

# 第一章 热力学第一定律

## Chapter 1 The First Law of Thermodynamics

# 第一章 热力学第一定律

## (一) 热力学概论

### §1.1 热力学的研究对象

- 热力学的任务：方向、限度、能量转换、宏观性质
- 热力学的特点：
  - (1) 研究对象： $N > 10^{20}$
  - (2) 宏观方法，无涉及过程机理
  - (3) 无涉及时间因素
- 本章目的：
  - (1) 能量转换规律
  - (2) 物化学习方法

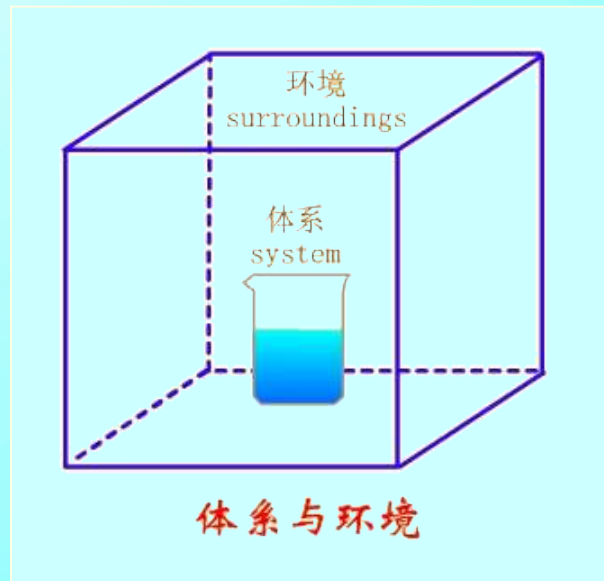
# 第一章 热力学第一定律

## §1.2 几个基本概念 (Important

### 1. 系统和环境 (System and surroundings)

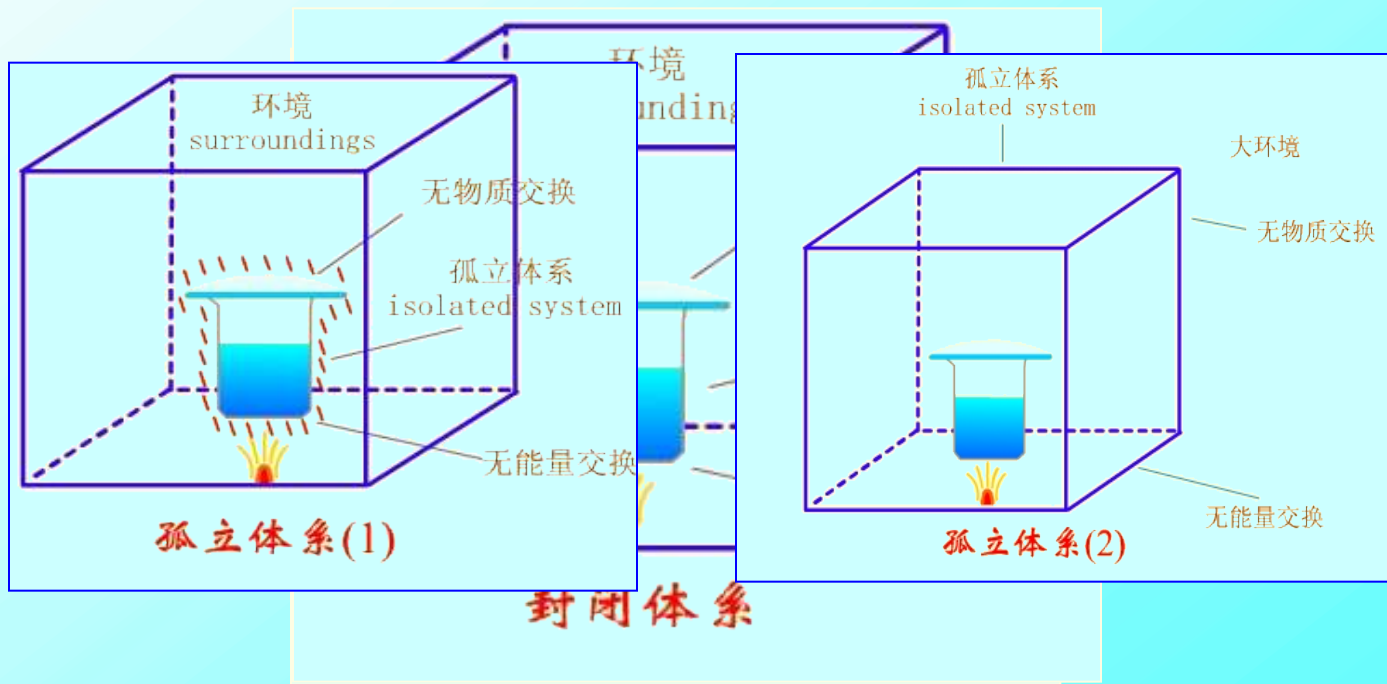
➤ 定义：系统——研究对象(也称体系)

