



热力学第一定律



化学化工学院
物化教研室



- 2.1 热力学基本概念
- 2.2 热力学第一定律
- 2.3 体积功、准静态过程和可逆过程
- 2.4 恒容热、恒压热和焓
- 2.5 热容
- 2.6 热力学第一定律对理想气体的应用（焦耳实验、理想气体的热力学能和焓、绝热过程）

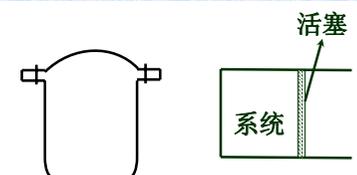
- 2.7 相变化过程
- 2.8 节流膨胀与焦耳—汤姆逊效应
- 2.9 化学计量数、反应进度和标准摩尔反应焓
- 2.10 由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

系统 (System)

——被划定的研究对象，是人们根据需要从周围的物体中划分出来的一部分，亦称为**物系或系统**。

环境 (surroundings)

——与系统密切相关、有相互作用或影响所能及的部分。



反应器中的系统 气缸中的系统



喷射气体钢瓶中剩余的气体为系统

说明：(1) 系统与环境之间有确定的边界，**实际的或是假想的界面**相隔开；

(2) 划分不是固定不变的，可随着讨论问题的不同而不同。

系统分类

根据系统与环境之间物质交换和能量传递的关系不同，可把系统分为三类：

(1) 封闭系统 (closed system)

又称密闭系统，指的是系统与环境之间无物质交换，但有能量传递。

(2) 敞开系统 (open system)

系统与环境之间既有物质交换，又有能量传递。

(3) 隔离系统 (isolated system)

系统与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为孤立系统。

(2) 状态和状态函数

状态指的是静止的系统内部的状态，即其热力学状态。

热力学系统是大量分子、原子、离子等微粒子组成的宏观集合体，系统所处的状态，可以用 p, V, T, U, S, A, G 等宏观的性质来描述，我们把决定系统状态的各种性质称为状态函数（或状态性质，或称为热力学性质）。

状态函数

(1) 当系统处于一定的状态时，各种性质具有一定值；

(2) 彼此之间相互关联，指定其中的几个，其余的随之而定，即只有部分状态性质是独立的。

经验表明，在除压力外没有其它广义力的条件下，对于有一定量的纯物质构成的单相系统，只需指定任意两个能独立改变的性质，即可确定系统的状态。

状态函数的数学特征

1、当系统的状态变化时，状态性质变化的数值，只取决于系统的始态和终态。

从上述特征可导出：当系统经历一系列状态变化，最后回至原来始态时，状态函数 Z 的数值应无变化：

$$\oint dZ = 0$$

2. 状态性质在数学上具有全微分的性质。

状态函数的数学特征

一定量的纯物质构成的单相系统

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

$$\text{令 } M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

$$\text{则 } \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x &= \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right) \\ \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y &= \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right) \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \text{麦克斯韦关系式}$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

状态函数的数学特征

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

$$dZ = 0$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad \text{即} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Z}\right)_y \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Z = -1$$

循环关系式

异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

状态函数的分类

物质性质 $\left\{ \begin{array}{l} \text{宏观性质: } T, p, V, \rho, C_p, \eta, U \\ \text{微观性质: 指的是原子、分子等粒子的结构、运动状况、它们之间的相互作用等等。} \end{array} \right.$

宏观性质是微观性质的综合体现。热力学中讨论的是系统的宏观性质，通常简称为性质。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

状态函数的分类

广度性质 (extensive properties)

又称为容量性质，它的数值与系统的数量有关，如体积、质量、热力学能、熵等；具有加和性，在数学上是一次齐函数。

强度性质 (intensive properties)

取决于系统自身的特点，与系统的数量无关，如 T 、 P 、 ρ 、 η 等，不具有加和性，在数学上是零次齐函数。

强度性质 = 广度性质 / 系统的量 (质量或物质的量)

$$\text{例如: } V_m = \frac{V}{n}, U_m = \frac{U}{n}, H_m = \frac{H}{n}, c_p = \frac{C_p}{m}$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

热力学平衡态

热力学平衡态包括下列几个平衡:

热平衡

机械(力)平衡

物质平衡(相平衡、化学平衡)

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

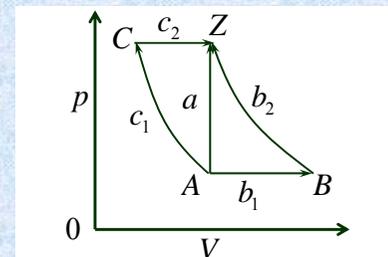
2005-7-17

过程和途径

• **过程**: 系统从某一状态变化到另一状态的经历; 过程前的状态称为始态, 过程后的状态成为末态。

• **途径**: 系统从一个始态→末态所经历的一系列的具体步骤或全部过程的总和。

如: 一定量某理想气体从300K, 100kPa的始态A, 发生单纯 pVT 变化, 达到的末态Z, 可经历如下几条不同的途径。



气体单纯 pVT 变化过程的不同途径

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

2.2 能量守恒—热力学第一定律

- 功和热
- 内能
- 能量守恒定律
- 第一定律的文字表述
- 第一定律的数学表达式

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

1、功

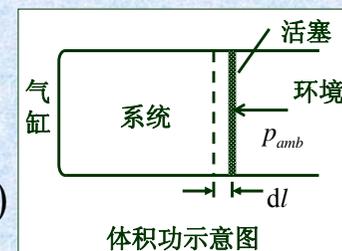
已知: 气缸的内截面积为 A_s , 活塞至气缸底部的长度为 l , 即气体的体积为 $V=A_s l$

假设活塞无质量、与气缸壁无摩擦, 在环境压力 p_{amb} 为下移动了的距离 dl , 根据功的定义:

$$\delta W = -F dl$$

式中 F 为外力, 将 $F = p_{amb} A_s$ 代入上式, 得:

$$\begin{aligned}\delta W &= -p_{amb} A_s dl = -p_{amb} d(A_s l) \\ &= -p_{amb} dV\end{aligned}$$



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

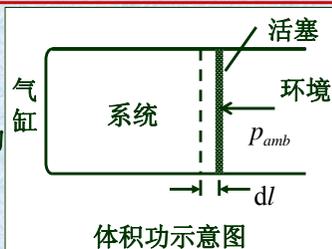
2005-7-17

1、功

$$\delta W = -p_{amb}dV \longrightarrow \text{功的定义式}$$

$p > p_{amb}, dV > 0, \delta W < 0$, 系统对环境作功

$p < p_{amb}, dV < 0, \delta W > 0$, 环境对系统作功



如 $p_{amb} = 0$, 即气体向真空膨胀时, 则 $\delta W = 0$,

对于宏观过程, 体积功得计算式为: $W = -\int p_{amb} dV$

对于恒外压过程(环境压力恒定得过程), 则 $W = -p_{amb} \Delta V$ 。

1、功

可以证明, 功不是状态函数:

$$\delta W = -Fdl = -pAdl = -pdV$$

$$\because V = f(T, p), \therefore dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\delta W = -p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = -(MdT + Ndp)$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}, \frac{\partial N}{\partial T} = p \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \neq 0, \therefore \frac{\partial M}{\partial p} \neq \frac{\partial N}{\partial T}$$

