热容量与多方过程

Joaquim Anacleto

波尔图大学特拉斯蒙特斯和上杜罗大学科学与技术学院物理系，Quinta de Prados，5000-801 雷阿尔城，葡萄牙

IFIMUP-IN 与物理与天文学系，理学院，波尔图大学，R. do Campo Alegre s/n，4169-007 波尔图，葡萄牙

电子邮件：anacleto@utad.pt

ORCID：https://orcid.org/0000-0002-0299-0146

摘要

本文在热容量这一更广泛的概念框架内，分析理想气体的多方过程。为回答热容究竟是过程函数、路径函数还是状态函数这一问题，我们认为，暂且应将热容视为路径函数；若其沿路径保持恒定，则相应的过程就是多变过程。在所有路径中，只有两种路径——定容和定压路径——对应的热容量——$_{V}C$ 和 $_{P}C$——是状态函数，即系统性质。本文的讨论兼具科学价值与教学意义，因为它揭示了本科课程中的一些问题，而这些问题在物理学教科书中并未得到充分详尽的阐述，即使是最先进的教科书也不例外。

关键词：热容、多方过程、过程函数、路径函数、状态函数

1. 热容量：过程函数还是路径函数?

热力学教学中的一项典型实验任务是测定系统的热容，例如一定量水的热容。一种可行的方法是用火焰加热系统，并测量其温升。使温度发生微小变化 $\mathrm{d}T$ 所需的微小热量 $Q\delta$与热容 C 的关系为 [1]

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}. \tag{1}$$

尽管这个实验在概念上很简单，但很难测量从火焰进入系统的热。因此，从实验角度来看，与其使用火焰，不如使用放置在系统内部并成为系统一部分的电阻 r 来加热系统；该电阻连接到一个具有电动势ε 的电池，而电池置于环境中。在这种设置下，供应给系统的能量并不是

热，而是耗散性的（电）功，W_{D}，其微分为$\delta W_{\mathrm{D}}=I^{2}R\,\mathrm{d}t$（见附录），其中 $\mathrm{d}t$ 为无穷小加热时间。热容与 δW_{D} 和 $\mathrm{d}T$ 的关系为

$$C=\frac{\delta W_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}T}. \tag{2}$$

比较（1）和（2），δQ 和 δW_{D} 对系统的影响无法区分 [2]。然而，尽管用图表示时系统状态的序列沿着相同的路径，热或耗散功导致温度升高却是两个不同的过程，因为热会使系统和环境的熵都发生变化，而耗散功只会使系统的熵发生变化。

路径和过程是不同的概念。路径定义为由仅涉及系统变量的数学关系描述的系统状态序列。相比之下，过程是系统与环境之间的相互作用，其描述不仅涉及系统变量，也涉及环境变量。

假设（1）是 C 的定义，那么热容是过程函数，而不是路径函数，因为系统沿给定路径变化时，C 的值可能不同，具体取决于是否存在 δQ 或 δW_{D}，或两者兼有。如果将（2）视为 C 的定义，情况也同样如此。因此，（1）和（2）单独都不足以构成恰当的定义，因为它们与 C 的实验测定不一致：所得数值因过程而异，即取决于加热过程中使用的是热、耗散功，还是两者兼用。

上述考量使我们将两个（不充分的）定义（1）和（2）合并为一个统一的定义。该定义不仅与 C 的实验测定相一致，也符合这样一个事实：δQ 和 δW_{D} 对系统产生的效果无法区分（尤其是造成相同的温度变化）[2]。因此，我们提出以下关系：

$$C=\frac{\delta Q+\delta W_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}T}. \tag{3}$$

定义（3）在现有文献中几乎未见，它将 C 确立为路径函数；正如前文所述，路径函数不同于过程函数。与先前的定义相比，这一定义更为合适，因为它不依赖环境变量，而仅取决于系统在过程中的演化。我们接下来要考虑的问题是：C 也可以是状态函数吗？如果可以，在哪些情况下？

