



全国高等医药教材建设委员会
卫生部规划教材 物理化学第6版

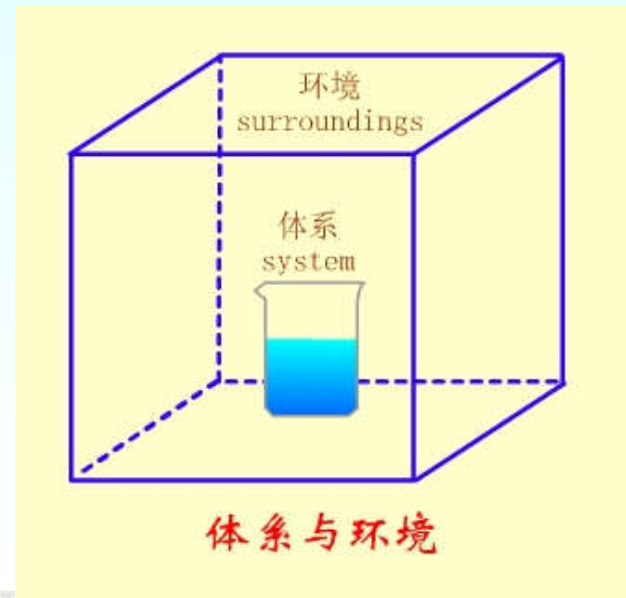
热力学第一定律



第二节 热力学基本概念



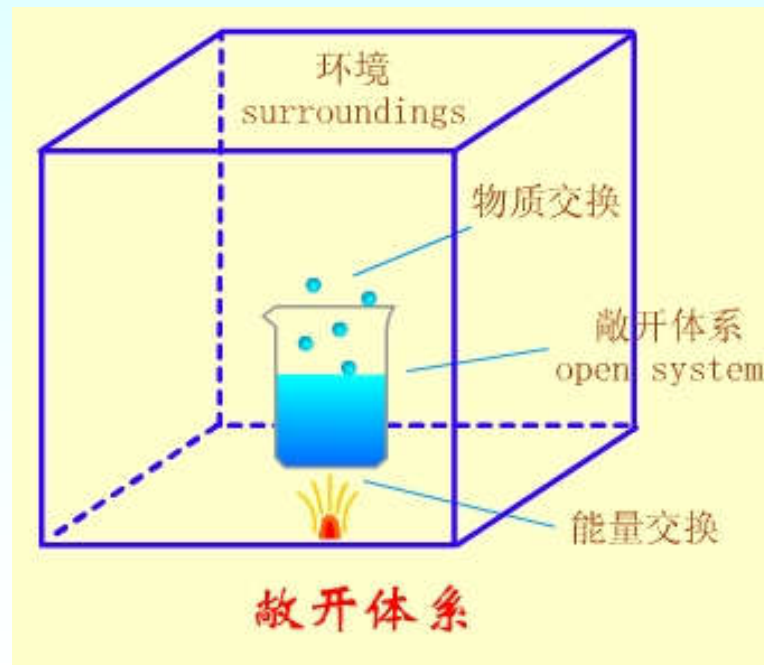
- **系统 (System)**：被划定的研究对象称为系统。
- **环境 (Surroundings)**：与系统密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。



