

2.2 热力学第一定律 (能量守恒定律)

The first law of thermodynamics

能量既不可能无缘无故的产生，也不会无缘无故的消失，只会从一种形式转变为另一种形式。

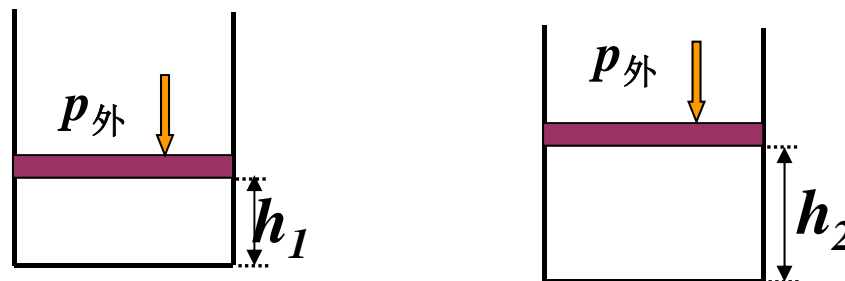
一 热和功(Q & W)

热(Q): 系统和环境之间的温度差异引起的能量传递方式

功(W): 除热以外所有其它能量传递形式

体积功: 因系统体积变化而做的功, 也称**膨胀功**

非体积功: 除体积功之外的其他方式的功, 也称**有用功**



$$\begin{aligned} W &= FS = -p_{\text{外}} A(h_2 - h_1) = -p_{\text{外}} (Ah_2 - Ah_1) \\ &= -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V \end{aligned}$$

Q 和 W 的符号

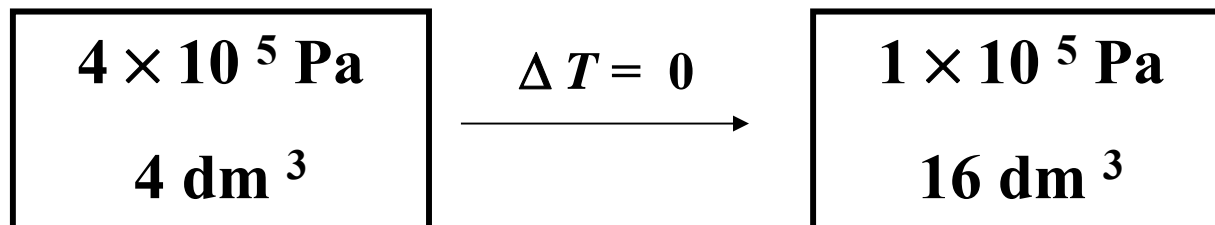
系统吸热: $Q > 0$; 系统放热: $Q < 0$

环境对系统做功: $W > 0$; 系统对环境做功: $W < 0$

热和功是系统和环境之间交换的能量, 与系统状态变化的具体方式(过程)有关, 所以热和功**不是状态函数**

热和功与途径的关系

理想气体的等温膨胀过程:



自由膨胀: $p = 0$ $w = 0$

恒外压膨胀: $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$W = -p\Delta V = -1 \times 10^5 \times (16 - 4) \times 10^{-3} \\ = -1200 \text{ J}$$

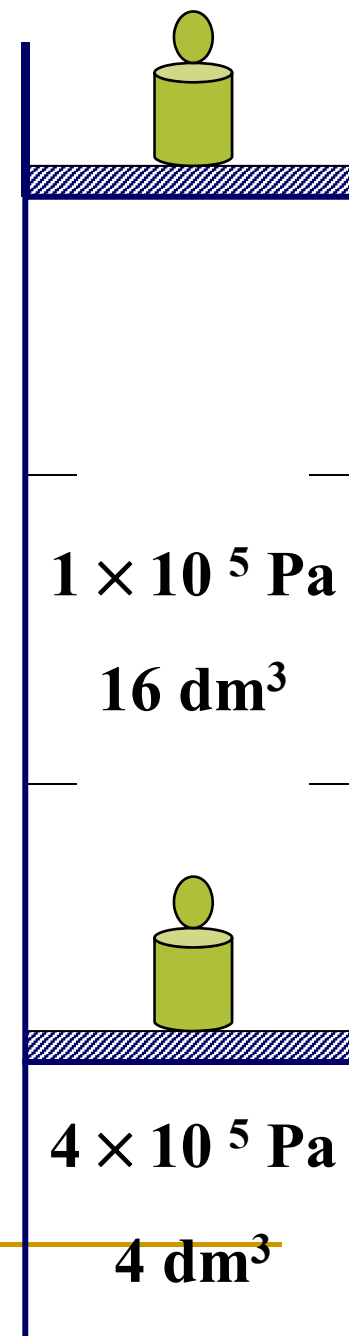
分次膨胀: 先反抗外压 $p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 膨胀到 8 dm^3

