_p}{c_V}=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}=1+\frac{R}{C_{V,m}}$$

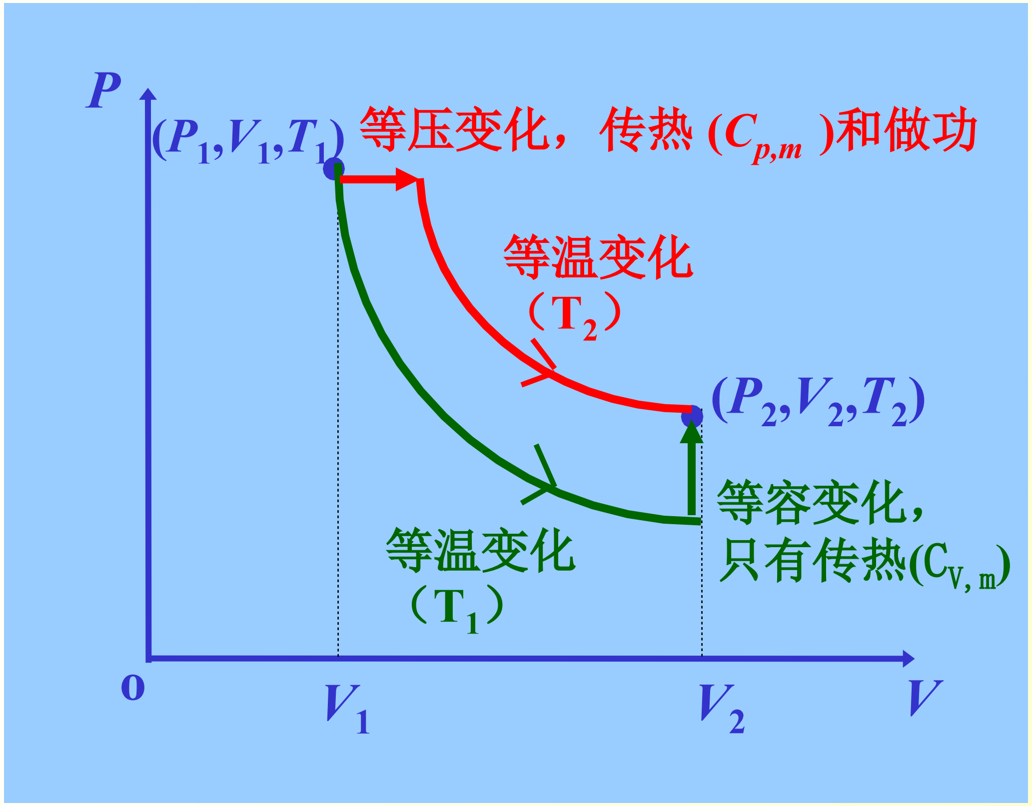
比热容比 $\quad \gamma=\dfrac{2+i}{i}$

理想气体的几个热容之间关系：

分子种类	自由度	$C_{v,m}$	$C_{p,m}$	γ
单原子分子	$i=3$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1.67
刚性双原子分子	$i=5$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1.40
刚性多原子分子	$i=6$	$3R$	$4R$	1.33

思考： 为什么理想气体任意两状态间内能的变化可表示成摩尔定体热容 $C_{V,m}$ 与温度变化乘积的关系，而不是摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与温度变化乘积的关系？

$$\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$$



§4.3.3 等温过程

过程方程	$PV=$恒量
内能	0
功	$đA = pdV$ $A=\int_{V_1}^{V_2} pdV=\int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} dV$ $=\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}=\nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$
热量	$đQ = đA$ $Q_T = A$

4. 理想气体的三个等值过程

$$\bar{d}Q = dE + \bar{d}A$$

	等 容 过 程	等 压 过 程	等 温 过 程
过程方程	$\frac{P}{T}$ =恒量	$\frac{V}{T}$ =恒量	PV =恒量
内能增量	$dE = \frac{i}{2}\nu RdT$ $\Delta E = \nu C_{v,m}(T_2 - T_1)$	$dE = \frac{i}{2}\nu RdT$ $\Delta E = \nu C_{v,m}(T_2 - T_1)$	0
功	0	$\bar{d}A = pdV$ $A = p(V_2 - V_1)$	$\bar{d}A = pdV$ $A = \nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$
热量	$dE = \bar{d}Q$; $Q_v = \Delta E$	$\bar{d}Q = dE + \bar{d}A$ $Q_p = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1)$	$\bar{d}Q = \bar{d}A$ $Q_T = A$