根据系统与环境之间的关系，把系统分为三类：

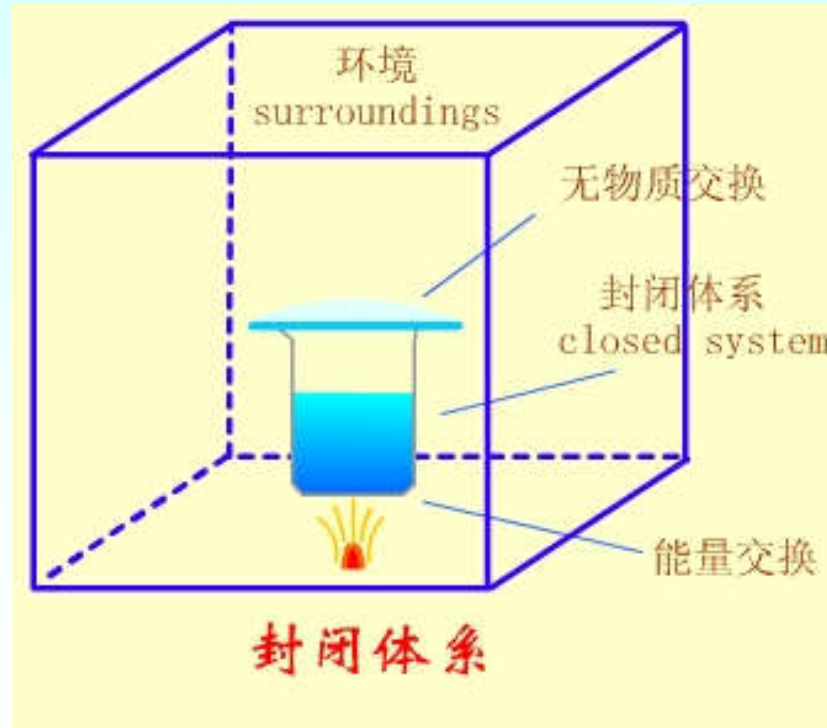
(1) 敞开系统 (open system)

系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换。



(2) 封闭系统 (closed system)

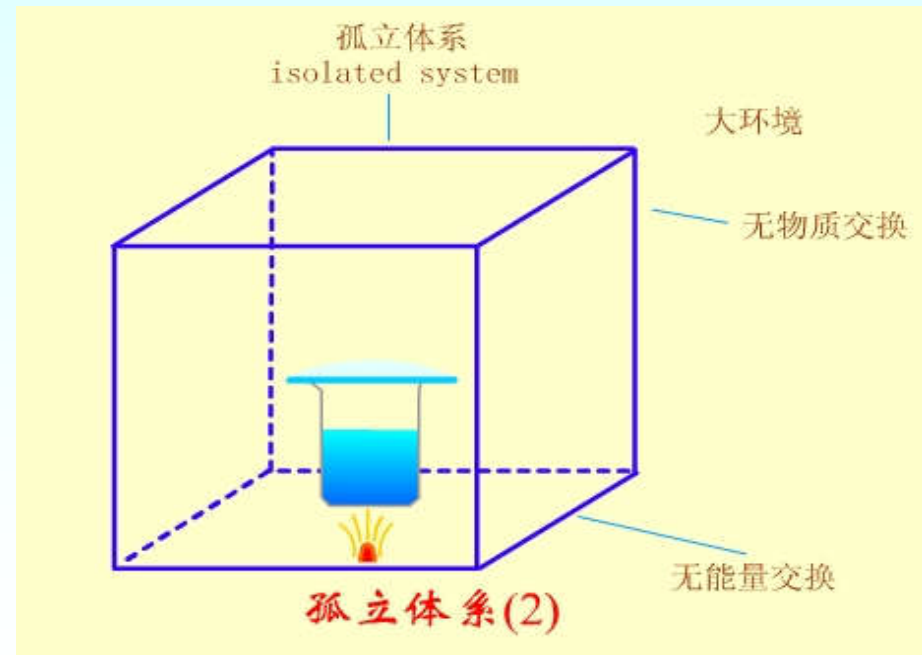
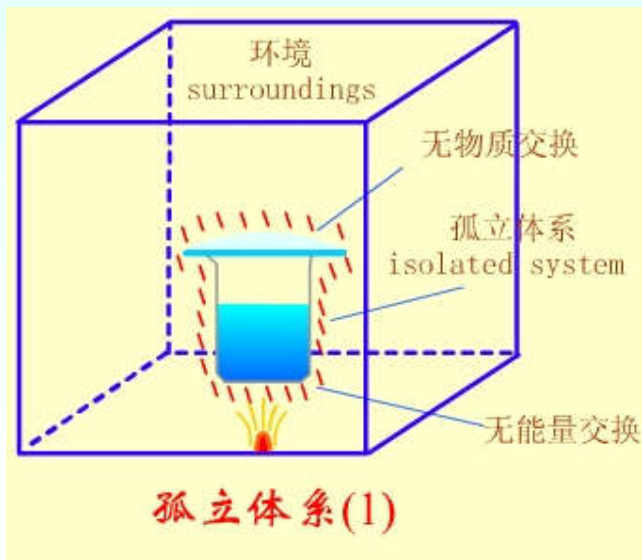
系统与环境之间无物质交换，但有能量交换。



