

## 第三篇 热学

热学是研究物质的热性质和热运动的规律及其应用的科学。凡与温度有关的物体，它的状态、性质及其变化统称为热性质和热现象。

热学研究的对象是由大量微观粒子（分子、原子等）所组成的宏观物体，称为系统，系统以外的物体称为外界或环境。例如，研究气缸内气体的体积、压强等变化时，该气体就是系统，而气缸壁、活塞、发动机的其他部分以及大气等都是外界。

分子或原子处于永不停息的无规则运动之中，这种运动称为热运动。热运动的特点是：大量微观粒子中个别粒子的运动都是不规则的和随机的，但在总体上，在一定的宏观条件下却遵循确定的规律，即统计规律性。这就决定了对热学的研究有宏观的与微观的两种不同的描述方法。

由观察和实验总结归纳出的有关热现象的规律，构成热学的宏观理论，称为“热力学”；从物质的微观结构出发，运用分子运动理论来研究热现象的规律，构成了热学的微观理论，称为“统计物理学”。虽然两者的研究对象都是热现象，但它们所采用的方法却是截然不同。热力学是根据由观察和实验总结出来的宏观热现象所遵循的基本定律，用严密的逻辑推理方法，研究宏观物体的热性质。热力学所得到的结果，并不依赖于各种简化假设，因此它具有高度的可靠性和普遍性。但是，由于热力学不考虑物质的微观结构，因此它不能对宏观热现象的规律给出其微观本质的解释。统计物理学恰能弥补热力学的不足，采用统计的方法，找出宏观量与微观量之间的关系，从微观上揭示了宏观热现象的本质，给出了宏观规律的微观解释。在对热现象的研究上，热力学和统计物理学起到了相辅相成的作用。

气体分子动理论是统计物理学的一个组成部分，它是由麦克斯韦、玻耳兹曼等人在 19 世纪中期建立的。这一理论从气体的微观结构模型出发，根据力学定律和大量分子运动所表现出来的统计规律来解释气体的热性质。鉴于我们在此所研究的对象仅是气体，因此在介绍完热力学以后本书将着重介绍气体分子动理论，而不全面介绍统计物理学。

## 第八章 热力学基础

热力学是热学的宏观理论，它的理论基础是热力学第一定律和热力学第二定律。这两条基本定律是大量实验规律的总结。

热力学第一定律指出了热是物质运动的一种形式，它是包含热现象在内的能量守恒和转换定律。本章将着重讨论理想气体系统经历一些典型过程（如等容、等压、等温、绝热以及循环过程）的功、热量、内能及效率的计算。

热力学第二定律是关于自然界一切自发过程都具有不可逆性这样一种规律的经验总结。它指出了热力学过程的进行具有方向性，说明了即使满足能量守恒与转换关系的过程并不一定都能实现。

在介绍热力学基本定律之前，先引入几个基本概念。

### § 8.1 状态参量 平衡态 准静态过程

#### 8.1.1 气体的状态参量

用来描述物体系统运动状态的物理量称为状态参量。在力学中，描述物体系统作机械运动状态的力学量有：位置矢量、速度和加速度。而本章所要研究的对象是气体。在热力学中把气体看作由大量分子组成的一个宏观系统，气体分子处于永恒的、杂乱无章的运动之中。每个分子都具有质量、速度、动量以及能量，这些物理量统称为微观量。在热力学实验中，一般不能直接对微观量进行观察与测量，我们所能测量到的只是气体的体积、压强和温度，因此，通常把这三个物理量称为气体的状态参量。描写气体宏观性质的状态参量称为宏观量。

体积一般用  $V$  表示，其国际单位为“米<sup>3</sup>”(m<sup>3</sup>)。应该注意，气体的体积  $V$  是指气体分子活动所能达到的空间，而容器的容积则为气体活动空间与分子实体体积之和，两者不能混谈。

气体的压强  $p$ ，在工程上也叫压力，其宏观定义是气体作用于容器壁单位面积上指向器壁的垂直作用力。压强的国际单位为“帕斯卡”，简称为帕，用  $P_a$  表示，即牛顿·米<sup>-2</sup>(N·m<sup>-2</sup>)，其实用单位有标准大气压和工程大气压。

$$1 \text{ 标准大气压} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ 工程大气压} = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa}$$

温度可以用  $T$  或  $t$  表示。在本质上它与物体内部大量分子热运动的剧烈程度密切相关，但在宏观上可以简单地把它看成是物体冷热程度的量度。温度在概念上比较复杂，以下将对温度这一重要的状态参量作出严格的科学定义。

