

第 22 讲 内能 功和热量 热力学第一定律 气体的摩尔热容

教学要求

理解平衡过程、功、热量、内能的概念、气体的摩尔定容热容、气体的摩尔定压热容、及气体的摩尔定容热容和气体的摩尔定压热容关系。

掌握并应用热力学第一定律、等温过程、等体过程、等压过程。

重点与难点

重点：热力学第一定律及等值过程的应用。

难点：热力学第一定律等值过程的应用。

8.1 内能 功和热量 准静态过程

8.1.1 内能

由上一章得出理想气体的内能为

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

可知，对于给定的理想气体，内能只是温度的单值函数，即 $E = E(T)$ 。对于确定的平衡态，其温度 T 唯一确定，所以，内能是状态的单值函数。对一定质量的实际气体分子组成的系统，如果不考虑分子内部结构，内能是系统内分子热运动动能 E_k 和分子间相互作用势能 E_p 的总和，即 $E = E_k + E_p$ 。因分子动能是温度的单值函数，分子间的势能取决于系统的体积，从而系统内能是温度(T)和体积(V)的单值函数，即： $E = E(T, V)$ 。体积 V 和温度 T 都是系统的状态参量，它们和一个确定的平衡态相对应，因此内能是系统状态的单值函数，系统的状态一定，内能也一定。当系统从一个状态变化到另一个状态时，不管它的变化过程如何，内能的改变总是一个定值。

实践表明，要改变一个热力学系统的状态，也即改变其内能，通常有两种方式：做功和传递热量。做功和传递热量均可作为内能变化的量度。

做功与热量传递对内能的改变有其等效性，但它们在本质上存在差异。做功改变内能，是外界有序运动的能量与系统无序热运动能量之间的转换；传递热量改变内能，是外界无序热运动能量与系统内分子的无序热运动能量之间的传递。

国际单位制中，内能、功和热量的单位均为焦耳。历史上热量还有一个单位叫卡(cal)，根据焦耳的热功当量实验，得出：

$$1\text{cal}=4.18\text{ J}$$

8.1.2 准静态过程

热力学系统的状态随时间变化的过程称为**热力学过程**。当一定量的处于平衡状态的气体与外界交换能量（通过做功或传递热量）时，它原来的平衡态受到破坏，经一定时间后，系统达到另一个新的平衡态。系统从一个平衡态变化到另一个平衡态，如果过程进行得无限缓慢，使经历的一系列中间状态都无限接近平衡态，这种过程叫做**准静态过程**（或平衡过程）。如果中间状态为非平衡态，这个过程则为**非准静态过程**。只有气体处于平衡态，才能在 $p-V$ 图上用一点表示其状态，所以当气体经历一准静态过程时，我们就可以在 $p-V$ 图上用一条相应的曲线来表示该过程，这曲线为两状态间的**准静态过程曲线**，简称**过程曲线**，如图 8-1 所示。

8.1.3 准静态过程的功和热量

对系统做功使系统状态发生变化即改变了系统的内能，就完成了能量的传递与转移过程。如“摩擦生热”就是典型的例子。这里“摩擦”是指外力克服摩擦力做功，“生热”是使物体的温度升高即内能增加，也就是改变了系统的状态。做功是宏观运动，而内能增加是系统分子热运动（微观运动）的加剧，所以做功改变系统的内能，是有规则的宏观运动转变成无规则的微观热运动。

