

§ 3.1 热力学第一定律

一、基本概念和术语

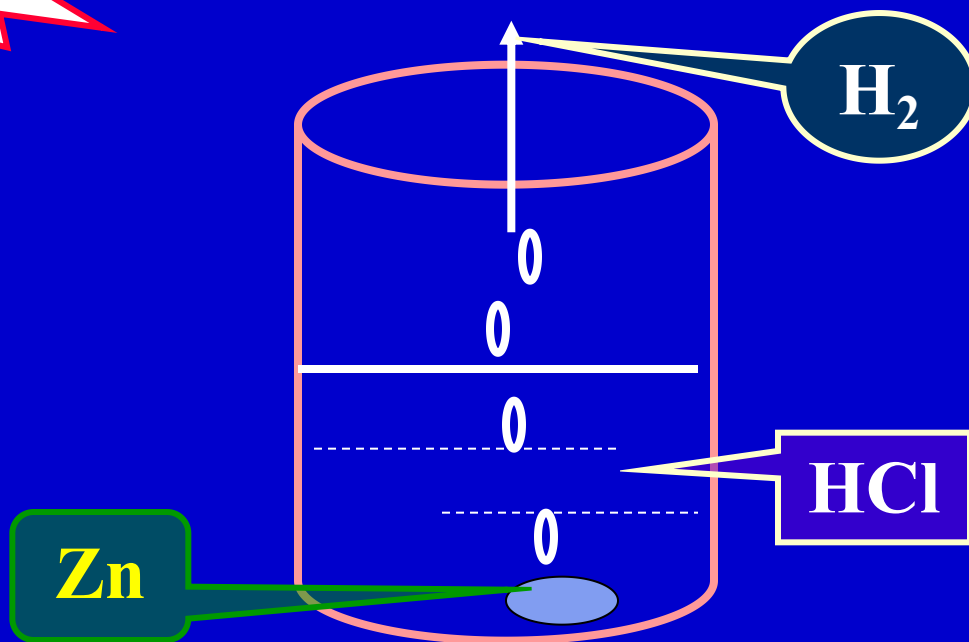
1、系统和环境

系统——作为研究对象的那一部分物质和空间。

环境——系统外与系统有密切联系的其他物质和空间。

说明

系统和环境是根据需要人为划分的



系统和环境的相互作用包括：**能量传递和物质传递。**

按传递的情况不同 可将系统分为三类

A) **敞开系统**——

系统与环境之间既有物质交换又有能量交换；

B) **封闭系统**——

系统与环境之间没有物质交换 仅有能量交换；

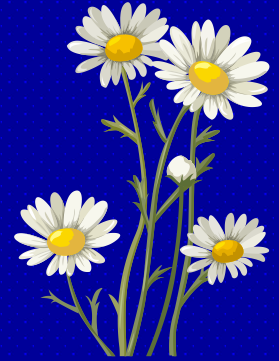
C) **孤立系统**——

系统与环境之间既没有物质交换也没有能量交换。

2、状态函数

(1) 定义

状态函数——描述系统热力学状态的物理量。



(2) 特征

- ① 系统状态一定，状态函数便有定值；状态函数值发生变化，系统状态随之改变。
- ② 状态函数的改变量只取决于系统的始态和终态,与变化途径无关。

恒压过程

373 K, 100 KPa

恒温过程

298 K, 100 KPa

373 K, 200 KPa

始 态

$\Delta p = 100\text{kPa}$

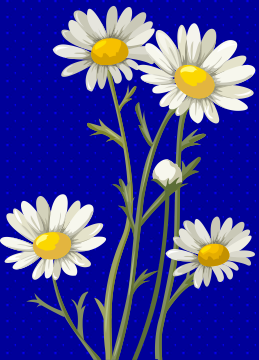
$\Delta T = 75\text{K}$

终 态

恒温过程

298 K, 200 KPa

恒压过程



3、功和热

(1) 定义

功和热是系统的状态发生变化时，系统与环境交换能量的两种不同形式。

热 —— 系统与环境之间因温度不同而传递的能量形式。

功 —— 系统与环境之间除热以外的其它能量传递形式。

(2) 属性 —— 功和热都不是状态函数（与途径有关）

(3) 符号规定和单位

热力学中，热用符号 Q 表示，功用符号 W 表示。

规定：系统吸热时 Q 为正值，系统放热时， Q 为负值。

系统对环境做功， W 为正值；环境对系统做功， W 为负值。

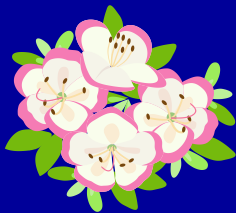
热和功均具有能量单位：通常用 kJ 。

(4) 功的分类

体积功——由于系统体积变化反抗外力作用而与环境交换的功。

非体积功——除体积功以外的其他功。如电功

体积功的计算公式： $W_{\text{体积}} = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$



4、内能

内能——系统内部能量的总和，符号“ U ”，
具有能量单位。

U 包括：① 系统内部分子(或离子、原子)的动能；

② 分子间的位能；

③ 分子内部具有的能量(包括分子内各种粒子

例如原子、原子核、电子等运动的能量及粒子间相互作用的能量)。

1) 内能是状态函数。

2) 无法确知 U 的绝对值。

二、热力学第一定律 —— 能量守恒定律

1、文字表述

“自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，可以从一种形式转化为另一种形式，可以从一种物质传递到另一物质，在转化和传递过程中总能量不变。”