2、热

2、热 (Q) :

由于系统与外界之间温度的不同, 导致两者之间交换的能量称为热, 符号为 Q , 单位为 J 。

(1) 系统温度高于环境温度, 系统放热, $Q < 0$;

(2) 系统温度低于环境温度, 系统吸热, $Q > 0$ 。

按照系统内变化的类型不同, 热可分为: 混合热、溶解热、融化热、蒸发热、反应热等等。

3、内能

内能 (internal energy), 现在又称热力学能 (thermodynamic energy)。

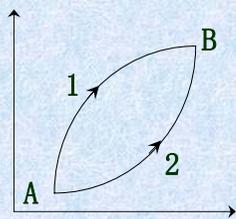
内能用符号 U 表示, 单位为 J ; 为广度性质, 摩尔内能 $U_m = U/n$ 为强度性质。

对于纯物质的单相密闭系统来说, p 、 V 、 T 中任选两个独立的变量即可决定系统的状态: $U = f(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

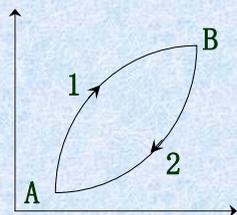
内能

内能是状态性质

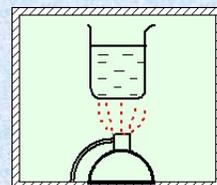


$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = U_B - U_A$$

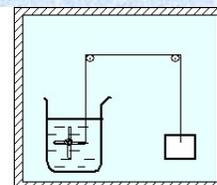
$$\oint dU = 0$$



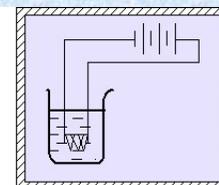
能量守恒定律



(1) 直接加热



(2) 机械功形式



(3) 电功形式

图2-2 使体系水温升高的三种不同形式

用上述三种方法（热和功的形式）都可使系统（烧杯中的水）温度由 T_1 升高至 T_2 ，即增加系统的能量；说明热、功和系统能量之间存在一定的关系。

4、第一定律的文字表述

热力学第一定律 (The First Law of Thermodynamics)

是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式，

说明内能、热和功之间可以相互转化，但总的能量不变。

热力学第一定律的数学表达式的微分式为：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

或
$$dU = \delta Q - p_{amb} dV + \delta W'$$

积分式为
$$\Delta U = Q + W \text{ 或 } \Delta U = Q - \sum p_{amb} dV + W'$$

第一定律的文字表述

1、第一类永动机是不可能制成的。

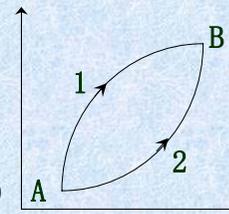
第一类永动机：不消耗能量，却能不断对外做功的机器。

2、热力学能是系统的状态性质

如不是状态性质，则： $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$

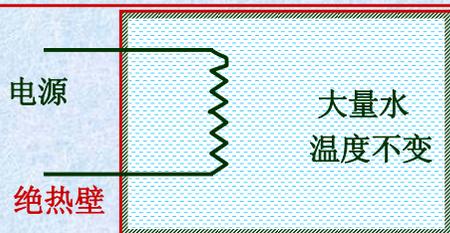
设 $\Delta U_1 > \Delta U_2$

经历一循环过程后： $\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 > 0$



3、隔离系统的能量不变：

例：一电炉丝浸于大量水中，接上电源，通电一段时间后关闭：



1. 电炉丝为系统
2. 电炉丝和水为系统
3. 电炉丝、电源和水为系统

判断 Q , W , ΔU 是 >0 , <0 , 还是 $=0$?

解：1: 系统状态未变，故 $\Delta U=0$ ，水(环境)吸热 $Q<0$ ，电源(环境)做功 $W>0$

2: 系统绝热，故 $Q=0$ ，电源(环境)做功 $W>0$ ， $\Delta U=Q+W = W>0$

3: 为隔离系统，故 $\Delta U=0$ ， $Q=0$ ， $W=0$

2.3 恒容热、恒压热和焓

$$dU = \delta Q - p_{amb} dV + \delta W'$$

封闭系统，只做体积功，则： $dU = \delta Q - p_{amb} dV$

如系统发生一个恒容的过程，则 $dU = \delta Q - p_{amb} dV = 0$

1、恒容热 Q_V

$$dU = \delta Q_V \text{ 或 } \Delta U = Q_V$$

即系统在定容且非体积功为0的过程中与环境交换的热。

2.3 恒容热、恒压热和焓

2、恒压热 Q_p

恒压过程（即系统的压力等于环境的压力且维持不变）：

$$p_{amb} = p = \text{定值}$$

$$\delta Q_p = dU + p_{amb} dV - \delta W' \quad p_{amb} = p, \delta W' = 0 \quad dU + p dV$$

$$= dU + d(pV) = d(U + pV)$$

$$\text{令} \quad H \equiv U + pV \quad \text{焓}$$

$$\therefore \quad \delta Q_p = dH \quad (dp = 0, \delta W' = 0)$$

$$\text{积分式为:} \quad Q_p = \Delta H$$

即过程的恒压热在量值上等于过程的焓变。

2.3 恒容热、恒压热和焓

3、焓 $H \equiv U + pV$

即系统的焓等于系统的热力学能与系统的压力体积乘积之和。

由上述焓定义式可知：

(1) $U+pV$ 具有能量的量纲，故焓的单位为J；

(2) 焓是状态函数，且为广度性质；

$$\left. \begin{array}{l} H_m = H/n \quad \text{摩尔焓} \\ h = H/m \quad \text{质量焓} \end{array} \right\} \text{强度性质}$$

2.3 恒容热、恒压热和焓

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

或 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

(1) 当 $p_1 = p_2$ 且 V 发生变化时: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

(2) 当 $V_1 = V_2$ 且 p 发生变化时: $\Delta H = \Delta U + V\Delta p$

对于系统内只有凝聚态物质发生的pVT变化, 相变化和化学变化, 通常在变化前后体积和压力改变不大, 除非特别要求, 一般可认为

$$\Delta(pV) \approx 0$$

2.4 热容 (heat capacity)

对于组成不变的均相封闭系统, 不考虑非膨胀功, 如系统吸收一微小的热量 δQ 而使得温度升高 dT , 则 $\delta Q/dT$ 为热容:

热容 $C = \frac{\delta Q}{dT}$ 单位为 $J \cdot K^{-1}$

如系统吸热 Q , 温度从 T_1 升高到 T_2 , 则:

平均热容: $\langle C \rangle = \frac{Q}{T_2 - T_1}$ 单位 $J \cdot K^{-1}$

比热容: 规定物质的数量为 $1g$ (或 $1kg$) 的热容。

它的单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ 或 $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ 。

摩尔热容 C_m : 规定物质的数量为 $1mol$ 的热容。单位为: $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

