

§5 气体热现象与理想气体状态方程

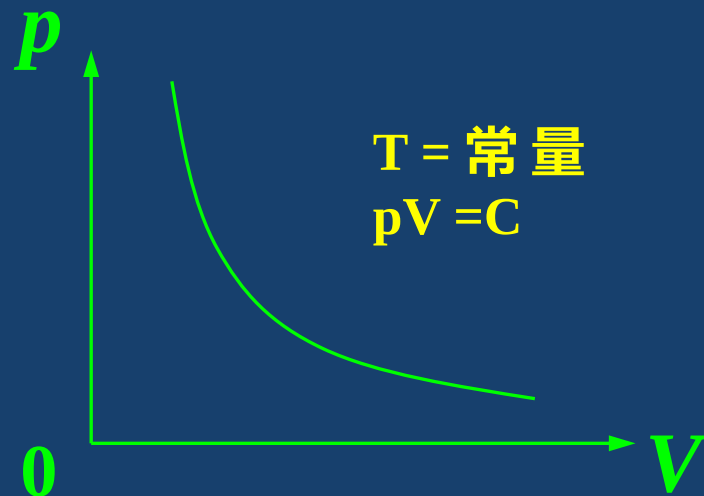
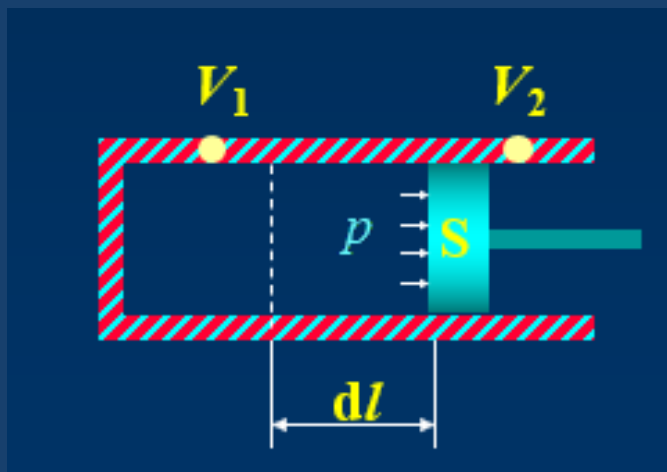
一定质量的气体，它的温度、体积和压强三个量之间变化是相互对应的。我们如何确定三个量之间的关系呢？

控制变量法 保持一个量不变，研究其它量之间的关系，然后综合起来得出所要研究的几个量之间的关系。

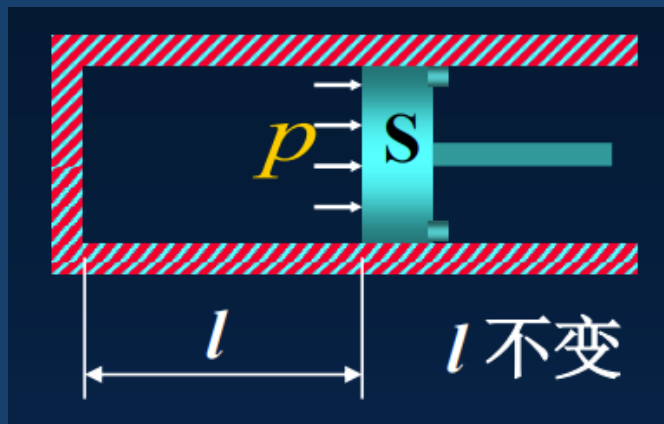
一、等温、等容和等压变化

波意耳-马略特定律 (1676)

1、等温变化 一定量的理想气体，在温度不变时，其体积与压强成反比。



2、等容变化



查理定律 (1787)

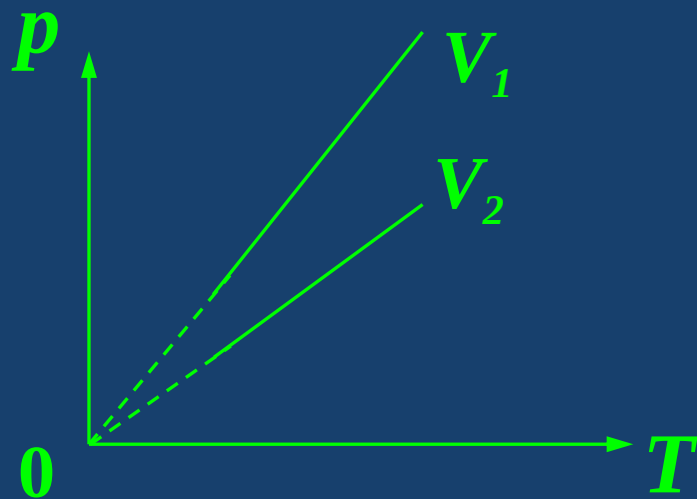
一定量的理想气体，在体积不变时，其压强与热力学温度成正比。

$$V = \text{常量}, \quad P/T = C$$

P 与热力学温度 T 成正比，不与摄氏温度成正比

过程曲线的特征

动手：画出等容过程曲线



一定质量气体的
等容线 $p - T$ 图象，
其延长线经过坐标原点，
斜率反映体积大小

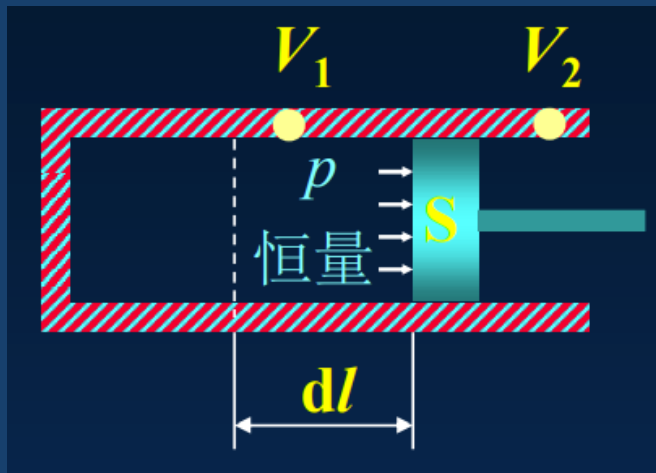
3、等压变化

盖·吕萨克定律 (1802)

