

# 第1-2章 热力学基础

本部分要求准确理解热力学基本概念、三个热力学基本定律和五个热力学状态函数。在此基础上重点掌握在物理变化和化学变化中各热力学量的计算方法和变化方向与限度的判断。

# 1. 理想气体

◆**微观模型：** 分子本身没有体积，分子之间无相互作用力！。

◆**定义：** 在任何条件下  $n$ 、 $p$ 、 $V$  和  $T$  的关系均严格符合理想气体状态方程的气体。

◆**状态方程：**  $pV = nRT$

$p$  — 气体压力，单位 Pa； $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$ ， $1\text{Pa} = 10^{-3}\text{kPa} = 10^{-6}\text{MPa}$ 。

$V$  — 气体体积，单位  $\text{m}^3$ 。

$T$  — 气体的热力学温度，单位 K， $T = (t / ^\circ\text{C} + 273.15)\text{K}$

$n$  — 气体的物质的量，单位 mol。

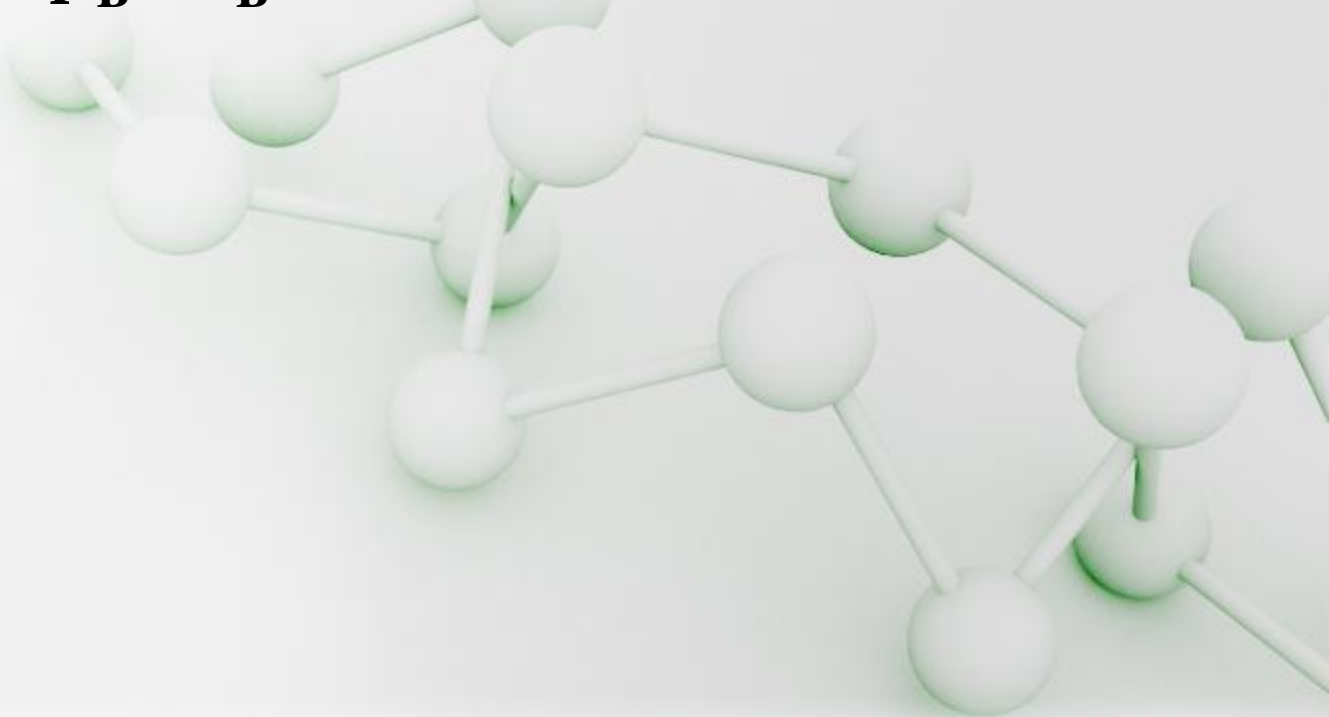
$R$  — 摩尔气体常数， $R = 8.314\text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

## 2. 混合理想气体

摩尔分数:  $y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$

$p = \sum_B p_B$        $p_B = y_B p$       (任何气体)

$p_B = n_B RT/V$  (理想气体)