热容 (heat capacity)

恒压热容:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dH = \delta Q_p = C_p dT$$

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT = n \int C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

摩尔恒压热容 (温度和压力的函数)

如温度范围较小, 可认为摩尔恒压热容不随温度的改变而改变

热容 (heat capacity)

通常将处于标准压力下的摩尔恒压热容称为**标准摩尔恒压热容**, 用 $C_{p,m}^\ominus$ 来表示; 第三章可以证明, 压力对恒压热容的影响很小, 可以近似认为

$$C_{p,m}^\ominus \approx C_{p,m}$$

比恒压热容: $c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{n C_{p,m}}{m} = \frac{C_{p,m}}{M} = \left(\frac{\partial H/n}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$

平均摩尔恒压热容: $\bar{C}_{p,m} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT}{(T_2 - T_1)}$

热容 (heat capacity)

恒容热容:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$dU = \delta Q_V = C_V dT$$

$$\Delta U = Q_V = \int C_V dT = n \int C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

摩尔恒容热容

如温度范围较小, 可认为摩尔恒容热容不随温度的改变而改变

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

热容 (heat capacity)

通常将处于标准压力下的摩尔恒压热容称为标准摩尔恒压热容, 用 $C_{V,m}^\ominus$ 来表示;

比恒容热容:

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{n C_{V,m}}{m} = \frac{C_{V,m}}{M} = \left(\frac{\partial U/n}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

一般封闭系统 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(U_m + PV_m)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

$$\text{又 } U_m = f(T, V_m) \Rightarrow dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m$$

$$\text{即: } dU_m = C_{V,m} dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m$$

$$\text{在恒压的条件下两边除上 } dT: \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p = C_{V,m} + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

一般封闭系统 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差

$$\therefore C_{p,m} - C_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

一般来说, 对固体和液体, $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 因素为主, 对于气体来说, $p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 因素为主。

$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T$ 项一般难以测量, 对于固体或液体, 其力学响应函数——体积膨胀系数和恒温压缩系数, 较易测量, 它们的定义分别为:

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

一般封闭系统 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p : \text{热膨胀系数}; \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T : \text{压缩系数};$$

由热力学第二定律可得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \text{代入} \quad C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha VT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

由循环关系式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

一般封闭系统 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{k_T} \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{\alpha^2 V_m T}{k_T}$$

对于理想气体来说:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{V} \cdot \left(-\frac{1}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} = \frac{pVT}{T^2} = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

理想气体的热容

对于理想气体的混合物:

$$C_{p,m}(\text{mix}) = \sum_B y(B) C_{p,m}(B)$$

$$C_{v,m}(\text{mix}) = \sum_B y(B) C_{v,m}(B)$$

即理想气体的混合物的摩尔热容等于各气体摩尔热容与其摩尔分数的乘积之和。

热容 (heat capacity)

热容与温度的关系:

热容与温度的函数关系因物质、物态和温度区间的不同而有不同的形式。例如, 气体的恒压摩尔热容与 T 的关系有如下经验式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$$

或

$$C_{p,m} = a + bT + c'/T^2 + \dots$$

式中 a, b, c, c', \dots 是经验常数, 其值由实验确定, 它随物质及温度范围的不同而不同。

恒压过程中:

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT = n \int C_{p,m} dT = n \int C_{p,m} dT = n \int (a + bT + cT^2 + \dots) dT$$

$$\text{或} = n \int (a + bT + c/T^2 + \dots) dT$$

$$H = U + pV \xrightarrow{p \text{一定}} \Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

对于理想气体: $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - nR\Delta T$

对于凝聚态物质: $p\Delta V \approx 0 \quad \therefore \Delta U \approx \Delta H = Q_p$

2.5 焦耳实验, 理想气体的热力学能和焓

- 盖·吕萨克—焦耳实验
- 理想气体的热力学能和焓
- 理想气体的U、H与热容的关系

1、盖-吕萨克—焦耳实验

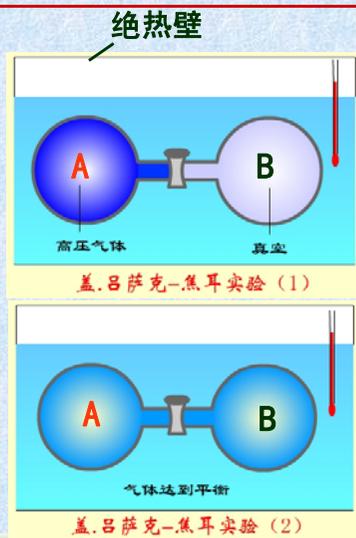
盖·吕萨克—焦耳实验

取A、B及气体为系统, 水浴为环境:
则

水浴温度不变: $Q=0$;

没有对外做功: $W=0$;

根据热力学第一定律: $\Delta U=0$



2、理想气体的内能

由焦耳实验可知:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV = 0 \quad \left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dV \neq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

即热力学能只是温度的函数。

不足之处: 焦耳实验不够精确, 严格的说, 只有当 $P \rightarrow 0$, 或者说只有理想气体才符合, 即理想气体的热力学能才只是温度的函数。

3、理想气体的焓

当状态发生微小的改变时：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

由焓的定义式： $H = U + pV$ 对于理想气体来说， $pV = nRT$ \rightarrow

一定量理想气体的焓也只是温度的函数

$$\text{即 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \text{或} \quad H = f(T)$$

4、理想气体的U、H与热容的关系

对于理想气体来说：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = nC_{V,m} dT$$

$$\Delta U = \int C_V dT = n \int C_{V,m} dT = nC_{V,m} \Delta T \quad (\text{不限定恒容, 故此处 } \Delta U \neq Q_V)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT = nC_{p,m} dT$$

$$\Delta H = \int C_p dT = n \int C_{p,m} dT = nC_{p,m} \Delta T \quad (\text{不限定恒压, 故此处 } \Delta H \neq Q_p)$$

适用条件：**封闭系统，理想气体，不做其它功。**

2. 6 气体可逆膨胀压缩过程，理想气体绝热可逆过程方程式

- 气体可逆膨胀压缩过程
- 理想气体恒温可逆过程
- 理想气体绝热可逆过程
- 可逆传热过程

由功与不同过程的关系来讨论可逆过程

设在恒温下，一定量理想气体在活塞筒中克服外压 p_{amb} ，经4种不同途径，体积从 V_1 膨胀到 V_2 所作的功。

1. 自由膨胀 (free expansion)

$$\delta W = -p_{amb} dV \quad W_1 = 0$$

2. 一次恒外压膨胀 (p_{amb} 保持不变)

$$W_2 = -\int_{V_1}^{V_2} p_{amb} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = -p_2(V_2 - V_1)$$

