

吉祥如意

热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

- 物态方程
- 功
- 内能
- 热量
- 热力学第一定律



吉
祥
如
意

一，过程

■ 准静态过程的掌握：

- 满足力学平衡条件
- 满足热学平衡条件
- 满足化学平衡条件

- 利用驰豫时间判断



吉 祥

■ 可逆过程的掌握：

➤ 准静态过程



➤ 无耗散



吉
祥

二, 功

- 功: 力学相互作用下的能量转换
- 功不是状态函数, 与过程有关



功的正负



功的计算

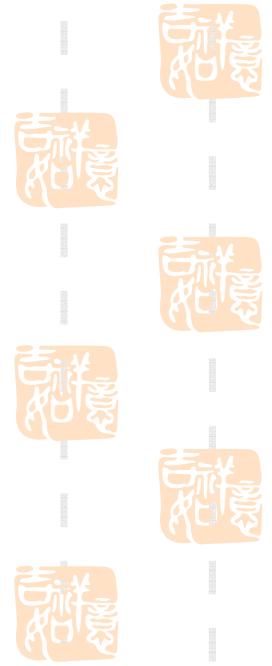


吉祥如意

体积功

- 准静态过程中
- 无摩擦

$$dW = -PdV$$



吉祥如意

体积功

准静态过程作功：（不考虑摩擦力）

$$dW = -PdV$$



非准静态过程作功：等容，等压



吉祥如意

其它功

- 一维功 (弹性模量=杨氏模量)
- 二维功 (面积的计算)



(三维功)



电磁功



吉祥如意

$$\frac{V_2}{V_1}$$

理想气体等温做功

$$W = - \int_{v1}^{v2} pdv = - \int_{v1}^{v2} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

等压做功

$$W = -P\Delta V$$

等容做功

$$W = 0$$



吉祥如意

② 功：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

体积功：

$$dW = - P dV$$

表面功：

$$dW = \sigma dA$$



外界对电介质做功：

$$dW = VE dD$$



外界对磁介质做功：

$$\begin{aligned} dW &= VH dB \\ &= \mu_0 VH d\mu \end{aligned}$$



吉祥如意

固体和液体等温做功

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = -v K_T dP$$



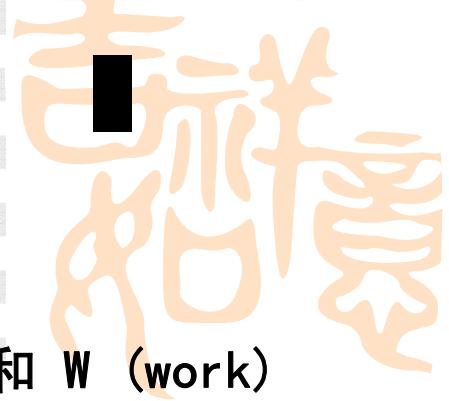
$$W = - \int_{v1}^{v2} pdv = \int_{v1}^{v2} v K_T p dp$$

吉祥如意

热 能

- 在热学相互作用,化学相互作用下
- 温度差





三, 热和功

- 体系与环境之间进行能量交换的两种方式:Q (heat) 和 W (work)
- 热: 规定体系吸热Q(+); 放热Q(-)
- 功: 除了热以外的各种能量交换形式。
 - 膨胀功(expensive work): 又称体积功, $\delta W_{\text{体}} = -PdV$
 - 非体积功: 又称有用功, 其它功: W', 包括电功、机械功、表面功, 粘附功...



规定: 体系对环境作功 W(-), 环境对体系作功 W(+)

$$\delta W = \delta W + \delta W' = PdV + \delta W'$$

热和功都是能量传递的形式, 不是体系固有的性质, 不是状态函数, 它们的变化与过程有关。



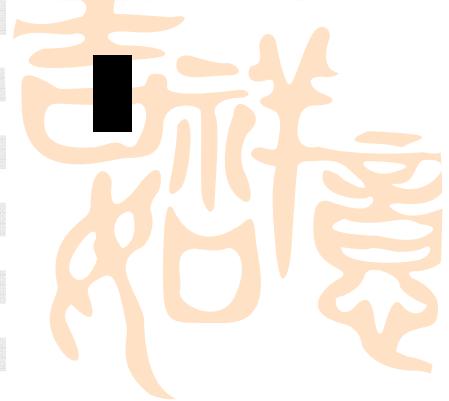
吉祥如意

四，内能

■ 内能定理: $U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$

■ 内能的内涵





内能的引入

J.P.Joule 英国物理学家
(1818-1889年)