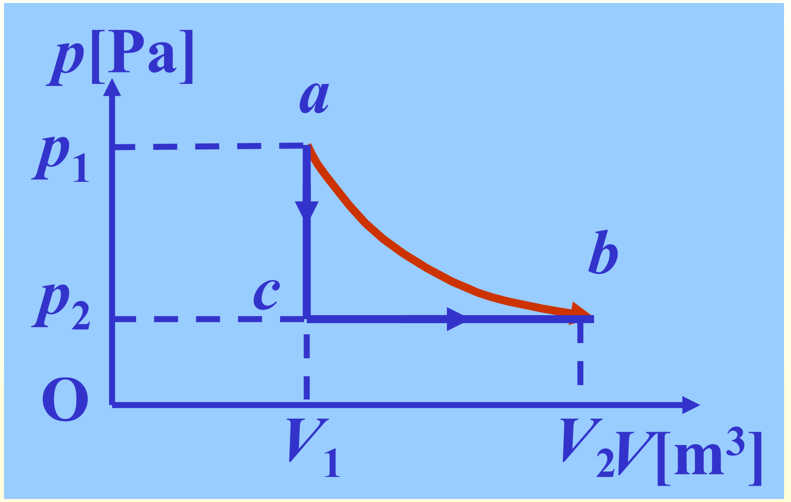
例1. 一定量的理想气体在标准状态下体积为$1.0\times10^{-2}\ m^3$。求：下列过程中气体吸收的热量，(1)等温膨胀到体积为$2.0\times10^{-2}\ m^3$；(2)先等容冷却，再等压膨胀到(1)所到达的终态。(已知 $1\ atm = 1.013\times10^5\ Pa$)

解：(1) 在 $a\rightarrow b$ 等温过程中，

$$\Delta E_T = 0$$

$$Q_T = A_T = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1V_1}{V}\,dV = p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

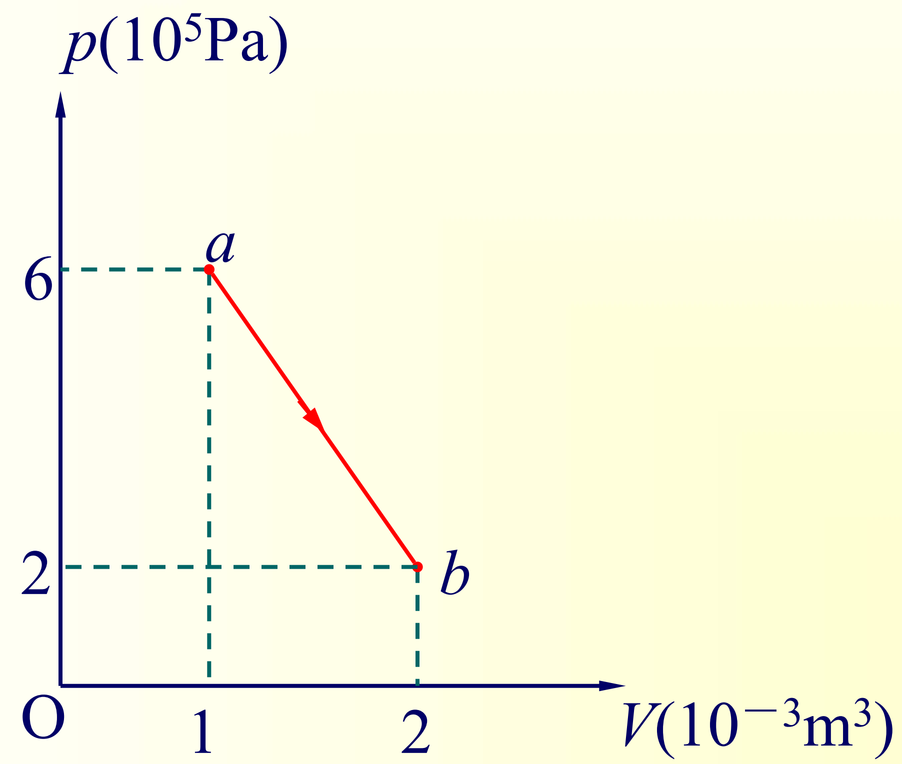
$$= 7.02\times10^2\,J \quad \text{(吸热)}$$



