

1 热力学第一定律

1.1 热力学的方法、特点及化学热力学

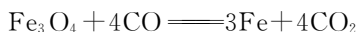
物质运动构成了世界上所有的自然现象,而物质运动总是和能量及其转化联系在一起的,因此可以从能量的角度来了解各种自然现象发生的基本规律。

热力学研究热与其他形式的能量之间转化过程中所遵循的规律,以及能量变化与物质宏观性质之间的关系。热力学是以热力学第一、第二定律为基础的。这两个定律是在研究能量转化、热功当量、热机及其效率过程中发展起来的,是人们长期经验的总结。它们的正确性已为无数次的实验结果所证实。20 世纪初提出的热力学第三定律,它的基础没有热力学第一、第二定律广泛,但对于化学平衡及熵的计算却有重大意义。

热力学研究的对象是大量微观粒子所构成的宏观系统,研究宏观系统性质的变化、能量的增减以及它们与外界条件的关系。它是从基本定律出发,运用严格的逻辑推理和数学推导,预示某条件下过程进行的可能性和过程的最大限度等。热力学对所研究系统的物质内部的微观结构,对具体变化过程的细节不加任何设想,因而方法简单,结论可靠。这是热力学方法的特点,也是它的局限性所在,即虽然可以得到正确的结论,但热力学不能判断系统变化需要多长时间,也不能揭示出发生变化的原因以及经过的历程,只是对现象之间的联系作宏观了解,不能作出微观解释。即只知其然,而不知其所以然。

把热力学的基本原理用于研究化学变化以及与之相伴随的物理变化,就是化学热力学。化学热力学主要研究宏观系统在各种条件下的平衡行为,如能量平衡、化学平衡、相平衡、吸附平衡等,以及各种条件变化对平衡的影响,比如,在一定条件下,化学反应的方向性、平衡产率,如何改变反应条件提高平衡产率,以及化学反应中能量转化等问题。化学热力学对生产实际和科学实验起着重大的指导作用。

例如,高炉炼铁的过程,可用化学方程式表示如下:



高炉废气中有很多 CO,过去人们曾盲目地耗费巨大资金加高炉身,延长接触时间,希望充分利用 CO,减少废气中 CO 含量,但不见成效。经过化学热力学计算表明,在一定条件下,高炉中反应只能进行到一定限度,废气中含 CO 是不可避免的。热力学已预示不可能的问题,任何企图把它变为现实的努力都是徒劳的。又如,人

们早就认识到金刚石和石墨都是碳的同素异构体,19 世纪末进行了用石墨制造金刚石的实验,都失败了。经热力学计算得出,在常温条件下,只有压力超过 1.5 GPa 这种转变才有可能。人造金刚石的制造成功,显示了热力学预见性的巨大威力。当然,从预见到实现,还需要与动力学等其他学科结合起来,才能解决实际问题。

1.2 热力学的基本概念

1.2.1 系统和环境

系统是指我们决意研究的真实世界中的一部分(即一部分物质或空间),把它从周围的事物中划分出来,称为系统。系统以外的部分,称为环境,一般只考虑对系统发生影响有直接联系的部分。

系统与环境是整体事物的两个部分,依据它们之间能量传递以及物质交换的关系可把系统分为:①敞开系统,指系统与环境间既有物质的交换,又有能量的传递;②封闭系统,系统与环境间没有物质的交换,只有能量的传递;③隔离系统,也称孤立系统,系统完全不受环境的影响,即与环境间既无物质的交换,也无能量的传递。真正的隔离系统是理想化的,不存在的,当环境对系统的影响减少到可以忽略的程度时,就可以认为是隔离系统。

根据系统相态的不同,可将系统分为均相系统和多相系统。系统中物理状态和化学组成均匀一致的部分称为一个相。含有一个相的系统称为均相系统,否则称为多相系统。如水和水汽构成的系统中,水和水汽因物理状态不同,而各为一个相,即分别为液相和气相,所以是多相系统。

