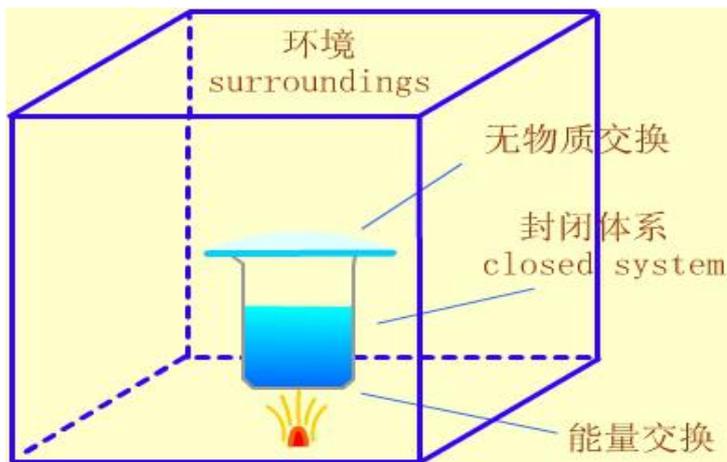


物理化学（上）电子教案



华南师范大学物理化学研究所

第二章 热力学第一定律



$$\Delta U = Q + W$$

The First Law of Thermodynamics

物理化学的课程内容

• 化学热力学

热力学三个
基本定律

应用

多组分体系;相平衡体系
化学平衡体系
可逆电池
表面与胶体化学

目的: 解决化学变化的
能量及转换;化学变
化的方向和限度问题



热力学第一定律及其应用

- 2.1 热力学概论
- 2.2 热平衡和热力学第零定律
- 2.3 热力学的一些基本概念
- 2.4 热力学第一定律
- 2.5 准静态过程与可逆过程
- 2.6 焓
- 2.7 热容
- 2.8 热力学第一定律对理想气体的应用

第一章 热力学第一定律及其应用

- 2.9 Carnot 循环
- 2.10 Joule-Thomson效应 -实际气体焓变
- 2.11 热化学
- 2.12 赫斯定律
- 2.13 几种热效应
- 2.14 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律
- 2.15 绝热反应——非等温反应

2.1 热力学概论

热力学研究的基本内容

热力学研究宏观系统的**热现象**以及**热和其他形式能量之间的转换关系**；是研究系统宏观性质变化与系统性质变化之间关系的科学。将**热力学原理**用于**研究化学现象及与之相关的物理现象**，形成**化学热力学**。

化学热力学的主要基础是热力学的三个定律。

热力学研究的基本内容

热力学第一定律— 计算化学反应中的**热效应**；

热力学第二定律— 解决化学和物理变化的**方向和限度**，以及相平衡和化学平衡等问题；

热力学第三定律— 阐明**绝对熵**的定义与数值；

热力学第零定律— 研究**热平衡**，导出了**温度**这一状态函数，并给出了比较温度的方法。

热力学的方法和局限性

热力学方法与特点

运用演绎法，即结合热力学的几个经验定律，演绎推理，从一般到具体，讨论具体对象的**宏观性质之间的联系**，研究**化学反应的热效应、反应的方向与限度**问题等。

研究对象是**大数量分子的集合体**，研究宏观性质，所得结论具有**统计意义**。

只考虑**变化前后的净结果**，不考虑物质的微观结构和反应机理。

能判断变化**能否发生**以及进行到什么**程度**，但不考虑变化所需要的时间。

热力学的方法和局限性

局限性

不知道反应的机理、速率和微观性质，因此，热力学不能对宏观现象和性质之间的联系和变化做微观的说明；

不关注发生变化所需要的时间、变化的历程；只讲可能性，不讲现实性。

经典热力学研究适合于平衡体系，即达到平衡后，关注变化前后一些宏观性质变化的净结果，研究化学反应中的热效应；解决化学和物理变化的方向和限度，以及相平衡和化学平衡等问题；

2.2 热力学的一些基本概念

几个基本概念：

- 体系与环境
- 体系的分类
- 体系的性质
- 热力学平衡态
- 状态与状态函数
- 状态方程
- 过程
- 过程方程
- 热和功

无机化学课程学习中，接触过哪些概念？物理化学课程中如何活用这些概念？

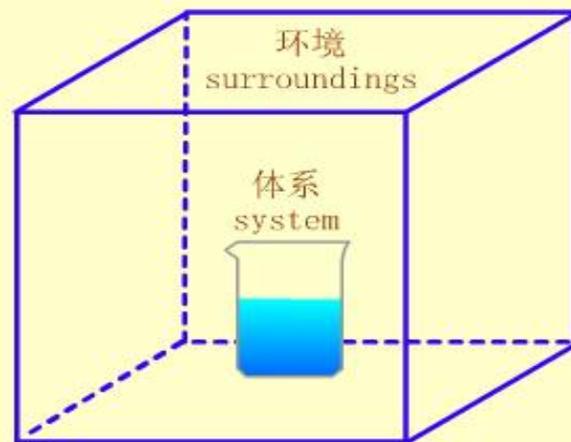
体系与环境

体系 (System)

在科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。这种**被划定的研究对象称为体系**，亦称为**物系或系统**。

环境 (surroundings)

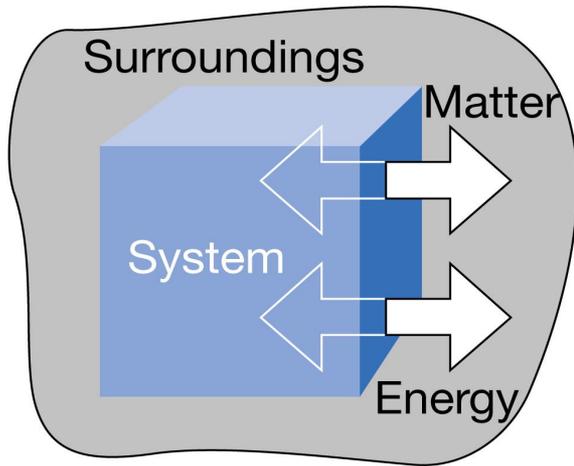
与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为**环境**。



