热力学基础

热力学系统

热力学系统：有明确边界的被研究的宏观物体

系统边界以外所有对系统发生作用的物体，称为外界，或环境

❖ 系统与外界之间相互作用可分为三类：

- 热相互作用：通过传导或热辐射等方式交换能量
  外界－“热源”或“热库”
- 机械相互作用：通过广义力做功的方式交换能量
  外界－“功源”或“功库”
- 质量相互作用：通过交换物质来交换能量
  外界－“粒子源”或“粒子库”

系统分类

根据系统与环境关系，可以分类如下：

- **孤立系统**：与外界无任何相互作用的系统
- **封闭系统**：与外界无质量相互作用的系统
- **开放系统**：与外界有质量相互作用的系统
- **绝热系统**：与外界无热相互作用的系统

包括能量的交换

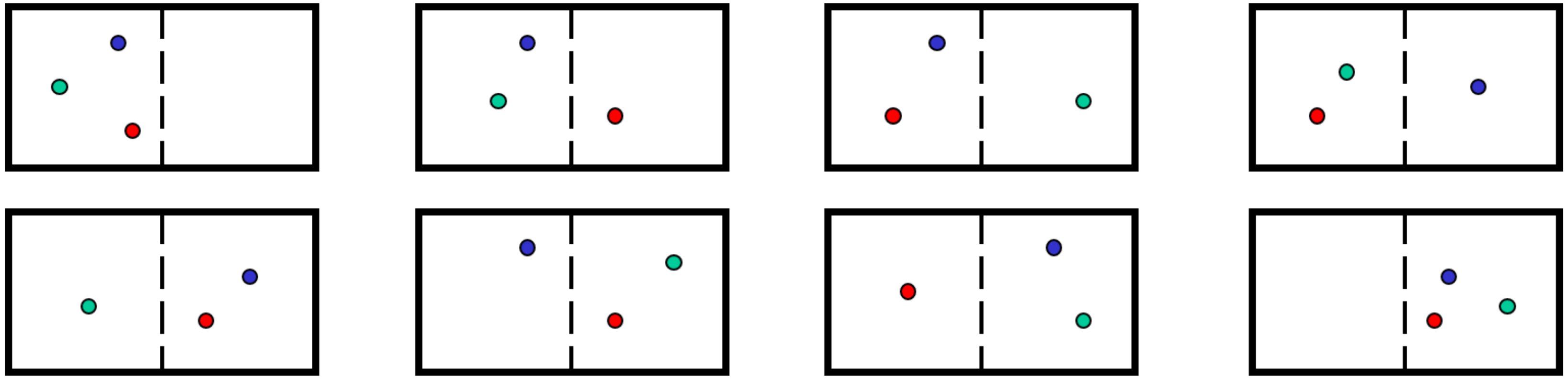
NVT， NVE，(N粒子数，V体积，E能量)

系统状态

系统状态：由所研究物体的宏观性质所确定的系统状态，不同于宏观物体内大量分子的速度和位置所确定的系统微观状态。

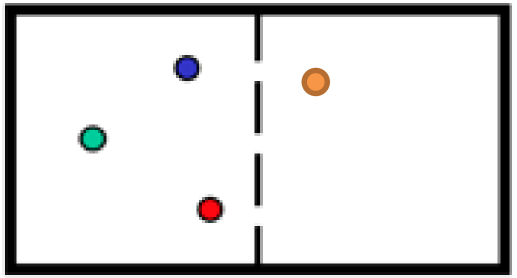
宏观性质：如压强、体积、温度等，称为热力学的参量，也称热力学坐标。

例子：　宏观性质：系统左边的粒子数与系统右边的粒子数
　　　　微观性质：每个质点的左右位置



同一个宏观态可以对应几种不同的微观态

假设有4个粒子，分别出现第K种宏观状态（左边有K个粒子）时对应的微观状态数？



1 2 3 4	L L L L	L L L R L L R L L R L L R L L L	L L L R R R L R R L L R R L R L R L R R L R L L	L R R R R L R R R R L R R R R L	R R R R
n n'	4 0	3 1	2 2	1 3	0 4
$C(n)$	1	4	6	4	1

可能的微观态数：16
可能的宏观态数：5

处于宏观状态K的概率为 $\frac{C_N^K}{2^N}$

1 2 3 4	L L L L	L L L R L L R L L R L L R L L L	L L L R R R L R R L L R R L R L R L R R L R L L	L R R R R L R R R R L R R R R L	R R R R
n n'	4 0	3 1	2 2	1 3	0 4
$C(n)$	1	4	6	4	1

1、一个宏观态对应多个微观态

2、每一个微观态等几率地出现

3、最无序的状态出现的几率最大

热力学平衡态

在不受外界条件影响下，系统的各种宏观性质（宏观物理量）不随时间变化，且有确定的值时，我们称系统处于热力学平衡状态，简称平衡态(equilibrium)。

系统处于热力学平衡态的必要条件：

- 力学平衡条件：系统内部以及系统内部与外界外力平衡；通常情况下，力学平衡表现为压强处处相同。
- 热平衡条件：系统各部分冷热程度必须一致，否则有热量的流动。
- 质量平衡条件：

化学平衡：正与逆反应的效果相互抵消，即可逆反应且正逆反应达到平衡。

相平衡：系统内性质相同并与其它区域有明显分界的部分，称为相，对于多相系统，各相物质保持不变。

热力学平衡态是一种动态平衡。

非平衡态(non-equilibrium)

❖ 非平衡态: 不同时满足上述三个条件, 系统处于非平衡态.

问题1 热传导实验：一金属杆，一端插入沸水区（恒温），另一端插入冰水区（恒温），发生热传递现象，有热流不断地从沸水端流向冰水端。开始时，杆中各点处的温度随时间变化；经足够长时间，金属棒各处温度不再随时间变化，问金属杆是否处于平衡态？

状态参量

用来描述系统平衡态的相互独立的宏观物理量。

状态参量的个数由系统的复杂程度决定。

例如： i. 化学纯气体系统：P不变时，增加T，V增加；

V不变时，增加T，P增加.

故仅需两个参量即可，如P（力学参量）和V（几何参量）

ii.混合气体系统：除P和V，需增加一表明组分质量或摩尔数的参量，即一化学参量

iii.电磁场中的系统：另外增加一电磁参量，如E,B,P或M等

态函数

系统其它（非独立）宏观物理量*S*都是系统状态参量的函数，称为态函数.

例如，在一*P*-*V*系统中，可记为 $S=S(P,V)$ 系统经历一系列变化又回到原状态，则**S**的改变量必为零，即

$$\boxed{\oint dS = 0}$$

这是态函数的一个基本性质。

态函数

系统其它（非独立）宏观物理量***S***都是系统状态参量的函数，称为态函数.

