

## 第二章 热力学第一定律及其应用

### 2.1 热力学概论

#### ●热力学的研究对象

#### ●热力学的方法和局限性

几个基本概念：

- 体系与环境
- 体系的分类
- 体系的性质
- 热力学平衡态
- 状态函数
- 状态方程
- 热和功
- 研究热、功和其他形式能量之间的相互转换及其转换过程中所遵循的规律；
- 研究各种物理变化和化学变化过程中所发生的能量效应；
- 研究化学变化的方向和限度。

#### ●热力学方法

- 研究对象是大量分子的集合体，研究宏观性质，所得结论具有统计意义。
- 只考虑变化前后的净结果，不考虑物质的微观结构和反应机理。
- 能判断变化能否发生以及进行到什么程度，但不考虑变化所需要的时间。

#### ●局限性

不知道反应的机理、速率和微观性质，只讲可能性，不讲现实性。

#### ●体系与环境

体系 (System)

在科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系，亦称为物系或系统。

环境 (surroundings)

与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。

#### ●体系分类

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

(1) 敞开体系 (open system)

体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

(2) 封闭体系 (close system)

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

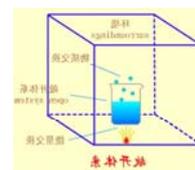
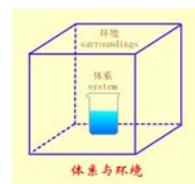
(3) 孤立体系 (isolate system)

体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为隔离体系。有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。

#### ●体系的性质

用宏观可测性质来描述体系的热力学状态，故这些性质又称为热力学变量。可分为两类：

强度性质 (intensive properties)



它的数值取决于体系自身的特点，与体系的数量无关，不具有加和性，如温度、压力等。它在数学上是零次齐函数。指定了物质的量的容量性质即成为强度性质，如摩尔热容。

### ●热力学平衡态

当体系的诸性质不随时间而改变，则体系就处于热力学平衡态，它包括下列几个平衡：

热平衡 (thermal equilibrium)

体系各部分温度相等。

力学平衡 (mechanical equilibrium)

体系各部的压力都相等，边界不再移动。如有刚壁存在，虽双方压力不等，但也能保持力学平衡。

相平衡 (phase equilibrium)

多相共存时，各相的组成和数量不随时间而改变。

化学平衡 (chemical equilibrium)

反应体系中各物的数量不再随时间而改变。

### ●状态函数

体系的一些性质，其数值仅取决于体系所处的状态，而与体系的历史无关；它的变化值仅取决于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。具有这种特性的物理量称为状态函数 (state function)。

状态函数的特性可描述为：异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。

状态函数在数学上具有全微分的性质。

### ●状态方程

体系状态函数之间的定量关系式称为状态方程 (state equation)。

对于一定量的单组分均匀体系，状态函数  $T, p, V$  之间有一定量的联系。经验证明，只有两个是独立的，它们的函数关系可表示为：

$$T=f(p, V)$$

$$p=f(T, V)$$

$$V=f(p, T)$$

例如，理想气体的状态方程可表示为： $pV=nRT$

### ●热和功

热 (heat)

体系与环境之间因温差而传递的能量称为热，用符号  $Q$  表示。 $Q$  的取号：

体系吸热， $Q>0$ ； 体系放热， $Q<0$ 。

功 (work)

体系与环境之间传递的除热以外的其它能量都称为功，用符号  $W$  表示。

功可分为膨胀功和非膨胀功两大类。 $W$  的取号：

环境对体系做功， $W>0$ ； 体系对环境做功， $W<0$ 。

$Q$  和  $W$  都不是状态函数，其数值与变化途径有关。

## 2.2 热力学第一定律

•热功当量

•能量守恒定律

•热力学能

•第一定律的文字表述

•第一定律的数学表达式

### ●热功当量

焦耳 (Joule) 和迈耶 (Mayer) 自 1840 年起, 历经 20 多年, 用各种实验求证热和功的转换关系, 得到的结果是一致的。即:  $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$ 。这就是著名的热功当量, 为能量守恒原理提供了科学的实验证明。

### ● 能量守恒定律

到 1850 年, 科学界公认能量守恒定律是自然界的普遍规律之一。能量守恒与转化定律可表述为:

自然界的一切物质都具有能量, 能量有各种不同形式, 能够从一种形式转化为另一种形式, 但在转化过程中, 能量的总值不变。

### ● 热力学能

热力学能 (thermodynamic energy) 以前称为内能 (internal energy), 它是指体系内部能量的总和, 包括分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用位能等。