2. 热容量作为状态函数

为了确认（3）中 C 的定义确实是路径函数，我们考虑一种等价表达式，其中仅显式出现系统变量。如附录所示，根据描述过程的基本方程 [3], 我们有

$$\delta Q - \delta W_{\mathrm{D}} = T\,\mathrm{d}S, \tag{4}$$

其中 S 为系统熵。将式（4）代入式（3），得到

$$C = \frac{\delta Q - \delta W_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}. \tag{5}$$

因此，在 S–T 路径上的每一点，C 均由温度和斜率决定。在另一种表示中，例如 V–T 路径中，S 可视为 T 和 V 的函数，即 $S(T,V)$；因此，式（5）中的 $\mathrm{d}S$ 可替换为

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{6}$$

因此,

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{7}$$

分别利用定义如下的热膨胀系数和压缩系数 α 和 κ_T,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{8}$$

and

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{9}$$

我们得到$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ [3]。因此，(7) 可以改写为

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\frac{\alpha}{\kappa_T}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{10}$$

(5) 和 (10) 均表明，按 (3) 定义的 C 是一个路径函数，且仅用系统变量表示。这与 (1) 和 (2) 形成对比，其中 $\delta Q = T_{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}S$ and $\delta W_{\mathrm{D}} = \varepsilon_{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}t$，这里 T_{e} 和 S_{e} 分别是环境的温度和熵，而 ε_{e} 是电池电动势，也属于环境变量。

由 (5) 可知，对于等熵过程，$\mathrm{d}=0\ \ S$ and $0C=$；对于等温过程，$\mathrm{d}=0\ \ T$ and $C=\infty$。在其他所有可能的路径中，有两种路径会使热容成为状态函数，即系统性质。根据 (10)，其中一条路径由 $\mathrm{d}=0\ \ V$ 定义（等容过程），此时 C 成为定容热容 $_{V}C$:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V . \tag{11}$$

另一条路径由 $\mathrm{d}=0\ \ P$（等压过程）定义，此时 C 变为定压热容 $_{P}C$:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\frac{\alpha}{\kappa_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{12}$$

结合式（8）和（11），式（12）可写为

$$C_P = C_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} . \tag{13}$$

为彰显热力学形式体系的作用，我们考虑路径 $\mathrm{d}=0\ \ S$（等熵过程），并利用式（5）、（10）和（11）得到 $_{V}C$ 的等价表达式:

$$C_V = -T\frac{\alpha}{\kappa_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S . \tag{14}$$

这说明了$_{V}C$ 和$_{P}C$ 的重要性：它们是状态函数，构成了重要的系统性质，而式（5）和（10）给出的其他所有热容量都是路径函数。因此，$_{V}C$和$_{P}C$ 仅取决于系统状态，而式（11）、（12）和（14）右侧的下标V、P和S并不指代特定路径，而是表示偏导时保持不变的变量。这一点很重要，却常常被误解。

简单系统（也称为PVT系统）具有若干性质，其中只有三个是相互独立的。最容易测量的性质是$_{P}C$ 、α 和$_{T}\kappa$ ；因此，选取这些性质作为基本性质[4, 5]，其他所有性质都可以与之关联；例如，$_{V}C$可由（13）求得。

3. 理想气体的多方过程

对于液体和固体，$^{2}\!/_{T}\approx 0\alpha\kappa$ ，这意味着$_{V}\ \ _{P}C\ \ C\approx$ ，依据（13）。然而，对于气体而言，情况并非如此，因为$_{V}C$ 和$_{P}C$差异显著。考虑理想气体，其