体系与环境

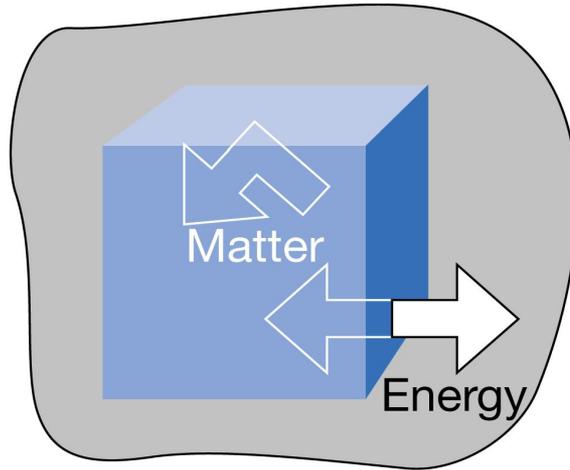
体系与环境

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：



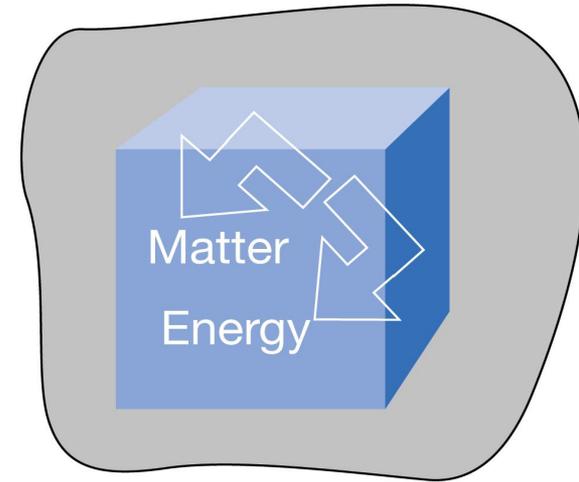
(a) Open

敞开体系



(b) Closed

封闭体系



(c) Isolated

孤立体系

问题：三种体系各有什么特点？

体系分类

(1) 敞开体系 (open system)

体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭体系 (closed system)

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。

(3) 孤立体系 (isolated system)

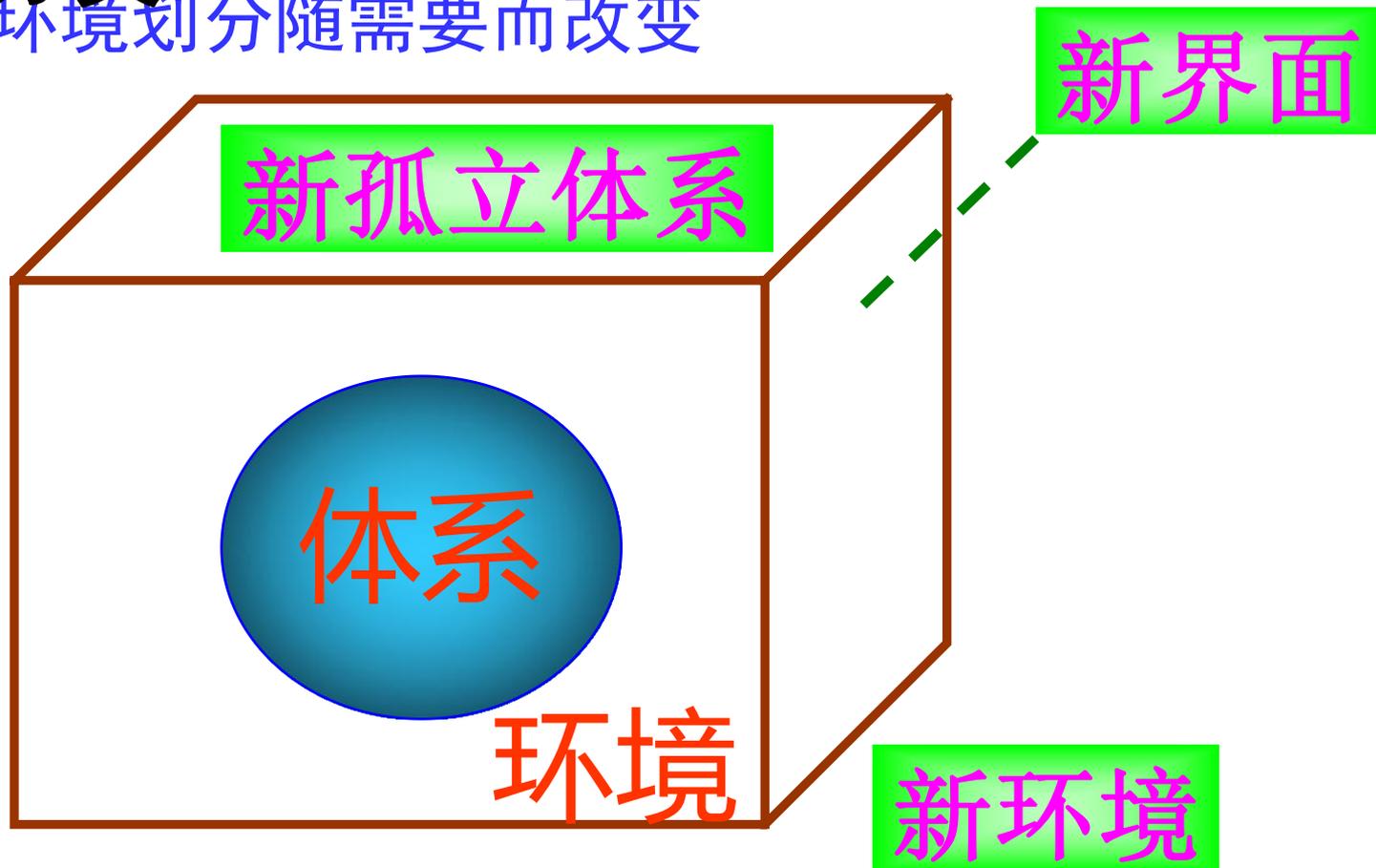
体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为隔离体系。

