§1.4 功

一、过程量与态函数

1. 过程

热力学过程　系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态，我们就说系统经历了一个热力学过程

准静态过程　如果过程进行得足够的慢，以致于在整个过程中，系统所经历的每一个状态都可以看成是平衡态，则该过程就称为准静态过程。

2. 过程量

与系统变化过程有关的物理量。

例如：系统对外界所做的功（或外界对系统所做的功）、系统传给外界的热量（或外界传给系统的热量）。

3. 态函数

由系统的平衡态状态参量单值地确定的物理量。

例如：系统的内能、焓、熵等，它们都是由系统的状态单值地确定的，而与系统所经历的过程无关。

二、功的计算

1、简单系统（*p*、*V*、*T*系统）

$$đW=-pdV,\quad W=-\int_{V_i}^{V_f}pdV$$

- ❑ 功是过程量，不是态函数增量。
- ❑ 对于循环过程，功一般不为零（图1-1）：

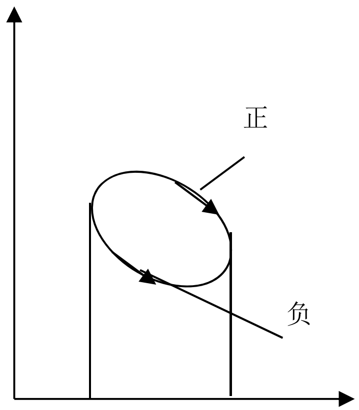


图1-1

正循环（顺时针方向），系统对外界做正功；
逆循环（逆时针方向），外界对系统做正功。

2、液体表面薄膜

外界克服表面张力所做的功为：

$$\mathrm{d}W=f\,dx=2\sigma\,l\,dx=\sigma\,dA$$

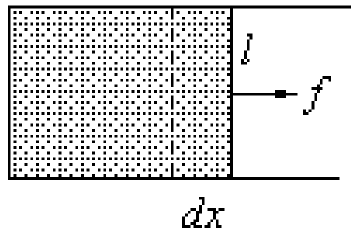


图 1-2

σ是液体的表面张力系数。（见图1-2）

3、 电介质

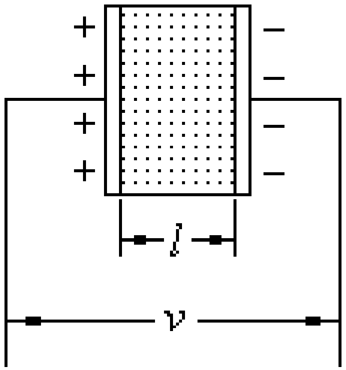


图 1-3

两板距离为l的电容器内充满了电介质，两板的电位差为*V*，电场强度为E，板的面积为*A*，面电荷密度为*ρ*，若电量的增加为*dq*，则外界所做的功为：

$$\text{đ}W = \mathrm{v}dq，\quad \mathrm{v} = \mathrm{E}l，\quad dq = Ad\rho$$

$$\therefore \text{đ}W = \mathrm{E}lAd\rho = \mathrm{E}Vd\rho$$

$$\rho = \mathrm{D}（电位移），\quad 且\mathrm{D} = \varepsilon_0\mathrm{E} + \mathrm{P}$$

$$\therefore \text{đ}W = Vd\left(\frac{\varepsilon_0\mathrm{E}^2}{2}\right) + V\mathrm{E}d\mathrm{P}$$

外场对电介质电极化功： $\text{đ}W = V\mathrm{E}d\mathrm{P}$

4、 磁介质

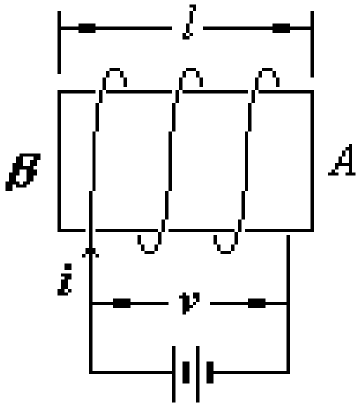


图 1-4

螺线管中的电流改变时，外电源将克服感生(反)电动势V作功：

$$đW = Vidt$$

由法拉第定律：$V = N\frac{d}{dt}(AB)$

又由安培环路定律：$Hl = Ni$

$$đW = Vidt = N\frac{d}{dt}(AB)\frac{Hl}{N}dt = VHdB$$

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$đW = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VHdM$$

