

恒温过程的热量传递

刘玉琛*, 王铭琦

东北农业大学理学院应用化学系, 哈尔滨 150036

摘要: 目前, 基于物化教材上对“恒温过程”和“热”的定义, 初学者在理解恒温过程的热量传递时往往会产生很大困惑。对概念的孤立和片面理解是造成该结果的根本原因。本文借助数学上的极限思想, 以理想气体的恒温可逆膨胀过程为例, 对该过程的能量传递做出详细剖析, 以消除物理化学初学者在入门期的学习障碍。

关键词: 理想气体; 恒温过程; 热; 功

中图分类号: G64; O642

Discussion of Heat Transfer in Isothermal Process

LIU Yuchen*, WANG Mingqi

Department of Applied Chemistry, School of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150036, P. R. China.

Abstract: At present, the definition of isothermal process and heat in textbooks of physical chemistry make students confused when investigating heat transfer of the isothermal process. Isolated and incomplete understanding of concepts are the fundamental causes of the result. In order to clear the learning barrier for the beginner of physical chemistry, by taking isothermal reversible expansion process of perfect gas as an example, the heat transfer of isothermal process was explained in detail, and the mathematical limit thought was used in analysis process in the article.

Key Words: Perfect gas; Isothermal process; Heat; Work

恒温过程, 是指系统与环境温度相等并恒定不变的过程^[1-10], 也偶见某些教材把该过程称为等温过程^[11]或定温过程^[12]。但无论哪种定义, 教材都无一例外地强调该过程中系统与环境之间是不存在温差的。所谓热, 是指环境和体系之间因温差的存在而引起的一种能量传递形式^[1-12]。显然, 如果从两个概念的表层意义上出发, 因恒温过程体系和环境不存在温差, 就会得出该过程无热量传递的结论。然而, 在教材随后各章节关于“功与过程”以及“卡诺循环”的讨论中, 理想气体发生恒温可逆变化时, 体系与环境之间却无一例外发生了热的传递。教材上并没有给出关于这一问题的更多解释, 于是这成为横亘在初学者学习过程中难解的矛盾。究其根本原因, 在于初学者对热力学相关基本概念的理解是孤立的, 未能做到将“恒温过程”“准静态过程”“热”“功”等概念融合理解。本文借助数学上的“极限”思想, 将理想气体的恒温可逆膨胀过程分解为无限多个微小的过程, 并对其能量交换做出详细解析, 将相关概念深度融合, 以消除物理化学初学者在入门期的学习障碍。

