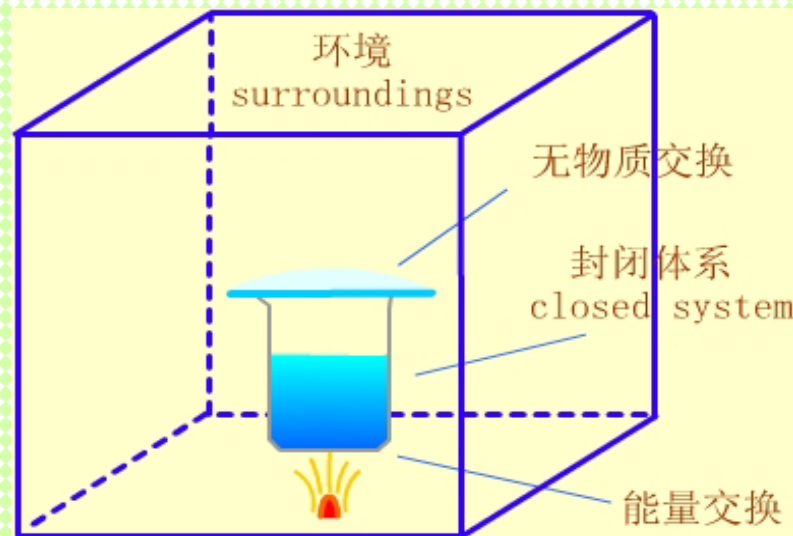


# 第二章 热力学第一定律

The first law of thermodynamics



$$\Delta U = Q + W$$

## 第二章 热力学第一定律

### 【教学目标】

- 1、理解状态函数、可逆过程的基本概念及其特点。
- 2、掌握热力学第一定律的文字表述及数学表达式。
- 3、了解热力学能、焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等定义。
- 4、掌握在物质的 $pVT$ 变化、相变化及化学变化过程中热、功和各种状态函数变化值的计算。

### 【教学重点】

- 1、状态函数、可逆过程、标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓等概念及其应用。
- 2、热力学第一定律、恒压热、恒容热及焓。
- 3、掌握在物质的 $pVT$ 变化、相变化及化学变化过程中热、功和各种状态函数变化值的计算。

### 【教学难点】

- 1、非恒温反应过程热的计算。
- 2、不可逆过程的有关热力学状态函数的计算。



## § 2.1 基本概念及术语

### 1. 系统和环境

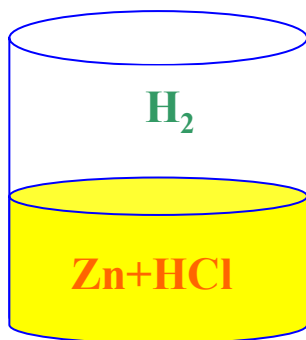
**系统:** 研究的对象 (也称为物系或体系)。

**环境:** 系统以外且与系统密切相关的物质及其空间。

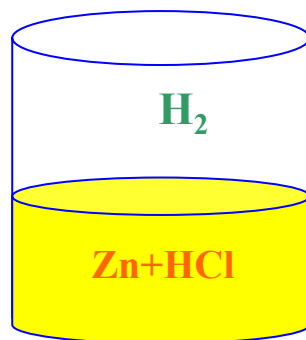
**注意:** [1] 系统与环境的划分是根据研究需要人为划分的。

[2] 系统与环境的划分可以有实际界面, 也可以是想象的范围。

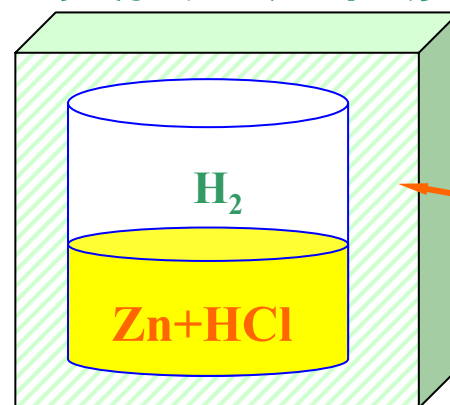
系统 {  
  敞开系统 系统与环境中既有能量交换又有物质交换。  
  封闭系统 系统与环境中只有能量交换而无物质交换。  
  隔离系统 系统与环境中既无能量交换也无物质交换。



反应物为系统  
敞开系统



反应物和产物为系统  
封闭系统



反应物和产物为系统  
隔离系统

绝热容器



## § 2.1 基本概念及术语

### 2. 状态和状态函数

(1) 状态 系统所有性质的总体表现

(2) 状态函数 系统的热力学性质

某理想气体  $n = 1 \text{ mol}$  ,  $p = 101325 \text{ Pa}$  ,  
 $T = 273 \text{ K}$  ,  $V = 22.4 \text{ dm}^3$ 。

是由  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  确定的系统的一种状态 ,  
因而  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  都是系统的状态函数。

### (3) 状态函数的特点

系统的状态一定, 状态函数就有定值;

状态函数的变化值  $X$  只取决于始、末状态, 与变化的经历无关

$$X = X_2 - X_1$$

状态函数的微分  $dX$  为全微分。

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

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



## § 2.1 基本概念及术语

### (4) 状态函数的分类 - 广度量 and 强度量

**广度量**：与物质的数量成正比的性质，如  $V, U$  等，具有加和性。

**强度量**：与物质的数量无关的性质，如  $T, p$  等；不具有加和性，

$$\text{广}/\text{广} = \text{强}$$

### (5) 平衡态

一定条件下，系统中各个相的宏观性质不随时间变化，将系统与环境隔离，系统的性质仍不改变的状态。

系统处在平衡态  
满足

**热平衡**，即系统有单一的温度

**力平衡**，即系统有单一的压力

**相平衡**，系统内宏观上没有任何一种物质

从一个相转移到另一个相

**化学平衡**，即宏观上系统内的化学反应已经停止

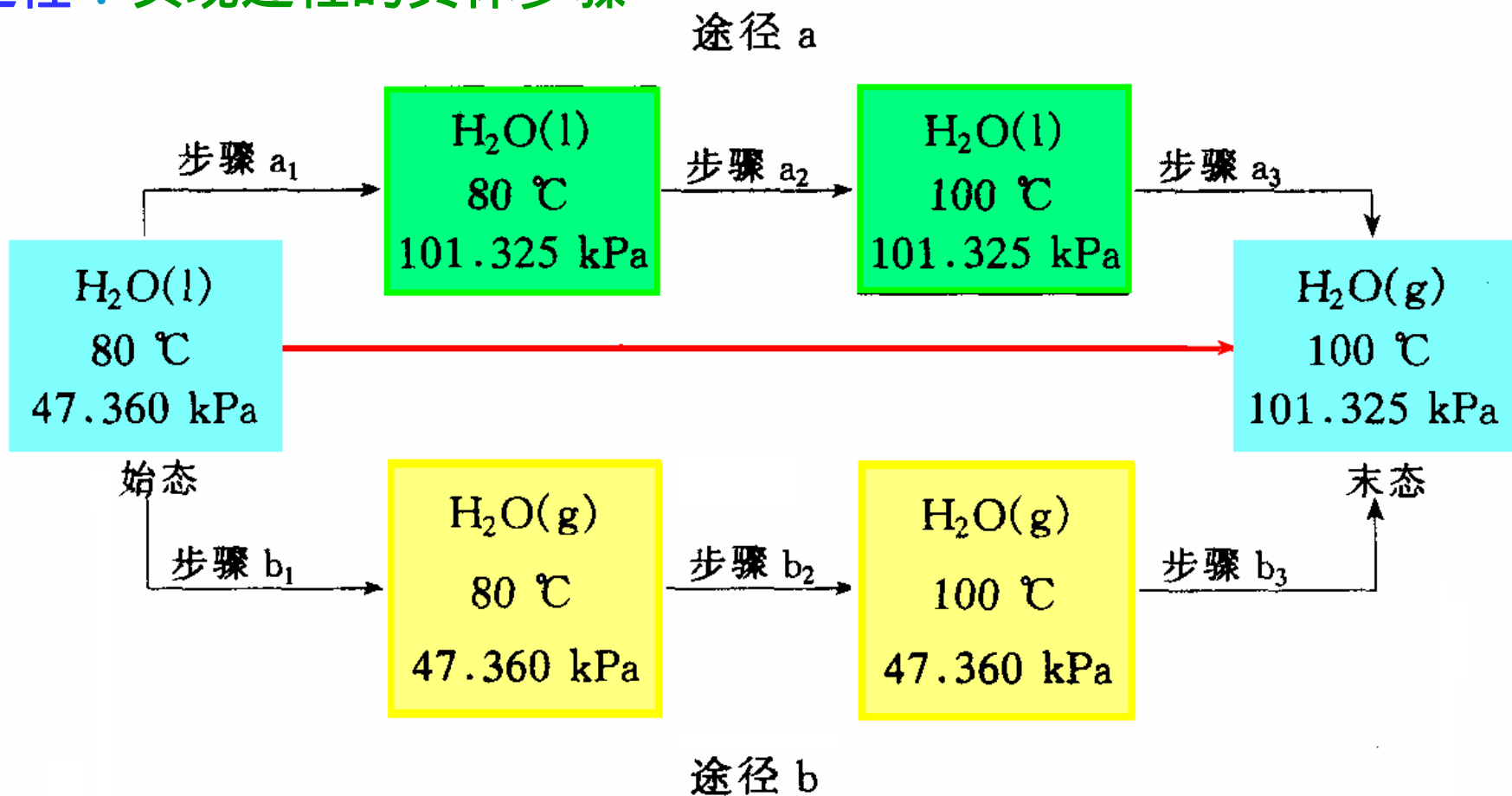


## § 2.1 基本概念及术语

### 3. 过程和途径

过程：系统从某一状态变化到另一状态的经历

途径：实现过程的具体步骤



水升温蒸发过程的不同途径





## § 2.1 基本概念及术语

### 3. 过程和途径

过程：系统从某一状态变化到另一状态的经历

途径：实现过程的具体步骤

按内部物质变化的  
类型，过程分为

单纯 $pVT$ 变化  
相变化  
化学变化

根据过程进行  
的特定条件

恒温过程 ( $T = T_{\text{环境}} = \text{定值}$ )

恒压过程 ( $p = p_{\text{环境}} = \text{定值}$ )

恒容过程 ( $V = \text{定值}$ )

绝热过程 (系统与环境中无热交换的过程)

循环过程 (系统从始态出发经一系列步骤又回到始态的过程)



## § 2.1 基本概念及术语

### 4、功和热

(1) 功( $W$ )      广义功 = 广义力  $\times$  广义的位移

单位：J

规定：环境对系统做功  $W > 0$

系统对环境做功  $W < 0$

功 { 体积功  $W$  (膨胀功) :

在环境压力下，系统体积发生变化时与环境交换的能量。

非体积功  $W$  (非膨胀功)

除体积功外的一切其它形式的功

体积功  $W$  的计算





## § 2.1 基本概念及术语

### 体积功W的计算

气缸的内截面积为  $A_s$  ,  
 活塞至气缸底部的长度为  $l$  ,  
 气体的体积为 :  $V = A_s \times l$

在环境压力为  $p_{amb}$  下 , 活塞移动了  $dl$  的距离 , 则 :

$$\delta W = -F dl \quad \because F = p_{amb} A_s$$

$$\therefore \delta W = -p_{amb} A_s dl = -p_{amb} d(A_s l) = -p_{amb} dV$$

$$\delta W = -p_{amb} dV$$

体积功的定义式

$$\left\{ \begin{array}{l} p < p_{amb} , dV < 0 , \quad W > 0 , \text{环境对系统做功} \\ p > p_{amb} , dV > 0 , \quad W < 0 , \text{系统对环境做功} \\ p = p_{amb} = 0 \text{时} , \quad W = 0 \end{array} \right.$$

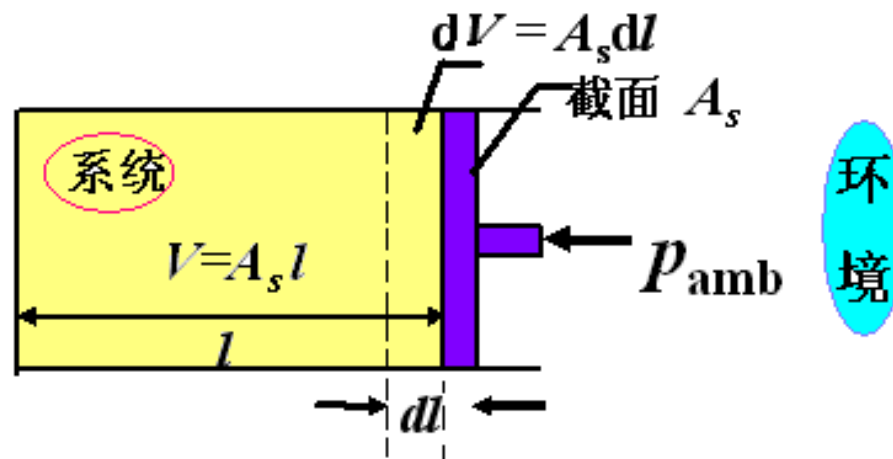


图 体积功示意图



## § 2.1 基本概念及术语

### 4、热和功

(1) 功 ( $W$ )      广义功 = 广义力  $\times$  广义的位移

单位：J

规定：环境对系统做功  $W > 0$

系统对环境做功  $W < 0$

功 { 体积功  $W$  (膨胀功) : 在环境压力下, 系统体积发生变化时与环境交换的能量。  
非体积功  $W$  (非膨胀功) 除体积功外的一切其它形式的功

体积功  $W$  的计算

体积功的定义式

$$\delta W = -p_{\text{amb}} dV$$

有限过程

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

恒外压过程

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V \quad (p_{\text{amb}} = \text{定值})$$

功的性质：不是状态函数

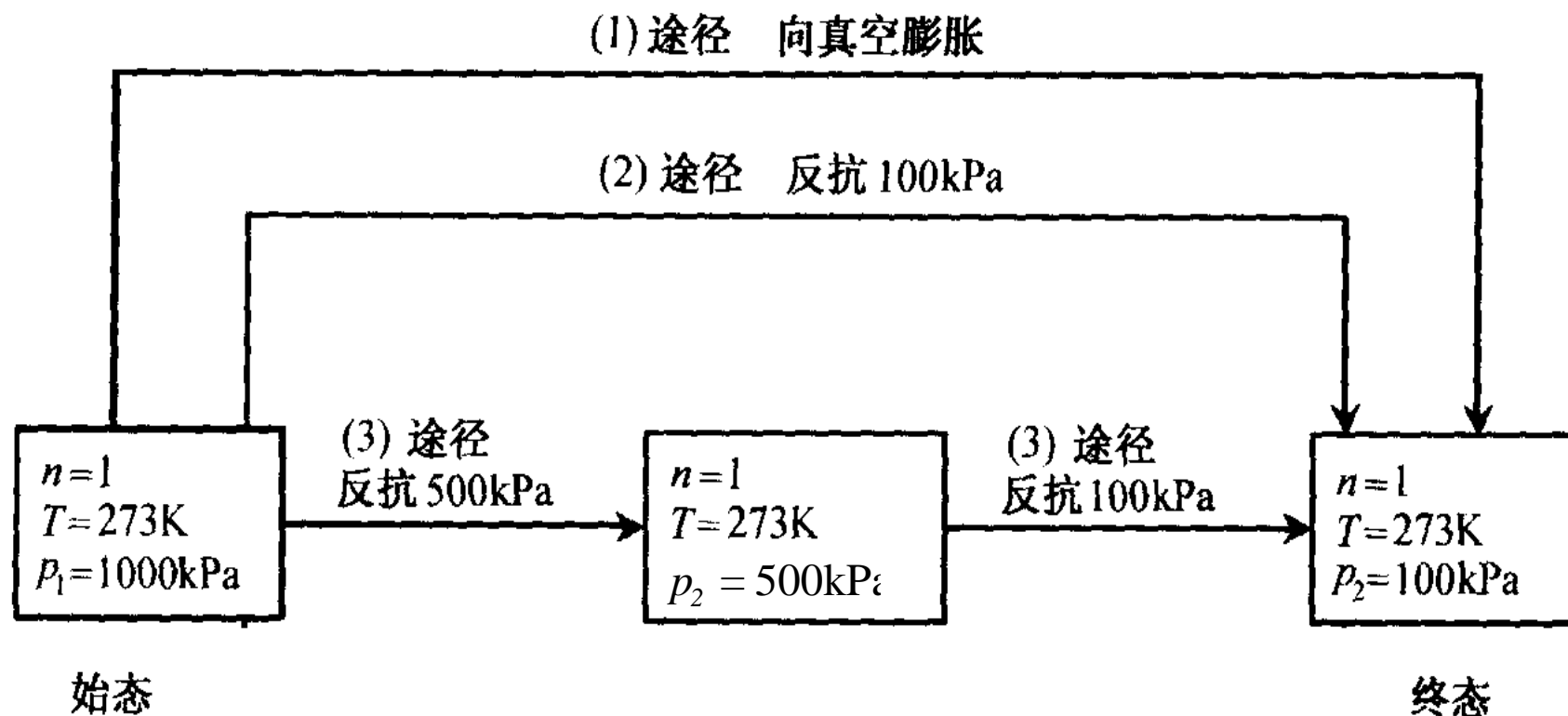


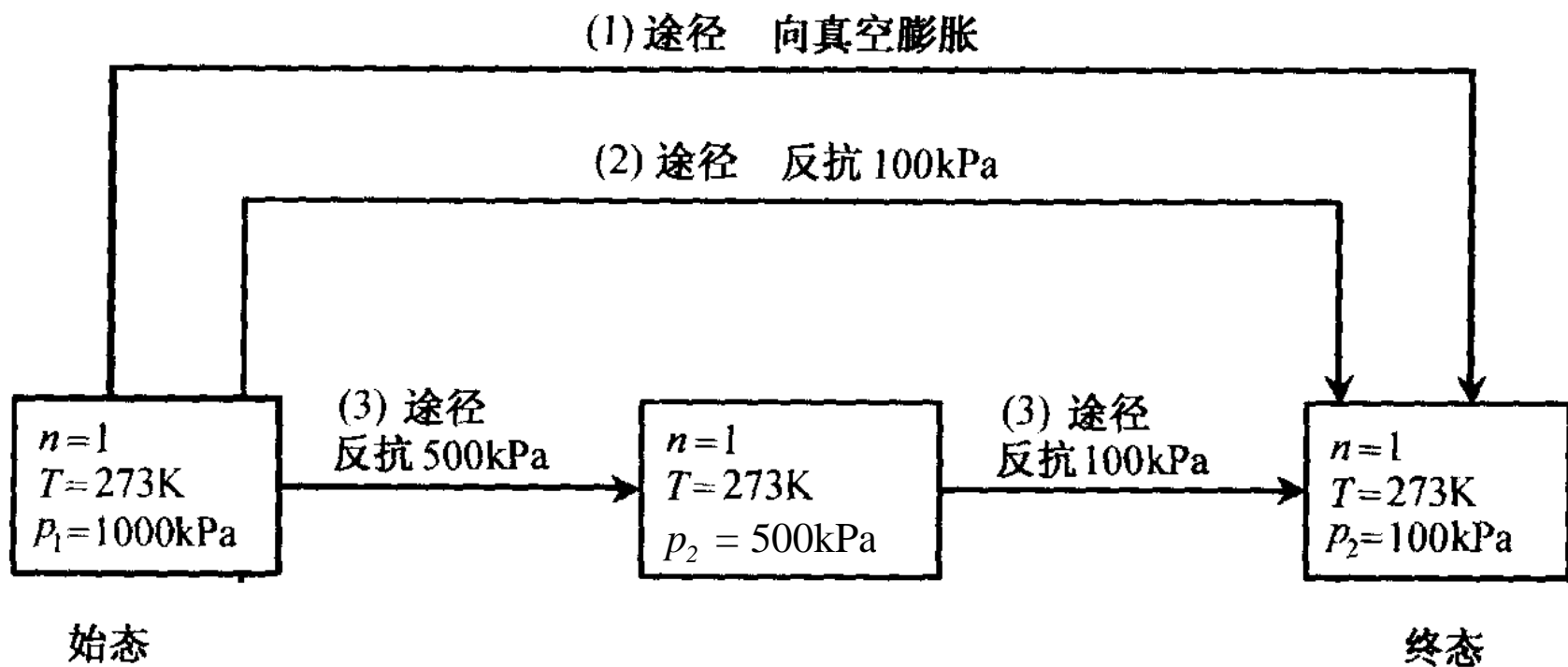
例 1mol 理想气体, 在  $0^{\circ}\text{C}$  经下列一些途径从初态 1000kPa 变化到终态 100kPa, 求各途径中气体所作的功,

(1) 自初态向真空膨胀到达终态;

(2) 自初态反抗恒定外压 100kPa 到达终态;

(3) 自在初态反抗恒外压 500kPa 到达一中间态, 然后再反抗恒外压 100kPa 到达终态;





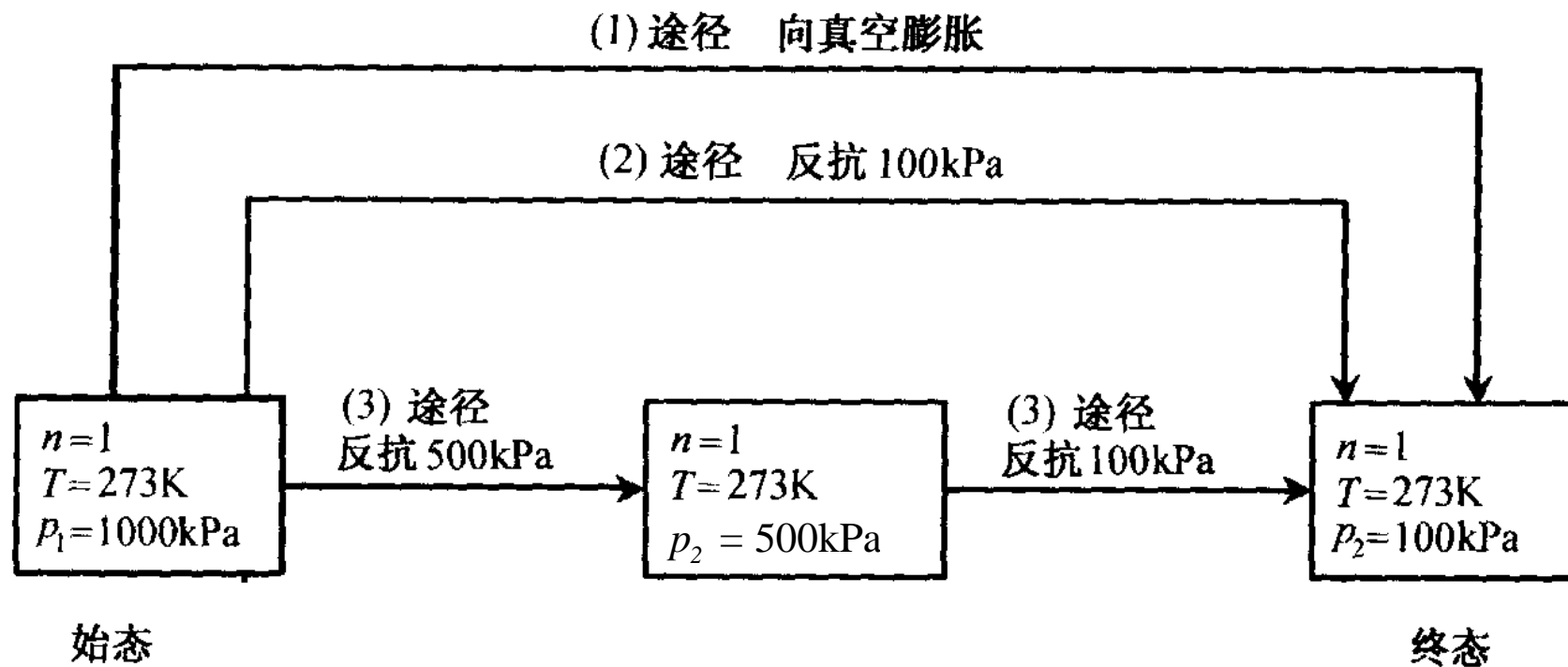
(1) 向真空膨胀,  $p = 0$   $W_1 = 0$

(2) 反抗恒外压 100kPa, 一步膨胀

$$W_2 = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$T_2 = T_1 = T$$

$$W_2 = -nRT \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right) = -1 \times 8.8314 \times 273 \times 0.9 = -2042.7\text{J}$$



### (3) 分步膨胀

$$W_3 = - \sum_i p \Delta V_i = - [p'_2(V'_2 - V_1) + p_2(V_2 - V'_2)]$$

$$= - \left[ p'_2 \left( \frac{nRT'_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) + p_2 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT'_2}{p_2} \right) \right]$$

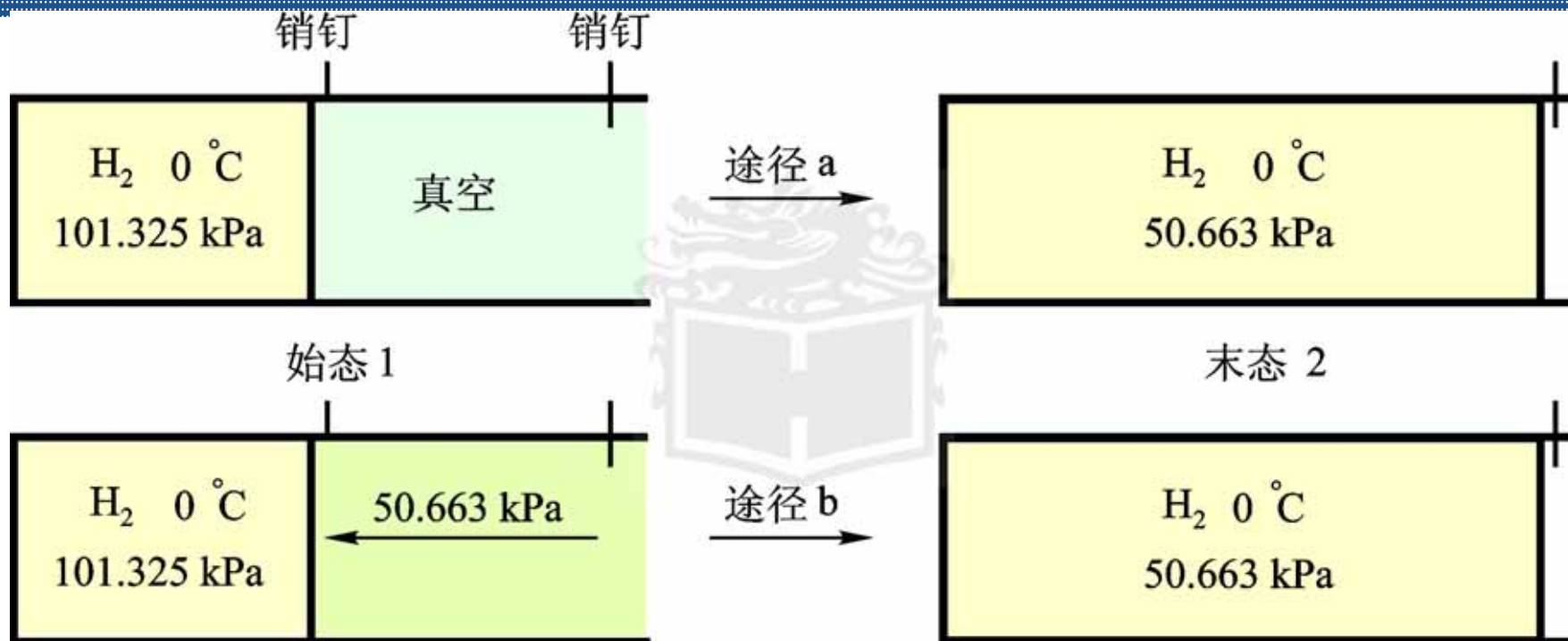
$$= - \left[ nRT \left( 1 - \frac{500}{1000} + 1 - \frac{100}{500} \right) \right]$$

$$= - 1 \times 8.314 \times 273 \times 1.3 = - 2950.6\text{J}$$

$$W_1=0\text{J} \quad W_2=-2042.7\text{J} \quad W_3=-2950.6\text{J}$$

功不是状态函数，与过程有关

## § 2.1 基本概念及术语



始末态相同，但功不同：

$$W_a = -p_{\text{amb}}\Delta V = 0$$

$$W_b = -p_{\text{amb}}\Delta V = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{RT}{p_2} - \frac{RT}{p_1}\right)$$

$$= -RT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = -1135 \text{ J}$$



## § 2.1 基本概念及术语

### (2) 热 ( $Q$ )

系统与环境之间由于温度不同而交换的能量

单位：J

规定：系统吸热， $Q > 0$

系统放热， $Q < 0$

性质：不是状态函数

**注意：** 微量热和功分别表示  $Q$ 、 $W$ ;

热和功必须通过环境的变化才能表现出来；

热力学定义的热，与物体的“冷”或“热”中的“热”有不同的含义，也不同于系统的“热能”。





## § 2.1 基本概念及术语

5、**热力学能 ( $U$ )** 系统内部所有粒子全部能量的总和,也称内能。

包括：分子的平动能、转动能、振动能、电子能、原子核能及分子间相互作用的势能。

**热力学能的定义式**  $U=U_2- U_1= W_{(Q=0)}$

**单位: J**

**规定：系统内能增加**  $U > 0$

**系统内能减少**  $U < 0$

**性质：广度量，状态函数**

对指定系统，若 $n$ 一定，有  $U = f(T, V)$

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

