§2.10　可逆过程与可逆体积功

1、可逆过程：将推动力无限小、系统内部及系统与环境之间在无限接近平衡条件下进行的过程，称之。

不可逆过程：过程的推动力不是无限小，系统与环境之间并非处于平衡状态进行的过程。

可逆过程：推动力无限小的理想化过程

1mol理想气体在恒*T*下由始态　500kPa，10dm^3

↓ 恒温

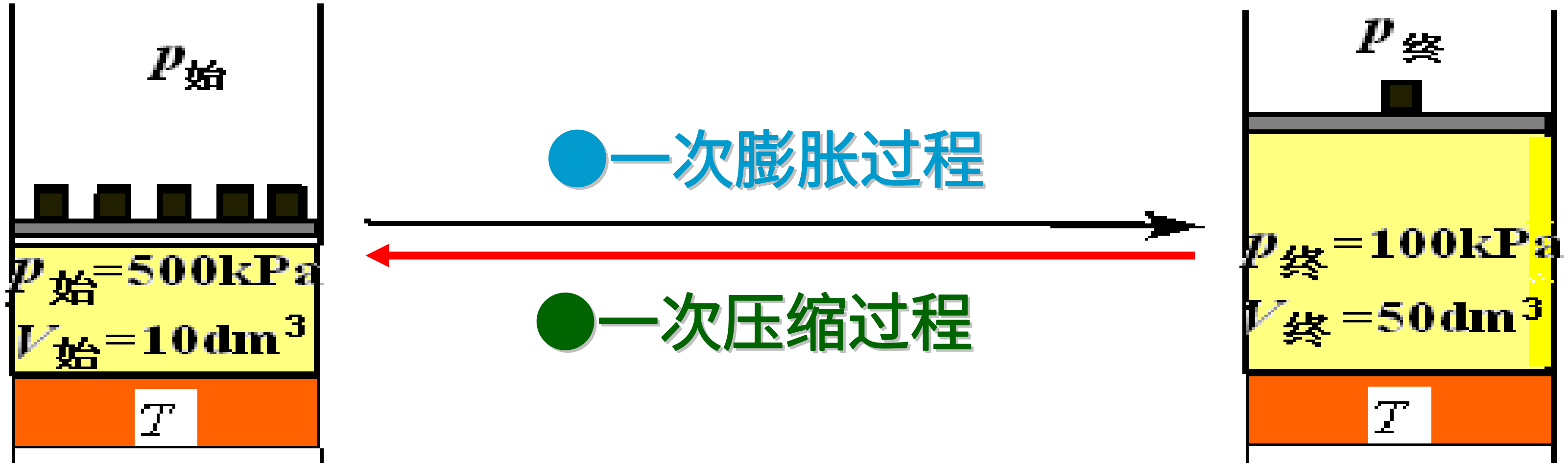
末态　100kPa，50dm^3

不同过程体积功？？

1、可逆过程：

①理想气体恒温膨胀、压缩过程

●一次膨胀过程



●一次膨胀过程

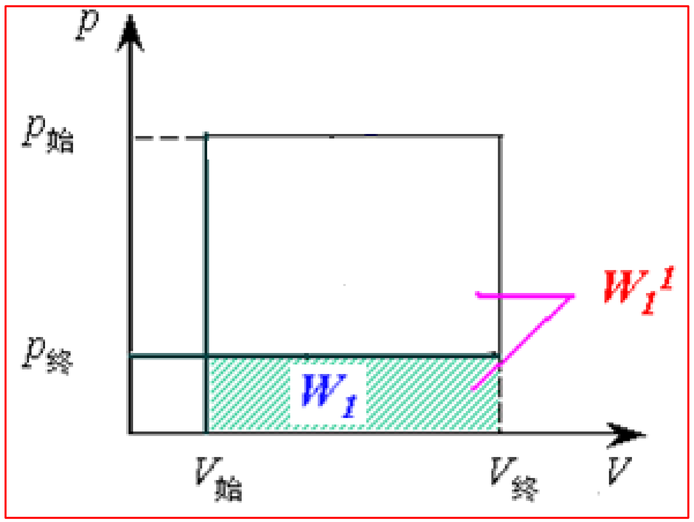
$$W_1 = -p_{终}(V_{终} - V_{始}) = -4\text{kJ}$$