(3) 孤立系统 (isolated system)

系统与环境之间既无物质交换，又无能量交换。

热力学上有时把系统和环境加在一起的总体看成是孤立系统。



一、系统和环境

第一定律

系统	物质交换	能量交换
开放系统	√	√
封闭系统	×	√
孤立系统	×	×



1. “系统”与“环境”之间应有一定的“边界”

该边界可以是真实的或虚构的物理界面

2. 系统与环境的划分不是固定不变的

反应 $A \rightarrow B$ 整体反应属封闭体系

单独对反应物或产物属开放体系

3. 绝对孤立的系统是不存在的

系统+环境=大孤立系统

经典热力学一般情况下讨论的是封闭体系



热力学平衡态：当系统的诸性质不随时间而改变，则系统就处于热力学平衡态，它包括下列几个平衡：

(1) **热平衡 (thermal equilibrium)**

系统各部分温度相等。

(2) **力学平衡 (mechanical equilibrium)**

系统各部的压力都相等，边界不再移动。

(3) **相平衡 (phase equilibrium)**

多相共存时，各相的组成和数量不随时间而改变。

(4) **化学平衡 (chemical equilibrium)**

反应系统中各物的数量不再随时间而改变。



系统的性质：决定系统状态的物理量

- **广度性质 (extensive properties)**

性质的数值与系统的物质的数量成正比，如： n 、 m 、 V 、 U 、 H 、 S 、 F 、 G 等。这种性质具有**加和性**。

- **强度性质 (intensive properties)**

性质的数值与系统中物质的数量无关，不具有加和性，如： T 、 p 、摩尔体积 (V_m)、 U_m 、 ρ 、 M 等。



系统的广度性质与强度性质之间有如下关系：

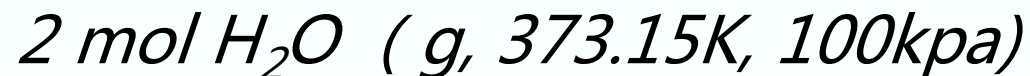
广度性质 (体积 V) \times 强度性质 (密度 d) = 广度性质 (质量 m)

$$\frac{\text{广度性质 (体积 } V)}{\text{广度性质 (物质的量 } n)} = \text{强度性质 (摩尔体积 } V_m)$$



状态：系统的状态是系统一切性质的综合表现

- **相互关联**。只要用系统的几个独立的性质就能完全描述系统的状态。
- 实践表明：对于含有 n 种物质的均相封闭系统的定态，只要指定 $n+2$ 种系统的性质，系统的状态和它的性质也就完全确定了。通常采用温度、压力和诸种物质的量。**本章主要研究单组分均相系统**



状态函数：由系统的状态确定的系统的各种**热力学性质**称为系统的状态函数。在数学上有**全微分**的性质。

特点：

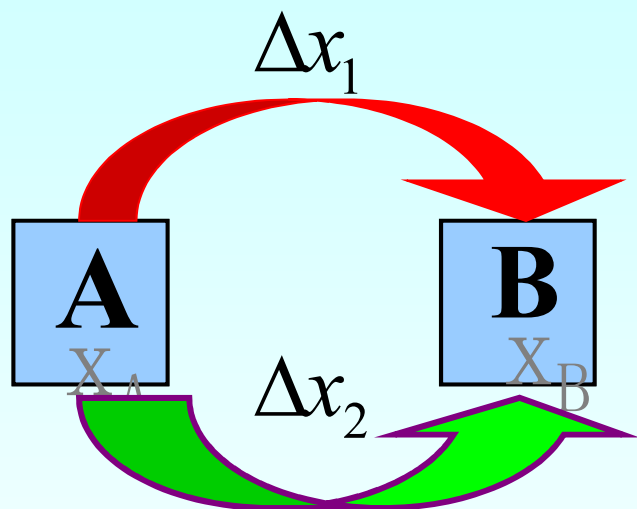
- 状态函数是状态的**单值函数**。
- 不同状态函数的集合（和、差、积、商）也是状态函数。
- 系统的状态发生变化，状态函数的变化值取决于系统始、终态。与所经历的途径无关。