状态方程为

$$PV = nRT\,, \tag{15}$$

其中n为气体的物质的量（单位：mol），$=8\,314$ $^{-1}$ $^{-1}$ 。Jmol KR 为普适气体常数。

将式（15）、（8）和（9）应用于理想气体，可得

$$\alpha = \frac{1}{T}, \tag{16}$$

and

$$\kappa_T = \frac{1}{P}. \tag{17}$$

将这些系数代入式（10），并利用式（11），可得

$$C = C_V + P\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{18}$$

根据[6], a的定义，理想气体的多变过程是指整个过程中热容保持恒定的过程。因此，将C_β 视为常数，其中β 为多变指数，式（18）可表示为

$$C_V + P\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = C_\beta\,. \tag{19}$$

利用状态方程（15），可得

$$\left(\frac{nR}{C_\beta - C_V} - 1\right)\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}P}{P}, \tag{20}$$

积分后可得

$$PV^\beta = K\,, \tag{21}$$

其中，K是另一个常数，而β由下式给出

$$\beta = 1 - \frac{nR}{C_\beta - C_V}. \tag{22}$$

通常，式 (21) 被视为多变过程的定义[7]；然而，正如[6], 中所论证的，我们认为它是一个结果，而非定义。在P–V图中，指数为β的多变过程遵循式 (21) 所定义的路径，根据式 (22)，其热容C_β 为

$$C_\beta = C_V + \frac{nR}{1-\beta}. \tag{23}$$

图 1 展示了C_β 随多变指数β变化的曲线，以及等压$(\,)0,$ $_0PC$ $C\beta$ $=$ $=$、等温$(\,)1,$ $_1C\beta=$ $=\infty$、等熵

( )P/ γ 0vC C C b g= = = 和等容( )、vC Cβ
= ∞ ∞ = 过程。通过分析曲线，我们得出：若 1 β γ< < ，则 0C_β < ；这些过程满足式 (5)，其中系统的温度变化和熵变化符号相反 [6]。

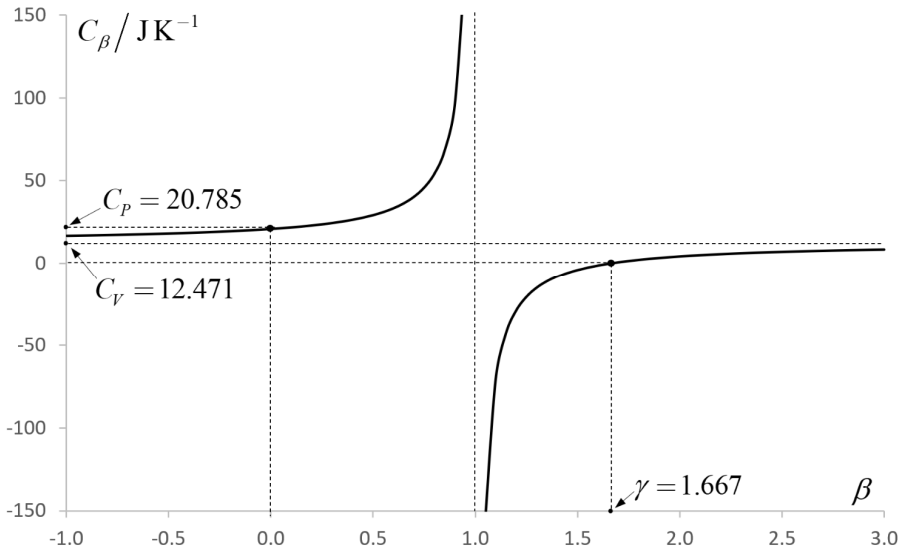

图1。热容量 C_β 一摩尔单原子理想气体在多变过程中的热容量。β 为多变指数，P vC Cγ = 为绝热系数。0 PC C=（等压）；1C =∞ （等温）； γ = 0 C（等熵）；vC C∞ = （等容）。

