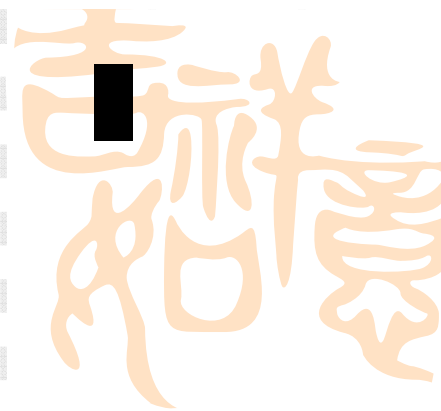


# 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

- 物态方程
- 功
- 内能
- 热量
- 热力学第一定律



# 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

- 利用弛豫时间判断



吉祥

■ 可逆过程的掌握:

➤ 准静态过程



➤ 无耗散



## 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

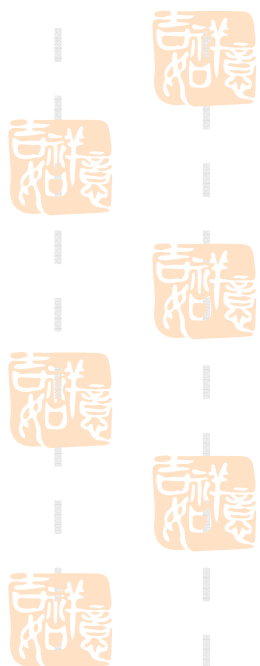


# 体积功

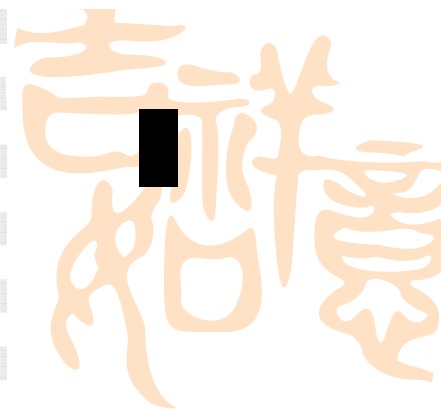
- 准静态过程中

- 无摩擦 —

$$dW = -PdV$$



# 体积功



准静态过程做功：（不考虑摩擦力）

$$dW = -PdV$$

非准静态过程做功：等容，等压



# 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



## 理想气体等温做功

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} p dv = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 等压做功

$$W = -P\Delta V$$

## 等容做功

$$W = 0$$





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:  $dW = V E dD$

外界对磁介质做功:  $dW = V H dB$   
 $= \mu_0 V H d\mu$



# 固体和液体等温做功

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

$$W = -\int_{v1}^{v2} p dv = \int_{v1}^{v2} vK_T p dp$$

# 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: 体系对环境做功  $W(-)$ , 环境对体系做功  $W(+)$

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

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。

## 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，做功与内能的关系——**绝热过程**做功。

结 论：

- 绝热过程做功，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)

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、转功能、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 $\Delta U$ 。

- 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 $\Delta U$ 是有一定值的，无论通过什么样的途径，完成这一过程， $\Delta U$ 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  $U=f(P, V)$  ……
- 内能是状态函数，是热力学第一定律的另一种表述方式。



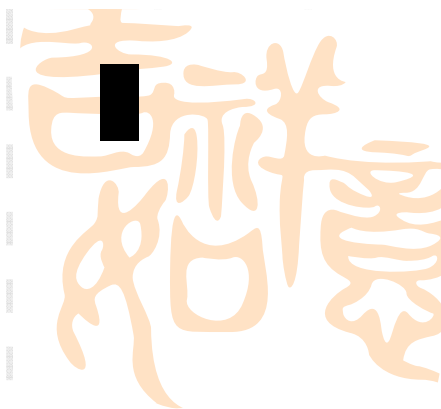
# 考虑热传递后的内能

- **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

# 概 括



- 做功-焦耳实验-热传递-热力学第一定律

- $W$

- $W=\Delta U$

- $\Delta U-W=Q$

- $\Delta U=Q+W$



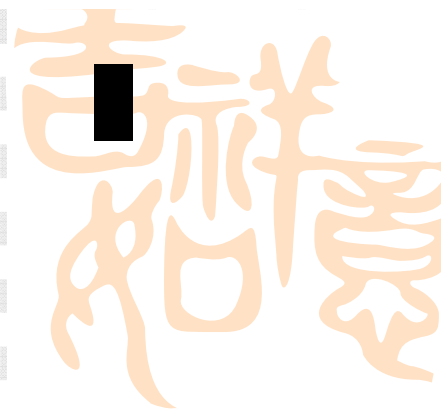
## 五，热力学第一定律

(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



$$U_B - U_A = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$



## ■ 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： $\delta$ 指微量， $d$ 指微量的变化，宏观的变化用 $\Delta$ 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， $\Delta U=0$ 。