假设两个系统通过导热壁相互接触后达到一个共同的平衡态，我们称这两个系统处于热平衡状态，或者说它们达到了热平衡。

设想把系统 A, B 用绝热壁隔开，而分别通过导热壁与处于确定状态的热源 C 接触，如图 8-1(a) 所示，经过足够长时间后，A 和 B 分别都和 C 达到热平衡。然后将绝热壁与导热壁互换如图 8-1(b) 所示，则观察不到 A, B 的状态发生任何变化，这表明 A 与 B 已处于热平衡。上述实验可概括为热力学定律：“如果两个系统分别与处于确定状态的第三个系统达到热平衡，则这两个系统彼此也将处于热平衡。”历史上，由于这个定律被公认为在独立公理之前，热力学第一定律和第二定律已被命名，因此，就称它为热力学第零定律。

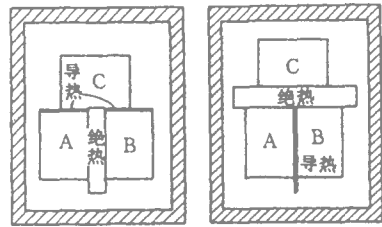


图 8-1 热平衡说明图

热力学第零定律揭示了互为热平衡的系统之间必定存在一个共同的宏观性质，我们定义表征系统热平衡的宏观性质的物理量为温度，一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

热力学第零定律不仅给出了温度的宏观定义，而且指出了利用温度计测量温度的方法。但要定量地确定温度的数值，还必须给出温度的数值表示法——温标。

在热力学第二定律基础上引入的一种温标叫做热力学温标，它在历史上最先由开尔文引入，所以也叫开尔文温标，用这种温标所确定的温度叫热力学温度，用  $T$  表示，它的国际制单位叫开尔文，简称“开”，记作  $K$ 。

生活和技术中常用的温标为摄氏温标，它所确定的温度叫摄氏温度，用  $t$  表示，单位记作  $^{\circ}C$ ，它和开尔文温标的关系定义为

$$t = T - 273.15 \quad (8-1)$$

表 8-1 列出了一些典型温度。

表 8-1 典型温度选列

名 称	温 度(K)
宇宙汤(宇宙大爆炸发生 0.01(s)后)	$10^{11}$
中子星中心	$6 \times 10^9$
氢弹爆炸中心	$10^8$

续表

名 称	温 度(K)
太阳中心和表面	$1.5 \times 10^7, 6 \times 10^3$
等离子体	$10^5$
地球中心和表面	$6 \times 10^3, 288$
钨熔点	$3.6 \times 10^3$
水三相点	273.16
高温超导临界温度( $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ , 1988)	125
最早发现超导 Hg 临界温度(翁纳斯, 1911)	4.15
宇宙背景辐射	2.7
$^4\text{He}$ 超流转变, $^3\text{He}$ 超流转变	2.17, 0.0027
顺磁盐绝热退磁	$10^{-3}$
原子核绝热退磁	$10^{-6}$
迄今世界最低温纪录两级原子核(铜核)绝热退磁(芬兰, 艾可姆)	$5 \times 10^{-8}$

### 8.1.2 平衡态

热学研究物质的热性质，即研究系统的宏观状态及状态变化的规律，系统的宏观状态可区分为平衡态和非平衡态，为了理解平衡态的含意，我们先举例说明。

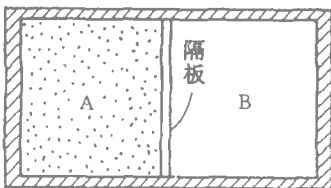


图 8-2 平衡态说明图

设有一封闭容器，用隔板分成 A, B 两部分，A 部贮有气体，B 部为真空，如图 8-2 所示。当隔板抽去后，A 部的气体向 B 部扩散，经过一定时间后，容器内气体各处的状态由不均匀达到均匀一致，此后，如果没有外界影响（如不传热也不作功等），则容器中的气体将始终保持这一状态，即气体不再发生宏观变化。

又如冷热程度不同的两个物体，相互接触后，热的物体变冷而冷的物体变热，最后两物体达到各处冷热程度均匀一致的状态，这时，如果没有外界影响，则两物体将始终保持这一状态，不再发生宏观变化。

类似的现象还可以举出许多，这种在不受外界影响（即系统与外界没有物质和能量的交换）的条件下，无论初始状态如何，系统的宏观性质在经充分长时间后不再发生变化的状态，叫做平衡态。当然，不满足上述条件的系统状态即为非平衡

态。

平衡态是个理想的概念，在许多实际问题中，可把实际状态近似地当作平衡状态来处理。但必须指出，平衡态是指在不受外界影响的条件下，系统的宏观性质不随时间变化而变化的状态，但从微观上看来，组成系统的大量分子仍处于一种杂乱无章的热运动状态，只不过此时分子热运动的平均效果不随时间的变化而变化而已。因此，热力学中的平衡态实质上是一种热动平衡状态。

