

## (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）。

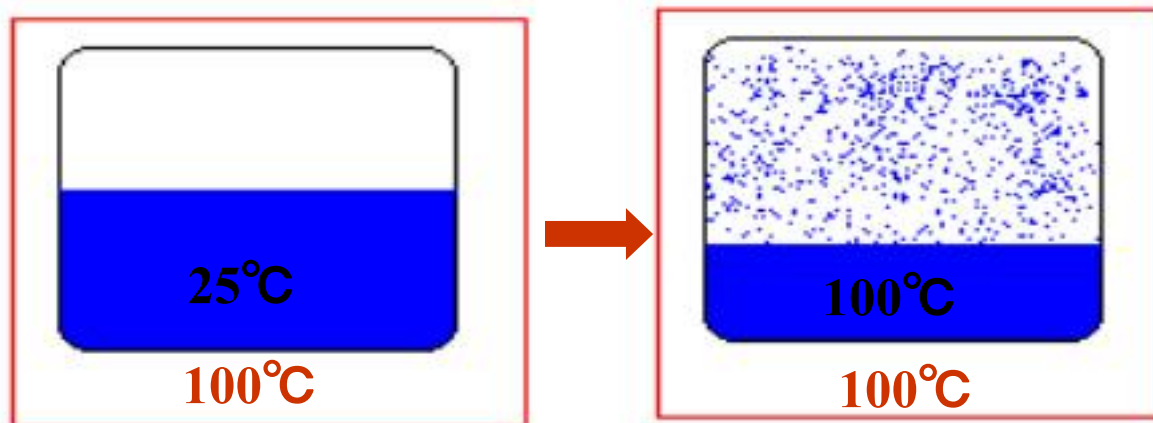
**强度性质：**在确定的状态下，它们的数值与系统所含物质的多少无关（如  $P$ 、 $T$ 、 $\rho$ 、 $x$  等）

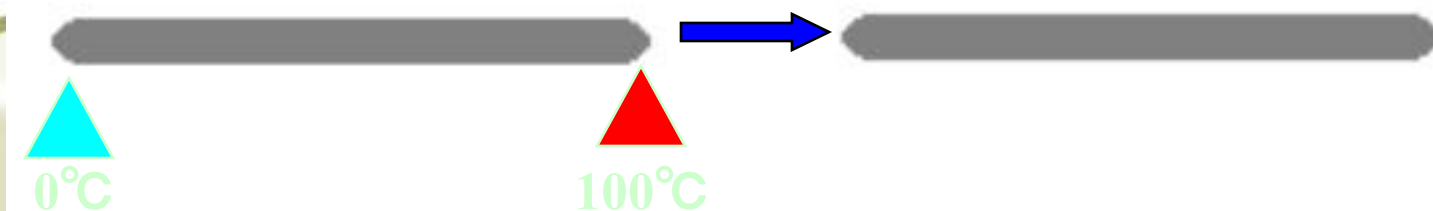
广度性质具有加和性，强度性质则无；  
将广度性质除以描述数量的广度性质，可得到一强度性质（如  $V_m = V/n$ ， $C_m = C/n$  等等）

### (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 $\Delta T$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 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 =  $\sigma dA$