焦耳实验：排除热传递的情况下，作功与内能的关系—**绝热过程作功。**



结 论：

- 绝热过程作功，与路径无关，只决定于初、终态；
- 用绝热过程外界对系统作的功 W_s 定义一个态函数 U 在终态B和初态A之差，这个态函数就是内能。

$$\Delta U = W_s$$



内能U (internal energy)

吉祥如意

体系的总能量由三部分组成：

- 体系整体运动的动能： E_T
- 体系在外力场中的势能： E_V
- 体系内部所有能量的总和，我们称它为内能： U

即体系的总能量： $E = E_T + E_V + U$

一般的，研究的体系大多为宏观上静止且无特殊外电场的存在， $E_T = E_V = 0$ ， $E = U$

内能是体系中能量的总和，它包括分子的平动能、转动能、振动能，电子的运动能，电子与核及电子之间，核与核之间的作用能，核能，电子及核的相对论静止质量能(mc^2)，化学键能，分子之间的作用能等。体系内能的绝对值尚无法确定，但我们所关心的是内能的变化 ΔU 。





- 内能是体系自身的性质，体系的状态确定了，内能就有确定值，内能是状态函数，这一点很重要，例如在一个简单体系中（单相、单组分），体系的P、T、V确定了（状态就确定了），内能U也就确定了，也就是说，这样的一个体系，从一个状态 (P_1, T_1, V_1) 到另一个状态 (P_2, T_2, V_2) 。这一过程的 ΔU 是有一定值的，无论通过什么样的途径，完成这一过程， ΔU 都一样，只与始态和终态有关，内能的变化与途径无关，对于简单体系来说，P、T、V有一状态方程（如气体 $PV=nRT$ ），其中两个确定，另一个也确定，只要指定其中两个，体系的状态就确定了，所以单相、单组分的封闭系： $U=f(T, V)$ 或 $U=f(P, U)$ ……
- 内能是状态函数，是热力学第一定律的另一种表述方式。



吉祥如意

考虑热传递后的内能

- 热量的定义：非绝热过程中多余的内能增加

$$Q = (U_B - U_A) - W$$



之后，热力学第一定律呼之欲出



吉
祥

概 括

- 作功-焦耳实验-热传递-热力学第一定律
- W
- $W = \Delta U$
- $\Delta U - W = Q$
- $\Delta U = Q + W$



$\Delta U = Q + W$



$\Delta U = Q + W$



吉祥如意

五，热力学第一定律

(first law of thermodynamics):

热力学第一定律即能量守恒定律，简单地说即能量不能无中生有，也不能无形消失，自然界中能量可以从一种形式转化为另一种形式，总能量不变。

第一类永动机是绝不可能的

热力学第一定律

$$U_B - U_A = Q + W$$

$$dU = dQ + dW$$



吉祥

■ 热力学第一定律的数学表达式

封闭体系经历某一过程，其能量E可能发生转换，能量转移有两种方式，热Q和功W，根据能量守恒定律，转移多少能量，体系的能量就变化多少， $\Delta E = Q - W$ ，体系和环境总的能量是守恒的，对于宏观是静止的、无外电场作用的闭系， $E_T = E_V = 0$ ， $E = U$ 。所以闭系 $\Delta U = Q - W$ （或 $dU = \delta Q - \delta W$ ），此即热力学第一定律的数学表达式。体系经历一个微量变化，吸微量热，作了微量的功，内能就有微量的变化。

这里要注意符号的表示： δ 指微量， d 指微量的变化，宏观的变化用 Δ 表示。

■ 热力学第一定律定律有2个推论：

1、闭系循环过程 $Q=W$

循环过程是指回到原状态 $\Delta U=0$ ，所以 $Q=W$

2、孤立体系U不变

孤立体系没有能量交换： $Q=W=0$ ，所以U恒定，是常数， $\Delta U=0$ 。



吉
祥

能量转换

- 蒸汽机: 热能-机械能
- 伏打电池: 化学-电能
- 拉瓦锡, 李比希: 化学能-生物能
- 赫斯
- 奥斯特, 法拉第: 电能-磁能
- 塞贝克效应: 温差电现象: 热能-电能
- 焦耳: 电能-热能



吉
祥

能源战略

■ 太阳能:

- 光-电
- 光-热: 热水器, 热发电, 空调制冷, 海水淡化,
- 光-化学能
- 光-生物能

核能

氢能

风能

潮汐能

水能



吉祥如意

三位科学家的贡献

- 迈耶: (德国医生) 哲学思辩
- 焦耳: 定量实验



亥姆霍兹: (德国生理学家, 物理学家)



吉
祥
如
意

二、热力学第一定律的建立

（一）定律诞生的背景：

1) 为蒸汽机的进一步发展，迫切需要研究热和功的关系，以提高热机效率，适应生产力发展的需要。

2) 能量转化与守恒思想的萌发

俄国的赫斯，1836年：“不论用什么方式完成化合，由此发出的热总是恒定的。”

1830年，法国萨迪·卡诺：“准确地说，它既不会创生也不会消灭，实际上，它只改变了它的形式。”但卡诺患了猩红热，脑膜炎，不幸又雪上加霜，患了流行性霍乱，于1832年去世。卡诺的这一思想，在1878年才公开发表，但热力学第一定律已建立了。



吉祥如意



(二) 能量转化与守恒定律与三位巨星

1. 德国的迈尔(1814-1878)

迈尔曾是一位随船医生，在一次驶往印度尼西亚的航行中，给生病的船员做手术时，发现血的颜色比温带地区的新鲜红亮，这引起了迈尔的沉思。

他认为，食物中含有的化学能，可转化为热能，在热带情况下，机体中燃烧过程减慢，因而留下了较多的氧。迈尔的结论是：“因此力（能量）是不灭的，而是可转化的，不可称量的客体”。

迈尔在1841年、1842年撰文发表了他的观点，在1845年的论文中，更明确写道：“无不能生有，有不能变无。”“在死的或活的自然界中，这个力（能）永远处于循环和转化之中。”

迈尔是将热学观点用于有机世界研究的第一人。恩格斯对迈尔的工作给予很高的评价。



吉 祥 如 意



亥姆霍兹像

2, 亥姆霍兹：

德国科学家，他认为，自然是统一的，自然力(即能量)是守恒的。

1847年，发表著名论文《力的守恒》，把能量概念从机械运动推广到普遍的能量守恒。





3. 焦耳的实验研究：

焦耳是英国著名的实验物理学家，家境富裕。16岁在名家道尔顿处学习，使他对科学浓厚兴趣。

当时电机刚出现，焦耳在1841年发表文章指出：“热量与导体电阻和电流平方成正比。”这就是著名的焦耳—楞次定律。

探求热和得到的或失去的机械功之间是否存在一个恒定的比值，又成了焦耳感兴趣的问题。

1845年，焦耳为测定机械功和热之间的转换关系，设计了“热功当量实验仪”，并反复改进，反复实验。

1849年发表《论热功当量》。

1878年发表《热功当量的新测定》，最后得到的数值为423.85公斤·米/千卡。

焦耳测热功当量用了三十多年，实验了400多次，付出大量的辛勤劳动。





能量守恒和转化定律是自然界基本规律，恩格斯曾将它和进化论、细胞学说并列为三大发现。

热力学第一定律建立的成因

1) 理论——迈尔

迈尔是明确提出“无不能生有”，“有不能变无”的能量守恒与转化思想的第一人。而这理论正是建立热力学第一定律的基础。

2) 实验——焦耳

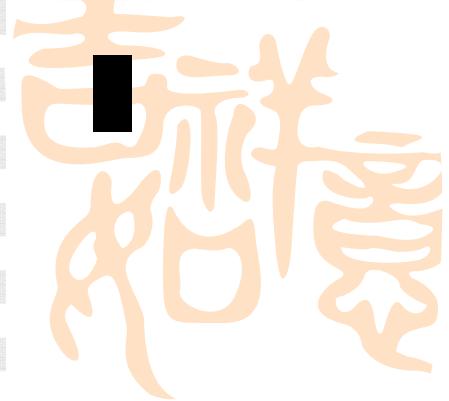
由于焦耳精心严谨地进行了热功当量测定等一系列实验，奠定了热力学第一定律的实验基础，得到了人们的认同。