系统与环境的划分,是人为的。目的是方便、实用地研究问题。从不同角度认识问题时,可选择不同的系统。系统和环境之间并不一定存在明确的物理界面。

1.2.2 热力学平衡状态

系统的热力学平衡状态,也称为热力学状态、平衡状态,或简称为状态。

一个系统在环境条件不变时,系统中各状态性质长时间内不发生任何变化,而且当系统与环境隔离后,系统性质也不发生改变,则称系统处于热力学平衡状态。系统处于热力学平衡状态时,应该同时达到以下几个平衡:

(1) 热平衡 无绝热壁存在的情况下,系统内各部分之间无温度差,且与环境温度相等。

(2) 力学平衡 无刚性壁存在的情况下,系统内各部分之间以及系统与环境之间没有不平衡力存在。不考虑重力场影响时,系统中各部分压力相等,且与环境

压力相等。

(3) 相平衡 一个多相系统,物质在各相中分布达到平衡,各相的组成和数量不随时间改变。

(4) 化学平衡 化学反应达到平衡,系统的组成不随时间变化。

应当指出,平衡不是静止不动,而是动态平衡。若外界条件改变,则破坏了原有平衡,在新的条件下,建立新的平衡。

经典热力学的研究都是处于热力学平衡状态的系统,它的所有性质都是平衡态的性质。

1.2.3 状态函数

系统的状态用系统所有的宏观性质来描述,故系统的状态是系统所有物理性质和化学性质的综合表现。系统的每个宏观性质都是状态性质。当各种性质确定后,系统就处于确定的状态;反之,当系统状态确定后,各种性质都有确定的值。

系统的性质很多,一旦系统的状态确定,那么所有的性质都确定了。但只要有一个性质发生变化,系统的状态就改变了。确定系统的状态不需要知道系统所有的性质。实际上系统的性质是彼此相关的,仅需要确定几个性质,其他性质也就随之确定,用数学语言来说:系统的热力学平衡状态性质之间存在着一定的函数关系,其中只有几个是独立变量。

在热力学研究中,通常选最易于测量的典型性质作独立变量,而把其他性质表示成独立变量的函数。由于系统的各种热力学性质均为状态的函数,故称为状态函数或状态参量。同一个概念,在不同学科中往往用不同语言表述,例如在热力学中若 Y 是状态函数,则数学表述为“ dY 是全微分”或“积分 $\int dY$ 与路径无关”。

系统的状态函数中,如压力、体积、温度、热容、表面张力等,可以通过实验直接测定,但有些不能由实验直接测定,如内能、焓、熵等。

系统的状态函数,根据它们与系统物质的量的关系,可以分为两类:①强度性质,如温度、压力、黏度等都是强度性质,它们不具有加和性,其数值取决于系统自身特性,与系统中物质的量无关;②广延性质(或称容量性质、广度性质),如体积、质量、热容、内能等都是广延性质,在强度性质一定时,广延性质与系统中物质的量成正比,具有加和性,即整个系统的某广延性质等于系统中各部分的该性质之和。

广延性质除以系统的物质的量以后,则变为强度性质,如摩尔体积、摩尔质量、摩尔热容等均是强度性质。那么,一个热力学系统,需要确定几个性质,系统才能处于确定状态呢?经验和理论分析均表明,只含一种物质的均相封闭系统(常称作单组分均相系统),在没有外场等条件下,只需要两个强度性质,其他强度性质就随

之而定了。若知道系统的物质的量,则广延性质也都确定了。如一定量的理想气体系统,确定了系统的温度 T 、压力 p ,其他性质也就随之确定。例如浓度

$$c = c(T, p) = \frac{p}{RT}$$

体积

$$V = V(T, p) = \frac{nRT}{p}$$

状态函数是状态的单值函数,状态一定,状态函数也就确定,而与系统到达此状态前的历史无关;若系统状态变化,状态函数也随之变化,变化多少取决于系统的始、终状态,而与所经历的过程无关;无论系统经历了多么复杂的变化,系统只要回到原来的状态,那么状态函数也恢复原值。

在数学上,状态函数的微分为全微分。例如,封闭系统中,一定物质的量的某理想气体的体积是温度、压力的函数,即

$$V = f(T, p)$$

体积的微分可以写成

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

dV 表示当温度、压力分别变化 dT 、 dp 时,系统体积的变化量。

1.2.4 过程和途径

若系统的状态发生了变化,则称系统进行了热力学过程,简称过程。完成状态变化所遵循的具体步骤称为途径。一般情况下,人们并不严格区分“过程”和“途径”的说法。完整地描述一个过程,应当指明始态、终态(或称初态、末态)及变化的具体步骤。

