

## § 2.3 恒容、恒压热 焓

### 1. 恒容热 $Q_V$

系统在恒容且非体积功为零的过程中与环境交换的热

据热一律：

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

若过程恒容  $dV = 0$   
非体积功为零  $\delta W' = 0$

$$\delta Q_V = dU \quad (dV = 0, \delta W' = 0)$$

或

$$Q_V = \Delta U \quad (\Delta V = 0, W' = 0)$$

**物理意义：**  $dV = 0$ ， $W' = 0$  时，过程的恒容热在量值上等于过程的热力学能变。

**适用条件：** 封闭系统、恒容、非体积功为零。



## § 2.3 恒容、恒压热 焓

### 2. 恒压热及焓

(1) 恒压热( $Q_p$ ): 系统在恒压且非体积功为零的过程中与环境交换的热

据热一律：
$$dU = \delta Q - p_{\text{amb}}dV + \delta W'$$

恒压  $p_1 = p_2 = p_{\text{amb}} = \text{定值}$   
非体积功为零  $\delta W' = 0$

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV)$$

令：
$$H = U + pV$$

$H$  称为焓

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

或 
$$Q_p = \Delta H \quad (\Delta p = 0, W' = 0)$$

**物理意义：**恒压、非体积功为零的条件下，过程的恒压热在量值上等于其焓变。

**适用条件：**封闭系统、恒压、非体积功为零



## § 2.3 恒容、恒压热 焓

### 2. 恒压热及焓

#### (2) 焓

焓的定义式

$$H = U + pV$$

焓变

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

焓的性质

焓 $H$ 是状态函数

焓的微变： $dH = dU + pdV + Vdp$

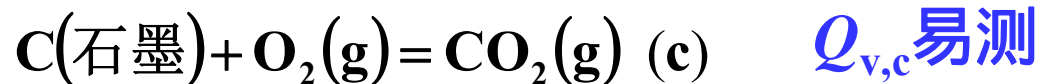
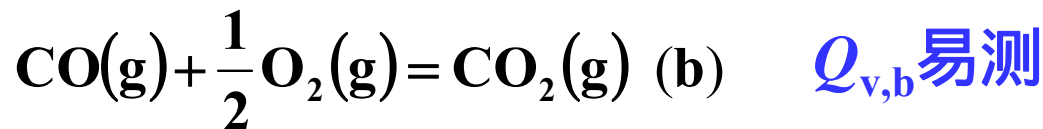
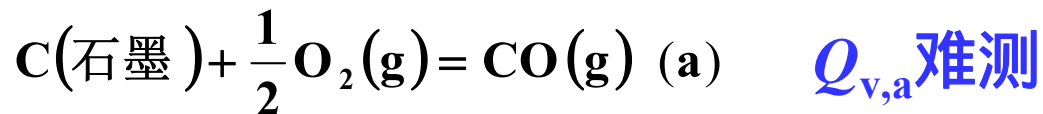
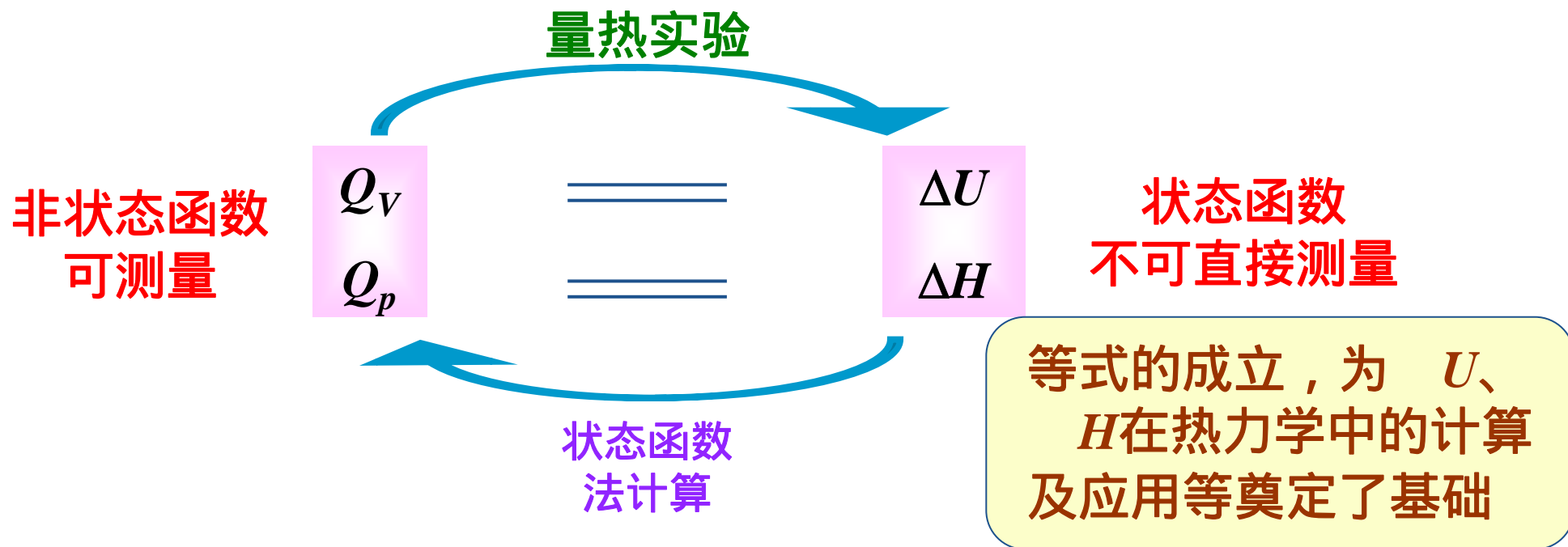
焓具有能量的单位 J, kJ