$$W_1 = -2 \times 10^5 \times (8 - 4) \times 10^{-3} = -800 \text{ J}$$

再反抗外压 $p_2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 膨胀到 16 dm^3

$$W_2 = -1 \times 10^5 \times (16 - 8) \times 10^{-3} = -800 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -1600 \text{ J}$$



途径不同，完成同一过程时，体系的功不相等。

如果我们将上述过程分解成无数次(可逆膨胀)，则体系所做的功应该最多。即——

自由膨胀所作的功最小而可逆膨胀所作的功最大

$$W_{\max} = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$\text{电功: } W'_{\max} = -nFE$$

二 热力学第一定律的数学表达式

1 热力学能(内能, U): 系统内部各种形式能量的总和。

内能 { 分子平、转、振动能
分子间势能
电子运动能
原子间键能
.....

U 取决于体系的状态, 是状态函数, 广度性质

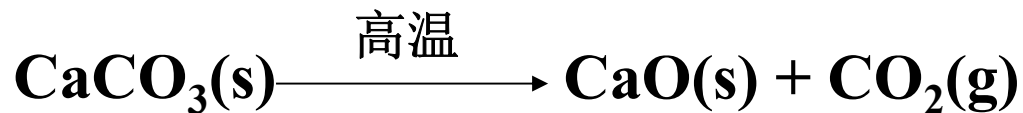
U 的绝对值无法测得, 但 ΔU 可测得

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

始态 U_1

发生热的传递
发生功的传递

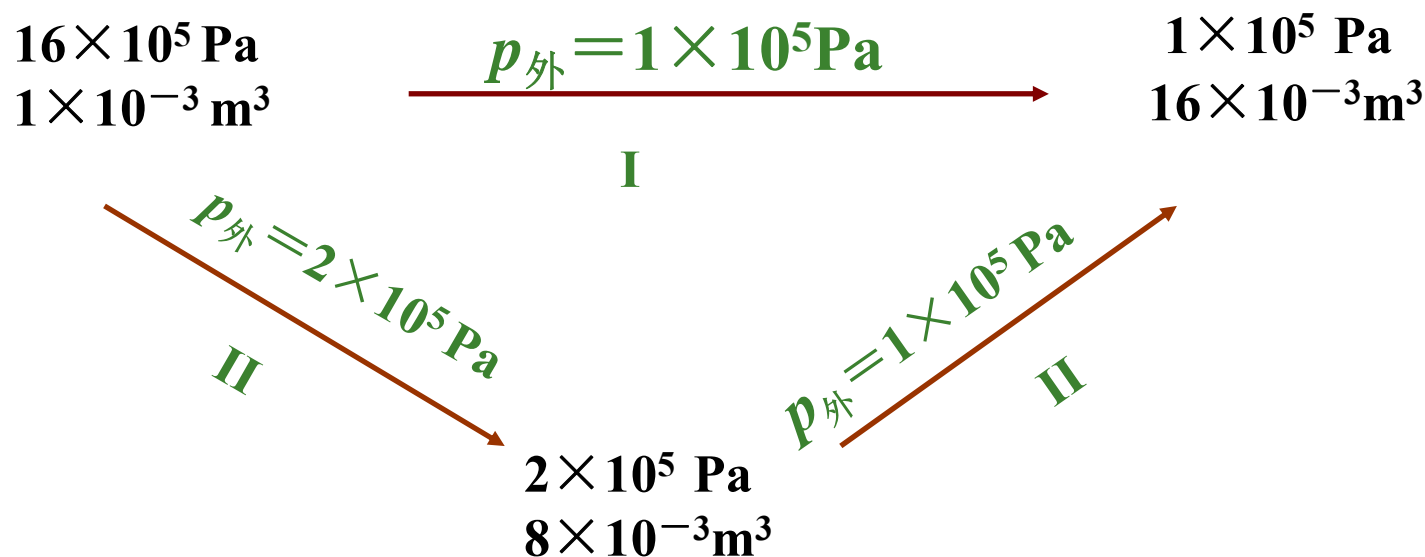
终态 U_2



$$\Delta U = Q + W$$

