

# 第一章 热力学第一定律

## § 1.1 热力学概论

### 一、热力学的研究对象

- 热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。

#### 研究对象：

1. 各种物理变化、化学变化中所发生的能量效应。

◆ 热力学发展初期，只涉及热和机械功间的相互转换关系，这是由蒸汽机的发明和使用引起的。现在，其他形式的能量如电能、化学能、辐射能等等也纳入热力学研究范围。

2. 一定条件下某种过程能否自发进行，若能进行，则进行到什么程度为止，即变化的方向和限度问题。

## 二、热力学体系的基础（基石）

- 热力学的一切结论主要建立在两个**经验定律**的基础之上，即热力学第一定律和热力学第二定律（这是19世纪发现的，后面将详细讲述）。



# 所谓经验定律，应有如下特征：

1. 是人类的经验总结，其正确性是由无数次的实验事实所证实的；
2. 它不能从逻辑上或其他理论方法来加以证明（不同于**定理**）。

- 20 世纪初，又发现了热力学第三定律。虽然其作用远不如第一、第二定律广泛，但对化学平衡的计算具有重大的意义。

# 三、化学热力学

■ 热力学在化学过程中的应用构成“化学热力学”，其研究对象和内容：

1. 判断某一化学过程能否进行（自发）；
2. 在一定条件下，确定被研究物质的稳定性；
3. 确定从某一化学过程所能取得的最大产量的条件。

\* 这些问题的解决，将对生产和科研起巨大的作用。

## 四、热力学的应用

**1. 广泛性：**只需知道体系的起始状态、最终状态，过程进行的外界条件，就可进行相应计算；而无需知道反应物质的结构、过程进行的机理，所以能简易方便地得到广泛应用。



## 2. 局限性：

- a. 由于热力学无需知道过程的机理，所以它对过程自发性的判断只能是知其然而不知其所以然，只能停留在对客观事物表面的了解而不知其内在原因；



**b. 其研究对象是有足够大量质点的体系，得到物质的宏观性质（故无需知物质的结构），因而对体系的微观性质，即个别或少数分子、原子的行为，热力学无法解答。**

c. 热力学所研究的变量中，没有时间的概念，不涉及过程进行的速度问题。热力学无法预测过程什么时候发生、什么时候停止。（这对实用的化学反应来讲显然是不够的，需用化学动力学来解决）。

# § 1.2 几个基本概念

## 一、体系和环境

- 将某一事物的一部分从其他部分划分出来，作为研究对象，而这一部分的物质称为“**体系**”；
- 体系以外的部分叫做“**环境**”。



**例如：**我们可以把反应瓶内（包括反应瓶）物质称“体系”，外部环境称“环境”。

■ “体系”与“环境”之间应有一定的“边界”，这个边界可以是真实的物理界面（如图 1（2），（3）），亦可以是虚构的界面（如图 1（1）中反应瓶口的虚线）。

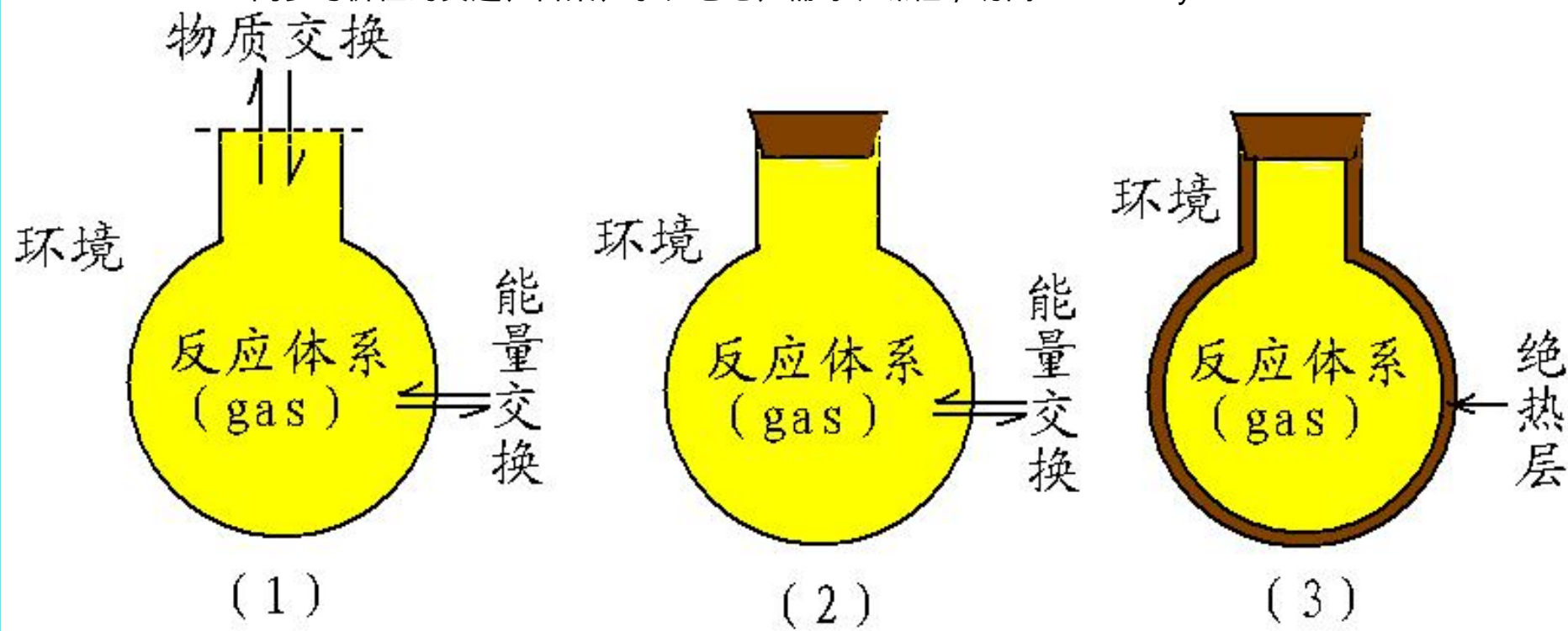


图 1. 体系与环境示意图

## 二、体系的分类

根据体系与环境的关系，体系可分三类：

- 1.敞开体系：**体系与环境间既有物质交换，也有能量交换（如：热交换，图 1.1）；
- 2.封闭体系：**体系与环境间没有物质交换，只有能量交换（功、热交换等，图 1.2）；
- 3.孤立（隔离）体系：**体系与环境间既无物质交换，也无能量交换，图 1.3）。



## 说明：

- a. 体系与环境的划定（或选择）并没有定规，完全根据客观情况的需要，以处理问题的方便为准。如图1.3的反应，若我们需划出一个孤立体系，严格地讲，应该把隔热层反应瓶也归入体系，以使体系与环境无热交换；若想划出一个封闭体系，则可将反应瓶归入环境。
- b. 热力学研究的是能量交换的规律，所以（除非特别说明）一般情况下讨论的是封闭体系。

# 三、状态和状态函数

1. **状态**：是指某一热力学体系的物理性质和化学性质的综合表现；
- 确定（规定）体系状态性质的是体系的状态函数；
  - 即体系在不同状态下有不同的状态函数，相同的状态下有相同的状态函数。

## 2. 状态函数：体系宏观物理量，如：

- ◆ 质量 ( $m$ )，温度 ( $T$ )，压力 ( $P$ )
  - ◆ 体积 ( $V$ )，浓度 ( $c$ )，密度 ( $\rho$ )
  - ◆ 粘度 ( $\eta$ )，折光率 ( $n$ ) 等等。
- 这些宏观性质中只要有任意一个发生了变化，我们就说体系的热力学状态发生了变化。



# 3. 状态函数的分类

## (1) 容量性质：

- 状态函数值与体系中物质的数量成正比，在体系中有加和性，如体积 ( $V$ )，质量 ( $m$ )、热容 ( $C$ ) 等；

## (2) 强度性质：

- 状态函数值与体系中物质的数量无关，无加和性，整个体系的强度性质值与各部分性质值相同，如密度 ( $\rho$ )、浓度 ( $c$ )、压力 ( $P$ ) 等。

### (3) 状态函数间的相互关系

a. 往往两个容量性质之比就成为体系的强度性质。

■ 例如：密度  $\rho = m / V$  ，  
比热  $c = C / m$  ， 等等。

**b. 体系的热力学状态性质只说明体系当时所处的状态，而不能推断体系以前的状态。**

- **例如：1atm 100°C的水，只说明水处于100°C，但不能知道这100°C的水是由水蒸汽冷凝而来，还是由液态水加热得到。**
- **体系的某一状态在状态空间里只是一个点，它以前的历史，即它是怎么样过来的是不能确定的。**

c. 体系状态函数之间有相互联系，并非完全独立。

- 如果体系的某一状态函数发生变化，那么至少将会引起另外一个状态函数、甚至多个状态函数的变化。
- 例如：理想气体在恒温条件下体积缩小至  $1/2$ ，必然会引起其压力增大一倍。



## (4) 推论

- 由于体系状态函数之间并非完全独立，所以要确定一个体系的热力学状态，并不需要确定其所有的状态函数，而只要确定其中几个。
- 至于究竟需要几个状态函数，热力学本身并能预见，对不同的研究体系，只能依靠经验来确定。

例如：

① 对于纯物质（单质或化合物，但混合物、溶液不是纯物质）的单相体系而言，它的状态需三个变量（状态函数）确定。

- 例如：可采用温度（ $T$ ）、压力（ $P$ ）、摩尔数（ $n$ ）三个变量来确定。

- 若为封闭体系，则摩尔数  $n$  一定时，只需两个状态函数变量（ $T, P$ ）就能确定其状态。

② 对于多物种体系，一般要用：

$$(T, P, n_1, n_2, \dots, n_s)$$

来确定其单相体系的状态。

## 四、过程与途径

1. **过程**：体系的状态发生了变化，需要一个“过程”（与“途径”相比，它具有“时间”的意味）。

例如：

- 体系的状态在变化“过程”中（这段时间里）温度保持恒定，称之为“**恒温过程**”；若变化过程中压力保持不变，称之为“**恒压过程**”；还有“**恒容过程**”