$$Q_1 = -W = 4\text{kJ}$$

●一次压缩过程

$$W_1^1 = -p_{始}(V_{始} - V_{终}) = 20\text{kJ}$$

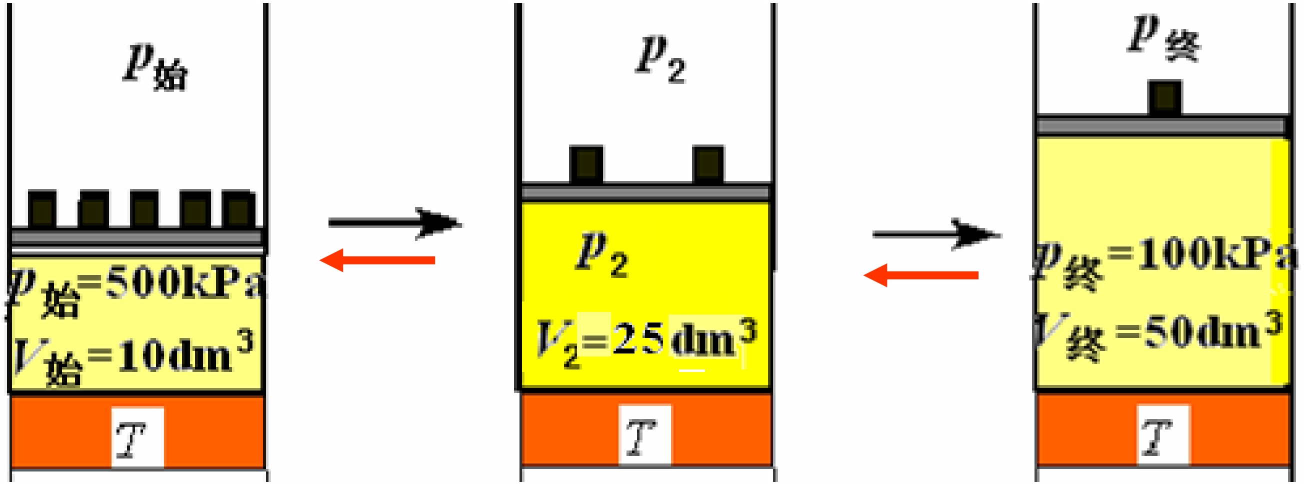
$$Q_1^1 = -W = -20\text{kJ}$$

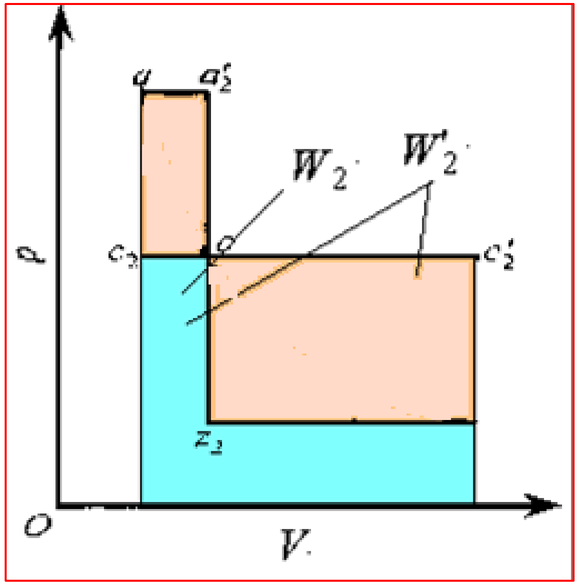


1、可逆过程

①理想气体恒温膨胀、压缩过程

●二次膨胀、压缩过程





●二次膨胀过程

●一次膨胀功为-4.0kJ

$$W_2 = -[200\times(25-10)\times10^{-3}+100\times(50-25)\times10^{-3}]\ \text{kJ} = -5.5\text{kJ}$$