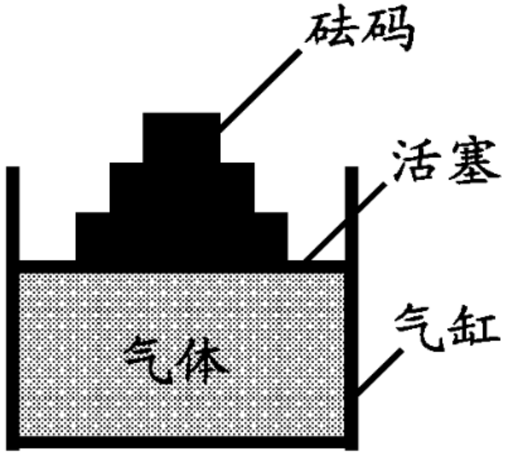
- 态函数是描述热力学过程的一个非常重要的概念
- 十分接近于力学中的势能图像 $\boxed{\oint dS = 0}$
- 态函数之间的关系可以由状态方程来描述
- 新的作为态函数的物理量会带来新的物理图像

热力学过程

从一个热力学状态变化到另一个的过程

迟豫时间(relaxation time)：系统从非平衡态发生开始再到达一新平衡态所经历的时间，显然外界条件改变越小，系统经历的迟豫时间越短.

问题3 分析一个系统所经历的热力学过程。



i. 保持外界（砝码）不变，封闭系统处于某种平衡态，可由（P_0,V_0,T_0）描述.

ii. 去掉一砝码，外界条件改变，活塞上升一高度，系统达到一新平衡态，可用（P_1,V_1,T_0）描述，经历的时间为迟豫时间;

（P_0,V_0,T_0）=>（P_1,V_1,T_0）转化过程中，系统处于连续变化的非平衡态，其中P和V都在变化.

准静态过程

iii.若砝码变为一堆沙子（二者质量相同），每拿走一粒沙子，即系统经历的每个过程都与平衡态偏离很小，这样的过程所经历的状态可近似看作为平衡态。

这样系统（P_0,V_0,T_0）=> …… =>（P_1,V_1,T_0）由这一系列近似为平衡态组成的热力学过程，称为准静态过程。

由于准静态过程经历的每一个状态都可视为平衡态，因此可用热力学坐标系中的一条曲线表示，曲线每一个点表示该系统的一个平衡态。

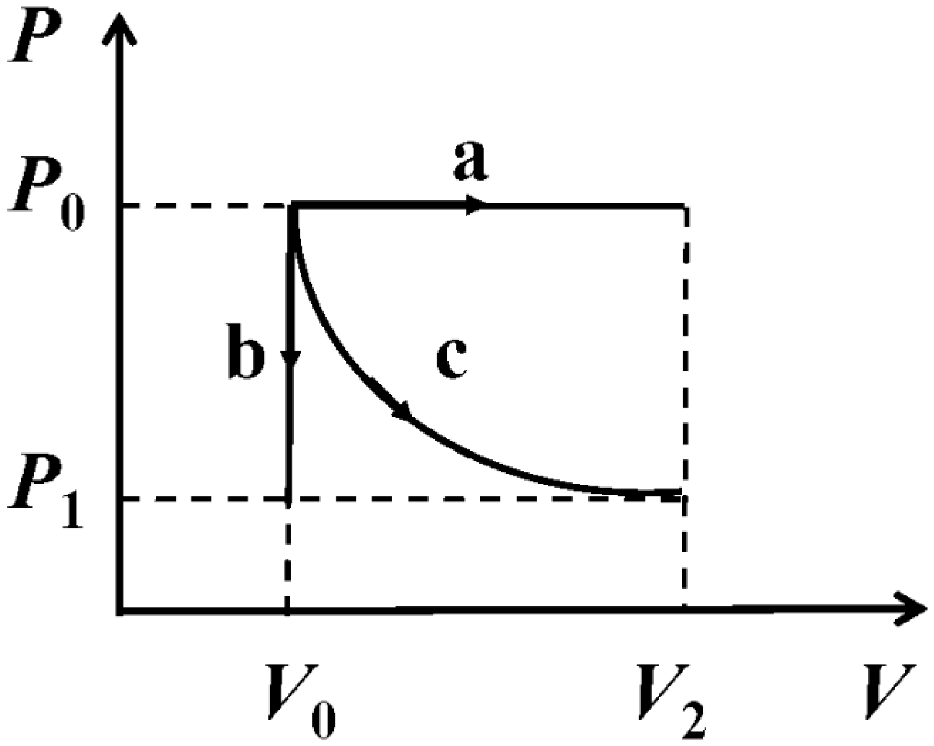
热力学过程的图像描述

例如：在P-V热力学坐标系中：

a. 系统经历的过程为等压过程；

b. 系统经历的过程为等容过程；

c. 系统经历的过程为一般过程，包括等温过程、绝热过程等，可用多方方程描述。



态函数

系统其它（非独立）宏观物理量S都是系统状态参量的函数，称为态函数.

- 态函数是描述热力学过程的一个非常重要的概念
- 十分接近于力学中的势能图像 $\boxed{\oint dS = 0}$
- 态函数之间的关系可以由状态方程来描述
- 找到新的能够作为态函数的物理量会带来新的物理图像

状态方程(Equation of States)

处于平衡态的热力学系统，其热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系,称为系统的状态方程。

例如化学纯的气体、液体、固体的温度T都可分别由各自的压强p及体积V来表示

$$T=T(p,V) \quad \text{或} \quad f(T,p,V)=0$$

理想气体的状态方程:

在气体压强趋于零，其温度不太高也不太低的情况下，不同种类气体在状态方程上的差异可趋于消失，气体所遵从的规律也趋于简单，这种压强趋于零的极限状态下的气体称为理想气体。

理想气体的状态方程

状态方程常是一些由理论和实验相结合的方法定出的半经验公式。理想气体状态方程基于：玻意耳定律(p～V)、查理(Charles)定律(p～T)及盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律(V～T)。有：

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}=\nu R \qquad 即 \qquad pV=\nu RT$$

式中：ν为气体摩尔数，

$R = 8.31\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$，称为普适气体常数。

❖ 由理想气体状态方程

$$pV=\nu RT=\frac{\nu N_A RT}{N_A}=NkT$$

其中N_A为阿伏伽德罗常数，k为波尔兹曼常数

$$k=\frac{R}{N_A}=1.380662\times10^{-23}J\cdot K^{-1}$$

奥地利物理学家玻尔兹曼(**Boltzmann**)于**1872**年引入的，用来描述一个分子或一个粒子行为的普适常量。但其重要性却远超出气体范畴，而可用于一切与热相联系的物理系统;