等等。  
完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

## 2. 循环过程

- 体系由某一起始状态（始态）出发，经过一系列的状态变化过程，最终又回到原来的始态（即所有的状态函数都回到始态），这叫循环过程。

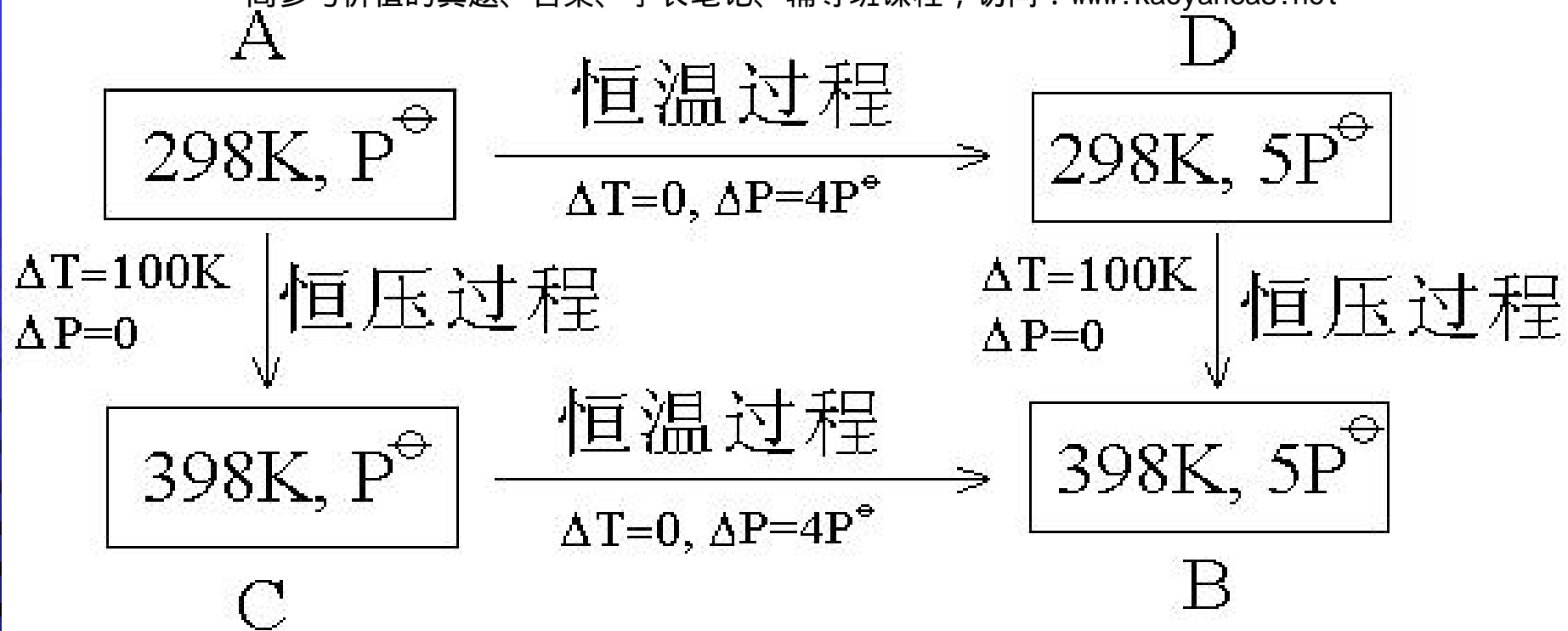


### 3. 途径

- 体系由某一状态（始态）变化到另一状态（终态），可以经过不同的方式，这种从始态  $\rightarrow$  终态的不同方式（变化线路），称为不同的“途径”。

- 与“过程”相比，“途径”通常意味状态空间中状态函数变化线路的多种选择性。

**例：**封闭体系中，从状态A  $\rightarrow$  状态B 的变化：

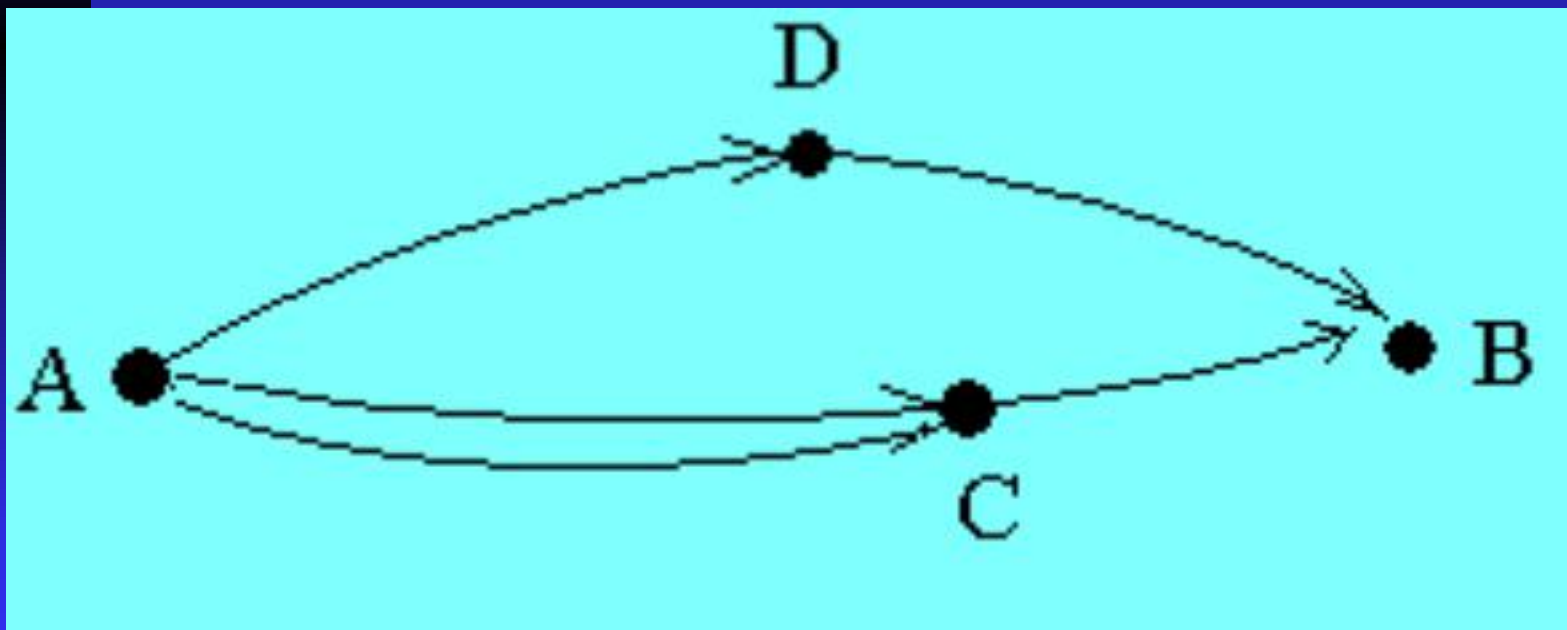


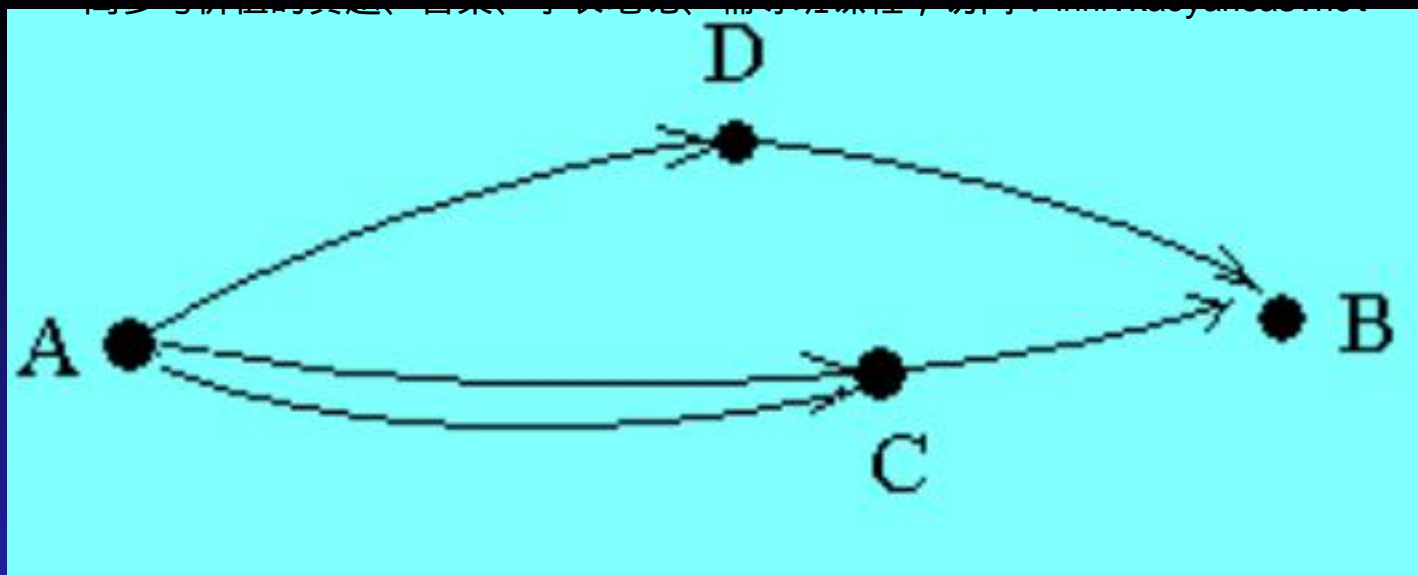
状态A → 状态B 可以有不同的变化“途径”，如：A → C → B；A → D → B，...