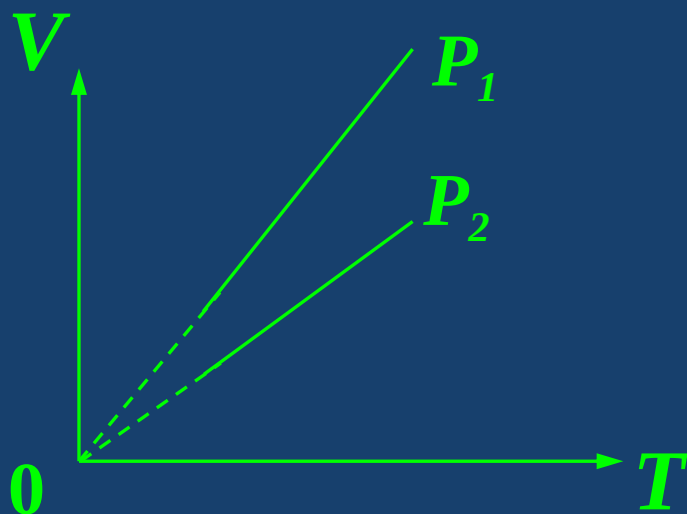
一定量的理想气体，在压强不变时，其体积与热力学温度成正比

$$P = \text{常量}, \quad V/T = C$$

V 与热力学温度 T 成正比，不与摄氏温度成正比



过程曲线的特征



一定质量气体的
等压线 $V - T$ 图象，
其延长线经过坐标原点，
斜率反映压强大小

二、理想气体状态方程

气体的状态方程

$$T = f(p, V)$$

“一定条件下”

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT$$

理想气体方程
19世纪中叶

普适气体常量

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

说明

(1) **理想气体的宏观定义**：在任何条件下都严格遵守气体实验规律的气体。

★ **理想气体是理想模型。**

(2) “一定条件下” 指**压强不太高，温度不太低**的条件下。

★ 在温度不低于负几十摄氏度,压强不超过大气压的几倍时,很多气体都可当成理想气体来处理。

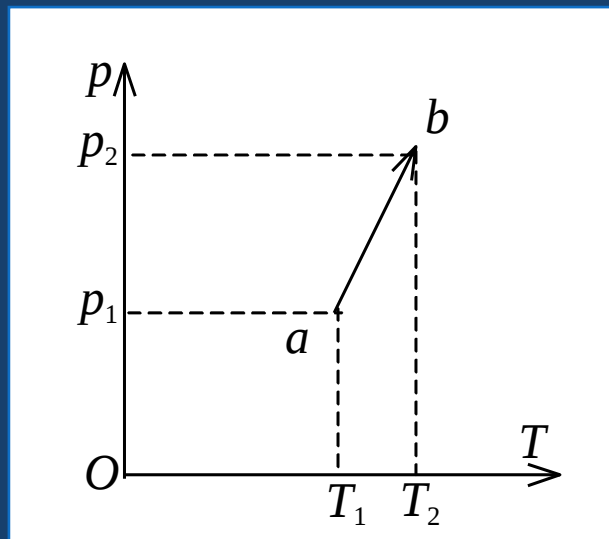
★ 在常温常压下,大多数实际气体,尤其是那些不易液化的气体都可以近似地看成理想气体.

温度越高、压强越低, 精确度越高。

(3) 混合理想气体的状态方程为 $pV = \frac{m}{M}RT$

其中 $p = \sum_i p_i$ $m = \sum_i m_i$ $M = \frac{m}{\sum_i \nu_i}$

一定量的理想气体，其状态改变在 $p-T$ 图上沿着一条直线从平衡态 a 到平衡态 b (如图)



- A 这是一个膨胀过程
- B 这是一个等体过程
- C 这是一个压缩过程
- D 数据不足，不能判断这是那种过程

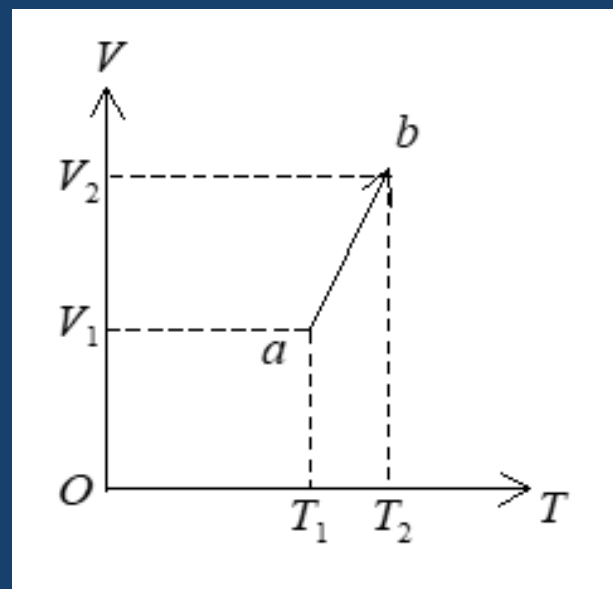
一定量的理想气体，其状态改变在 $V-T$ 图上沿着一条直线从平衡态 a 到平衡态 b (如图)