热力学能是状态函数, 用符号  $U$  表示, 它的绝对值无法测定, 只能求出它的变化值。

### ● 第一定律的文字表述

热力学第一定律 (The First Law of Thermodynamics)

是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式, 说明热力学能、热和功之间可以相互转化, 但总的能量不变。

也可以表述为: 第一类永动机是不可能制成的。第一定律是人类经验的总结。

### ● 第一类永动机 (first kind of perpetual motion machine)

一种既不靠外界提供能量, 本身也不减少能量, 却可以不断对外作功的机器称为第一类永动机, 它显然与能量守恒定律矛盾。历史上曾一度热衷于制造这种机器, 均以失败告终, 也就证明了能量守恒定律的正确性。

### ● 第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q + W$$

对微小变化:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

因为热力学能是状态函数, 数学上具有全微分性质, 微小变化可用  $\Delta U$  表示;  $Q$  和  $W$  不是状态函数, 微小变化用  $\Delta$  表示, 以示区别。

也可用  $\Delta U = Q - W$  表示, 两种表达式完全等效, 只是  $W$  的取号不同。用该式表示的  $W$  的取号为: 环境对体系作功,  $W < 0$ ; 体系对环境作功,  $W > 0$ 。

## 2.3 准静态过程与可逆过程

- 功与过程
- 准静态过程
- 可逆过程

### ● 功与过程

设在定温下, 一定量理想气体在活塞筒中克服外压, 经 4 种不同途径, 体积从  $V_1$  膨胀到  $V_2$  所作的功。

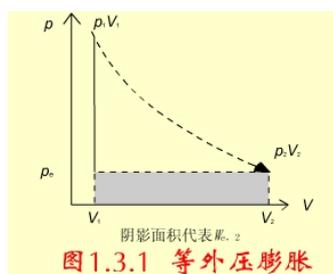
#### 1. 自由膨胀 (free expansion)

$$\delta W_{e,1} = -p_e dV = 0$$

#### 2. 等外压膨胀 ( $p_e$ 保持不变)

体系所作的功如阴影面积所示。

$$W_{e,2} = -p_e (V_2 - V_1)$$



## 3. 多次等外压膨胀

- (1) 克服外压为  $p_1$ ，体积从  $V_1$  膨胀到  $V_2$ ；  
 (2) 克服外压为  $p_2$ ，体积从  $V_2$  膨胀到  $V_3$ ；  
 (3) 克服外压为  $p_3$ ，体积从  $V_3$  膨胀到  $V_4$ 。

$$W_{e,3} = -p'(V_4 - V_1)$$

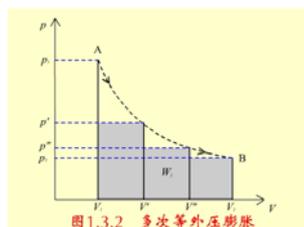


图 1.3.2 多次等外压膨胀

所作的功等于 3 次做功的加和。可见，外压差距越小，膨胀次数越多，做的功也越多。

4. 外压比内压小一个无穷小的值，外相当于一杯水，水不断蒸发，这样的膨胀过程是无限缓慢的，每一步都接近于平衡态。所作的功为：

$$W_{e,4} = -\int p_e dV$$

这种过程近似地可看作可逆过程，所作的功最大。

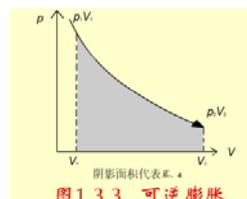


图 1.3.3 可逆膨胀

## ● 准静态过程 (quasistatic process)

在过程进行的每一瞬间，体系都接近于平衡状态，以致在任意选取的短时间  $dt$  内，状态参量在整个系统的各部分都有确定的值，整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。

准静态过程是一种理想过程，实际上是办不到的。上例无限缓慢地压缩和无限缓慢地膨胀过程可近似看作为准静态过程。

## ● 可逆过程 (reversible process)

体系经过某一过程从状态 (1) 变到状态 (2) 之后，如果能使体系和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化，则该过程称为热力学可逆过程。否则为不可逆过程。

上述准静态膨胀过程若没有因摩擦等因素造成能量的耗散，可看作是一种可逆过程。过程中的每一步都接近于平衡态，可以向相反的方向进行，从始态到终态，再从终态回到始态，体系和环境都能恢复原状。可逆过程的特点：