### 8.1.3 准静态过程

当热力学系统受到外界的影响，发生质量或能量的交换时，其状态会发生变化。这时我们就说系统在经历一个热力学过程。在过程进行中的每一时刻，系统的状态不会是平衡态。在热力学中为了能利用系统处于平衡态时的性质来研究过程的规律，引入了准静态过程的概念：在过程中的任意时刻（或过程中的每一步）系统的状态都无限接近于平衡态，这样的过程叫做准静态过程（或平衡过程）。系统在经历一个准静态过程时，其任一时刻的状态都可以当作平衡态来处理。

应当指出，准静态过程是一个理想过程，而实际过程往往进行得比较快，以致于在过程中还没有达到新的平衡态以前系统就已继续了下一步的变化。因此过程中系统经历的是一系列非平衡态，这样的过程称为非静态过程。但是，如果过程进行得足够缓慢，以致在系统状态变化中的每一步都能及时达到或接近于新的平衡态，这样的过程就可以当作准静态过程来处理。在实际问题中，只要过程进行得不是非常快（如爆炸过程），一般情况下都可以把实际过程近似看作准静态过程。

准静态过程在  $p$ - $V$  图（或  $p$ - $T$  图、 $V$ - $T$  图）上可用一条曲线来描述，如图 8-3 所示。曲线  $AB$  上的每一个点都代表系统的一个平衡态，可以用确定的  $p, V$  值来表示。整条曲线  $AB$  表示一个完整的准静态过程。如果系统经历的是一个非静态过程，那么在其中的每一个非平衡态下，系统各部分的性质一般说来可能不同，并且在不断地发生变化，因此就不能用一组确定的状态参量来描述。显然，非静态过程也就不能在状态图上用一条曲线来表示。

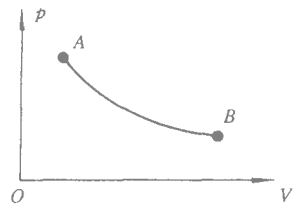


图 8-3 准静态过程

## § 8.2 理想气体的状态方程

实验表明,对于一定质量的理想气体,表示其平衡态的三个状态参量  $p, V, T$  之间存在着一定的关系。

玻意耳定律表明,一定质量的气体,在一定的温度下,其压强  $p$  和体积  $V$  的乘积是个常数。即

$$pV=C$$

对于不同的温度,这一常数的数值是不同的,通常在压强不太大,温度不太低的情况下各种气体都近似地遵守这一定律。严格遵守玻意耳定律的气体称为理想气体。

由玻意耳定律得到,对于一定质量的理想气体,  $pV$  的乘积只决定于温度,且与温度成正比 即

$$pV \propto T$$

该定义只能给出两个温度的比,为了确定某一温度的数值,还必须规定一个温度定点 1954 年,国际上规定以水的气、液、固三相平衡共存的温度,即水的三相点温度作为标准温度定点,规定它的数值为

$$T_3 = 273.16(\text{K})$$

则

$$\frac{T}{T_3} = \frac{pV}{p_3V_3} \quad (8-1)$$

其中  $p_3, V_3$  为一定质量的理想气体在水的三相点温度下的压强和体积,  $p, V$  为该气体在任意温度  $T$  时的压强和体积。

实验指出,在一定的温度和压强下,气体的体积和它的质量  $m$  或摩尔数  $\frac{m}{M}$  (其中  $M$  为气体的摩尔质量)成正比,即  $V = \frac{m}{M} V_{\text{mol}}$  (其中  $V_{\text{mol}}$  为气体的摩尔体积),用  $v_3$  表示气体在水三相点温度下的摩尔体积,那么式 (8-1) 可以写成

$$pV = \frac{m p_3 v_3}{M T_3} T \quad (8-2)$$

阿伏伽德罗定律指出,当气体压强趋于零时,在相同温度和压强下,1 摩尔任何气体的体积都相同。那么式 (8-2) 中  $\frac{p_3 v_3}{T_3}$  的值对各种气体都一样,用  $R$  表示称为普适气体常数或摩尔气体常数,即

$$R = \frac{p_3 v_3}{T_3}$$

将它代入式 (8-2) 则得

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (8-3)$$

式(8-3)表示了理想气体在平衡态下三个状态参量  $p, V, T$  之间的关系,称为理想气体状态方程。在通常的压强不太大和温度不太低情况下,各种实际气体都近似地遵守这个方程。

