

热力学第一定律

热力学概论

- 热力学的定义** 广义上, 是研究系统宏观性质变化及系统性质变化之间关系的学科
- 研究内容**
 - 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等
 - 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, 给出计算温度的方法

- 热力学方法及局限性**
 - 演绎** (1) 研究宏观性质
 - 方法** (2) 只考虑变化前后的净结果
 - (3) 能判断是否发生及其程度
 - 局限性** 不知反应机理、速率和微观性质
 - 只讲可能性, 不讲现实性

热力学第零定律

- 内容** 系统A、B分别与系统C达热平衡, 则A和B也达热平衡
- 方法**
 - (1) 大量实验事实的总结和概括
 - (2) 不能由逻辑推理导出
 - (3) 实践
- 温度特征**
 - (1) 没有绝对值
 - (2) 是系统的内在属性

基本概念

- 系统与环境**
 - 环境** 在系统外与系统相关且影响所能及的部分
 - 系统**
 - (1) 封闭系统: 无物质交换, 有能量交换
 - (2) 敞开系统: 有物质和能量交换
 - (3) 隔离系统: 无物质和能量交换
- 性质**
 - 广度性质**
 - (1) 与系统数量成正比, 具有加和性
 - (2) 如 m, V, U, H, S, A, G
 - 强度性质**
 - (1) 与系统自身特性有关
 - (2) 如 P, T, ρ, η
 - (3) $强度性质 = \frac{广度性质}{物质的量} = \frac{广度性质}{广度性质}$
- 热力学平衡态**
 - 热平衡** 系统各部分温度相等
 - 力学平衡** 系统各部分没有不平衡的力存在
 - 相平衡** 平衡时, 相间没有物质的转移
 - 化学平衡** 系统的组成不再随时间而改变



热力学第一定律

基本概念

状态函数

- 定义: 描写系统状态的函数
- 特点:
 - (1) 系统外定态 \Rightarrow 状态函数有定值
 - (2) 始、终态确定 \rightarrow 状态函数改变量是一定的
 - (3) 系统复原 \rightarrow 状态函数复原
 - (4) 有全微分性质

状态方程

- 定义: 状态函数之间的定量关系
- 理想气体: $PV = nRT$
- 多组分气体: $T = f(P, V, n_1, n_2, \dots)$
- 复相

过程与途径

- 途径
- 过程:
 - (1) 等温: $T_1 = T_2 = T_{环}, P_1 V_1 = P_2 V_2$
 - (2) 等压: $P_1 = P_2 = P_{环}, \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
 - (3) 恒外压: $P_1 \neq P_2 = P_{环}$
 - (4) 等容: $dv = 0, \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$
 - (5) 循环: $\oint du = 0$
 - (6) 绝热: $Q = 0$

不是状态函数, 是过程量

热和功

- 热:
 - (1) 定义: 系统与环境因温差而传递的能量
 - (2) 吸热 $Q > 0$; 放热 $Q < 0$
- 功:
 - (1) 定义: 除传递的热以外的其它能量
 - (2) 种类:
 - 膨胀功: 体积功
 - 非膨胀功: 电功、机械功、表面功