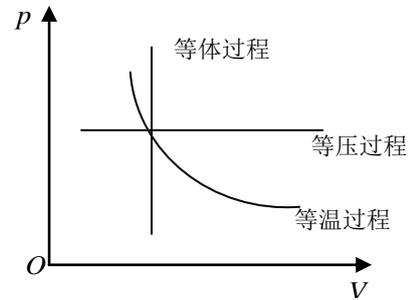


图 8-1 理想气体的几种准静态过程

1 体积功的计算

现在讨论系统在准静态过程中，由于体积变化所做的功。如图 (8-2)， S 表示活塞面积， p 表示气体压强，设缸内气体做准静态膨胀，气体对活塞的压力为 $F = pS$ ，当气体推动活塞无摩擦缓慢地移动一段微小位移 dl 时，气体对外界做功为

$$dW = pSdl = pdV \quad (8-1)$$

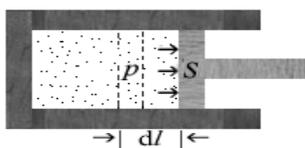


图 8-2 气体膨胀做功

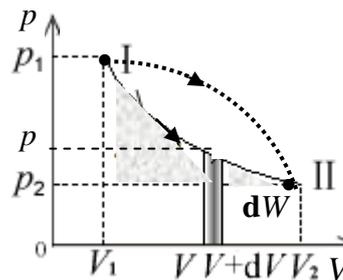


图 8-3 功的图示

当 $dV > 0$ 时, $dW > 0$, 系统体积膨胀, 对外做正功; 当 $dV < 0$ 时, $dW < 0$, 系统体积缩小, 外界对系统做正功, 即系统对外做负功。

若系统经历一有限的准静态过程, 体积由 V_1 变为 V_2 (如图 8-3 从 I 到 II 的曲线所示), 则系统对外界所做的总功为

$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (8-2)$$

2 体积功的图示

系统在一个准静态过程做的体积功, 可以在 p - V 图上直观地表示出来。在微小的过程中, 元功 dW 的大小为图 8-3 中 $V \sim V + dV$ 之间曲线下阴影所示窄条面积。整个过程中系统做功的大小, 它等于 p - V 图中从 I 到 II 的过程曲线, 横坐标 V_1 到 V_2 之间曲边梯形的面积所示。

若系统沿图 8-3 中虚线所表示过程从 I 状态变化到 II 状态, 可以看出过程线下的面积与图 8-3 中实线的不相等, 说明功的数值与进行过程有关, 即功是过程量。

3 热量

系统与外界之间由于存在温度差而传递的能量叫做热量。例如, 温度不同的两个物体间的热传递是通过分子无规则运动来完成能量(热量)的定向迁移。电炉对贮水器内的水加热, 把热量(能量)不断地传递给低温的水, 使系统状态发生变化, 内能增加。准静态过程中热量的计算有两种方法。其一, 热容量法, $dQ = \frac{M}{M_{mol}} C_m dT$ 和 $Q = \frac{M}{M_{mol}} C_m (T - T_0)$, 式中 C_m 为物质在某过程中的摩尔热容量, 即 1mol 物质的热容量, 其值由物质和过程决定, dT 及 $(T - T_0)$ 均为系统温度的改变; 其二, 通过热力学第一定律计算过程中的热量, 这将在下一节中讨论。

8.2 热力学第一定律

8.2.1 热力学第一定律

如果有一系统, 外界向它传递的热量(系统吸热)为 Q , 使系统内能从 E_1 变为 E_2 , 同时系统对外做功 W , 则有

$$Q = E_2 - E_1 + W \quad (8-3)$$

式(8-3)表示系统吸收的热量, 一部分转化成系统的内能, 另一部转化为系统对外所做的功。

此即热力学第一定律的数学表达式。显然热力学第一定律就是包括热现象在内的能量守恒和转换定律，适用于任何系统的任何过程。各量的单位皆为焦耳（J）。

在式(8-3)中，规定系统从外界吸收热量， Q 为正值，反之为负值；系统内能增加， $(E_2 - E_1)$ 为正值，反之为负值；系统对外界做功， W 为正值，反之为负值。

如果系统经历一微小变化，即所谓微过程，热力学第一定律应写为

$$dQ = dE + dW \quad (8-4)$$

式(8-3)与式(8-4)对准静态过程普遍成立，对非准静态过程，则仅当初态和末态是平衡态时才适用。适用于任何系统（固体、液体、气体）的任何过程，中间过程所经历各态不需要一定是平衡态。如果系统是通过体积变化来做功，则式(8-3)与式(8-4)可以分别表示为