## 4. 过程与途径关系

- 如上体系从状态 $A \rightarrow B$ ，可以有不同的途径，而每一条路线，又可包含若干不同的变化过程。
- 上述  $A \rightarrow C \rightarrow B$  途径包含  $A \rightarrow C$  恒压、 $C \rightarrow B$  恒温两个过程；而其中的任一过程，如 $A \rightarrow C$  恒压过程，又可由不同的途径达到（尤其在化学反应，如 $A \rightarrow C$  的恒压反应中，赫斯定律）。

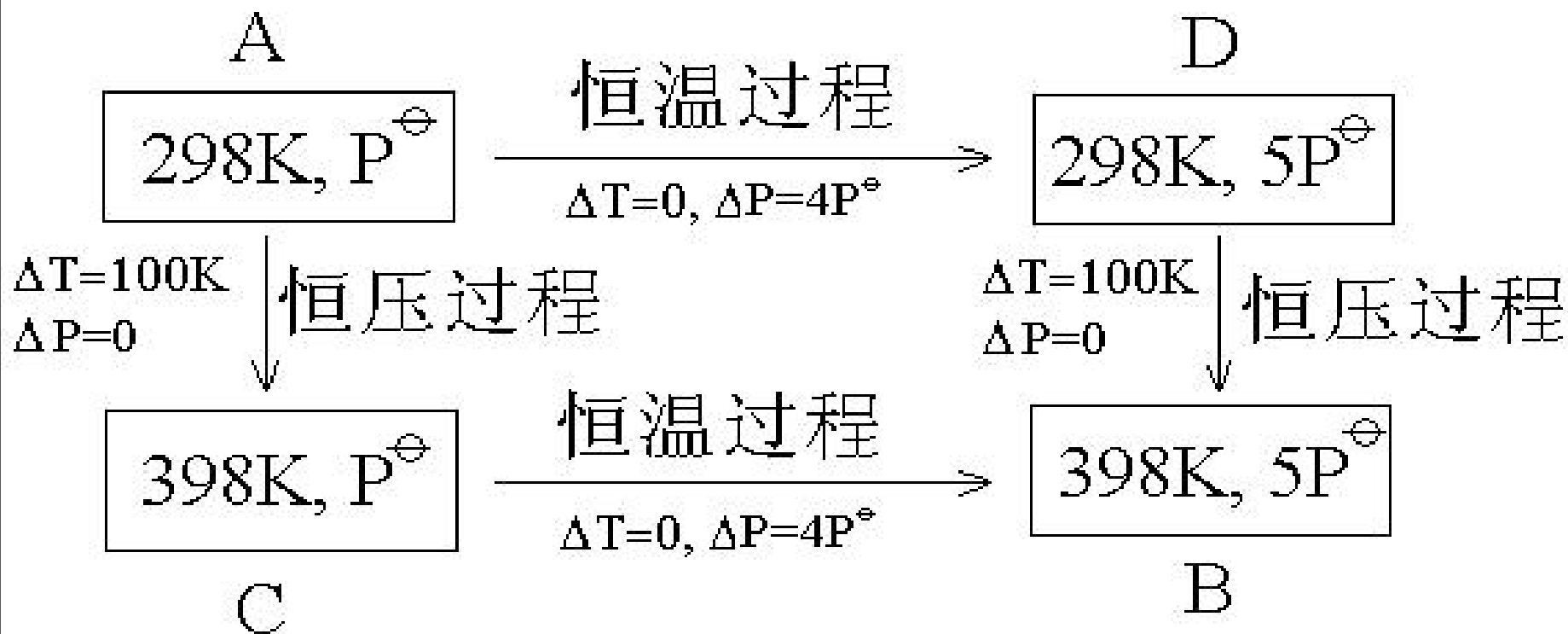
- 简言之，某状态变化 $A \rightarrow B$ 可由不同的途径“并联”，每一途径又可由不同的过程“串联”，而其中的各过程又可有不同的途径“并联”，……，如下图：





- 实际研究中，采用的变化途径要根据具体情况，以处理问题方便为准；
- 同时，对于每一“途径”，可采用某一状态函数不变的“过程”来“串联”，如恒温、恒压、恒容等过程。





## 5. 推论

- 体系从状态A→B，可经不同的途径及过程，但上例中体系始、终态的状态函数（如  $T$ 、 $P$ ）的改变量与变化途径无关：

$$\Delta T = T_B - T_A = 100 \text{ K}, \quad \Delta P = P_B - P_A = 4P^\ominus$$

- 即：“状态函数的变化量只由体系的始态和终态度值所决定，而与其变化的途径无关。”

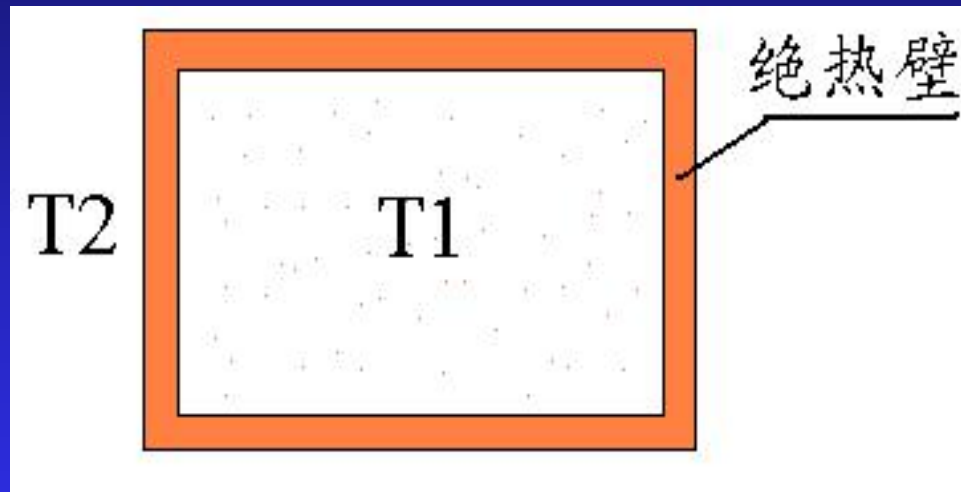
- 在微分学中，这种函数值的微小改变量（ $\delta T$ ， $\delta P$ 等）可用全微分（ $dT$ ， $dP$ ）表示，这就为热力学中的数学处理带来很大的方便（后面将详述）。

# 五、热力学平衡

- 如果体系中各状态函数均不随时间而变化，我们称体系处于热力学平衡状态。严格意义上的热力学平衡状态应当同时具备三个平衡：

# 1. 热平衡

- 在体系中没有绝热壁存在的情况下，体系的各个部分之间没有温差。

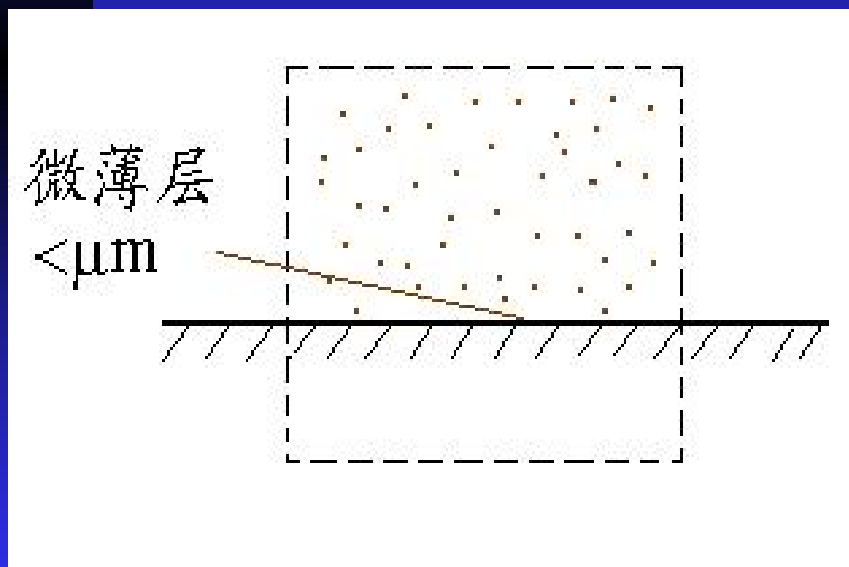


- \*体系若含绝热壁，热平衡时，腔内各部无温差，而绝热壁可以有温度梯度  $T_1 \rightarrow T_2$ 。

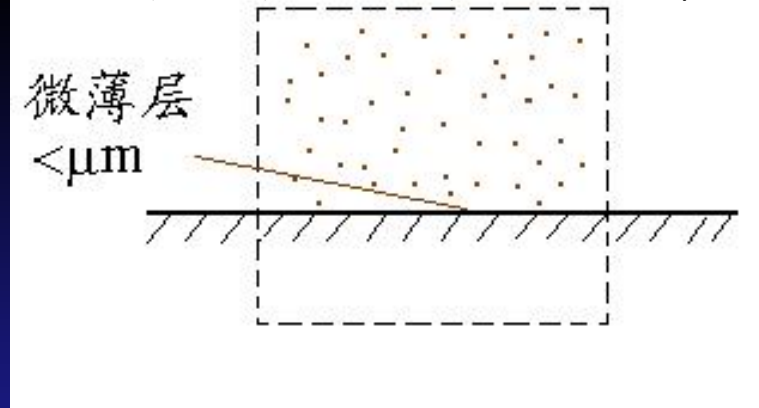


## 2. 机械平衡

- 体系中没有刚壁存在的情况下，体系的各部分之间没有不平衡力的存在，即体系各处压力相同。



\*若体系包含刚壁，则刚壁附近 ( $d < \mu\text{m}$ ) 的气体分子可能受不平衡力的作用。



- 固体表面附近分子受表面吸引，有吸附趋势，可能导致该处气体压力（压力表测量值）偏低。如实际气体压力的范德华修正  $(P + a/V_m^2)$ 。
- 但我们仍认为体系宏观上机械平衡，即若有刚壁，机械平衡下刚壁附近的压力可稍不同于体相。（压力表值指刚壁附近气体的压力）

