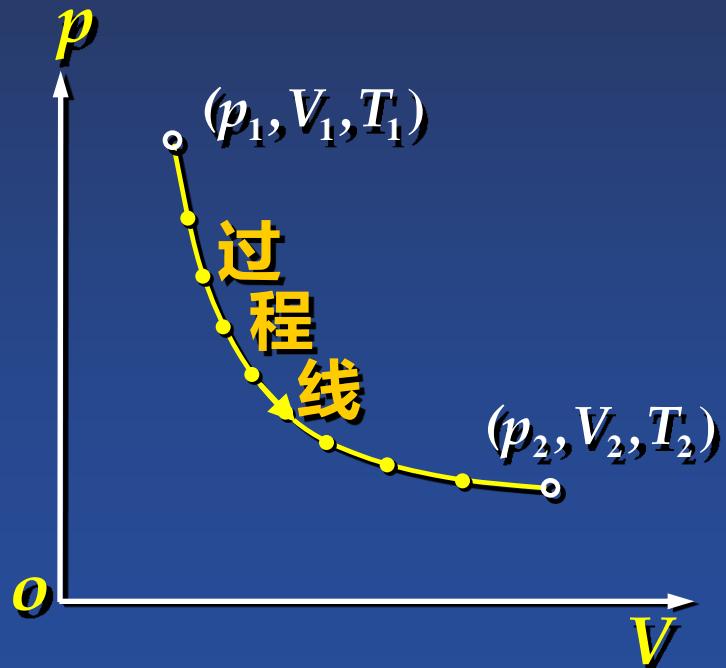
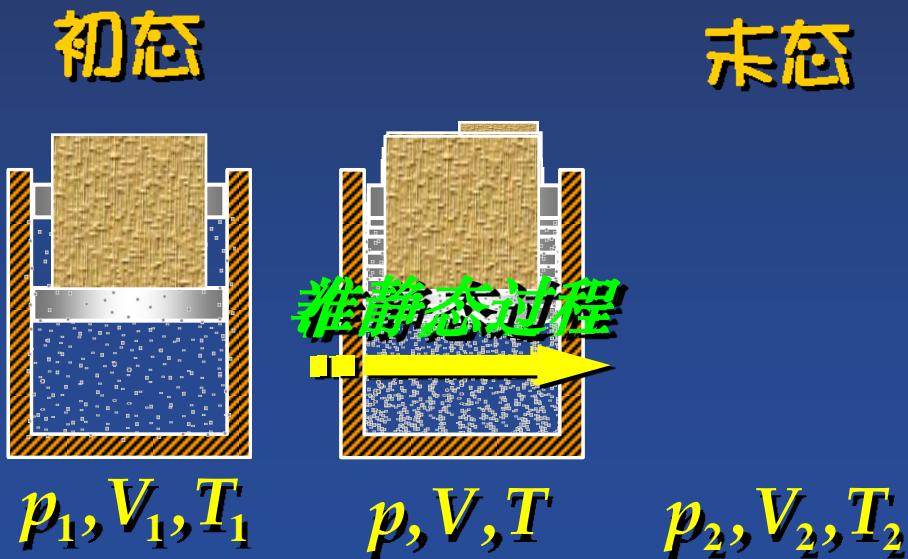


