

第一章 热力学基础

在众多的自然现象中，热现象是最基本的一类。它显示出物体的宏观物理性质的变化与温度有关的特征。例如，物体的热胀冷缩、物态的转化、热处理过程中材料性能的变化等，无一不与温度的变化密切相关。

热力学是研究热现象的宏观理论。人们通过对自然界大量热现象的长期观察、实验和总结，归纳和概括出了许多唯象的宏观规律，其中最基本的是三条定律：热力学第一定律、第二定律和第三定律。热力学理论就是以这三条定律为基础，应用数学方法，通过逻辑演绎，研究各种热现象的规律及物质系统的热力学性质的理论。由于热力学方法不需要任何假设，它的出发点是客观的实验事实，所以它的结论是普遍的和可靠的，是适合一切物质系统的，这是热力学理论的一个重要特征。然而热力学理论没有考虑物质的微观结构，对热现象只是宏观的、唯象的描述，这就决定了它的局限性：只能建立热力学量之间的关系，不能给出关于物质系统的具体知识，不能对物质系统的宏观性质给予本质的说明，也不能解释与微观运动密切相关的宏观性质的涨落现象。

热力学的理论，在实践中已经获得了十分广泛的应用。它曾有力地推动过产业革命，在近代发展起来的许多学科与生产技术领域都会涉及到热力学的基本理论。例如，热力学理论提供了提高热机效率的途径，也为预测化学反应的可能性提供了理论依据。所以，热力学既是一门理论性很强的物理学分支学科，又是一门与实际应用关系极为密切的基础学科。

尽管热力学已形成了独立而完整的理论体系，并且在广泛的领域里得到应用，但是无论从理论的还是应用的角度来看，其发展前景仍很广阔，一些重大的理论课题亟待解决，一些新的领域需要不断探索，尽管每前进一步都将是十分艰难的。然而可以肯定地讲，热力学理论研究上的突破还会不断出现，实际应用的领域也会进一步扩大。

§ 1-1 基本概念

1. 系统与环境

热力学把所研究的对象称为系统，把与系统密切相关的其余部分称为环境。系统与环境之间可以是实际的物理界面也可以是假想界面。环境与系统可以通过界面进行物质的传递和能量的交换。按照不同的传递和交换内容，可以把系统分

为三类：

(1) 敞开系统

系统与环境之间既有能量的交换，又有物质的传递。

(2) 封闭系统

系统与环境之间只有能量的交换，而无物质的传递。

(3) 孤立系统

系统与环境之间既无能量的交换，也无物质的传递。

孤立系统又称为隔离系统。事实上，绝对的孤立系统是不存在的。但若所研究的系统与环境的能量交换和物质传递作用小到可以忽略不计时，系统则可认为是孤立的。如在钢瓶中瞬间完成的化学反应，则可将化学反应系统看成是孤立系统。系统的划分在热力学中十分重要，处理实际问题时，如能适当地选择系统，往往可使问题简化。

在热力学中，我们把只含有一种化学物质的系统称为单组分系统，含有一种以上化学物质的系统称为多组分系统。如果系统内部的物理性质和化学性质完全均匀，则称为均相系统；系统内部的物理性质和化学性质不是完全均匀的，则称为多相系统。

2. 性质与状态

在热力学中，用系统的宏观性质如系统中物质的质量、温度、体积、压力等来描述系统的热力学状态，这些宏观性质就称为系统的热力学性质。系统的热力学状态是系统所有热力学性质的综合表现。当系统的各种热力学性质确定后，系统的状态也就被确定下来。反之，当系统的状态确定以后，所有的宏观性质也就被唯一地确定了。因此，系统的热力学性质是系统状态的单值函数，所以又被称为状态函数。根据状态函数的特点可将其分为两类：

(1) 广度性质

这类性质的数值与系统所含物质的量有关。广度性质具有加和性，即整个系统的某一广度性质的数值等于系统各部分这种性质的数值的加和，例如质量、体积等。

(2) 强度性质

这类性质的数值与系统所含物质的量无关。强度性质不具有加和性，即整个系统的某一强度性质的数值不等于系统各部分这种性质的数值的总和，例如温度、压力等。

3. 过程与途径

系统的状态随时间发生一系列变化，这种变化称为过程。在热力学中常见的

有等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程等。完整地描述系统的变化应指明系统的始态、末态及变化的具体过程。系统状态发生变化时所经历的过程的总和称为途径。从指定的始态变化到指定的末态,可以采用不同的途径来完成。例如,一定量的理想气体由 300K 、 1000kPa 的始态变化到 400K 、 100kPa 的末态,可以先采用维持温度不变的等温过程变化到压力为 100kPa ,然后再维持压力不变,经过等压过程升温到 400K 。也可以先采用维持压力不变的等压过程,升温到 400K ,然后再维持温度不变,经过等温过程使压力降低到 100kPa 。因此在指定的始末态之间,系统的变化可以通过上述两条不同的过程和途径来完成,当然还存在其他的途径。在不同的过程和途径中,系统与环境交换的能量的形式及多少也不相同。