系统所作功的大小如阴影面积所示。

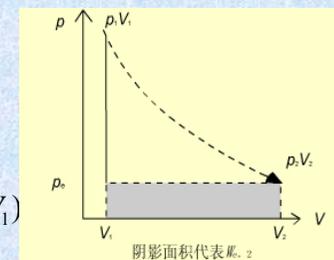


图1 恒外压膨胀

3. 多次恒外压膨胀

$$W_3 = -p'(V' - V_1) \\ -p''(V'' - V') \\ -p_2(V_2 - V'')$$

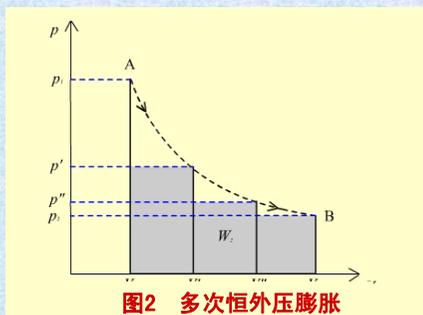


图2 多次恒外压膨胀

所作的功等于3次做功的加和。

4. 外压比内压小一个无穷小的值

$$p_{\text{amb}} = p - dp$$

$$W_4 = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$

$$W_4 = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dp + \int_{V_1}^{V_2} dp dV$$

$$\cong -\int_{V_1}^{V_2} p dp = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

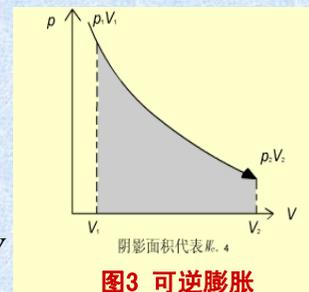


图3 可逆膨胀

从上述四个不同的途径可以看出, $|W_1| < |W_2| < |W_3| < |W_4|$, 即外压总比内压小一无限小的膨胀过程环境得到的功最大。由于内外压只差无限小, 过程进行得很慢, 所经历的每一状态与上一状态和下一状态之间, 体系的各项性质的差别必然也很小, 可以认为每一状态接近于平衡态。所以整个过程可以看成是有一系列极其接近平衡的状态完成的, 这个过程称为“准静态过程”。

压缩过程

将体积从 V_2 压缩到 V_1 , 有如下三种途径:

1. 一次恒外压压缩

在外压为 p_1 下, 一次从 V_2 压缩到 V_1 , 环境对系统所作的功 (即系统得到的功) 为:

$$W_1' = -p_1(V_1 - V_2)$$

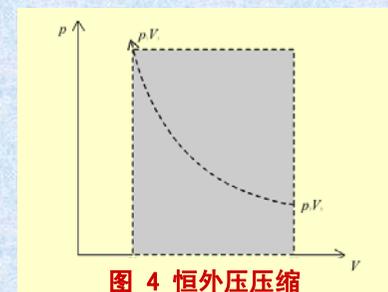


图4 恒外压压缩



2. 多次恒外压压缩

$$W_2' = -p''(V'' - V_2) - p'(V' - V'') - p_1(V_1 - V')$$

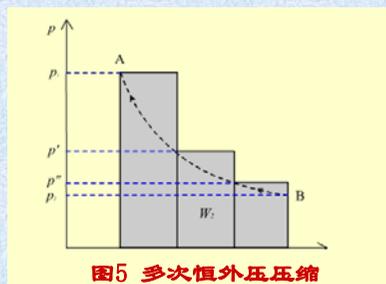


图5 多次恒外压压缩

整个过程所作的功为三步加和。



3. 外压比内压大一个无穷小的值

$$p_{amb} = p + dp$$

$$W_3' = -\int_{V_2}^{V_1} (p + dp)dV = -\int_{V_2}^{V_1} pdV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -W_4$$

经过一次可逆膨胀和一次可逆压缩，系统和环境都能恢复到原状。

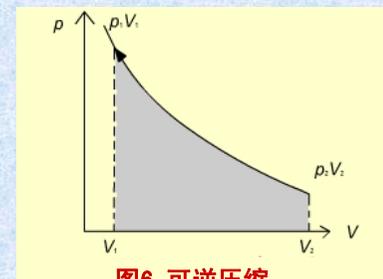
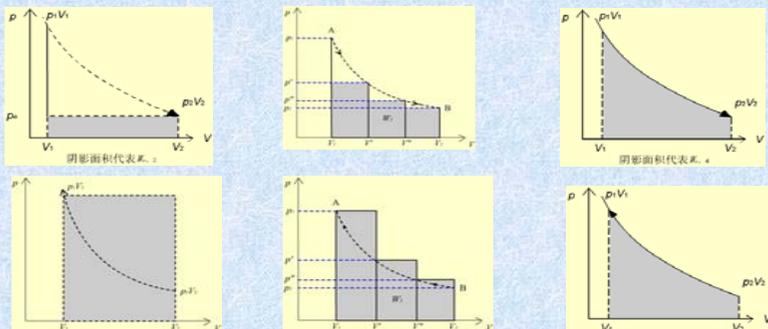


图6 可逆压缩

可逆过程 (reversible process)



系统经过某一过程从状态 (1) 变到状态 (2) 之后，如果能使系统和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化，则该过程称为**热力学可逆过程**。否则为不可逆过程。



可逆过程 (reversible process)



可逆过程的特点：

- (1) 可逆过程的推动力无限小，期间经过一系列的平衡态，过程进行得无限缓慢；
- (2) 可逆过程结束后，系统系统若沿原途径逆向回复到原始态，则环境也同时回复到原始态；
- (3) 恒温可逆过程中，系统对环境作最大功，环境对系统作最小功。

2、理想气体的恒温可逆过程

在恒温过程中，理想气体热力学能不变，焓不变：

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

根据热力学第一定律： $Q = -W$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \text{ 或 } W = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$Q = -W = -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

或 $Q = -W = -nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

3、理想气体的绝热过程 (adiabatic process)

1、绝热过程

在绝热过程中，系统与环境间无热的传递，但可以有功的交换。根据热力学第一定律：

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta W \end{aligned}$$

这时，若系统对外做功，内能下降，系统温度必然降低，反之，则系统温度升高。因此绝热压缩，使系统温度升高，而绝热膨胀，可获得低温。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

3、理想气体的绝热过程 (adiabatic process)

对于理想气体：

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = W$$

2、恒外压下绝热膨胀，上式可写成：

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{amb}(V_2 - V_1)$$

3、绝热可逆过程：在绝热的条件下，让气体进行可逆的膨胀（或压缩）。

$$dU = \delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV \quad \text{又} \quad dU = nC_{V,m}dT$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

3、理想气体的绝热过程 (adiabatic process)

$$nC_{V,m}dT = -\frac{nRT}{V}dV \Rightarrow nC_{V,m}dT + \frac{nRT}{V}dV = 0$$

即 $\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_{V,m}} \cdot \frac{dV}{V} = 0$

$$\left. \begin{aligned} \text{令 } C_{p,m}/C_{V,m} &= \gamma (\text{热容商}) \\ \text{又 } C_{p,m} - C_{V,m} &= R \end{aligned} \right\} \longrightarrow \frac{R}{C_{V,m}} = \gamma - 1$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{不定积分后得:} \longrightarrow \ln T + (\gamma - 1) \ln V = C$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

5、理想气体的绝热过程 (adiabatic process)

即 $\ln T \cdot V^{\gamma-1} = C$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