### 3. 常见系统

系统	能量交换	物质交换
敞开系统	√	√
封闭系统	√	×
孤立系统	×	×

## 4. 常见过程

根据  
物理  
量特  
点分

等温过程：  $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{常数} !$

等压过程：  $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}} = \text{常数} !$  属于等外压过程！

等外压过程：  $p_{\text{环}} = \text{常数}$

等容过程：  $V_{\text{始}} = V_{\text{终}} = \text{常数}$

绝热过程： 热量交换为 零

循环过程： 任意状态函数  $\Delta X = 0 !$

自由膨胀过程（向真空膨胀过程）：  $Q = 0 \quad W = 0$

可逆过程： 系统经过某过程由始态变到终态，如能使系统和环境都完全复原而又不留下任何痕迹。！

## 5. 各物理量及其计算

能量守恒

$$\Delta U = Q + W$$

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

过程变化  
方向与限  
度

$$\Delta S \geq 0$$

$$dS \geq 0$$

$$\Delta A \leq 0$$

$$dA \leq 0$$

$$\Delta G \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

## (1) 功 ( $W$ , $\delta W$ )★

### ◆ 传递方向:

系统得功,  $W > 0$ ; 系统作功,  $W < 0$  (验证计算结果)。

### ◆ 功的分类

{	体积功: 系统在外力作用下因体积改变而与环境交换的功 $\delta W = -p_{\text{ex}} dV$
	非体积功: 除体积功外的其它功, $W'$

### ◆ 体积功的计算-因过程而异:

① 等外压过程:  $p_{\text{ex}}$  一定,  $W = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$ ;

② 气体向真空自由膨胀:  $p_{\text{ex}} = 0$ ,  $W = 0$ ;

③ 等容过程：  $dV=0$  ,  $W=0$ ;

④ 理想气体等温过程：

可逆：  $W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

⑤ 理想气体不可逆、绝热过程：  $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$



## (2) 热力学能 (U)

◆ **定义：**系统内部各种能量的总和，**内能**。

◆ **特点：**

① 无绝对值，是系统的状态函数，微小变化用dU表示；

② 定量理想气体：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \longleftrightarrow \quad U = f(T), \quad \Delta U = 0$$

### (3) 热量 ( $Q$ , $\delta Q$ )

◆ **定义：**系统与环境之间由于存在温度差而引起的能量交换。

◆ **传递方向：**系统吸热， $Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$ 。

◆ **热的计算-因过程而异：**

① 理想气体等温过程： $Q = -W$ ；

② 绝热及孤立系统： $Q = 0$ ， $W = \Delta U$ ；

③ 等容无非体积功过程（包括化学变化）： $Q_v = \Delta U$ ；适用范围！

④ 等压无非体积功过程（包括相变、化学变化）： $Q_p = \Delta U + \Delta(pV)$

## (4) 焓 (H)

◆ 定义:  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$

◆ 特点:

① 无绝对值, 是系统的状态函数, 微小变化用dH表示;

② 定量理想气体:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \longleftrightarrow \quad H = f(T); \quad \Delta H = 0$$

③ 等压热效应:  $Q_p = \Delta H$  (适用范围! 封闭、等压、无非体积功)

## □ $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_p = \Delta H$ 两式的意义

①在两种指定条件下, 系统的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  可以用相应的实测热数据  $Q_V$  及  $Q_p$  来确定。

② $Q_V$  及  $Q_p$  的大小仅取决于系统的始末状态, 但二者并非状态函数。

## □ 节流膨胀:

**绝热**条件下, 气体的始、终态压力分别保持恒定的气体膨胀过程。

$$H_2 = H_1 \quad \text{等焓过程}$$

### ◆ 焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T}$

通过节流膨胀过程气体温度随压力的变化率称 焦耳-汤姆逊系数。

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

因为  $dp < 0$ , 所以:

$\mu_{J-T} < 0$ , 气体节流后温度升高, 制热效应( $H_2$ , He);

$\mu_{J-T} > 0$ , 气体节流后温度下降, 制冷效应;

$\mu_{J-T} = 0$ , 气体节流后温度不变。

此题未设置答案，请点击右侧设置按钮

某系统经历循环过程回到初始转台，则  $\Delta U =$  [填空1]， $\Delta H =$  [填空2]， $\Delta S =$  [填空3]。

正常使用填空题需3.0以上版本雨课堂

## (5) 热容 (C, capacity)-特殊的状态函数

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \left\{ \begin{array}{l} C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{array} \right.$$