●二次压缩过程

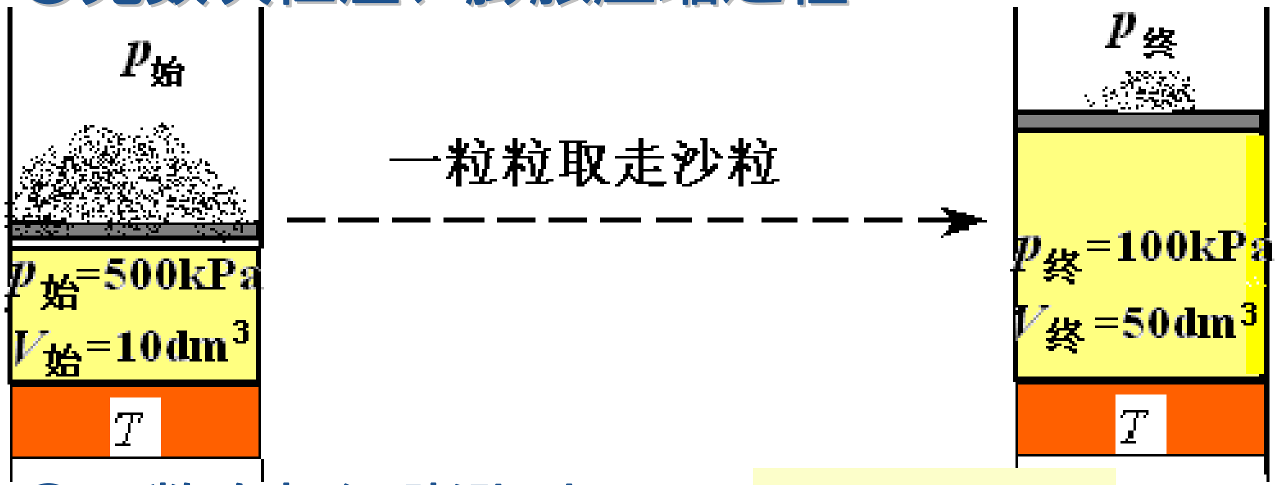
●一次压缩功为20kJ

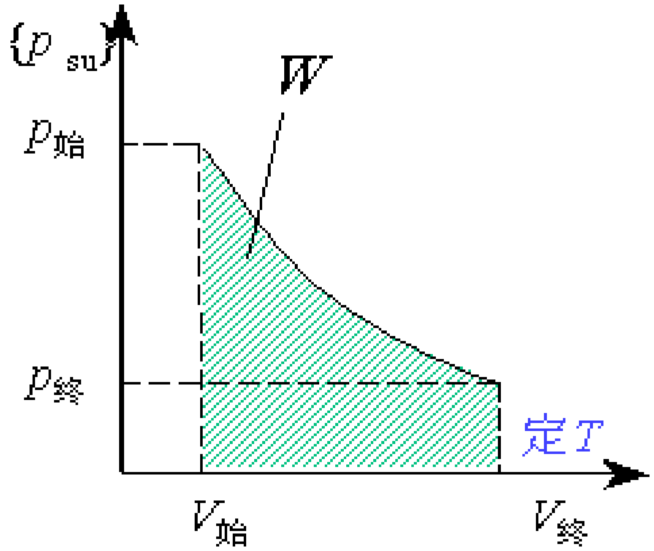
$$W_2^1 = -[200\times(25-50)\times10^{-3}+500\times(10-25)\times10^{-3}]\ \text{kJ} = 12.5\text{kJ}$$