有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。

体

系分类

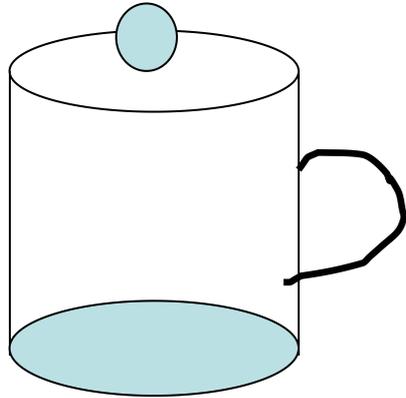
系统环境划分随需要而改变



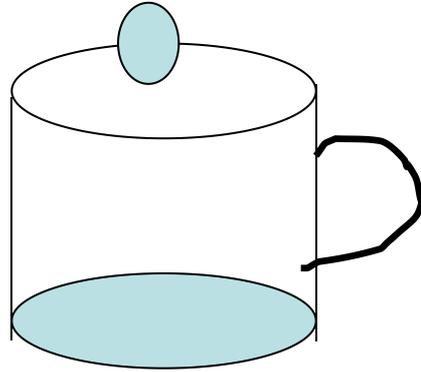
思考：

体系分类

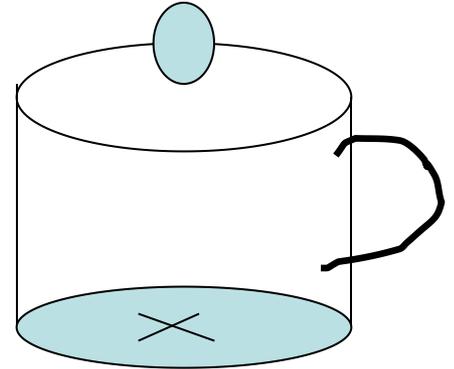
请判断下列情况下的保温杯各属于体系？



1.完好保温杯



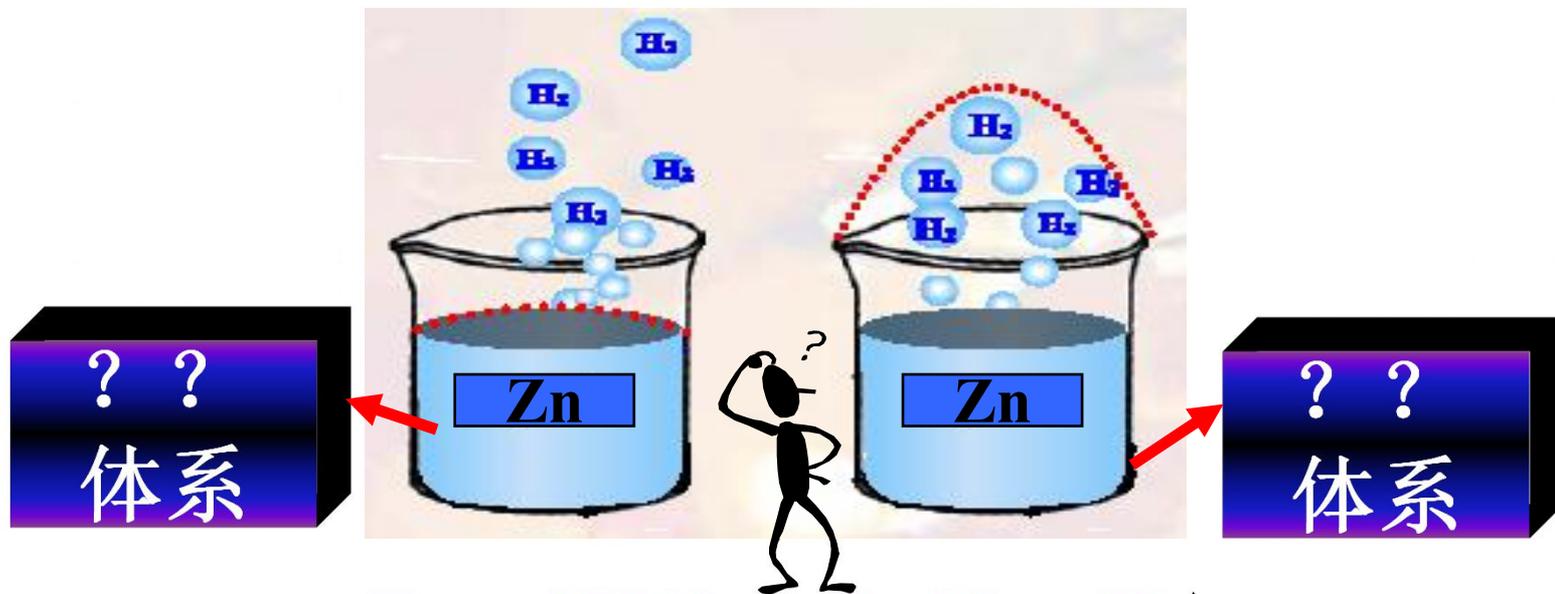
2.不保温的保温杯



3.破碎的保温杯

思考：

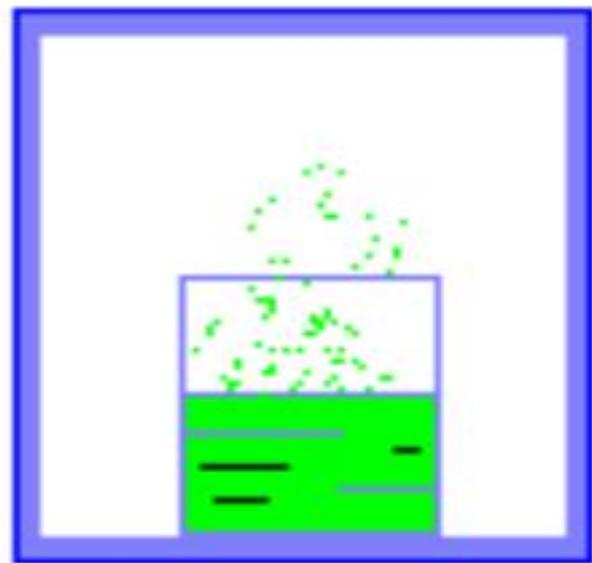
判断下列不同反应体系中，锌与稀盐酸反应生成氢气和氯化锌是开放体系还是封闭体系？（反应为放热反应）