状态函数是系统状态的单值函数,其数值仅取决于系统所处的状态,而与其到达此状态的途径无关,这是状态函数最基本的特征。系统的状态不变,状态函数也不变,状态变化后,无论经过什么样的途径,只要系统的始态和末态相同,其状态函数的变化必然相同。在这一点上,它与力学中的势能函数完全相同,因此热力学状态函数又称为广义势函数。根据这一特点,在计算系统状态函数的变化时,可以在其始末态之间任意设计一个方便、简单的途径去计算,而不管实际变化途径是如何进行的,这是热力学方法在应用时的极其重要的特点之一。

4. 热力学平衡态

在一定的环境条件下,如果一个系统的所有状态函数均有确定值,且不随时间变化,则称这个系统处于热力学平衡态。一个处于热力学平衡状态的系统,应同时满足下列几个平衡:

(1) 热平衡

系统内部以及系统与环境之间没有绝热壁存在,系统内部各部分温度相等,而且系统与环境之间也无温差。

(2) 力平衡

系统内部以及系统与环境之间没有刚性壁存在,系统内部各部分压力相等,而且系统与环境之间也无压差。

(3) 相平衡

物质在各相之间的分布达到平衡,各相的组成和数量均不随时间而改变。

(4) 化学平衡

若系统内的物质之间可以发生化学反应,则达到平衡后,系统的组成不再随时间而改变。

当系统达到热力学平衡态后,系统的状态函数才有确定的数值和物理意义。此外,当系统处于热力学平衡态时,系统的状态函数之间才存在函数关系。例如,当理想气体处于热力学平衡态时,它的压力、体积、温度和物质的量才有确定的数

值,并且它们之间存在如下函数关系:

$$pV = nRT \quad (1-1-1)$$

由于系统在热力学平衡态时的状态函数彼此相关,所以为了描述系统的热力学平衡态,并不需要罗列出所有的状态函数的数值,而只需确定其中几个,再利用状态函数之间的函数关系,其他状态函数的数值便可以完全确定了。也就是说,对于一个处于热力学平衡态的系统,其状态函数只有部分是独立的。例如,对于组成不变的单组分理想气体封闭系统来说,由于系统与环境之间没有物质的传递,所以当系统确定后,其物质的量就确定了。若理想气体处于热力学平衡态时,我们只需在 p 、 V 、 T 三个状态函数中任意指定其中两个值,则第三个状态函数的值也就完全确定了。

大量的事实证明,对于一定量的组成不变的均相封闭系统,如果系统处于热力学平衡态,一般来说,只有两个状态函数可以独立变化,一旦这两个可以独立变化的状态函数的值确定以后,其他状态函数的值就随之确定。

5. 热和功

对于非孤立系统来说,在系统的状态发生变化时,往往伴随着系统与环境之间的能量的交换,这种交换通常是以热和功的形式进行的。

(1) 热

在热力学中,热是系统和环境因温度不同而引起的能量交换的一种形式。它是和系统的状态变化和变化的途径紧密相关的。没有状态变化,就没有热交换,因此不能说系统含有多少热。变化的途径不同,热交换的数值就可能不同,因此热称为途径函数。热力学中用符号 Q 表示热,热的单位是焦耳(J),并规定系统从环境吸热为正($Q > 0$),系统向环境放热为负($Q < 0$)。

热的一般计算公式为

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1-1-2)$$

式中, C 称为热容,一般说来,热容是温度的函数,即 $C = f(T)$ 。若热容与温度无关,则式(1-1-2)简化为

$$Q = C(T_2 - T_1) \quad (1-1-3)$$

(2) 功

在热力学中,功是系统与环境交换能量的另一种形式。功的概念最初来源于机械功,它定义为力乘以在力的方向产生的位移。这一概念后来又扩展到其他形式的功。如当系统反抗外压而体积改变时所做的体积功,电荷在电场的作用下定向运动时所做的电功,系统克服表面张力所做的表面功等等。在热力学中,功的符号用 W 表示,功的单位为焦耳(J),并规定系统对环境做功为负($W < 0$),环境对

系统做功为正($W > 0$)。由于功也是和系统变化的具体途径紧密相关的,变化的途径不同,功交换的数值可能不同,所以功也是途径函数。

热力学中最常见的是系统反抗外压而做的功,称为体积功,用符号 W_e 表示(在不引起混淆的情况下也常略去下标“e”)。除体积功外的其他功称为非体积功,用符号 W' 表示。体积功的一般计算公式为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV \quad (1-1-4)$$

式中, $p_{\text{环}}$ 为环境的压力,一般说来,环境压力是一个变数,当环境压力恒定时,式(1-1-4)简化为

$$W = - p_{\text{环}}(V_2 - V_1) \quad (1-1-5)$$

§ 1-2 热力学第一定律

1. 热力学第一定律

19 世纪以前,不少人曾经设想制造一种不需要输入任何能量就可以不断对外做功的机器,即所谓的“第一类永动机”。因为违背能量守恒定律,所有的努力都失败了。直至 19 世纪中叶,焦耳(Joule)的实验工作公诸于世,能量守恒定律得到科学界的公认。热力学第一定律的实质就是能量守恒定律,可以表述为:能量可以从一种形式转变为另一种形式,但不能创生,也不会消灭。所以“第一类永动机是不可能的”也可以作为热力学第一定律的表述。