1 理想气体恒温可逆过程的热量传递

理想气体是不计分子间作用力和不计分子体积的简单模型, 以该模型为研究对象推演的许多定理、公式或结论与真实系统相比虽然有所偏差, 但经过校正都会在实际中得到相应的应用。高温、低压的实际气体的行为是非常接近理想气体的, 因此以理想气体为研究体系既有理论意义又有现实意义。现以理想气体的恒温可逆膨胀过程为例, 来说明恒温过程的能量传递情况。图 1 中 AB 线代表一个宏观的恒温可逆膨胀过程, 当然这这也是一个宏观的准静态过程。在体系与环境温度保持一致并恒定的前提下, 体系从 A 状态变化成 B 状态, 经历了无限缓慢且无限接近平衡态的过程。因此, 线上各点即可表示体系恒温可逆膨胀过程所经历的无限多个状态, 这里我们取任意无限微小的准静态过程 MN 进行讨论(图 1)。根据焦耳实验推论可知, 理想气体的热力学能只是温度的函数, 即温度不变, 热力学能不变, 因此在恒温过程中, $dU = 0$ 。又根据热力学第一定律($dU = \delta Q + \delta W$)推知, 该过程功和热的能量传递总和为零, 即理想气体在对环境做功的同时又从环境吸收了等量的热, 从而维持了体系温度和热力学能的恒定。然而, 根据热的定义, 当体系和环境之间没有温差时, 热量传递是不会发生的。因此, 在 MN 这一微小恒温可逆膨胀过程中, 功输出和热传递的过程是有先后顺序的。功输出在先, 热吸收紧随其后, 前者制造了体系和环境之间的极小温差, 后者又立即补偿了这个极小温差, 从而使体系恢复初始温度, 与环境温度保持一致。为了详细阐明该过程的状态变化以及能量传递, 我们将 MN 曲线段的平面图加以扩大来获得清晰的视觉效果, 如图 2 所示。根据上述分析, 理想气体从 M 状态变化到 N 状态的过程可划分为两个阶段。第一阶段, 体系与环境温度相同, 没有温差, 不存在热交换, 即 $\delta Q_1 = 0$ 。理想气体发生的膨胀为绝热可逆膨胀, 对外做功, $\delta W_1 < 0$ 。根据热力学第一定律和焦耳实验的推论可知, 该阶段体系热力学能 U 减小, T 亦减小。因环境是无限大的恒温热源, 则体系与环境之间产生了微小温差 dT 。体系在 p - V 图上的状态变化将偏离 AB 恒温曲线, 即从 $M(p_M, V_M, T)$ 点变化到 $X(p_X, V_X, T-dT)$ 点, MX 曲线表示一无限微小的绝热可逆变化过程。第二阶段, 体系与环境之间产生的温差 dT 将会促使体系从环境吸收热量, $\delta Q_2 > 0$; 同时体系将继续膨胀对外做功, $\delta W_2 < 0$ 。在 p - V 图上, 体系从 $X(p_X, V_X, T-dT)$ 点变化到 $N(p_N, V_N, T)$ 点。该阶段吸收的热量 δQ_2 抵消了 MX 和 XN 两膨胀过程中损耗的功 $\delta W_1 + \delta W_2$, 从而使体系的热力学能和温度都恢复到原来的数值, 体系状态重新回到 AB 恒温线上。毫无疑问, 准静态过程 MN 被另两个更微小的准静态过程(MX 和 XN)所分解, 温度 T 经历无限微小波动后又复原, 而 p 、 V 的确发生了微小变化。这样的微小变化过程将无限多次的连续呈递, 直至终态, 最后温度维持恒定, 而 p 、 V 却有了显著的变化。

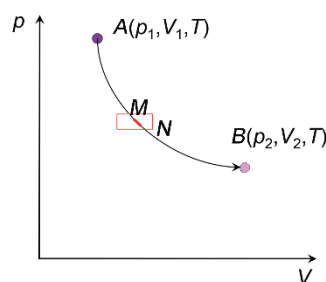


图 1 理想气体的恒温可逆膨胀过程

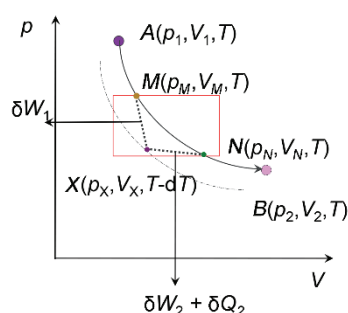


图 2 理想气体无限微小恒温可逆膨胀过程的能量传递

综上所述, 任一微小恒温可逆膨胀过程温度 T 的无限微小波动, 都将会促使体系和环境之间发生热量传递。恒温可逆膨胀过程是由无限多个 $M \rightarrow X \rightarrow N$ 微小过程所组成的, 因此在 p - V 图上, 将 AB 过程分解成若干个无限微小 $M \rightarrow X \rightarrow N$ 。体系温度的每一次微小波动将使体系温度偏离 AB 恒温线, 中间态分别记为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 $\cdots$ 、 X_i 点, 如图 3 所示。这些点分布在与恒温线 AB 相差一无穷小量 dT 的恒

温线 $A'B'$ 上。对于无限缓慢的准静态过程来说, $A'B'$ 和 AB 是无限接近的两条恒温线, 是几近重叠的。 dT 这个极小的温差成了宏观恒温可逆过程中的一种温度变化趋势, 温度的趋低或趋高必然导致热传递的发生。

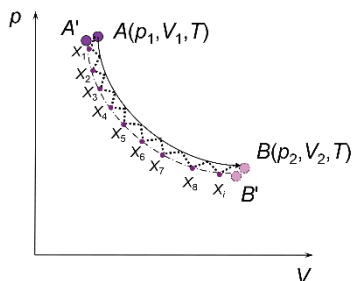


图3 宏观恒温可逆膨胀过程的分解

总之, 恒温可逆过程的功热传递虽几近同步却依然有主从次序。只有先发生功的传递, 才能产生极小的温差或温度变化趋势, 给热量的传递创造条件; 而极小温差或温度变化趋势一旦产生, 热传递会随即开始, 从而阻止体系产生温度的变化。从这个意义上讲, 功传递在恒温变化过程中占据着驱动能量传递的主导地位。在理想气体的恒温可逆过程中得到的结论扩展到普通封闭体系的恒温过程仍然适用, 因为二者在“功热传递关系”这一点上是一致的。一般的恒温变化过程虽然并不是以准静态方式完成, 但温度这个状态函数却经历了无限接近平衡态的变化, 即无限多次的因功传递偏离某温度值, 又无限多次因热传递恢复该温度值。