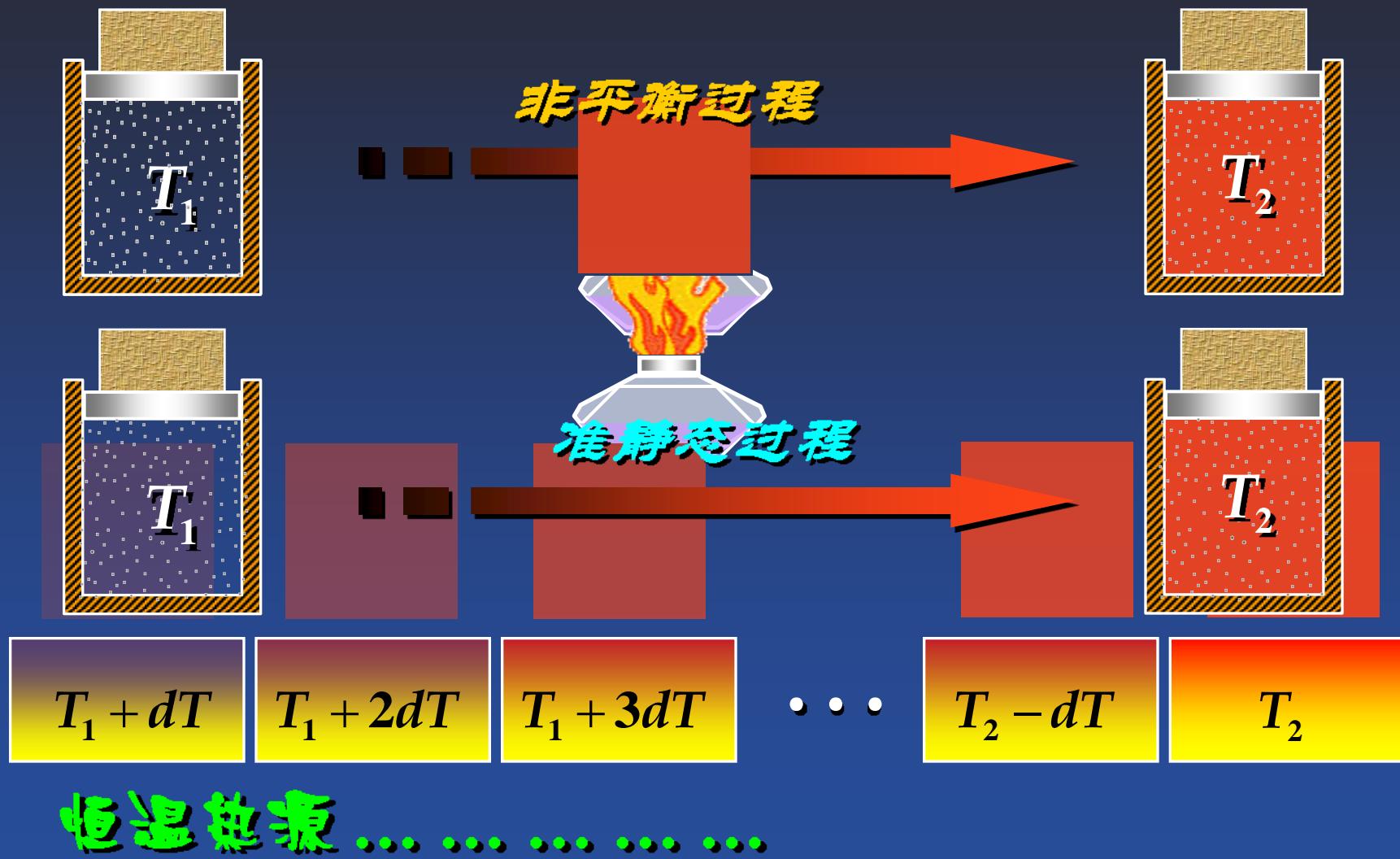
§13.1 热力学平衡过程及过程参量

一、准静态过程

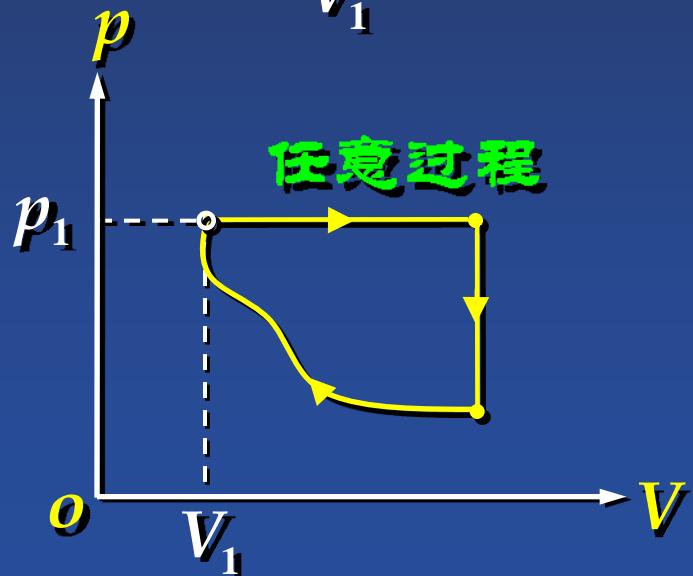
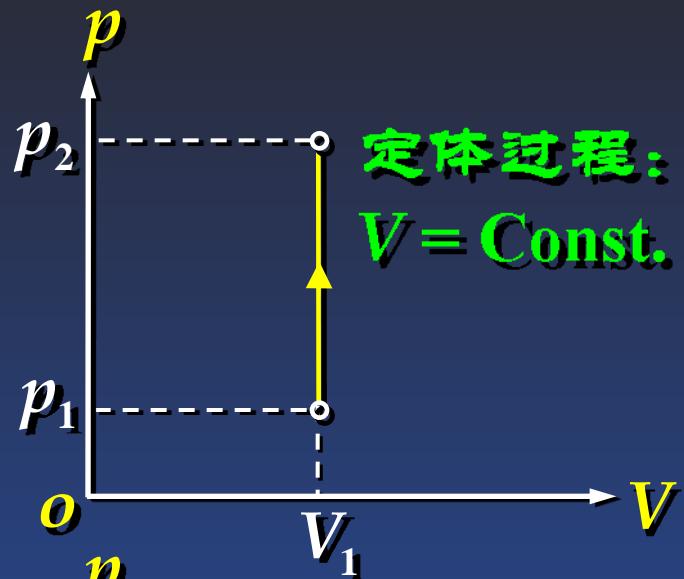