热力学系统状态变化时能量也会发生变化。系统和环境之间能量交换的方式是功和热,当系统与环境之间没有热交换时,这时发生的过程称为绝热过程。为了度量系统的能量变化,可以采用“绝热”的方法,只用功的多少去度量系统能量的变化。1840~1848 年,焦耳通过一系列的实验,在绝热的条件下,用做功的方式使水的温度升高,得到一个重要的结论:无论以何种途径,使一个绝热封闭系统从同一始态变到同一末态,所需的功是一定的,即封闭系统的绝热功 $W_{\text{绝热}}$ 只与系统的始末态有关,与途径无关。这就表明,系统存在一个表示系统能量的状态函数,并且其改变量与环境对系统所做的绝热功的数值相等。为此定义一个状态函数——热力学能,用符号 U 表示,即

$$\Delta U = U_2 - U_1 \stackrel{\text{def}}{=} W_{\text{绝热}} \quad (1-2-1)$$

热力学能是一种广度性质的状态函数,其单位是焦耳(J)。热力学能的绝对值是无法确定的,但在系统变化过程中热力学能的改变量或增量可以由热力学第一定律得到。热力学是利用状态函数的增量来解决实际问题的,不知道热力学能的绝对值并不影响我们解决实际问题。

应该指出,式(1-2-1)是能量守恒定律的特殊形式,只能在绝热条件下应用。事实上系统热力学能的改变并不限于绝热做功,也可以在无功的条件下通过环境和系统之间的热交换来改变系统的热力学能,例如,仅仅通过加热而使水温升高。因此绝热做功和无功加热的效果是一样的,即

$$\Delta U = U_2 - U_1 \stackrel{\text{def}}{=} Q_{\text{无功}} \quad (1-2-2)$$

2. 热力学第一定律的数学表达式

在封闭系统的变化过程中,一般情况下系统与环境之间既有功交换又有热交换,因此过程热力学能的增量应表示为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad (1-2-3)$$

式(1-2-3)就是封闭系统热力学第一定律的数学表达式。

对于一定的始末态, ΔU 的值是确定的,即热力学能的增量仅与始末态有关而与途径无关。但因途径不同,一般地说 Q 、 W 的值也会不同。设 Q_1 、 Q_2 及 W_1 、 W_2 分别代表两种不同途径的热和功,尽管 $Q_1 \neq Q_2$, $W_1 \neq W_2$,但从式(1-2-3)可知

$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$$

按照孤立系统的定义,系统在变化过程中与环境之间没有热和功的交换,根据式(1-2-3),孤立系统的热力学第一定律数学表达式为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \quad (1-2-4)$$

这就是说,在孤立系统中发生的任何过程都不会使系统的热力学能发生改变。换言之,孤立系统的热力学能是一个常数。

3. 焓

按照状态函数的性质,状态函数的组合仍然是一个状态函数。由于 U 、 p 、 V 都是状态函数,所以其组合也是一个状态函数。为此定义一个新的状态函数——焓,用符号 H 表示,即

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (1-2-5)$$

与热力学能相似,焓也是广度性质的状态函数,单位是 J。由于热力学能的绝对值无法确定,因此焓的绝对值也无法确定。在系统的状态发生变化时,焓也会发生变化,其增量仅与过程的始末态有关,而与途径无关,即

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1-2-6)$$

4. 理想气体的热力学能和焓

热力学能既然是状态函数,所以决定热力学能的独立变量的数目与决定系统

状态的变量的数目应相同。经验证明,对于一定量的组成不变的均相封闭系统,决定系统的状态只需两个独立变量就行了,所以热力学能可表示为

$$U = f(T, V) \quad (1-2-7)$$

对于系统的微小变化,则有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-2-8)$$

焦耳在 1843 年做了一个如图 1-1 所示的实验。将两个容器用一个活塞连接,其中一个容器装有一定压力的气体,另一个抽成真空,将两个容器放在一个大的水浴中,用温度计测其水温。开启活塞后,气体向真空容器中膨胀。整个过程结束后,由温度计观测不到水温变化。就全部过程的结果来看,气体膨胀前后水温不变。气体的 $\Delta T = 0$,所以气体没有吸收或放出热量,即 $Q = 0$ 。气体向真空膨胀时 $p_{\text{环}} = 0$,所以气体不做功,即 $W = 0$ 。根据热力学第一定律, $\Delta U = 0$ 。这一结果表明,当气体温度不变时,气体的热力学能不随体积、压力的改变而改变。