1、可逆过程

①理想气体恒温膨胀、压缩过程

●无数次恒温、膨胀压缩过程





●无数次恒温膨胀功 ← 恒温可逆膨胀

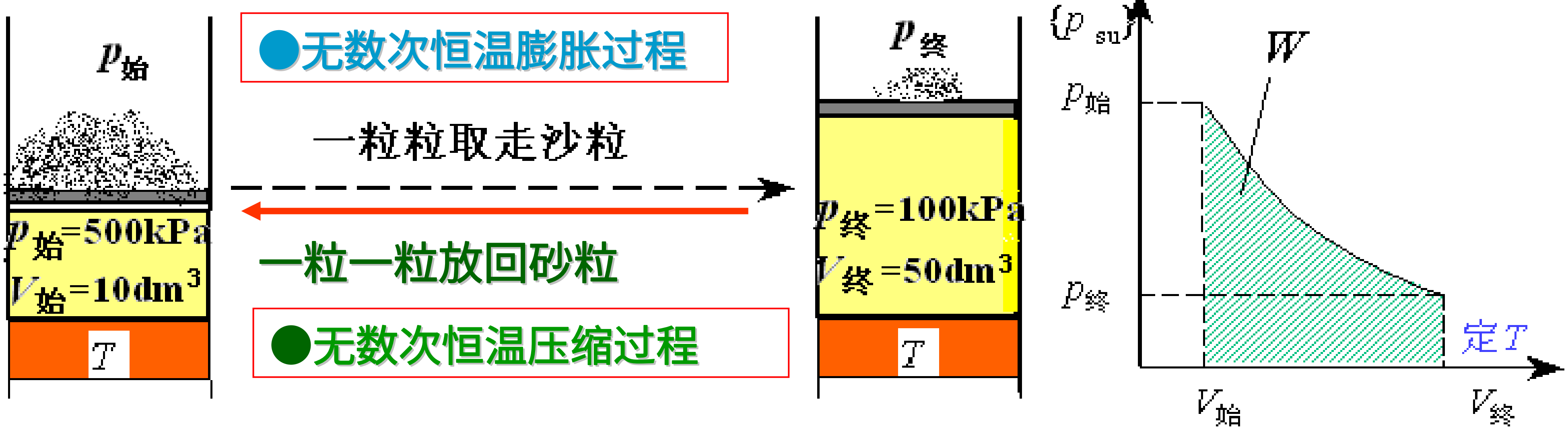
$$\delta W = -p_{外}\mathrm{d}V = -(p-\mathrm{d}p)\mathrm{d}V \approx -p\mathrm{d}V$$

$$W_a = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} = p_1V_1\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$= \left(5\times10^5\times10\times10^{-3}\ln\frac{10}{50}\right)\mathrm{J} = -8.047\mathrm{kJ}$$

1、可逆过程

①理想气体恒温膨胀、压缩过程



●无数次恒温压缩功

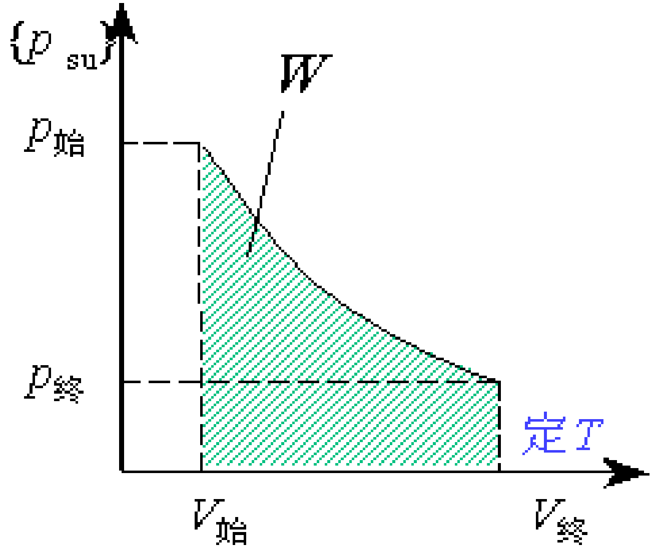
$$\delta W = -p_{外}\mathrm{d}V = -(p+\mathrm{d}p)\mathrm{d}V \approx -p\mathrm{d}V$$

$$W_{a}^{1} = -\int_{V_2}^{V_1} p\mathrm{d}V = \int_{V_2}^{V_1}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= \left(5\times10^{5}\times10\times10^{-3}\ln\frac{50}{10}\right)\mathrm{J} = 8.047\mathrm{kJ}$$

1、可逆过程

①理想气体恒温膨胀、压缩过程



●无数次恒温膨胀功 ← 恒温可逆膨胀

$$W_a = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = p_1V_1\ln\frac{V_1}{V_2} = -8.047\mathrm{kJ}$$

●无数次恒温压缩功 ← 恒温可逆压缩

$$W_a^{1} = -\int_{V_2}^{V_1} p\mathrm{d}V = p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1} = 8.047\mathrm{kJ}$$