$R$  的数值可以由  $\frac{p_3 v_3}{T_3}$  来推算,也可以由 1 摩尔理想气体在水的冰点 ( $T_0 = 273.15\text{K}$ ) 及一个大气压 ( $p_0 = 1\text{atm}$ ) 下的体积  $v_0$  来推算。实际上,目前一般是用  $v_0$  来推算  $R$  的,因为  $v_0$  的值已根据实验结果求得,它比较准确。1 摩尔理想气体在  $273.15\text{K}$  及 1 个大气压下的体积为

$$v_0 = 22.41383 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可算出

$$R = \frac{p_0 v_0}{T_0} = 8.31441 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (8-4)$$

如果  $p_0$  的单位用  $\text{atm}$ ,  $v_0$  的单位用  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$  则得

$$R = 8.20568 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 8-1 有一打气筒,每打一次可将原来压强为  $p_0 = 1.0\text{atm}$ 、温度为  $t = -3.0^\circ\text{C}$ 、体积  $V_0 = 4.0\text{L}$  的空气压缩到容器中,设容器的容积  $V = 1.5 \times 10^3 \text{L}$ ,欲使容器内的空气的压强由  $p_0 = 1.0\text{atm}$  变为  $p = 2.0\text{atm}$  而温度保持为  $t = 45^\circ\text{C}$ ,问需要打几次气?

解;设打一次气送入容器中的空气质量为

$$m = \frac{p_0 V_0 M}{RT_0}$$

容器中原有空气质量为

$$m_0 = \frac{p_0 VM}{RT}$$

容器中最后所含空气质量为

$$m'_0 = \frac{pVM}{RT}$$

送入容器的空气总质量为

$$\Delta m = m'_0 - m_0 = \frac{VM}{RT}(p - p_0)$$

因此，需要打气的次数为

$$n = \frac{\Delta m}{m} = \frac{V}{V_0} \frac{T_0}{T p_0} (p - p_0)$$

把  $p_0 = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 270 \text{ K}$ ,  $V_0 = 4.0 \text{ L}$

$p = 2.0 \text{ atm}$ ,  $T = 318 \text{ K}$ ,  $V = 1.5 \times 10^3 \text{ L}$

代入上式得

$$n = \frac{1.5 \times 10^3 \times 270}{4.0 \times 318 \times 1} \times (2 - 1) = 318 \text{ 次}$$

例 8-2 一气缸内贮有某种理想气体，它的压强、摩尔体积和温度分别为  $p_1$ ， $v_1$  和  $T_1$ ，现将气缸加热，使该气体的压强和体积同时增大，假设此过程中气体的压强  $p$  和摩尔体积  $V_{mol}$  满足如下关系式

$$p = k V_{mol}$$

其中  $k$  为常数

1. 求常数  $k$  将结果用  $p_1$ ,  $T_1$  和  $R$  表示。

2. 设  $T_1 = 200 \text{ K}$ ，当摩尔体积增大到  $1.5v_1$  时，气体的温度多高？

解：加热前后气体各状态参量应满足关系

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = R$$

1. 当气体处于  $p_1, v_1, T_1$  状态时又有

$$p_1 = k v_1$$

由、两式消去  $v_1$  得到

$$k = \frac{p_1^2}{R T_1}$$

2. 当  $v_2 = 1.5v_1$  时，又有

$$p_2 = k v_2$$

从式中解出  $T_2$  并把  $p_1$  和  $p_2$  用式、的关系代入，则得

$$T_2 = \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} T_1 = \frac{k v_2^2}{k v_1^2} T_1 = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 T_1 = \left(\frac{1.5 v_1}{v_1}\right)^2 T_1 = 2.25 T_1 = 450 \text{ K}$$

## § 8.3 热力学第一定律 内能 功 热量

### 8.3.1 热力学第一定律

在力学中曾经指出，外界对系统做功将使系统的机械运动状态发生变化。在做功的过程中，外界与系统之间产生能量交换，从而改变了系统的机械能。而在热力学中，通常并不考虑系统作为一个整体的宏观机械运动，而只考虑系统内部由于分子热运动所表现出的宏观状态的变化。当外界对一个热力学系统作功或传递热量时都会改变系统的热运动状态。俗语说“摩擦生热”其实质是通过摩擦力做功使物体的温度升高；又比如，搅拌杯中的水，可以使水温上升。同样，我们也可以通过对物体或水加热来获得同样的温度变化。从能量守恒和转换这一普遍的自然规律来理解，通过作功或传热过程所引起系统状态的变化必然要伴随着能量的变化。我们把系统与热现象相关的那部分能量称为系统的内能。

热力学第一定律实质上是包括热现象在内的能量守恒和转换定律。就热力学系统而言，通过作功或传递热量的过程使系统的内能发生变化。因此热力学第一定律可以写作

$$Q = \Delta E + W \quad (8-5)$$

其中  $Q$  和  $W$  分别为过程中系统从外界吸收的热量和对外作的功， $\Delta E$  为始、末两态内能的增量。若  $Q > 0$ ，表示系统吸热， $Q < 0$  则表示系统放热； $W > 0$  表示系统对外界作功， $W < 0$  则表示外界对系统作功； $\Delta E > 0$ ，表示系统内能增加， $\Delta E < 0$  则表示系统内能减少。