### 3. 化学平衡：

- 体系各部（包括各相内）的组成不随时间而变化，处于化学动态平衡（包括相平衡）。

# § 1.3 热力学第一定律

## 一、能量守恒原理

- 能量不能无中生有，也不能无形消灭，这一原理早就为人们所认识。但直到十九世纪中叶以前，能量守恒这一原理还只是停留在人们的直觉之上，一直没有得到精确的实验证实。

• 1840年前后，焦耳 (Joule) 和迈耶 (Meyer) 做了大量实验，结果表明：

① 能量确实可以从一种形式转变为另一中形式；

② 不同形式的能量在相互转化时有着严格的当量关系。即著名的热功当量：

■  $1 \text{卡 (cal)} = 4.184 \text{焦耳 (J)} ;$

■  $1 \text{焦耳 (J)} = 0.239 \text{卡 (cal)}$

# 1. 焦耳实验的意义

- 焦耳的热功当量实验为能量守恒原理提供了科学的实验证明，从直觉到严格的实验验证。

# 2. 能量守恒原理的适用范围

- 能量守恒原理是人们长期经验的总结，其基础十分之广，到现在为止不论是宏观世界还是微观世界都还没有发现例外的情形。

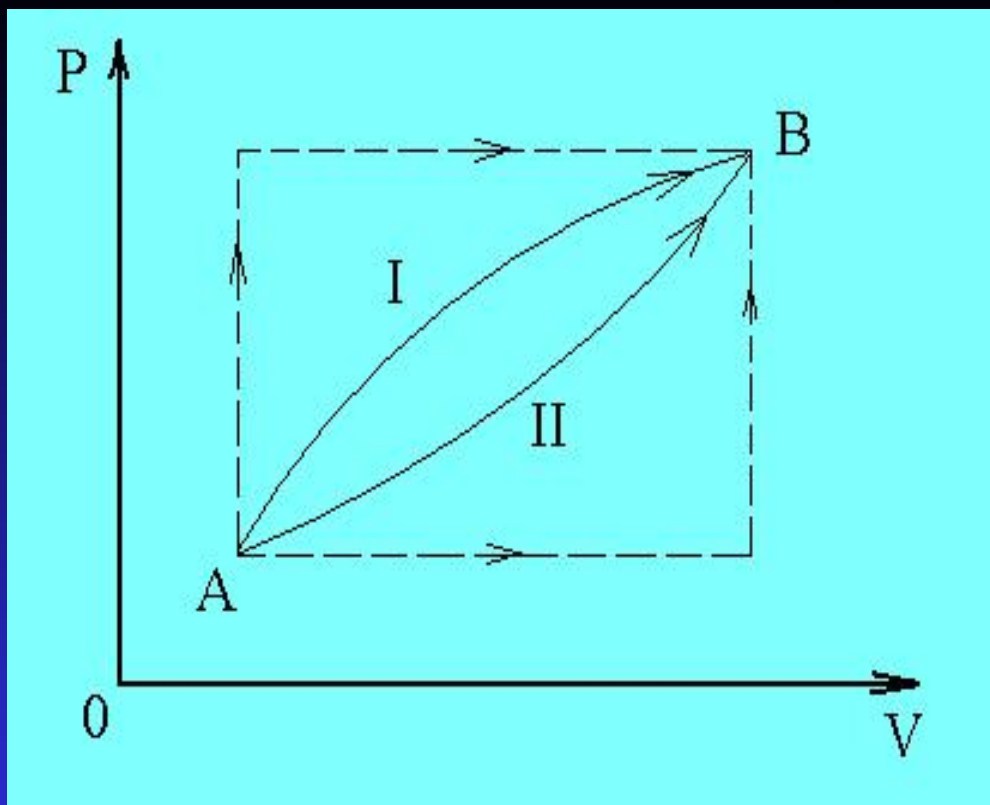
### 3. 热力学第一定律的表述

- 对于宏观体系而言，能量守恒原理即热力学第一定律。
- 热力学第一定律的表述方法很多，但都是说明一个问题——能量守恒。



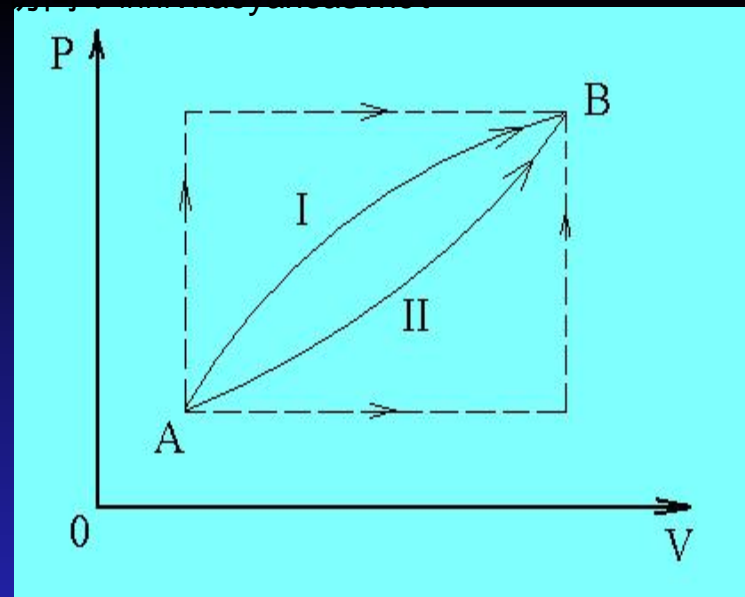
- 例如：热力学第一定律的一种表述为：  
“第一类永动机不可能存在的”
- 不供给能量而可连续不断产生能量的机器叫第一类永动机。

## 二、内能



- 考虑一个纯物质单相封闭体系，两个状态函数  $(V, P)$  就能确定体系的状态。体系的初态为  $A$ ，发生任意变化至状态  $B$ 。

- 其变化途径可以是途径 (I), 也可以是途径 (II), 还可以是沿虚线变化 (如前述的恒容、恒压过程)。

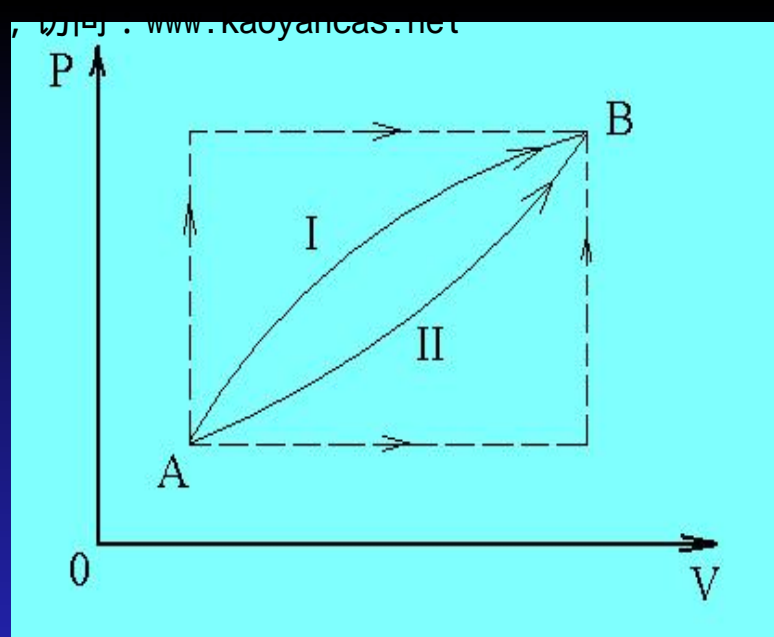


- 由热力学第一定律 (能量守恒原理) 得到的直接结果是: “体系从状态  $A \rightarrow$  状态  $B$  沿途径 (I) 的能量变化值, 必然等于沿途径 (II) 或沿其它任意途径的能量变化值。”

# 反证法:

- 否则的话，若沿途径 (I) 体系给予环境的能量多于途径 (II)，那么我们可以令体系先沿途径 (I) 由  $A \rightarrow B$ ，

再让体系沿途径 (II) 由  $B \rightarrow A$ ，每经过这样一次循环 ( $A \rightarrow B \rightarrow A$ )，体系状态不变，而环境得到了多余的能量。如此往复不断地循环，岂不构成第一类永动机？—— **这违反热力学第一定律。**



# 结论：

- 任意一体系发生状态变化时，其能量的变化值与状态变化的途径无关，即其能量的变化值只取决于体系的始态 ( $A$ ) 和终态 ( $B$ ) 的能位差。
- 换言之，若状态  $A$  的能量绝对值已知，则状态  $B$  的能量值也能确定（不论用何种方法由  $A$  达到  $B$ ）。

## 推论：

- 任意体系在状态一定时，体系内部的能量是一定值，其变化值与状态变化的途径无关，只与始态、终态的能量有关。

也即：

**“体系内部的能量值是一状态函数。”**

# 内能 U:

- 内能是体系内部的能量（不包括整个体系本身的势能、运动动能等）；
- 可用  $U_A$ 、 $U_B$  表示体系在状态A和状态B时的内能值，则在状态A→状态B中，体系内能变化值为：

$$\Delta U = U_B - U_A$$



# 内能的特性：

a. 若要确定体系任一状态的状态函数内能  $U$  的绝对值（如  $U_A$ ， $U_B$  等等），至少必须确定某一状态（如状态  $A$ ）的内能绝对值  $U_A$ ，则其他任一状态的  $U_i$  绝对值就可以推算：

$$U_i = U_A + \Delta U_{A \rightarrow i} \quad (\Delta U_{A \rightarrow i} \text{ 实验可测})$$

b. 事实上，状态函数  $U$  的绝对值包含了体系中一切形式的能量。

■ 例如：分子平动能、转动能、振动能、电子运动能、原子核内的能量等等。

■ 因此，内能的绝对值大小是无法确定（或测定）的。

c. 倘若我们认定某一状态的内能为零（如  $U_A = 0$ ），那么其它任意状态的内能值也就能确定了。

■ 对于热力学来说，重要的是内能的变化值  $\Delta U$ （能量转化）而不是其绝对值大小。

■ 因此热力学不强求内能绝对值究竟是多少，而只要认识到它是体系的一个状态

函数。

d. 由于  $U$  是一状态函数，即确定的状态有确定的  $U$  值。

- 对于纯物质单相封闭体系，我们可用任意两个状态函数来确定体系的状态。
- 例如上图中的  $(V, P)$ ，而内能  $U$  也可看作是关于体积  $V$  和压力  $P$  的函数：

$$U = U(V, P)$$

- 已知状态函数的无限小变量  $\delta U$  可用全微分  $dU$  表示，根据多变量函数的微分学， $U(P, V)$  的全微分可写作：

$$dU = (\partial U / \partial P)_V dP + (\partial U / \partial V)_P dV$$

- 同理，对于纯物质单相封闭体系，有：

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

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$U = U(P, T),$$

$$dU = (\partial U / \partial T)_P dT + (\partial U / \partial P)_T dP$$

- 通常用实验易测量值，如  $P$ 、 $T$ 、 $V$  等，作为独立变量函数。

### 三、热和功

- 当体系状态发生变化，并引起体系的能量变化时，则这种能量变化必须依赖于体系和环境之间的能量传递来实现。
- 这种能量的传递可分为两种方式，一种叫做“功”，一种叫做“热”。
- “热”——有温度差存在情况下的能量传递形式叫做“热”



- **“功”** — **“热”** 以外其他能量传递形式叫做功，如：体积功、表面功、电功等。

## 1. **热和功产生的条件：**

- **热和功的产生与体系所进行的状态变化过程相联系，没有状态的变化过程就没有热和功的产生。**

## 2. 热和功的性质

- 热和功不是状态函数，它的大小与体系状态变化的途径有关。
- 即从状态A  $\rightarrow$  状态B，体系和环境间的热或功的传递量与其变化途径有关，不同的变化途径可能得到不同大小的热和功。
- 所以不能说体系在某一状态下有多少热、多少功（这与内能  $U$  有区别）。

### 3. 符号表示：

- **功 $W$ ：**体系对环境做功为正值，反之为负值。
  - ◆ 涉及功 $W$ 时，通常是以环境为作用对象的；
  - ◆ 当 $W$ 为正，表示环境得到功，体系对环境做功；
  - ◆ 当 $W$ 为负，表示环境失去功，即环境对体系做功。
- **热 $Q$ ：**体系吸热 $Q$ 为正值，反之 $Q$ 为负值。

## 四、热力学第一定律的数学表达式

- 当一体系的状态发生某一任意变化时，假设体系吸收热量为 $Q$ ，同时对环境做功为 $W$ ，那末根据热力学第一定律，应有下列公式：

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{封闭体系})$$

**注意：**

$$\Delta U = Q - W$$

- ①上式中  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  均为代数值，可负，可正，对这一点初学者要特别注意，其正、负号的确定见前述。
- ②当  $Q > W$  时，环境损失能量，意味着体系的内能增加了，即  $\Delta U > 0$ ；  
当  $Q < W$  时，环境得到能量，意味着体系的内能减少了，即  $\Delta U < 0$ 。

③ 如果体系状态只发生一无限小量的变化，  
则上式可写为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\text{封闭体系})$$

∵ U 是状态函数，

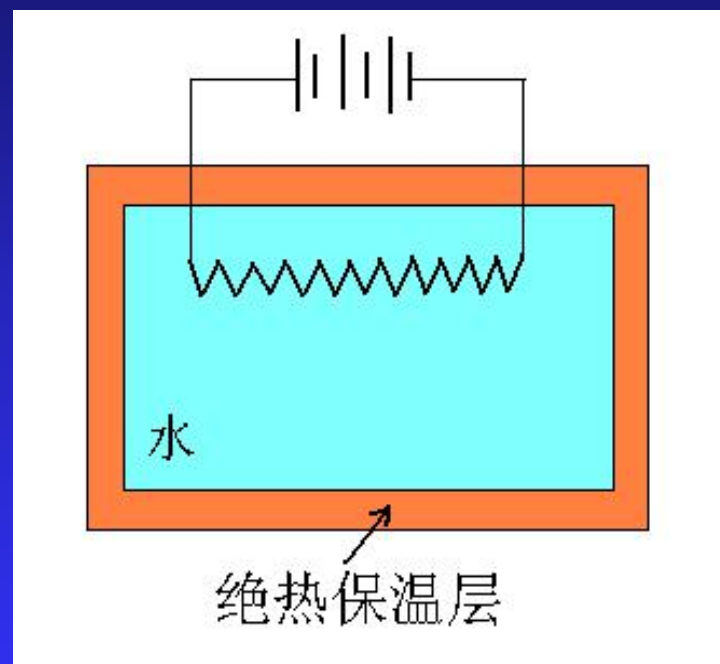
∴ 可用全微分 dU 表示其微小变量  $\delta U$ 。

而 Q、W 不是状态函数，只能用  $\delta Q$ 、 $\delta W$  表示其微小变量，其大小与过程有关。

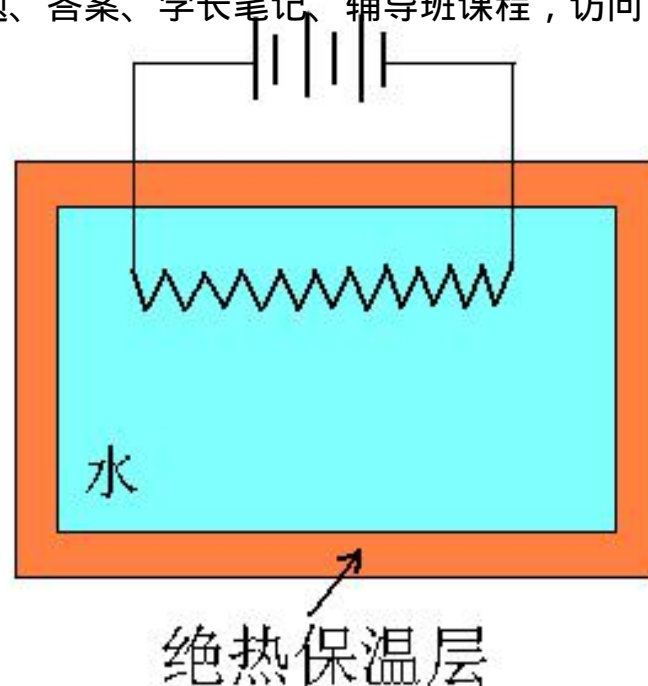
• 注意两者的区别。

**例 1:** 设有一电热丝浸于水中，通以电流，如果按下列几种情况作为体系，试问  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  的正、负号或零。

- a) 以电热丝为体系；
- b) 以电热丝和水为体系；
- c) 以电热丝、水、电源和绝热层为体系；
- d) 以电热丝、电源为体系。





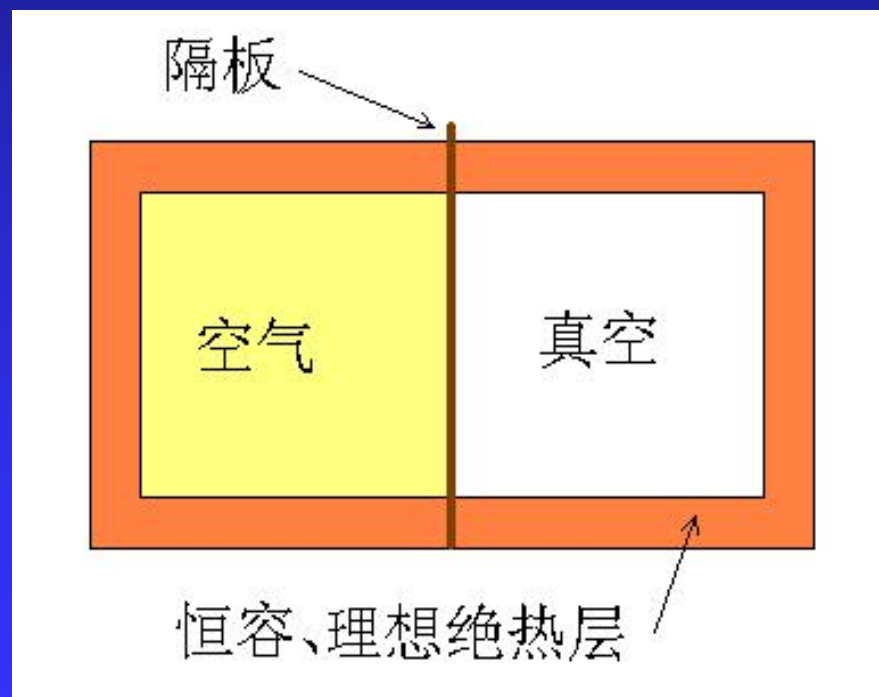


解答：	$\Delta U$	$Q$	$W$
a)	+	-	-
b)	+	-	-
c)	0	0	0
d)	-	-	0

**例 2:** 设有一装置, a) 将隔板抽去后, 以空气为体系时,  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  正、负号? b) 如右方小室也为空气, 只是压力较左方小, 隔板抽去后, 以空气为体系时,  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  的符号?

**解答:**

	$\Delta U$	$Q$	$W$
a)	0	0	0
b)	0	0	0



## 五、膨胀功（体积功）： $W_e$

1. 定义：体系（如：气体）在膨胀过程中对环境作的功即膨胀功。

- 膨胀功在热力学中有着特殊的意义，事实上，膨胀功称**体积功**更确切（包括体系被压缩时环境对体系的做功）。

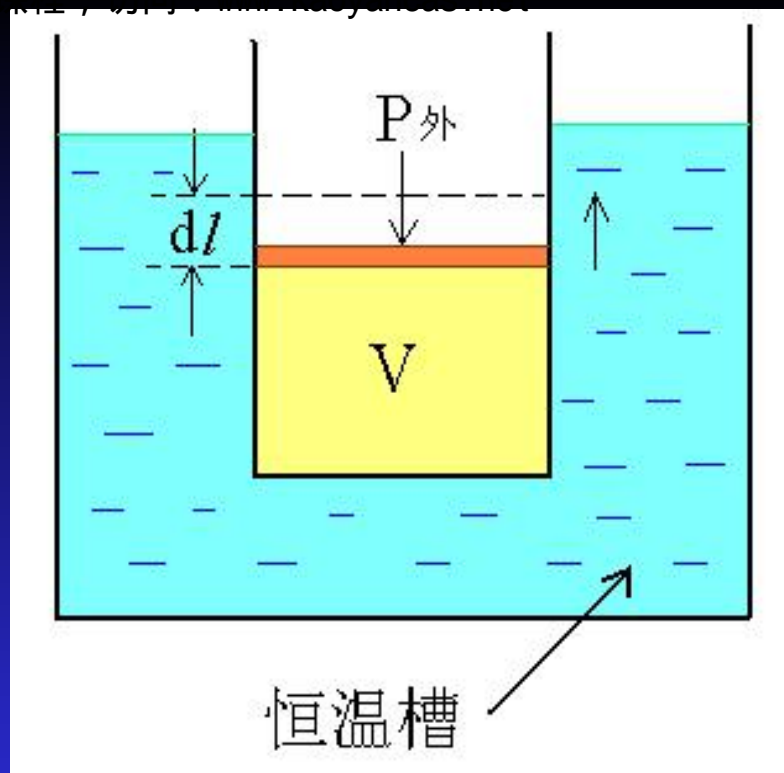
- 功的概念通常是以环境为作用对象的，  
微量体积功  $\delta W_e$  可用  $P_{\text{外}} \cdot dV$  表示：