外界对磁介质磁化功：$đW = \mu_0 VHdM$

总之，准定态过程中外界对系统作功可写为如下形式

$$đW = \sum_i Y_i dy_i$$

Y_i为广义力，y_i为广义坐标

§1.5 热力学第一定律

$$U_B - U_A = W + Q(\text{数学表达式})$$

$$dU = \bar{d}W + \bar{d}Q(\text{普遍形式})$$

系统内能的变化等于外界对系统所做的功和系统从外界所吸收的热量

- 定义了态函数内能U，决定于系统内部热运动状态。
- 内能变化由初末态决定，与具体过程无关；功和热都是过程量。
- 第一类永动机不可制造。

§ 1.6 热容量和焓

热容量　系统升高单位温度所吸收的热量。

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{đQ}{dT}$$

- 热容量决定于物质属性，并依赖于过程。
- 广延量：正比于物质量，具有可加性。

摩尔热容量C_m

$$C = nC_m$$

比热C’

$$C = mC'$$

定容热容量C_V

$$dV = 0,\quad \text{đ}W = 0,\quad \text{đ}Q = dU$$

$$C_V = \lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

定压热容量C_p

$$dp = 0,\quad \text{đ}W = pdV,\quad \text{đ}Q = dU + pdV$$

$$C_p = \lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T}\right)_p$$

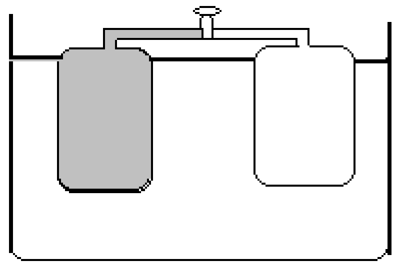
定义焓 $H = U + pV$

- 焓是态函数 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

$$H = H(T, p),\quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

§ 1.7 理想气体的内能

1、焦耳自由膨胀实验



- 两个容器均浸没在水中。实验的目的是要检测气体自由膨胀导致的水温变化。其结论是：水温始终保持不变。

◆分析：打开阀门，气体扩散。①在扩散过程中，不受任何阻力，即不与外界做功$W = 0$。②温度没有变化，说明不存在热交换$Q = 0$。由热力学第一定律得到内能$\Delta U = 0$。

◆焦耳定律

理想气体内能只是温度的函数，与体积无关，$U(T，V) = U(T)$。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

◆焦耳系数： $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ ◆导致 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

2、理想气体的内能和热容量差

理想气体严格遵守焦耳定律、阿氏定律、玻意耳定律。

内能　　对于理想气体，由于$U = U(T)$，所以有

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \qquad U = \int_{T_0}^{T} C_V(T)dT + U_0$$

焓　　$pV = nRT, \quad H = U + nRT, \quad H = H(T)$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT}, \quad C_p = C_p(T)$$

$$H = \int_{T_0}^{T} C_p(T)dT + H_0$$

热容量　$C_p - C_V = nR \qquad \gamma \equiv \dfrac{C_p}{C_V}, \quad C_V = \dfrac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \gamma\dfrac{nR}{\gamma - 1}$

§ 1.8　理想气体的绝热过程

用到 $dU=C_V\,dT$

$đW=-PdV$

$PV=nRT$

$C_p-C_v=nR$

$C_p/C_v=\gamma$

由热一定律知 $đQ=dU-đW=C_v dT+PdV$

绝热过程 $đQ=0$ $\begin{cases} 0=C_v dT+PdV \\ PdV+VdP=nRdT \end{cases}$

$$VdP+\gamma PdV=0,\text{或者}\frac{dP}{P}+\gamma\frac{dV}{V}=0 \longrightarrow pV^{\gamma}=\text{常数}$$

体积、压强与温度的关系：

$$TV^{\gamma-1}=\text{常数}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=\text{常数}$$

利用声速测定γ 举例：

0℃下空气的声速为331m/s，空气的摩尔质量m =28.96g•mol^{-1}，求γ

利用声速公式：$a=\sqrt{\dfrac{dP}{d\rho}}$

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{1}{\frac{V}{M}}=\frac{1}{v} \longrightarrow \frac{\partial\rho}{\partial v}=-\frac{1}{v^2}$$

$$Pv^{\gamma}=\text{常数}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial\rho}{\partial v}=-\dfrac{1}{v^2} \\ Pv^{\gamma}=\text{常数} \end{array}\right\} \longrightarrow \alpha^2=\gamma Pv=\gamma\frac{P}{\rho}$$

作业布置

书P64：1.9，1.10，1.12，1.13