2 焦耳实验中的热与功

焦耳实验是理想气体(低压气体)的自由膨胀过程^[1-7], 如图 4(a)所示, 在连通器的一端封闭一定量的低压气体, 另一端抽成真空, 打开活塞后, 低压气体则向真空膨胀。从开始膨胀直至达到平衡, 水浴的温度未发生变化, 如图 4(b)所示。显然, 水浴是量度体系是否发生热传递的量热器, 同时它也是与体系密切相关的环境。但是, 它的温度无变化能说明体系与环境之间没有热传递吗? 这也是初学者在理解恒温过程热传递时会迷惘的问题。解释这个问题, 我们需要注意到: 焦耳实验中盛装低压气体的玻璃连通器是刚性容器, 过程中它不会产生体积的变化, 所以与水浴之间不会发生任何形式功的传递; 同时理想气体又向真空膨胀, 亦是不做功的过程。该过程如若水浴温度没发生变化, 则必定证明水浴与低压气体之间没有发生热量传递。因此, 恒温过程热量传递是否存在取决于功传递是否优先发生, 如果功传递没有发生, 热传递一定不会发生。

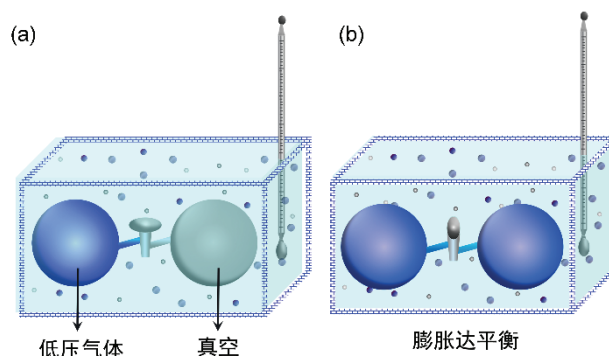


图4 理想气体向真空膨胀(焦耳实验)

(a) 膨胀前; (b) 膨胀后

3 结论

封闭体系恒温过程的热量传递归根结底还是由体系和环境之间的温差引起的,只不过这一温差呈现为体系与环境之间的一个极小的温度波幅。该波动由功传递的带动而产生,由热传递的补偿而消失,并且周而复始,往复运动,直至过程结束。功传递是恒温过程能量传递的主导者,热传递在其创造了温差之后才有发生的条件。明确恒温过程的功热“传递”关系,更有助于初学者理解热力学第二定律中的功热“转化”关系。

参 考 文 献

- [1] 韩德刚,高执棣,高盘良.物理化学(上册).第2版.北京:高等教育出版社,2009: 10.
- [2] 范康年.物理化学(上册).第2版.北京:高等教育出版社,2005: 408-410.
- [3] 高月英,戴乐蓉,程虎民,齐利民.物理化学(上册).北京:北京大学出版社,2007: 6.
- [4] 胡英.物理化学(上册).第4版.北京:高等教育出版社,2001: 56.
- [5] 傅献彩.物理化学(上册).第5版.北京:高等教育出版社,2008: 70.
- [6] 鲁新宇,刘建兰,冯鸣.物理化学.北京:化学工业出版社,2008: 26.
- [7] 何玉萼,袁永明,薛英.物理化学(上册).北京:化学工业出版社,2006: 23.
- [8] 丹尼尔斯,F.;艾伯特,R. A.物理化学.北京:机械工业出版社,1984: 14.
- [9] 张玉军.物理化学.北京:化学工业出版社,2008: 4.
- [10] 王光信,孟阿兰,任志华.物理化学.第3版.北京:化学工业出版社,2007: 18.
- [11] 朱传征,褚莹,许海涵.物理化学(上册).第2版.北京:高等教育出版社,2008: 19.
- [12] 叶非.物理化学及胶体化学.第2版.北京:中国农业出版社,2009: 6.