适用：无相变、无化变、 $W' = 0$ 、封闭系统，单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

对于理想气体

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

单原子分子理想气体  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$   $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

双原子分子理想气体  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$   $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$



$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

若 $C_{V,m}$ 可视为常数

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

**适用：** 封闭系统等容无非体积功的状态变化或**理想气体任何单纯状态变化。**

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

若 $C_{p,m}$ 可视为常数

$$nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

**适用：** 封闭系统等压无非体积功的状态变化或**理想气体任何单纯状态变化。**

◆ a. 绝热可逆过程:  $Q = 0$   $\Delta S = \frac{Q_r}{T} = 0$

$$\Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} (T_2 - T_1)$$

理想气体绝热可逆的过程:  $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$

$$\left\{ \begin{array}{ll} TV^{\gamma-1} = K & \longleftrightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \\ pV^{\gamma} = nRK = K' & \longleftrightarrow p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \\ p^{1-\gamma} T^{\gamma} = K(nR)^{1-\gamma} = K'' & \longleftrightarrow p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma} \end{array} \right.$$

◆ c. 相变过程:

$$\alpha \rightarrow \beta$$

可逆相变:

$$Q_p = \Delta H = n \Delta_{pc} H_m$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{摩尔蒸发焓} \quad \Delta_{vap} H_m \\ \text{摩尔熔化焓} \quad \Delta_{fus} H_m \\ \text{摩尔升华焓} \quad \Delta_{sub} H_m \end{array} \right\} = - \left\{ \begin{array}{l} \text{摩尔冷凝焓} \quad \Delta_{con} H_m \\ \text{摩尔凝固焓} \quad \Delta_{sol} H_m \\ \text{摩尔凝华焓} \quad \Delta_{sgt} H_m \end{array} \right.$$

$$W = -p(V_\beta - V_\alpha)$$

通常与气相相比, 凝聚相  
体积可略, 气相可看作理想  
气体

$$\Delta U = Q + W$$

不可逆相变过程:

虚拟一个与所求过程有相同始、终态的可逆过程, 根据状态  
函数法, 计算此虚拟过程的焓变即为所求过程的焓变。

## ◆ c. 化学变化过程:

### i. 盖斯定律:

$Q_p$  的计算, 即  $\Delta H$  计算

热效应可以同计量方程一样组合。

若反应④=2①-3②+  $\frac{1}{2}$ ③, 则  $\Delta H_4 = 2\Delta H_1 - 3\Delta H_2 + \frac{1}{2}\Delta H_3$ 。

### ii. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ :

◆ **定义:** 在温度  $T$  和标准态下, 由**稳定相态的单质**生成 1 mol 指定相态化合物的等压反应热称为该化合物在温度  $T$  下的标准摩尔生成焓变, 简称标准生成焓。

◆ **特点:** 生成焓仅是相对值, 相对于**稳定单质的焓值等于零**;  $H_2(g), O_2(g), Cl_2(g), Br_2(l), Hg(l), Ag(s)$ , 石墨等。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T)$$

## (6) 熵 (S)

◆ **物理意义：** 系统内部微观粒子运动状态混乱度的度量。

◆ **特点：**

① 是系统的固有属性， $\lim_{T \rightarrow 0K} S^*(\text{完美晶体}) = 0$

②  $dS$ 以及 $\Delta S$ 用来判断变化过程可逆与否、是否达平衡的依据：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ir}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

③ 绝热与孤立系统：  $Q = 0$ ,  $\Delta S \geq 0$

④ **！！非孤立系统：**  $\Delta S_{to} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{su} \geq 0$

## ◆ $\Delta S$ 的计算:

- 计算依据:  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$
- 指导思想: 熵是状态函数, 可设计过程计算。

### (1) $\Delta S_{sys}$ 计算:

#### I. 等温可逆过程的熵变

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta U - W_r}{T}$$

对理想气体:

$$\Delta S = -\frac{W_r}{T} = -\frac{1}{T} nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