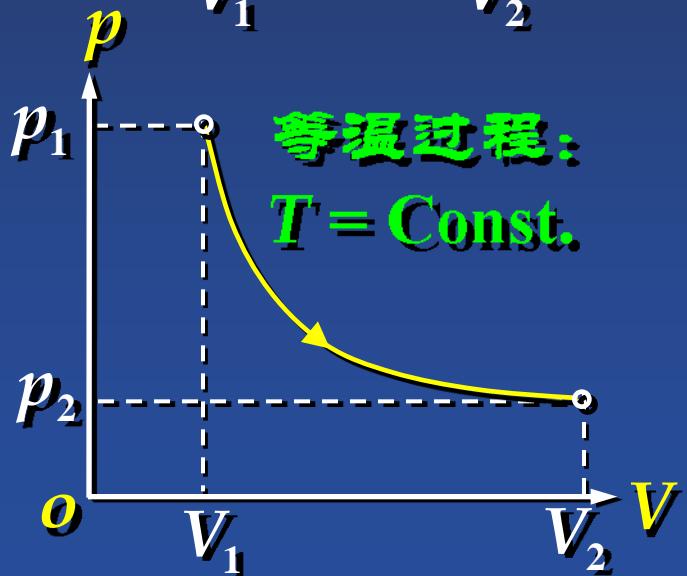
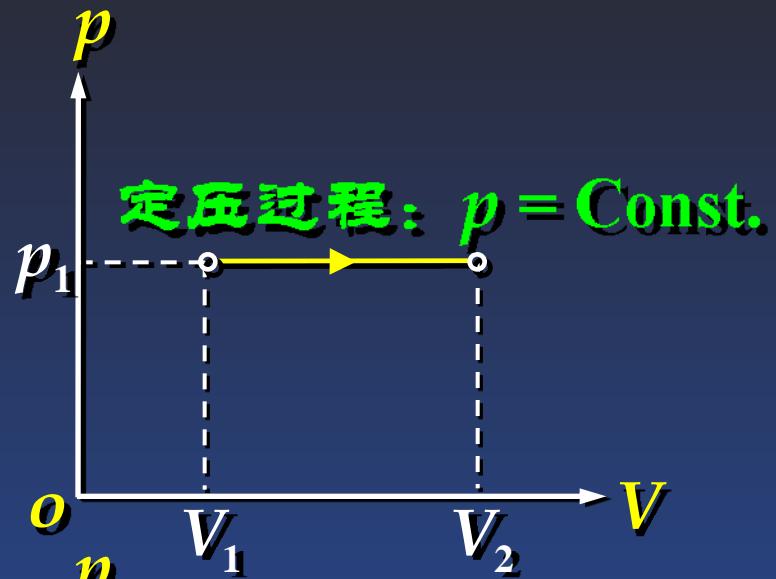
当热力学过程进行得足够缓慢时，系统连续经过的每个中间态皆可近似地看成平衡态，此过程称做准静态过程（即：近似的平衡过程）