2、数学表达式

对于一封闭系统， $\Delta U = Q - W$



(计算时注意 Q 和 W 正负值的规定)

：练习

1. 系统放出60kJ的热，并对环境做了40kJ的功， $\Delta U = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
2. 系统吸收60kJ的热，环境对系统做了60kJ的功， $\Delta U = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

1. **-100kJ**

2. **120kJ**

练习：某理想气体在恒定外压(93.3 kPa)下膨胀，其体积从50.0 L变到150 L,同时吸收6.48kJ的热量。计算系统做功及系统内能变化。

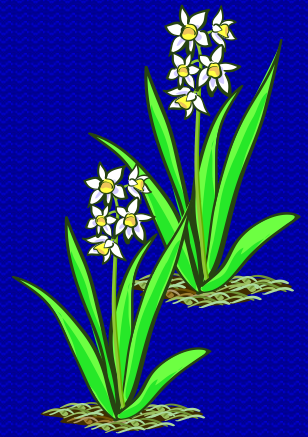
解： $W = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$

$$= 93.3 \times (150 - 50) \times 10^{-3} = \mathbf{9.33 \text{ kJ}}$$

根据热力学第一定律，可得：

$$\Delta U = Q - W$$

$$= 6.48 - 9.33 = \mathbf{-2.85 \text{ kJ}}$$





§ 3.2 热化学

化学反应进行时往往伴随着热量的释放或吸收。

研究化学反应中反应热的科学称为——热化学

一、基本概念

1、反应热

发生化学反应时，若系统不做非体积功，当反应终态温度恢复到反应始态温度时，系统所吸收或放出的热量，称为——化学反应热

两个要素：

$$W_{\text{非体积功}} = 0, \quad T_{\text{始态}} = T_{\text{终态}}$$

2、恒压反应热

恒压反应——恒压条件下完成的化学反应。

恒压反应热——恒压反应的反应热。用“ Q_p ”表示。

根据热力学第一定律：

发生化学反应时，
在反应系统 p 不变， $W_{\text{非体积功}} = 0$ ，
 $T_{\text{始态}} = T_{\text{终态}}$ 的条件下：

$$Q = Q_p$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$W = W_{\text{体积}} = p\Delta V$$

讨论

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

- ① Q_p 不等于 ΔU ，两者差值为 $p\Delta V$ ；
- ② 对于只有液态或固态物质参加的反应，因 ΔV 很小，故 $p\Delta V \approx 0$ ，则 $Q_p \approx \Delta U$ ；
- ③ 对于有气体参加的化学反应，设气体为理想气体，根据 $pV = nRT$ ，
则 $p\Delta V = pV_{g, \text{生成物}} - pV_{g, \text{反应物}}$
 $= n_{g, \text{生成物}}RT - n_{g, \text{反应物}}RT = (\Delta n)RT$

$$Q_p = \Delta U + (\Delta n)RT$$

计算 Δn 时
只考虑气体

✎: 已知 1 mol 的 C_6H_6 按下式反应:



在 298.15 K, 100 kPa 时, $\Delta U = -3165.74 \text{ kJ}$

求此反应的 Q_p 。(设气体为理想气体)

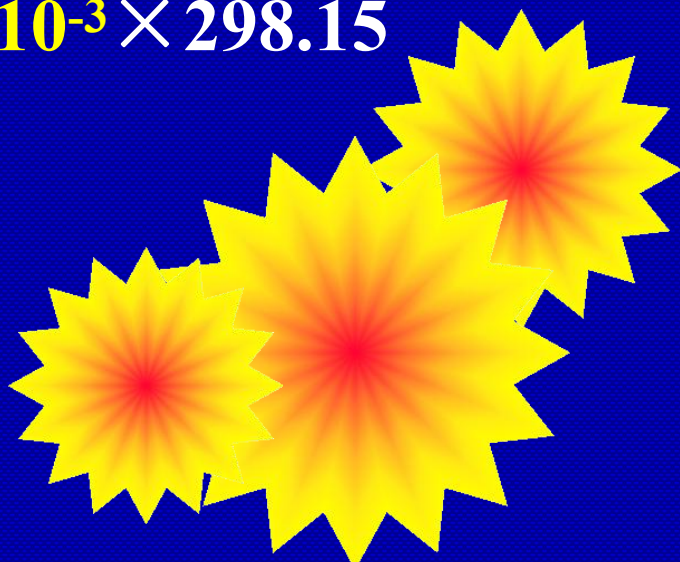
解: 由于气体均为理想气体, 则:

$$Q_p = \Delta U + (\Delta n)RT$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -3165.74 + (6 - 15/2) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15$$

$$= -3169.46 \text{ kJ}$$



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/216233035030010135>