对于始末状态相差无限小的变化过程（微过程），热力学第一定律可以写作

$$dQ = dE + dW \quad (8-6)$$

在历史上，曾经有人企图制造一种机器，使系统不断地经历状态的变化，而仍然能回到原来状态。在这一过程中不需要外界对系统提供能量，却可以不断地对外作功。这种机器被称为第一类永动机。这样的企图经过无数次的尝试都以失败告终。显然，它违背了热力学第一定律。因此，热力学第一定律也可以表述为第一类永动机是不可能实现的。

在热力学第一定律的表达式中，出现了三个非常重要的物理量，内能、功和热量。以下将对它们逐一进行说明。

### 8.3.2 内能

在热力学中，把系统与热现象有关的那部分能量称为内能。内能作为一个状

态的函数可以通过热力学方法引入。

它的实验基础是 1840~1879 年焦耳(J. P. Joule)的热功当量实验:在绝热的条件下,通过各种方式对系统(例如水)做功,如通过搅拌、摩擦、压缩等对水作机械功(如图 8-4(a)所示)或者通过接通电流对水作电场功如图 8-4(b)所示,使水的状态发生改变。焦耳实验证明,只要系统的初态和终态是一定的,那么各种不同方式的绝热过程中(即系统在进行状态变化的过程中与外界没有热量交换)实验测得的功的数值都相等,也就是说绝热过程的功与过程所经历的路径无关,而完全由初、终态的状态参量的数值所确定。类似于力学中保守力作功与路径无关的事实而引进势能的概念一样,在这里也可以引进一个系统的态函数——内能,它是一种仅由其热运动状态单值决定的能量,用  $E$  表示。在两个确定的状态“1”和“2”之间,内能的增量等于系统从状态“1”经任意过程到状态“2”外界对系统所作功的数值,即

$$E_2 - E_1 = -W_a \quad (8-7)$$

式中  $W_a$  表示绝热功,负号表示当系统对外界做功时系统的内能减少;而当外界对系统做功时系统的内能增加。

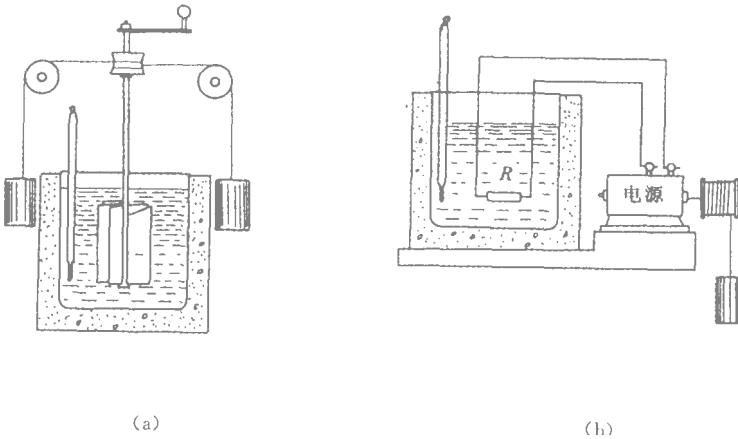


图 8-4 热功当量实验

### 8.3.3 功

功是改变热力学系统状态的基本方式之一,在此我们只讨论准静态过程中系统的体积发生变化时压力所作的机械功。如图 8-5 所示,设想气缸内的气体经历一个无摩擦的准静态膨胀过程,这时外界施于气体的压强等于气体的压强  $p$ ,当活塞移动一微小位移  $dl$  时,压力对外界做的微功为

$$dW = pSdl$$

其中  $S$  为活塞的面积,  $Sdl$  为气体体积的增量, 所以上式可以写作

$$dW = p dV \quad (8-8)$$

当系统体积膨胀时, 即  $dV > 0$  则  $dW > 0$  我们说系统对外界作正功; 当系统体积缩小时, 即  $dV < 0$ , 则  $dW < 0$ , 我们说系统对外界作负功, 或者说外界对系统作正功。