环境——与系统有相互作用的外界



➤ 系统的分类：根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类.

系统 { 敞开系统(开放系统)  
封闭系统  
孤立系统



# 第一章 热力学第一定律——几个基本概念

## 2. 状态和状态性质（状态函数）

- 状态：系统的物理性质和化学性质的综合表现。
- **状态性质**：用于描述系统状态的**宏观性质**，或称状态函数。

状态性质  
分类：

容量性质：与 $n$ 成正比，有加和性。例如 $m$ ,  $C$ ,  $V$

强度性质：与 $n$ 无关，无加和性。  
例如 $T$ ,  $p$ ,  $V_m$ ,  $\rho$

## 第一章 热力学第一定律——几个基本概念

➤ 状态性质的特点：

(1) 相互关联：单组分均相封闭系统有两个独立变量；（无组成变化的封闭系统）

(2) 变化只决定于初末状态

$$\int_{c_1(A, B)} dY = \int_{c_2(A, B)} dY = Y_B - Y_A = \Delta Y$$



# 第一章 热力学第一定律——几个基本概念

## 3、过程与途径 (Process and path)

系统状态所发生的一切变化均称为“过程”。而这一过程可以经由不同的“途径”实现。

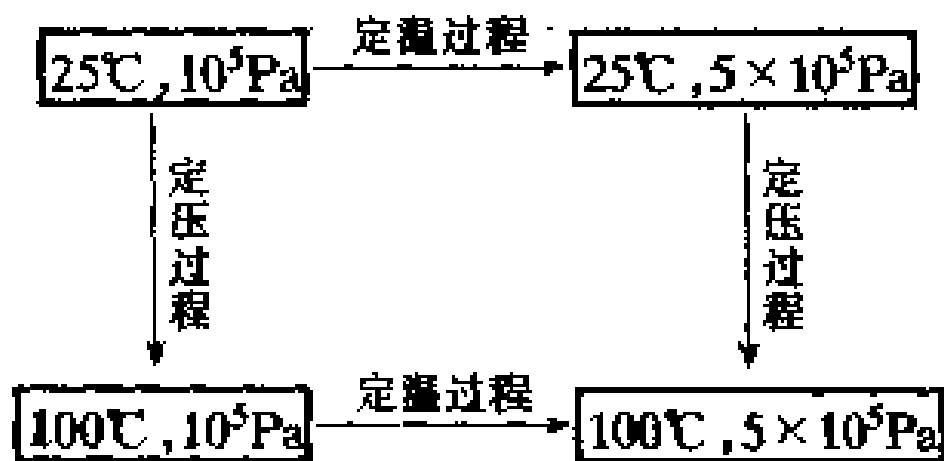


图 1.1 不同途径的示意图

## 第一章 热力学第一定律——几个基本概念

➤ 按系统初末状态的差异，分为

简单物理过程： $pVT$  变化

复杂物理过程：相变、混合等

化学过程：



## 第一章 热力学第一定律——几个基本概念

➤ 按过程本身的特点，分为多种多样。  
物化感兴趣的几种典型过程为：

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

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

等容过程：  $V = \text{const.}$

绝热过程： 系统与环境无热交换

循环过程： 系统的任何一个状态函数的变化  $\Delta Y = 0$

## 4、热力学平衡状态

➤ 当体系的诸性质不随时间而改变，则体系就处于热力学平衡态。

➤ 平衡状态包括

- 热平衡
- 力学平衡（机械平衡）
- 相平衡
- 化学平衡

## 第一章 热力学第一定律

### (二) 热力学第一定律

#### §1.3 能量守恒——热力学第一定律

第一定律：能量守恒，叙述方法很多。

表述一：自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量的总值不变。