$$\delta W_e = P_{\text{外}} \cdot dV$$

式中  $P_{\text{外}}$  为环境加在体系上的外压，即  
环境压力  $P_{\text{环}}$ 。

## 2. 膨胀功 $W_e$ 计算

- 设一圆筒的截面积为  $A$ ，筒内有一无重量、无摩擦的理想活塞，活塞上的外压（环境

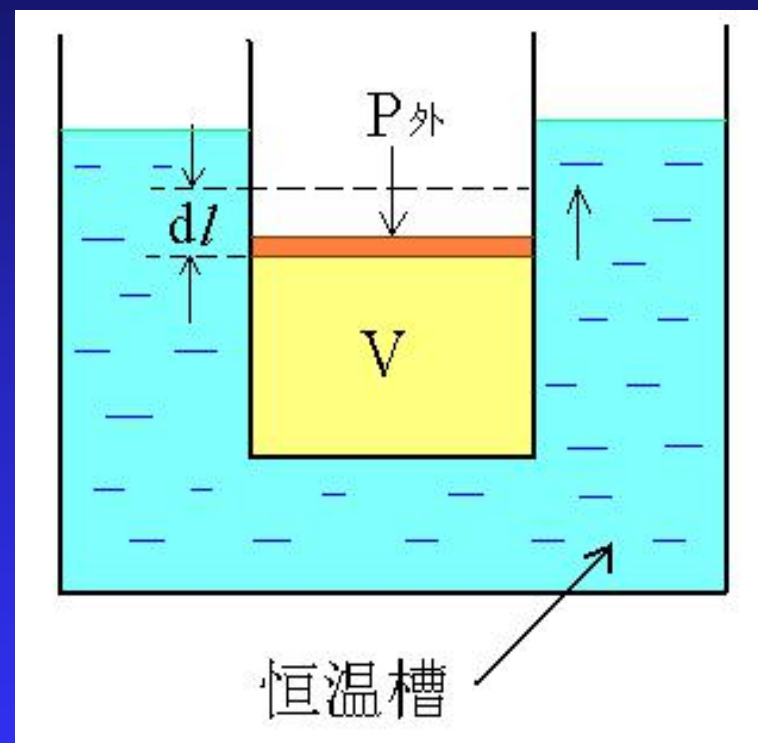


压力) 为  $P_{\text{外}}$ ，则活塞所受的外压力为  $P_{\text{外}} \cdot A$ ，当气体恒温膨胀使活塞向上推了  $dl$  的距离时，体系对环境所作的功为：

$$\delta W_e = F \cdot dl = P_{\text{外}} \cdot A \cdot dl = P_{\text{外}} \cdot dV$$

( $dV$ 为膨胀时体系体积的变化值)

- 由于功不是状态函数，而与途径有关，当上述气缸（体系的体积）从  $V_1$  膨胀到  $V_2$  时，根据膨胀方式的不同，体系对外所作的功也不同。



# • 不同过程膨胀功

## 1) 向真空膨胀

- 此时施加在活塞上的外压为零， $P_{\text{外}} = 0$ ，  
∴ 体系在膨胀过程中没有对外做功，即：

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = 0$$

## 2) 体系在恒定外压的情况下膨胀

■ 此时  $P_{\text{外}} = \text{常数}$ ,

∴ 体系所作的功为:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = P_{\text{外}} \cdot (V_2 - V_1) = P_{\text{外}} \cdot \Delta V$$



3) 在整个膨胀过程中，始终保持外压  $P_{\text{外}}$  比体系压力小一个无限小的量  $dP$

■ 此时， $P_{\text{外}} = P - dP$ ，体系的体积功：

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

■ 此处略去二级无限小量  $dP \cdot dV$ ，数学上是合理的，即此时可用体系压力  $P$  代替  $P_{\text{外}}$ 。

- 若将体系置于恒温槽中，使气体在恒温条件下膨胀，并且是理想气体，则：

$$P = nRT/V \quad (T \text{ 为常数})$$

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

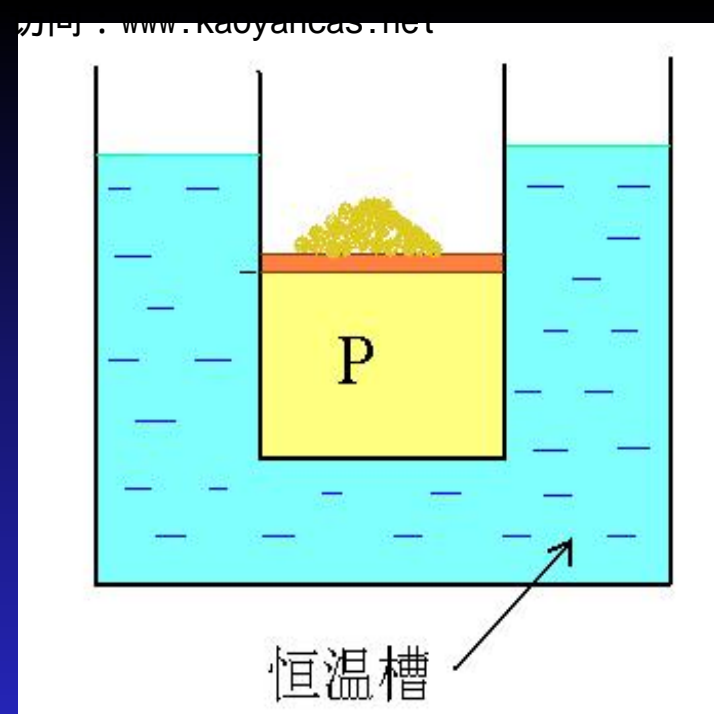
$$\begin{aligned}
 W_e &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV \\
 &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}
 \end{aligned}$$

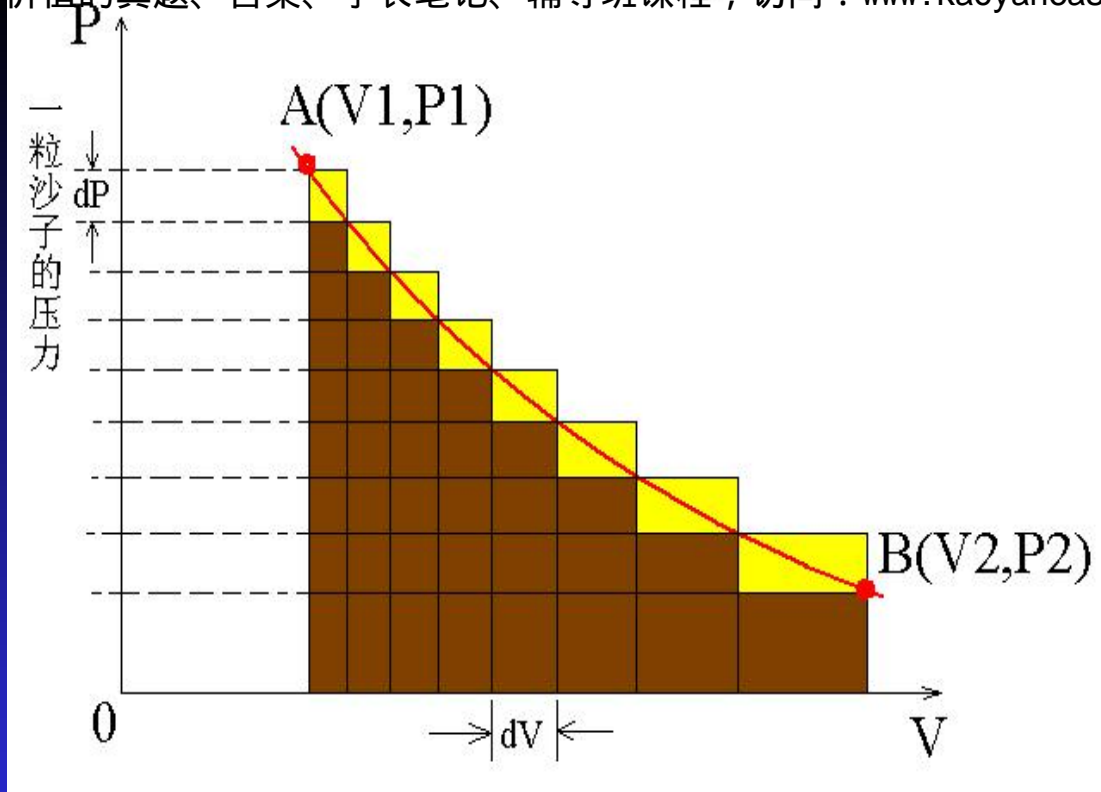
- 式中脚标“1”为始态，“2”为终态；
- 上式适合封闭、理气、恒温可逆膨胀功计算。
- 上述三种不同的膨胀过程，体积功不同。