热力学第一定律

能量守恒定律

热力学能

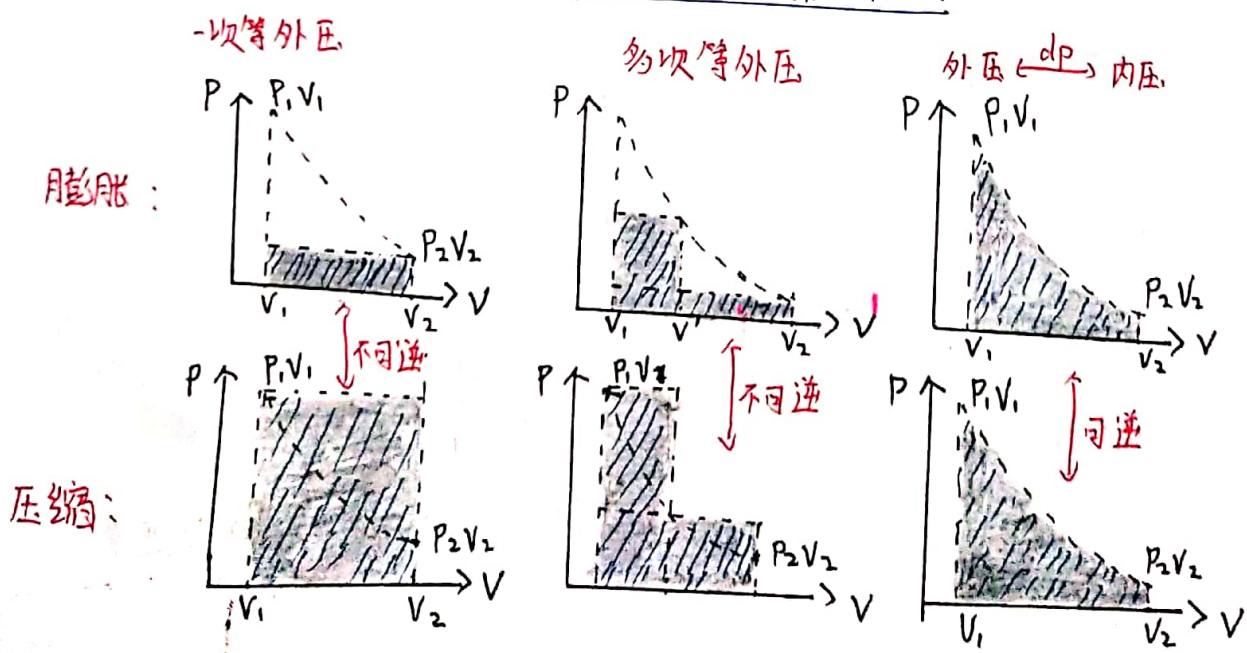
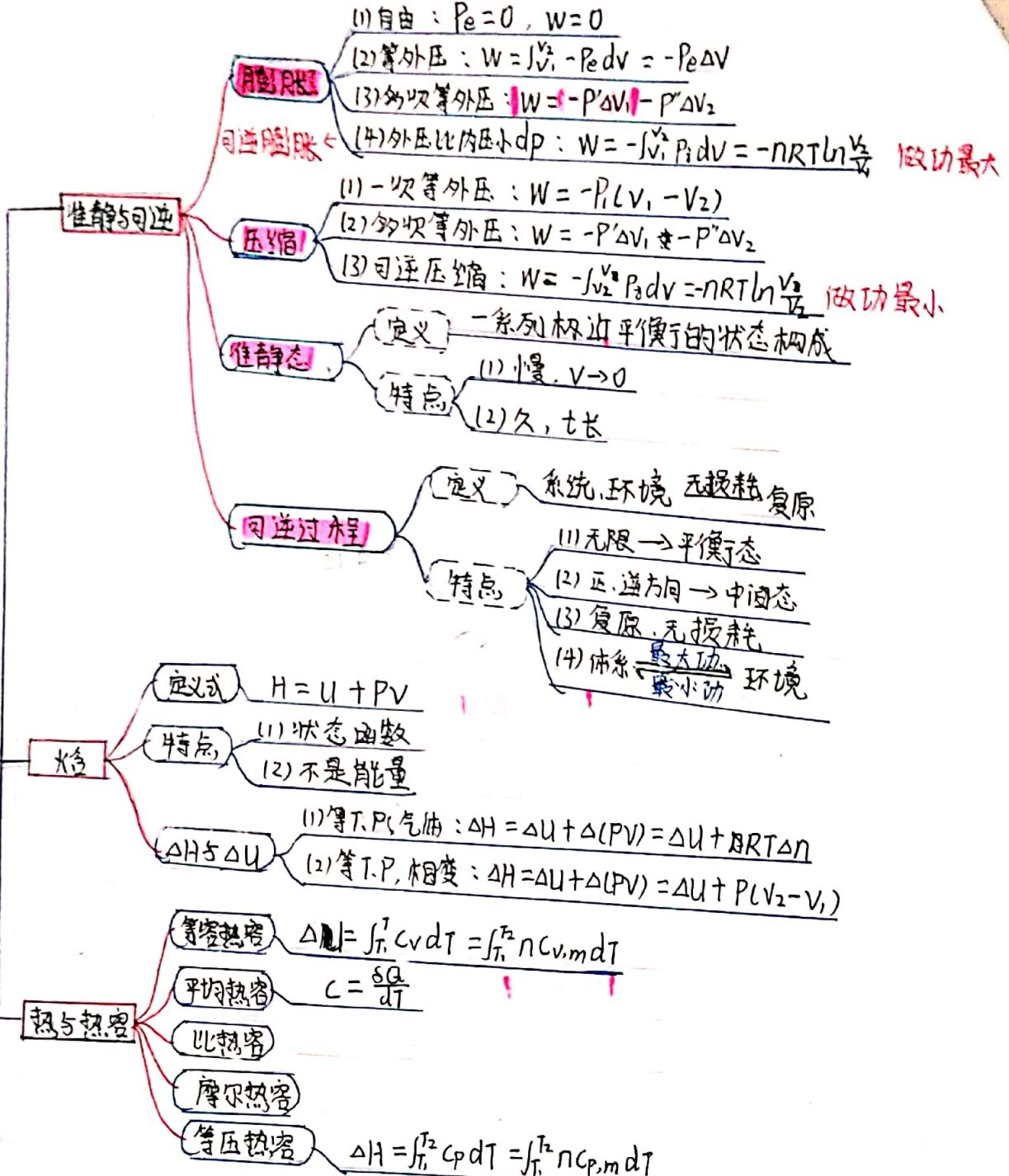
热力学能

- 定义: 系统内能的总和
- 特点:
 - (1) 是状态函数
 - (2) 具有全微分性质
 - (3) 其绝对值不可测
 - (4) 是广度性质
- $\Delta U = Q + W$
- $du = \delta Q + \delta W$

第一类永动机 违背了能量守恒定律



热力学第一定律



热力学第一定律

结论：热力学能仅是温度的函数

Joule实验

可逆过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dV = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

$\Delta U, \Delta H$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dV = \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT$$

C_V, C_P

- 之差 $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ 或 $C_P - C_V = nR$
- 单原子 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R, C_{P,m} = \frac{5}{2}R$
- 双原子 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{P,m} = \frac{7}{2}R$

理想气体应用

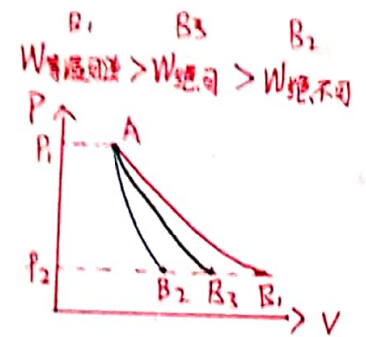
绝热过程方程

可逆

- $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$
- $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$
- $T_1^{\gamma} P_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} P_2^{1-\gamma}$
- $W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$
- $W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = C_V \Delta T$

不可逆过程

- $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$
- $\Delta U = W$
- $W = -P_0(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - \frac{P_2}{P_1} T_1)$



过程

- 等温可逆膨胀: $\Delta U = 0, W_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, Q_1 = -W_1$
- 绝热可逆膨胀: $Q_2 = 0, \Delta U_2 = W_2 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$
- 等温可逆压缩: $\Delta U_3 = 0, W_3 = nRT \ln \frac{V_3}{V_4}, Q_3 = -W_3$
- 绝热可逆压缩: $Q_4 = 0, \Delta U_4 = W_4 = \int_{T_2}^{T_1} n C_{V,m} dT$

Carnot 循环

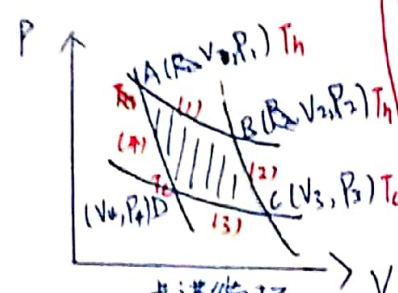
热机效率

- $\eta = \frac{-W}{Q} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$
- 两热源温度差个, η 个

致冷

$$\beta = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

热泵



整个过程

卡诺循环

$$\Delta U = 0$$

$$Q = Q_{吸} + Q_{放}$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W_1 + W_3$$

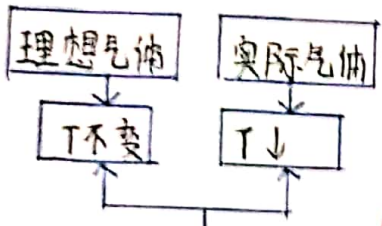
$$= nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

又 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

则 $W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$



热力学第一定律



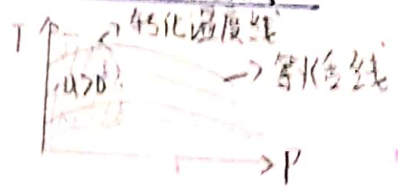
节流膨胀 Joule-Thomson

条件 $P_{左} > P_{右}, dp < 0$
 左: $W_1 = -P_1 \Delta V_1 = -P_1 V_{12}$
 右: $W_2 = -P_2 \Delta V_2 = -P_2 V_{21}$
 $Q=0 \Rightarrow U_2 - U_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1, \Delta H = 0$

$\Delta U, \Delta H$
 $U_2 - U_1$
 $> 0, T \downarrow \rightarrow$ 致冷
 $= 0, T$ 不变
 $< 0, T \uparrow \rightarrow$ 致热

转化温度 $U_2 - U_1 = 0$ 时的温度

等焓曲线



- 气体液化应用
- (1) 空气液化 \rightarrow 分离 O_2 与 N_2
 - (2) 气体液化可提供低温
 - (3) 林德法、克劳德法

热化学

反应进度 $\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{d n_B}{\nu_B}$

$\Delta_r H_m$ $\Delta_r H_m^0 = \frac{\Delta_r H}{\xi} = \Delta_r U_m + \sum \nu_B R T$

热效应
 等容: $\Delta U = Q_V$
 等压: $\Delta H = Q_P$
 $\Rightarrow \Delta_r H = \Delta U + \Delta n R T$
 $Q_P = Q_V + \Delta n R T$

赫斯定律

反应的热效应只与始、终状态有关

热力学第一定律

几种热效应

$\Delta_r H_m^\ominus$

即为反应的热效应

定义：最稳单质 $P^\ominus, T \rightarrow 1 \text{ mol B}$ 的焓变

计算： $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus$

- 注意
- (1) 相对于单质的相对焓变
 - (2) 最稳单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$
 - (3) 注明 T
 - (4) 注明 B 的相态

自键键焓

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \epsilon(\text{成}) - \sum \epsilon(\text{断})$

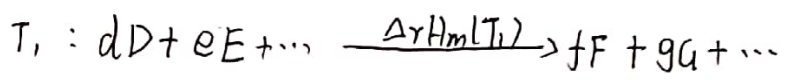
$\Delta_c H_m^\ominus$

定义：1 mol B $\xrightarrow{P^\ominus, T}$ 完全氧化 指定产物 焓变

计算： $\Delta_r H_m^\ominus = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus$

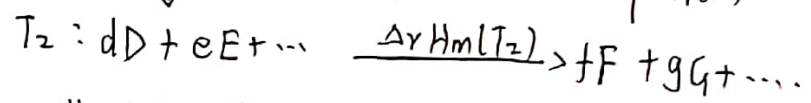
$\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$

Kirchhoff



$\downarrow \Delta H(1)$

$\uparrow \Delta H(2)$



$\Delta_r H_m(T_1) = \Delta H(1) + \Delta_r H_m(T_2) + \Delta H(2)$

$\Delta H(1) = \int_{T_1}^{T_2} d(C_{p,m}(D))dT + \int_{T_1}^{T_2} e(C_{p,m}(E))dT$

$\Delta H(2) = \int_{T_2}^{T_1} f(C_{p,m}(F))dT + \int_{T_2}^{T_1} g(C_{p,m}(G))dT$