A 这是一个等压过程

B 这是一个升压过程

C 这是一个降压过程

D 数据不足，不能判断这是那种过程



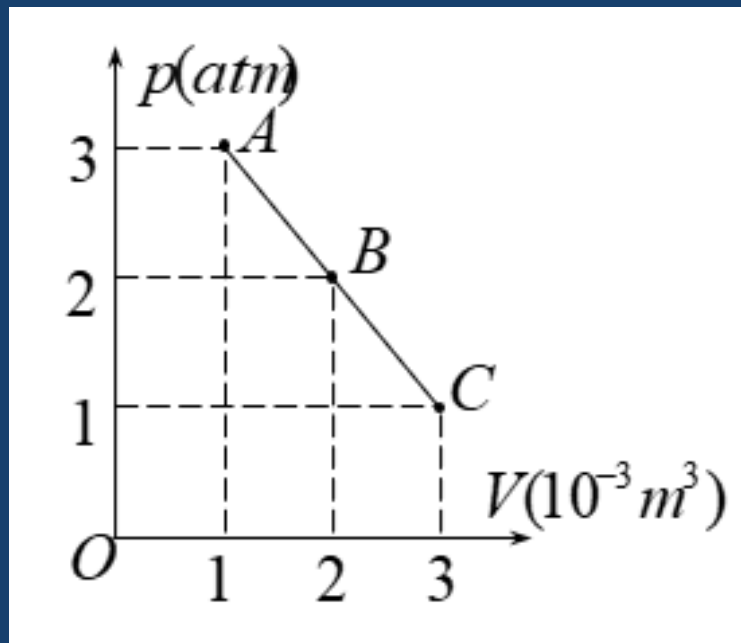
如图所示为一定量的理想气体的 p — V 图，由图可得出结论

A ABC 是等温过程

B $T_A > T_C$

C $T_A < T_C$

D $T_A = T_C$



一柴油的汽缸容积为 $0.827 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。压缩前汽缸的空气温度为 320 K ，压强为 $8.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，当活塞急速推进时可将空气压缩到原体积的 $1/17$ ，使压强增大到 $4.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

求 这时空气的温度？

解 理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

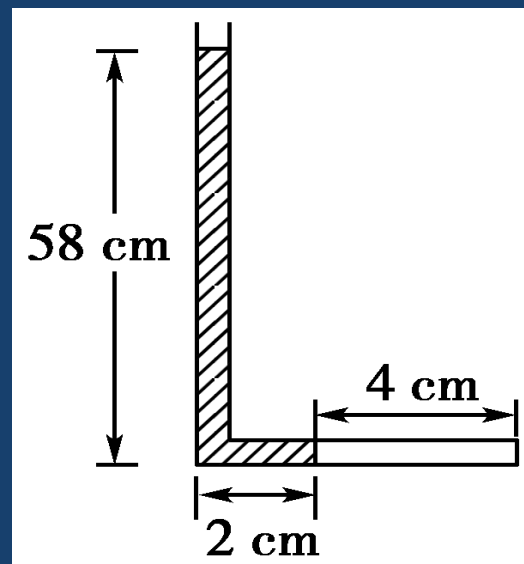
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \longrightarrow \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1$$

$$T_2 = \frac{4.2 \times 10^6}{8.4 \times 10^4} \times \frac{1}{17} \times 320 = 941 \text{ K} \quad T_2 > \text{柴油的燃点}$$

若在这时将柴油喷入汽缸，柴油将立即燃烧，瞬间释放能量，推动活塞做功，这就是柴油机点火的原理。

内径均匀的L形直角细玻璃管，一端封闭，一端开口竖直向上，用水银柱将一定质量空气封存在封闭端内，空气柱长 4 cm，水银柱高 58 cm，进入封闭端长 2 cm，如图所示，温度是 87 °C，大气压强为 75 cm Hg，

求：(1)在图示位置空气柱的压强 p_1 。
(2)在图示位置，要使空气柱的长度变为3 cm，温度必须降低到多少度？



$$(1) p_1 = p_0 + p_h = (75 + 58) \text{ cmHg} = 133 \text{ cmHg}.$$

(2) 对空气柱：初态： $p_1 = 133 \text{ cmHg}$, $V_1 = 4S$, S 为横截面

$$T_1 = (273 + 87) \text{ K} = 360 \text{ K}.$$

$$\text{末态： } p_2 = p_0 + p_h'$$

$$= (75 + 57) \text{ cmHg} = 132 \text{ cmHg},$$

$$V_2 = 3S.$$

$$\text{由 } \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \text{ 代入数值, 解得: } T_2 = 268 \text{ K} = -5 \text{ }^\circ\text{C}.$$