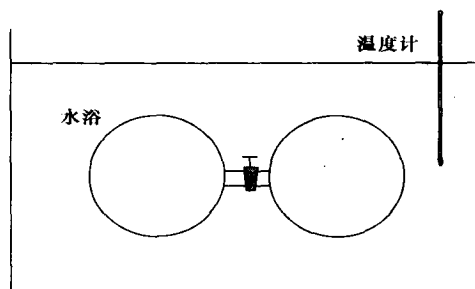


图 1-1 焦耳实验装置示意图

根据式(1-2-7),在焦耳实验中, $dT = 0, dU = 0$, 而 $dV \neq 0$, 所以必然有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1-2-9)$$

式(1-2-9)表明,在温度一定时,气体的热力学能与体积无关,即

$$U = f(T) \quad (1-2-10)$$

就是说气体的热力学能仅是温度的函数。事实上,焦耳的实验是不完善的,由于仪器精度的限制,未能测出水温非常微小的变化。更精确的实验证明,只有当压力趋于零时,即气体的行为接近理想气体时,式(1-2-9)才严格成立。所以对一定量的组成不变的理想气体来说,热力学能仅是温度的函数,这一结论称为焦耳定律。式(1-2-9)是焦耳定律的数学表达式。

同样,对于一定量的组成不变的均相封闭系统,用 T, p 为独立变量,则焓可

表示为

$$H = f(T, p) \quad (1-2-11)$$

对于系统的微小变化, 则有

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-2-12)$$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 由焓的定义式可得

$$H = U + pV = U + nRT = f(T) \quad (1-2-13)$$

这说明理想气体的焓也仅是温度的函数, 而与压力、体积无关, 即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1-2-14)$$

§ 1-3 定容热和定压热

1. 定容热

对于一定量的组成不变的均相封闭系统, 在等容且非体积功为零 ($W' = 0$) 的过程中, 温度升高 1K 所需的热称为定容热容, 用符号 C_V 表示:

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT} \quad (1-3-1)$$

Q_V 称为定容热。1mol 物质的定容热容称为定容摩尔热容, 用符号 $C_{V,m}$ 表示:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad (1-3-2)$$

根据式 (1-3-1) 和 (1-3-2) 不难得出封闭系统等容过程的定容热为

$$\delta Q_V = n C_{V,m} dT \quad (1-3-3)$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \quad (1-3-4)$$

当在 $T_1 \sim T_2$ 的积分温度范围内 $C_{V,m}$ 可视为常数或取平均热容时, 式 (1-3-4) 可简化为

$$Q_V = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (1-3-5)$$

在等容过程中, 系统不做体积功, 即 $W = 0$, 若非体积功也为零 ($W' = 0$), 由热力学第一定律可得

$$\Delta U = Q_V \quad (1-3-6)$$

式 (1-3-6) 表明, 在等容且不做非体积功的过程中, 系统从环境中所吸收的热在数值上等于系统热力学能的增量。由于 ΔU 只与过程始末态有关, 所以 Q_V 的值也只与过程的始末态有关, 而与途径无关。对于微小变化的等容过程, 则有

$$dU = \delta Q_V \quad (1-3-7)$$

所以式(1-3-1)又可写成

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-3-8)$$

对于理想气体, 因为其热力学能仅仅是温度的函数, 所以由式(1-2-8) 可得对于理想气体的任何过程都有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

将式(1-3-8)代入上式, 得到对于理想气体任何过程热力学能的增量为

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1-3-9)$$

这就是理想气体的热力学能增量的计算公式, 对于理想气体的任何过程都适用。但应当指出的是, 理想气体在非等容过程中热力学能增量不再与过程热的数值相等。

2. 定压热

与定容热容相似, 对一定量的组成不变的封闭系统, 在等压且非体积功为零 ($W'=0$) 的过程中, 温度升高 1K 所需的热称为定压热容, 用符号 C_p 表示:

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (1-3-10)$$

Q_p 称为定压热。1mol 物质的定压热容称为定压摩尔热容, 用符号 $C_{p,m}$ 表示:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \quad (1-3-11)$$

根据式(1-3-10)和(1-3-11)不难得出封闭系统等压过程的等压热为

$$\delta Q_p = nC_{p,m}dT \quad (1-3-12)$$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \quad (1-3-13)$$

当在 $T_1 \sim T_2$ 的积分温度范围内, $C_{p,m}$ 可视为常数或取平均热容时, 则式(1-3-13)又可写成

$$Q_p = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1-3-14)$$

根据焓的定义, 对等压过程有 $\Delta H = \Delta U + p(V_2 - V_1)$, 而等压过程的体积功为 $W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1)$, 结合热力学第一定律可以得到

$$\Delta H = Q_p \quad (1-3-15)$$

式(1-3-15)表明, 在等压且不做非体积功的过程中, 系统从环境所吸收的热在数值上等于系统焓的增量, 由于 ΔH 只与过程始末态有关, 所以 Q_p 的值也只与过程的始末态有关, 而与途径无关, 对于微小变化的等压过程, 则有

$$dH = \delta Q_p \quad (1-3-16)$$

所以式(1-3-10)又可写成

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-3-17)$$

由于理想气体的焓仅是温度的函数,所以由式(1-2-12)可知,对于理想气体任何过程焓的增量为

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1-3-18)$$

这就是理想气体的焓增量的计算公式,对于理想气体的任何过程都适用。但应当指出的是,理想气体在非等压过程中焓增量不再与过程热的数值相等。

3. C_V 与 C_p 的关系

C_V 和 C_p 均为系统的广度性质状态函数,单位是 $J \cdot K^{-1}$,其数值与系统中物质的种类、物质的量以及系统的温度有关。而 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 则是强度性质状态函数,单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

在等容过程中,由于系统不做体积功,当温度升高时,它从环境所吸收的热量全部用来增加热力学能。而在等压过程中升高系统的温度时,除增加热力学能外,还要多吸收一部分热量来反抗环境的压力而对外做功,因此对于气体来说 C_p 应大于 C_V 。对于一定量的组成不变的均相封闭系统 C_p 和 C_V 的关系为

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T} \right]_p \end{aligned} \quad (1-3-19)$$

将式(1-2-8)在等压下两边对 T 求偏导,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-3-20)$$

将式(1-3-20)代入式(1-3-19)得

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-3-21)$$

式(1-3-21)适用于任何一定量的组成不变的均相封闭系统。由此可见,只要知道状态方程和热力学能在等温条件下与体积的关系式,就可以求出 C_p 与 C_V 的差。对于凝聚态系统,因体积随温度的变化很小,可以认为 $(\partial V / \partial T)_p = 0$,则可得

$$C_p - C_V = 0 \quad (1-3-22)$$

对于理想气体,有 $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 和 $(\partial V / \partial T)_p = nR/p$,代入式(1-3-21)得

$$C_p - C_V = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1-3-23)$$

这就是理想气体的定压热容与定容热容的关系。 C_p 和 C_V 是物质的一种性质,随物质所处的相态、温度、压力不同而不同。在许多手册上可以查到 1mol 物质在 100kPa 下的定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 。通常将它表示成经验方程的形式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \cdots \quad (1-3-24)$$

式中 a 、 b 、 c 为经验常数。在温度变化不大的情况下,可以取 $C_{p,m}$ 为常数。

例 1-3-1 设在 273.2K、1000kPa 压力下,取 10dm³ 理想气体, (1)经等容升温过程到 373.2K 的末态;(2)经等压升温过程到 373.2K 的末态。试计算上述各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。设该气体的 $C_{V,m} = 12.471 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 气体的物质的量为

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \left(\frac{1 \times 10^6 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.2} \right) \text{mol} = 4.403 \text{mol}$$

(1)等容升温过程

过程的末态: $T_2 = 373.2\text{K}$, $V_2 = V_1 = 10\text{dm}^3$, $p_2 = nRT_2/V_2 = 1366\text{kPa}$

由式 (1-3-4) 得

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= [4.403 \times 12.471 \times (373.2 - 273.2)] \text{J} = 5.491 \times 10^3 \text{J} \end{aligned}$$

由式 (1-3-9) 得

$$\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = Q_1 = 5.491 \times 10^3 \text{J}$$

根据热力学第一定律有

$$W_1 = \Delta U_1 - Q_1 = 0$$

由式 (1-3-18) 和 (1-3-23) 得

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) \\ &= [4.403 \times (12.471 + 8.314) \times (373.2 - 273.2)] \text{J} = 9.152 \times 10^3 \text{J} \end{aligned}$$

(2)等压升温过程

过程的末态: $T_2 = 373.2\text{K}$, $p_2 = p_1 = 1000\text{kPa}$, $V_2 = nRT_2/p_2 = 14\text{dm}^3$

由式 (1-3-13) 和 (1-3-23) 得

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) \\ &= [4.403 \times (12.471 + 8.314) \times (373.2 - 273.2)] \text{J} = 9.152 \times 10^3 \text{J} \end{aligned}$$

由式 (1-3-9) 得

$$\Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \Delta U_1 = 5.491 \times 10^3 \text{J}$$

根据热力学第一定律有

$$W_2 = \Delta U_2 - Q_2 = (5.491 \times 10^3 - 9.152 \times 10^3) \text{J} = -3.661 \times 10^3 \text{J}$$

由式(1-3-18)得

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \Delta H_1 = 9.152 \times 10^3 \text{J}$$

由此题的计算结果可以看出,从相同的始态出发,经等容升温过程和等压升温过程将达到不同的末态。但只要末态的温度相同,则理想气体热力学能和焓的增量相同,即 $\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta H_1 = \Delta H_2$,但 $Q_1 \neq Q_2, W_1 \neq W_2$,所以说理想气体的热力学能和焓的增量仅仅是系统始态和末态温度的函数,而热和功是与过程有关的途径函数。

§ 1-4 等温功和绝热功

1. 可逆过程

当系统经历一个过程由始态 A 变到末态 B 之后,同时环境也相应地从始态 X 变到了末态 Y,如果有可能找出一个逆过程使系统和环境同时从末态 B 和 Y 恢复到始态 A 和 X,则 A 到 B 过程就称为可逆过程。反之,如果用任何方法都不可能使系统和环境同时复原,则 A 到 B 过程就称为不可逆过程。热力学可逆过程有下列几个特点:

(1)整个变化过程中,系统的强度性质状态函数与环境的强度性质状态函数之间仅仅相差一个无穷小量,即 $T_{\text{环}} = T \pm dT, p_{\text{环}} = p \pm dp$;

(2)整个变化过程中,系统所经历的每个状态都无限接近热力学平衡态,过程的进展速度无限慢,完成过程的时间无限长;

(3)系统和环境都能够沿着从始态到末态的过程逆向进行,并且最终从末态恢复到始态。

可逆过程是一种理想的过程,现实世界中并不存在真正的可逆过程,或者说在现实世界中实际发生的过程都是不可逆过程。当系统经历一个不可逆过程后,总可以设法使系统恢复到原态。但是无论采用任何曲折复杂的方法都不可能把它在环境中留下的影响完全消除,即环境永远无法恢复原态。可逆过程和孤立系统、理想气体等概念一样,是客观世界的一种极限模型,在热力学中有着重要的意义。

2. 等温功

以气体的等温膨胀为例来讨论等温功的计算。设有一个储有一定量气体的气缸,其活塞与气缸之间无摩擦,活塞的质量为零。将气缸放在一个无限大的等温储热器即等温热源上,如图 1-2 所示。开始时活塞上放有 4 个等质量砝码,使缸内

气体的压力为 p_1 , 体积为 V_1 , 温度为 T , 然后按下述不同方式使气体等温膨胀到末态。

(1) 将活塞上的砝码同时取走 3 个, 如图 1-2(a) 所示, 外压由 p_1 突然降到 p_2 , 缸内气体反抗外压 p_2 由体积 V_1 膨胀到 V_2 , 此过程中系统做的功为

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

其功的数值相当于图 1-2(a) 中阴影部分的面积。

(2) 将活塞上的砝码分 3 次逐一取走, 如图 1-2(b) 所示。缸内气体反抗的外压分段经 p' 、 p'' 降到 p_2 , 气体体积由 V_1 逐段经 V' 、 V'' 膨胀到 V_2 , 则此过程中系统做的功为

$$W = -p'(V' - V_1) - p''(V'' - V') - p_2(V_2 - V'')$$

其功的数值相当于图 1-2(b) 中阴影部分的面积。

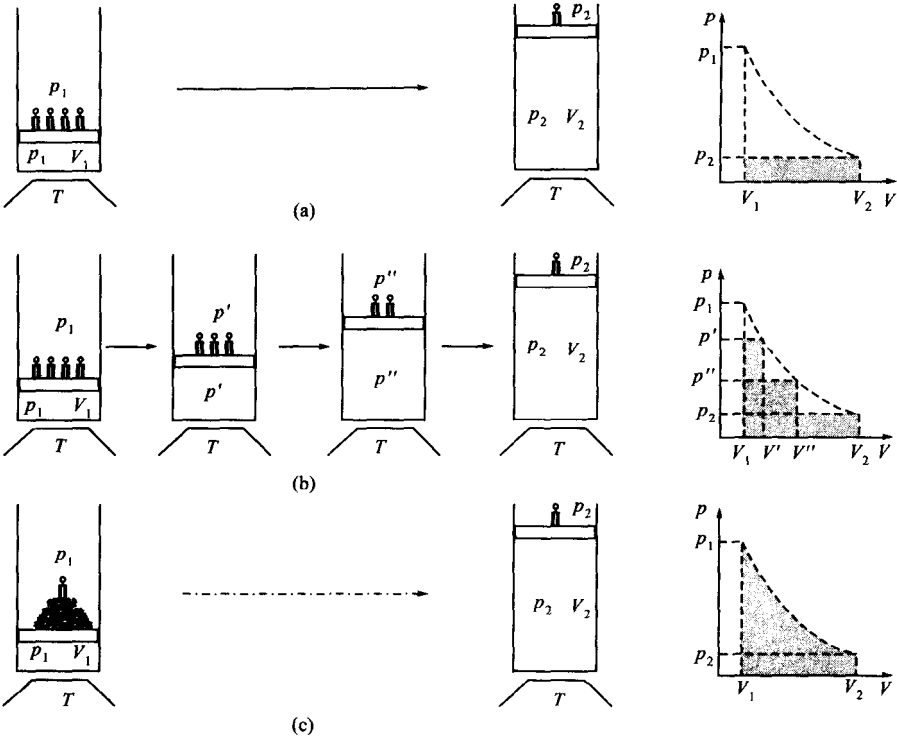


图 1-2 气体等温膨胀过程示意图

(3) 将活塞上的 4 个砝码中的 3 个用等质量的无限小砂粒更换, 如图 1-2(c) 所示。取走一粒砂后, 外压降低 dp , 体积变化 dV 。达到平衡后, 再取走一粒砂,