如果系统不是理想气体，就很难获得多变过程的解析表达式，因为不仅vC不是常数，

C 为常数这一条件，才能确定描述多变过程的曲线；这要求在整个过程中已知vC、α和 TK。

4. 结论

本文分析了热容的概念，并确定了它作为过程量、路径函数或状态函数的适用情形。区分过程、路径与状态是一种新颖的方法，有助于澄清与这一主题相关的一些误解，尤其是耗散功与热相结合所发挥的关键作用。一般而言，热容是路径函数，只有两个特殊情况例外——定容过程和等压过程；在这两种情况下，热容也是状态函数，即系统性质。最后，我们从热容形式体系这一新视角，讨论了理想气体的多方过程。

附录

为供参考，这里推导了式（4）。文中还讨论了如何将这一形式体系应用于入门问题。更多详情请参见参考文献 [2, 3]。

热力学系统由宏观变量或状态变量表征。这些变量包括温度 T、熵 S 以及力学变量；具体形式取决于所研究的问题，通常称为广义力 Y 和广义位移 X [1]。能量守恒原理与应用于系统和环境的基本方程 [1, 8] 相结合，得到

$$T\mathrm{d}S - Y\mathrm{d}X = -T_\mathrm{e}\mathrm{d}S_\mathrm{e} + Y_\mathrm{e}\mathrm{d}X_\mathrm{e}, \tag{A1}$$

其中，下标“e”（表示外部）指环境的变量。(A1) 将热力学过程描述为系统与环境之间的相互作用，其中包含了其全部物理内容。因此，热和功作为过程函数，表示跨越系统与环境之间边界的能量，无法向 (A1) 添加任何本质内容。

按照泽曼斯基定义 [1], 并结合热库概念 [9], ，功是跨越边界的能量，其总体效果可描述为“改变某个外部机械装置的位置或构型”。这是判断跨越边界的能量是否为功的最终标准 [1]。因此，功由 (A1) 中的项 e ed$Y$ X 给出，即

$$\mathrm{Xd} = \int_{\mathrm{e}}^{\mathrm{e}} \mathrm{dW\,Y} \tag{A2}$$

由于式 (A1) 两边均为系统的内能变化，dU ，根据热力学第一定律，该变化为Q $W\delta\delta+$ ，其中$Q\delta$为热（穿过边界的能量），因此式 (A2) 意味着，式 (A1) 中的 e ed$T$ $S-$ 项必须等于$Q\delta$ ，即:

$$\delta Q = -T_\mathrm{e}\mathrm{d}S_\mathrm{e}. \tag{A3}$$

式 (A1) 中的 d$YX-$ 项是构型功 C$W\delta$ ，

$$\delta W_\mathrm{C} = -Y\mathrm{d}X, \tag{A4}$$

而 CW $W\delta$ $\delta-$ 之差就是耗散功 D$W\delta$ ，

$$\delta W_\mathrm{D} = Y_\mathrm{e}\mathrm{d}X_\mathrm{e} + Y\mathrm{d}X. \tag{A5}$$

根据前面的方程 (A2)–(A5)，(A1) 中的 dT S 和 dU 可写为

$$T\mathrm{d}S = (\delta Q - \delta W_\mathrm{D}), \tag{A6}$$

$$\mathrm{d}U = (\delta Q - \delta W_\mathrm{D})\delta + W_\mathrm{C}. \tag{A7}$$

(A6) 和 (A7) 中的括号强调，热量 $Q\delta$ 与耗散功 $\mathrm{D}W\delta$ 对系统产生无法区分的影响。然而，不能将它们视为相同，因为热量会改变环境的熵，如 (A3) 所示，而耗散功则不会。

将这一形式体系应用于确定热容的问题颇有启发性；该问题在论文开篇时提出。系统（例如一定质量的水）的温度可以通过火焰（属于环境）提供的热来升高，也可以使用连接到电池（属于环境）的电阻（属于系统）来升高。系统向压力为 $\mathrm{e}P$的大气敞开，该压力与系统的压力 P 相等。因此，需要考虑三种能量相互作用。火焰提供的热由（A3）给出。电相互作用由电荷 $\mathrm{e}q$ 和电池的电动势 $\mathrm{e}\varepsilon$表征，两者都是环境变量；不过，为了使形式体系具有普遍性，我们也考虑系统的电荷q和电动势ε，尽管它们在此处均为零。因此，对于这种相互作用，广义力学变量为：

$$Y=\varepsilon;\ Y_{\mathrm{e}}=\varepsilon_{\mathrm{e}};\ \mathrm{d}X=-\mathrm{d}q;\ \mathrm{d}X_{\mathrm{e}}=-\mathrm{d}q_{\mathrm{e}}. \tag{A8}$$