系统内能的变化等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统所做的功

例2.9 在一定温度下，一定量的气体发生以下反应：



已知： $Q_I = -1000 \text{ J}$ ，求 W_I 、 W_{II} 、 ΔU_I 、 ΔU_{II} 、 Q_{II}

解： $W_I = -p\Delta V = -1 \times 10^5 \times (16 - 1) \times 10^{-3} = -1500 \text{ J}$

$$W_{II} = -2 \times 10^5 \times (8 - 1) \times 10^{-3} - 1 \times 10^5 \times (16 - 8) \times 10^{-3} = -2200 \text{ J}$$

路径I和II具有相同的始终态，所以：

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = Q_I + W_I = -1000 - 1500 = -2500 \text{ J}$$

$$\Delta U_{II} = Q_{II} + W_{II}$$

$$Q_{II} = \Delta U_{II} - W_{II} = -2500 - (-2200) = -300 \text{ J}$$

2.3 化学反应热效应

一 等容热效应(Q_v): 等温等容过程的热效应

$\Delta V = 0$, $W = -p\Delta V = 0$, 不做体积功

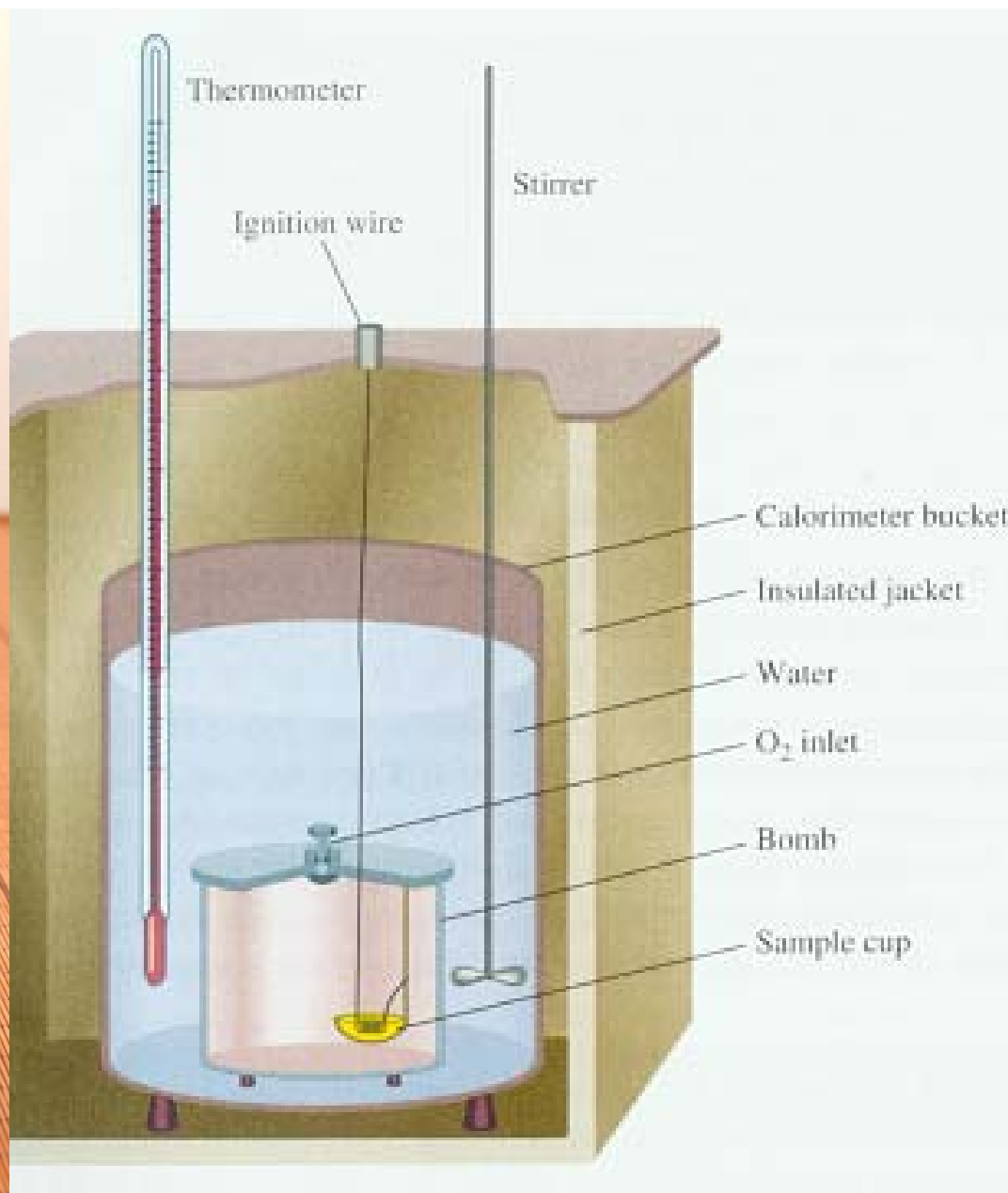
$$\Delta U = Q + W = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