对比系统终态与始态的差异,常见的过程有:①简单物理过程,即系统的化学组成及聚集状态(相态)不变,只发生了 p, V, T 等状态参量的改变;②复杂物理过程,如发生了相变和混合等;③化学过程。

若根据过程自身特点划分,过程可分为多种。常见的特点鲜明的几种过程如下:

(1) 等温过程 在环境温度保持不变的条件下,系统始态、终态温度相同,且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

下标“1”,“2”分别代表系统的始态、终态, $T_{\text{环}}$ 代表环境的温度。

(2) 等压过程 在环境压力(也称外压)保持不变的条件下,系统始态、终态压力相同且等于环境压力的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

(3) 等容过程 系统的体积保持不变的过程。

(4) 绝热过程 系统与环境之间没有热交换的过程。理想的绝热过程在实际中是不存在的。某些过程系统与环境之间交换的热量很少,可当做绝热过程处理。

(5) 循环过程 系统由某一状态出发,经过一系列的变化,又回到原来状态的过程。由于循环过程中,系统的始态、终态是同一状态,因此状态函数的改变量(简称状态函数变)为零。

对于系统,只要它的始态、终态确定,状态函数变就一定,而与实际经历的途径无关。因此对一个给定的实际过程,若某状态函数变难于计算,则可以通过在初末态之间设计其他途径进行计算。这是在热力学中常用的基本方法之一。

1.3 热力学第一定律简介

1.3.1 热力学第一定律的表述

能量不能凭空产生,也不能自行消灭,这是人们早已熟知的事实。1840 年以后, J. P. Joule(焦耳)做了大量的热功当量实验,认识到热与机械功的转化具有一定数量关系,证实了能量在转化过程中保持总量不变。从此能量守恒原理才为科学界所公认。

热力学第一定律是能量守恒和转化定律,它是人类长期经验的总结,它导出的结论与事实的一致性,有力地证明了它的正确性。

热力学第一定律有多种表述方式,例如可以表述为“不供给能量而连续不断产生能量的机器叫第一类永动机,经验表明,第一类永动机是不可能造成的”;还可以表述为“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,它从一种形式可以转化为另一种形式,在转化中,能量总数量不变”。可以证明,第一定律不同的表述方式都是等价的。

1.3.2 热和功

非隔离系统的状态发生变化时,系统与环境之间可能有能量的交换。热和功是能量交换的两种形式。因而热、功是和过程联系在一起的,系统不进行过程,就不可能与环境有能量的交换,也就没有热和功。为此,常把热和功称为过程量。

热,也称为热量,用符号 Q 表示。它是在系统与环境之间由于温度差别而交换或传递的能量。

习惯上规定:系统吸热, $Q > 0$; 系统放热, $Q < 0$ 。

热力学中,把除热之外,在系统与环境之间传递的其他能量称之为功,用符号

W 表示。最初功的概念是狭义的,来源于机械功,它等于力乘以在力的方向上发生的位移。现在功的概念是广义的,功有多种形式。一般说来,和机械功一样,可以看做一个强度性质和一个广延性质变化量的乘积。例如,机械功等于外力乘位移;体积功等于压力乘体积的变化;表面功等于表面张力乘表面积的变化;电功等于电动势乘电量的变化等。

可以认为强度性质(如压力、表面张力、电动势等)是一种广义的力;而广延性质(如体积、表面积、电量)的改变是广义的位移,所以广义功为广义力与广义位移的乘积。

在本书中规定:若系统对环境做功, $W>0$;环境对系统做功, $W<0$ 。

在化学热力学中,常常把体积功(膨胀或压缩过程的功)与非体积功(电功、表面功等)加以区别,分别用 W 和 W' 表示。

1.3.3 内能

若研究的对象是宏观静止系统,并忽略外力场存在,那么系统在确定状态下所具有的总能量称为内能(或称热力学能),用符号 U 表示。内能包括系统中所有微粒及其所有运动形式具有的能量总和。如物质分子间的作用势能,分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能及核运动能等。随着对微观世界认识的深入,还会发现新的粒子及新的运动形式,因此系统内能的绝对值是无法确定的。