3) 一批科学家的不懈努力

亥姆霍兹将能量守恒定律第一次以数学形式提出来，而卡诺、赛贝等人也都有过这方面的见解。

4) 说明了客观条件成熟，相应的自然规律一定会发现。





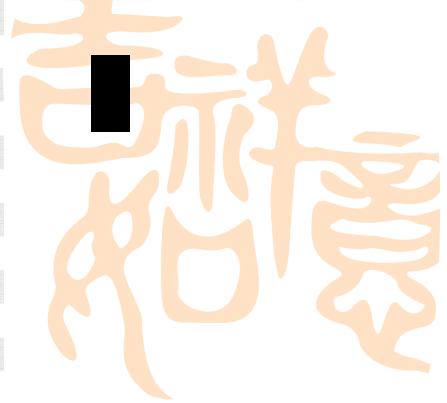
热容量和焓

- 热容:C (heat capacity)

在不发生相变化和化学变化的条件下，闭系吸热 δQ , 温度升高 dT , 则体系的热容
 $C=\delta Q/dT$

- 比热:c (specific heat)单位质量的热容
- 比容:v (specific volume)单位质量的体积





- 焓 enthalpy $H=U+PV$

焓：又称热函(heat content) $H\equiv U+PV$

无明确物理意义，绝对值不可知，具有能量量纲。

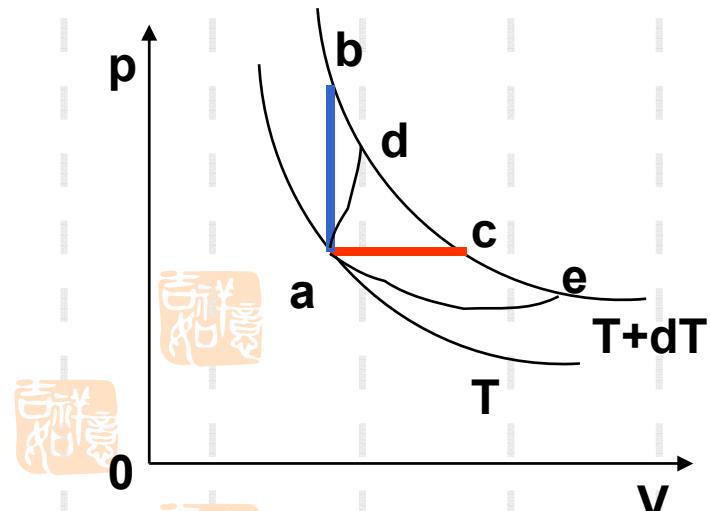
它是状态函数的组合，仍为状态函数。

- 定压过程中系统吸收的热量等于焓的增加

吉
祥

§ 5.4 热容 焓

一、定体热容与内能



$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_V}{m \Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = mc_V = \nu C_{V,m}$$

定体比热容 c_V ,
定压比热容 c_p ,
定体摩尔热容 $C_{V,m}$,
定压摩尔热容 $C_{p,m}$

等体过程 $a-b, dV=0$

$$(\Delta Q)_V = \Delta U$$

任何物体在等体过程中吸收的热量就等于它内能的增量。



二、定压热容与焓

$$(\Delta Q)_p = \Delta(U + pV)$$

定义函数: $H = U + pV$, 称为焓

$$c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_p}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$



$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



$$c_p = mc_p = \nu c_{p,m}$$



在等压过程中
吸收的热量等
于焓的增量

吉祥

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\overline{\Delta Q}}{\Delta T}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$
$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$



吉祥如意

理想气体的内能

- 焦耳实验-焦耳定律

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

U = C_V T + U_0

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

H = C_P T + H_0

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

C_P - C_V = nR

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$



三、化学反应中的反应热、生成焓以及赫斯定律

1、反应热、反应焓

在等温条件下进行的化学反应所吸、放的热量称为反应热
(放热为负、吸热为正)

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

U₂ 为生成物质的内能

U₁ 为反应物质的内能

在等压条件下进行化学反应，其吸放热量等于焓的增量，
称为反应焓

$$\Delta H = Q_p = H_2 - H_1$$

H₂ 为生成物质的焓

H₁ 为反应物质的焓



2、生成焓、标准生成焓

研究化学反应中吸、放热量规律的学科称**热化学**

由纯元素合成某化合物的摩尔反应焓称为该物质的**生成焓**

在**0.1013 MPa**下的生成焓（反应热）称为**标准生成焓（标准反应热）**

3、**赫斯定律**

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \text{ 称为化学反应平衡方程}$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \nu_i H_{i,m} = \nu_1 H_{1,m} + \nu_1 H_{1,m} + \dots + \nu_n H_{n,m}$$