反应中系统内能的变化 (ΔU) 在数值上等于等容热效应 Q_v

Q_v 的实验方法测量：弹式量热器

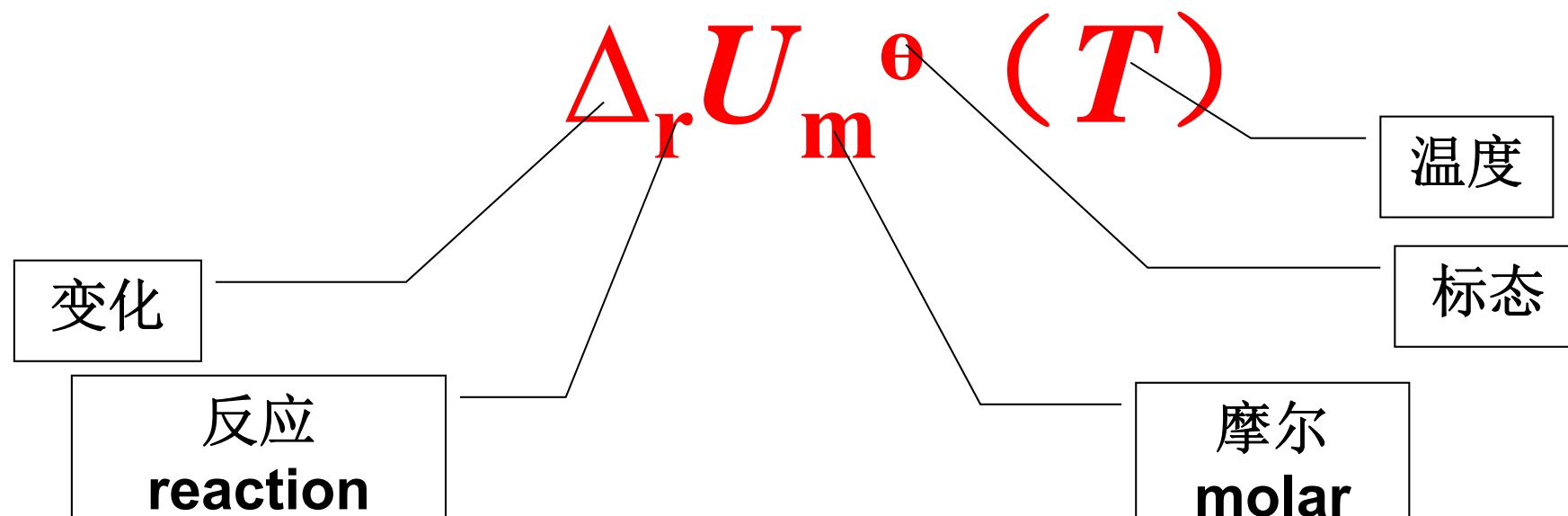
(点火 → 燃烧 → 反应结束)



摩尔反应热 Q_m 与反应的标准摩尔内能变 $\Delta_r U_m^\theta$

Q_m : 当反应进度是1mol时的反应热

$\Delta_r U_m^\theta$: 热力学标准态下, 反应进度是1mol时的内能变



热力学标准态(θ):

气体: 分压均为 p^θ (101325Pa, 有时定义为101.3kPa或100kPa)

液体、固体: 纯相

溶液: 各组分浓度均为 c^θ ($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

温度: 无要求

二等压热效应(Q_p): 等温等压过程的热效应

$$\Delta U = Q_p + W$$

$W = -p\Delta V$, 做体积功

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

三 焓(H , Enthalpy)

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

$$\text{令 } H \equiv U + pV \quad H_1 = U_1 + pV_1 \quad H_2 = U_2 + pV_2$$

$$Q_p = \Delta H$$

H 是 状态函数, 广度性质

H 的绝对值无法测得, 但 ΔH 可测得

ΔH : 反应或过程中焓的变化, 简称焓变。状态函数, 广度性质。
在数值上等于 Q_p

四 ΔU 和 ΔH 的关系

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

a: 只有固体、液体参加的反应: $\Delta V \approx 0$, $\Delta U \approx \Delta H$

b: 有气体参加的反应: (假设反应前后气体物质的量为 n_1 , n_2)

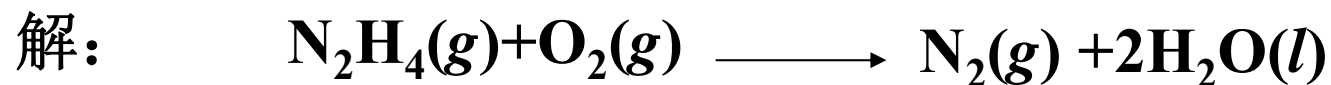
$$\Delta V = V_2 - V_1 = (n_2 - n_1) \frac{RT}{p} = \frac{\Delta n RT}{p}$$

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V = Q_p - \Delta n RT$$

Δn 指气体分子
物质的量的变化

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

例2.10 1.00g火箭燃料联氨 N_2H_4 在 O_2 中完全燃烧(等容)时, 放热20.7 kJ (25°C), 试求1mol N_2H_4 在 25°C 燃烧时的内能变化和等压反应热。



1mol N_2H_4 在等容下燃烧放热: $Q_V = -20.7 \times 32.0 = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta U = Q_V = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_V = Q_p - \Delta nRT$$

即:
$$Q_p = Q_V + \Delta nRT = -662 + (1 - 2) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$$
$$= -664 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.3 反应热的计算

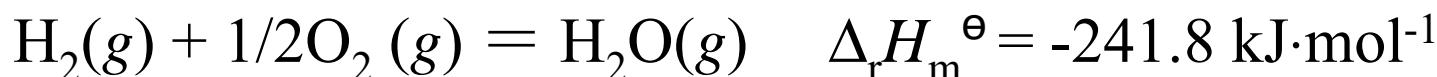
一 热化学方程式： 标明反应热效应的化学方程式。



热化学方程式的正确书写方法：

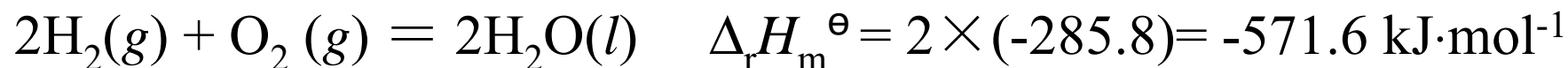
(1) 分别用 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 和 $\Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\ominus}$ 表示等压反应热和等容反应热

