§ 2.3 气体节流过程和绝热膨胀过程

一、节流过程

A. 实验

1852年，焦耳和汤姆逊在研究气体内能时，采用多孔塞过程——节流过程。气体绝热由高压 p_1 到低压 p_2，并达到定常状态。

测量气体在多孔塞两边的温度结果表明：在节流过程前后，气体的温度发生了变化。该效应称为焦-汤效应。

B. 过程方程（节流过程在绝热下进行） $Q = 0$

外界对气体做功 $p_1V_1 - p_2V_2$

内能变化 $U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

即 $H_1 = H_2$

节流过程前后焓相等：等焓过程

定义焦-汤系数：焓不变的条件下，气体温度随压强的变化关系。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

C. 焦汤系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

$dp < 0$

$\mu < 0$ 升温

$\mu = 0$ 不变

$\mu > 0$ 降温

μ与状态方程和热容量的关系

$$H = H(T, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \quad \text{链式关系}$$

$$\mu = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)$$

理想气体:

$$\alpha(T) = \frac{1}{T} \qquad \mu = 0$$

说明理想气体在节流过程前后温度不变

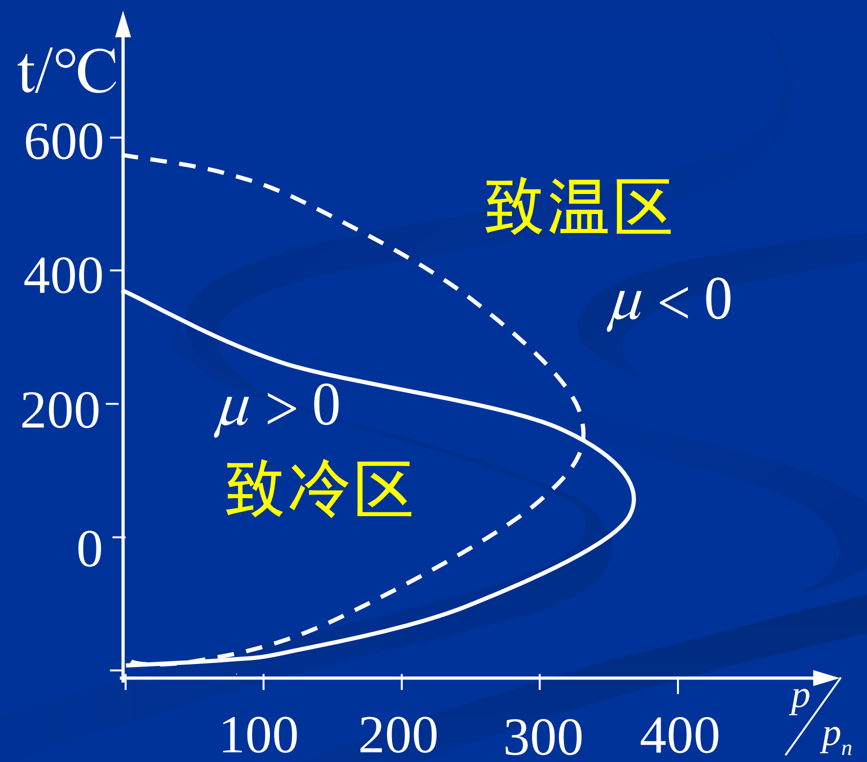
实际气体:

$\alpha(T) < \dfrac{1}{T}$　　$\mu < 0$　　气体节流后升温称为致温区

$\alpha(T) > \dfrac{1}{T}$　　$\mu > 0$　　气体节流后降温称为致冷区

$\alpha(T) = \dfrac{1}{T}$　　反转曲线

反转温度



虚线－范德瓦耳斯气体的反转温度。

实线－氮气反转温度。

二、气体昂尼斯方程：

$$p=\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{n}{V}B(T)\right]$$

第二位力系数

$$\approx\frac{nRT}{V}\left[1+\frac{p}{RT}B(T)\right] \qquad \left(\frac{n}{V}=\frac{p}{RT}\right)$$