(2) 在 $a\rightarrow c$ 等容降温和 $c\rightarrow b$ 等压膨胀过程中，因 a、b 温相同，故 $\Delta E = 0$。

$$\therefore Q_{acb} = A_{acb} = A_{cb} = p_2(V_2 - V_1) = 5.07\times10^2(J)$$

例 5-2 理想气体经如图所示的直线过程从状态 a 过渡到状态 b。求此过程中系统内能的改变、做功和热传递？（已知 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$



解:

$$\Delta E = \nu C_{V,m}(T_b - T_a) = \frac{5}{2}\nu R(T_b - T_a)$$

$$\Delta E = \frac{5}{2}\nu R(T_b - T_a) = \frac{5}{2}(P_b V_b - P_a V_a) = -500J$$

$$A = \int_{V_a}^{V_b} p dV = \frac{1}{2}(p_b + p_a)(V_b - V_a) = 400J$$

$$Q = \Delta E + A = -100J$$

§4.3.4 绝热过程

一、绝热过程

系统在和外界无热量交换的条件下进行的过程。

如何实现？ 1. 绝热材料隔离；

2. 过程进行很快，来不及交换热量。

二、理想气体准静态绝热过程

1. 能量变化特点

绝热过程中，$Q=0$，由热一律可得能量关系：

$$E_2 - E_1 + A = 0$$

$$E_2 - E_1 = -A$$

即外界对系统所做的功等于系统内能的增量

对于微小过程有

$$dE + đA = 0$$

2. 绝热过程的过程方程

绝热条件： $\text{đ}Q = dE + \text{đ}A = 0$ $\qquad \nu \cdot C_{V,m} \cdot dT + pdV = 0$

状态方程： $pV = \nu \cdot RT$ $\qquad pdV + Vdp = \nu \cdot RdT$

$$(C_{V,m} + R)pdV + C_{V,m}Vdp = 0$$

比热比： $\gamma = \dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \dfrac{R + C_{V,m}}{C_{V,m}}$ $\qquad \dfrac{dp}{p} + \gamma \cdot \dfrac{dV}{V} = 0$

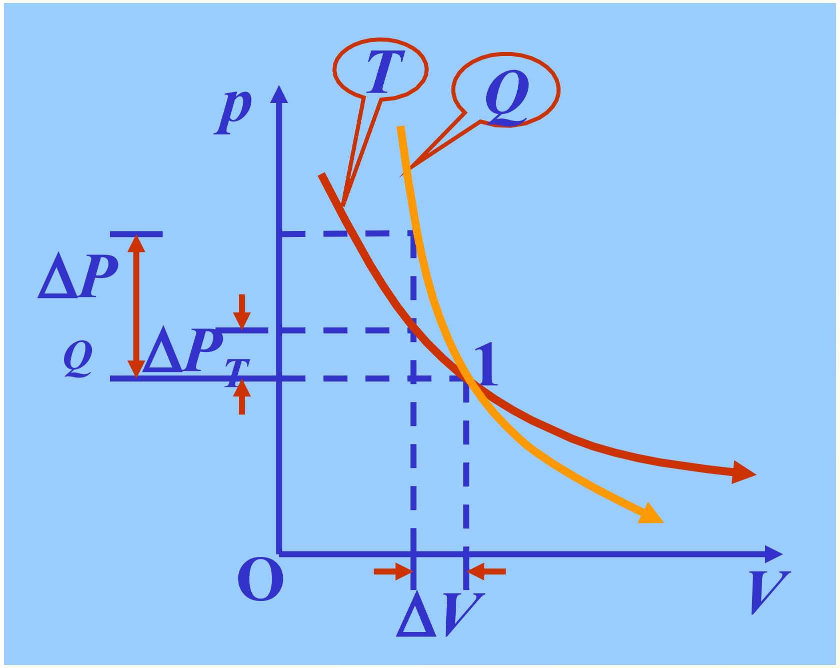
$$\ln p + \gamma \cdot \ln V = C$$

泊松公式： $p \cdot V^{\gamma} = C_1$ 　绝热过程方程 (1)