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (8-5)$$

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

说明 1 对于联结初态 1 到终态 2 的各种不同变化过程，内能增量 $E_2 - E_1$ 是相同的，与过程无关，从上文讨论可知，功是与过程有关的，于是根据热力学第一定律可知，热量也是过程量。两个过程量 Q 、 W 之差 $Q - W$ 与过程无关，等于内能增量 $E_2 - E_1$ 。

2 热力学第一定律的另一表述 我们把系统从某一初态出发，经历一系列过程后回到初态，既不需要外界供给热量，又能不停地对外做功的机械称为**第一类永动机**。显然这一过程是违背热力学第一定律的。因为内能是一个态函数，系统经一循环过程回到初态，内能不变， $\Delta E = 0$ ，而系统不从外界得到热量，即 $Q = 0$ ，由热力学第一定律必有 $W = 0$ ，也就是说，它对外做功是不可能的。因此热力学第一定律又可表述为：**第一类永动机是不可能制造成功的。**

例 8-1 压强为 1.013×10^5 Pa 时，1 mol 的水在 100°C 变成水蒸气，它的内能增加多少？已知在此压强和温度下，水和水蒸气的摩尔体积分别为 $V_{l,m} = 18.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $V_{g,m} = 3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，而水的汽化热 $L = 4.06 \times 10^4$ J/mol。

解 水的汽化是等温相变过程。在 1 mol 的水变为水汽的过程中，水吸收的热量为

$$Q = \nu L = 1 \times 4.06 \times 10^4 = 4.06 \times 10^4 \quad (\text{J})$$

汽化过程对外做的功为

$$W = p (V_{g,m} - V_{L,m}) = 1.013 \times 10^5 \times (3.01 \times 10^4 - 18.8) \times 10^{-6} = 3.05 \times 10^3 \text{ (J)}$$

根据式(8-1), 水的内能增量为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W = 4.06 \times 10^4 - 3.05 \times 10^3 = 3.76 \times 10^4 \text{ (J)}$$

8.2.2 热力学第一定律在理想气体等值过程中的应用

1 等容过程

气体等容过程的特征是气体体积保持不变, 即 $dV = 0, V = \text{恒量}$ 。

等容过程在 p - V 图上为一条平行于 p 轴的直线段, 叫做等容线, 如图 8-5 所示。理想气体等容过程有 $p/T = \text{恒量}$, 称为过程方程。如初态与末态的状态参量关系为

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

由于等容过程 $dV = 0$, 所以气体对外不做功,

即 $p dV = 0, W = 0$, 由热力学第一定律, 得

$$Q_V = E_2 - E_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \quad (8-7)$$

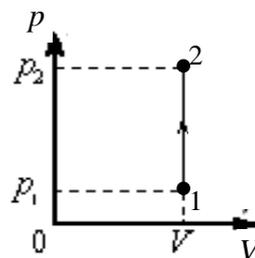


图 8-5 等容过程

上式说明在等容过程中, 系统从外界吸收的热量 ($Q_V > 0$) 全部用来增加系统的内能; 或系统向外界放出热量 ($Q_V < 0$), 它将减少同样数量的内能。上面各式中的脚标 V 表示体积不变。

2 等温过程

等温过程的特征是系统温度保持不变, 即 $dT = 0$,

$T = \text{恒量}$ 。等温过程在 p - V 图上为一段双曲线, 如图

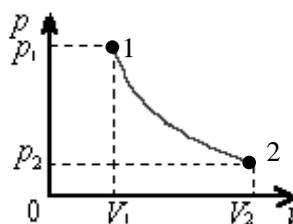


图 8-6 等温过程

8-6 所示。理想气体等温过程有 $pV = \text{恒量}$, 称为过程方程。如初态与末态的状态参量关系为

$$p_1 V_1 = p_2 V_2。$$

对于理想气体根据其内能表达式, 在等温过程, 因为 $dT = 0$, 所以 $dE = 0$, 因此等温过程中系统内能保持不变, 即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0$$

