

# 热力学第一定律

## 2.2 热力学第零定律 (热平衡定律)

- 定义：两个系统分别与处于确定状态的第三个系统达到热平衡，则这两个系统彼此也处于热平衡
- 特征：事实经验结论，不由逻辑推导得

## 2.3 热力学基本概念

- 能量：形式多样、相互转变、总量不变
- 系统
  - 类型
    - 敞开系统：有能量与物质交换
    - 封闭系统：有能量交换，无物质交换
    - 孤立系统：能量、物质交换均无
  - 性质
    - 广度性质：V, m, U, A, S, G, ...
    - 强度性质：p, T, ρ, η, ...
- 环境：与体系密切相关，有相互作用或影响所能及的部分
- 热力学平衡态
  - 特征：诸多性质不随时间改变
  - 条件
    - 热平衡
    - 力学平衡
    - 相平衡
    - 化学平衡
- 状态
  - 状态函数：规律——异途同归、值变相等、周而复始、数值还原
  - 状态方程：一定量单组分均匀系统：T = f(p, V)
- 过程与途径
  - 过程：等温过程、等压过程、恒外压过程、绝热过程、循环过程、等容过程
  - 途径：从始态到终态的具体步骤
- 热与功
  - 热Q (J)：吸正放负
  - 功W (J)：系统对环境做功，取负值；系统从环境得到功，取正值
    - (1) 膨胀功We
    - (2) 非膨胀功Wf

## 2.4 热力学第一定律

- 系统的总能量 (E)
  - 系统整体运动的动能 (T)
  - 系统在外力场中的位能 (V)
  - 热力学能 (U) / 内能：状态函数：简单系统里  $U = U(T, p, n)$
- 数学表达式
  - $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$
  - $dU = \delta Q + \delta W$

## 2.5 准静态过程与可逆过程

- 功与过程
  - 系统做的膨胀功： $\delta W = -Pe dV$ 
    - 自由膨胀：外压  $P_e = 0$ ,  $W_1 = 0$ , 系统对外不做功
    - 外压始终维持恒定： $W_2 = -Pe(V_2 - V_1)$
    - 多次等外压膨胀： $W_3 = -Pe\Delta V_1 - Pe\Delta V_2 = -Pe(V^* - V_1) - Pe(V_2 - V^*)$  由课本图2.3证明： $W_3 > W_2$
    - $P_i - Pe = dP$  (无限小) 膨胀： $W_4 = -nRT \ln V_2/V_1$  始态、终态相同时，此膨胀系统做功最大
- 结论：由于过程不同，系统做的功也不同，所以功是一个过程量。不能是系统含有多少功
- 准静态过程：概念：过程的每一瞬间系统都接近平衡 (理想过程) 环境对系统做功最小，系统对环境做功最大
- 可逆过程：概念：某系统经过某一过程，系统和环境都复原到原来的状态
  - 特点：过程以无限小变化进行，由一连串非常接近平衡的状态构成
  - 可逆膨胀过程中，系统做的功最大
  - 使系统复原的可逆压缩过程中环境做的功最小

## 2.6 焓

- 定义式： $H = U + pV$
- 状态函数，具有能量的单位，但没有确切的定义
- 在等压条件下： $\Delta H = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p$

## 2.7 热容

- 温度的函数，因物质、物态、温度的不同而异
- 定义：系统升高单位热力学温度时所吸收的热，符号：C 公式： $C(T) = dQ/dT$  摩尔热容  $C_m(T) = C(T)/n$  单位： $J/(K \cdot mol)$
- 定压热容  $C_p = dQ_p/dT = (dH/dT)_p$   $\Delta H = Q_p = \int C_p dT$
- 定容热容  $C_v = dQ_v/dT = (dU/dT)_p$   $\Delta U = Q_v = \int C_v dT$

## 2.8 热力学第一定律对理想气体的应用

- 理想气体的热力学能和焓：Gay-Lussac-Joule实验
  - 实验结论：理想气体在自由膨胀中温度不变，热力学能不变
  - 对于理想气体，在等温条件下， $pV$  为常数
    - $(\alpha H/\alpha p) = 0$ ,  $(\alpha H/\alpha V) = 0$
    - $H = H(T), U = U(T)$
    - $C_v = (\alpha U/\alpha T)_v, C_p = (\alpha H/\alpha T)_p$
  - 总之，理想气体的热力学能和焓仅为温度的函数，与  $pV$  无关，理想气体的  $C_v, C_p$  也仅是温度的函数  $C_p - C_v = nR, C_{p,m} - C_{v,m} = R$
- 理想气体的绝热过程： $Q=0$ , 在不作非膨胀功时
  - $W = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$
  - $pV^\gamma = \text{常数}, TV^\gamma = \text{常数}, p^\gamma(V-1)^\gamma = \text{常数}$
  - 多方过程： $pV^\gamma = \text{常数}$
- 经典例题：等温可逆膨胀/绝热可逆膨胀/等外压下绝热不可逆膨胀... 计算气体所做的功

## 2.9 卡诺循环

- 过程 (1) 等温可逆膨胀： $\Delta U_1 = 0, Q_h = -W_1, W_1 = -\int V_1 \rightarrow V_2 (pdV) = nRT \ln(V_2/V_1)$
- 过程 (2) 绝热可逆膨胀： $Q_2 = 0, W_2 = \Delta U_2 = \int T_c \rightarrow T_h (nC_v, mdT)$
- 过程 (3) 等温可逆压缩： $\Delta U_3 = 0, Q_c = -W_3, W_3 = -\int V_3 \rightarrow V_4 (pdV) = nRT \ln(V_3/V_4)$
- 过程 (4) 绝热可逆压缩： $Q_4 = 0, W_4 = \Delta U_4 = \int T_c \rightarrow T_h (nC_v, mdT)$
- 整个过程  $\Delta U = 0, Q = -W, Q = Q_h + Q_c, W = nR(T_h - T_c) \ln(V_1/V_2)$
- 热机效率：热机从高温热源所吸收的热  $Q_h$ , 仅将其中一部分转变为功, 而另一个部分热  $Q_c$  传给低温热源  $\eta = -W/Q_h = 1 - T_c/T_h$  或者  $\eta = 1 + Q_c/Q_h (Q_c < 0)$
- 冷冻系数：环境对系统做功, 系统自低温热源  $T_c$  吸取热量  $Q_c$ , 而放给高温热源  $T_h$  的热量  $Q_h$   $\beta = Q_c / W = T_c / (T_h - T_c)$

## 2.10 实际气体的节流过程

- Joule-Thomson效应：节流过程实验的前后，气体的焓不变  $\Delta H = 0$
- 实际气体的  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 
  - $(\alpha U/\alpha V) T = T(\alpha p/\alpha T)_v - p$
  - $(\alpha H/\alpha p) T = V - T(\alpha V/\alpha T)_p$

## 2.11 热化学

- 化学反应的热效应
  - 等压热效应  $Q_p$ :  $Q_p = \Delta_r H$  (等压, 不做非膨胀功)
  - 等容热效应  $Q_v$ :  $Q_v = \Delta_r U$  (等容, 不做非膨胀功)
- 反应进度
  - $\xi = dn_B/v_B$ ：反应物取正值, 生成物取负值
  - $\Delta_r H_m = \Delta_r H/\xi$ ：化学反应焓变决定于反应进度
- 标准摩尔焓变
  - $\Delta_r H_m^\theta(T)$ ：标准态  $p = 100 \text{ kPa}$ , 不规定温度
  - 反应进度  $\xi = 1 \text{ mol}$

## 2.12 Hess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
- 热化学方程式相加减，计算不易测定的反应热

## 2.13 几种热效应

- 标准摩尔生成焓： $\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = \sum v_B \Delta_f H_m^\theta(B, 298.15K)$
- 自键焓： $\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = \sum \epsilon(\text{反应物}) - \sum \epsilon(\text{生成物})$
- 标准摩尔离子生成焓： $\Delta_{sol} H_m^\theta(298.15K) = \sum v_B \Delta_f H_m^\theta(B, 298.15K)$   $H^+$  的 ( $\infty aq$ ) 的标准摩尔离子生成焓为 0
- 标准摩尔燃烧焓： $\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = -\sum v_B \Delta_c H_m^\theta(B, 298.15K)$
- 溶解热和稀释热
  - 溶解热：积分溶解热、微分溶解热
  - 稀释热：积分稀释热、微分稀释热

## 2.14 Kirchhoff定律

- 反应焓变与温度的关系
  - 无相变： $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int \Delta C_p dT$  ( $\Delta C_p = \sum v_B C_{p,m}(B)$ )
  - 发生相变：在温度区间内有物质发生相变，要分段积分

## 2.15 绝热反应

- 非等温反应
  - 可求出火焰和爆炸产物的最高温度
  - $\Delta H(1) = \int \sum C_p(\text{反应物}) dT$
  - $\Delta H(2) = \int \sum C_p(\text{生成物}) dT$   $dp=0, Q_p=0, \Delta_r H_m=0$
  - $\Delta H(1) + \Delta_r H_m(298.15K) + \Delta H(2) = 0$