**体积功**：系统因体积变化而与环境交换的功。

功 = 广义力 × 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  $dV$ ,

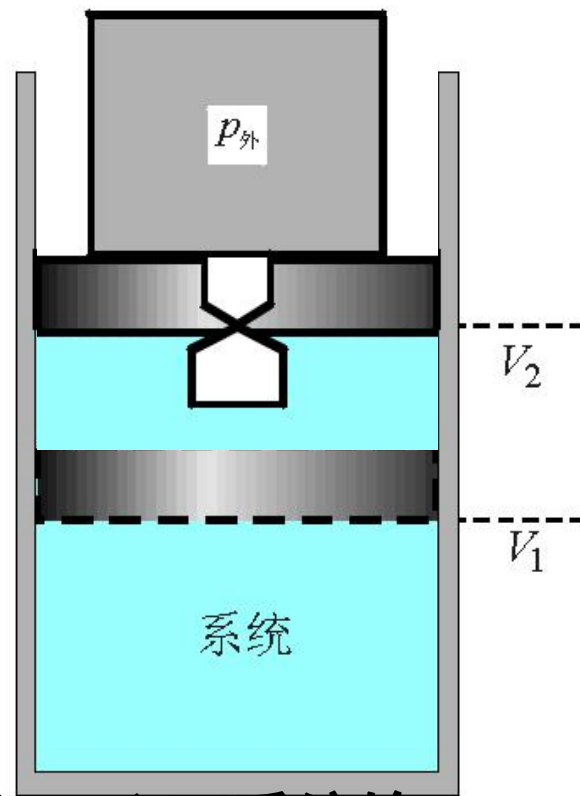
活塞移动  $dl$ , 反抗环境压

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：

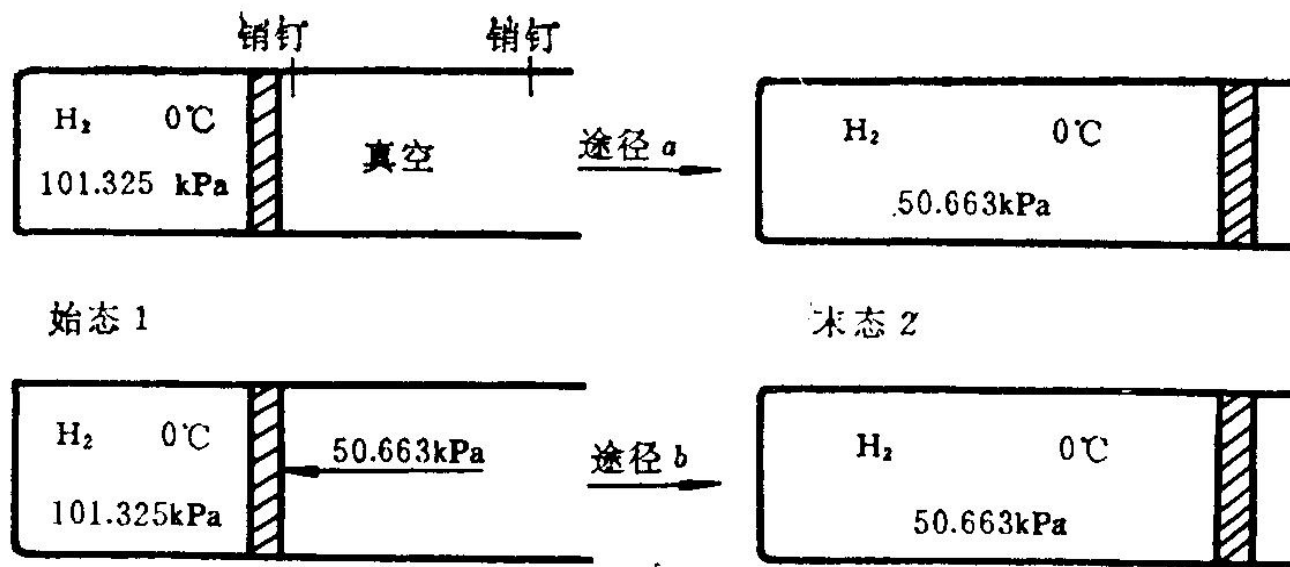


图 2.1.2 不同途径的热和功

$$W_a = -p_{a,环}(V_2 - V_1) = 0$$

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

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

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

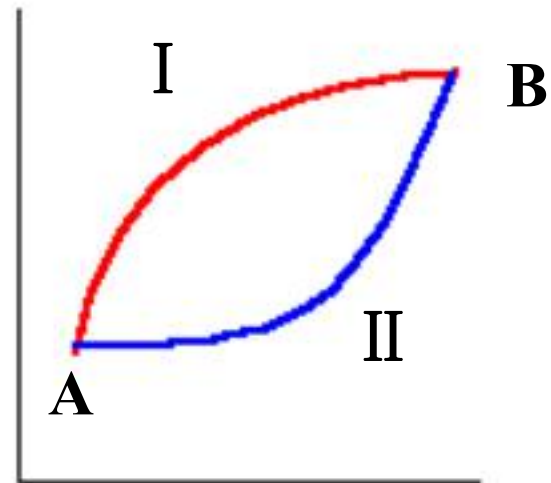
适用对象：封闭系统

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 $\Delta U_{\text{I}} \neq \Delta U_{\text{II}}$ ，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。





# 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

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

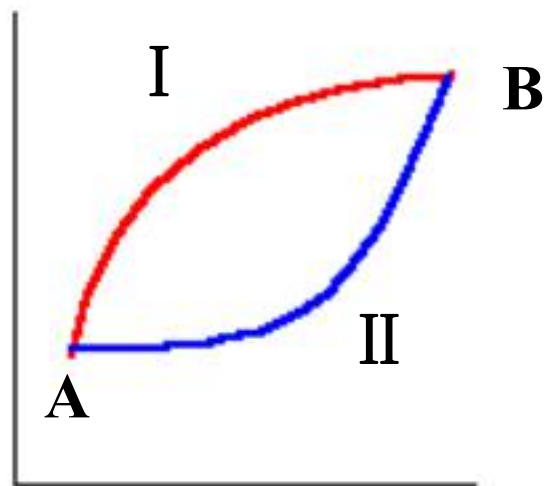
## 3. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