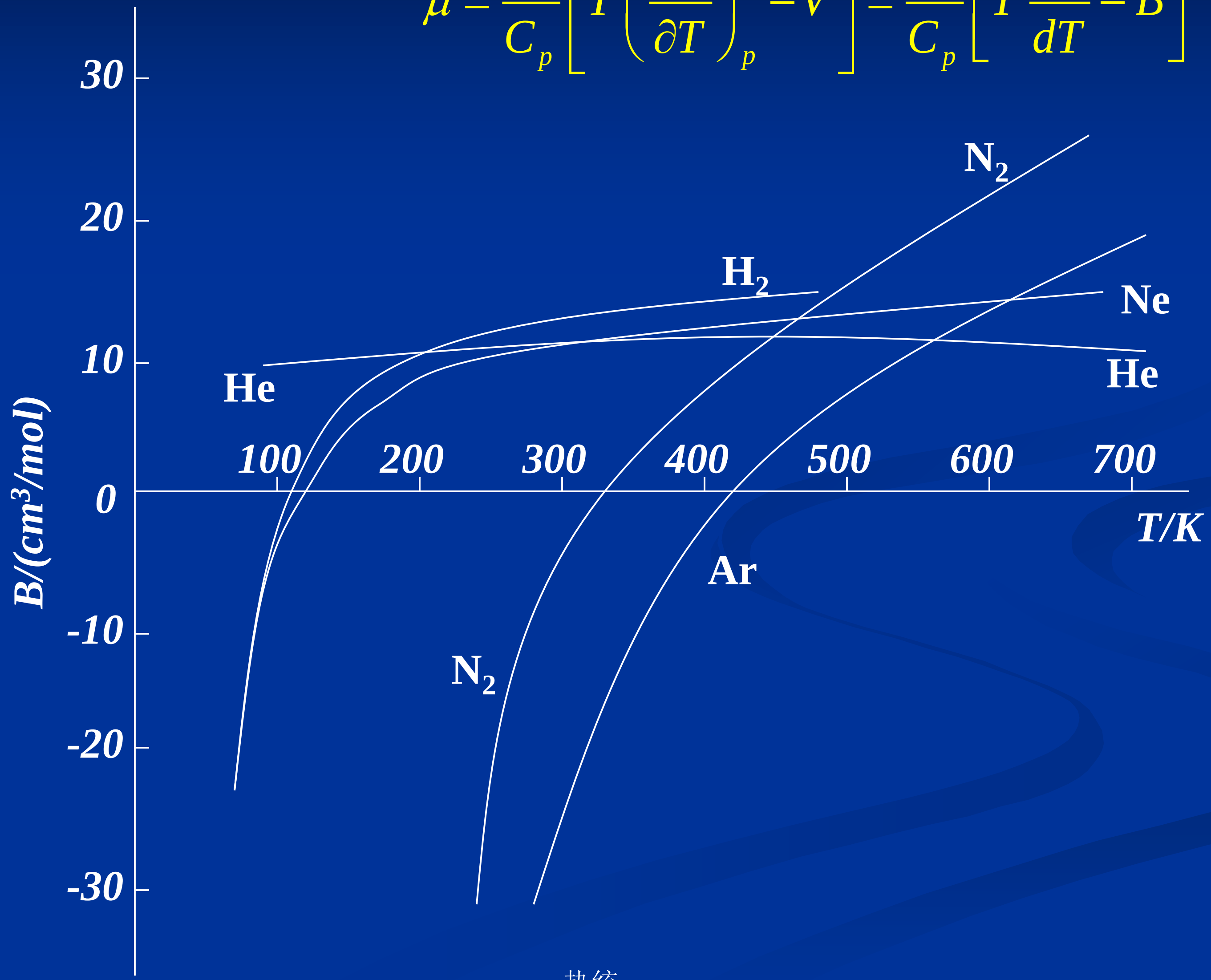
或者 $$V=n\left[\frac{RT}{p}+B\right]$$

$$\mu=\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]=\frac{n}{C_p}\left[T\frac{dB}{dT}-B\right]$$

$T\dfrac{dB}{dT}$是正的，在足够低的温度下分子间吸力的影响显著使**B**取负值，因此上式给出的 $\mu>0$ 。温度足够高时，斥力的影响显著使**B**取正值，有可能使 $\mu<0$ ，反转温度的存在是分子间吸力和斥力的影响相互竞争的表现。

第二位力系数随温度的变化关系

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] = \frac{n}{C_p}\left[T\frac{dB}{dT} - B\right]$$



三、绝热膨胀（近似为准静态过程），S不变

$$S = S(T, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1$$ **链式关系**

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$ 麦氏关系

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0$$

$\mu \downarrow$ **类似焦汤系数**

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

一定降温！

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{VT\alpha}{C_p} > 0$$

准静态绝热过程中气体的温度随压强的变化率。

气体膨胀压强降低，气体的温度必然下降。

解释：能量转化的角度看，气体在绝热膨胀过程中对外做功，内能减少，加以膨胀后分子间平均距离增大，分子间相互作用势能增加，分子的平均动能必减少，温度必降低。

§ 2.4 基本热力学函数的确定

从物态方程和热容量等得出热力学基本函数：内能和熵

一、选取物态方程 $p = p(T,V)$

内能 $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

内能是态函数，两个状态的内能差与中间过程无关。

内能积分表示：

$$U=\int\left\{C_V dT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV\right\}+U_0$$

U_0 参考态的内能。

C_V 通过实验测量的量，$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$ 来自物态方程。

熵 $S=S(T,V)$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV=\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$S=\int\left\{\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV\right\}+S_0$$

二、选取物态方程 $V = V(T, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

根据：$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

代入可得：$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

焓的积分表示：$$H = \int \left\{C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp\right\} + H_0$$

根据定义可得内能：$U = H - pV$

熵 $S=S(T,p)$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

根据：$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

代入可得：$$dS=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

熵的积分表示：$$S=\int\left\{\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\right\}+S_0$$

C_p 通过实验测量的量，其他的来自物态方程，因此只要知道物态方程，通过实验测量热容量，就可知道内能，熵等。

例一、 以温度、压强为状态参量，求理想气体的焓、熵和G。

1摩尔理想气体物态方程 $pV_m = RT$

$$H_m = \int \left\{ C_{p,m} dT + \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \right] dp \right\} + H_{m,0}$$

由理想气体物态方程可得： $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$

所以： $V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = V_m - T\frac{R}{p} = V_m - \frac{pV_m}{p} = 0$

因此可得： $H_m = \int C_{p,m} dT + H_{m,0} = C_{p,m} T + H_{m,0}$

根据熵的表达式可得：

$$S_m = \int \left\{ \frac{C_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \right\} + S_{m,0}$$

$$= \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - \int \frac{R}{p} dp + S_{m,0}$$

$$= \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m,0}$$

$$= C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m,0}$$

根据定义可得：

$$G_m = H_m - TS_m$$

$$= C_{p,m} T - C_{p,m} T \ln T + RT \ln p + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

例二、求范氏气体的内能和熵

由范德瓦耳斯方程（1摩尔） $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$

得: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m-b},\quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p=\frac{a}{V_m^2}$

代入: $U_m=\int\left\{C_{V,m}dT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV\right\}+U_{m0}$

$$S_m=\int\left\{\frac{C_{V,m}}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV\right\}+S_{m0}$$

$C_{V,m}$只是T的函数 $U_m=\int C_{V,m}dT-\frac{a}{V_m}+U_{m0}$

$$S_m=\int\frac{C_{V,m}}{T}dT+R\ln\left(V_m-b\right)+S_{m0}$$

§2.5 特性函数

主要目的：

选择适当变量

已知的一个热力学函数

偏导数

均匀系统的热力学函数 → 均匀系统平衡性质

定义：在适当选取独立变量的条件下，只要知道一个热力学函数，就可以求得其余全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定，这个函数称为特性函数。