§6 功 热量 内能 热力学第一定律

热力学系统与外界传递能量的两种方式 { 做功
热传递

热传递的三种方式：热传导、热对流、热辐射

一. 功 热量 内能

1. 概念 过程量（不仅与始末两态有关，而且与经历的中间过程有关）

功 (A) 系统状态变化过程中能量传递和转化的量度；
是过程量

热量 (Q) 传热过程中所传递能量多少的量度； 是过程量

内能 (E) 是系统分子的无规则运动能量的总和； 是状态量
系统内部所有粒子间的各种能量的总和；

ΔE 、 Q 、 A 都是代数量，其正负号意义如下

A : 系统对外界作功 $A > 0$

外界对系统作功 $A < 0$

Q : 系统从外界吸热 $Q > 0$

系统对外界放热 $Q < 0$

ΔE : 系统内能增加为正，内能减少为负

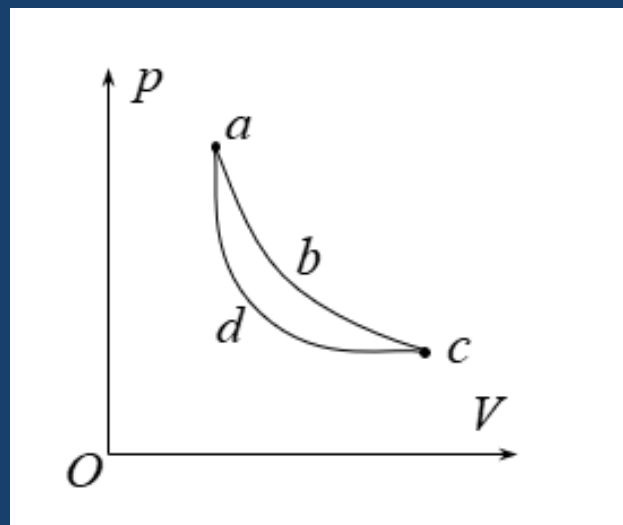
在 p - V 图上有两条曲线 abc 和 adc ，由此可以得出以下结论

A 其中一条是绝热线，另一条是等温线

B 两个过程吸收的热量相同

C 两个过程中系统对外作的功相等

D 两个过程中系统的内能变化相同



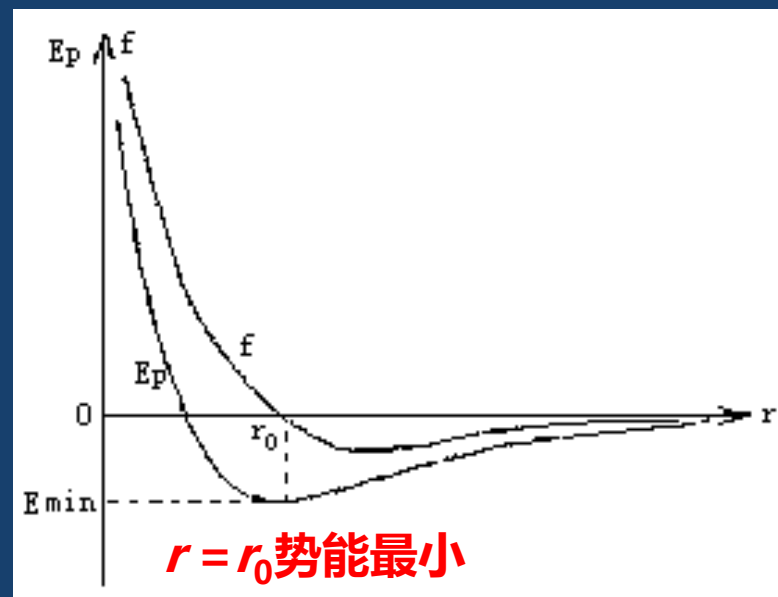
内能：分子热运动动能与分子间势能之和

*分子的势能

分子间相互作用



分子势能



分子势能：分子间所具有的由它们的相对位置所决定的能量

(1) 如果 $r > r_0$ ，分子势能随 r 增大而增大，与弹簧拉伸相似

如果 $r < r_0$ ，分子势能随 r 减小而增大，与弹簧压缩相似；

(2) 一个物体的体积改变，分子势能也随改变，因此分子势能和它的体积有关。

•分子间因有相互作用力而具有的、由它们相对位置决定的能量

分子势能

$r < r_0$ 时, $r \downarrow \rightarrow E_p \uparrow$

$r > r_0$ 时, $r \uparrow \rightarrow E_p \uparrow$

$r = r_0$ 时, E_p 最低

• E_p 随物态的变化而变化

分子动能

•分子因热运动而具有的能量

•同温度下各个分子的分子动能 E_K 不同

•分子动能的平均值与分子结构和温度有关



物体内能

•物体内所有分子的 E_K 和 E_p 总和

•物体的内能与温度和体积有关, 还和物体所含的分子数有关

2. 功与内能的关系

绝热壁构成的容器中充满某种气体，状态1变化到状态2

绝热过程 $Q = 0$

系统内能的变化仅外界对系统做功

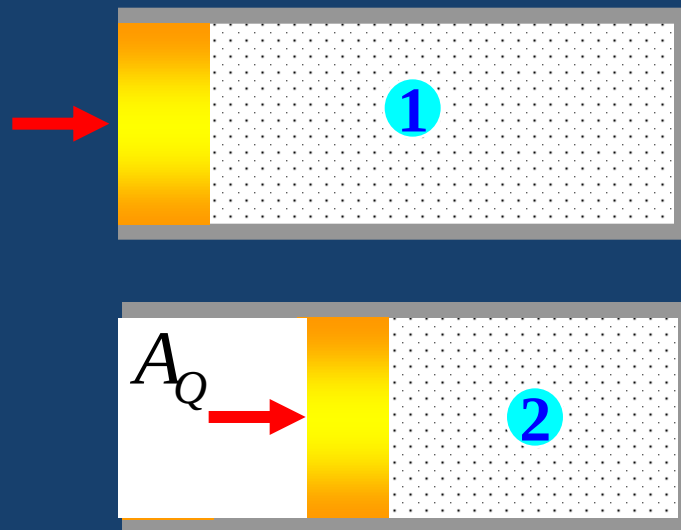
$$(E_2 - E_1) = A_Q$$

★ 说明

(1) 初、末态给定， A_Q 都相同，
与过程无关；

(2) 内能的改变量可以用绝热过程中外界对系统所作的功来量度；

(3) 上式给出过程量与状态量的关系



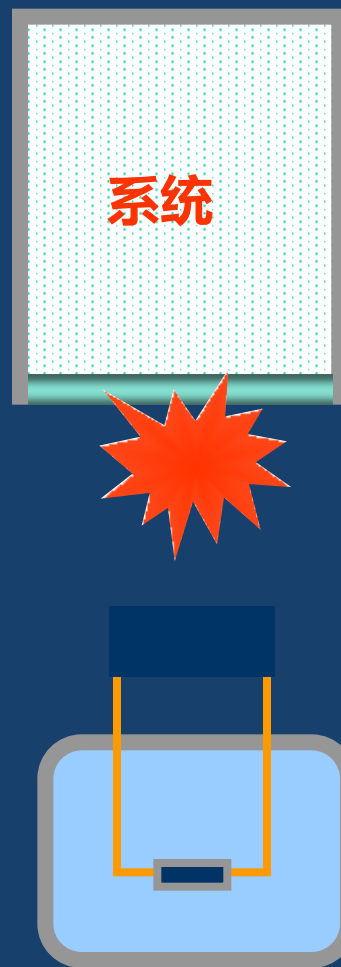
3. 热量与内能的关系

外界与系统之间不作功，仅传递热量

$$(E_2 - E_1) = Q_V$$

★ 说明

- (1) 初、末态给定， Q_V 都相同，与过程无关
- (2) 此式给出过程量与状态量的关系
- (3) 作功和传热效果一样，本质不同



注意：

(1) 做功和传热对改变系统的内能效果是一样的。

(要提高一杯水的温度，可加热，也可搅拌)