#### IV. 理想气体绝热可逆过程的熵变 $\Delta S = 0$

#### VI. 可逆相变过程的熵变（相平衡压力与温度下的相变）

因为在可逆相变中压力恒定，所以可逆热即为相变焓。  
又由于温度一定，所以，物质 B 由  $\alpha$  相态转化为  $\beta$  相态熵变为：

$$\Delta_{pc} S = \frac{\Delta_{pc} H}{T}$$

## (2) $\Delta S_{su}$ 计算:

如果环境比系统大得多，可认为热交过程中环境的温度不变，而且可逆地得到或失去热，则：

$$Q_{su, r} = -Q_{sys}$$

$$\Delta S_{su} = \left( \frac{Q_{su}}{T_{su}} \right)_r = -\frac{Q_{sys}}{T_{su}}$$



## (7) 亥姆霍兹函数(A)

◆ 定义:  $A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$

◆ 特点:

- ① A是状态函数, 容量性质, 绝对值不可得;
- ② A为导出函数, 没有明确的物理意义。

◆ 计算依据:  $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$

## (8) 吉布斯函数(G)

◆ **定义：**  $G \stackrel{\text{Def}}{=} H - TS = U + pV - TS = A + pV$

◆ **特点：**

① G是状态函数，容量性质，绝对值不可得；

② G为导出函数，没有明确的物理意义。

◆ **计算依据：**  $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

• **注意：** 虽然A和G分别是在等温等容和等温等压条件下导出的，但它们都是状态函数，在任意条件下，只要有状态变化就有 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。

## (2) 判据比较

### 过程判据

$$dS_{is} = dS_{sys} + dS_{su} \geq 0$$

(适：孤立系统任何过程)

$$d_{T, V} A \leq 0$$

$$\begin{cases} < 0 \text{ 自发 (不可逆)} \\ = 0 \text{ 平衡 (可逆)} \\ > 0 \text{ 非自发} \end{cases}$$

(适：封闭系统，等 $T, V, W' = 0$ )

$$d_{T, p} G \leq 0$$

$$\begin{cases} < 0 \text{ 自发 (不可逆)} \\ = 0 \text{ 平衡 (可逆)} \\ > 0 \text{ 非自发} \end{cases}$$

(适：封闭系统，等 $T, p, W' = 0$ )

### (3) 计算

#### I. 理想气体等温过程(可逆与不可逆)

$$\Delta U=0, \Delta H=0$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

## II. 等温等压可逆相变 ✓

$$\because \Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\therefore \Delta H = T \Delta S$$

$$\text{又} \because \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\therefore \Delta G = 0$$

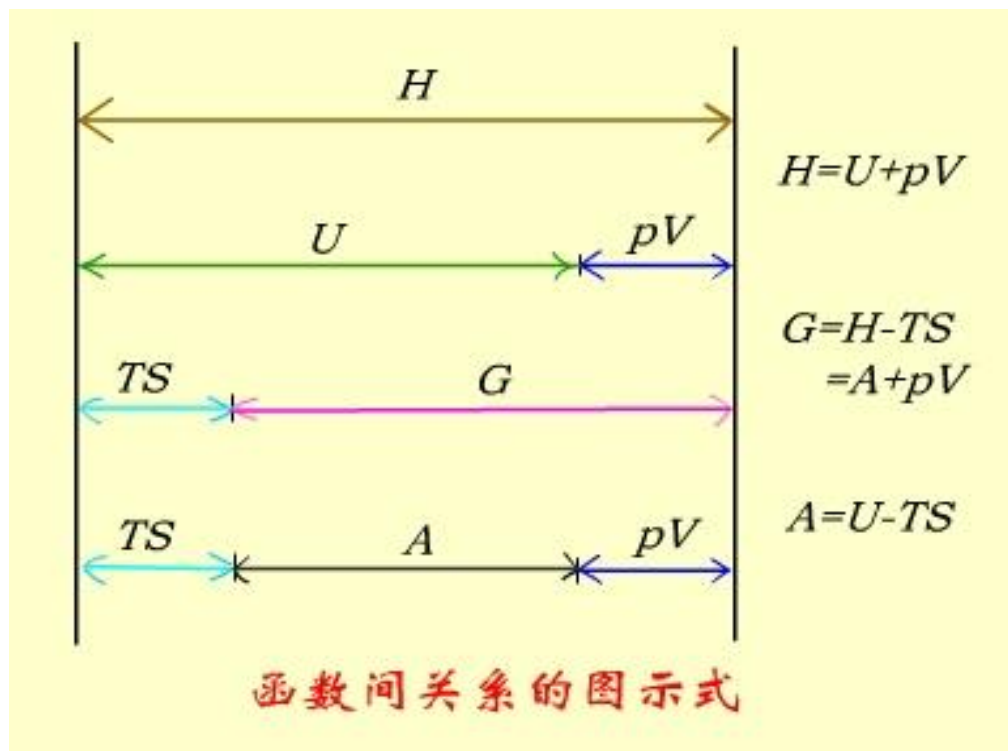
$$\Delta A = \Delta G - p \Delta V = -p \Delta V$$