四、状态函数与状态方程

第一定律

例如，设某状态函数为 x ，则：



状态一定值一定
异途同归变化等

即：
$$\Delta x_1 = x_B - x_A$$

$$\Delta x_2 = x_B - x_A$$

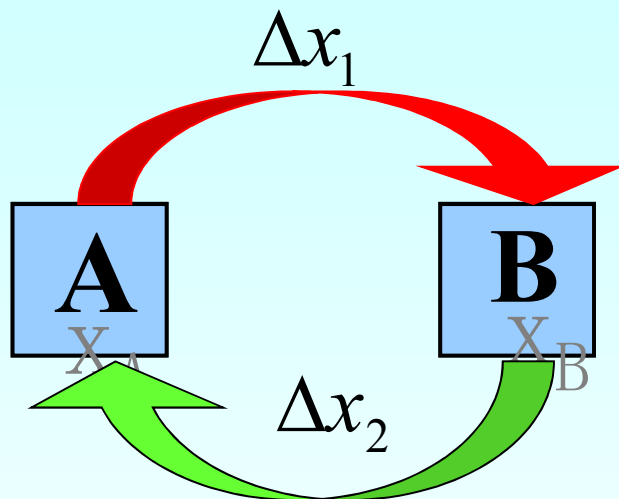
$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x$$



四、状态函数与状态方程

第一定律

循环过程：



周而复始变化零

$$\Delta x = \Delta x_1 - \Delta x_2 = 0$$



人民卫生出版社

状态方程：系统状态函数之间的定量关系式

对于一定量的单组分均匀系统，状态函数 p , V , T 之间有一定量的联系。经验证明，只有两个是独立的，它们的函数关系可表示为：

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

例如，理想气体的状态方程可表示为：

$$pV = nRT$$

对于多组分系统，系统的状态还与组成有关，如：

$$T = f(p, V, n_1, n_2, \dots)$$

过程：体系状态所发生的一切变化。包括**始态**、**终态**和**变化条件**三要素。

- 按系统初末状态的差异，分为：

{ 简单物理过程： p V T 变化
复杂物理过程：相变、混合等
化学过程



- 按过程本身的特点，分为多种多样。物化感兴趣的几种过程为：

等温过程： $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{const.}$

等压过程： $p_1 = p_2 = p_{\text{外(e)}} = \text{const.}$

等容过程： $V = \text{const.}$ (刚性封闭容器内)