混合理想气体状态方程

道尔顿分压定律:混合气体的压强等于各组分分压之和.

$$p=\sum_{i=1} p_i$$

由第i种气体的理想气体状态方程,可得

$$\sum_{i=1} p_i V=\sum_{i=1} \nu_i RT$$

所以混合理想气体的状态方程为

$$pV=\nu RT$$

其中 $p=\sum_{i=1} p_i, \nu=\sum_{i=1} \nu_i$

它与理想气体方程一样，只有在总压强趋于零时才准确地成立。

气体状态方程讨论

1.考虑到分子固有体积修正及分子间吸引力修正后得到的真实气体状态方程（范德瓦斯气体状态方程）：

$$(p+\frac{\nu^2 a}{V^2})(V-\nu b)=\nu RT$$

2. 荷兰物理学家卡默林·昂内斯（Onnes，1850-1926）在研究永久性气体（指氢、氦等沸点很低的气体）的液化时，于1901年提出了描述真实气体的另一物态方程——昂内斯方程.

$$pV=A+\frac{B_\nu}{V}+\frac{C_\nu}{V^2}+\cdots$$

理想气体是一级近似下的昂内斯方程 $A=\nu RT$

范氏方程可写成昂内斯方程形式 $pV=\nu RT+\frac{\nu^2 RTb-\nu^2 a}{V}+\frac{\nu^3 RTb^2}{V^2}+\ldots$

简单固体与液体的状态方程

简单固体（各向同性的固体）与液体也可象气体一样，可由p、V、T三个状态量中的两个作状态参量，状态方程为 $f(p,V,T)=0$

选p、T作状态参量，则V可表示p、T的函数 $V=V(p,T)$

当系统的p和T发生变化 dp 和 dT 时，则V的改变量为

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

等压体膨胀系数α $\alpha\equiv\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 等温压缩系数β $\beta\equiv-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$dV=\alpha VdT-\beta Vdp$$

通过实验测出α，β与p、T 的关系，对上式积分即可求得物体的状态方程

热力学定律
Laws of Thermodynamics

态函数：内能
热力学第一定律

态函数：熵
热力学第二定律

功和热量

改变系统状态的两种方法：对系统做功和向系统传递热量。

功：外力对物体所做的功大小等于外力 F 与位移在外力方向上的分量 x 的乘积，即

$$W = F \cdot dx$$

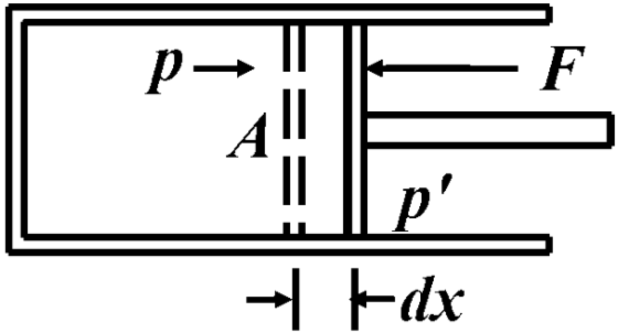
注意这里的分析对象，力的方向和位移的方向

体积膨胀功

外界对气体所作的元功（忽略摩擦力）为：

$$đW = p'Adx = -p'dV$$

这里：p'为气体受到的外压强；



对系统做的功

❖对于系统，若经历的过程为非平衡态过程则 $p' \neq p$

计算外力对系统做功时，只能依靠 p'