(2) 注明物态： *s* (固)， *l* (液)， *g* (气)， *aq* (水溶液)

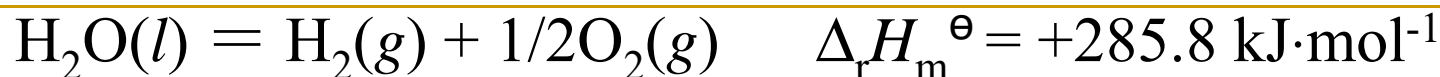


(3) 注明温度*T*， 若为**298K**， 可不写。

(4) 配平系数可为分数， 配平系数不同， 反应热不同



(5) 相同条件下正、逆反应的反应热数值相等， 符号相反。

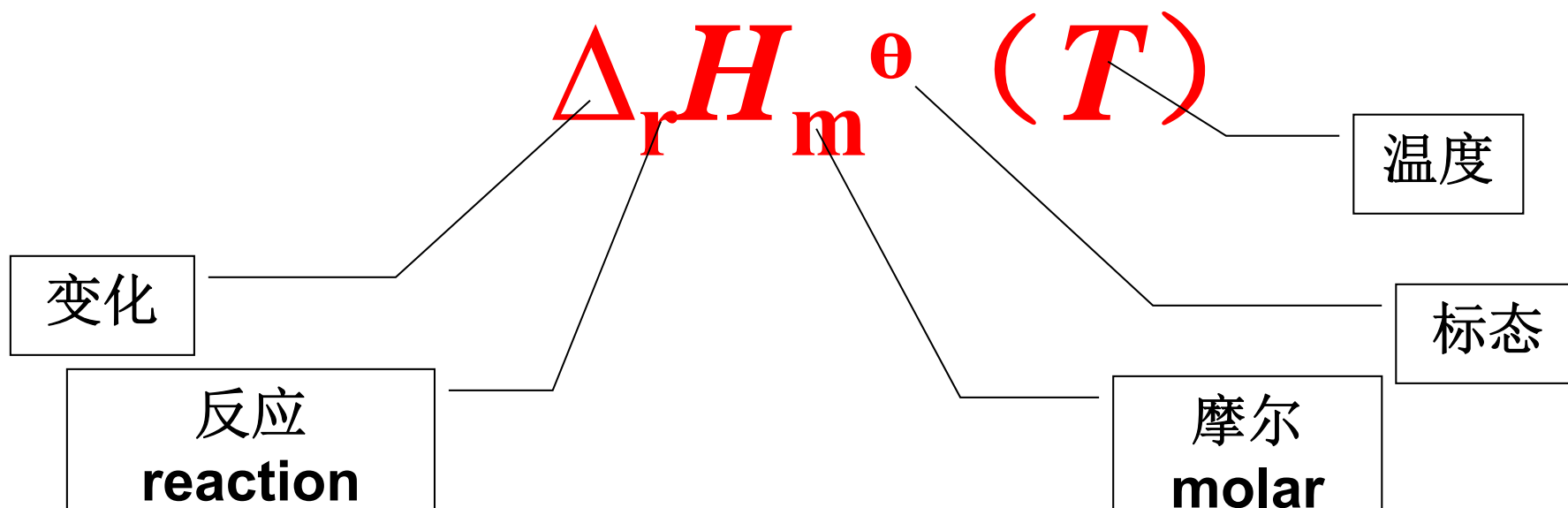


二 反应的标准摩尔焓变与物质的标准摩尔生成焓

$\Delta_r H_m^\theta(T)$ (反应焓)

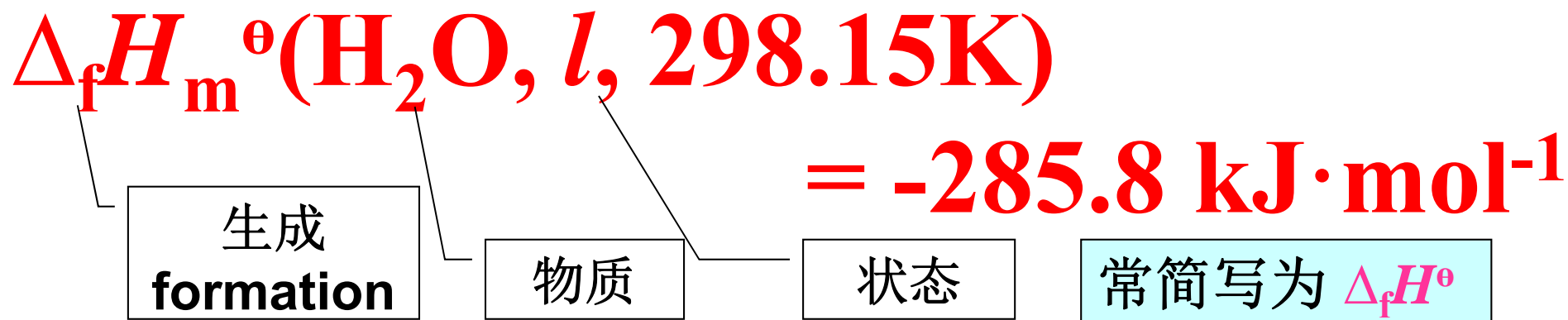
$\Delta_f H_m^\theta(T)$ (生成焓)

1 反应的标准摩尔焓变：热力学标准态下反应进度为1mol时的焓变



随温度变化不大。常简写为 ΔH_m^θ 或 ΔH^θ

2 标准摩尔生成焓：热力学标准态和指定温度下，由指定单质生成1mol物质时的焓变



指定单质：一般为多种单质中的最稳定的种类，其标准摩尔生成焓为零，如 C(石墨)， $\text{O}_2(\text{g})$ ， $\text{N}_2(\text{g})$ ， $\text{Cl}_2(\text{g})$ ， $\text{Br}_2(\text{l})$ ， $\text{I}_2(\text{s})$ ，S(斜方)，P(白磷)

离子的标准摩尔生成焓：热力学标准态和指定温度下，由指定单质生成1mol溶于大量溶剂中的离子时的焓变

由于只含单个离子的溶液是无法存在的，规定H⁺离子的标准生成焓为零，即：

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, aq) = 0$$

离子标准摩尔生成焓和物质的标准摩尔生成焓使用方法完全相同。

P595附录4：298.15K和100kPa下一些单质和化合物的热力学常数

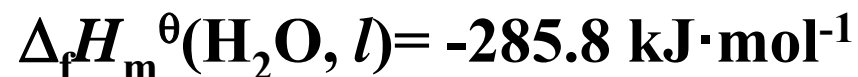
若已知, $\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, g) = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应:



若已知:



则可知: $\Delta_f H_m^\theta(\text{C, 金刚石}) = +1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,



注意:

$\Delta_f H_m^\circ(T)$ 和 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 在本质上都是一定反应的焓变。

若某一反应的写法改变, 其 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 亦随之变化, 如:



但 $\Delta_f H_m^\circ(T)$ 特指生成1mol物质时候的焓变:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l, 273\text{K}) = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{不变})$$

附录4中的 $\Delta_f H_m^\circ$ 数据都是298K的。在其他温度下, 反应焓 $\Delta_r H_m^\circ$ 与反应温度有关, 但受温度的影响很小, 在无机化学课程中, 我们近似认为在一般温度范围内 $\Delta_r H_m^\circ$ 和298K时的 $\Delta_r H_m^\circ$ 相等.

$$\Delta_r H_m^\circ(T) \approx \Delta_r H_m^\circ(298\text{K})$$