

# Physical Chemistry 05

MKQ

September 16, 2019

## Contents

<b>1 热力学能</b>	<b>1</b>
1.1 系统的总能量 . . . . .	1
1.2 热力学能 . . . . .	1
1.3 热力学第一定律 . . . . .	2
1.3.1 注意 . . . . .	2
1.3.2 功和热 . . . . .	2
1.4 功与可逆途径 . . . . .	2
1.4.1 膨胀功 . . . . .	2

## 1 热力学能

### 1.1 系统的总能量

$$E = E_T + E_V + U$$

- E: 体系总能量
- $E_T$ : 系统整体的平动能
- $E_V$ : 系统在外场中的位能

### 1.2 热力学能

是系统状态的函数包括系统内分子的平动能, 转动能, 振动能 (和分子内部的化学键相关)

$$3N - 3 - 2/3( \quad , \quad , \quad )$$

还有电子运动能量, 核能, 分子间相互作用势能

### 1.3 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

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

适用于封闭的系统热力学能是状态函数, 在定态下有定值热力学能的绝对值无法确定, 但是可以关注变化量

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

有着全微分的性质

- 将无法测量的  $U$  转化为可以测量的  $Q$  和  $W$

#### 1.3.1 注意

- 隔离系统的热力学能是一个常数  $U$
- 等容过程  $W=0$
- 绝热过程  $W=\Delta U$
- $W$  和  $Q$  不是状态函数, 会随着状态变化的途径变化而变化
- 功和热是改变内能唯二的方式

#### 1.3.2 功和热

- 功: 大量质点以有序的方式传递的能量
- 热: 以无序运动的方式传递的能量

### 1.4 功与可逆途径

#### 1.4.1 膨胀功

由于体积变化而做的功

- 这里举的是刚性圆筒活塞往活塞上扔沙子的操作
- 这里做功的是外压

$$\delta W_e = -p_e A dz = -p_e dV$$

1. 自由膨胀 外压为零, 不对外做功

2. 等外压膨胀 这个也不可逆
3. 多次等外压膨胀
4. 可逆过程 内压始终等于外压, 而且二做的功最大
  - 也叫作准静态过程