直到活塞上的砂粒全部取走,只剩下一个砝码为止,这时气体的压力为 p_2 , 体积为 V_2 。在此过程中的任何瞬间, 系统与环境的压力都仅差一个无穷小量, 即 $p_{\text{环}} = p - dp$, 则系统对环境做的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (-p_{\text{环}}) dV = \int_{V_1}^{V_2} [-(p - dp)] dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-4-1)$$

其功的数值可用图 1-2(c) 中阴影面积来代表。由于每次膨胀过程的推动力极小。过程又进行得非常缓慢, 这样缸内的气体就有足够的时间使系统由非平衡状态回到平衡状态。所以这种过程是由一连串无限邻近的平衡状态构成的, 称为准静态过程。从图 1-2 可见, 与非准静态过程(1)和(2)相比较, 在等温条件下的准静态过程(3)中系统对环境做功的值最大。

准静态过程是一种理想的过程, 实际上是难以办到的。只有一个过程进行得足够缓慢时, 才可能趋于准静态过程。准静态过程还有一个重要的特点, 就是系统可以由末态经原来的途径返回到始态, 同时也使环境复原。

设想在上述过程的末态, 将一粒砂粒加上去, 外压增加为 $p_{\text{环}} = p + dp$, 气体将被压缩, 达到平衡后, 再加上一粒砂粒, 直到取走的砂粒全部加回去, 这时气体的压力还原为 p_1 , 体积还原为 V_1 。同时压缩过程环境对系统所做的功为

$$W = \int_{V_2}^{V_1} (-p_{\text{环}}) dV = \int_{V_2}^{V_1} [-(p + dp)] dV = - \int_{V_2}^{V_1} p dV \quad (1-4-2)$$

其绝对值正好等于膨胀过程中系统对环境所做的功, 而符号相反。即系统经过准静态过程从始态达到末态后, 沿着准静态过程逆向进行, 就可以使系统和环境同时恢复到始态, 所以准静态过程是可逆过程。根据可逆过程的概念, 在系统可逆变化过程中 $p_{\text{环}} = p \pm dp$, 结合式(1-4-1)和(1-4-2), 从而可得到一般可逆过程体积功的计算公式:

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} (p \pm dp) dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-4-3)$$

将式(1-4-3)用于理想气体的等温可逆过程, 把理想气体状态方程 $pV = nRT$ 代入式(1-4-3), 积分可得等温可逆过程的体积功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1-4-4)$$

从前面的讨论可知, 对始末态相同的等温膨胀过程, 按可逆方式进行时系统对环境所做的功大于按不可逆方式所做的功。类似地, 可以推导出对始末态相同的等温压缩过程, 按可逆方式进行时环境对系统所做的功小于按不可逆方式所做的功。

3. 绝热功

当系统的状态发生变化时, 若系统与环境之间没有发生热的交换, 则变化过程

称为绝热过程。在绝热过程中, $Q=0$, 由热力学第一定律可得

$$\Delta U = W_{\text{绝热}} \quad (1-4-5)$$

式(1-4-5)表明, 若在绝热条件下系统对环境做功, 则系统的热力学能必定减少。若环境对系统做功, 则情况正好相反。当理想气体发生绝热可逆变化时, 欲求过程的功, 需要用理想气体状态方程将 p 表示出来, 代入式(1-4-3)中积分, 但由于绝热可逆过程中 p 、 V 和 T 都在变化, 所以必须知道在理想气体绝热可逆过程中的 pVT 的关系。

对于理想气体的微小绝热可逆变化有

$$dU = \delta W$$

根据式(1-3-9)和式(1-4-3)有

$$C_{V,m}dT = -pdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

又由理想气体的 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$, 令 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, γ 称为绝热指数, 则有

$$C_{V,m}dT = -(C_{p,m} - C_{V,m})T \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

这就是理想气体在绝热可逆过程中的微分方程。在实际问题中, 理想气体的绝热指数可近似地认为是常数, 所以积分上式得

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{常数}$$

$$\text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-4-6)$$

将 $T = pV/(nR)$ 代入上式, 可得

$$pV^{\gamma} = \text{常数} \quad (1-4-7)$$

以 $V = nRT/p$ 代入, 则可得

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{常数} \quad (1-4-8)$$

式(1-4-6)~(1-4-8)都是理想气体在绝热可逆过程中 pVT 的关系式。这些是与过程相关的方程式, 所以称为绝热过程方程式。应当指出, 式(1-4-6)~(1-4-8)只能在理想气体的绝热可逆过程中使用。

有了理想气体在绝热可逆过程中 p 和 V 的关系, 就可以计算理想气体在绝热可逆过程中所做的功。将 $pV^{\gamma} = K(\text{常数})$ 代入式(1-4-3)得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (-p) dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(-\frac{K}{V^{\gamma}} \right) dV$$

$$\text{所以} \quad W = \frac{K}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

由于 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$, 所以

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (1-4-9)$$

这就是理想气体绝热可逆过程功的计算式。由于理想气体的热力学能仅是温度的函数, 结合式(1-3-9)和(1-4-5)有

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1-4-10)$$

式(1-4-9)和(1-4-10)都可以用来计算理想气体的绝热可逆过程的功。由于后者没有使用可逆的条件, 对理想气体的绝热不可逆过程也适用, 但应注意的是, 从同一始态出发经绝热可逆过程达到的末态与经绝热不可逆过程达到的末态是不相同的, 所以绝热可逆过程的功与绝热不可逆过程的功也不同。