# 六、热学可逆过程

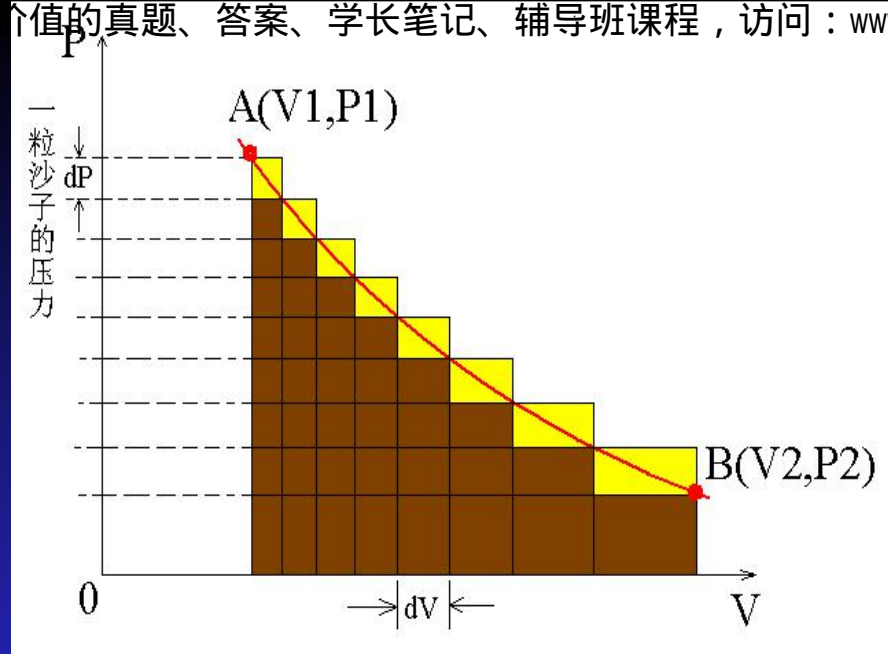
- 在上述三种膨胀方式中，第三种膨胀方式是热力学中极为重要的过程，即“始终保持外压比体系内压力  $P$  只差一个无限小量  $dP$  情况下的膨胀”。
- 我们可设计它是这样膨胀的：

在活塞上放着一堆细砂作为外压  $P_{\text{外}}$ ，初始时外压与体系内压  $P$  相等，然后每取出一粒砂粒， $P_{\text{外}}$  就减小一个无限小量  $dP$  而降为  $(P - dP)$ ，这时体系膨胀一个微体积元  $dV$ ，并使外压  $P_{\text{外}}$  与体系压力  $P$  平衡相等；依次一粒一粒地取出砂粒，气体的体积就逐渐膨胀，直到  $V_2$  为止。如图所示。



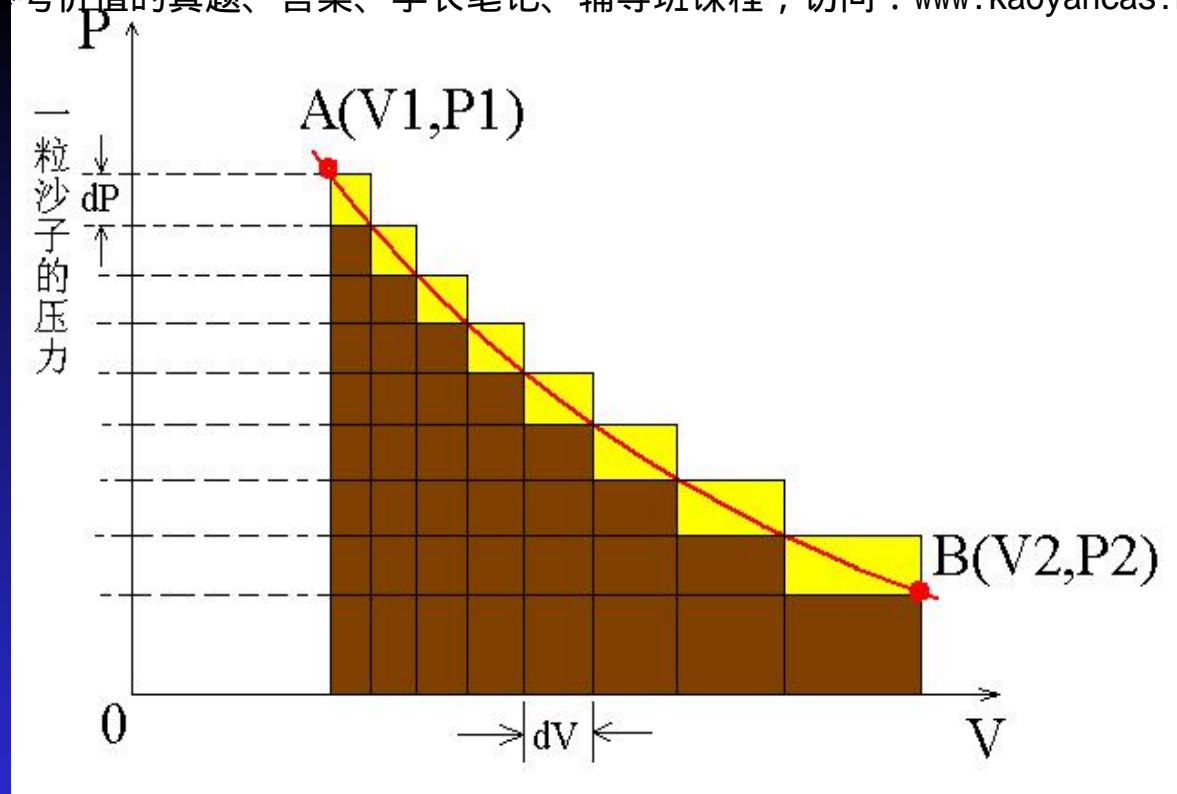


图中棕色柱面为每取出一粒砂粒，体系膨胀一个  $dV$ （每个  $dV$  不相等）所作的功，整个棕色区域面积即为体系所作为膨胀功  $W_e$ 。



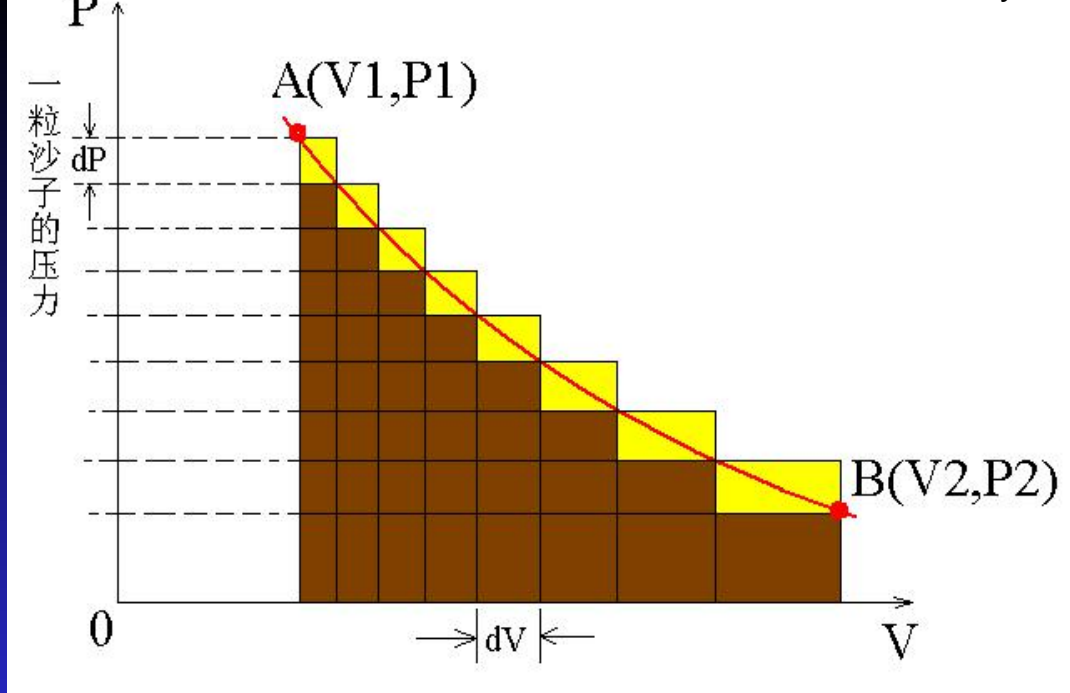
显然，当砂粒改为粉末时，即  $dP \rightarrow 0$ ， $dV \rightarrow 0$  时，棕色区的面积趋向于体系恒温曲线下面从  $V_1 \rightarrow V_2$  所包围的面积，即：

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \dots (1)$$



如果将取下的粉末一粒粒重新加到活塞上，则此压缩过程中，外压始终比体系大一个 $dP$ ，一直回复到 $V_1$ 为止，在此压缩过程中环境所作的功为如图黄色加棕色阴影面积。





当 $dP \rightarrow 0$ 时，环境做功趋于恒温线下面从 $V_2 \rightarrow V_1$ 所包围的面积，即

$$W_{\text{环}} = \int_{V_2}^{V_1} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -W_e \cdots (2)$$

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \cdots (1)$$

$$W_{\text{环}} = \int_{V_2}^{V_1} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -W_e \cdots (2)$$

## 结论

- 比较①、②式，这种无限缓慢的膨胀过程（ $dP \rightarrow 0$ ）体系所作功 $W_e$ 和无限缓慢的压缩过程（ $dP \rightarrow 0$ ）环境所作功 $W_{\text{环}}$ 大小相等，符号相反。即：