在一个有限的准静态过程中, 系统的体积由  $V_1$  变为  $V_2$ , 系统对外界作的功为

$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (8-9)$$

式(8-8)和式(8-9)是计算准静态过程压力作功的基本公式。

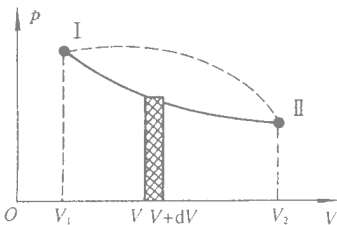


图 8-6

整个状态变化过程在  $p$ - $V$  图上可以用一条曲线来表示, 如图 8-6 所示。由式(8-8)及式(8-9)不难看出, 当系统体积由  $V$  变到  $V+dV$  系统对外所作的微功  $dW$  在数值上就等于  $p$ - $V$  图上过程曲线下小长方形的面积; 而从 I 态到 II 态所作的总功在数值上就等于整个曲线下的面积。

从图上还可以看出, 如果系统的状态变化沿另一线虚线所示的过程进行, 那么气体所作的功就等于虚线下面的面积。由此可以得出一个重要结论: 系统由一个状态变化到另一个状态时所做的功, 不仅取决于系统的始末两个状态, 而且与系统所经历的过程有关。功是一个过程量。

#### 8.3.4 热量和热容量

外界对系统做功使系统的状态发生变化, 这是系统间力学相互作用的一种方式。热力学系统相互作用的另一种方式是热传递, 两个温度不同的系统热接触以后, 热的系统要变冷, 冷的系统要变热, 最后达到热平衡而具有相同的温度, 这种系统间由于热相互作用, (或者说由于温度差) 而传递的能量叫做热量。一般用  $Q$  表示。

热量和功从本质上是完全不同的两个概念。

外界对系统做功(机械功)从而改变系统的状态, 它是通过系统的宏观位移来完成的, 本质上是系统的有规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换, 也就是机械能与内能的转换。通过传递热量而改变系统的状态, 本质上是系统外物体的

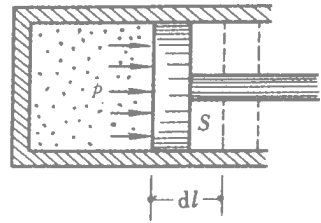


图 8-5 准静态过程的功

分子无规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换，是系统外物体的内能转换为系统的内能。但就对系统的作用效果来看两者却是等效的，都可以改变系统的内能。热量和功都是过程量，其量值与过程有关。

一定质量的物质，温度升高一度所需要吸收的热量称为该物质的热容量，以  $C$  表示 则

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

物质的热容量与质量有关，单位质量物质的热容量称为比热容，以  $c$  表示 则

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

1mol 物质的热容量称为摩尔热容量。

由于系统所吸收的热量与其经历的过程有关，因此，物质的热容量、比热容及摩尔热容量也与过程有关。同一物体，升高相同温度，但经历的过程不同，则吸收的热量也不同，因此，一种物质可以有无数种热容量（或比热容）的数值。热学中如果所研究的对象是气体，那么最常用的是定压摩尔热容量和定容摩尔热容量，前者是系统在压强保持不变的过程中一摩尔气体的热容量，用  $C_p$  表示，后者是系统在体积保持不变的过程中一摩尔气体的热容量，用  $C_v$  表示，如果一摩尔气体温度升高  $\Delta T$  吸收热量为  $\Delta Q$  则有

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (8-10a)$$

$$C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (8-10b)$$

在等容过程中，由于系统的体积不变，因此系统对外不作功。对微小过程，根据热力学第一定律，有

$$(dQ)_v = dE$$

则定容摩尔热容可表示为：

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{dE}{dT} \quad (8-11a)$$

又根据热力学第一定律，理想气体的定压摩尔热容可以表示为

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dE}{dT} + \frac{pdV}{dT} \quad (8-12)$$

已知一摩尔理想气体的状态方程为

$$pV = RT$$

在保持压强不变的条件下，上式的等号两边对  $T$  求导，可得

$$\frac{pdV}{dT} = R \quad (8-13)$$

把式(8-11)和式(8-13)代入式(8-12)有

$$C_p = C_v + R \quad (8-14)$$

以上关系式称为迈耶公式，它表示理想气体的定压摩尔热容  $C_p$  等于定容摩尔热容  $C_v$  与摩尔气体常数  $R$  之和。

通常把定压摩尔热容  $C_p$  与定容摩尔热容  $C_v$  之比称为比热容比，用符号  $\gamma$  表示

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (8-15)$$

在一般问题所涉及的温度范围内，理想气体的  $C_p$  和  $C_v$  分别近似为一常数。

就单原子分子气体而言(如氦、氖、氩等)有  $C_v = \frac{3}{2}R$ ,  $C_p = \frac{5}{2}R$ ,  $\gamma \approx 1.67$ ; 对于双

原子分子气体(如氧、氢、氮等)有  $C_v = \frac{5}{2}R$ ,  $C_p = \frac{7}{2}R$ ,  $\gamma \approx 1.40$ ; 对于多原子分子气体(如水蒸汽、二氧化碳、甲烷等)可取  $C_v = 3R$ ,  $C_p = 4R$ ,  $\gamma \approx 1.33$ 。