- (1) 状态变化时推动力与阻力相差无限小，体系与环境始终无限接近于平衡态；
- (2) 过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；
- (3) 体系变化一个循环后，体系和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应；
- (4) 等温可逆过程中，体系对环境作最大功，环境对体系作最小功。

常见的变化过程

## (1) 等温过程 (isothermal process)

在变化过程中，体系的始态温度与终态温度相同，并等于环境温度。

## (2) 等压过程 (isobaric process)

在变化过程中，体系的始态压力与终态压力相同，并等于环境压力。

## (3) 等容过程 (isochoric process)

在变化过程中，体系的容积始终保持不变。

## (4) 绝热过程 (adiabatic process)

在变化过程中，体系与环境不发生热的传递。对那些变化极快的过程，如爆炸，快速燃烧，体系与环境来不及发生热交换，那个瞬间可近似作为绝热过程处理。

## (5) 循环过程 (cyclic process)

体系从始态出发，经过一系列变化后又回到了始态的变化过程。在这个过程中，所有状态函数的变量

等于零。

#### 2.4 焓 (enthalpy)

焓的定义式:  $H = U + pV$

为什么要定义焓? 为了使用方便, 因为在等压、不作非膨胀功的条件下, 焓变等于等压热效应。容易测定, 从而可求其它热力学函数的变化值。

焓是状态函数定义式中焓由状态函数组成。

焓不是能量, 虽然具有能量的单位, 但不遵守能量守恒定律。

#### 2.5 热容 (heat capacity)

平均热容定义: 对于组成不变的均相封闭体系, 不考虑非膨胀功, 设体系吸热  $Q$ , 温度从  $T_1$  升高到  $T_2$ , 则:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

比热容: 规定物质的数量为 1 g (或 1 kg) 的热容。

##### ● 摩尔热容 $C_m$ :

规定物质的数量为 1 mol 的热容。

等压热容  $C_p$ :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

等容热容  $C_v$ :

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

##### ● 热容与温度的关系:

热容与温度的函数关系因物质、物态和温度区间的不同而有不同的形式。例如, 气体的等压摩尔热容与  $T$  的关系有如下经验式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$$

式中  $a, b, c, c', \dots$  是经验常数, 由各种物质本身的特性决定, 可从热力学数据表中查找。

#### 2.6 热力学第一定律对理想气体的应用

##### ● Gay-Lussac-Joule 实验

盖·吕萨克 1807 年, 焦耳在 1843 年分别做了如下实验:

将两个容量相等的容器, 放在水浴中, 左球充满气体, 右球为真空 (如上图所示)。

打开活塞, 气体由左球冲入右球, 达平衡 (如下图所示)。

水浴温度没有变化, 即  $Q=0$ ; 由于体系的体积取两个球的总和, 所以体系没有对外做功,  $W=0$ ; 根据热力学第一定律得该过程的

##### ● 理想气体的热力学能和焓

从盖·吕萨克—焦耳实验得到理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数, 用数学表示为:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

即: 在恒温时, 改变体积或压力, 理想气体的热力学能和焓保持不变。还可以推广为理想气体的  $C_v, C_p$  也仅为温度的函数。

##### ● 理想气体的 $C_p$ 与 $C_v$ 之差

气体的  $C_p$  恒大于  $C_v$ 。对于理想气体:

$$C_p - C_V = nR \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

因为等容过程中，升高温度，体系所吸的热全部用来增加热力学能；而等压过程中，所吸的热除增加热力学能外，还要多吸一点热量用来对外做膨胀功，所以气体的  $C_p$  恒大于  $C_V$ 。

一般封闭体系  $C_p$  与  $C_V$  之差

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

●绝热过程 (adiabatic process)

绝热过程的功

在绝热过程中，体系与环境间无热的交换，但可以有功的交换。根据热力学第一定律：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

这时，若体系对外做功，热力学能下降，体系温度必然降低，反之，则体系温度升高。因此绝热压缩，使体系温度升高，而绝热膨胀，可获得低温

绝热过程方程式

理想气体在绝热可逆过程中，三者遵循的关系式称为绝热过程方程式，可表示为：

●绝热功的求算

(1) 理想气体绝热可逆过程的功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = -\frac{K}{(1-\gamma)} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$