等温过程中理想气体做的功，在微小变化时有

$$dW_T = pdV$$

及 $pV = \frac{M}{M_{mol}}RT$ ，因此， $dW_T = \frac{M}{M_{mol}}RT \frac{dV}{V}$ ，根据热力学第一定律，有

$$dQ_T = dW_T = \frac{M}{M_{mol}}RT \frac{dV}{V} \quad (8-8)$$

当系统内理想气体在等温过程中从初态(p_1, V_1, T)变化到末态(p_2, V_2, T)时，气体做功为

$$\begin{aligned} W_T &= \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{M_{mol}}RT \cdot \frac{1}{V} dV \\ &= \frac{M}{M_{mol}}RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

由热力学第一定律，有 $Q_T = W_T$ 即

$$Q_T = \frac{M}{M_{mol}}RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{mol}}RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8-9)$$

式(8-9)表明，在在等温过程中，理想气体吸收的热量全部用来对外做功，系统内能保持不变。

3 等压过程

等压过程的特征是系统内气体压强保持不变，即 $dp = 0$ ， $p =$ 恒量。等压过程在 $p-V$ 图上为平行横轴(V 轴)的直线段。

如图 8-7 所示，理想气体等压过程有 $V/T =$ 恒量，称为过程方程。

如初态与末态的状态参量关系为

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

在等压过程，由于 $p =$ 恒量，当理想气体从初态(p, V_1, T_1)等压膨胀到末态(p, V_2, T_2)，系统对外做功为

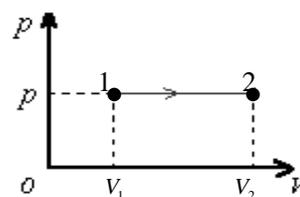


图 8-7 等压过程

$$W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R(T_2 - T_1) \quad (8-10)$$

由热力学第一定律可知，在等压过程，从初态 I 到达末态 II 时系统吸收的热量为

$$\begin{aligned} Q_p &= (E_2 - E_1) + W_p = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i+2}{2} R(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (8-11)$$

式 (8-11) 表明，在等压过程中系统吸收的热量，一部分用来增加系统的内能，另一部分用来对外做功。

课堂训练：将 500 J 的热量传给标准状态下 2 mol 的氢。(1) V 不变，热量变为什么？氢的温度为多少？(2) T 不变，热量变为什么？氢的 P 、 V 各为多少？(3) P 不变，热量变为什么？氢的 T 、 V 各为多少？

解：(1) $Q_V = \Delta E$ ，热量转变为内能 $Q_V = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{5}{2} R(T - T_0)$

$$Q_V = 500 \text{ J}, \quad T_0 = 273 \text{ K}, \quad R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad T = 285 \text{ K}$$

(2) $Q_T = W$ ，热量转变为功

$$Q_T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_0 \ln \frac{P_0}{P} \quad P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \quad P = 9.07 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$V = \frac{P_0 V_0}{P} \quad V_0 = 2 \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad V = 5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

(3) $Q_P = W + \Delta E$ ，热量转变为功和内能

$$Q_P = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{7}{2} R(T - T_0) \quad T = 281.6 \text{ K} \quad V = \frac{V_0 T}{T_0} = 0.046 \text{ m}^3$$

8.3 气体的摩尔热容

8.3.1 热容与摩尔热容

系统与外界之间有热量的传递时通常会引起系统温度的变化。这一温度的变化和热传

递之间的关系可用热容表示。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)。即

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (8-12)$$

它表示在该过程中，温度升高 1K 时系统所吸收的热量，单位为 J/K。单位质量的热容量叫比热容(c)，单位为 J/(K kg)，由物质和过程决定。热容与比热容的关系为 $C=M c$ 。