将 $T=pV/nR$ 、 $V=nRT/p$ 代入上式，可得：

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

理想气体绝热可逆过程的过程方程式

$$pV^n = C' \quad \text{多方过程方程}$$

绝热可逆过程的膨胀功

$$dU = \delta W = nC_{V,m} dT \Rightarrow W = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \xrightarrow{pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma (p_0, V_0 \text{ 系统任一状态下得压力体积值})}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} dV = - p_0 V_0^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

$$W = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

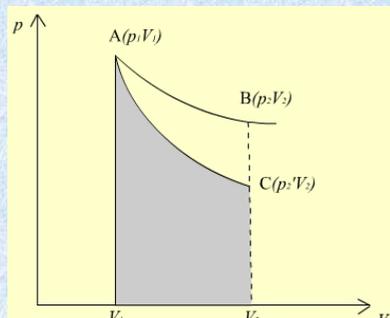
将 $p_0 V_0^\gamma = p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$ 及 $\gamma = nC_{p,m} / C_{V,m}$ 代入上式，可得

$$W = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

3、理想气体的绝热过程 (adiabatic process)

恒温可逆膨胀与绝热可逆膨胀的比较

同样从A点出发，达到相同的终态体积，恒温可逆过程所作的功 (AB线下面积) 大于绝热可逆过程所作的功 (AC线下面积)。



AB: 恒温可逆过程, AC: 绝热可逆过程

2.8 相变化过程

相变化：系统中同一物质在不同相之间的转变。

1、相变焓 (主要讨论纯物质)

质量为 m ，物质的量 n 为的物质 B 在恒定的压力温度下发生相变化：



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_\alpha^\beta H = H(\beta) - H(\alpha) \quad \longrightarrow \quad \text{相变焓} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_\alpha^\beta H_m = \Delta_\alpha^\beta H / n \quad \longrightarrow \quad \text{摩尔相变焓} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_\alpha^\beta h = \Delta_\alpha^\beta H / m \quad \longrightarrow \quad \text{比相变焓} \end{array} \right.$$

2.7 相变化过程

相变化的类型不同，则相变焓的表示方法也不同：

摩尔熔化焓 $\longrightarrow \Delta_{\text{fus}} H_m = -\Delta_{\text{l}}^{\text{s}} H_m$ 摩尔凝固焓

摩尔蒸发焓 $\longrightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = -\Delta_{\text{g}}^{\text{l}} H_m$ 摩尔凝结焓

摩尔升华焓 $\longrightarrow \Delta_{\text{sub}} H_m = -\Delta_{\text{g}}^{\text{s}} H_m$ 摩尔凝华焓

摩尔转变焓 $\longrightarrow \Delta_{\text{trs}} H_m$

注：转变焓应标明晶型转变的方向。

◀ 上一内容

▶ 下一内容

◊ 回主目录

↪ 返回

2005-7-17

2.7 相变化过程

(1) 熔化和晶型转化过程

1、恒温恒压时： $Q_p = \Delta H, W = -p\Delta V \approx 0, \Delta U \approx \Delta H$

2、恒温，但压力有所变化： $W \approx 0, Q \approx \Delta U, \Delta U \approx \Delta H$

(2) 蒸发和升华

1、恒温恒压时： $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - pV_g \approx \Delta H - nRT$

$$Q_p = \Delta H, W = -p\Delta V \approx pV_g \approx nRT$$

2、恒温，非恒压： $Q_p \neq \Delta H$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - pV_g \approx \Delta H - nRT$$

◀ 上一内容

▶ 下一内容

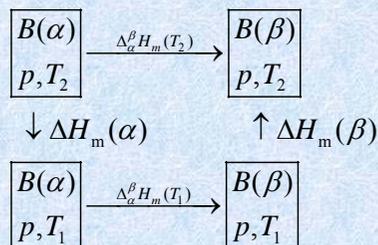
◊ 回主目录

↪ 返回

2005-7-17

相变焓与温度的关系

以物质B从 α 相变至 β 相的摩尔相变焓为例：



由图可知： $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta H_m(\alpha) + \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \Delta H_m(\beta)$

$$\Delta H_m(\alpha) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\alpha) dT, \Delta H_m(\beta) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

◀ 上一内容

▶ 下一内容

◊ 回主目录

↪ 返回

2005-7-17

相变焓与温度的关系

$$\text{令 } \Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta H_m(\alpha) + \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \Delta H_m(\beta)$$

$$= \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\alpha) dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$= \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\alpha) dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$= \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

◀ 上一内容

▶ 下一内容

◊ 回主目录

↪ 返回

2005-7-17

2.9 化学反应的热效应

- 恒压、恒容热效应
- 反应进度
- 热化学方程式
- 压力的标准态
- 盖斯定律

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

恒压、恒容热效应

反应热效应: 不做非体积功的条件下, 系统发生反应后, 产物的温度回到反应前始态时的温度, 系统放出或吸收的热量, 称为该反应的热效应。

恒压热效应 Q_p 反应在恒压下进行所产生的热效应为 Q_p , 因为不做非体积功, 故 $Q_p = \Delta_r H$ 。

恒容热效应 Q_v 反应在定容下进行所产生的热效应为 Q_v , 因为不做非体积功, $Q_v = \Delta_r U$, 氧弹量热计中测定的是 Q_v 。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

恒压、恒容热效应

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta pV$$

对于理想气体来说: $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$

Q_p 与 Q_v 的关系

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

式中 Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值, 并假定气体为理想气体。

$$\begin{cases} \Delta n > 0, & \Delta_r H > \Delta_r U \\ \Delta n < 0, & \Delta_r H < \Delta_r U \\ \Delta n = 0, & \Delta_r H = \Delta_r U \end{cases}$$

← 上一内容

→ 下一内容

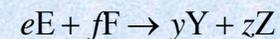
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

化学计量系数

任一化学方程式:



可写作: $0 = -eE - fF + yY + zZ$

表示成: $0 = \sum_B \nu_B B$

其中 ν_B 即为 B 的化学计量系数。

说明: 反应物的化学计量系数为负, 产物的化学计量系数为正。

← 上一内容

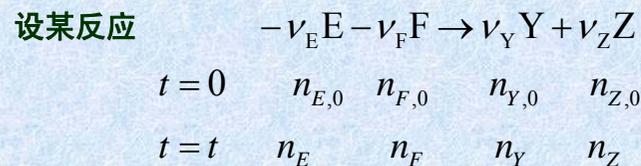
→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

反应进度 (extent of reaction)



20世纪初比利时的DeDonder引进反应进度 ξ 的定义为:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \xi \text{单位: mol}$$

n_B 为反应方程式中任一物质B的物质的量, ν_B 为B物质的化学计量系数。对上式进行积分:

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

反应进度 (extent of reaction)

$$\int_{\xi_0}^{\xi} d\xi = \int_{n_B(\xi_0)}^{n_B(\xi)} \frac{dn_B}{\nu_B}$$
$$\longrightarrow \Delta\xi = \xi - \xi_0 = \{n_B(\xi) - n_B(\xi_0)\} / \nu_B$$

