

不同过程下体积功的计算方法

某一系统经过某一过程，由状态 I 变成状态 II 之后，如果能使系统和环境都完全复原（即系统回到原来的状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响，环境也复原），这样的过程就称为可逆过程。反之，如果用任何方法都不能使系统和环境完全复原，则称为不可逆过程。

系统在等温条件下，从体积 V_1 变化到 V_2 的过程会做体积功，完成此过程可通过自由膨胀（压缩）、恒外压膨胀（压缩）、多次恒外压膨胀（压缩）和可逆膨胀（压缩）等不同途径来实现。而功与途径有关，所以采取不同的膨胀过程，系统对环境所做的体积功是不同的。

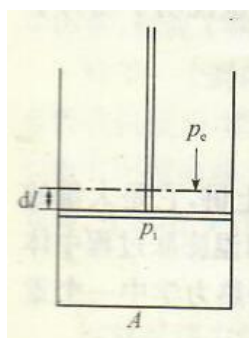


图 4.2 体积功的定义

如图 4.1 所示，一定量的理想气体放在一横截面积为 A 的活塞圆筒内，筒内气体的压力为 p_1 ，环境压力为 p_{ex} 。在忽略活塞的质量、且活塞与圆筒壁间无摩擦力的条件下，假若 $p_1 > p_{ex}$ ，此时气体必然发生膨胀。假设系统活塞向外移动的距离为 dl ，此时系统克服外力 $f (= p_{ex}A)$ 所做的体积功

$$\delta W = -f \cdot dl = -p_{ex}A \cdot dl = -p_{ex}dV \quad (4.19)$$

式中 dV 为系统的体积变化量。

下面来计算不同过程所做的体积功。

1. 自由膨胀过程

在环境外压 $p_{ex}=0$ 条件下的膨胀过程称为自由膨胀过程，由式 4.19 可知，外压 p_{ex} 为 0， $W_1=0$ ，故系统对外不做功。

2. 恒外压膨胀

在环境外压 p_{ex} 一定的条件下，系统内的理想气体发生等温膨胀(图 4.3a)，体积从 V_1 变化到 V_2 。此时，系统对外所做的体积功

$$W_2 = -p_{ex}(V_2 - V_1) \quad (4.20)$$

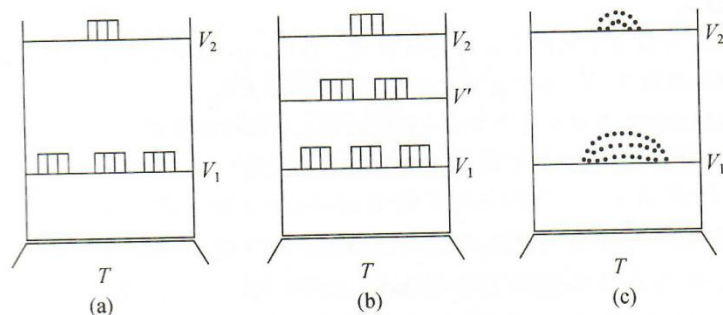


图 4.3 三种膨胀过程示意图

(a) 恒外压膨胀过程; (b) 多次恒外压膨胀过程; (c) 可逆膨胀过程

3. 多次恒外压膨胀

如图 4.3b 所示, 环境外压分次减小, 系统内的理想气体发生多次膨胀。假设第一次外压为 p_{ex}' , 系统从 V_1 膨胀到 V_1' , 再次将外压降低到 p_{ex} , 系统从 V_1' 膨胀到 V_2 。此时, 系统对外所做的体积功

$$W_3 = -[p_{ex}'(V_1' - V_1) + p_{ex}(V_2 - V_1')] \quad (4.21)$$

4. 可逆膨胀

如图 4.3c 所示, 外压总比系统压力小一个无限小的 dp , 系统内理想气体从 V_1 膨胀到 V_2 需要无限长时间。由于在此过程中每一步系统压力总比外压大无限小的 dp , 系统内理想气体的膨胀相当于发生在近近平衡态条件下。整个过程可看作一系列极接近的平衡态构成, 此时对应的过程即为可逆膨胀过程(即准静态过程)。系统对环境所做的体积功通过积分法计算。

因为 $p_{ex} = p_1 - dp$

$$\delta W = -p_{ex} dV = -(p_1 - dp) dV$$

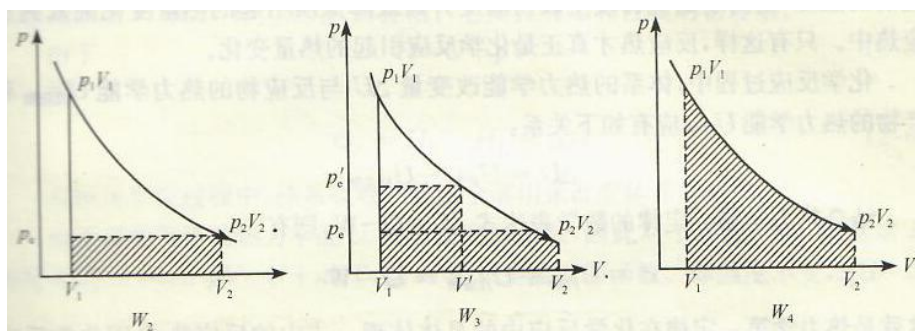
$$W_4 = -\sum p_{ex} dV = -\sum (p_1 - dp) dV \approx -\int p_1 dV$$

根据理想气体状态方程可知, $pV = nRT$, 代入上式可得,

$$W_4 = -\int p_1 dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.22)$$

系统发生可逆膨胀时所做的体积功可通过式 4.22 计算得到。

图 4.4 描述了三种膨胀过程所做的体积功(阴影部分), 结果显示, 理想气体通过可逆过程发生等温膨胀时所做的体积功最大(图 4.4c)。



(a) 恒外压膨胀过程

(b) 多次恒外压膨胀过程

(c) 可逆膨胀过程

图 4.4 三种膨胀过程下的体积功示意图

由热力学第一定律可知, 在理想气体发生等温膨胀时, 以可逆过程进行时, 系统对环境做的功最大, 吸收热量最多; 反之, 在理想气体发生等温压缩时, 以可逆过程进行时, 环境对系统做的功最小, 系统放出的热量最少。