

2B 热力学第一定律

“退休后打算做什么?”

“去当博物馆保安,看守‘永动机原型机’——反正它们永远不需要充电。”

“那是个空壳子啊喂!”

2B.1 热力学第一定律

内能

一块烧红了的铁和一块常温下安静地躺在地面上的铁,相信你对它们蕴含的能量大小肯定有一个依赖于直觉的判断.在热力学中,“物质蕴含的能量”有一个准确的定义——**内能**.

Definition 2B.1.1 内能

系统的总能量称为**内能**,又称为**热力学能**,记为 U .

通常,系统的内能是系统内所有粒子的动能与势能之和.

需要说明的是,系统总体的动能和势能并不包含在内能之中.你携带在高铁上的咖啡¹和在家里喝的咖啡虽然速度不同,但是内能是相同的;同样,这罐咖啡的内能也不会因为你把它带到山上就发生改变.不过,要是你有兴趣加热或者冰镇这瓶咖啡,它的内能自然就会发生改变.

我们需要指出下一事实.

Theorem 2B.1.2 内能的性质

内能是状态函数.

这不难理解,毕竟无论经历怎样的改变,只要系统的状态确定,其中粒子的运动情况和相互作用就是确定的,内能也就是确定的.

热力学第一定律

热力学第一定律的诞生与人类对“永动机”的追求密切相关.自中世纪起,许多人试图设计无需外部能量输入的机械(如利用重力,浮力或磁力的“自驱动机”),但均以失败告终.18世纪末,工业革命推动了对蒸汽机效率的研究,科学家逐渐意识到热,功与能量之间存在深层联系.

大量事实(例如Joule做的精确测定热功当量的实验)表明,能量不会凭空产生或消失,只会以不同的形式发生转化.这就是我们熟知的**能量守恒定律**.

能量守恒定理表明,一个孤立系统的总能量不会发生改变(这一系统不与环境发生能量或物质的交换,因而它的能量不会增加或减少).考虑到我们研究的体系的总能量一般指内能(通常你

¹原稿为可乐,但考虑到可乐中的 CO_2 容易逸出造成内能改变,因此改为咖啡.

也不会让它整体做奇怪的运动),因此我们就有**热力学第一定律**.

Theorem 2B.1.3 热力学第一定律

隔离系统的内能是守恒的.其数学形式为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

我们将在接下来的很多地方用到热力学第一定律.不过,在此之前,我们先引入一些别的状态函数以更好地描述系统.

2B.2 焓与热容

焓

假定系统在变化过程中不做其余功,则根据热力学第一定律有

$$\Delta U = Q + W$$

如果系统的变化是等容过程,那么 $W = 0$,于是

$$\Delta U = Q$$

如果系统的变化是等压过程,那么不妨设压力保持为 p ,则有

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

即

$$U_2 - U_1 = Q - pV_2 + pV_1$$

移项可得

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

这告诉我们,等压过程下系统的热量变化等于始态和终态的 $(U + pV)$ 之差.这促使我们定义一个新的状态函数以更好地描述等压过程.

Definition 2B.2.1 焓

焓是定义为 $U + pV$ 的状态函数,记为 H .

上面的推导告诉我们,在没有其它功的情况下,等容过程中的热 Q_V 全部用于系统热力学能 U 的增加,而等压过程中的热 Q_p 全部用于系统焓的增加.尽管我们不知道 U 和 H 的具体值,却可以通过测量上面两种过程中的热效应来衡量过程中的内能变化 ΔU 或焓变 ΔH .

由于化学反应更常见的是恒压反应,因此在处理化学问题时,焓也许更加常用.

热容

我们知道,使不同的系统升高相同的温度,需要提供的热也不同.在阳光照射下的沙滩,你会明显感觉沙子的温度比海水要高.因此,物质吸收热而升高温度的能力是不同的,这促使我们定义热容以定量地表述这种能力.

Definition 2B.2.2 热容

热容的定义是系统升高单位热力学温度时吸收的热,记为 C ,即

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

显然,热容与物质的量有关,因此定义摩尔热容为

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

我们已经知道,在等压和等容过程中,分别有

$$\delta Q_V = dU \quad \delta Q_p = dH$$

因此可以定义定压热容和定容热容.

Definition 2B.2.3 定压热容和定容热容

定压热容 C_p 和定容热容 C_V 分别定义为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

以及与2B.2.2类似地,也可以定义定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 和定容摩尔热容 $C_{V,m}$.

有了上述两种热容,我们就可以计算等压过程中的焓变和等容过程中的内能变,即

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

其中 T_1, T_2 分别为始态和终态的温度.

热容是温度的函数,这意味着它也可以做如下的展开

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \cdots \quad C_{V,m} = a' + b'T + c'T^2 + \cdots$$

实际计算中也常常用到这类展开式以求更精确的计算.