若规定反应开始时 $\xi_0 = 0$, 则: $\xi = \Delta n_B / \nu_B$

$$\text{即 } \xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$$

n_B 为t时刻B物质的物质的量, $n_{B,0}$ 为反应前B物质的物质的量。

← 上一内容

→ 下一内容

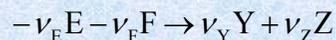
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

摩尔反应焓

对于化学反应:



其反应焓:

$$\Delta_r H = n_Y H_m^*(Y) + n_Z H_m^*(Z) - n_E H_m^*(E) - n_F H_m^*(F)$$

摩尔反应焓即为反应焓与反应进度之比。

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta\xi$$

将 $\Delta\xi = -\frac{n_E}{\nu_E} = -\frac{n_F}{\nu_F} = \frac{n_Y}{\nu_Y} = \frac{n_Z}{\nu_Z}$ 代入上式, 可得

$$\Delta_r H_m = \nu_Y H_m^*(Y) + \nu_Z H_m^*(Z) - \nu_E H_m^*(E) - \nu_F H_m^*(F) = \sum_B \nu_B H_m^*(B)$$

← 上一内容

→ 下一内容

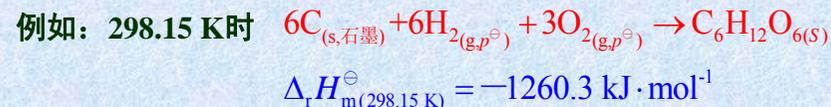
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。



式中: $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 在一定温度下 (298.15 K), 各自处于纯态及标准压力下的反应物, 反应生成同样温度下各自处于纯态及标准压力下的产物, 这一过程的摩尔反应焓——**标准摩尔反应焓**。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

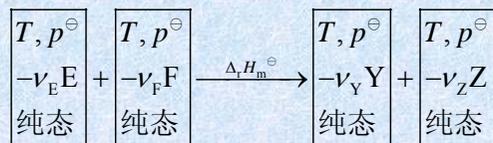
2005-7-17

热化学方程式

根据摩尔反应焓的定义，可得标准摩尔反应焓为：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B)$$

式中 $H_m^\ominus(B)$ 为反应中任一物质B的标准摩尔焓。用图表示如下：



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

物质的标准态

气体的标准态：压力为 p^\ominus 的理想气体，是假想态。

固体、液体的标准态：压力为 p^\ominus 的纯固体或纯液体。

标准态不规定温度，每个温度都有一个标准态。

一般298.15 K时的标准态数据有表可查。

← 上一内容

→ 下一内容

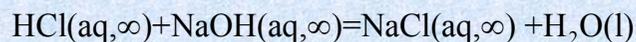
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

热化学方程式

- (1) 写出普通化学方程，满足质量平衡；
- (2) 表示出反应的热效应值；
- (3) 必须标明反应的温度或压力；
- (4) 必须标明参与反应物质的聚集状态；
- (5) 如果是溶液参加反应，则要表明溶液的组成；



$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -57.32\text{kJ/mol}$$

- (6) 注意参与反应物质的数量，方程式计量系数不同，生成物质数量不一样，热效应也不同。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

赫斯定律 (Hess's law)

1840年，根据大量的实验事实赫斯提出了一个定律：

反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。不管反应是一步完成的，还是分几步完成的，其热效应相同，当然要保持反应条件（如温度、压力等）不变。

应用：对于进行得太慢的或反应程度不易控制而无法直接测定反应热的化学反应，可以用赫斯定律，利用容易测定的反应热来计算不容易测定的反应热。

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

离子生成焓

因为溶液是电中性的，正、负离子总是同时存在，不可能得到单一离子的生成焓。

所以，规定了一个目前被公认的相对标准：**标准压力下，在无限稀薄的水溶液中， H^+ 的摩尔生成焓等于零。**

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

其它离子生成焓都是与这个标准比较的相对值。

← 上一内容

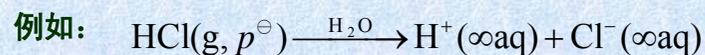
→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

离子生成焓



$$\begin{aligned} \Delta_{sol} H_m^\ominus(298\text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(H^+, \infty aq) + \Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, \infty aq) - \Delta_f H_m^\ominus(HCl, g) \\ &= -75.14\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

查表得
$$\Delta_f H_m^\ominus(HCl, g) = -92.30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

规定：
$$\Delta_f H_m^\ominus(H^+, \infty aq) = 0$$

所以：
$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, \infty aq) &= -75.14\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-92.30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -167.44\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

标准摩尔燃烧焓

标准摩尔燃烧焓：在标准压力下，反应温度时，1mol物质B完全氧化成相同温度的指定产物时的焓变称为**标准摩尔燃烧焓 (Standard molar enthalpy of combustion)**

用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ (物质、相态、温度) 表示。

- 下标“c”表示combustion。
- 上标“ \ominus ”表示各物均处于标准压力下。
- 下标“m”表示反应进度为1 mol时。

← 上一内容

→ 下一内容

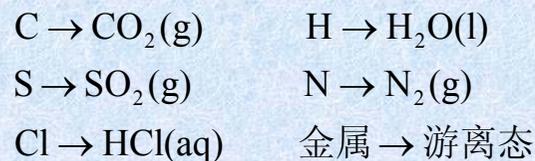
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

标准燃烧焓

指定产物通常规定为：



显然，规定的指定产物不同，焓变值也不同，查表时应注意。298.15 K时的燃烧焓值有表可查。

← 上一内容

→ 下一内容

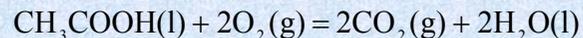
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

标准燃烧焓

例如：在298.15 K及标准压力下：



$$\Delta_r H_m^\ominus = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 298.15 \text{ K}) = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

显然，根据标准摩尔燃烧焓的定义，所指定产物如 $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 等的标准摩尔燃烧焓，在任何温度 T 时，其值均为零。

标准燃烧焓

相同种类相同数量
各自处在标准压力
 p^\ominus 下的稳定单质

T, p^\ominus
 $x\text{O}_2(\text{g})$
纯态

T, p^\ominus
 $x\text{O}_2(\text{g})$
纯态

T, p^\ominus
 $-v_E E$
纯态

T, p^\ominus
 $-v_F F$
纯态

T, p^\ominus
 $-v_Y Y$
纯态

T, p^\ominus
 $-v_Z Z$
纯态

+

+

$\xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus}$

$$\Delta H_1 = -v_E \Delta_c H_m^\ominus(E) - v_F \Delta_c H_m^\ominus(F)$$

$$\Delta H_2 = v_Y \Delta_c H_m^\ominus(Y) + v_Z \Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

$$\text{因 } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\ominus$$

$$\text{故 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -v_Y \Delta_c H_m^\ominus(Y) - v_Z \Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

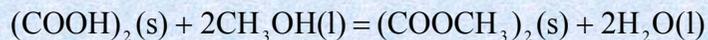
$$-v_E \Delta_c H_m^\ominus(E) - v_F \Delta_c H_m^\ominus(F)$$

$$\text{即 } \Delta_r H_m^\ominus = -\sum_B v_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