(2) 国际单位制中，功、热、内能单位都是焦耳 (J)。

(1卡 = 4.18 焦耳)

(3) 功和热量都是系统内能变化的量度,但功和热本身绝不是内能。

内能：态函数,系统每个状态都对应着一定内能的数值。

功、热量：只有在状态变化过程中才有意义，状态不变，无功、热可言。

(4) 做功、传热在改变内能效果上一样，但有本质区别：

做功：通过物体宏观位移来完成，是系统外物体的有规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换。

传热：通过分子间的相互作用来完成，是系统外、内分子无规则运动之间的转换。

二. 热力学第一定律

一般情况下，系统状态发生变化的过程中，做功与传热往往同时存在的。

实验发现：系统与外界之间不仅做功，而且传递热量，在系统状态变化过程中，热量 Q 、功 A 和内能的改变 ΔE 间满足：

$$Q = E_2 - E_1 + A = \Delta E + A$$

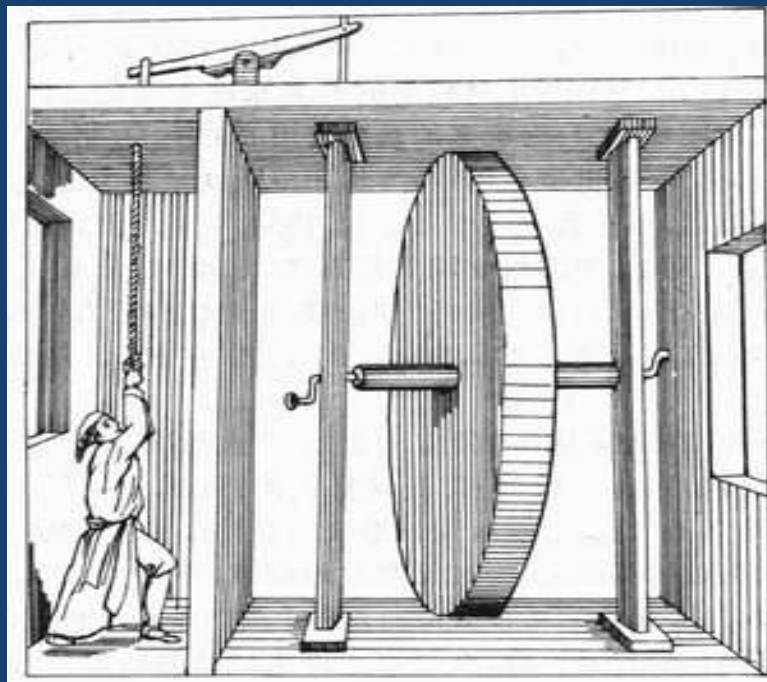
热力学第一定律

表明：系统从外界吸收的热量 Q ，一部分使系统的内能增加 ΔE ，而另一部分用于系统对外界做功 A

说明

- 1 热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的**能量守恒与转换定律**。
- 2 该定律只要求系统的**初、末状态是平衡态**，至于过程中经历各状态则不一定是平衡态。
- 3 热力学第一定律适用于任何系统（气、液、固态）。

4 热力学第一定律反映了系统对外做功必须从外界吸收热量或者减少系统内能，即**第一类永动机不可能制成的**

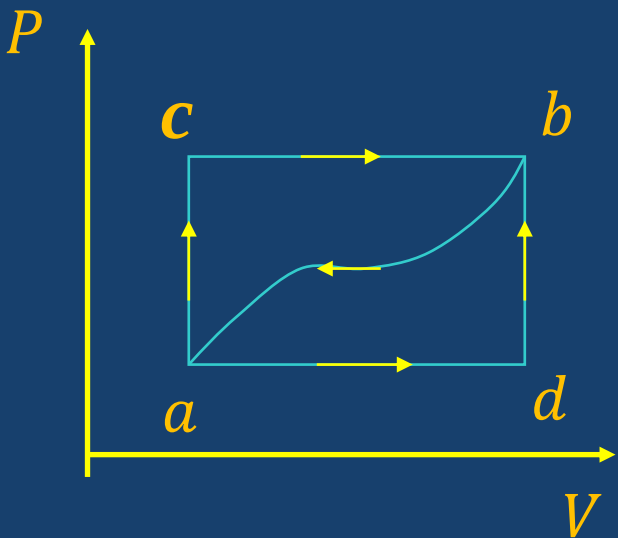


1714年，有位德国博士**奥尔菲留斯**发明了一个“**永动机**”——“**自动轮**”