$T \cdot V^{\gamma-1} = C_2$ 　绝热过程方程 (2)

$p^{\gamma-1} \cdot T^{-\gamma} = C_3$ 　绝热过程方程 (3)

三、绝热过程曲线



在 p–V 图上可见，绝热线比等温线更陡，即斜率更大。

证明：T线 $pV = C_1$

微分 $pdV + Vdp = 0$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

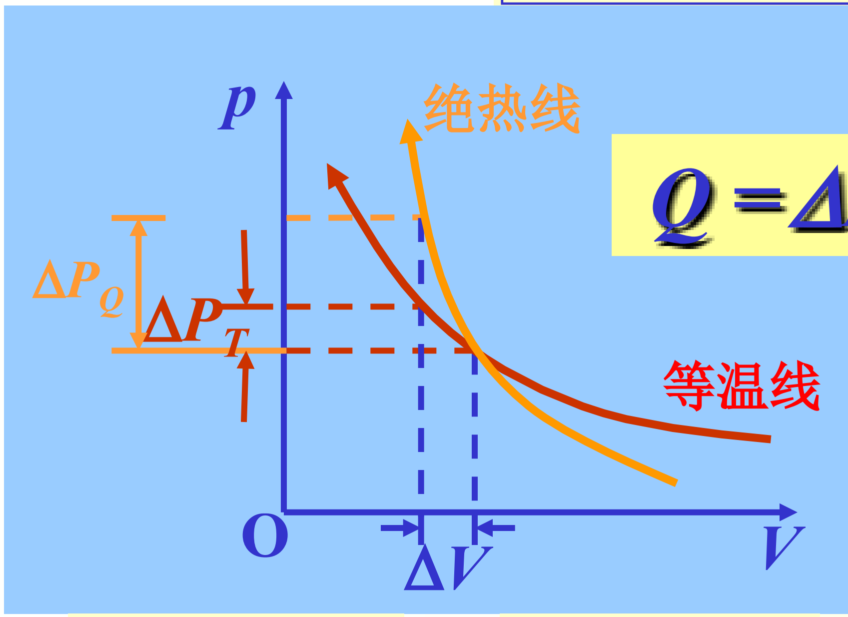
Q线 $pV^{\gamma} = C_2$ 微分 $p\gamma \cdot V^{\gamma-1} \cdot dV + V^{\gamma} \cdot dp = 0$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{\gamma \cdot V^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} \cdot p = -\gamma \frac{p}{V}$$

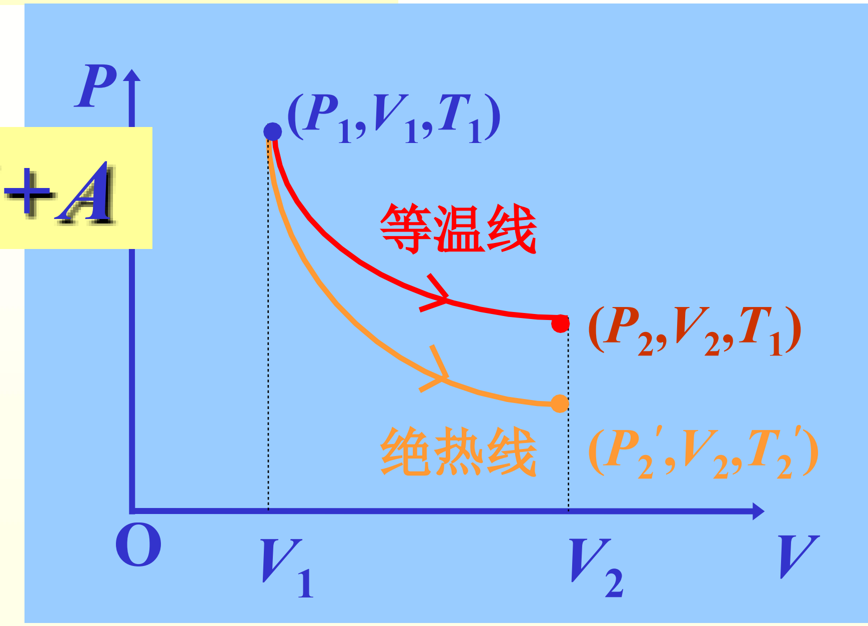
$\because \gamma = \dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}} > 1$