表述二：不供给能量而可连续不断对外做功的机器叫第一类永动机，无数事实证明，**第一类永动机是不可能存在的。**

经验定律，不需证明。

# 1. 热力学能（内能, Internal energy）

系统的能量  $\left\{ \begin{array}{l} \text{动能} \\ \text{势能} \end{array} \right\}$  机械能  
**内能**：也称热力学能， $U$

(1)  $U$ 是状态函数：容量性质， $U=U(T, V)$

(2) 绝对值不可测

$$\Delta U = U_B - U_A$$

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

# 第一章 热力学第一定律

## 2、功和热 (Work and Heat )

➤ 定义：由于温度不同而在系统与**环境之间**传递的能量， $Q$ ；

除热以外，在系统与**环境之间**所传递的能量， $W$ 。

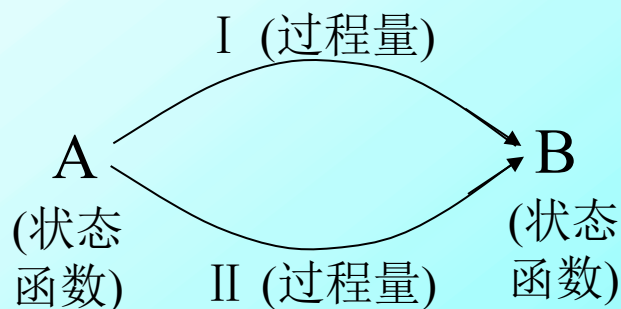
➤ 符号：系统吸热， $Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$   
系统做功， $W < 0$ ；环境做功， $W > 0$



## 第一章 热力学第一定律

➤  $Q$ 和 $W$ 是过程量:

热力学物理量  $\left\{ \begin{array}{l} \text{状态函数} \\ \text{过程量} \end{array} \right.$



(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  $\Delta Y = -\Delta Y_{\text{逆}}$



### 3. 热力学第一定律的数学表达式

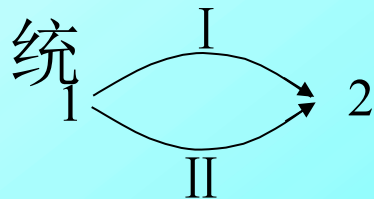
当一系统的状态发生某一任意变化时，假设系统吸收的热量为 $Q$ ，同时做出的功为 $W$ ，那么根据第一定律，应当有下列公式：

$$\Delta U = Q + W$$

如果系统状态只发生一无限小量的变化，则上式可写为：

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

(1) 适用于非敞开系



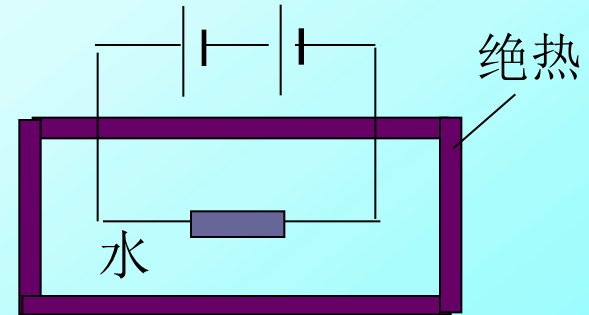
$$\Delta U = Q_I + W_I = Q_{II} + W_{II}$$

(2)

## 教材p12, 习题1:

$\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$ 为正、负还是0?

- (1) 以电炉丝为系统;
- (2) 以电炉丝和水为系统;
- (3) 以电炉丝、水、电源及其他一切有影响的部分为系统。



解: (1) 封闭系统 (电阻丝与其它有能量交换但无物质交换), 电阻丝的状态未变,  $\Delta U=0$ , 电源对电阻丝做功,  $W>0$ ,  $Q<0$ .

(2) 绝热系统:  $Q=0$ ,  $W>0$ ,  $\Delta U>0$ .

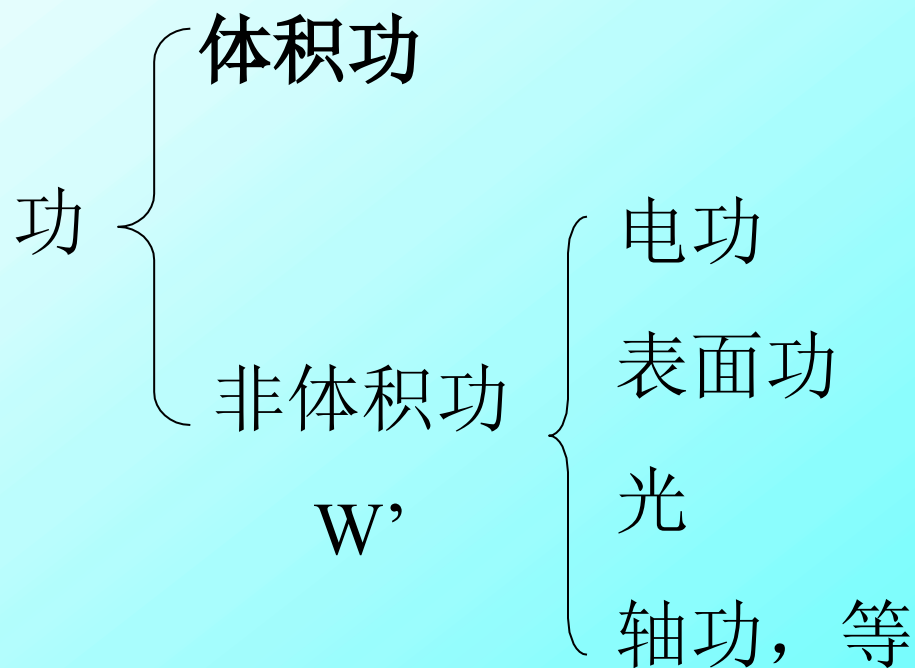
(3) 孤立系统, 全部为0。

课后作业: 习题4, 习题6。

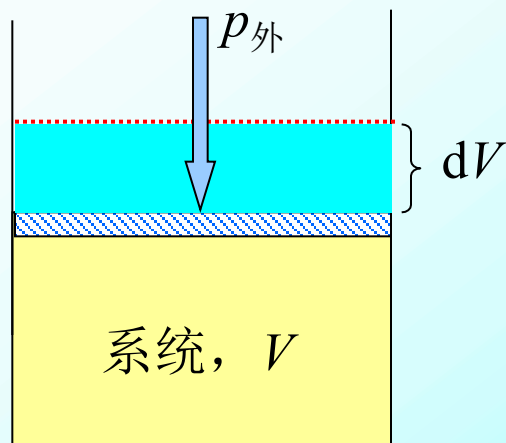
# 第一章 热力学第一定律

## §1.4 体积功 (Volume work)

### 功的分类



# 1、体积功的计算



若体积膨胀或压缩 $dV$

(即 $V \rightarrow V+dV$ ), 则

$$\delta W = -p_{\text{外}}dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}}dV$$

使用该公式注意:

- (1) 不论系统是膨胀还是压缩体积功都用 $-p_{\text{外}}dv$ 来计算, 不能用系统压力 $p$ ,  $pV$ 或 $Vdp$ 都不是体积功;
- (2) 此处 $W$ 与热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$ 中的 $W$ 不同;
- (3) 公式中的负号。

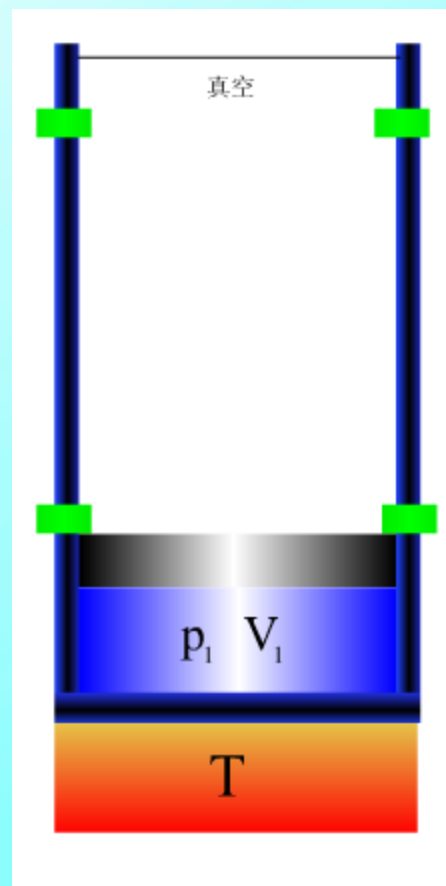
## 第一章 热力学第一定律——体积功

### 具体过程的体积功：

(a) 气体向真空膨胀

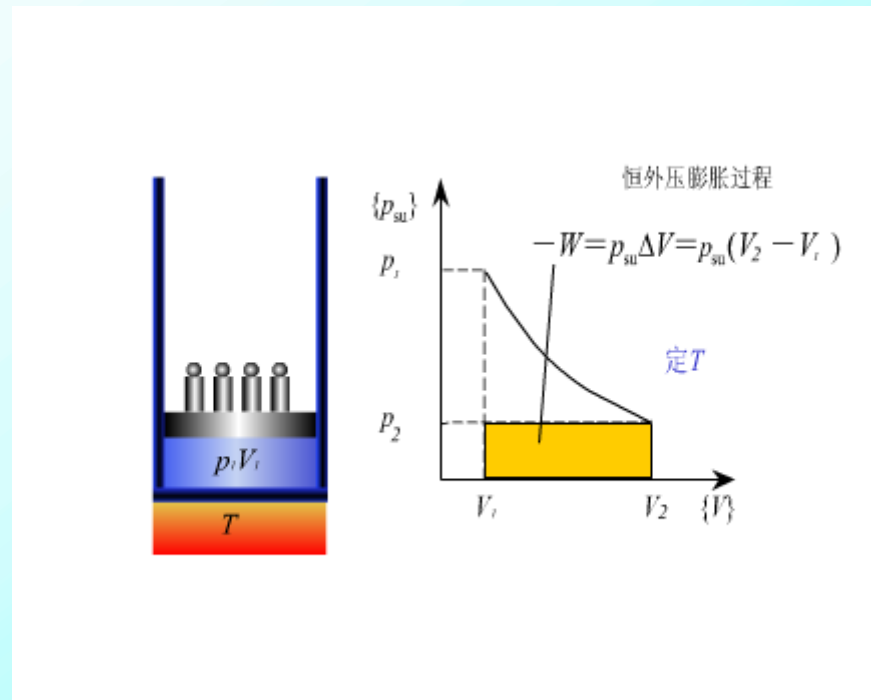
因为外压 $p_{\text{外}}=0$ ，所以在膨胀过程中系统没有对环境做功，即

$$W=0$$



# 第一章 热力学第一定律——体积功

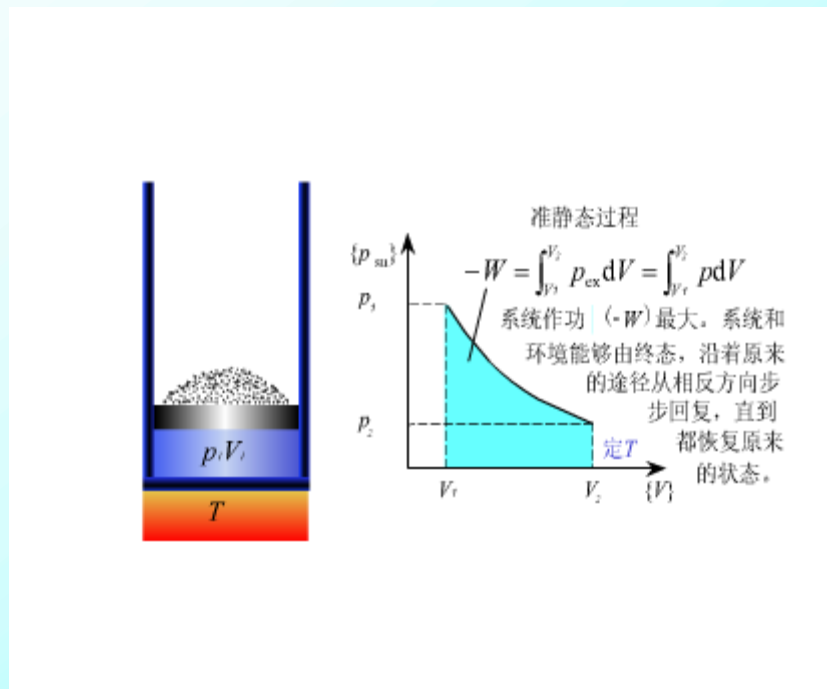
(b) 气体在恒定外压的情况下膨胀



$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$



(c) 在整个膨胀过程中，始终保持外压比气体压力  $p$  只差无限小的数值。



$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

# 第一章 热力学第一定律——体积功

总结:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

等压外过程:  $W = -p_{\text{外}}\Delta V$

等压过程:  $W = -p\Delta V$

自由膨胀:  $W = 0$

等容过程:  $W = 0$

理气等温可逆膨胀(压缩):  $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

可逆膨胀: 理想活塞

$$p_{\text{外}} = p - dp$$

力学平衡

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

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

## 第一章 热力学第一定律——体积功

例：1mol H<sub>2</sub> (3000Pa, 1m<sup>3</sup>)  $\xrightarrow[\text{W=?}]{\text{等温膨胀}}$  H<sub>2</sub>(1000Pa, 3m<sup>3</sup>)

(1) 若  $p_{\text{外}}=0$  (自由膨胀):  $W=0$

(2) 若  $p_{\text{外}}=1000 \text{ Pa}$  (一次膨胀):  $W=-1000 \times (3-1) \text{ J} = -2000 \text{ J}$

(3) 可逆膨胀:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -(3000 \times 1 \times \ln \frac{3}{1}) \text{ J} = -3296 \text{ J}$$

可见，发生同样的状态变化，**过程不同，功则不同 (热也不同)**。

## 2、可逆过程 (Reversible process)

➤ 定义：热力学的一类过程，其每一步都可以反向进行而不在环境中引起其他变化。

上例：(2) 一次膨胀  $W = -2000 \text{ J}$

反向(一次压缩)  $W_{\text{逆}} = 3000 \times (1-3) = 6000 \text{ J}$

∴ 在环境中留下影响。

(3) 可逆膨胀  $W = -3296 \text{ J}$

反向(可逆压缩)  $W_{\text{逆}} = 3296 \text{ J}$

∴ 在环境中没有留下影响。

## 第一章 热力学第一定律——体积功

### ► 特点:

- (1) “双复原”: 逆向进行之后系统恢复到原状态, 在环境中不留下影响。

$$Q_r = -Q_{\text{逆}} \quad W_r = -W_{\text{逆}}$$

∴ 可逆过程进行之后, 在系统和环境中产生的后果能同时完全消失。

- (2) 可逆意味着平衡:

$$T \approx T_{\text{环}}, \quad p \approx p_{\text{外}}, \quad \text{动力无限小, 速度无限慢。}$$

- (3) 等温可逆过程功值最大:  $W_{T,r} > W_{T,ir}$

## 第一章 热力学第一定律——体积功

### ➤ 几种典型可逆过程：

(1) 可逆膨胀和可逆压缩：力学平衡

(2) 可逆传热：热平衡

(3) 可逆相变：相平衡

(4) 可逆化学反应： $A + B \rightleftharpoons C$

### ➤ 可逆过程的重要性： a. 理论意义

b. 设计过程， 计算系统物  
理量变化



## 第一章 热力学第一定律——体积功

### 3、可逆相变的体积功

$$W = -\int p_{\text{外}} dV = -\int (p + dp) dV = -\int p dV = -p\Delta V$$

l-g, s-g过程:  $W = -pV(g)$

$$W = -p \cdot \frac{nRT}{p} = -nRT$$

- 教材p18, 习题12

解: (1) 外压恒定  $W_v = p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$

$$(2) W_v = p_{\text{外}}(V_g - V_l) = p^\theta V_g$$

- 课后作业: p17, 习题9

# 第一章 热力学第一定律

## §1.5 定容及定压下的热

系统与环境之间交换的热不是状态性质。但是在某些特定的条件下，某一特定过程的热却可变成一个定值，此定值仅仅取决于系统的始态和终态。

## 第一章 热力学第一定律——定容及定压下的热

如果系统在某一过程中，只做体积功而不做其它功，则有：

$$dU = \delta Q - p_{\text{外}}dV$$

### 1、等容热 (Heat of isometric process)

等容过程：

$$dV = 0 \rightarrow \delta Q_V = dU$$



$$Q_V = \Delta U$$

适用条件：等容， $W'=0$ 的封闭系统

# 第一章 热力学第一定律——定容及定压下的热

## 2、等压热和焓

$$p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = \text{const}$$

等压过程：

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p_{\text{外}}\Delta V = (U_2 - U_1) + p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned}$$

$$\text{焓的定义式： } H = U + pV$$

**焓是状态函数** 定义式中焓由状态函数组成，容量性质

**焓不是能量** 仅具有能量的量纲，没有明确的物理意义

## 第一章 热力学第一定律——定容及定压下的热

$$\begin{aligned}Q_p &= \Delta U + p_{\text{外}}\Delta V = (U_2 - U_1) + p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)\end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$Q_p = \Delta H$$

(适用条件：等压， $W'=0$ 的封闭系统)

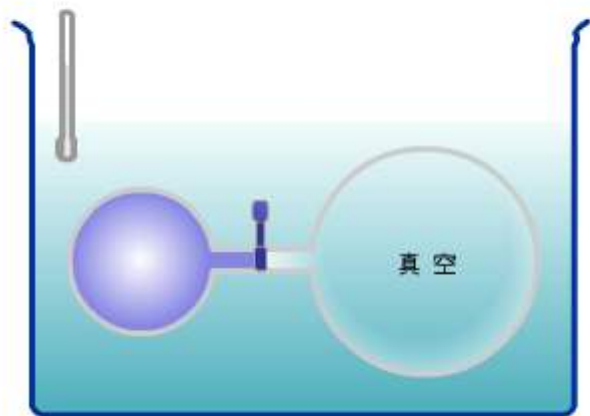
注意：对于系统的任何一个过程，都有 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ ，只是对不同的过程要应用不同的公式来求解。

作业：p19 习题14。



# 第一章 热力学第一定律

## § 1.6 理想气体的内能和焓



焦耳实验

实验结果：没有发现水温的变化，也就是 $\Delta T=0$ ，系统与环境没有热交换， $Q=0$ 。

$$W=0$$

$$\Delta U=0$$

结论：在温度一定时气体的内能 $U$ 是一定值，而与体积无关。

## 第一章 热力学第一定律——理想气体的内能和焓

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

在焦耳实验中， $dU=0$ ，所以：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

而在焦耳实验中， $dT=0$ ， $dV>0$ ，所以：

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

$$U = U(T)$$



这个结论正确吗？

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/676033003110011000>