# 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

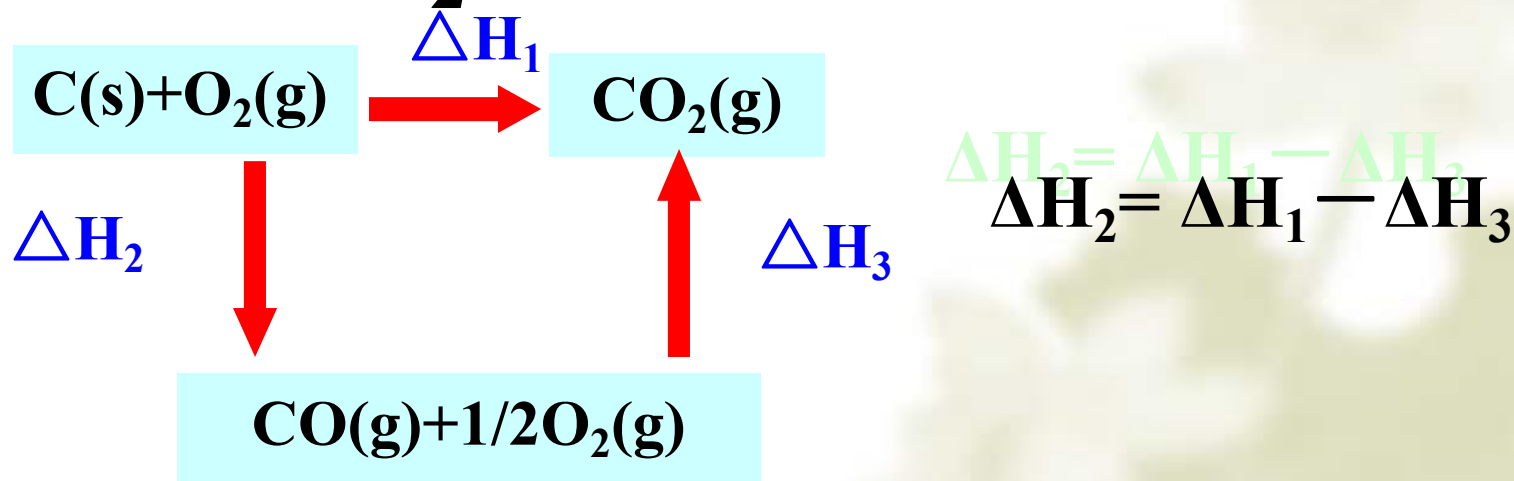
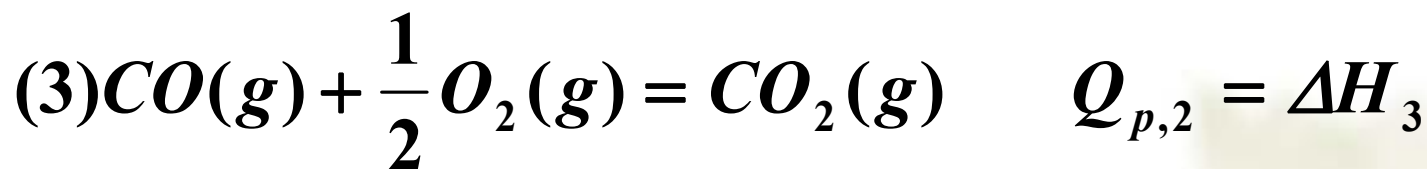
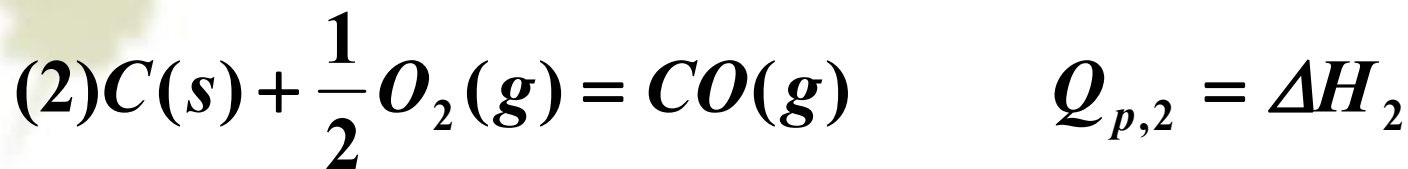
定义 
$$H = U + pV \quad (2.3.2)$$

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  $1\text{K}$  所吸收的热量称为该物质的热容。

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

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

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

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