绝热过程：系统与环境之间**没有**热交换。 $Q=0$

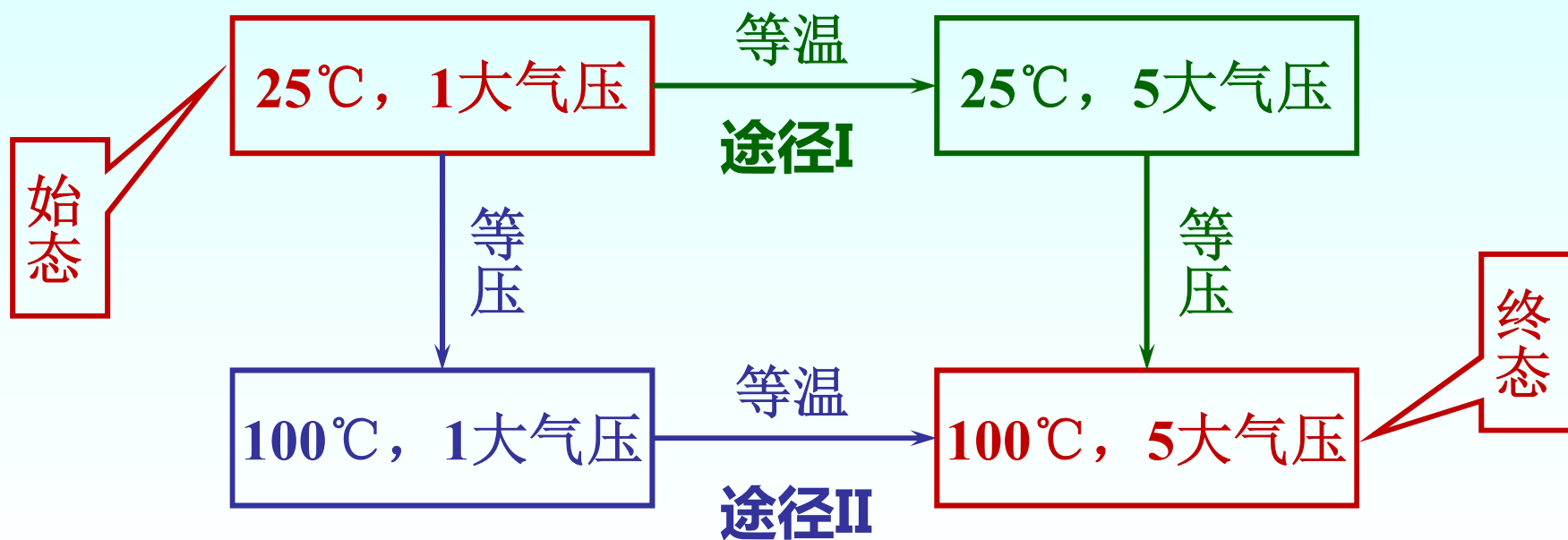
循环过程：体系中任何状态函数的改变值均为0



五、过程与途径

第一定律

途径：完成某一状态变化所经历的具体步骤（若干过程）。由同一始态到同一终态的不同方式称为不同的途径。



热和功是能量传递或交换的两种形式：

- **热 (heat)**：系统与环境之间因**温度不同**而传递的能量称为热，用符号 Q 表示。

系统吸热， $Q>0$ ； 系统放热， $Q<0$ 。

- **功 (work)**：系统与环境之间传递的除热以外的其它能量都称为功，用符号 W 表示。

系统对环境做功， $W<0$ ； 环境对系统做功， $W>0$

要点：使系统能量升高为正！



功的种类:

在化学热力学中，将功分为两种，即**体积功** (W) 和**非体积功** (W')。经常遇到的是体积功。

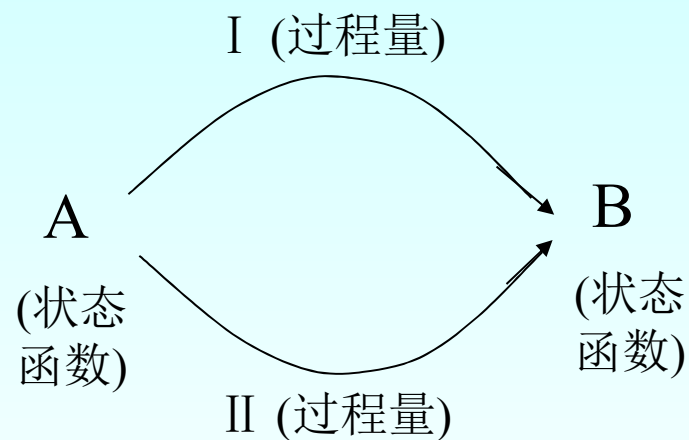
$$W_{\text{总}} = W + W'$$

注意：1、 Q 、 W 均不是状态函数，是**过程量**，与变化的过程有关！

2、 Q 和 W 的微小变化用符号 δ 而不能 用 d 表示



热力学物理量 { 状态函数
过程量



(1) I 和 II 的过程量一般不同: $Q_{\text{I}} \neq Q_{\text{II}}$, $W_{\text{I}} \neq W_{\text{II}}$

I 和 II 的状态函数变化相同: $\Delta Y_{\text{I}} = \Delta Y_{\text{II}}$

(2) 一般 $Q \neq -Q_{\text{逆}}$, $W \neq -W_{\text{逆}}$; 但 $\Delta Y = -\Delta Y_{\text{逆}}$





全国高等医药教材建设委员会
卫生部规划教材 物理化学第6版

热力学第一定律



单击网页左上角“**后退**”退出本节