摩尔热容: 1 mol 物质的热容叫摩尔热容 (C_m)， $C_m = \frac{dQ}{dT}$ ，其意义是 1mol 物质温度升高 1K 时所吸收的热量，单位为 J/(mol · K)。热容量与摩尔热容量关系为 $C = \frac{M}{M_{mol}} C_m$ ，

式中 M 为物质的质量， M_{mol} 为物质的摩尔质量。比值 $\frac{M}{M_{mol}}$ 为对应的物质的量。由定义可知，不论是热容还是比热容均是过程量，不同物质升高相同温度时吸收的热量一般不同。对于给定的系统，进行的过程不同，其热容也不同。对于理想气体，最常用的是等压过程的摩尔热容和等容过程的摩尔热容。固体或液体也有这两种热容，但由于它们体膨胀系数比气体小得多，因膨胀而对外所做的功可以忽略不计，所以这两种热容实际差值很小，一般不序区别。

知，不论是热容还是比热容均是过程量，不同物质升高相同温度时吸收的热量一般不同。对于给定的系统，进行的过程不同，其热容也不同。对于理想气体，最常用的是等压过程的摩尔热容和等容过程的摩尔热容。固体或液体也有这两种热容，但由于它们体膨胀系数比气体小得多，因膨胀而对外所做的功可以忽略不计，所以这两种热容实际差值很小，一般不序区别。

8.3.2 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

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE}{dT} \quad (8-13)$$

对于理想气体， $E = \frac{i}{2} RT$ ，代入上式得理想气体摩尔定容热容为

$$C_{V,m} = \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} RT \right) = \frac{i}{2} R \quad (8-14)$$

由上式知理想气体摩尔定容热容只与分子自由度有关，而与气体的状态 (P, T) 无关。依式 (8-14)，理想气体内能表达式又可以写为

$$E = \frac{M}{M_{mol}} C_{V,m} T \quad (8-15)$$

2 理想气体的摩尔定压热容

1 mol 理想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 (记做 $C_{p,m}$), 即

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT} \quad (8-16)$$

由定压过程知 $dQ_p = dE + pdV$, 所以

$$C_{p,m} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (8-17)$$

对于 1 mol 理想气体, 因 $dE = C_{V,m}dT$, 及定压过程 $PdV = RdT$, 所以有

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad (8-18)$$

式 (8-18) 称为迈耶公式, 表示 1 mol 理想气体的摩尔定压热容比摩尔定容热容大一个气体普适恒量 R , 也就是说, 在定压过程中, 温度升高 1K 时, 1 mol 理想气体比在等容过程中多吸取 8.31J 的热量, 用来转换为膨胀时对外所做的功。

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, 用符号 γ 表示。工程上称它为绝热系数。对于理想气体, 由式 (8-14) 和式 (8-18) 得

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (8-19)$$

注 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

$$dQ_p = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{p,m} dT \quad (8-20)$$

$$dQ_V = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_{V,m} dT \quad (8-21)$$

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

表 8-1 给出理想气体的 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 及 γ 值, 表 8-2 给出一些实际气体的 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 及 γ 的实验值。从表 8-1 和表 8-2 可以得出如下结论:

(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。

表 8-1 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
单原子分子气体	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{3}$
刚性双原子分子气体	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{5}$
刚性多原子分子气体	3	4	$\frac{4}{3}$

表 8-2 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 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。图 8-8 为实验测得的氢

气的 $C_{V,m}/R$ 值与温度的关系,这个图线有三个台阶。在很低温度 ($T < 50K$)