- 当体系从  $V_1 \rightarrow V_2 \rightarrow V_1$  回复到初始态时，环境中没有功的得失，即  $W = 0$ 。
- 一个循环后，体系（状态函数） $\Delta U = 0$ ，根据热力学第一定律：

$$Q = \Delta U + W = 0$$

即环境也无热的得失。

- 当体系回复到初始  $(V_1, P_1)$  时， $W = 0$ ， $Q = 0$ ，环境无功和热的得失，即环境也回复到原状。

## ■ 恒温槽的作用是：

膨胀时体系从它吸热，压缩时体系放热给它，以保持体系温度不变。

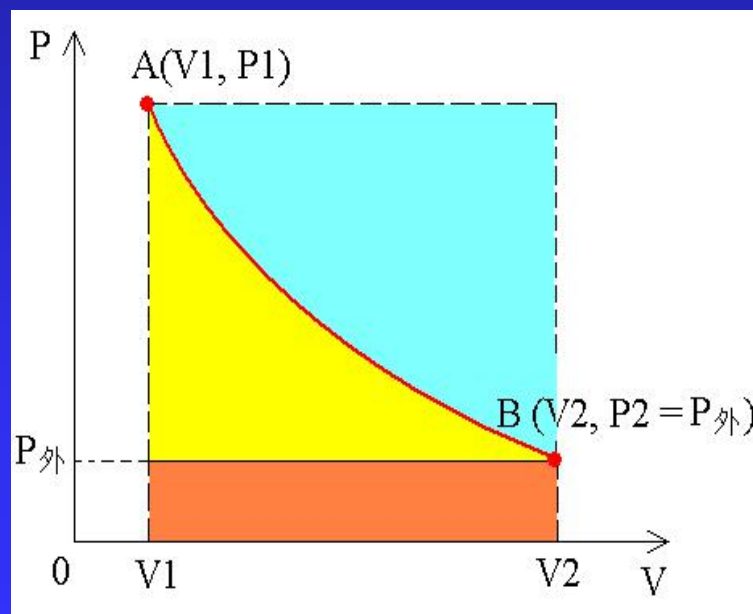
# 1. 热力学可逆过程

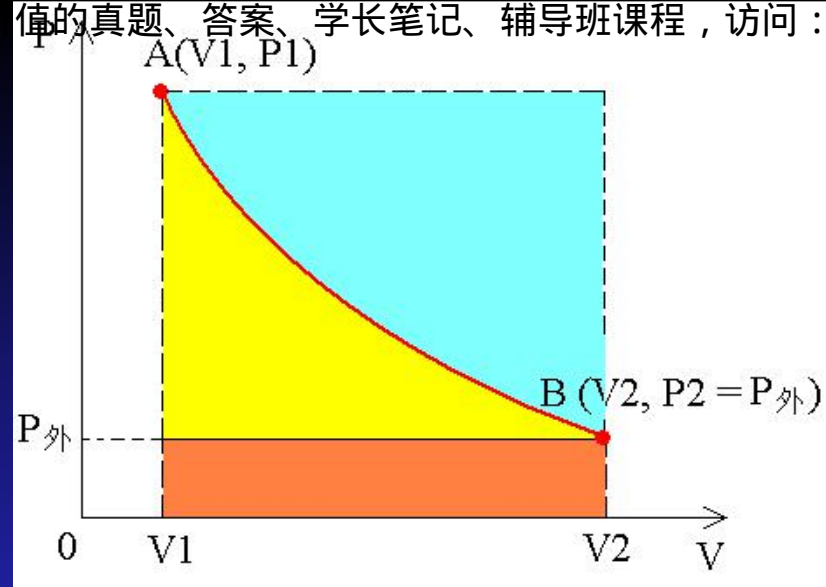
- 能经由原来途径的反方向变化而使体系恢复到初始状态，同时环境中没有留下任何永久性变化的过程，为热力学可逆过程。
- 例如：上述第三种膨胀方式即属于热力学可逆过程。

- 反之，如果体系发生了某一过程，在使体系回复到始态后，在环境中留下了任何永久性变化时，即环境没有回复原状，则此过程就称为热力学不可逆过程。
- **例如：**上述第一、第二种膨胀方式属热力学不可逆过程。

- 在上述第二种抗恒外压  $P_{\text{外}}$  等温膨胀过程中，体系对环境做功为  $P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$ ，即图中棕色阴影面积。欲使体系从  $V_2$  回复到  $V_1$ ，环境所消耗的功至少需要等温线下的阴影面积（棕色+黄色）。若环境以恒外压  $P_1$  使体系压缩至原状 A，则环境需作更大的功：

（蓝色+棕色+黄色）。环境所作功必然大于体系膨胀过程中所作的功（棕色阴影）。





- 所以说，要使体系恢复到原状  $A$ ，环境中将有功的损失（至少为黄色阴影面积大小），而获得大小相等的热（能量守恒），即环境有了永久性的变化。故第二种抗恒外压  $P_{\text{外}}$  等温膨胀过程属热力学不可逆过程。



## 2. 热力学可逆过程的特征

- 1) 可逆过程是一系列连续的平衡过程（准静态过程），即在过程进行中体系的压力与外界作用于体系的压力相等；
- 2) 只要循着原过程的反方向进行，可使体系复原状而且使环境无功的损耗；
- 3) 在恒温可逆过程中，体系对环境所作的膨胀功为最大功；而可逆压缩时，环境对体系所作的功（绝对值）最小。

### 3. 热力学可逆过程的研究意义

- 上述分析可知，热力学可逆过程是一个无限缓慢的准静态过程，过程进行中体系一直处于平衡状态，它是一个极限的理想过程，实际的自然界并不存在。
- 但从理论上讲，任何一种状态变化在一定条件下总可以通过无限接近于可逆过程来实现（如前述第三中种膨胀）。

- 因此，不能认为实际过程没有绝对的可逆过程，研究可逆过程就没有意义。
- 可逆过程概念与科学研究中的其它“极限”概念一样（如“理想气体”概念），有重大的理论意义和使用价值。

## 例如

1. 通过比较可逆过程和实际过程，可以确定提高实际过程效率（热机效率）的可能性，可逆过程热效率为过程热效率的最高值。（后面详细讲述）
2. 某些重要的热力学函数的变化值，只有通过可逆过程才能求算，如状态函数“熵”的变化量  $\Delta S$  等。而这些函数的变化值，在解决实际问题中起着重要的作用。

# 例题

- 298K下 2mol  $\text{H}_2$  (理气) ,  $V_1=15 \text{ dm}^3$ , 计算其膨胀功。
  - 1) 气体在等温条件下反抗恒外压  $P_{\text{外}}=1\text{atm}$  膨胀到  $50 \text{ dm}^3$ ;
  - 2) 气体恒温可逆膨胀到  $50 \text{ dm}^3$ 。

**解：**

- **膨胀 (1) 是等温不可逆过程，等温过程指：**

$$T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{外}}$$

- **等温不可逆过程进行时体系处于非平衡态，体系各部温度不均或认为不可测；**
- **但在达到终态压力位置后，体系总能通过（体系与环境，或体系各部分之间的）热交换而达到平衡态，使  $T_{\text{终}} = T_{\text{始}} = T_{\text{外}}$ 。**

- 等温过程 ( $T_{\text{始}}=T_{\text{终}}=T_{\text{外}}$ ) 不考虑过程进行时体系的温度情况, 只要始态、终态温度与 (恒定的) 环境温度相等。
- 等温过程与恒温过程严格说是有差别的。但许多情况下, 热力学量的计算结果没有差别。

- 对于过程(1)抗恒外压  $P_{\text{外}} 1\text{atm}$  膨胀到  $50\text{dm}^3$  :

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$= 101325 \times (50 - 15) \times 10^{-3} = 3546.4 \text{ J}$$

- 结果与过程是否恒温没有关系，所以有时人们把恒温过程与等温过程不加区别。
- 处理问题时可根据具体情况判断所指的过程是恒温还是等温。而等温可逆过程（因过程无限缓慢）与恒温可逆过程是等价的。



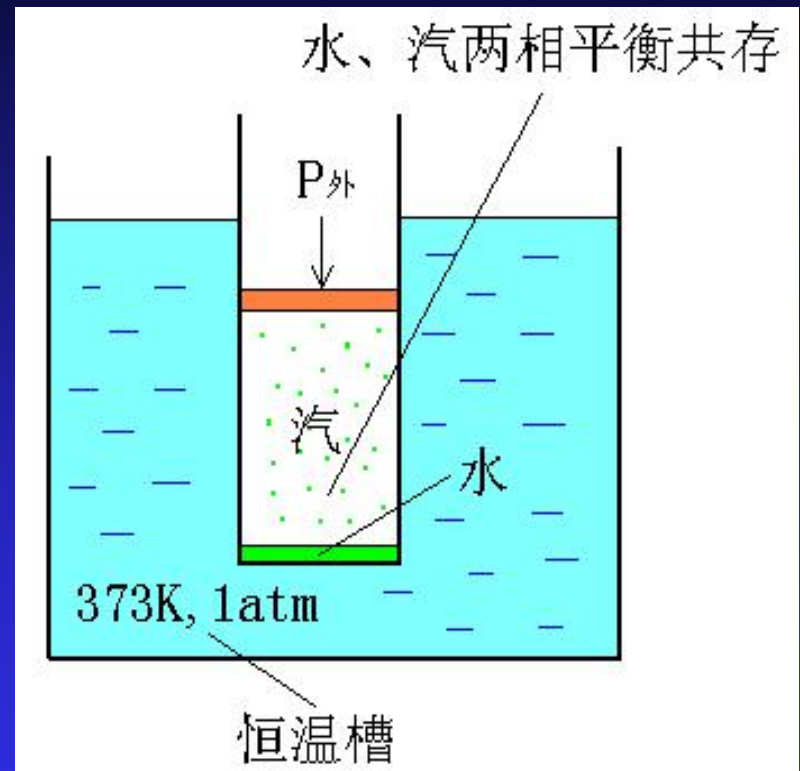
- 对于膨胀过程(2), 气体恒温可逆膨胀到50 dm<sup>3</sup>

$$\begin{aligned}W_2 &= nRT \ln (V_2 / V_1) \\&= 2 \times 8.314 \times 298 \times \ln (50/15) \\&= 5973.0 \text{ J} \\&> W_1 = 3546.4 \text{ J}\end{aligned}$$

- 比较过程(1)与过程(2)得:
- 体系可逆膨胀功比抗恒外压不可逆膨胀功大

# 七、可逆相变及其膨胀功

- 物质的相转变，如液体的蒸发、固体的升华、固体的熔化、固体晶型的转变等等，在一定温度和一定压力下是可以可逆地进行的。



- 例如水在  $1\text{atm}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  下的可逆蒸发，如图：

■ 当 $P_{\text{外}}=1\text{atm}$ 时，活塞受  
力平衡，不动；

■ 当 $P_{\text{外}}$ 比水的饱和蒸汽  
压（ $373\text{K}$  时为 $1\text{atm}$ ）

小一个无限小的量( $dP$ )

时，容器中的水将蒸发，直到全部变成蒸汽，  
此过程无限缓慢，体系始终保持平衡态，所  
以它是一个可逆蒸发过程。

