

(2) 广度性质与强度性质

描述热力学系统的性质分为：

广度性质：在均相系统中，它们的数值与系统所含物质的数量成正比（如 V 、 H 、 U 、 G 、 A 等）。

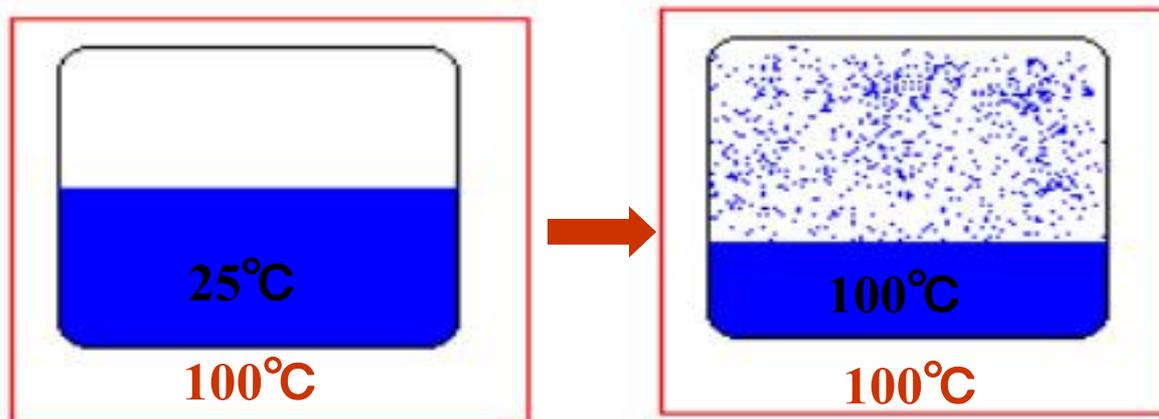
强度性质：在确定的状态下，它们的数值与系统所含物质的多少无关（如 P 、 T 、 ρ 、 x 等）

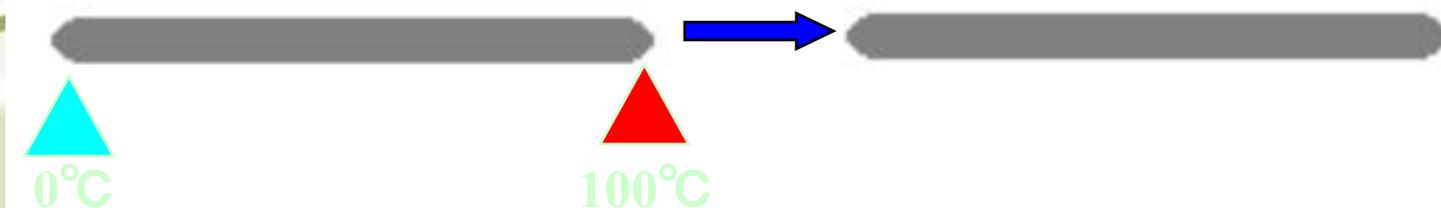
广度性质具有加和性，强度性质则无；
将广度性质除以描述数量的广度性质，可得到一强度性质（如 $V_m = V/n$ ， $C_m = C/n$ 等等）

(3) 热力学平衡

热力学研究的对象是处于平衡态的系统。

- ❖ 一个处在一定环境下的系统的所有性质均不随时间变化而变化，且当此系统与环境隔离后，也不会引起系统任何性质的改变。我们就称该系统处于热力学平衡状态。





系统处于平衡态应满足：

热平衡 (thermal equilibrium)

无隔热壁存在时温度处处相等

力学平衡 (mechanical equilibrium)

无刚性壁存在时压力处处相等

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。

3. 过程与途径

当系统的状态发生变化时，我们称之为经历了一个过程；变化的具体步骤称之为途径。

例如：将298.15K, 101.325kPa的水加热到
373.15K, 101.325kPa

途径1：直接加热

途径2： $\text{H}_2\text{O}(298.15\text{K}, l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(298.15\text{K}, g)$
 $\rightarrow \text{H}_2\text{O}(373.15\text{K}, g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(373.15\text{K}, l)$

以上两途径状态函数的改变量 ΔT 、 ΔU 、 ΔH 等相同，但其途径函数 Q 及 W 均不相同

特定条件下的变化过程:

恒温过程:

变化过程中始终有 $T_{(\text{系})} = T_{(\text{环})} = \text{常数}$ 。

仅 $T_{(\text{始})} = T_{(\text{终})} = T_{(\text{环})} = \text{常数}$ 为等温过程。

恒压过程:

变化过程中始终 $p_{(\text{系})} = p_{(\text{环})} = \text{常数}$ 。

$p_{(\text{始})} = p_{(\text{终})} = p_{(\text{环})} = \text{常数}$, 为等压过程;

仅仅是 $p_{(\text{终})} = p_{(\text{环})} = \text{常数}$, 为恒外压过程

恒容过程: 过程中系统的体积始终保持不变。

绝热过程: 系统与环境中无热交换的过程。

循环过程：经历一系列变化后又回到始态的过程。循环过程前后**状态函数变化量**均为零。

可逆过程：系统经历某过程后，能够通过原过程的反向变化而使系统和环境都回到原来的状态（**在环境中没有留下任何变化**），为可逆过程。

可逆过程是在无限接近平衡条件下进行的过程，即： $T_e = T \pm dT$ ， $p_e = p \pm dp$ ；可逆过程是一种**理想化**的过程。

§ 2-2 热力学第一定律

The first Law of Thermodynamics

1. 热 (heat)

热—由于系统与环境的温度有差别而引起的
从高温物体到低温物体的能量传递

系统吸热, $Q > 0$

系统放热, $Q < 0$

显热与潜热

热是**途径函数**, 与某过程经历的具体途径有关。

2. 功 (work)

功：除了热之外，在系统与环境之间以一切其它方式传递的能量。

功 = 广义力 \times 广义位移

机械功 = $F \times dl$

❖ 电功 = $E \times dQ$

❖ 反抗地心引力的功 = $mg \times dh$

❖ 体积功 = $-p_{\text{外}} dV$

❖ 表面功 = σdA

体积功：系统因体积变化而与环境交换的功。

功 = 广义力 \times 广义位移 \Rightarrow 系统得功, $W > 0$
系统作功, $W < 0$

气体受热, 体积膨胀 dV ,

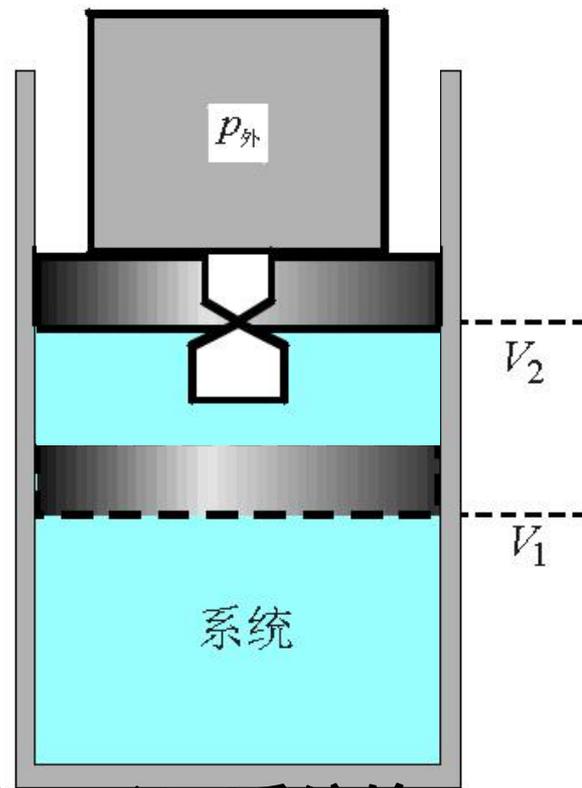
活塞移动 dl , 反抗环境压

力 p_{amb} 而作微功:

$$\text{微功} = \text{力} \times \text{位移} = p_{amb} A \cdot dl$$

$$= p_{amb} \cdot dV$$

$$\delta W = -p_{amb} dV$$



注意: 1. 加“-”号, 因为气体膨胀 ($dV > 0$) 而系统输出功 ($W < 0$)。上式对气体压缩过程同样适用。

2. 计算功时用的是环境的压力 p_{amb} 。

注意：热与功只是能量传递的一种形式，而不是能量的形式。且二者均为与途径有关的量，而不是状态函数

例：

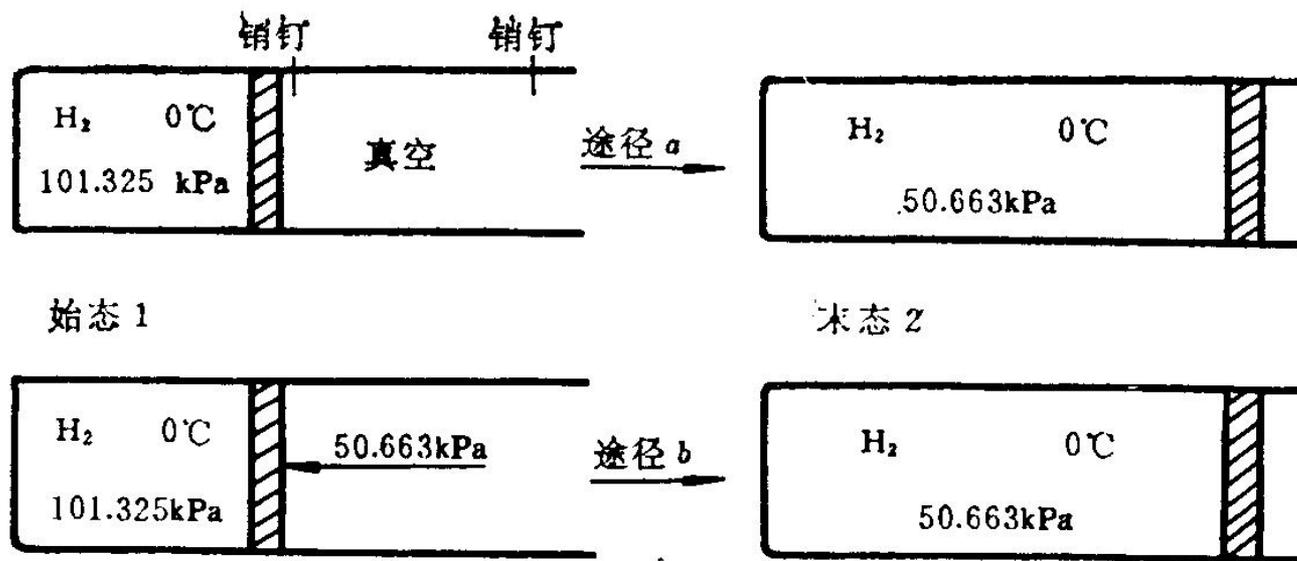


图 2.1.2 不同途径的热和功

$$W_a = -p_{a,环}(V_2 - V_1) = 0$$

$$W_b = -p_{b,环}(V_2 - V_1) = (-50663 \times 22.4 \times 10^{-3}) J = -1135 J_0$$

3. 热力学能 (internal energy)

热力学能 (U) : 系统内部 能量的总和。

由三部分组成:

{ 内部分子的动能, 又称内动能;
分子间相互作用的势能;
分子内部的能量。

U 是状态函数, 具有全微分特性。

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

焦耳热功当量实验

为了准确测定热功当量的数值，焦耳作了一系列具有相同原理的实验。他将一定量的水放在绝热箱中，然后通过各种方式（例如机械搅拌、开动电机使电流通过水中的电阻丝、压缩气体或磨擦两个铁块等等）做功而使水温升高。实验结果表明：**无论以何种方式做功，只要做功的数量相同，水温升高的度数是一样的。**