思考：

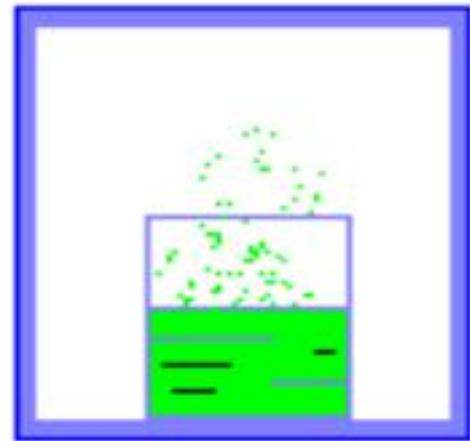
判断下列情况下属于什么体系？一杯热水放在一个绝热箱中。

- (1) 把水作为体系。
- (2) 把水与水蒸气作为体系
- (3) 把绝热箱中的水、水气、空气 作为一个体系。



思考：

判断下列情况下属于什么体系？一杯热水放在一下绝热箱中。



- (1) 把水作为体系。（敞开体系）
- (2) 把水与水蒸气作为体系（封闭体系）
- (3) 把绝热箱中的水、水气、空气 作为一个体系。
(孤立体系)

结论：系统、环境可根据需要而划分。系统不同，描述他们的变量也不同，所使用的热力学公式也会不同

体系的性质

用宏观可测性质来描述体系的热力学状态，故这些性质又称为**热力学变量**。可分为两类：

广度性质 (extensive properties)

又称为**容量性质**，它的数值与体系的物质的量成正比，如体积、质量、熵等。这种性质有加和性，在数学上是一次齐函数。

强度性质 (intensive properties)

它的数值取决于体系自身的特点，与体系的数量无关，不具有加和性，如温度、压力等。它在数学上是零次齐函数。指定了物质的量的容量性质即成为强度性质，如摩尔热容。

体系的性质

广度性质 (extensive properties)

广度性质与系统的数量成正比

强度性质 (intensive properties)

强度性质与系统的数量无关

$V, m, U, H, S, A, G, \dots$

p, T, ρ, η, \dots

下列性质哪些是
广度性质？哪些是
强度性质？强度性质与
广度性质的关系？

体系的性质

$$\text{强度性质} = \frac{\text{广度性质}}{\text{物质的量}}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$U_m = \frac{U}{n}$$

$$S_m = \frac{S}{n}$$

热力学平衡态

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，它包括下列几个平衡：

热平衡 (thermal equilibrium)

体系各部分温度相等。

$$T_1 = T_2 = \cdots = T_k$$

力学平衡 (mechanical equilibrium)

体系各部的压力都相等，边界不再移动。如有刚壁存在，虽双方压力不等，但也能保持力学平衡。

$$p_1 = p_2 = \cdots = p_k$$

热力学平衡态

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。

化学平衡 (chemical equilibrium)

反应体系中各物的数量不再随时间而改变。

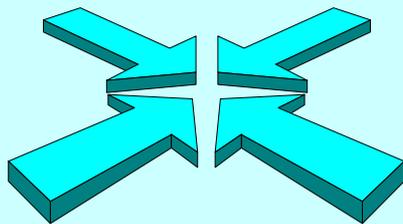
热力学平衡态

热平衡

力学平衡

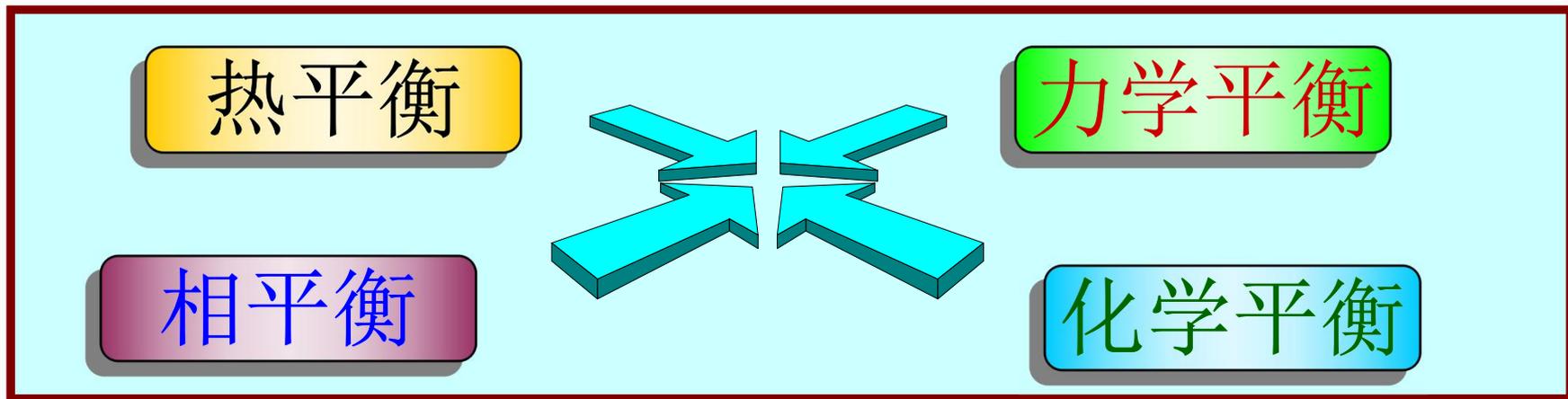
相平衡

化学平衡



课程中所研究的体系处于热力学平衡态

热力学平衡态



热力学平衡是一种动态平衡。此时，系统中决定状态的所有性质均不随时间变化，即系统处于一种“**定态**”，称为“**热力学平衡状态**”，满足上述平衡条件，并且系统的各种性质彼此相互**关联**。