(2) 绝热状态变化过程的功

$$W = \Delta U$$

因为计算过程中未引入其它限制条件，所以该公式适用于定组成封闭体系的一般绝热过程，不一定是理想气体，也不一定是可逆过程

## 2.7 实际气体

Joule 在 1843 年所做的气体自由膨胀实验是不够精确的，1852 年 Joule 和 Thomson 设计了新的实验，称为节流过程。

在这个实验中，使人们对实际气体的  $U$  和  $H$  的性质有所了解，并且在获得低温和气体液化工业中有重要应用。

●节流过程 (throttling process)

在一个圆形绝热筒的中部有一个多孔塞和小孔，使气体不能很快通过，并维持塞两边的压差。

实验装置如图所示。图 1 是始态，左边有状态为  $(p_1, T_1)$  的气体。

图 2 是终态，左边气体压缩，通过小孔，向右边膨胀，气体的终态为  $(p_2, T_2)$ 。

节流过程是在绝热筒中进行的， $Q=0$ ，所以： $U_2 - U_1 = \Delta U = W$

节流过程是个等焓过程。

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

称为焦-汤系数 (Joule-Thomson coefficient)，它表示经节流过程后，气体温度随压力的变化率。

## 2.8 热化学

●反应进度 (extent of reaction)

●等压、等容热效应

反应热效应 当体系发生反应之后，使产物的温度回到反应前始态时的温度，体系放出或吸收的热量，称

为该反应的热效应。

### ●热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。因为  $U, H$  的数值与体系的状态有关，所以方程式中应该注明物态、温度、压力、组成等。对于固态还应注明结晶状态。

例如：298.15 K 时

### ●压力的标准态

随着学科的发展，压力的标准态有不同的规定：

最老的标准态为 1 atm

1985 年 GB 规定为 101.325 kPa

1993 年 GB 规定为  $1 \times 10^5$  Pa。标准态的变更对凝聚态影响不大，但对气体的热力学数据有影响，要使用相应的热力学数据表。

标准态用符号 “ $\theta$ ” 表示，表示压力标准态。

气体的标准态：压力为 的理想气体，是假想态。

固体、液体的标准态：压力为 的纯固体或纯液体。

标准态不规定温度，每个温度都有一个标准态。

一般 298.15 K 时的标准态数据有表可查。

## 2.9 赫斯定律 (Hess' s law)

1840 年，根据大量的实验事实赫斯提出了一个定律：

反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。不管反应是一步完成的，还是分应用：对于进行得太慢的或反应程度不易控制而无法直接测定反应热的化学反应，可以用赫斯定律，利用容易测定的反应热来计算不容易测定的反应热。

几步完成的，其热效应相同，当然要保持反应条件（如温度、压力等）不变。

化合物的生成焓

### ●标准摩尔生成焓 (standard molar enthalpy of formation)

在标准压力下，反应温度时，由最稳定的单质合成标准状态下一摩尔物质的焓变，称为该物质的标准摩尔生成焓，用下述符号表示：

没有规定温度，一般 298.15 K 时的数据有表可查。

生成焓仅是个相对值，相对于稳定单质的焓值等于零。

### ●燃烧焓

在标准压力下，反应温度时，物质 B 完全氧化成相同温度的指定产物时的焓变称为标准摩尔燃烧焓

(Standard molar enthalpy of combustion)

## 2.10 基尔霍夫定律

反应焓变值一般与温度关系不大。如果温度区间较大，在等压下虽化学反应相同，但其焓变值则不同。在 1858 年首先由 Kirchoff 提出了焓变值与温度的关系式，所以称为 Kirchoff 定律，有两种表示形式

1. 微分式  $[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}]_p = \Delta C_p$

2. 积分式  $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

如有物质发生相变，就要进行分段积分。

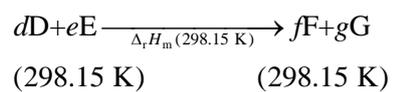
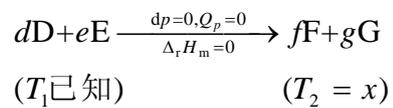
## 2.11 绝热反应

绝热反应仅是非等温反应的一种极端情况，由于非等温反应中焓变的计算比较复杂，所以假定在反应过程中，焓变为零，则可以利用状态函数的性质，求出反应终态温度。

例如，燃烧，爆炸反应，由于速度快，来不及与环境发生热交换，近似作为绝热反应处理，以求出火焰和爆炸产物的最高温度。

● 求终态温度的示意图

设反应物起始温度均为  $T_1$ ，产物温度为  $T_2$ ，整个过程保持压力不变：



根据状态函数的性质

$$\Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_m(2) = 0$$