化学反应的焓变值等于各反应物燃烧焓的总和减去各产物燃烧焓的总和。

标准燃烧焓

又如：在298.15 K和标准压力下，有反应：



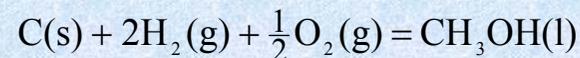
(A) (B) (C) (D)

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(A) + 2\Delta_c H_m^\ominus(B) - \Delta_c H_m^\ominus(C)$$

利用燃烧焓求生成焓

用这种方法可以求一些不能由单质直接合成的有机物的生成焓。

例如：在298.15 K和标准压力下：

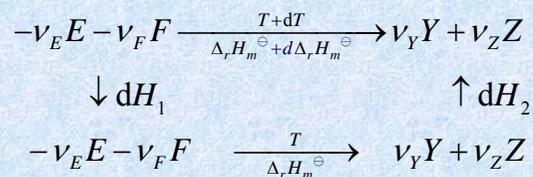


该反应的反应焓变就是 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的生成焓，则：

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}, \text{s}) + 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$$

$$- \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$$

3、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律



由盖斯定律可知：

$$d\Delta_r H_m^\ominus = dH_1 + dH_2$$

$$\therefore dH_1 = \{-v_E C_{p,m(E)}^\ominus - v_F C_{p,m(F)}^\ominus\}(-dT) = \{v_E C_{p,m(E)}^\ominus + v_F C_{p,m(F)}^\ominus\}dT$$

$$dH_2 = \{v_Y C_{p,m(Y)}^\ominus + v_Z C_{p,m(Z)}^\ominus\}dT$$

3、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律

$$\therefore d\Delta_r H_m^\ominus = dH_1 + dH_2$$

$$= \{v_E C_{p,m(E)}^\ominus + v_F C_{p,m(F)}^\ominus + v_Y C_{p,m(Y)}^\ominus + v_Z C_{p,m(Z)}^\ominus\}dT$$

$$\therefore d\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B v_B C_{p,m}^\ominus(B) dT$$

$$\text{令 } \Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B v_B C_{p,m}^\ominus(B)$$

$$d\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT \longrightarrow \text{基尔霍夫的微分方程}$$

3、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律

$$-v_E E - v_F F \rightarrow v_Y Y + v_Z Z$$

$$\Delta_r H_{m(T)}^\ominus = v_Y H_{m(Y)}^\ominus + v_Z H_{m(Z)}^\ominus - (-v_E H_{m(E)}^\ominus - v_F H_{m(F)}^\ominus)$$

$$= v_Y H_{m(Y)}^\ominus + v_Z H_{m(Z)}^\ominus + v_E H_{m(E)}^\ominus + v_F H_{m(F)}^\ominus$$

P一定时，对T微分：

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_{m(T)}^\ominus}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (v_Y H_{m(Y)}^\ominus)}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (v_Z H_{m(Z)}^\ominus)}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (v_E H_{m(E)}^\ominus)}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (v_F H_{m(F)}^\ominus)}{\partial T}\right)_p$$

$$= v_Y C_{p,m(Y)}^\ominus + v_Z C_{p,m(Z)}^\ominus + v_E C_{p,m(E)}^\ominus + v_F C_{p,m(F)}^\ominus$$

$$= \Delta_r C_{p,m}^\ominus \quad \left(\frac{\partial (\Delta_r H_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$$

3、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT$$

1、如 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus$ 随温度变化较小，可将它看成常数；

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_{p,m}^\ominus (T_2 - T_1)$$

→ 基尔霍夫方程

2、如 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus$ 随温度变化较大，只要将 $C_{p,m}^\ominus - T$ 的关系式代入，就可从一个温度时的焓变求另一个温度下的焓变。

$$C_{p,m}^\ominus = a + bT + cT^2$$

3、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律

$$\Delta a = \sum_B v_B a_B, \Delta b = \sum_B v_B b_B, \Delta c = \sum_B v_B c_B$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \int \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT = \int (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 \end{aligned}$$

← 上一内容

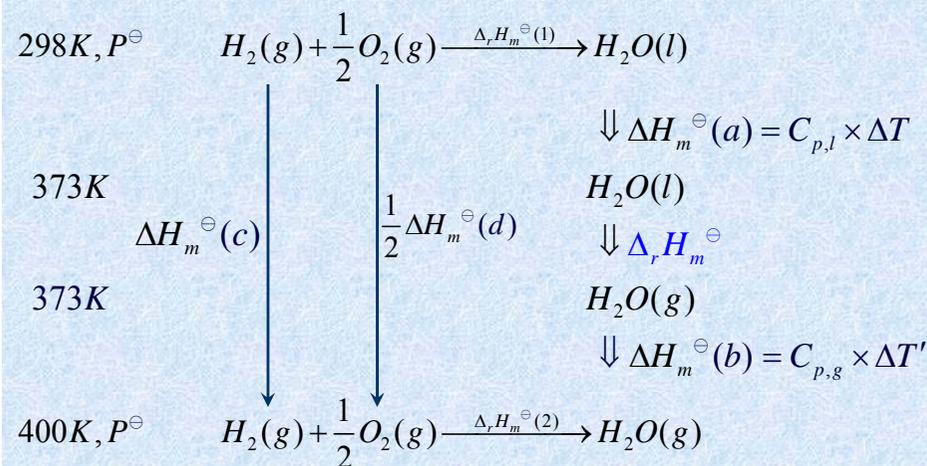
→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

如有物质发生相变，就要进行分段积分。



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

燃烧和爆炸反应的最高温度

例如，燃烧，爆炸反应，由于速度快，来不及与环境发生热交换，近似作为绝热反应处理，以求出火焰和爆炸产物的最高温度。

恒压燃烧反应所能达到的最高温度称为最高火焰温度。恒容爆炸反应，在产物达到最高温度时，系统内的压力也达到最大。

计算恒压燃烧反应所最高火焰温度的依据： $Q_p = \Delta H = 0$

计算恒容爆炸反应的最高温度的依据： $Q_v = \Delta U = 0$

← 上一内容

→ 下一内容

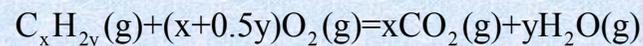
◆ 回主目录

↶ 返回

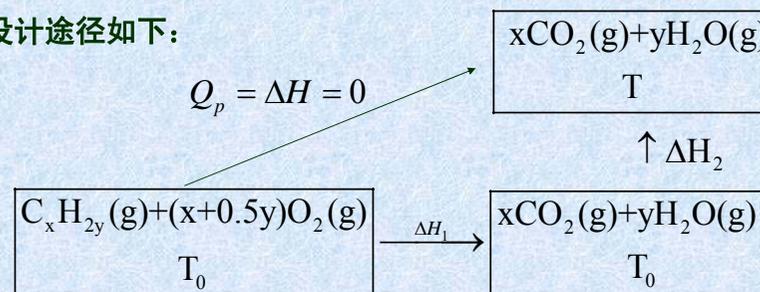
2005-7-17

燃烧和爆炸反应的最高温度

以烃类 $C_x H_{2y}(g)$ 在化学计量的氧气中恒压燃烧为例：



设计途径如下：



$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m(T_0) \approx \Delta_r H_m^\ominus(T_0)$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