状态、状态函数

状态

系统中决定状态的所有性质均不随时间变化时，即系统处于一种“定态”，称为“热力学平衡状态”，简称**状态**。

可由宏观性质来描述体系的状态，例如：温度、压力、体系、密度、黏度、**热力学能、焓、熵、功焓、吉布斯自由能……**。

如果用以描述体系的宏观性质只与体系的始态和终态有关，而与途径没有关系。则将具备这种特性的物理量称为**状态函数**

状态与状态函数

状态：可由**宏观物理量**来描述和规定体系的一些性质，其数值仅取决于体系所处的状态，而与体系的历史无关；它的变化值仅取决于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。具有这种特性的物理量称为**状态函数**（state function）。

如何理解？

状态函数是用于描述系统的状态的参数。

状态函数的特性可描述为：**异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。**

状态函数的

如何理解和
应用状态函
数

特点

- (1) 系统处于定态时，状态函数有定值。
- (2) 系统的始、终态确定后，状态函数的改变量一定。
- (3) 系统恢复到原状态，状态函数也恢复到原来的数量，即状态函数的变化为零。
- (4) 状态函数在数学上具有全微分的性质，可按全微分的关系来处理，其微量变化冠以“d”，如 $d\rho$ 、 dV 等。

如何理解
和应用全
微分性质

状态函数的全微分性质

对封闭体系：

若 $z = f(x, y)$ 为状态函数，则有全微分：

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \quad \text{那么,}$$

这些关系式
用于热力学函数关系
的推导证明与应用

$$\textcircled{1} \quad \oint dZ = 0$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}$$

$$\textcircled{3} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$

关于状态函数

例1：1 mol理想气体在273.15 K、101.325KPa下的体积为22.4 dm³，这完全是由该体系当时所处的状态决定的，而和体系在此之前是否曾经受到冷却、加热或压缩、膨胀等途径无关，

无论体系曾经受过什么变化，只要它最终达到273.15 K、101.325KPa，则其体积就必然是22.4 dm³。

体系处于定态时，状态函数有定值，同一体系的各个性质之间相互关联、相互制约。

$$pV = nRT$$

关于状态函数

- 例2：若把1 mol理想气体从273 K、1atm(101.325KPa)、22.4 dm³的始态，经受某种变化到达298 K、0.5atm(50.663KPa)、48.9 dm³的终态，则该体系的体积变化就只由体系在终态和始态所具有的体积来决定，即

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 48.9dm^3 - 22.4dm^3 = 26.5dm^3$$

- **途径 (1)** : 先在**等温下进行膨胀**, 即在273K下, 让气体从1atm减压膨胀至0.5atm, 再在**等压下升温**, 即在0.5atm下, 从273 K升温至298 K, 以上两步所引起的总体积变化为:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_1' = 22.4 \text{ dm}^3 + 4.1 \text{ dm}^3 = 26.5 \text{ dm}^3$$

- **途径 (2)** 先在**等压下升温** (在1atm下, 从273 K升温至298 K, , 再在**等温下膨胀** (在298 K下, 让压力从1atm减至0.5atm, 两步所引起的总体积变化是:

$$\Delta V = \Delta V_2 + \Delta V_2' = 2.05 \text{ dm}^3 + 24.45 \text{ dm}^3 = 26.5 \text{ dm}^3$$

状态函数的数值改变就只决定于体系的始态和终态, 而与实现这一变化的具体途径无关。

状态函数的上述特点可以通过全微分的运算体现出来

对封闭体系：

状态函数的全微分性质

如何理解和运用状态函数的全微分性质？

若 $z = f(x, y)$ 为状态函数，则有全微分：

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

已知对于一定量的理想气体有方程式，即： $V = f(p, T)$

当所有变量都发生变化时，其函数值改变的总结果为

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

根据理想气体状态方程式

$$pV = nRT \quad V = nR \frac{T}{p}$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right] = \frac{nR}{p}$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial p} \right] = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$dV = \frac{nR}{p} dT - nRT \frac{dp}{p^2}$$

利用上式可以算出 T 、 p 发生变化时，状态函数 V 的改变值。

状态函数的全微分性质的应用

- **途径1**：先等温减压 (1atm减至0.5atm)，再等压升温 (273K升至298 K)，据此上下限积分得：

$$dV = \frac{nR}{p} dT - nRT \frac{dp}{p^2}$$

$$\int_{\text{始态}}^{\text{终态}} dV = -0.082 \times 273 \int_1^{0.5} \frac{dp}{p^2} + \frac{0.082}{0.5} \int_{273}^{298} dT = 22.4 \text{dm}^3 + 4.1 \text{dm}^3 = 26.5 \text{dm}^3$$

- **途径2**：先等压升温 (273 K升至298 K)，再等温膨胀 (1atm减至0.5atm)，据此上下限积分得：

$$\begin{aligned} \int_{\text{始态}}^{\text{终态}} dV &= \frac{R}{p} \int_{273}^{298} dT - RT \int_1^{0.5} \frac{dp}{p^2} \\ &= 0.082 \int_{273}^{298} dT - 0.082 \times 298 \int_1^{0.5} \frac{dp}{p^2} \\ &= 2.05 \text{dm}^3 + 24.45 \text{dm}^3 = 26.5 \text{dm}^3 \end{aligned}$$

状态函数的全微分性质的应用

- 由于状态函数的微分是全微分，而全微分的积分与具体途径无关，因而使有关状态函数的计算处理变得比较容易。
- 后面在讨论到热力学函数，如热力学能、焓、熵、自由能等时，经常都会利用其作为状态函数及全微分的性质。
- 实际上，化学热力学的内容，可以看作是在一定条件下，利用这些特定的状态函数的改变量，去解决能量转换、以及变化过程的方向和限度问题。

状态方程、过程方程

描述体系状态函数之间的定量关系式称为**状态方程**（state equation）。

例如：对于一定量的单组分均匀体系，状态函数 T, p, V 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：

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

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

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

例如，理想气体的状态方程可表示为：

$$pV=nRT$$

过程、途径、过程方程

过程 (process)

在一定的环境条件下，系统发生了一个从**始态**到**终态**的变化，称为系统发生了一个**热力学过程**。

径途 (path)

从始态到终态可以有多条具体步骤

从始态到终态的具体**步骤**称为**途径**。

过程

依据过程的本质划分

1. 物理变化过程

(1) 没有相变和化学变化的简单状态变化过程

如等温、等压、等容、绝热等

(2) 相变过程

如蒸发、升华、熔化、凝结等，分为可逆相变；不可逆相变。

2. 化学变化过程

等压反应、等容反应、绝热反应、爆炸反应.....

研究化学变化，为什么还要考虑物理变化过程？

常见的变化过程

(1) **等温过程** (isothermal process) 在变化过程中，体系的始态温度与终态温度相同，并等于环境温度。

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$$

(2) **等压过程** (isobaric process) 在变化过程中体系的始态压力与终态压力相同，并等于环境压力。

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$$

(3) **恒外压过程** $P_1 \neq P_2 = P_{\text{环}}$

常见的变化过程

(4) 绝热过程 (adiabatic process) 在变化过程中，体系与环境不发生热的传递.对那些变化极快的过程，如爆炸，快速燃烧，体系与环境来不及发生热交换，那个瞬间可近似作为绝热过程处理。

$$Q = 0$$

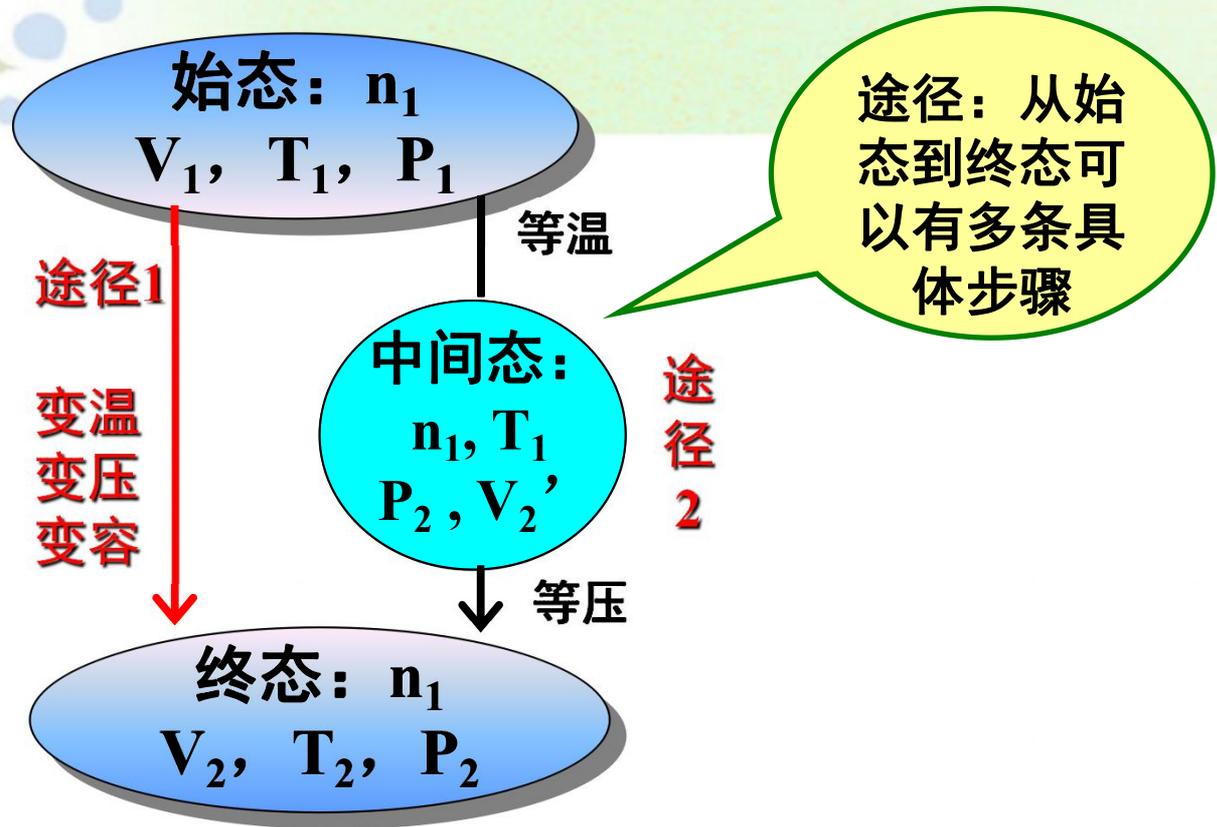
(5) 循环过程 (cyclic process) 体系从始态出发，经过一系列变化后又回到了始态的变化过程。在这个过程中，所有状态函数的变量等于零。

$$\oint dU = 0$$

(6) 等容过程 (isochoric process) 在变化过程中，体系的容积始终保持不变。

$$dV = 0$$

过程和途径

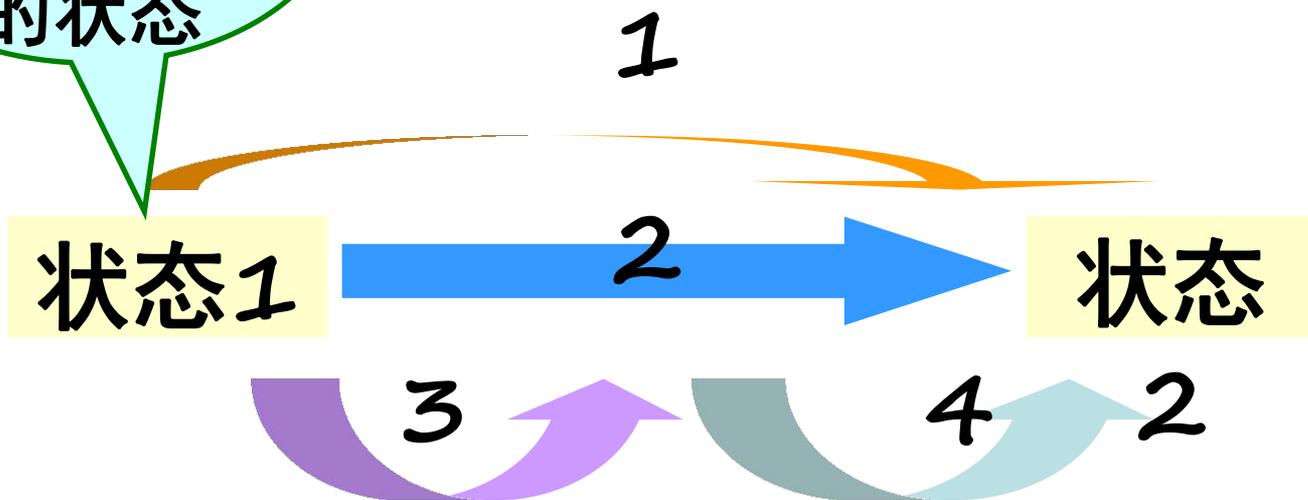


系统由**始态**到**终态**的变化可以经由一个或多个不同的步骤来完成，但状态函数的变化值仅决定于体系的始态到终态，与具体的变化步骤无关。

过程方程

联系体系不同状态之间状态函数的定量关系式称为**过程方程**。过程不同，过程方程也不同。

状态函数
描述体系
的状态



等温、等容、等压、等外压、绝热、循环等过程

过程方程与状态方程

例如：理想气体状态方程 $pV=nRT$

理想气体的过程方程式

等温过程： $P_1V_1 = P_2V_2$

等压过程： $V/T = nR/P = C$
 $V_1/T_1 = V_2/T_2$

等容过程： $P/T = nR/V$
 $P_1/T_1 = P_2/T_2$

绝热过程： $???$

热和功

封闭体系的状态发生变化时, 有两种与环境交换能量的方式:

热 (heat) ; J (焦耳)

体系与环境之间因温差而传递的能量称为热, 用符号 Q 表示。 Q 的取号:

体系吸热, $Q > 0$;

体系放热, $Q < 0$ 。

热的种类: **显热**—物理变化过程中因体系和环境间温差而传递的热量; **反应热** **溶解热** **稀释热** **潜热**—相变热 **蒸发** **凝聚** **升华**。

Q 不是状态函数, 称为“过程量”。其数值与变化途径有关。

热和功

功 (work) J (焦耳)