内能是系统内部能量的总和,它是系统自身的性质,只取决于系统的状态。系统在确定状态下内能值一定。它的变化量(内能变)由系统的始态、终态决定,与经历的途径无关。若系统进行一个任意的循环过程,始态和终态是同一个状态,那么内能变为零。

根据状态函数的特点,内能可以表示为其他几个变量的函数。对于均相定组成的封闭系统,若把内能表示为温度 T 和体积 V 的函数,即 $U=f(T,V)$,则内能的全微分为

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

内能是广延性质,具有加和性。虽然系统内能的绝对值无法确定,但状态改变时引起的内能变是可以确定的。热力学中正是通过状态函数变来解决实际问题的。

1.3.4 封闭系统的热力学第一定律数学表达式

当宏观静止,无外场作用的封闭系统从状态 1 经历某个过程到达状态 2 时,若此过程中系统从环境吸收的热量为 Q ,对环境做的功为 W ,那么根据热力学第一定律,系统的内能变为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-2)$$

若系统发生了微小变化,那么内能变化为 dU ,则

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-3)$$

由于热和功是过程量,不是系统的状态性质,因此热和功的微小量不用全微分符号 dQ 和 dW 表示,而用 δQ 和 δW 来表示。式(1-2)与式(1-3)就是非敞开系统热力学第一定律的数学表达式。热力学第一定律说明了能量可以通过热和功的形式转化,同时指出了转化的数量关系。

应用式(1-2)和式(1-3)时,内能、热和功的单位应当一致。在国际单位制(SI)中,它们的单位名称为焦[耳],符号为 J,或用千焦[耳],符号为 kJ。

1.4 可逆过程与体积功

1.4.1 体积功

体积功是当系统的体积变化时克服外力所做的功。下面以气体的膨胀和压缩过程讨论体积功的计算。

设在等温条件下,将一定量气体置于横截面为 A 的活塞筒中,并假定活塞的质量及活塞与筒壁间的摩擦力均忽略不计。筒内气体压力为 p_1 ,外压为 $p_{\text{环}}$,如图 1-1 所示。若 $p_1 > p_{\text{环}}$,则气体膨胀。设气体膨胀使活塞向上移动了距离 dl ,此膨胀过程中抵抗外力做了体积功(膨胀功):

$$\delta W = Fdl = p_{\text{环}} Adl = p_{\text{环}} dV$$

即

$$\delta W = p_{\text{环}} dV \quad (1-4)$$

式中 $dV = Adl$,是系统体积的变化。当气体膨胀时,体积增加, $dV > 0$,则 $\delta W > 0$,表明此过程系统对环境做了功;若 $p_1 < p_{\text{环}}$,则活塞向下移动 dl ,气体被压缩,此过程的功仍用式(1-4)计算,但由于压缩过程气体的体积减小, $dV < 0$,则 $\delta W < 0$,表明此过程环境对系统做了功。

式(1-4)是计算体积功的通式,适用于一切物质的膨胀或压缩过程。当系统发生明显的体积变化,体积由 V_1 变化到 V_2 时,式(1-4)变为

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

以此式为依据,可以得到如下结论:

(1) 向真空膨胀(又称自由膨胀) 因为外压为零,即 $p_{\text{环}} = 0$,所以 $W = 0$ 。即

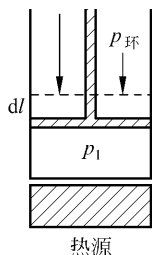


图 1-1 体积功示意图

向真空膨胀不做体积功。

(2) 等容过程 $dV=0$, 所以 $W=0$, 即等容过程没有体积功。

(3) 恒外压过程 因为外压 $p_{\text{环}}$ 为常数, 所以

$$W = p_{\text{环}} \Delta V \quad (1-6)$$

若系统进行分步恒外压膨胀(或压缩), 每步膨胀时 $p_{\text{环}}$ 为常数, 则整个过程的功为

$$W = \sum_i p_{\text{环}} \Delta V$$

(4) 等压过程 系统初、末态的压力(以 p 表示)均等于外压, 且外压不变, 所以

$$W = p \Delta V \quad (1-7)$$

1.4.2 功与过程

下面用实例讨论功与过程的关系。

假定图 1-2 中的活塞筒是热的良导体, 内充有 $p_1=4\text{kPa}$, $V_1=1\text{m}^3$, 温度为 T 的理想气体。把它与温度为 T 的恒温热源接触, 并使环境压力 $p_{\text{环}}=p_1=4\text{kPa}$, 则系统处于平衡态。现讨论当系统在等温条件下, 经历不同的途径膨胀到同一终态 $p_2=1\text{kPa}$ 时, 系统做功的情况。