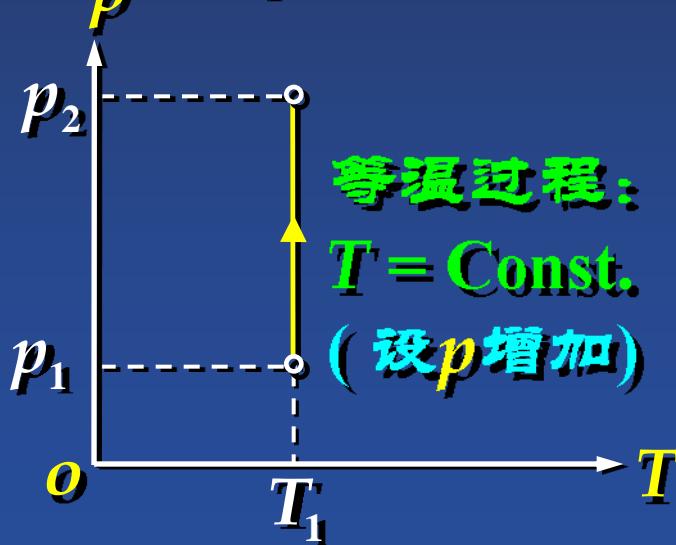
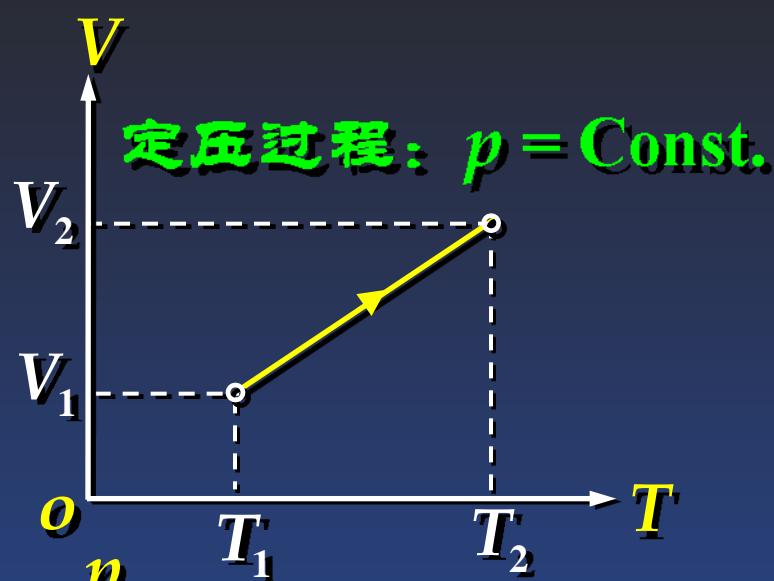
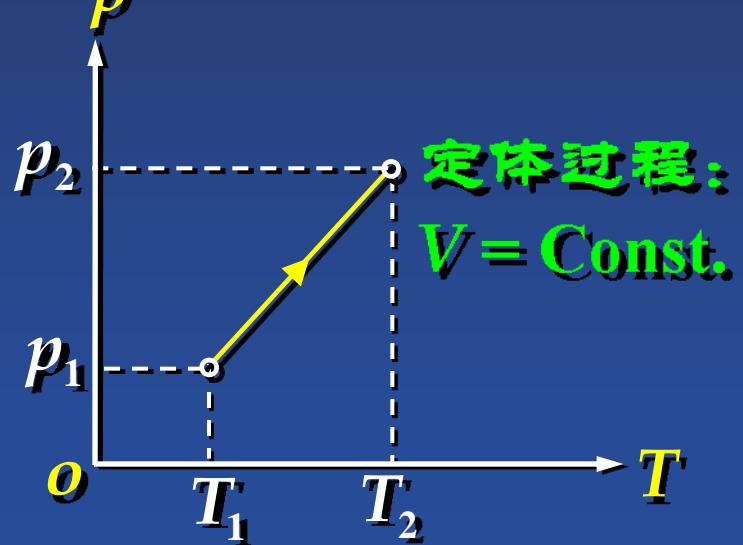
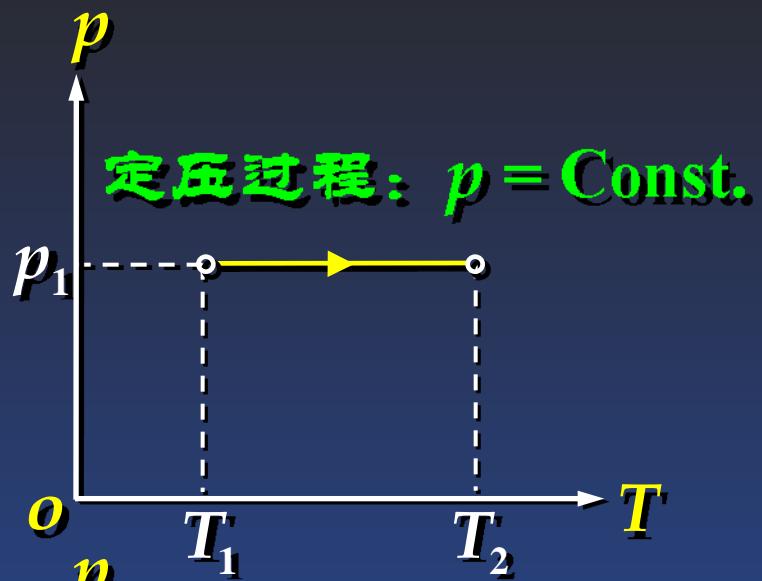
对准静态升温过程也是如此，即升温过程非常缓慢。



常见的准静态过程：



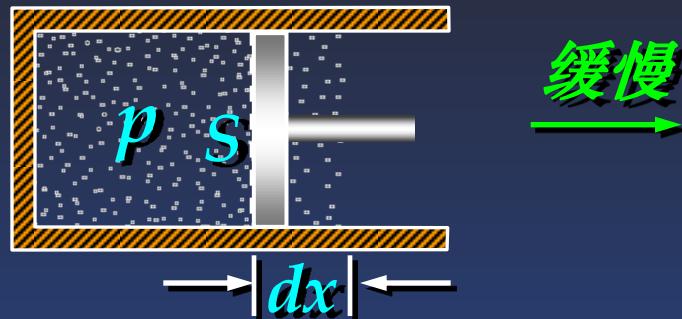
课堂练习 画出各等值过程的 $p-T$ 或 $V-T$ 图(设 $T \uparrow$)。



二、准静态过程的过程参量

1. 功 W : 为系统对外做功

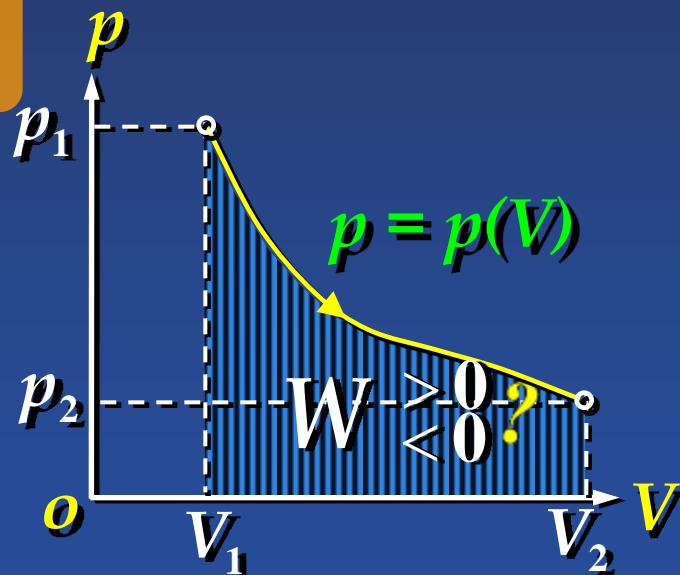
元功: $dW = F \cdot dx$
 $= p \cdot S \cdot dx = dV$



$\therefore dW = p \cdot dV$ 体积功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

功 W 与具体的过程有关, 是“过程量”。



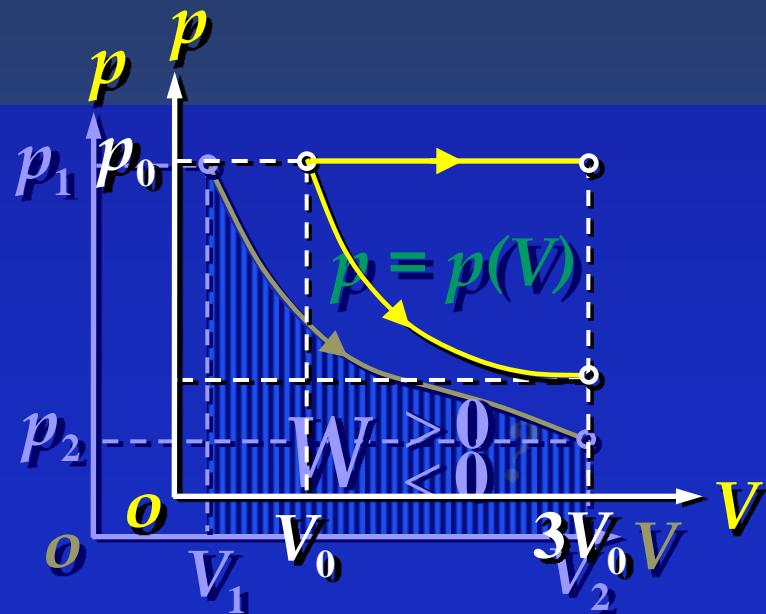
例 1mol理想气体初态(p_0, V_0)，分别计算在定压和等温情况下系统体积膨胀至 $3V_0$ 时系统对外界做的功。

解：气体的起始温度为

$$p_0V_0 = \nu RT_0 = RT_0 \longrightarrow T_0 = p_0V_0 / R$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

功 W 与具体的过程有关，是“过程量”。



例 1mol理想气体初态(p_0, V_0)，分别计算在定压和等温情况下系统体积膨胀至 $3V_0$ 时系统对外界做的功。

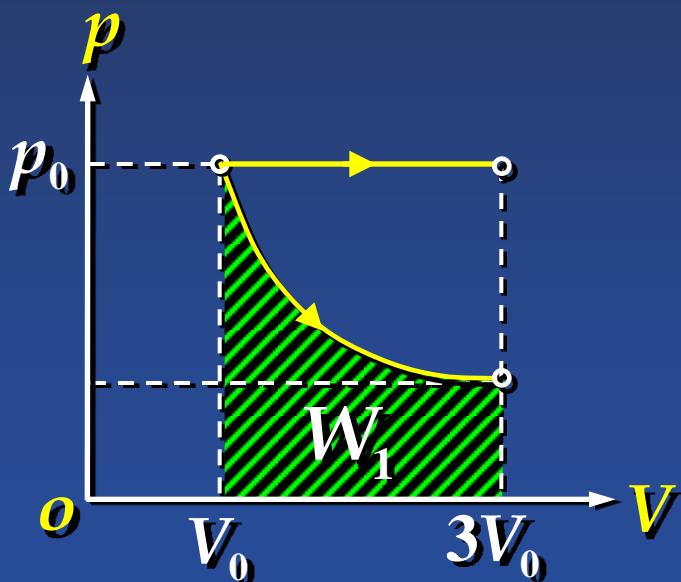
解：气体的起始温度为

$$p_0 V_0 = \nu R T_0 = R T_0 \longrightarrow T_0 = p_0 V_0 / R$$

等温： $pV = \nu R T_0 = R T_0$

$$p = R T_0 / V$$

$$\begin{aligned} \therefore W_1 &= \int_{V_0}^{3V_0} p \cdot dV \\ &= \int_{V_0}^{3V_0} \frac{R T_0}{V} \cdot dV \end{aligned}$$

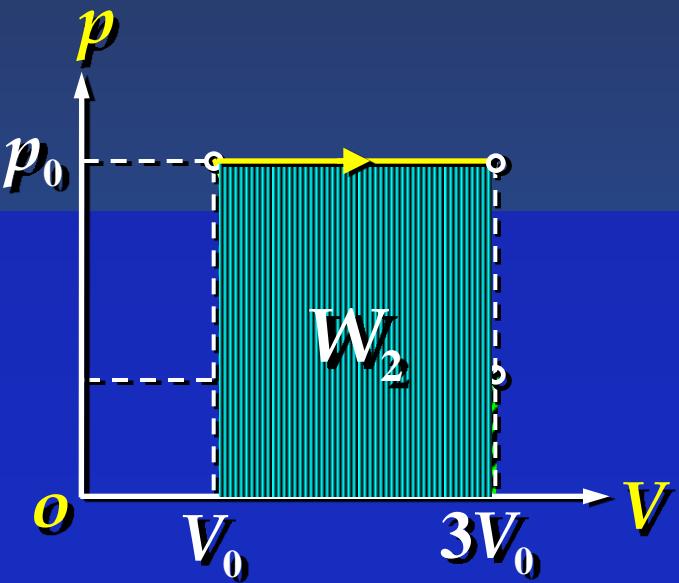


$$= RT_0 \ln 3 = p_0 V_0 \ln 3$$

定压: $p = p_0$, 则

$$W_2 = \int_{V_0}^{3V_0} p_0 \cdot dV = p_0(3V_0 - V_0) = 2p_0 V_0$$

$$\begin{aligned} \therefore W_1 &= \int_{V_0}^{3V_0} p \cdot dV \\ &= \int_{V_0}^{3V_0} \frac{RT_0}{V} \cdot dV \end{aligned}$$



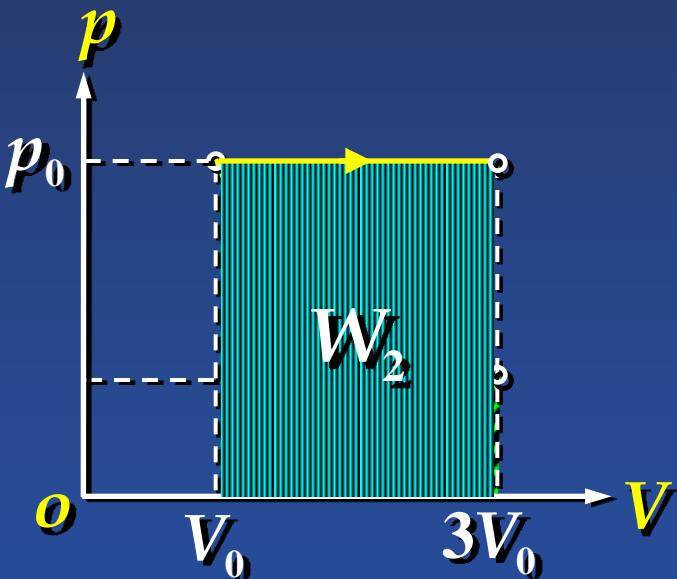
$$= RT_0 \ln 3 = p_0 V_0 \ln 3$$

定压: $p = p_0$, 则

$$W_2 = \int_{V_0}^{3V_0} p_0 \cdot dV = p_0(3V_0 - V_0) = 2p_0 V_0$$

可知: $W_1 \neq W_2$

系统对外做功与具体的热力学过程有关, 为“过程量”。



2. 热量 Q : 为系统从外界吸收的热量

比热为 c 质量为 m 的物质温度升高 ΔT 时吸收的热量:

$$Q = mc\Delta T \quad (\text{比热为 } c \text{ 单位: J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$



2. 热量 Q : 为系统从外界吸收的热量

比热为 c 质量为 m 的物质温度升高 ΔT 时吸收的热量:

$$Q = mc\Delta T \quad (\text{比热为 } c \text{ 单位: J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$m = \nu \cdot M \quad (\nu \text{ 为摩尔数; } M \text{ 为摩尔质量})$$

$$\therefore Q = \nu \cdot M \cdot c \Delta T = \nu \cdot C_m \cdot \Delta T$$

定义 气体的摩尔热容量:

$$C_m = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_m$$

即: 1摩尔理想气体温度每升高1K, 气体系统从外界吸收的热量

如定压摩尔热容量: $C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

如定体摩尔热容量: $C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

实验证明, 摩尔热容量 C_m 与具体的热力学过程有关, 所以系统从外界吸收的热量 Q 亦为 “过程量”。

定义 气体的摩尔热容量:

$$C_m = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_m$$

即: 1摩尔理想气体温度每升高1K, 气体系统从外界吸收的热量

如定压摩尔热容量： $C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

如定体摩尔热容量： $C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

实验证明，摩尔热容量 C_m 与具体的热力学过程有关，所以系统从外界吸收的热量 Q 亦为“过程量”。

$\text{Q} > 0$ ：系统吸热； $\text{Q} < 0$ ：系统放热；

3. 内能增量 ΔE ：

$$E = \nu \frac{i}{2} RT \quad \longrightarrow$$

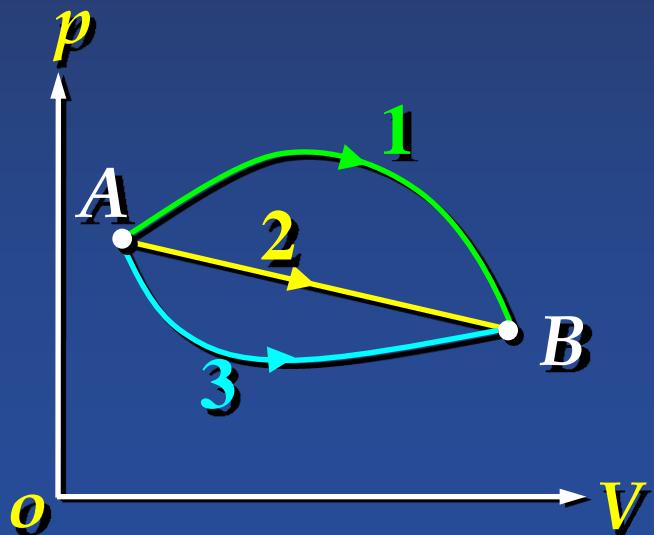
“ $\Delta E = \frac{i}{2} R \nu (T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (U_2 - U_1) = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$ ”

3. 内能增量 ΔE :

$$E = \nu \frac{i}{2} RT \quad \longrightarrow$$

$$\Delta E \equiv \nu \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

内能增量 ΔE 虽为“过程量”，但只与过程的起始和末了的状态有关，而与中间各状态无关！



例：如图所示

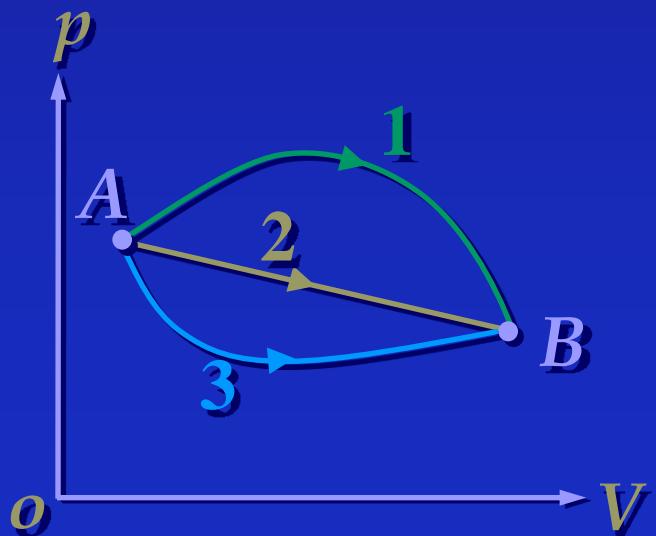
$W_1 \neq W_2 \neq W_3$, $Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$

但 $\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3 = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$
 $= \frac{i}{2} (p_B V_B - p_A V_A)$

归纳

1. 准静态过程

2. 三个过程参量：



例：如图所示

$W_1 \neq W_2 \neq W_3$, $Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$

但 $\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3 = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$

$$= \frac{i}{2} (p_B V_B - p_A V_A)$$

归纳

1. 准静态过程

2. 三个过程参量：

▲ 功 W : $W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$

▲ 热量 Q :

▲ 内能增量 ΔE : $\Delta E = \nu \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

(The end)