●正逆过程总的结果是系统恢复到原来的状态；

●环境能够恢复到原来的状态，不留下任何痕迹。

●此时系统对环境作最大功，环境对系统作最小功

§2.10　可逆过程与可逆体积功

1、可逆过程

①理想气体恒温膨胀、压缩过程

②可逆过程的特点：

- 可逆过程的推动力无限小，其间经过一系列平衡态，过程进行得无限缓慢；
- 可逆过程结束后，系统若沿原途径逆向进行回复到原状态，则环境也同时回复到原状态；
- 可逆过程系统对环境作最大功（环境对系统作最小功）。

2．可逆体积功的计算

（1）理想气体恒温可逆过程

理想气体恒温过程 ：$\Delta U = 0$， $\Delta H = 0$ ， $Q = -W$

可逆体积功 $\delta W_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V$

$$W_{\mathrm{r}} = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\boxed{W_{\mathrm{r}} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}}$$

适用条件：理想气体 恒温可逆过程

例：1mol某理想气体，$C_{V,m}=20\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 由始态300 K、200 kPa分别经过下列恒温过程变化到终态压力为100 kPa，求Q、W、ΔU、ΔH。
（1）可逆膨胀;（2）恒外压膨胀，外压等于终态压力;
（3）向真空膨胀。

解 :对于理想气体恒温过程有 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$

（1）可逆膨胀 $W_1=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=\left[1\times 8.314\times 300\times \ln\frac{100}{200}\right]\text{J}=-1729\text{J}$

$Q_1=-W_1=1729\text{J}$

（2）恒外压膨胀 $W_2=-p_{外}(V_2-V_1)=-p_2\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right)=-nRT\left(1-\frac{p_2}{p_1}\right)$

$$=\left[-1\times 8.314\times 300\times\left(1-\frac{100}{200}\right)\right]\text{J}=-1247\text{J}$$

$Q_2=-W_2=1247\text{J}$

（3）向真空膨胀 $W_3=-p_{外}(V_2-V_1)=0\ \text{J}$

$Q_3=-W_3=0\ \text{J}$

(2) 理想气体绝热可逆过程

①绝热可逆过程方程式

理想气体绝热 $\delta Q_r=0$ 可逆膨胀或压缩功 $\delta W_r=-p\mathrm{d}V$

据热一律得 $\mathrm{d}U=\delta Q_r+\delta W_r=-p\mathrm{d}V$

理想气体 $\mathrm{d}U=nC_{V,m}\mathrm{d}T$

$$nC_{V,m}\mathrm{d}T=-p\mathrm{d}V=-\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

整理后得：$C_{V,m}\dfrac{\mathrm{d}T}{T}+R\dfrac{\mathrm{d}V}{V}=0$ 即 $C_{V,m}\mathrm{d}\ln T+R\mathrm{d}\ln V=0$

理想气体从p_1、V_1、T_1绝热可逆变化至p_2、V_2、T_2时，得积分式

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R}=1$$

将 $\dfrac{V_2}{V_1}=\left(\dfrac{T_2/T_1}{p_2/p_1}\right)$ 代入

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{p,m}}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-R}=1$$

将 $\dfrac{T_2}{T_1}=\dfrac{p_2}{p_1}\cdot\dfrac{V_2}{V_1}$ 代入

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{C_{V,m}}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{C_{p,m}}=1$$

理想气体绝热可逆过程方程式

理想气体绝热可逆过程方程其它表示形式

令 $\gamma = \dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$ 称之为热容比

$$C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}\ln T + R\,\mathrm{d}\ln V = 0$$ 由于 $R = C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}}$

$$C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}\ln T + (C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}})\,\mathrm{d}\ln V = 0$$

$$\mathrm{d}\ln T + \left(\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} - 1\right)\mathrm{d}\ln V = 0$$ 即 $\mathrm{d}\ln T + (\gamma - 1)\,\mathrm{d}\ln V = 0$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1$$ → $TV^{r-1}=k$（常数）

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 1$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = 1$$ → $pV^{r}=k$（常数）

理想气体绝热可逆过程方程式

②理想气体绝热可逆过程的体积功

因为绝热 $Q=0$　据热一律 $\Delta U=W$

※ $W=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$

※ $W=-\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V=\dfrac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\dfrac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\dfrac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)$