途径 I : 恒外压一次膨胀

在图 1-2 中, 环境压力 $p_{\text{环}}$, 用每个砝码表示 1kPa , 若一次移去 3 个砝码。此时气体反抗 1kPa 恒定外压等温膨胀到 $p_2=1\text{kPa}$, $V_2=4\text{m}^3$, 达到新的平衡终态。此过程系统做功用图 1-2(a) 中阴影部分的面积表示:

$$W_{\text{I}} = p_{\text{环}} \Delta V = 10^3 \text{ Pa} \times 3\text{m}^3 = 3\text{kJ}$$

途径 II : 分步恒外压膨胀(3 次膨胀)

使外压分 3 步减少, 每步使其突然降低 1kPa , 即每次移去一个砝码, 气体在此过程做功用图 1-2(b) 中阴影部分的面积表示:

$$W_{\text{II}} = \sum_i p_{\text{环}} \Delta V$$

根据理想气体的状态方程式, 等温条件下

$$p_{\text{环},1} = 3 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad \Delta V_1 = \frac{1}{3} \text{ m}^3$$

$$p_{\text{环},2} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad \Delta V_2 = \frac{2}{3} \text{ m}^3$$

$$p_{\text{环},3} = 1 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad \Delta V_3 = 2\text{m}^3$$

将这些数据代入上式, 得到途径 II 总膨胀功为

$$\begin{aligned} W_{\text{II}} &= 3 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{1}{3} \text{ m}^3 + 2 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{2}{3} \text{ m}^3 + 1 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2\text{m}^3 \\ &= 1\text{kJ} + \frac{4}{3}\text{kJ} + 2\text{kJ} = 4\frac{1}{3}\text{kJ} \end{aligned}$$

途径Ⅲ：理想气体等温可逆膨胀

若外压 $p_{\text{环}}$ 总比系统的压力 p 小一个无限小量的膨胀, 膨胀过程中, 系统压力和外压都在变化, 但始终是相差无限小量, 即 $p_{\text{环}} = p - dp$, 最终可使气体由 $V_1 (1\text{m}^3)$ 膨胀至 $V_2 (4\text{m}^3)$, 系统压力从 $p_1 (4\text{kPa})$ 无限缓慢地减少到 $p_2 (1\text{kPa})$ 。此过程叫等温可逆膨胀, 功的计算如下:

$$W_{\text{Ⅲ}} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-8)$$

由此可见, 此过程的功为图 1-2(c) 中阴影部分面积。式中 p 是理想气体的压力, 将理想气体状态方程代入上式, 积分即可得到计算理想气体等温可逆过程体积功的公式如下:

$$W_{\text{Ⅲ}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-9)$$

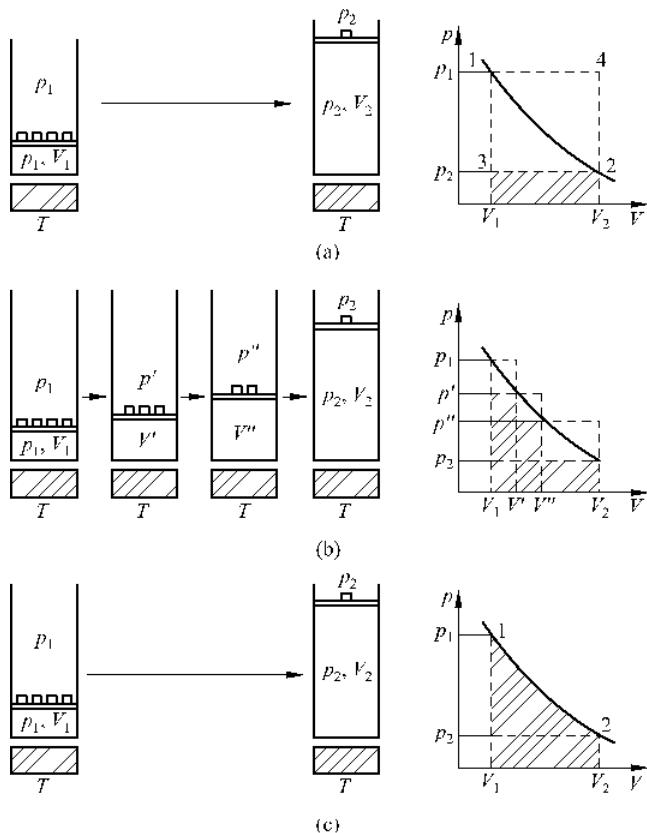


图 1-2 外压与膨胀功之间的关系

即

$$W_{\text{III}} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = 5.55 \text{ kJ}$$

由以上 3 个过程功的计算结果可以看出,在相同的初、末态之间,不同过程的功不同。系统所做的膨胀功 $W_{\text{III}} > W_{\text{II}} > W_{\text{I}}$, W_{III} 是这 3 个过程中膨胀功的值最大者。表明等温可逆膨胀过程系统做最大功。途径 III 进行时,推动力无限小,活塞移动无限缓慢,此过程进行的每一瞬间,系统都无限接近于平衡状态。

现在如果让这些气体由 (p_2, V_2) 分别经上述 3 过程的逆过程压缩到 (p_1, V_1) , 则 3 个压缩过程的功分别计算如下:

若恒外压一次压缩,即 $p_{\text{环}} = p_1 = 4 \text{ kPa}$ 时,则此过程的功 $W_{\text{I}'}$ 可用图 1-2(a) 中虚线所围部分的面积表示,其值为

$$W_{\text{I}'} = p_{\text{环}} \Delta V = 4 \times 10^3 \text{ Pa} \times (1 - 4) \text{ m}^3 = -12 \text{ kJ}$$

若恒外压 3 次压缩,使外压分 3 步增加,每步增大 1 kPa,过程的功 $W_{\text{II}'}$ 可用图 1-2(b) 中虚线所围的面积表示,其值为

$$\begin{aligned} W_{\text{II}'} &= \sum_i p_{\text{环}} \Delta V = 2 \text{ kPa} (2 - 4) \text{ m}^3 + 3 \text{ kPa} \left(\frac{4}{3} - 2 \right) \text{ m}^3 + 4 \text{ kPa} \left(1 - \frac{4}{3} \right) \text{ m}^3 \\ &= -7 \frac{1}{3} \text{ kJ} \end{aligned}$$

若等温可逆压缩,外压 $p_{\text{环}}$ 总比 p 大一个无限小量,此过程的功可用图 1-2(c) 中虚线所围的面积表示(即阴影部分的面积),其值仍可用式(1-9)计算,即

$$W_{\text{III}'} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -5.55 \text{ kJ}$$

在此压缩过程中,也是由于压力差无限小,压缩速度无限慢,过程中的每一瞬间,系统都无限接近于平衡状态。由于 $|W_{\text{III}'}| < |W_{\text{II}'}| < |W_{\text{I}'}|$, 即 $W_{\text{III}'}$ 的绝对值最小,表明等温可逆压缩过程环境做最小功。同时可以看出,当内外压力差为 dp 时,膨胀功 W_{III} 和压缩的功 $W_{\text{III}'}$ 数值相等,符号相反。

1.4.3 可逆过程

可逆过程是热力学中的一个重要概念。

某过程发生后,如使系统循原来过程反方向变化而回复到始态,同时环境中没有留下任何痕迹,即系统和环境同时复原,这样的过程,称为热力学可逆过程。若某过程发生后,任何方法都不可能使系统回复到原来状态的同时,也消除了在中环境中产生的一切影响,则称不可逆过程。上述的理想气体内外压力差无限小时的膨胀(压缩)过程,在没有任何耗散(如没有因摩擦而造成能量散失)的情况下就是可逆过程。

可逆过程有以下特点: