热力学第一定律

热力学概论

- **热力学的基本内容**
  - 研究热、功和其他形式能量之间的相互转换及其转换过程中所遵循的规律
  - 化学热力学要解决的问题
    - 研究化学过程及其与化学相关的物理过程中的能量转换关系和转换过程中所遵循的规律
    - 研究化学变化的方向和限度
  - 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
- 热力学的方法和局限性
  - 热力学的方法
    - 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，但不考虑变化所需的时间
  - 局限性 —— 不知道反应的机理、速率和微观性质，只讲可能性，不讲现实性

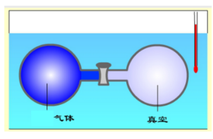
热力学的一些基本概念

- 体系与环境
  - 系统（也称物系、体系）
    - 系统分类
      - 敞开系统：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。
      - 封闭系统：体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。
      - 孤立系统（也称隔离系统）：体系与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换。
    - 系统的性质
      - 广度性质（又称容量性质）：数值与体系的物质的量成正比。具有加和性。
      - 强度性质：与体系的数量无关，不具有加和性。
      - 广度性质与强度性质间的关系 —— $强度性质=\frac{广度性质}{物质的量}=\frac{广度性质(1)}{广度性质(2)}$
  - 环境
- 热力学平衡
  - 热平衡
  - 力学平衡
  - 相平衡
  - 化学平衡
- 状态、状态函数与状态函数方程
  - 状态：可由宏观物理量来描述和规定
  - 状态函数
    - 定义：用以描述系统状态的参数
    - 特性：殊途同归，值变相等；周而复始，数值还原
  - 状态函数方程：描述体系状态函数之间的定量关系式
- 过程和途径
  - 过程
    - 等温过程
    - 等压过程
    - 恒外压过程
    - 绝热过程
    - 循环过程
    - 等容过程
  - 途径：从始态到终态的具体步骤
- 热和功
  - 热
    - 体系吸热，Q > 0
    - 体系放热，Q < 0
  - 功
    - 分类
      - 膨胀功
      - 非膨胀功
    - 环境对体系做功，W > 0；体系对环境做功，W < 0

热力学第一定律

- 热功当量：1cal=4.1840J
- 能量守恒定律：自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，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
- 热力学能（也称内能）
  - 概念：它是指体系内部能量的总和，包括分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各粒子间的相互作用位能等
  - 特点
    - 1. 是状态函数，用符号U表示，单位J，它的变化值决定于始态和终态，与变化途径无关
    - 2. 热力学能在数学上具有全微分的性质
    - 3. 其绝对值不可测量，只能计算它的变化值
    - 4. 是系统的广度性质，而摩尔热力学能是强度性质
    - $U_m=\frac{U}{n}$　　U_m单位：$J\cdot mol^{-1}$
- 热力学第一定律
  - 数学表达式
    - 宏观变化 —— $\Delta U=Q+W$
    - 微小变化 —— $dU=\delta Q+\delta W$
  - 也可表述为第一类永动机是不可能制成的

对理想气体的应用

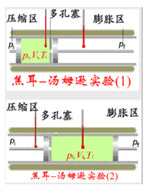
- 理想气体：任何温度、任何压力下都遵循 pV=nRT 的气体
- 焦耳实验
  - 

  - 结论：实验前后，作为系统的气体和作为环境的水浴温度都未变，Q=0；2. 气体真空膨胀，未对环境做功，W=0。所以根据热力学第一定律▲U=0。
  - 由焦耳实验推导结论得出的结论
    - 在封闭系统中，理想气体的热力学能仅是温度的函数，U=U(T) —— 等容热容Cv也是温度的函数
    - 在封闭系统中，理想气体的焓也仅是温度的函数，H=H(T) —— 等压热容Cp也是温度的函数
- 理想气体的▲U、▲H的计算
  - $\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V dT=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}dT$
  - $\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}C_p dT=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}dT$
- 理想气体的Cp与Cv之差 —— $C_p-C_V=nR$
- 理想气体的Cp,m与Cv,m

	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$
单原子气体	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
双原子气体	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

- 理想气体的绝热过程
  - 绝热过程的热力学能与功的关系 —— $dU=\delta Q+\delta W=\delta W$　（因为$\delta Q=0$）
  - 绝热过程功的求算 —— $W=\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V dT=C_V(T_2-T_1)$　（设C_V与T无关）
  - 绝热可逆过程方程式
    - $\ln(TV^{\gamma-1})=常数$　　$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$
    - $pV^{\gamma}=常数$　　$p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}$
    - $T^{\gamma}p^{1-\gamma}=常数$　　$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma}=T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma}$

在实际气体中的应用

- Joule-Thomson实验
  - 

  - 节流过程的热力学特点：节流过程是个等焓过程
- 实际气体经节流膨胀后的温度变化 —— $\mu_{J-T}=(\frac{\partial T}{\partial p})_H$（焦-汤系数）
  - $\mu_{J-T}>0$ 经节流膨胀后，气体温度降低。
  - $\mu_{J-T}=0$ 经节流膨胀后，气体温度不变。
  - $\mu_{J-T}<0$ 经节流膨胀后，气体温度升高。

几种热效应

- 标准摩尔生成焓
  - 概念：在标准压力下、某一温度时，由最稳定的单质合成标准状态下1mol物质B的焓变
  - 焓的变化值 $\Delta_f H_m^{\ominus}(B,P,T)$
    - 标准态
    - 相态
    - 反应温度
    - formation
    - 对应计量方程反应进度为 1 mol
  - 使用标准摩尔生成焓时注意
    - 标准摩尔生成焓是一个相对值，相对于合成它的单质的相对焓变
    - 稳定单质的标准摩尔生成焓等于0
    - 注明摩尔生成焓的温度，不写就是指298K，该温度下的数值可查热力学数据表
    - 注明B物质的相态，同一物质而不同相态，其标准摩尔生成焓的值不相等
  - 利用标准摩尔生成焓计算化学反应的标准摩尔焓变
    - 用生成物的标准摩尔生成焓的加和减去反应物的标准摩尔生成焓的加和
    - $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K)=\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B,P,\ 298\ K)$
- 标准摩尔离子生成焓
  - $\Delta_f H_m^{\theta}\{H^+(\infty aq)\}=0$
  - 其他离子的离子生成焓都是与这个标准比较的相对值
- 标准摩尔燃烧焓
  - 概念：在标准压力下、某反应温度时，物质B完全氧化成相同温度的指定产物时的焓变
  - 符号 —— $\Delta_c H_m^{\ominus}$（物质、相态、温度）
  - 利用标准摩尔燃烧焓计算化学反应的标准摩尔焓变
    - 用反应物的标准摩尔燃烧焓的总和减去产物的标准摩尔燃烧焓的总和
    - $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=-\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B,298.15\ K)$
- 溶解热
  - 概念：溶解过程中的焓变值
  - 积分溶解热、微分溶解热
- 稀释热 —— 积分稀释热、微分稀释热

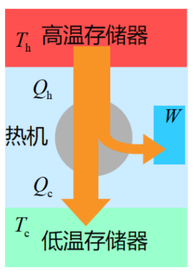
准静态过程与可逆过程

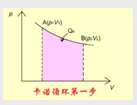
- 功与过程
  - 膨胀功 —— $W_e=\int_{V_1}^{V_2}-P_e dV$
  - 不同过程膨胀功的计算
    - $W_e=\int_{V_1}^{V_2}-P_e dV=0$（dV =0）
    - 恒容过程的膨胀功 —— $W_e=-P_e(V_2-V_1)=-P_e\Delta V$
    - 恒外压过程的膨胀功 —— $W_e=-P(V_2-V_1)=-P\Delta V$
    - 等压过程的膨胀功 —— （$P_e=P_i=P_1=P_2$）
    - 等温过程的膨胀功 —— 向真空膨胀 $W_e=-P_e dV=0$（$P_e=0$）
  - 准静态过程 —— 个过程由一系列接近平衡的状态所构成。是理想过程，实际办不到
- 可逆过程与不可逆过程
  - 可逆过程 —— 能使体系和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化的过程
  - 不可逆过程 —— 体系恢复到原来的状态，但对环境留下永久性的变化无法复原的过程

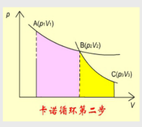
热与热容

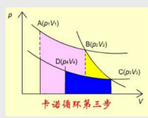
- 焓
  - 等容热 —— 等容热与热力学能变化的关系 —— $\Delta U=Q_V$
  - 等压热 —— 等压热与焓变的关系 —— $\Delta H=Q_p$
  - 焓 —— 焓的定义式 —— $H=U+pV$
    - 1. 焓是状态函数；2. 焓不是能量
- 等压热容
  - $C_p=\frac{\delta Q_p}{dT}=(\frac{\partial H}{\partial T})_p$
  - 等压热容与焓的关系 —— $\Delta H=Q_p=\int C_p dT$；$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}C_p dT=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}dT$
- 等容热容
  - $C_V=\frac{\delta Q_V}{dT}=(\frac{\partial U}{\partial T})_V$
  - 等容热容与热力学能的关系 —— $\Delta U=Q_V=\int C_V dT$；$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V dT=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}dT$