❖对于系统，若经历的过程为准静态过程则 $p' = p$

所以有

$$\bar{d}W = -p'dV = -pdV$$

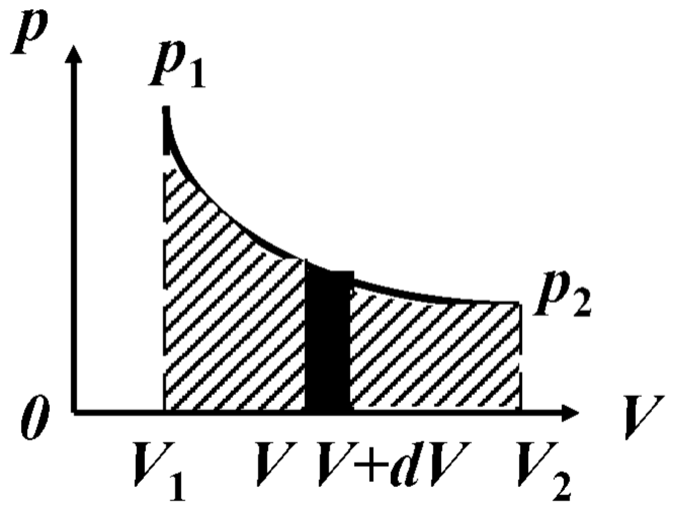
$dV<0$，F做正功；
$dV>0$，F做负功。

可看出，此时外力对系统所做的功可用系统状态参量来描述！

但功不是态函数

对一有限准静态过程，外力对系统所作的总功为：

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$



外力对系统所作的总功等于p-V图中过程曲线下方阴影区域的面积的负值。 注意这是一个依赖过程的积分

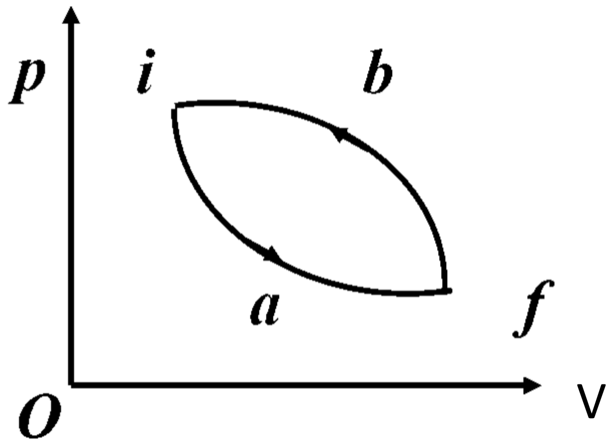
对系统做的功：例

- i-a-f-b-i：逆时针准静态循环过程

*iaf*过程：系统体积膨胀，外力做负功

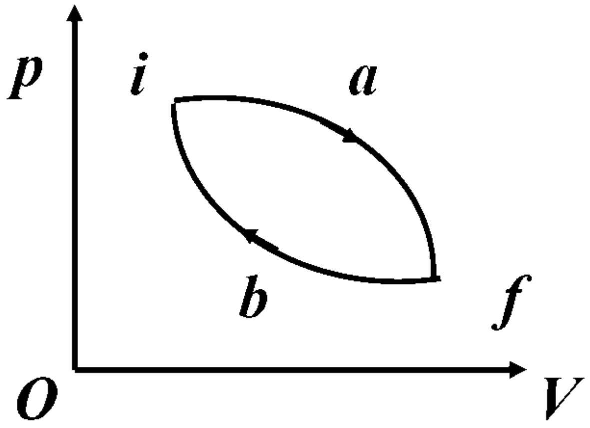
*fbi*过程：系统体积收缩，外力做正功

故在此循环过程中，外力对系统做的总功为<u>正功</u>，大小等于*iafbi*所围的面积。



- i-a-f-b-i：顺时针准静态循环过程

外力对系统做功相反，在此循环过程中，外力对系统做的总功为<u>负功</u>，大小也等于*iafbi*所围的面积。

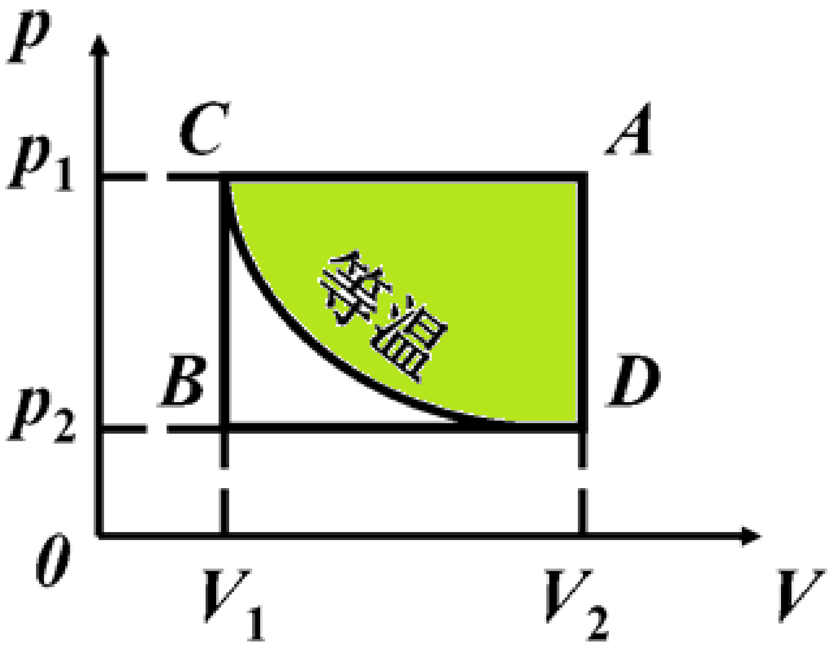


对系统做的功：例

- 系统经过一个循环回到初始状态，外界对系统所做的功并不相同，外界对系统所做的功与系统所经过的路径有关。
- 功是一个过程量，而不是系统的一个态函数。
- 因此，在表示元过程的微量元功时，“d”符号上加一横，以区别态函数的微元。积分过程中需注明积分路径。

例：试计算理想气体的三种热力学过程中，外界对系统所做的功，说明功与变化的路径有关，它不是状态的函数

C→D，C→A→D，C→B→D



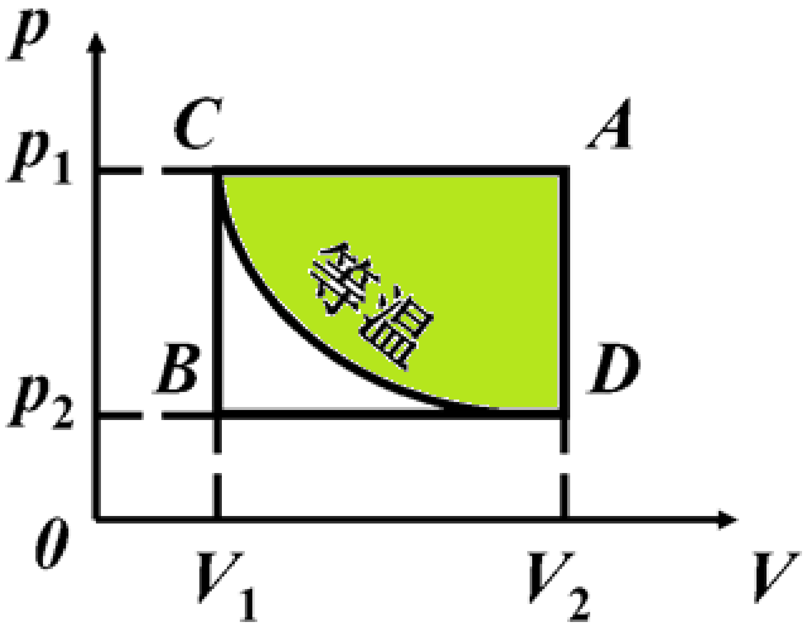
理想气体过程做的功

解： i)等温过程$C \to D$：

$$\boxed{W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV} = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

若膨胀时，$V_2 > V_1$，则 $W < 0$， $\because \quad p_1V_1 = p_2V_2$

说明外界对气体做负功 $\therefore \quad W = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}$



ii)等压过程$C \to A(p=p_1)$或$B \to D(p=p_2)$：

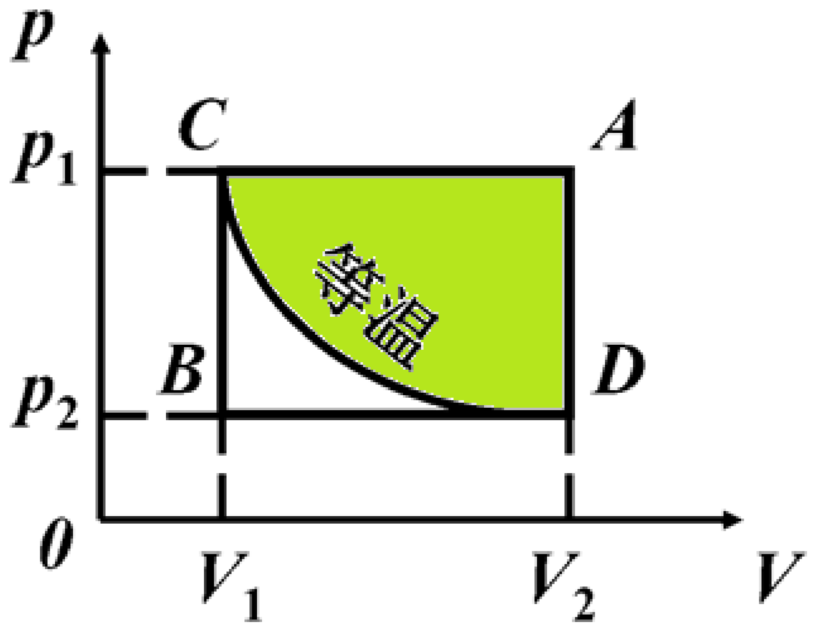
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1)$$