凝聚态相变：  $\because \Delta V \approx 0, \therefore \Delta A \approx 0$

气体参与的相变：凝聚相体积可忽略。

# 热力学函数之间的关系

## 基本关系!!!




## 2.3.3 热力学第一定律及其表达式

1840年前后, J. P. Joule和J. R. Mayer在大量实验的基础上提出。

### (1) 文字表述

- ◆ 在自然界发生的任何过程中, 能量不能自生, 也不能自灭。它只能从一种形式转变成另一种形式, 而不同形式的能量在相互转换时, 能量的总值保持不变——**能量守恒原理** (principle of energy conservation)。

- ◆ 第一类永动机不能制成。

- 历史上曾一度热衷于制造不消耗能量就能做功种机器——一类永动机, 均以失败告终。
- 一类永动机“又叫马儿跑得好, 又叫马儿不吃草” 
- 一定律建立, 人们才从理论上接受一类永动机无法制成, 1775年法国科学院正式宣布不再接受一类永动机的申请。

功可以全部转化为热，而热转化为功就有一定限制。

不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不引起其他变化。（热功转化）-----开尔文（L.Kelvin）

说法：1851年

$$\eta_r = \frac{T_H - T_L}{T_H}$$

“第二类永动机是不可能造成的”。

人们曾经试图制造一种从单一热源吸热，并使它完全变为功而不引起其他变化的机器。

虽然第二类永动机并不违背能量守恒原则，但它的本质却与第一类永动机没什么区别。



**热力学第三定律文字表述：1912年- Planck , 0K时,  
纯物质完美晶体的熵值等于零。**

✓ 1 mol的理想气体由298 K, 10 MPa膨胀到298 K, 1.0 MPa, 设过程为:

(1)自由膨胀;

(2)对抗恒外压1.0 MPa膨胀;

(3)等温可逆膨胀。

试计算三种膨胀过程中的 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 和 $\Delta G$ 。

标准压力 $p^\ominus$ 、正常压力

· (1) 理想气体自由膨胀过程:  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $Q = W = 0$ ,  $\leftarrow$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{10 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}}{10 \times 10^6 \text{ Pa}} = -5.71 \text{ kJ} \leftarrow$$

(2) 等温下, 理想气体对抗恒外压膨胀:  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $Q = -W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_{\text{外}} \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right)$

$$= nRT - \frac{nRT}{10} = \frac{9}{10} nRT = \frac{9}{10} \times 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = -2.23 \text{ kJ}, \quad \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \leftarrow$$

$$= 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{10 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \Delta A = \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \leftarrow$$

$$1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}}{10 \times 10^6 \text{ Pa}} = -5.71 \text{ kJ} \circ \leftarrow$$

(3) 理想气体等温可逆膨胀过程:  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $Q = -W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

$$= 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{10 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}} = 5.71 \text{ kJ},$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{10 \times 10^6 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^6 \text{ Pa}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \Delta A = \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = W = -5.71 \text{ kJ}$$

✓ 在 $100^{\circ}\text{C}$ ， $100\text{kPa}$ 下， $1\text{mol}$ 体积为 $18\text{mL}$ 的水吸热 $40.67\text{kJ}$ 后蒸发为同温同压的水蒸气(为理想气体)，计算此变化过程的 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 和 $\Delta G$ 。

$$V_g = \frac{nRT}{p} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} / 100 \text{ kPa}$$

$$= 0.03101 \text{ m}^3 = 31.01 \text{ L}$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_g - V_l)$$

$$= -1 \text{ mol} \times 100 \text{ kPa} \times (31.01 - 18 \times 10^{-3}) \text{ L}$$

$$= -3099.2 \text{ J} = -3.099 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q = 40.67 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.67 \text{ kJ} - 3.099 \text{ kJ} = 37.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.67 \times 10^3 \text{ J}}{373 \text{ K}} = 109.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = W, \quad ,$$

$$= 37.57 \text{ kJ} - 373 \text{ K} \times 109.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -3.099 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = 0$$