最后骗局被博士先生的女仆揭穿了，原来这间安放自动轮的房子
里修了一个夹壁墙，只要有人在夹壁墙内牵动绳子，轮子就会转。
轮子不是“永动”的，是“**人动**”的

例 已知 $a \rightarrow c \rightarrow b$ 有 $A = 30 J$ $Q = 80 J$

若: $a \rightarrow d \rightarrow b$ 有 $A = 10 J$ 求: $Q = ?$



解: acb $\Delta E = Q - A = 80 - 30 = 50 J$

adb $Q = \Delta E + A = 50 + 10 = 60 J$

若: $b \rightarrow a$ 有 $A = -20 J$ 求: $Q = ?$

解: $Q = \Delta E + A = -50 - 20 = -70 J$

§7 准静态过程中功和热量

理想气体的内能

一. 准静态过程中功的计算

设：气缸充满一定质量的气体，活塞面积 S ，气体作用于活塞压强 p

活塞发生 dl 位移，气体的元功：

$$dA = f dl = pS dl = p dV$$

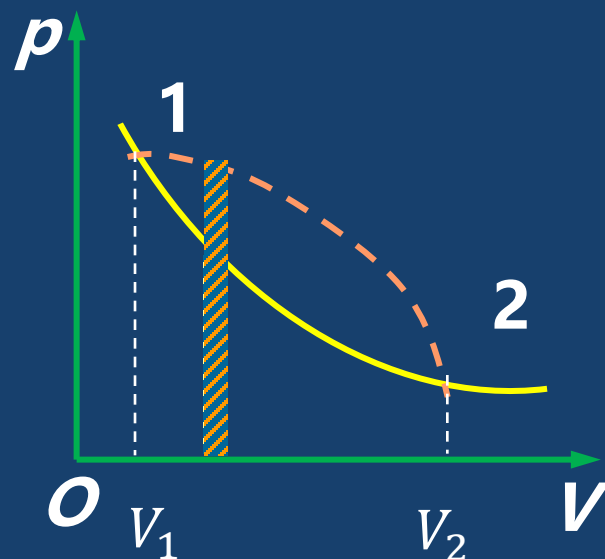
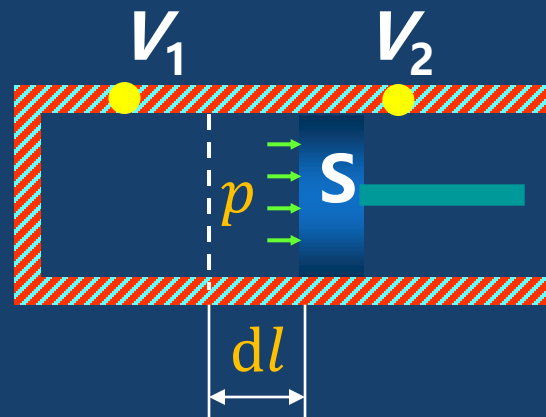
一过程 $V_1 \sim V_2$: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

(功是一个过程量)

功在数值上等于 $p \sim V$ 图上过程曲线下的面积

热力学第一定律 $dQ = dE + p dV$

$$Q = (E_2 - E_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



二. 准静态过程中热量的计算

1. 热容的定义

假设：质量为 m 的物体，在 某一过程 x 中吸收（放出）热量 ΔQ ，
温度升高（降低） ΔT 时

$$C_x = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x \quad C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$$

比热容： 单位质量物体的热容

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x \quad c_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$$

摩尔热容： 1 mol 物体的热容

$$C_x = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x \quad C_x = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \quad \nu = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \text{ 为摩尔数}$$

2. 热量计算

$$dQ_x = \nu C_x dT \quad \longrightarrow \quad Q_x = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_x dT$$

若 C_x 与温度无关时, 则

$$Q = \nu C_x (T_2 - T_1)$$

注意: 热容是过程量 (定体、定压) ; 是温度的函数
(温度变化不大时, 近似为常数)

一物质系统从外界吸收一定的热量，则系统的内能

- A 一定增加
- B 一定减少
- C 一定保持不变
- D 可能增加，也可能减少或保持不变

讨论：(1)为什么？ (2)摩尔热容何时 >0 ? <0 ?

三. 理想气体的内能

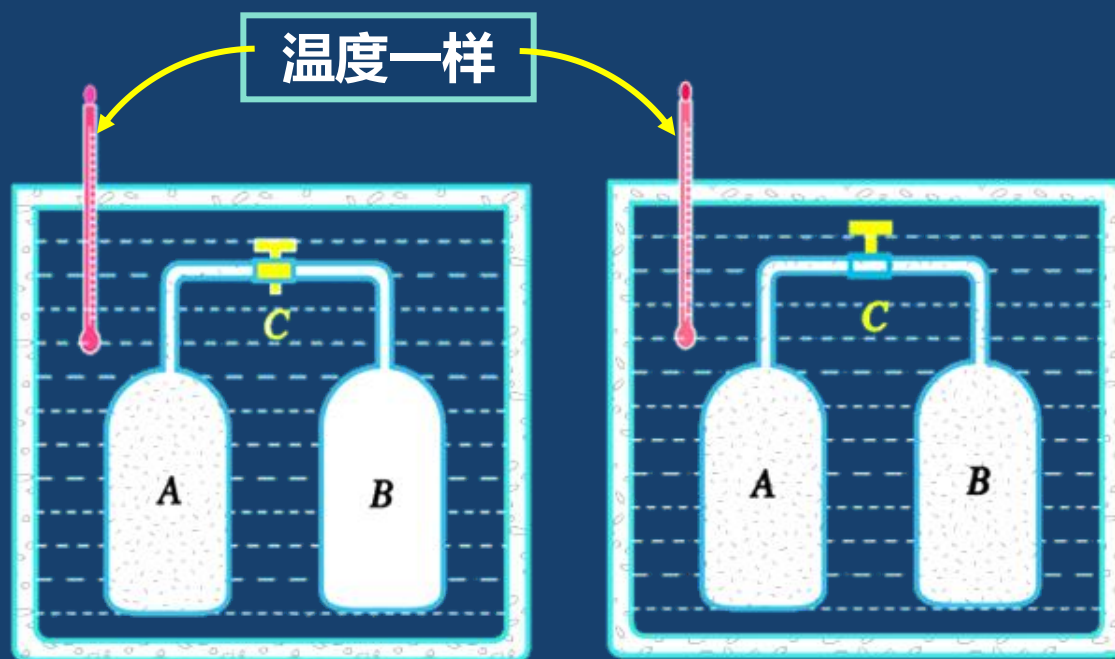
问题：气体的内能是状态参量的函数，其具体形式如何？

1. 焦耳实验（1845年，英国物理学家焦耳）

(1) 实验装置

实验结果

自由膨胀前后温
度计的读数未变



说明：自由膨胀过程中气体与水没有热量交换，是非准静态绝热过程

(2) 实验分析:

气体向真空绝热自由膨胀过程中 $Q = 0$ $A = 0$

$$Q = (E_2 - E_1) + A \longrightarrow E_2 = E_1$$

* 体积和压强发生了变化, 温度不变, 内能也不变

$$E = E(T)$$

理想气体气体的内能仅是其温度的函数
— 焦耳定律



(1) 焦耳实验室是在1845完成的, 温度计的精度为 0.01°C , 水的热容比气体热容大的多, 因而水的温度可能有微小变化, 由于温度计精度不够而未能测出。

通过改进实验或其它实验方法 (焦耳—汤姆孙实验), 证实**仅理想气体有上述结论**。

(2) 焦耳自由膨胀实验是非准静态过程。

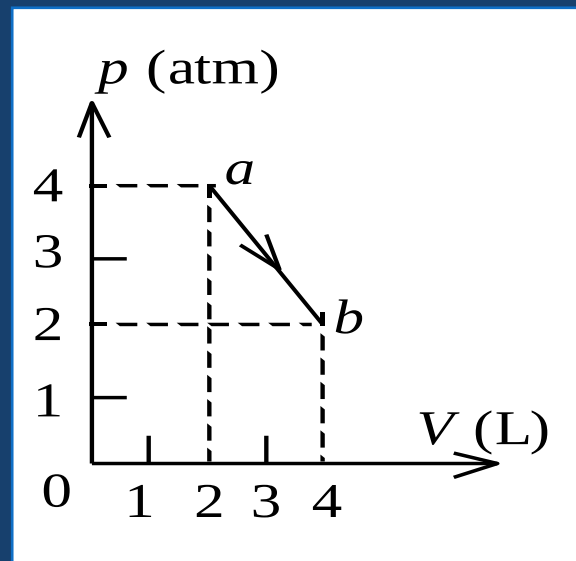
如图所示，一定量的理想气体，沿着图中直线从状态a（压强 $p_1 = 4 \text{ atm}$ ，体积 $V_1 = 2 \text{ L}$ ）变到状态b（压强 $p_2 = 2 \text{ atm}$ ，体积 $V_2 = 4 \text{ L}$ ）。则在此过程中

A 气体对外作正功，向外界放出热量

B 气体对外作正功，从外界吸热

C 气体对外作负功，向外界放出热量

D 气体对外作正功，内能减少



回顾

1. 理想气体状态方程 $pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT$

玻意耳定律 $T = \text{const}$ $PV = C_1$

查理定律 $P = \text{const}$ $\frac{V}{T} = C_2$

盖-吕萨克定律 $V = \text{const}$ $\frac{P}{T} = C_3$

2. 热力学第一定律, 热学中的能量

$$Q = E_2 - E_1 + A = \Delta E + A$$

$$dQ_x = \nu C_x dT$$

$$E = E(T)$$

$$dA = f dl = p S dl = p dV$$

四. 理想气体的摩尔热容 C_V 、 C_p 和内能的计算

1. 定体摩尔热容 C_V 和 定压摩尔热容 C_p

(1) 定体摩尔热容 C_V

$$Q_V = \Delta E$$

1mol 理想气体 $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_V}{\Delta T} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$

(2) 定压摩尔热容 C_p

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_p}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} = \left[\left(\frac{dE}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \right]$$

1mol 理想气体内能是其温度的单值函数

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

$$C_p = C_V + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

1mol 理想气体的状态方程为 $pV = RT$

压强不变时，状态方程两边对 T 求导 $p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = R$

$$C_p = C_V + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$C_p = C_V + R$$

迈耶公式

$$C_p/C_V = \gamma$$

比热容比

物理意义：1 mol 理想气体温度升高 1 K 时，等压过程比等体过程多吸收 $R = 8.31 \text{ J}$ 热量，转化为对外所作的功。

□ 一般情况下，气体的 C_V 、 C_p 都近似为常量

对单原子分子气体为： $C_V = (3/2)R$

多原子分子气体为：？

对双原子分子气体为： $C_V = (5/2)R$

2. 理想气体内能的计算

$$E = \nu C_V T$$

$$C_V = \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} \longrightarrow dE = \nu C_V dT \longrightarrow E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT$$

水蒸气分解成同温度的氢气和氧气($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), 如果不计振动自由度, 内能

- A 增加了25%;
- B 减少了25%;
- C 不变
- D 不确定

例 如图，一绝热密封容器，体积为 V_0 ，中间用隔板分成相等的两部分。左边盛有一定量的氧气，压强为 p_0 ，右边一半为真空。

求 把中间隔板抽去后，达到新平衡时气体的压强？

解 绝热过程 $Q = 0$

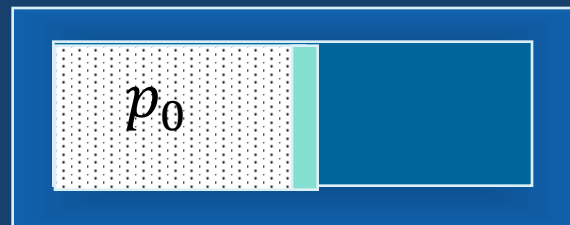
自由膨胀过程 $A = 0$

根据热力学第一定律 $Q = \Delta E + A$

$$\Delta E = Q - A = 0 \quad \longrightarrow \quad T_1 = T_2$$

因为初、末两态是平衡态，所以有

$$\frac{p_0 \cdot (V_0/2)}{T_1} = \frac{pV_0}{T_2} \quad p = \frac{p_0}{2}$$



系统在绝热过程中始终不与外界交换热量

例 一个圆柱形容器储存了250L气体氩，温度为20.0°C，压强为5.0atm。在体积不变的情况下，气体温度升高到50.0°C需要多少热量？气体氩作理想气体考虑。