# 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



# 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



# 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)





## 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

吉祥

吉祥

吉祥

吉祥

## （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。



吉祥意

## 2, 亥姆霍兹:

德国科学家, 他认为, 大自然是统一的, 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。



亥姆霍兹像

吉祥意

吉祥意

吉祥意

吉祥意

吉祥意

### 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 $\delta Q$ ，温度升高 $dT$ ，则体系的热容 $C=\delta Q/dT$

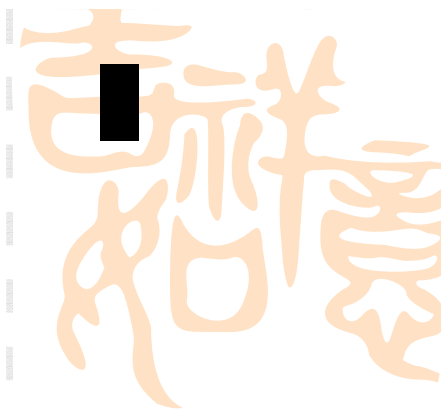


- **比热:c (specific heat)**单位质量的热容



- **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。

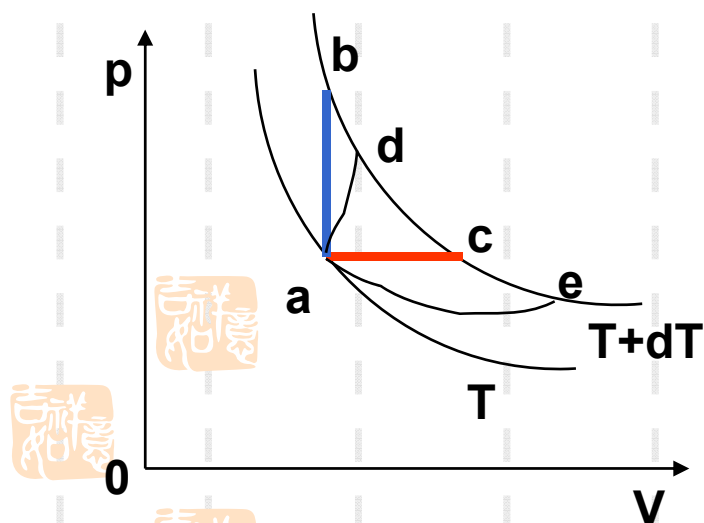
它是状态函数的组合，仍为状态函数。

- 定压过程中系统吸收的热量等于焓的增加



## § 5.4 热容 焓

### 一、定体热容与内能



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**,  $dV=0$

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

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

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

$$C_v = m c_v = \nu C_{v,m}$$

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

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

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

$$C_p = mc_p = \nu C_{p,m}$$

在等压过程中  
吸收的热量等  
于焓的增量



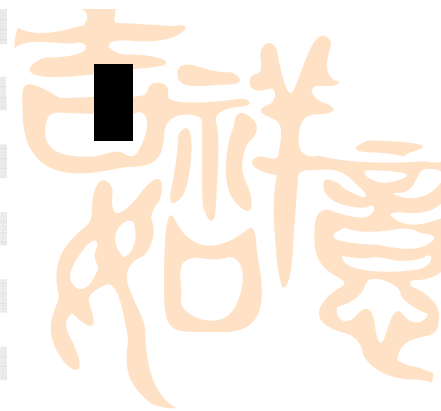
$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$




# 理想气体的内能




- 焦耳实验-焦耳定律

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


$$U = C_V T + U_0 \quad C_V = \frac{dU}{dT}$$


$$H = C_P T + H_0$$




$$C_P - C_V = nR \quad C_P = \frac{dH}{dT}$$

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



### 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)

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

$U_2$  为生成物质的内能

$U_1$  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

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

$H_2$  为生成物质的焓

$H_1$  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

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

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