证明： $\because (p_2/p_1)\cdot(V_2/V_1)^r=1$　$\therefore pV^r=k$（常数）

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} pdV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{k}{V^{\gamma}}\mathrm{d}V=-\left[\frac{k}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}}\right]_{V_1}^{V_2}=-\left[\frac{k}{(1-\gamma)V_2^{\gamma-1}}-\frac{k}{(1-\gamma)V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$=\frac{k}{\gamma-1}\left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right]=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)=\frac{1}{\gamma-1}\left[\frac{p_2V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{p_1V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$=\frac{1}{\gamma-1}(p_2V_2-p_1V_1)\quad=\frac{nR(T_2-T_1)}{\gamma-1}$$

$\because$　$\dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\gamma$　　$\dfrac{C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\gamma-1=\dfrac{R}{C_{V,\mathrm{m}}}$

$$\boxed{\therefore W=\frac{nR(T_2-T_1)}{\gamma-1}=nC_{V,m}(T_2-T_1)}$$

例：10mol某理想气体，由始态300K、1000kPa依次经过下列过程：（1）恒容加热到600K;（2）再恒压冷却到500K;（3）最后可逆绝热膨胀至400K。已知该气体的热容比 γ=1.4，试求整个过程的Q、W、ΔU、ΔH。

解：简要写明系统的状态变化的途径和特征

$n = 10\text{mol}$

$$\begin{cases} T_1 = 300\text{K} \\ p_1 = 1000\text{kPa} \\ V_1 \end{cases} \xrightarrow[1]{\text{恒容加热}} \begin{cases} T_2 = 600\text{K} \\ p_2 \\ V_2 = V_1 \end{cases} \xrightarrow[2]{\text{恒压冷却}} \begin{cases} T_3 = 500\text{K} \\ p_3 = p_2 \\ V_3 \end{cases} \xrightarrow[3]{\text{可逆绝热膨胀}} \begin{cases} T_4 = 400\text{K} \\ p_4 \\ V_4 \end{cases}$$

已知： $\gamma = \dfrac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = 1.4$， $C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$

解得 $C_{p,\text{m}} = 3.5R$， $C_{V,\text{m}} = 2.5R$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_4} nC_{V,\text{m}}\text{d}T = nC_{V,\text{m}}(T_4 - T_1) = \left[10 \times 2.5 \times 8.314 \times (400 - 300)\right]\text{J} = 20.79\ \text{kJ}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_4} nC_{p,\text{m}}\text{d}T = nC_{p,\text{m}}(T_4 - T_1) = \left[10 \times 3.5 \times 8.314 \times (400 - 300)\right]\text{J} = 29.10\ \text{kJ}$$

$$\begin{cases} T_1 = 300\text{K} \\ p_1 = 1000\text{kPa} \\ V_1 \end{cases} \xrightarrow[1]{\text{恒容加热}} \begin{cases} T_2 = 600\text{K} \\ p_2 \\ V_2 = V_1 \end{cases} \xrightarrow[2]{\text{恒压冷却}} \begin{cases} T_3 = 500\text{K} \\ p_3 = p_2 \\ V_3 \end{cases} \xrightarrow[3]{\text{可逆绝热膨胀}} \begin{cases} T_4 = 400\text{K} \\ p_4 \\ V_4 \end{cases}$$

功是过程的变量，应分步计算后求和

$$W_1 = 0$$

$$W_2 = -p_2(V_3 - V_2) = -nR(T_3 - T_2)$$

$$W_3 = \Delta_3^4 U = nC_{V,\mathrm{m}}(T_4 - T_3)$$

整个过程的功为

$$W = W_2 + W_3 = -nR(T_3 - T_2) + nC_{V,\mathrm{m}}(T_4 - T_3)$$

$$= [10 \times 8.314 \times (500 - 600) + 10 \times 2.5 \times 8.314 \times (400 - 500)]\ \mathrm{J}$$

$$= -12.47\ \mathrm{kJ}$$

整个过程的热为

$$Q = \Delta U - W = [20.79 - (-12.47)]\ \mathrm{kJ} = 33.26\ \mathrm{kJ}$$