解 单位转化 $V = 250\text{L} = 250 \times 10^{-3} \text{m}^3$ $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$
 $P = 5.0\text{atm} = 5 \times 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ $\Delta T = 50.0 - 20.0 = 30.0$

求摩尔数 $\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{5.05 \times 10^5 \times 250 \times 10^{-3}}{8.31 \times 293} = 51.8$

定体摩尔热容 $C_V = \frac{3}{2}R$

$$Q = \nu C_V \Delta T = 51.8 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 30 = 19\text{kJ}$$

两个完全相同的气缸内盛有同种气体，设其初始状态相同，今使它们分别作绝热压缩至相同的体积，其中气缸1内的压缩过程是非准静态过程，而气缸2内的压缩过程则是准静态过程。比较这两种情况的温度变化

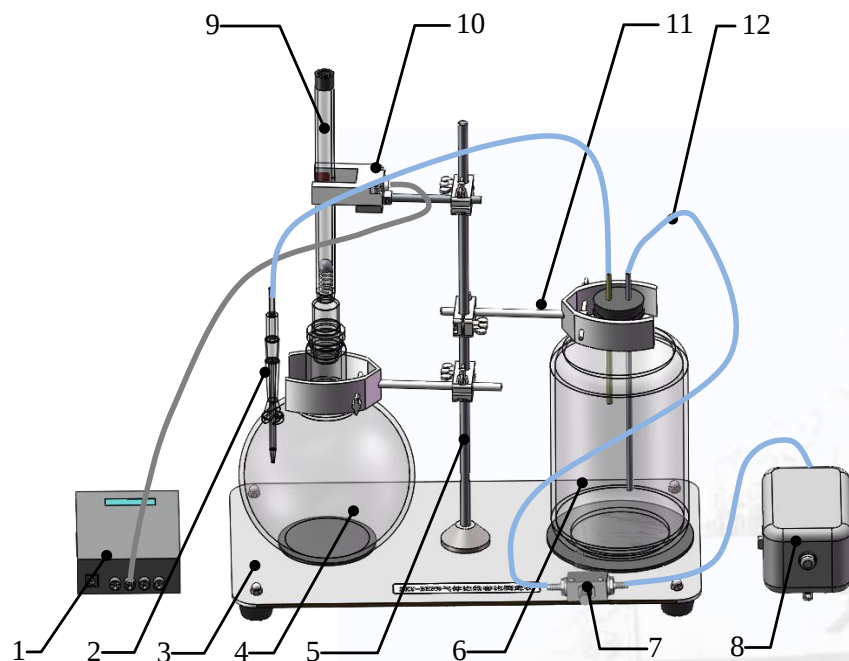
- A 气缸1和2内气体的温度变化相同。
- B 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化大
- C 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化小
- D 气缸1和2内的气体的温度无变化

两个完全相同的气缸内盛有同种气体，设其初始状态相同，今使它们分别作绝热膨胀至相同的体积，其中气缸1内的膨胀过程是非准静态过程，而气缸2内的膨胀过程则是准静态过程。比较这两种情况的温度变化

- A 气缸1和2内气体的温度变化相同。
- B 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化大
- C 气缸1内的气体较气缸2内的气体的温度变化小
- D 气缸1和2内的气体的温度无变化

实验内容

1. 实验仪器



将智能计时器设置为“1-2 多脉冲”模式，待准备好后，按“确定”键，开始计时。

1.智能计时器

2.滴管

3.底板部件

4.二口烧瓶

5.立柱部件

6.储气瓶

7.节流阀组件

8.气泵

9.直玻璃管

10.光电门部件

11.夹持爪

12.气管

实验原理

调节气体流量，使小球在直玻璃管内在竖直方向上来回振动：小球在小孔下方并向下运动时，二口烧瓶中的气体被压缩，压强增加；而当小球经过小孔向上运动时，气体由小孔膨胀排出，压强减小，小球又落下。控制注入气体的流量，小球作简谐振动，振动周期可利用光电计时装置来测得。

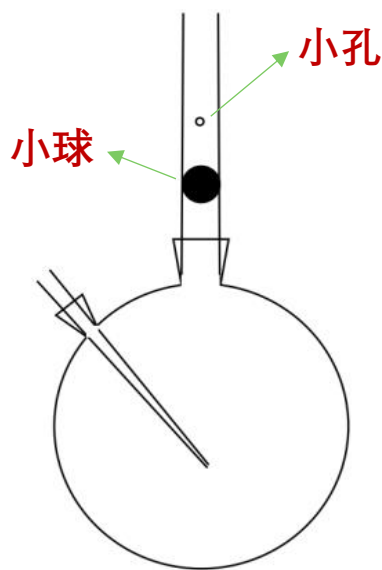


图1 基本实验装置

当瓶内压强 p 满足下面条件时小球处于力平衡状态：

$$p = p_0 + \frac{mg}{\pi r^2}$$

若小球偏离平衡位置一个较小距离 x ，压强变化 Δp ：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \pi r^2 \Delta p$$

小球快速振动，看作绝热过程，绝热方程：

$$pV^\gamma = C$$

求导数，近似得： $\Delta p = -\frac{p\gamma\Delta V}{V}$ 其中： $\Delta V = \pi r^2 x$

得简谐振动方程： $\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\pi^2 r^4 p \gamma}{mV} x = 0$

实验原理

解简谐振动方程：

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\pi^2 r^4 p \gamma}{mV} x = 0$$

得固有角频率：

$$\omega = \sqrt{\frac{\pi^2 r^4 p \gamma}{mV}} = \frac{2\pi}{T}$$

测量表达式：

$$\gamma = \frac{4mV}{T^2 p r^4} = \frac{64mV}{T^2 p d^4}$$