由于进入系统的能量取正值，反之取负值，因此（A8）中的负号是必要的，因为电池电荷的减少对应于能量进入系统。最后，系统膨胀所产生的相互作用中，系统和环境的体积发生对称变化，即 $\mathrm{ed}\,\mathrm{d}V\quad V=-\quad$。在这种情况下，广义力学变量为：

$$Y=P;\ Y_{\mathrm{e}}=P_{\mathrm{e}};\ \mathrm{d}X=\mathrm{d}V;\ \mathrm{d}X_{\mathrm{e}}=\mathrm{d}V_{\mathrm{e}}. \tag{A9}$$

利用（A3）、（A5）、（A8）和（A9），对于整个过程，（A6）变为

$$T\mathrm{d}S=-T_{\mathrm{e}}\mathrm{d}S_{\mathrm{e}}+P\mathrm{d}V+P_{\mathrm{e}}\mathrm{d}V_{\mathrm{e}}-\varepsilon\,\mathrm{d}q-\varepsilon_{\mathrm{e}}\mathrm{d}q_{\mathrm{e}}. \tag{A10}$$

（A10）右侧的第一项是热，即$Q\delta$，其余四项之和是耗散功，即$\mathrm{D}W\delta$。然而，由于在本题中 $\mathrm{e}PP=$、$\mathrm{ed}\,\mathrm{d}VV=-$，$=0\varepsilon$，且$0q=$，（A10）变为

$$T\mathrm{d}S=-T_{\mathrm{e}}\mathrm{d}S_{\mathrm{e}}-\varepsilon_{\mathrm{e}}\mathrm{d}q_{\mathrm{e}}. \tag{A11}$$

根据电流的定义和欧姆定律，$()_{\mathrm{e}}\mathrm{ed}\,\mathrm{d}qrt\varepsilon-\quad=$，其中 r 为电阻，dt 为无穷小加热时间，$\mathrm{d}T\ S$可改写为

$$T\mathrm{d}S=-T_{\mathrm{e}}\mathrm{d}S_{\mathrm{e}}+\left(\varepsilon_{\mathrm{e}}^{2}/r\right)\mathrm{d}t. \tag{A12}$$

(A12) 中的项 $\int \left(\right)^2 e\, dr\, te$，即从电池传递到系统的能量，是功，因为可以把它想象成物体在引力场中下落时驱动一台与电阻 [1] 相连的发电机所获得的能量。

参考文献

[1] Zemansky M W and Dittman R H 1997 热与热力学第7版（纽约：McGraw-Hill）[2] Anacleto J and Ferreira J M 2018 为什么一再忽视耗散功？以热容量为例 Eur. J. Phys. 39 055102[3] Anacleto J 2021 热容量：系统性质还是过程性质？ Eur. J. Phys. 42 025102[4] Callen H B 1985 热力学与热统计学导论第2版（纽约：John Wiley）[5] Swendsen R H 2012 统计力学与热力学导论（牛津：牛津大学出版社）[6] Knight R 2022 关于多方过程的一切 Phys. Teach. 60 422-24[7] Borgnakke C and Sonntag R E 2009 热力学基础第7版（新泽西州：John Wiley）[8] Güémez J, Fiolhais C and Fiolhais M 2000 热力学基本方程的等价性 Eur. J. Phys. 21 395-404[9] Anacleto J 2021 热库概念：熵产生与损失功 Eur. J. Phys. 42 035102