例 1-4-1 设在 273.2K、1000kPa 压力下, 取 10dm³ 理想气体, 用下列几种不同的方式膨胀到最后压力为 100kPa 的末态: (1)等温可逆膨胀; (2)绝热可逆膨胀; (3)在外压恒定为 100kPa 下等温膨胀; (4)在外压恒定为 100kPa 下绝热膨胀。试计算上述各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。设该气体的 $C_{V,m} = 12.471 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 气体的物质的量为

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \left(\frac{1 \times 10^6 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.2} \right) \text{ mol} = 4.403 \text{ mol}$$

(1)等温可逆膨胀

由于温度不变, 所以 $\Delta U_1 = 0$, $\Delta H_1 = 0$ 。又因等温可逆, 由式(1-4-4)得

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(-4.403 \times 8.314 \times 273.2 \times \ln \frac{1 \times 10^6}{1 \times 10^5} \right) \text{ J} = -23.03 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_1 = \Delta U_1 - W_1 = 23.03 \times 10^3 \text{ J}$$

(2)绝热可逆膨胀

首先计算出绝热指数

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = \frac{12.471 + 8.314}{12.471} = 1.667$$

再用绝热过程方程式计算末态温度 T_2 , 由式(1-4-8)得

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left[273.2 \times \left(\frac{1 \times 10^6}{1 \times 10^5} \right)^{\frac{1-1.667}{1.667}} \right] \text{ K} = 108.7 \text{ K}$$

所以 $\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4.403 \times 12.471 \times (108.7 - 273.2)] \text{ J} = -9.03 \times 10^3 \text{ J}$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [4.403 \times 20.875 \times (108.7 - 273.2)] \text{ J} = -15.12 \times 10^3 \text{ J}$$

因过程绝热, 所以 $Q_2 = 0$, 由热力学第一定律得

$$W_2 = \Delta U_2 = -9.03 \times 10^3 \text{ J}$$

(3)等温恒外压膨胀

因为温度不变, 所以 $\Delta U_3 = 0$, $\Delta H_3 = 0$ 。由于系统压力在膨胀过程中不等于外压, 所以这是一个等温不可逆过程。系统反抗恒外压做功, 故有

$$\begin{aligned}
 W_3 &= -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - V_1 \right) = -nRT + p_2 V_1 \\
 &= (-4.403 \times 8.314 \times 273.2 + 1 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}) \text{J} \\
 &= -9.00 \times 10^3 \text{J} \\
 Q_3 &= \Delta U_3 - W_3 = 9.00 \times 10^3 \text{J}
 \end{aligned}$$

(4) 绝热恒外压膨胀

因为系统压力在膨胀过程中不等于外压,所以这是一个绝热不可逆过程,不能用理想气体的绝热过程方程式来计算末态的温度。但因 $Q_4 = 0$,由热力学第一定律得

$$\Delta U_4 = W_4$$

因系统为理想气体,且热容为常数,所以有

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_2 \frac{nRT_2}{p_2} + p_2 \frac{nRT_1}{p_1}$$

式中,末态温度 T_2 是待求的未知量,移项整理得

$$(C_{V,m} + R)T_2 = \left(C_{V,m} + R \frac{p_2}{p_1} \right) T_1$$

代入题给数据,得

$$\begin{aligned}
 T_2 &= 174.9 \text{K} \\
 \Delta U_4 &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4.403 \times 12.471 \times (174.9 - 273.2)] \text{J} = -5.40 \times 10^3 \text{J} \\
 \Delta H_4 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [4.403 \times 20.785 \times (174.9 - 273.2)] \text{J} = -9.00 \times 10^3 \text{J} \\
 W_4 &= \Delta U_4 = -5.40 \times 10^3 \text{J}
 \end{aligned}$$

由此题的计算结果可以看出,从相同的始态出发,经绝热可逆膨胀过程和经绝热不可逆膨胀过程不能达到温度相同的末态,由于绝热可逆膨胀过程的末态温度低于绝热不可逆膨胀过程末态温度,因此绝热可逆膨胀过程系统对环境所做的功大于绝热不可逆膨胀过程所做的功。由此题的计算结果还可以看出,从相同的始态出发,经等温可逆膨胀过程和等温不可逆膨胀过程可以达到相同的末态。但功是与过程有关的途径函数,所以等温可逆膨胀过程所做的功不等于等温不可逆膨胀过程所做的功。

§ 1-5 热力学第二定律

1. 卡诺循环

把通过工质从高温热源吸热、向低温热源放热并对环境做功的循环操作的机器称为热机,热机是将热转化成功的机器。其能流图如图 1-3 所示。卡诺(Carnot)循环是一个特殊的循环过程,它是以理想气体为工质,由下列 4 步可逆过程构成的循环过程。