利用状态方程可得： $W = -\nu R(T_2 - T_1)$

iii) 等容过程$C \to B$或$A \to D$：

$\because dV = 0 \qquad \therefore W = 0$

由C经等温过程到达D，外界做功为：



$$W=-\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}=\nu RT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

由C经B到达D，外界做功为： $W=-p_2(V_2-V_1)$

由C经A到达D，外界做功为： $W=-p_1(V_2-V_1)$

功与路径有关！

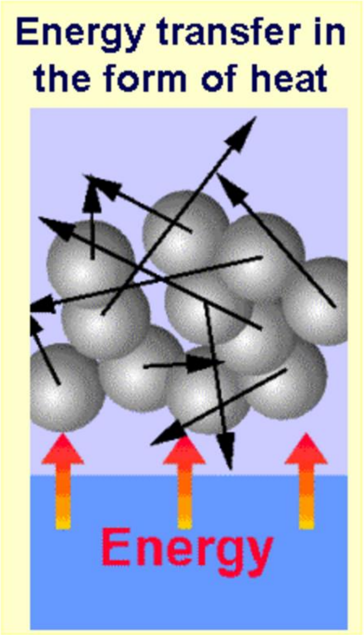
功与热量

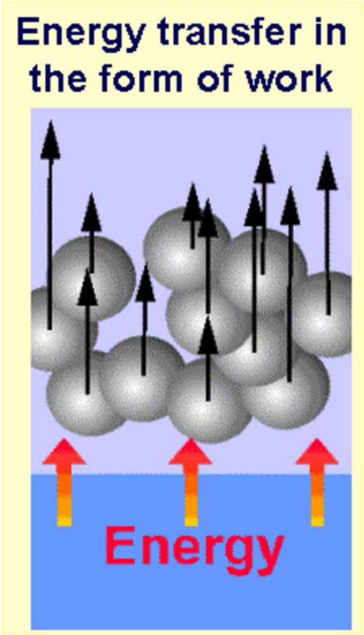
功与热量的相同点：

- 都是能量传递方式和传递能量多少的量度,基本单位为焦耳(J)。
- 它们都是**过程量**，因而微小量不是状态参量的全微分，故在“d”符号上加一横写成“$đ$”，以区别态函数的微元。

功与热量的区别在于它们分别来自**不同相互作用**：

- 功由力学相互作用引起：做功总是和宏观位移相联系，此时大量分子做同样位移的运动，即分子的有规则运动
- 热量来源于热学相互作用：分子无规则热运动能量从高温物体（分子平均动能大）向低温物体传递。与温度有关，与无序有关





热容，热量的唯象描述

热容(heat capacity)的定义：若系统在某一无限小过程中吸收的热量为 $đQ$ ，温度的变化为dT，则定义

$$C = \frac{đQ}{dT}$$ 为系统在该过程中的热容量。

- 直观图像：温度升高↔分子运动变快，表示在该过程中，温度升高1K系统所吸收的热量；
- 热容是广延量，可定义比热容 c（单位质量的热容量）和摩尔热容量 C_m（1mol物质的热容量），它们都不是态函数
- 常用到的是定容热容量C_V、定压热容量C_P，分别对应系统的等容过程和等压过程，即

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V \qquad C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p$$

- 对某一过程，$T_i \to T_f$，则系统从外界吸收的热量为 $Q = \int_{T_i}^{T_f} CdT = \int_{T_i}^{T_f} mcdT$

态函数：内能

- 虽然功和热量都不是态函数，但它们的和是态函数，内能。
- 从微观角度看，内能是系统内部所有微观粒子（如分子、原子等）的微观的无序热运动能、原子分子间的势能、原子分子内的能量以及电磁场与系统的之间的电磁能之和。通常仅考虑前两个因素
- 内能是态函数，处于平衡态系统的内能是确定的。内能与系统状态间有一一对应关系，本质上是能量守恒的体现。

1、内能是一种宏观热力学物理量;
2、内能是一个相对量,即可选取某参考态的内能为0;
3、热学中的内能不包括物体整体运动的机械能(柯尼希定理);
4、内能概念可以推广到非平衡态系统;

热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律：系统在某一过程中内能的增量等于过程中外界对系统所做的功以及系统从外界吸收的热量之和。

能量守恒和转化定律在热学中的体现：
自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同形式，它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递中能量的数值不变。

热力学第一定律同样适用于非平衡态过程

热力学第一定律

若系统经历一无限小过程，则 $dU = \text{đ}Q + \text{đ}W$

这是热力学第一定律的微分表达式

对一循环过程，则有

$$\oint dU = \oint \text{đ}Q + \oint \text{đ}W = 0$$

外界对系统所做的功

$$Q = \oint \text{đ}Q = -\oint \text{đ}W = -W = W'$$

系统对外界所做的功

循环过程中系统对外所做的功来自系统从外界吸收的热量。所以要想使系统不停的对外做功，则外界必须为系统提供能量，因此热力学第一定律又可描述为第一类永动机是不可能制造的。

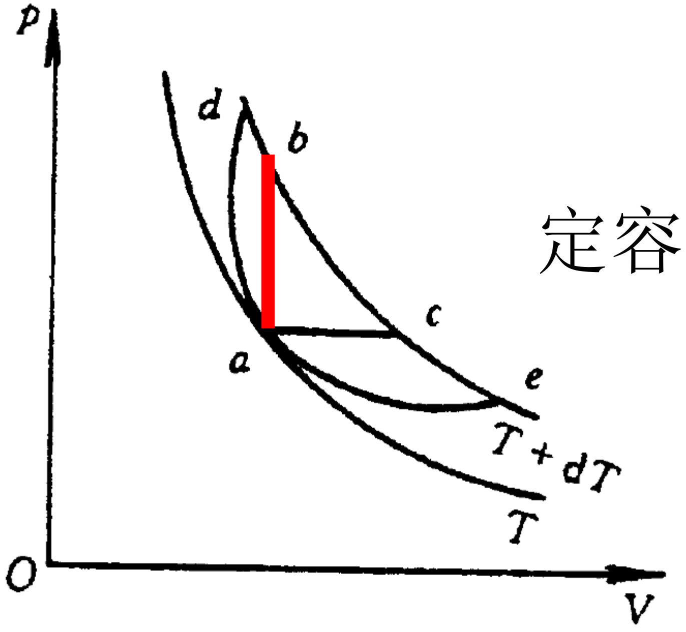
热力学第一定律的应用

定容热容与内能

$$C=\frac{đQ}{dT} \qquad \Delta U=Q+W$$

<u>等容过程</u>a—b， $dV=0$

$$(\Delta Q)_V=\Delta U$$



定容过程

<u>物体在等容过程中吸收的热量等于它内能的增量。</u>

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

$$c_V=\frac{C_V}{m}=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad C_{V,m}=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

每摩尔内能

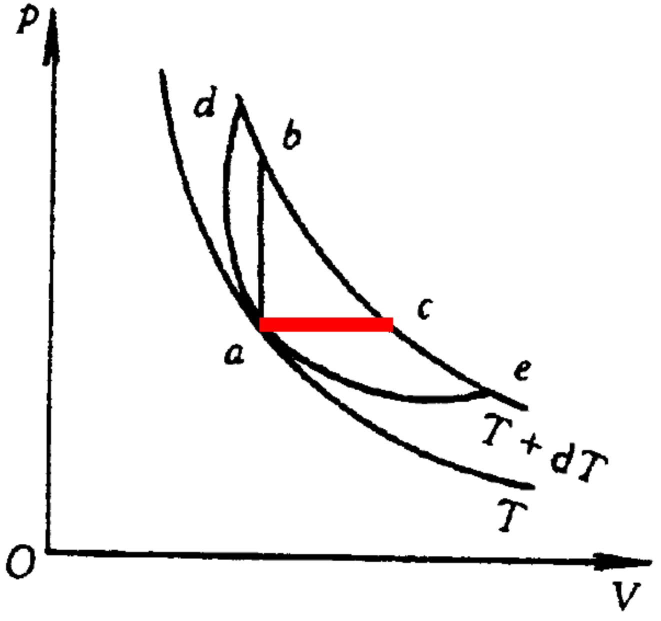
热力学第一定律的应用

定压热容与焓（enthalpy）

等压过程a—c，dp=0

$$(\Delta Q)_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV)$$

定义函数：$H = U + pV$ 称为焓。（勒让德变换）



$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \qquad C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$$

焓H为一**态函数**，

物体在等压过程中吸收的热量就等于焓的增量。

所以有

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p$$

$$= H_p(T_f) - H_p(T_i) = (\Delta H)_p$$

热力学第一定律对理想气体的应用

（1）理想气体内能

1. 自由膨胀过程 $T=C$， $\Delta U=0$（做功为0，传热为0）

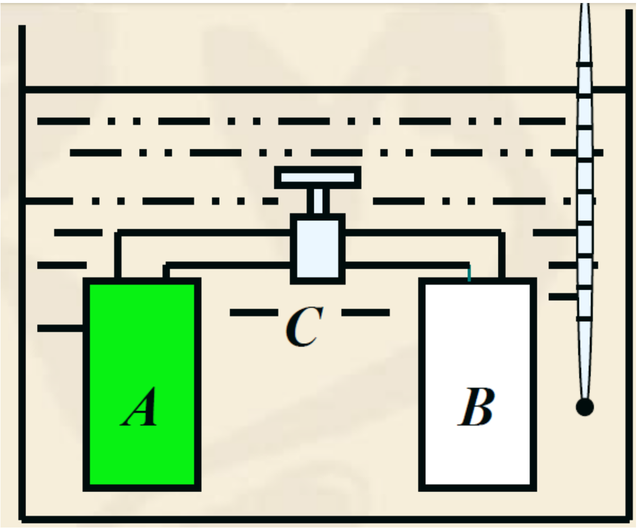
若$U=U(T,V)$ 这不是一个准静态过程，做功应该怎么算？

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$$

同理，若$U=U(T,p)$ $\Longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$

所以有 $\boxed{U=U(T)}$ 仅对理想气体成立

理想气体内能仅是温度的函数，称为焦耳定律(Joule's law)。



焦耳实验

❖ 理想气体宏观特性：满足pV=vRT关系；满足道尔顿分压定律；满足阿伏加德罗定律；满足焦耳定律U=U(T)。

热力学第一定律对理想气体的应用

理想气体定容热容及内能

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \qquad C_V = \nu C_{V,m}, \qquad C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$$

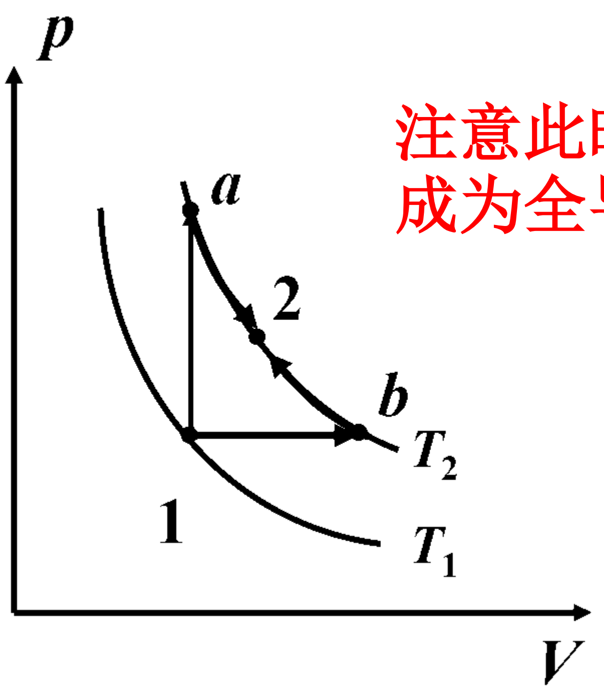
$$dU = \nu C_{V,m} dT \qquad \boxed{U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT}$$

理想气体定压热容及焓

$$\because H = U(T) + \nu RT \qquad \therefore H = H(T)$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}, \qquad C_p = \nu C_{p,m}, \qquad C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT}$$

$$\therefore dH = \nu C_{p,m} dT \qquad \boxed{H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT}$$



注意此时偏导均成为全导数

U_2 和 H_2 对应的末状态是相同的吗？

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

摩尔定容/定压比热之间的关系

理想气体的等容、等压、等温过程的能量转化

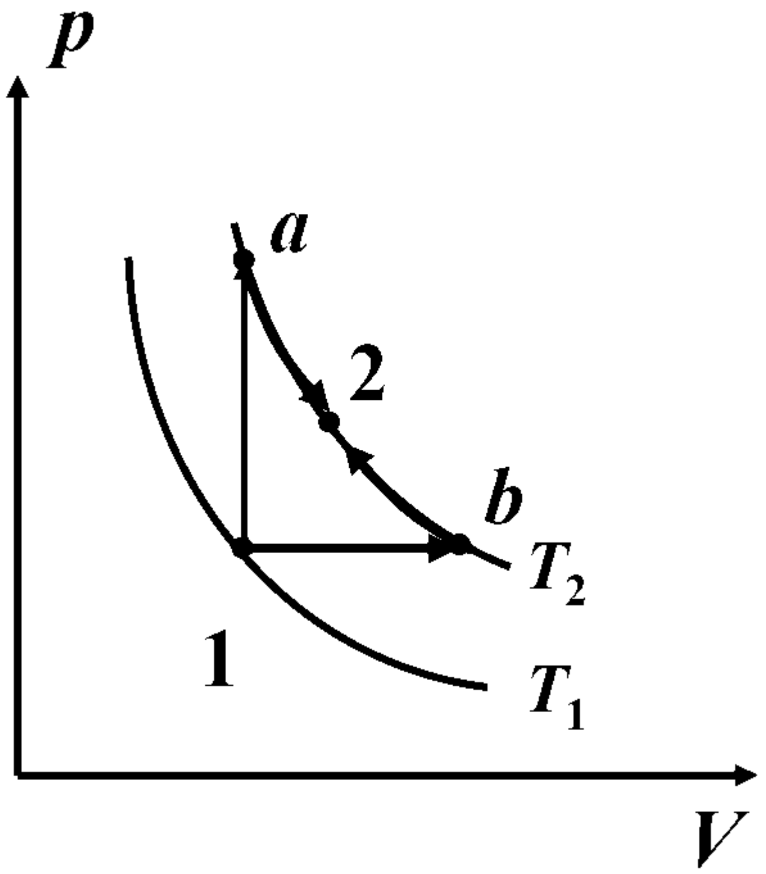
根据热力学第一定律和内能的表达式

$$đQ = \nu C_{V,m} dT + p dV$$

1. 等容过程(Isochoric process)

$$\because dV = 0, \qquad \therefore \Delta U = Q$$

$$đQ = \nu C_{V,m} dT, \qquad Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = \Delta U$$



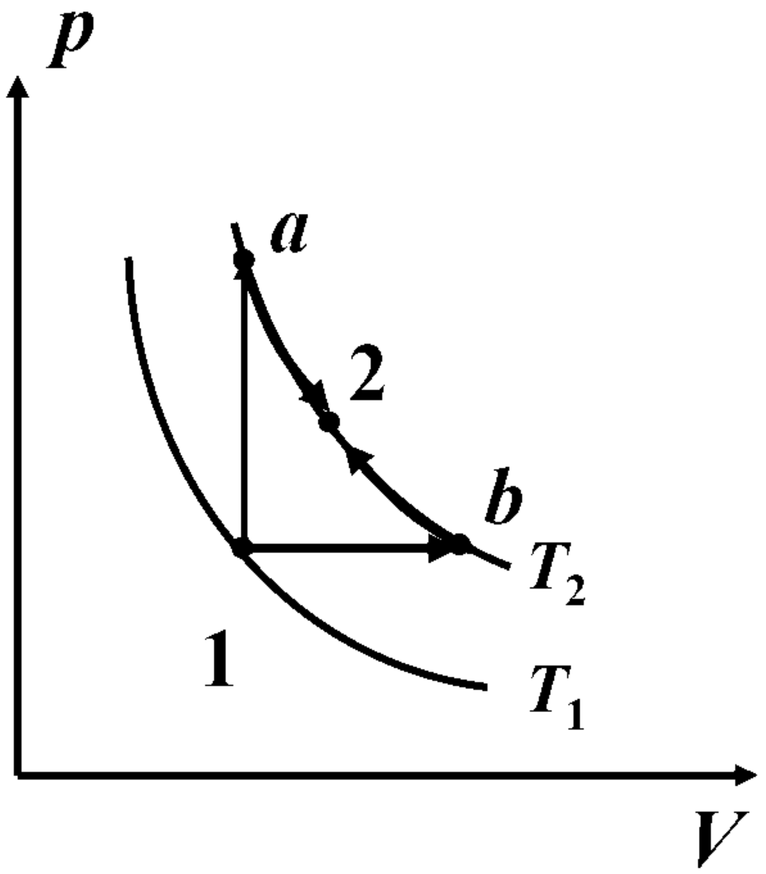
理想气体的等容、等压、等温过程的能量转化

2. 等压过程(Isobaric process)

等压过程 $\text{đ}Q = dH$

$\therefore \text{đ}Q = \nu C_{p,m} dT \qquad Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \Delta H$

而其内能改变仍为 $\boxed{U_2 - U_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT}$



3. 等温过程(Isothermal process)

$\because T$ 不变 $\qquad \therefore \Delta U = 0$

故 $\quad Q = -W = \nu RT \ln \dfrac{V_2}{V_1}$

理想气体绝热过程(Adiabatic process)

$\because$ 绝热过程：$Q=0,\qquad dU=\boxed{-pdV=\nu C_{V,m}dT}$ (a)

又 $\because$理想气体：$pV=\nu RT$

$\therefore\ pdV+Vdp=\nu RdT$ (b)

由(a)和(b)，消去dT可得：$(C_{V,m}+R)pdV=-C_{V,m}Vdp$

$\because C_{p,m}=C_{V,m}+R \qquad \therefore C_{p,m}pdV=-C_{V,m}Vdp$

令$\gamma=\dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \qquad \therefore \dfrac{dp}{p}+\gamma\dfrac{dV}{V}=0$

热容比

两边取积分得：$\ln p+\gamma\ln V=C$ 常数

理想气体绝热过程(Adiabatic process)

绝热过程方程：
$$pV^{\gamma}=C_1$$
$$TV^{\gamma-1}=C_2 \qquad p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C_3$$

---泊松方程（Poisson Equation）

单原子理想气体（如氦、氩等） $C_{V,m}=\dfrac{3R}{2}$ $\quad \gamma=\dfrac{5}{3}=1.67$

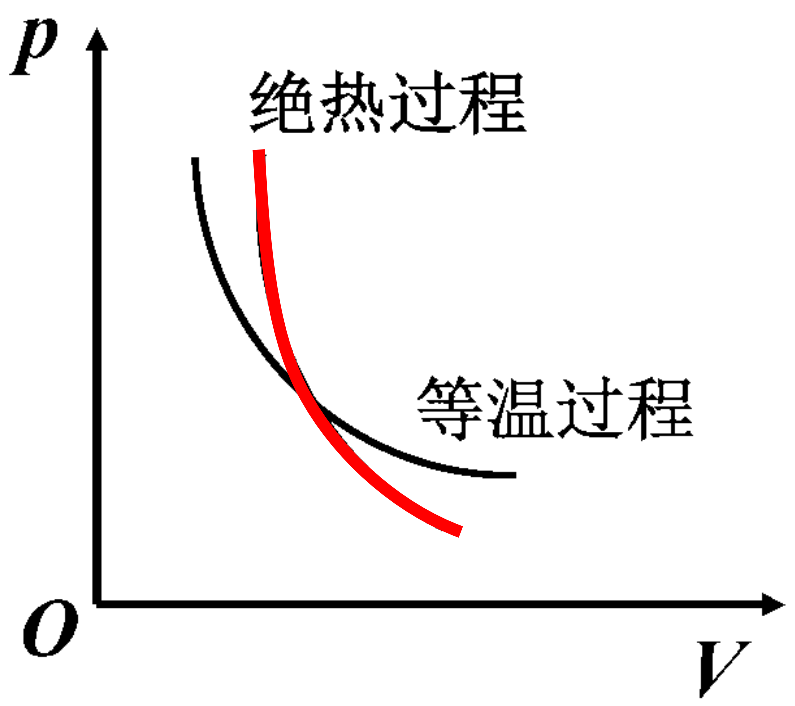
双原子理想气体（如氢，氧，氮等） $C_{V,m}=\dfrac{5R}{2}$ $\quad \gamma=\dfrac{7}{5}=1.4$

通常在一定温度范围内， γ为常数且可以通过实验测量，则定容与定压热容即可求出：

$$\begin{cases} C_{p,m}=C_{V,m}+R \\ \gamma=\dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_{V,m}=\dfrac{R}{\gamma-1} \\ C_{p,m}=\dfrac{\gamma R}{\gamma-1} \end{cases}$$

理想气体绝热过程(Adiabatic process)

若求在 **p-V** 图的绝热线上某点的斜率，利用绝热过程微分方程



绝热过程：

$$pV^{\gamma} = C_1 \Rightarrow \left(\frac{dp}{dV}\right)_s = -\gamma \frac{p}{V}$$

等温过程：

$$pV = C \Rightarrow \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

显然绝热线比等温线要陡

理想气体的多方过程

多方过程：气体中进行的实际过程常可表示为

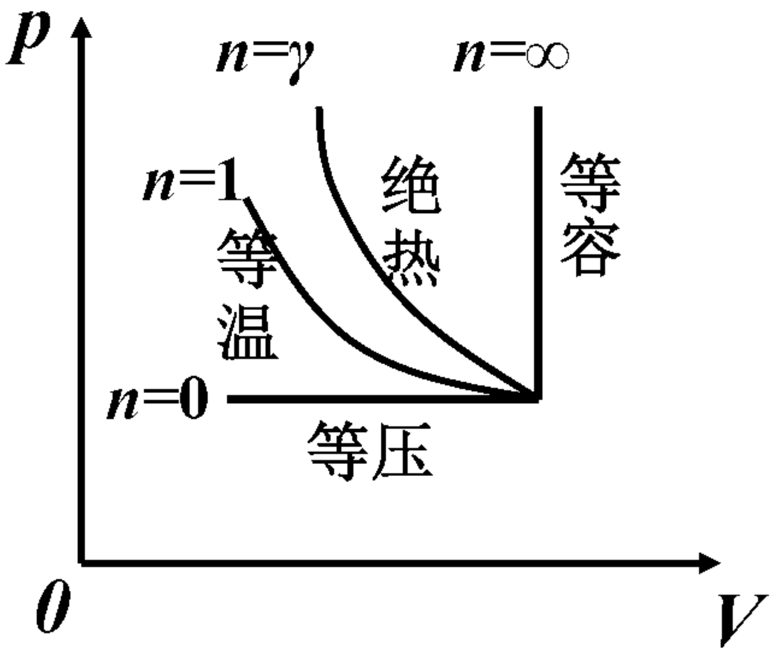
$$pV^n = C_1$$

$$TV^{n-1} = C_2$$

$$p^{n-1}T^n = C_3$$

其中n为多方指数

$$\begin{cases} n=0 & \text{等压过程} \\ n=1 & \text{等温过程} \\ n=\gamma & \text{绝热过程} \\ n=\infty & \text{等容过程} \end{cases}$$



除了以上典型过程以外的所有满足$pV^n=C$ 的过程都是理想气体多方过程，其中n可取任意实数。

多方过程的摩尔热容*

$$\because \, \text{đ}Q = \nu C_{n,m} dT$$

由热力学第一定律得:

$$\nu C_{n,m} dT = \nu C_{V,m} dT + p dV$$

$$\therefore C_{n,m} = C_{V,m} + p(\frac{dV_m}{dT})_n = C_{V,m} + p(\frac{\partial V_m}{\partial T})_n$$

(其中 $V_m = \dfrac{V}{\nu}$)

又 $\because \quad TV^{n-1} = C$

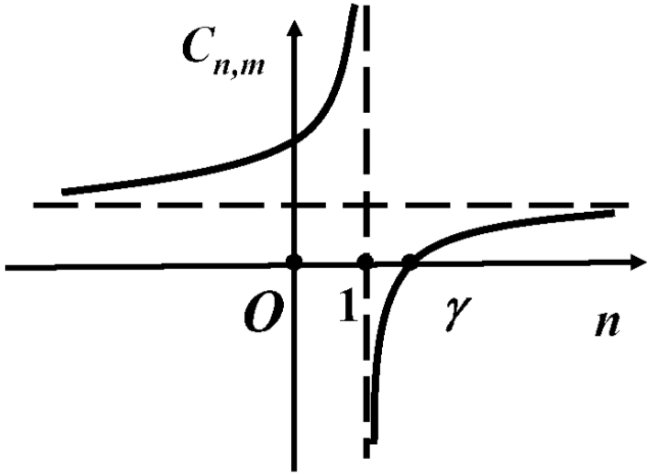
$$\therefore V^{n-1} dT + (n-1)TV^{n-2} dV = 0 \Rightarrow (\frac{\partial V_m}{\partial T})_n = -\frac{1}{n-1}\frac{V_m}{T}$$

多方过程的摩尔热容*

$$\because\ p=\frac{RT}{V_m}\qquad \therefore C_{n,m}=C_{V,m}-\frac{R}{n-1}=C_{V,m}\cdot\frac{\gamma-n}{1-n}$$

这就是多方过程摩尔热容的表达式。

❖从此式可看到，因 n 可取任意实数，故 $C_{n,m}$ 可正、可负。若以n为自变量，$C_{n,m}$ 为函数，画出 $C_{n,m}$-n 的曲线如图所示.



当$n>\gamma$ 时：

$C_{n,m}>0$，$\Delta T>0$时，$\Delta Q>0$ 吸热

若$1<n<\gamma$时：

$C_{n,m}<0$，$\Delta T>0$时，$\Delta Q<0$ 放热，

称为<u>多方负热容</u>

多方负热容举例

i.气体在汽缸中被压缩的时候，若外界对气体作功的一部分用来增加温度，另一部分向外放热，这时$C_{n,m}<0$。这是多方负热容，即系统升温时，反而要放热。

ii. 恒星的多方负热容

多方负热容在恒星演化过程中是一个十分重要的现象。万有引力使恒星收缩，因而引力势能降低，所降低的引力势能的一部分以热辐射形式向外界放热，另一部分能量使自身温度升高。从幼年期恒星变为主序星，就依靠恒星的引力收缩，多方负热容可使星体温度升高到能产生热核反应的温度.