所以对于相同的点（p,V），绝热线比等温线更陡，即斜率更大。

绝热线比等温线更陡



$$Q = \Delta E + A$$



$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \qquad \bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

$$pV = \nu RT$$

- 等温过程：温度不变，压强
- 升高是由于密度变大。
- 绝热过程：压强升高是由于密
- 度变大和平均平动动能增大。

- 等温过程：温度不变，压
- 强降低是由于体积膨胀。
- 绝热过程：压强降低是由
- 于体积膨胀和温度降低。

四、绝热过程的功、内能变化

设初态 (p_1,V_1)，末态 (p_2,V_2)，比热比为 γ。

(a) 用功定义计算

$$\text{Q}\ pV^{\gamma}=\text{常量}=p_1V_1^{\gamma} \qquad \therefore p=V^{-\gamma}p_1V_1^{\gamma}$$

$$A=\int_{V_1}^{V_2}p\cdot dV=p_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}V^{-\gamma}dV$$

$$=p_1V_1^{\gamma}\frac{1}{1-\gamma}(V_2^{1-\gamma}-V_1^{1-\gamma})=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2)$$

(b) 由绝热条件求解

$$Q=0,\qquad A=-\Delta E=-\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$\text{Q}\ \gamma=C_{p,m}/C_{V,m}=1+R/C_{V,m} \qquad \therefore C_{V,m}=R/(\gamma-1)$$

$$A=\frac{\nu R}{\gamma-1}(T_1-T_2)=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2)$$