物质的热容量与物质的微观结构及构成物质的粒子的微观运动有密切的关系。由经典能均分原理可导出

$$C_v = \frac{i}{2}R \quad (8-11b)$$

式中  $i$  是气体分子自由度，对理想气体单原子气体分子  $i=3$ ，双原子气体分子  $i=5$ 。我们将在下一章气体分子动理论中给出理论推导。

## § 8.4 热力学第一定律的应用

热力学第一定律确定了系统在状态变化过程中吸收的热量、对外界做功和系统内能变化之间的相互关系。本节中，我们将讨论理想气体经历的几种准静态过程中，热力学第一定律的应用。

### 1. 等容过程

如一缸理想气体(如图 8-7(a)所示)，活塞固定不动，使气缸连续不断地与一

系列温差无限小的恒温热源相接触，使气体的温度逐渐上升，压强增大，但气体的容积保持不变，气体经历了一个准静态等容过程。

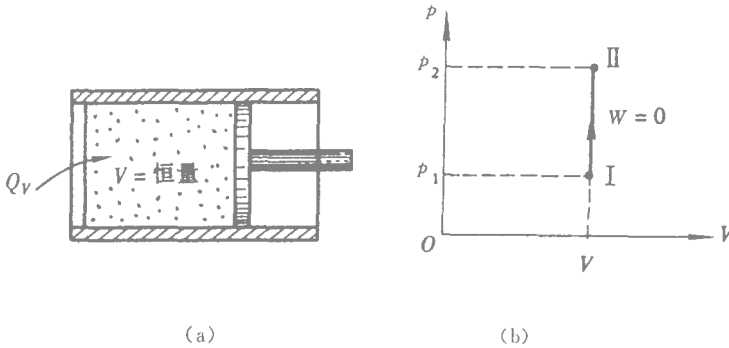


图 8-7 气体的等容过程

等容过程的特点是气体的体积不变，即  $V = \text{恒量}$  或  $dV = 0$  所以  $dW = 0$ 。其  $p$ - $V$  图如图 8-7(b) 所示。

对微小过程，根据热力学第一定律，有

$$(dQ)_v = dE \quad (8-16a)$$

对于有限过程，则有

$$(Q)_v = E_2 - E_1 \quad (8-16b)$$

下角标  $V$  表示容积保持不变。

式(8-16a)和式8-16b表示等容过程中，系统吸收的热量全部用来增加系统的内能，系统对外不作功（见图8-7(b)）。

若气体的定容摩尔热容量为  $C_v$ ，质量为  $m$ ，摩尔质量为  $M$ ，经历温度变化为  $dT$  的等容过程，则系统吸收的热量为

$$(dQ)_v = \frac{m}{M} C_v dT$$

对于温度从  $T_1$  变为  $T_2$  的有限过程，则有

$$(Q)_v = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} C_v dT = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

根据式(8-16a)和式(8-16b)，我们得到等容过程内能的计算公式为  
对于微过程

$$dE = \frac{m}{M} C_v dT \quad (8-17)$$

对于有限过程

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) \quad (8-18)$$

上式表示，理想气体的内能只是温度的函数。若理想气体经历不同的过程，但如果温度的增量相同，尽管气体吸收的热量和所作的功不同，但是气体内能的增量却相同，因此式(8-17)和式(8-18)可以用于理想气体的任意过程(如等压、等温、绝热过程)中内能的计算。

## 2. 等压过程

设想气缸连续地与一系列有微小温度差的恒温热源接触，而活塞上所加的外力保持不变，使气体经历一个准静态的等压过程[如图8-8(a)所示]。

等压过程的特点是气体的压强保持不变，即  $p = \text{恒量}$  或  $dp = 0$ ，其  $p$ - $V$  图[如图8-8(b)]所示。

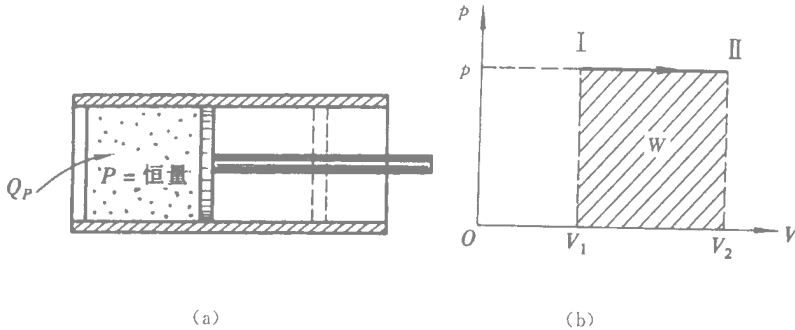


图 8-8 气体的等压过程

现在我们来计算等压过程的功。由式(8-8)可知，由于  $p = \text{恒量}$ ，如果气体的体积由  $V_1$  变为  $V_2$  时，则气体对外做功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) \quad (8-19a)$$