体系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。

功可分为膨胀功和非膨胀功两大类。 W 的取号：

环境对体系做功， $W>0$ ；

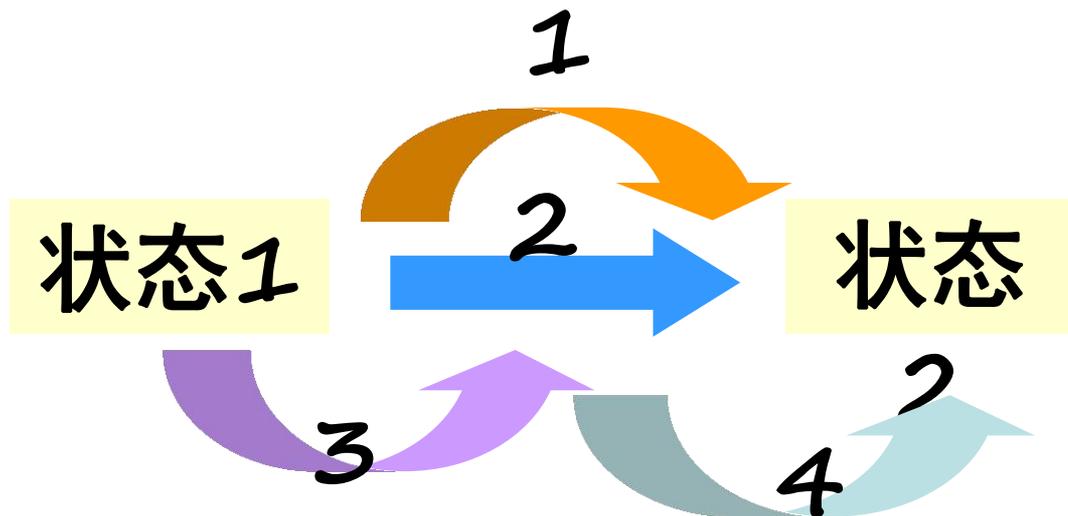
体系对环境做功， $W<0$ 。

功的种类：	膨胀功	W_e	(体积功)		
	非膨胀功	W_f	电功	机械功	表面功

Q 和 W 都不是状态函数，称为“过程量”。其数值与变化途径有关。

热力学的几个基本概念

- 体系与环境
- 体系的分类
- 体系的性质
- 热力学平衡态
- 状态与状态函数
- 状态方程
- 过程与途径
- 过程方程
- 热和功

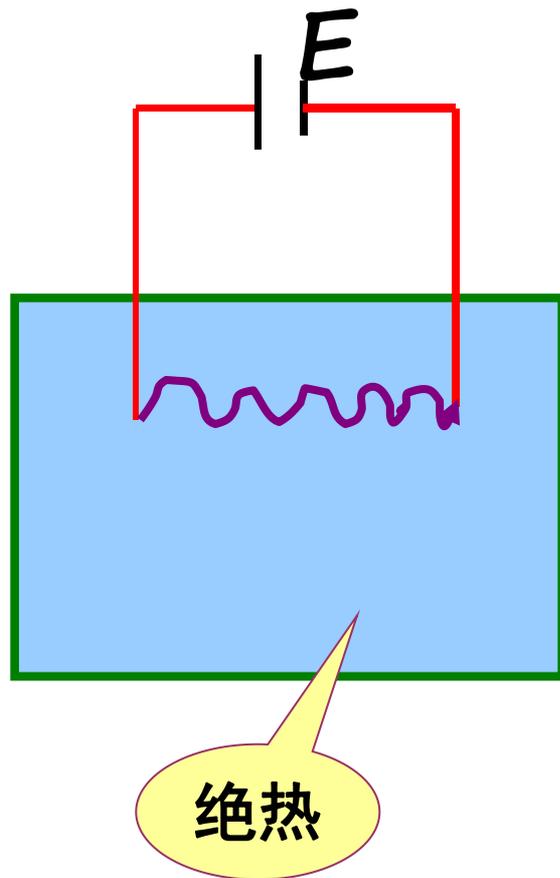


等温、等容、等压、等外压、
绝热、循环等过程

思考：关于热力学的基本概念

1. 在一绝热容器中盛有水，其中浸有电热丝，通电加热。将不同对象看作系统，则上述加热过程的 Q 或 W 大于、小于还是等于零？

- (1) 以水和电热丝为系统
- (2) 以水为系统；
- (3) 以电热丝为系统；
- (4) 以电池为系统
- (5) 以电阻丝、电池为系统
- (6) 以电池、电阻丝、水为系统



思考：关于热力学的基本概念

在一绝热容器中盛有水，其中浸有电热丝，通电加热。将不同对象看作系统，则上述加热过程的 Q 或 W 大于、小于还是等于零？

(1) 以水和电热丝为系统 $W > 0$ $Q = 0$

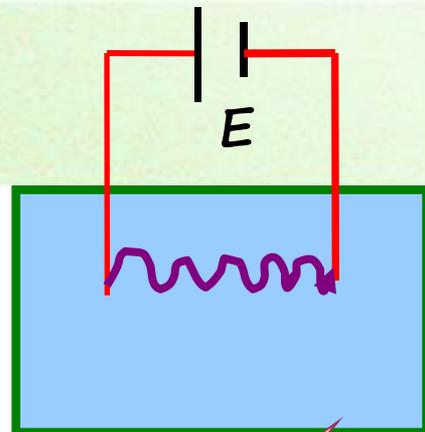
(2) 以水为系统； $W = 0$ $Q > 0$

(3) 以电热丝为系统； $W > 0$ $Q < 0$

(4) 以电池为系统 $W < 0$ $Q = 0$

(5) 以电阻丝、电池为系统 $W = 0$ $Q < 0$

(6) 以电池、电阻丝、水为系统 $W = 0$ $Q = 0$



绝热

思考：关于热力学的基本概念

请判断下列过程的正确性？

1. 物质的温度越高，则热量越多；天气预报：今天很热。其热的概念与热力学相同。
2. 在两个封闭的容器中，装有同一种理想气体，压力、体积相同，那么温度也相同。
3. 恒压过程为恒外压过程。
4. 状态固定后状态函数都固定，状态函数固定后状态也固定。
5. 状态改变后，状态函数一定都改变。
6. Zn和盐酸分别在敞口和密闭的容器中发生反应，哪一种情况的放热量更多？

思考：关于热力学的基本概念

7. 在 101.325kPa 、 100°C 下有 1mol 的水和水蒸气共存的系统，该系统的状态完全确定。
8. “任何系统无体积变化的过程就一定不对环境做功”这话对吗？为什么？
9. “凡是系统的温度下降就一定放热给环境，而温度不变时则系统既不吸热也不放热。”这结论正确吗？举例说明之。
10. 体积是广度性质的状态函数；在有过剩 $\text{NaCl}(\text{s})$ 存在的饱和水溶液中，当温度、压力一定时；系统的体积与系统中水和 NaCl 的总量成正比。
11. 系统中有多少热和多少功，说法不正确

思考：关于热力学的基本概念

请判断下列过程的正确性？

1. 物质的温度越高，则热量越多；天气预报：今天很热。其热的概念与热力学相同。 **(错)**
2. 在两个封闭的容器中，装有同一种理想气体，压力、体积相同，那么温度也相同。 **(错)**
3. 恒压过程为恒外压过程。 **(错)**
4. 状态固定后状态函数都固定，状态函数固定后状态也固定。 **(对)**
5. 状态改变后，状态函数一定都改变。 **(错)**
6. Zn和盐酸分别在敞口和密闭的容器中发生反应，密闭容器放热量更多 **(对)**

思考：关于热力学的基本概念

7. 在101.325kPa、100°C下有1mol的水和水蒸气共存的系统，该系统的状态不能确定。 (对)
8. “任何系统无体积变化的过程就一定不对环境做功”这话对吗?为什么? (错)
9. “凡是系统的温度下降就一定放热给环境，而温度不变时则系统既不吸热也不放热。”这结论正确吗?举例说明之。 (错)
10. 体积是广度性质的状态函数；在有过剩NaCl(s)存在的饱和水溶液中，当温度、压力一定时；系统的体积与系统中水和NaCl的总量成正比。 (错)
11. 系统中有多少热和多少功，说法不正确 (对)



作业(1)

1. 对上述判断题给出答案与简单的解释

2.翻译: Physical chemistry is the branch of chemistry that establishes and develops the principles of the subjects. Its concepts are used to explain and interpret observations on the physical and chemical properties of matter. Physical chemistry is also essential for developing and interpreting the modern techniques used to determine the structure and properties of matter, such as new synthetic materials and biological macromolecules.

----Atkins-----