五、绝热自由膨胀

绝热过程： $Q=0$

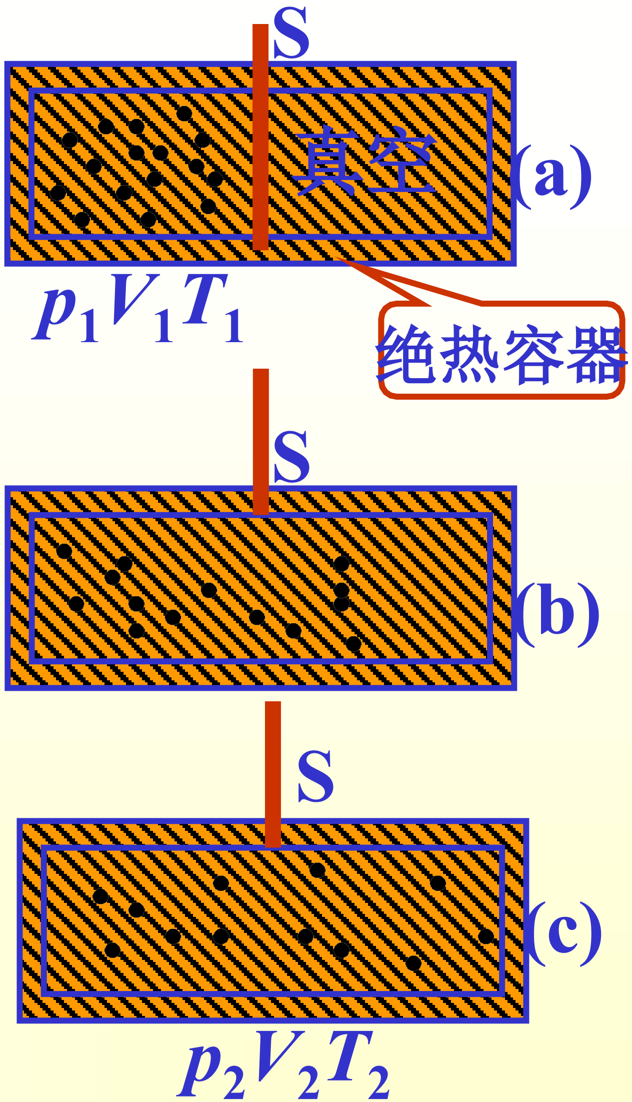
右侧真空，气体不做功： $A=0$

$$E_2-E_1=0$$

$$\therefore T_2=T_1 \qquad V_2=2V_1 \qquad p_2=\frac{1}{2}p_1$$

绝热自由膨胀是非准静态绝热过程

此状态参量关系是对气体的初、末态而言。因为过程中系统并不处于平衡态，所以绝热过程方程在自由膨胀过程中不适用。虽然 $T_1=T_2$，但自由膨胀也不是等温过程。



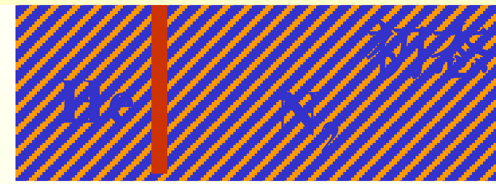
§4.3.5 几个典型过程的总结及热力学第一定律的应用

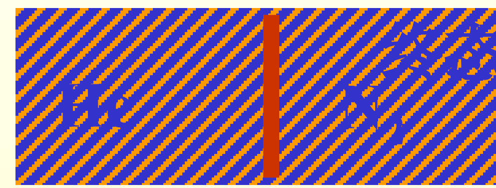
	等容过程	等压过程	等温过程	绝热过程
过程方程	$\frac{P}{T}=$恒量	$\frac{V}{T}=$恒量	$PV=$恒量	$p\cdot V^{\gamma}=C_1$ $T\cdot V^{\gamma-1}=C_2$ $p^{\gamma-1}\cdot T^{-\gamma}=C_3$
内能增量	$dE=\frac{i}{2}\nu RdT$ $\Delta E=\nu C_{v,m}(T_2-T_1)$		0	$dE=\frac{i}{2}\nu RdT$ $\Delta E=\nu C_{v,m}(T_2-T_1)$
功	0	$đA=pdV$ $A=p(V_2-V_1)$	$đA=pdV$ $A=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$đA=pdV$ $A=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2)$
热量	$dE=đQ$ $Q_v=\Delta E$	$đQ=dE+đA$ $Q_p=\nu C_{p,m}(T_2-T_1)$	$đQ=đA$ $Q_T=A$	0

例3. 已知绝热容器被分为两部分，分别充有 1 摩尔的氦气 (He) 和氮气 (N_2)，视气体为刚性分子理想气体。若活塞可导热、可滑动，摩擦忽略不计。　　初始态：氦的压强 $p_{He} = 2$ 大气压，$T_{he} = 400K$，

氮的压强 $p_{N2} = 1$ 大气压，$T_{N2} = 300K$。

求：达到平衡时，两部分的状态参量。





解：对左侧 He： $E'_{He} - E_{He} = Q_{He} - A_{He}$

对右侧 N_2： $E'_{N_2} - E_{N_2} = Q_{N_2} - A_{N_2}$

总系统绝热，有　$Q = Q_{He} + Q_{N2} = 0$

活塞无摩擦滑动，有　$A_{He} = - A_{N2}$

$$C_{V_{He}}\left(T'_{He} - T_{He}\right) + C_{V_{N_2}}\left(T'_{N_2} - T_{N_2}\right) = 0 \qquad C_{V_{He}} = \frac{3}{2}R;\ C_{V_{N_2}} = \frac{5}{2}R$$

$$\therefore\ T'_{He} = T'_{N_2} = T' = 337.5K$$

$$V_{He} + V_{N_2} = V'_{He} + V'_{N_2} \qquad \frac{RT_{He}}{p_{He}} + \frac{RT_{N_2}}{p_{N_2}} = \frac{RT'}{p'} + \frac{RT'}{p'}$$

$$\therefore p' = 1.35 \text{ 大气压} \qquad V'_{He} = V'_{N_2} = \frac{RT'}{p'} = \frac{V}{2}$$