燃烧和爆炸反应的最高温度

$$\Delta H_2 = \int_{T_0}^T \{x C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + y C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\} dT$$

$$\because Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\int_{T_0}^T \{x C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + y C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\} dT + \Delta_r H_m^\ominus(T_0) = 0$$

将产物的摩尔恒压热容表示成温度的函数代入，即可得最高火焰温度。若已知产物在 T_0 - T 之间的平均摩尔恒压热容，则：

$$\Delta H_2 = [x \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + y \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] (T - T_0)$$

$$T = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(T_0)}{[x \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + y \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})]} + T_0$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

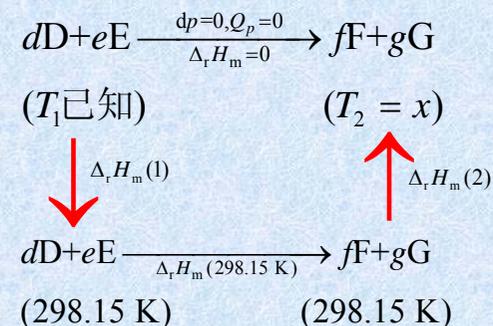
↶ 返回

2005-7-17

绝热反应

求终态温度的示意图

设反应物起始温度均为 T_1 ，产物温度为 T_2 ，整个过程保持压力不变：



← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

绝热反应

根据状态函数的性质

$$\Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_m(2) = 0$$

$\Delta_r H_m(298.15 \text{ K})$ 可由 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 表值计算

$$\Delta_r H_m(1) = \int_{T_1}^{298} \sum C_p(\text{反应物}) dT \text{ 可求出}$$

$$\Delta_r H_m(2) = \int_{298}^{T_2} \sum C_p(\text{生成物}) dT \text{ 从而可求出 } T_2 \text{ 值}$$

← 上一内容

→ 下一内容

◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

2.11 节流膨胀与焦耳—汤姆逊效应

Joule-Thomson效应

Joule在1843年所做的气体自由膨胀实验是不够精确的，1852年Joule和Thomson设计了新的实验，称为**节流过程**。

在这个实验中，使人们对实际气体的 U 和 H 的性质有所了解，并且在**获得低温和气体液化工业**中有重要应用。

← 上一内容

→ 下一内容

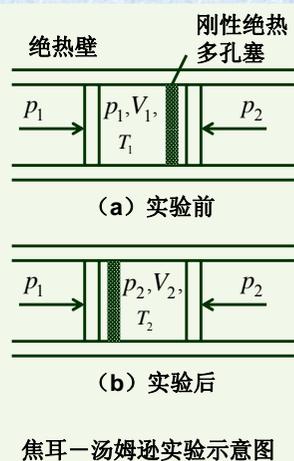
◆ 回主目录

↶ 返回

2005-7-17

2.11 实际气体的节流膨胀

在一绝热圆筒的两端各有一绝热活塞，实验气体封闭于两活塞之间，圆筒中有一刚性绝热多孔塞；维持左右塞外的压力为 p_1 , p_2 ，且 $p_1 > p_2$ ，用温度计测量出多孔塞两侧的温度为 T_1 , T_2 。由于左侧的压力大，位于左侧的气体通过多孔塞向右侧膨胀。整个实验过程为一定量状态为 p_1, V_1, T_1 的气体变为状态为 p_2, V_2, T_2 的气体。此过程即为**节流膨胀过程**。



2.11 实际气体的节流膨胀

节流过程是在绝热筒中进行的， $Q=0$ ，所以：

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W$$

开始时环境将一定量气体压缩时所做功（即以气体为系统得到的功）为：

$$W_1 = -p_1 \Delta V = p_1 V_1 \quad (\Delta V = 0 - V_1 = -V_1)$$

气体通过多孔塞膨胀，对环境做功为：

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2 V_2 \quad (\Delta V = V_2 - 0 = V_2)$$

2.11 实际气体的节流膨胀

在压缩和膨胀时系统净功的变化应该是两个功的代数和。

$$U_2 - U_1 = W = (W_1 + W_2) = (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

移项
$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

节流过程是个等焓过程。

2.11 实际气体的节流膨胀

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{J-T} 称为焦耳-汤姆逊系数 (Joule-Thomson coefficient).

μ_{J-T} 是系统的强度性质。因为节流过程的 $dp < 0$ ，所以当：

$\mu_{J-T} > 0$ 经节流膨胀后，气体温度降低。

$\mu_{J-T} < 0$ 经节流膨胀后，气体温度升高。

$\mu_{J-T} = 0$ 经节流膨胀后，气体温度不变。

转化温度 (inversion temperature)

在常温下，一般气体的 μ_{J-T} 均为正值。

但 H_2 和 He 等气体在常温下， $\mu_{J-T} < 0$ ，经节流过程，温度反而升高。若降低温度，可使它们的 $\mu_{J-T} > 0$ 。如 H_2 在 195K 以下，为正值。

当 $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。

转化温度 (inversion temperature)

右图为氮气在等焓条件下温度随压力变化的实验曲线。图中每一根曲线称为“等焓线”。虚线表示出各温度和压力下 $\mu_{J-T}=0$ 的点（称为“转折点”）联成的曲线（称为“转折点曲线”），而每一等焓线中各转折点的温度和压力则分别称为“转化温度”和“转化压力”。

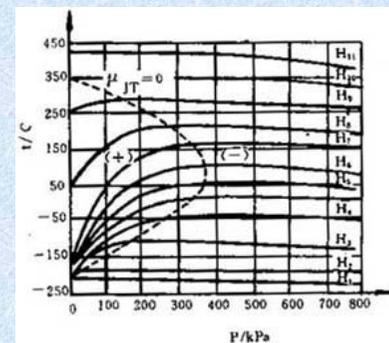


图 2-12 N_2 的恒焓线和转折点曲线(用虚线表示)
(+) $\mu_{J-T} > 0$ 区域; (-) $\mu_{J-T} < 0$ 区域

焦耳—汤姆逊系数正负号的热力学分析

对定量的均相封闭系统:

$$H = H(T, p) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

经过 Joule-Thomson 实验后 $dH = 0$ ，故： $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J-T}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$H = U + pV$ →

焦耳—汤姆逊系数正负号的热力学分析

$$\mu_{J-T} = \frac{-\left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial p}\right)_T}{C_p} = \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \right\}$$

1、对于理想气体： $\mu_{J-T} = 0$

2、对于实际气体：

由于实际气体分子间存在相互吸引，当压力减小时，必须吸收能量以克服分子间的引力，所以内能增加；

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T < 0 \Rightarrow \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \right\} > 0$$



焦耳-汤姆生效应在工业上主要应用于**气体的液化和致冷技术**。图2-13为林得(Linde)冷冻机原理图。