$$\Delta U = W$$



热力学能是状态函数
广度性质

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

其绝对值无法测出

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

4. 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。

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1.1a)$$

或
$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1.1b)$$

$$\delta W = -p_{amb} dV + \delta W'$$

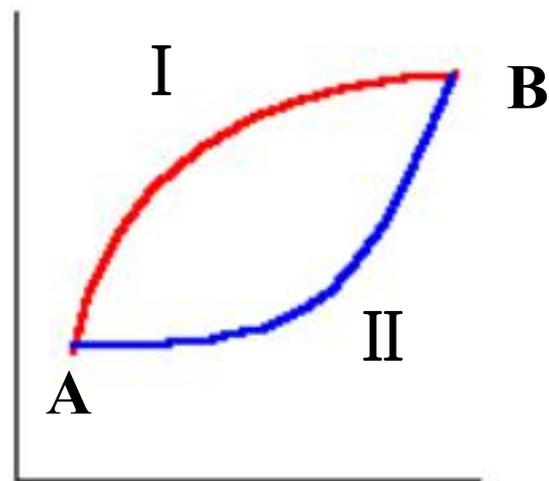
适用对象：封闭系统

本质：能量守恒定律

热力学第一定律的其它叙述方法

- ❖ 第一类永动机是不能实现的
- ❖ 内能是系统的状态函数

若 $\Delta U_I \neq \Delta U_{II}$ ，则经过从A→B→A的循环就会发生能量凭空产生或自行消失的现象。



上次课主要内容

1. 热力学基本概念和术语

系统与amp;环境
状态与状态函数
广度量与强度量

状态一定值一定；
殊途同归变化等；
周而复始变化零。

热力学平衡

过程与途径

热与功

2. 体积功

$$\delta W = -p_{amb} dV$$

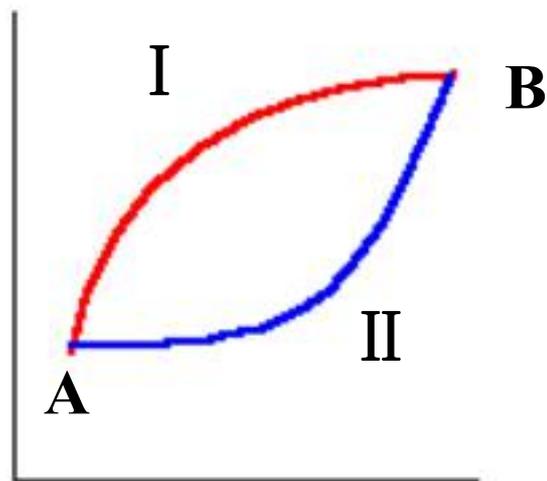
3. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律的其它叙述方法

- ❖ 第一类永动机是不能实现的
- ❖ 内能是系统的状态函数

若 $\Delta U_{\text{I}} \neq \Delta U_{\text{II}}$ ，则经过从A→B→A的循环就会发生能量凭空产生或自行消失的现象。



§ 2-3 恒容热、恒压热、焓

Constant volume heat, Constant pressure heat and enthalpy

1. 恒容热 (Q_V):

恒容过程体积功 W 为零，由第一定律表达式可得：

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (dV=0, \delta W'=0) \quad (2.3.1a)$$

$$\text{及} \quad \delta Q = dU \quad (dV=0, \delta W'=0) \quad (2.3.1b)$$

2. 恒压热 (Q_p):

恒压过程体积功为：

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -p(V_2 - V_1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

对恒压过程应用热力学第一定律，可得：

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (dp = 0, W' = 0) \end{aligned}$$

3. 焓

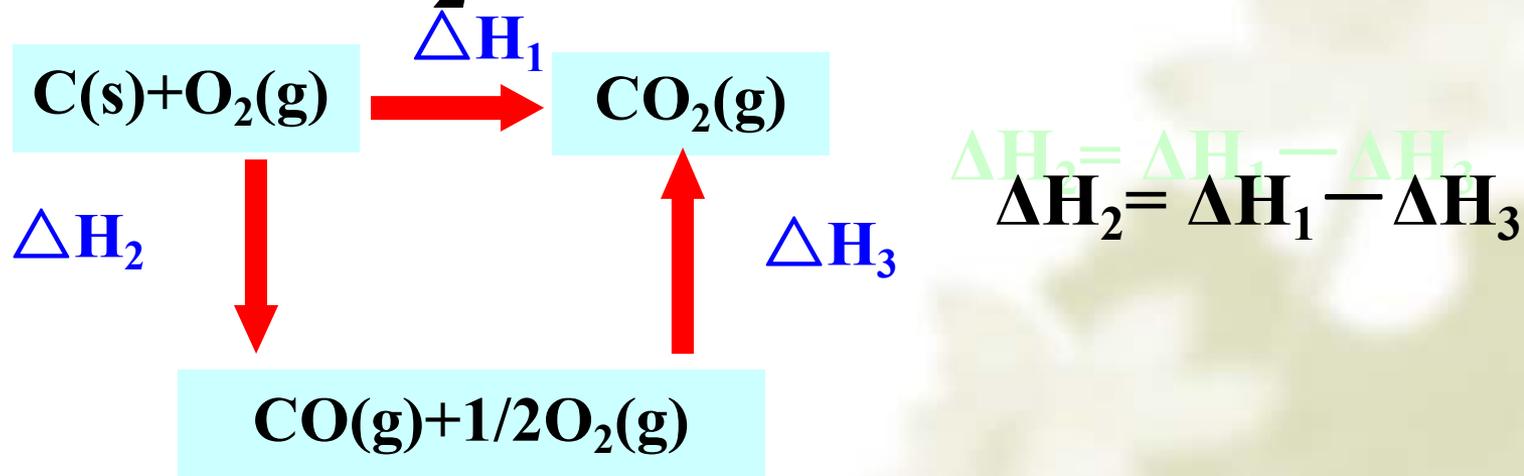
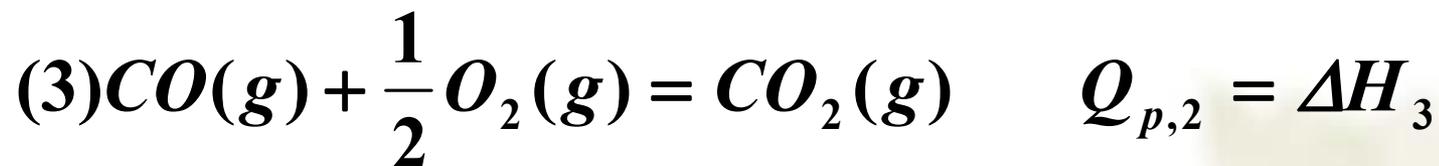
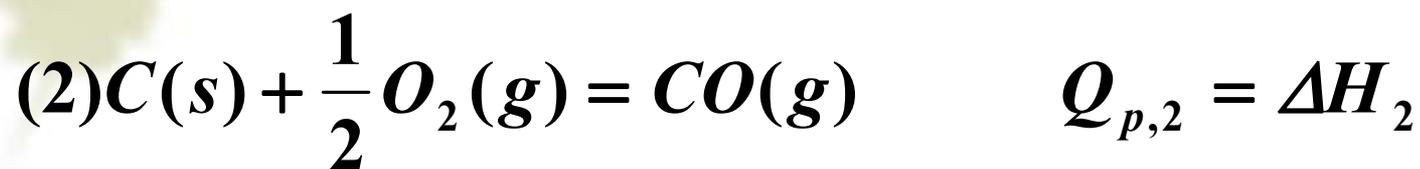
定义
$$H = U + pV \quad (2.3.2)$$

于是：
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

或
$$\delta Q_p = dH \quad (dp = 0, W' = 0) \quad (2.3.3a)$$

焓： 状态函数，无明确的物理意义
广度性质
其绝对值无法测出

4. $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_p = \Delta H$ 两关系式的意义



§ 2.4 热容, 恒容与恒压变温过程热的计算

1. 热容 (heat capacity)

无相变化和化学反应时, 一定量的物质温度升高 $1K$ 所吸收的热量称为该物质的热容。

热容 { 比热容 (1g物质, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)
摩尔热容 (1mol物质, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

摩尔热容 { 摩尔定容热容, $C_{V,m}$
摩尔定压热容, $C_{p,m}$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\delta Q_V}{dT} \right) = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = f(T)$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\delta Q_p}{dT} \right) = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = f(T)$$