下, $C_{V,m}/R \approx \frac{3}{2}$, 氢分子自由度数为

$i \approx 3$; 在室温 ($T \approx 300K$) 附近,

$C_{V,m}/R \approx \frac{5}{2}$, $i \approx 5$; 在更高温度时,

$C_{V,m}/R \approx \frac{7}{2}$, $i \approx 7$ 。可见,在图示的

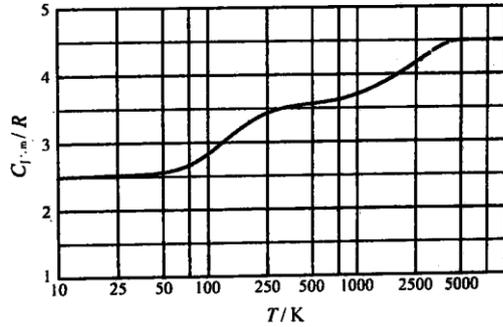


图 8-8 氢的 $C_{V,m}/R$ 与温度的关系

温度范围内,氢气的摩尔热容是明显随温度变化的。这种热容随温度变化的关系是经典理论所不能解释的。造成上述理论与实验不符的根本原因在于,能量均分定理是以经典概念——能量的连续性为基础的,而实际上原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律,能量是不连续的。经典概念只能在一定限度内适用,只有量子理论才能对气体的热容做出较圆满的解释。

例 8-2 1 mol 氢气在压强为 1.013×10^5 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 。

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 8-9 中 abc 和 $ab'c$ 所示,

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

$$W = W_{ab} + W_{bc} = W_{bc} = RT_b \ln \frac{2V_0}{V_0} \\ = 8.31 \times (273 + 80) \ln 2 = 2.03 \times 10^3 \text{ (J)}$$

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

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

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

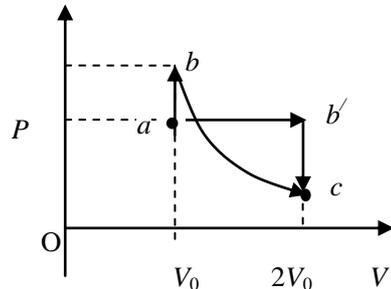


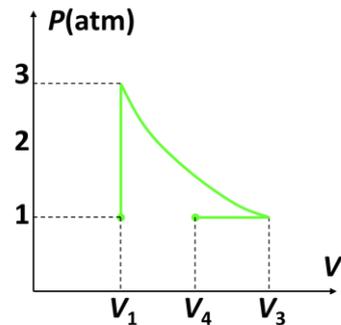
图 8-9 例 8-2 解用图

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

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

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。

课堂训练：质量为 2.8×10^{-3} kg，压强为 1 atm，温度为 27 °C 的氮气，先等容增压，压强升至 3 atm；再等温膨胀，压强降至 1 atm；然后等压压缩，体积压缩一半。试求氮气在全过程中的内能变化、所做的功和吸收的热量，并画出 $P-V$ 图。



解：

$$P_1 = 1 \text{ atm} \quad T_1 = 300 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}V_1 &= \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{RT_1}{P_1} \\ &= 2.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3\end{aligned}$$

$$V_2 = 2.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad P_2 = 3 \text{ atm} \quad T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1 = 900 \text{ K} \quad T_3 = 900 \text{ K}, \quad P_3 = 1 \text{ atm}$$

$$V_3 = \frac{P_2 V_2}{P_3} = 7.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad P_4 = P_3 = 1 \text{ atm}, \quad V_4 = \frac{V_3}{2} = 3.69 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_4 = \frac{V_4}{V_3} T_3 = 450 \text{ K}$$

等容过程：

$$Q_1 = \Delta E_1 = \frac{M}{M_{mol}} \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = 1248 \text{ J}$$

等温过程：

$$\Delta E_2 = 0 \quad Q_2 = W_2 = \frac{M}{M_{mol}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = 823 \text{ J}$$

等压过程：

$$\begin{aligned}W_3 &= P_3(V_4 - V_3) = -374 \text{ J} \\ \Delta E_3 &= \frac{M}{M_{mol}} \frac{5}{2} R(T_4 - T_3) = -936 \text{ J}\end{aligned}$$

$$Q_3 = W_3 + \Delta E_3 = -1310 J \quad W = W_1 + W_2 + W_3 = 449 J$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 761 J \quad \Delta E = Q - W = 312 J$$

作业: 3, 6, 9