由理想气体的状态方程

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1$$

$$pV_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

代入式(8-19a)，当温度由  $T_1$  变为  $T_2$  时，等压过程中气体对外做功又可表示为

$$W = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) \quad (8-19b)$$

下面我们来计算等压过程系统吸收的热量  $Q_p$ 。根据定压摩尔热容量  $C_p$  的定义可以得到

$$Q_p = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1) \quad (8-20)$$

等压过程内能的增量也由 (8-18) 式计算 即

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

### 3. 等温过程

设想一气缸，其壁是绝热的，而其底部是导热的，如图 8-9(a) 所示 将气缸底部与一恒温热源相接触以维持气缸内气体的温度保持不变，当活塞上外界的压强无限缓慢地改变时，气缸内气体经历一个准静态等温过程。

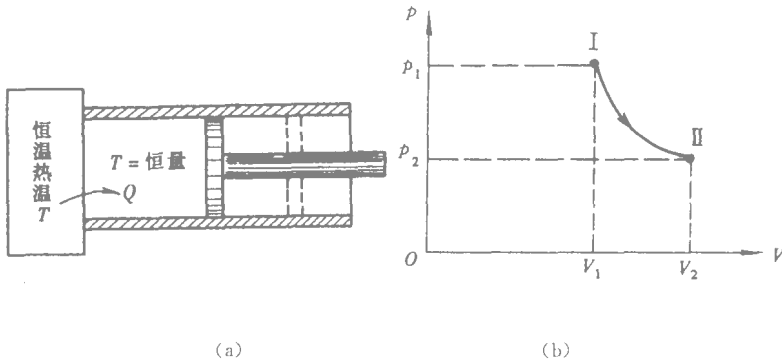


图 8-9 气体的等温过程

等温过程的特点是气体的温度保持不变，即  $T = \text{恒量}$  或  $dT = 0$  理想气体等温过程的状态方程为

$$p = \frac{m}{M} RT \cdot \frac{1}{V}$$

其中  $\frac{m}{M} RT$  为一常数，在  $p-V$  图上 它是一条等轴双曲线 如图 8-9(b) 所示。

等温过程中，气体对外界所作的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8-21)$$

等温过程中，气体内能的增量显然为零。因此根据热力学第一定律，等温过程中气体从外界吸收的热量  $(Q)_T$  将全部转化为气体对外界作的功，即

$$(Q)_T = W = \frac{m}{M} R T \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} R T \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8-22)$$

最后，讨论一下等温过程的热容量，由于等温过程中温度始终保持不变，因此根据热容量的定义  $C = \frac{dQ}{dT}$ ，得到等温过程的热容量为无穷大。

例 8-3 将 500J 的热量传给标准状态下 2 摩尔的氢，试问：

1. 如果体积  $V$  不变，热量如何转化？此时氢的温度为多少？
2. 如果温度  $T$  不变，热量如何转化？此时氢的压强和体积各为多大？
3. 如果压强  $p$  不变，热量如何转化？此时氢的温度和体积各为多大？

解：在标准状态下，理想气体的体积为  $V_0 = \frac{m}{M} V_{\text{mol}}$  ( $V_{\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ ) 压强为  $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  温度为  $T_0 = 273 \text{ K}$ 。

1. 体积  $V$  不变意味着系统对外不作功。根据热力学第一定律，热量转化为内能增量。

$$(Q)_V = \Delta E$$

由于氢为双原子分子气体，因此  $C_V = \frac{5}{2} R$

$$\begin{aligned} \Delta E &= (Q)_V = \frac{m}{M} C_V (T - T_0) \\ &= \frac{m}{M} \cdot \frac{5}{2} R (T - T_0) \\ T &= \frac{2(Q)_V}{5 \cdot \frac{m}{M} \cdot R} + T_0 \\ &= \frac{2 \times 500}{5 \times 2 \times 8.31} + 273 \\ &= 285 \text{ K} \end{aligned}$$

2. 温度  $T$  不变意味着系统的内能不变，即  $\Delta E = 0$ ，根据热力学第一定律，热量转化为系统对外做功。

$$(Q)_T = W$$

$$(Q)_T = W = \frac{m}{M} R T \ln \frac{p_0}{p}$$

由上式解出压强  $p$

$$p = p_0 e^{-\frac{(Q)_T}{\frac{m}{M} R T_0}} = 1.013 \times 10^5 \text{ e}^{-\frac{500}{2 \times 8.31 \times 273}}$$