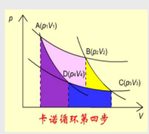
热机

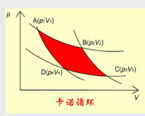


- Carnot循环的工作物质 —— 一定量的理想气体
- Carnot循环的具体过程
  - 1. 等温可逆膨胀　$A(p_1,V_1,T_h)\to B(p_2,V_2,T_h)$
    - $\Delta U_1=0$
    - $W_1=nRT_h\ln\frac{V_1}{V_2}$
    - $Q_h=-W_1$
    - 系统所作功如AB曲线下的面积所示
    - 

  - 2. 绝热可逆膨胀　$B(p_2,V_2,T_h)\to C(p_3,V_3,T_c)$
    - $Q_2=0$
    - $\Delta U_2=W_2=\int_{T_h}^{T_c}nC_{V,m}dT$
    - 系统所作功如BC曲线下的面积所示
    - 

  - 3. 等温可逆压缩　$C(p_3,V_3,T_c)\to D(p_4,V_4,T_c)$
    - $\Delta U_3=0$
    - $W_3=nRT_c\ln\frac{V_3}{V_4}$
    - $Q_c=-W_3$
    - 环境对系统所作功如CD曲线下的面积所示
    - 

  - 4. 绝热可逆压缩　$D(p_4,V_4,T_c)\to A(p_1,V_1,T_h)$
    - $Q_4=0$
    - $\Delta U_4=W_4=\int_{T_c}^{T_h}nC_{V,m}dT$
    - 环境对系统所作功如DA曲线下的面积所示
    - 

  - 整个循环：
    - $\Delta U=0$
    - $Q=Q_h+Q_c$
    - $W=W_1+W_3$
    - Q_h 是系统所吸的热，为正值
    - Q_c 是系统放出的热，为负值
    - W_2和W_4对消
    - $ABCD$曲线所围面积为热机所做的功
    - 
- 热机效率 —— $\eta=\frac{-W}{Q_h}=\frac{Q_h+Q_c}{Q_h}=1+\frac{Q_c}{Q_h}$

热化学

- 反应进度
  - $\xi=\frac{dn_B}{\nu_B}$
    - 单位：mol
  - 1. 化学计量数对反应物取负值，对生成物取正值
  - 1. 在反应进行到任意时刻，可以用任一反应物或生成物来表示反应进行的程度，所得的值都是相同的.
    - $d\xi=\frac{dn_D}{\nu_D}=\frac{dn_E}{\nu_E}=\frac{dn_F}{\nu_F}=\frac{dn_G}{\nu_G}=\cdots$
  - 3. ξ 数量与书写方式有关. 反应进度必须与化学反应计量方程式相对应。
    - $H_2+Cl_2=2HCl$
    - $\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Cl_2=HCl$
  - 4. 化学反应焓变决定于反应进度。反应进度被应用于反应热的计算、化学平衡和反应速率的定义等方面。例:$\Delta_r H_m=\Delta_r H/\xi$
    - △rHm ：称为反应的摩尔焓变。
- 等压、等容热效应
  - Qv=▲U=▲U(产物)-▲U(反应物) —— 等容热效应
  - Qp=▲H=▲H(产物)-▲H(反应物) —— 等压热效应
  - $Q_p=Q_V+\Delta n(RT)$　或　$\Delta_r H=\Delta_r U+\Delta n(RT)$ —— 等容热效应和等压热效应间的关系
- 热化学方程式
  - 标准态
    - （P^{θ}= 100KPa）
    - 标准态的压力统一规定为100kPa
    - 标准态不规定温度，每个温度都有一个标准态
  - 热化学方程式的书写原则
    - 配平，并注明反应条件
    - 注明各物质的物态
    - 处于标准状态，此时的焓变称为标准摩尔焓变 —— 若 $\Delta_r H_m^{\theta}(T)$
- 赫斯定律：反应的热效应只与起始和终点状态有关，与变化途径无关