特性函数

- 内能 $U(S,V)$
- 焓 $H(S,p)$
- 自由能 $F(T,V)$
- 吉布斯 $G(T,p)$

自由能、吉布斯：应用最多

一、内能作为特性函数

$U = U(S,V)$ 独立参量 S,V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

其余参量

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

函数

$$H = U + pV = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$F = U - TS = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

$$G = H - TS = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

即，已知函数 $U = U(S,V)$ 的具体表达式，可以通过微分求出其它热力学函数和参量。称 U 是 S,V 为参量的特性函数。

二、自由能作为特性函数

$$F = F(T,V)$$

独立参量 T,V

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

其余参量

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

物态方程

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

吉布斯——亥姆霍兹方程

$$G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$H = U + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

三、吉布斯作为特性函数

$$G = G(T, p)$$

独立参量 T, p

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

其余参量

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

物态方程

$$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

吉布斯——亥姆霍兹方程

例一、 证明，以 p 和 H 为状态参量，特性函数为 S时，有

$$T=\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \qquad V=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}$$

证： 由 $S=S(p,H)$，全微分得 $$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H dp+\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p dH$$

已知热力学函数 $$dH=TdS+Vdp$$

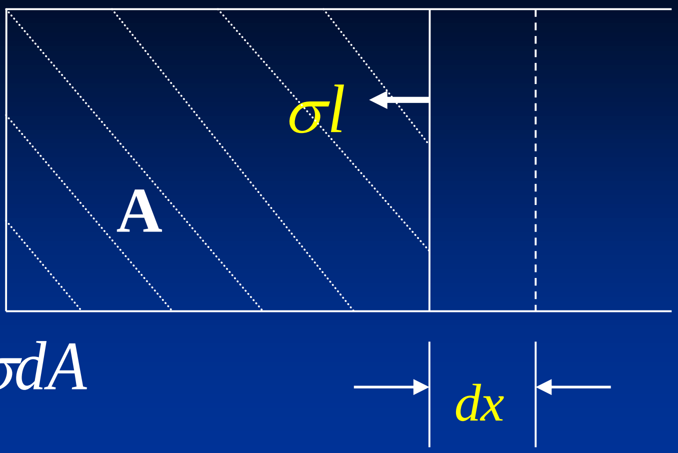
得到 $$dS=\frac{dH}{T}-\frac{V}{T}dp$$

对比得：

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \qquad T=\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}$$

$$-\frac{V}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \qquad V=-T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}$$

例二、求表面系统的热力学函数



物态方程 $f(\sigma, A, T) = 0$ $\qquad \sigma = \sigma(T)$

由热力学基本方程：

$$dF = -SdT - pdV \Longrightarrow dF = -SdT + \sigma dA$$

选取函数关系： $F = F(T, A)$

全微分： $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T dA$

对比得： $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A \qquad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T$

第二项积分得： $F = \int_o^A \sigma dA = \sigma \int_0^A dA = \sigma A \qquad S = -A\frac{d\sigma}{dT}$

系统内能为： $U = F + TS = \sigma A - AT\frac{d\sigma}{dT} = A\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)$

例三、当橡皮筋被绝热拉长时温度增加。（a）如果橡皮筋被等温拉长，它的熵是增，是减还是不变？（b）如果橡皮筋被绝热拉长，它的内能是增，是减还是不变？

解：（a）设橡皮筋被拉长x，则外界对橡皮筋做功

$$dW = kxdx$$

其中 $k > 0$ 为弹性系数

由公式 $$dF = -SdT + dW = -SdT + kxdx$$

再根据 $$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T dx$$

可得

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x \qquad kx = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T$$

根据 $$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial T}=\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial x}$$

所以 $$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T=-k\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x=0$$

即等温拉长时熵不变。

（b）根据公式

$$dU=TdS+kxdx$$

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x dS+\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S dx$$

所以 $$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S=kx>0$$

即绝热拉长时内能增加。