是广度量，其增量与 $Q_p$ 相关联



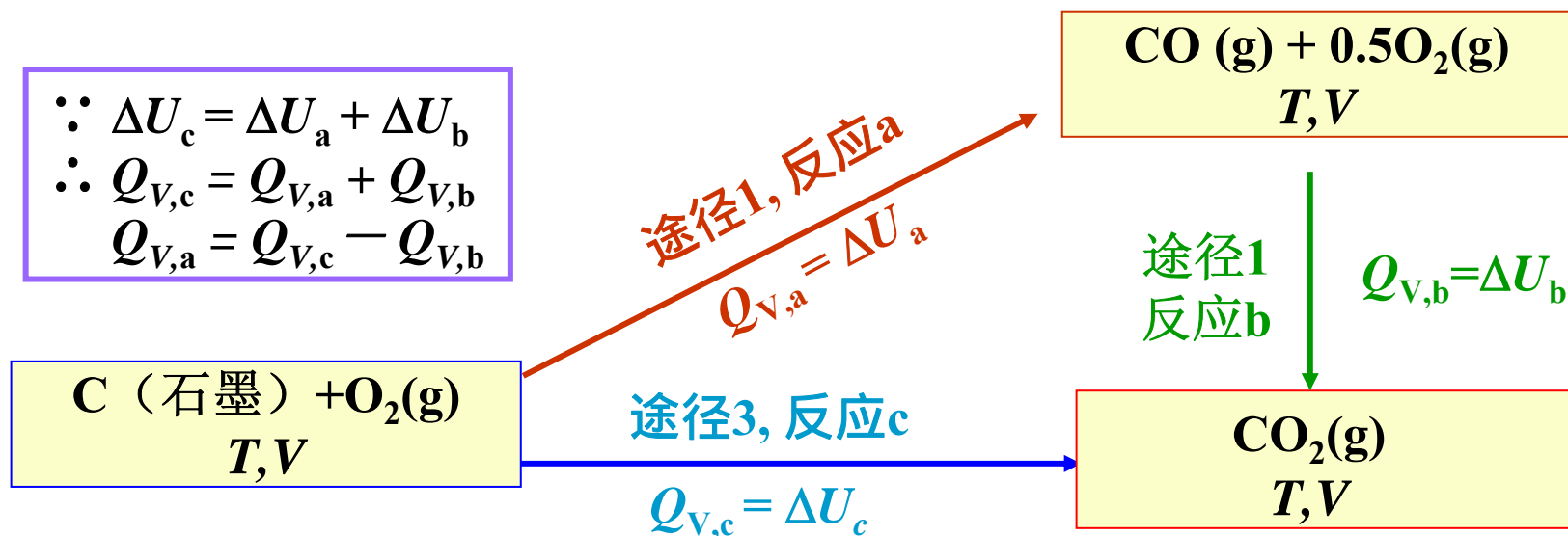
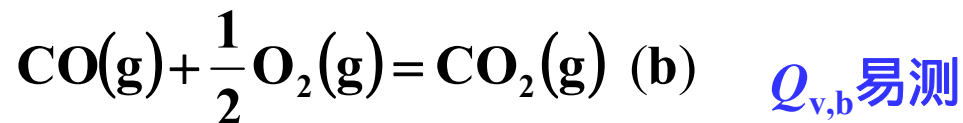
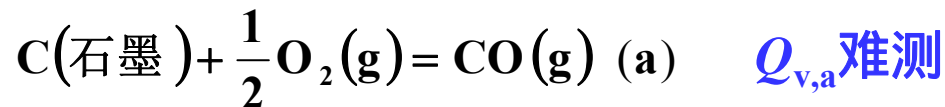
## § 2.3 恒容、恒压热 焓

### 3、 $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 两关系式的意义



## § 2.3 恒容、恒压热 焓

### 3、 $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 两关系式的意义



**盖斯定律：** 化学反应的恒容热或恒压热只取决于过程的始态与末态



## § 2.4 摩尔热容

### 1、摩尔热容

热容的定义  $C = \frac{\delta Q}{dT}$  ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

➤ 用于纯物质

➤ 用于非体积功为零、不发生相变化、不发生化学变化的过程。

热容

定压热容  $C_p$

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

摩尔定压热容  
( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

质量定压热容  
( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

摩尔定容热容  
( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v$$

定容热容  $C_v$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

质量定容热容  
( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$c_v = \frac{C_v}{m} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$



## § 2.4 摩尔热容

### 2、简单 $pVT$ 变化过程 $Q$ 、 $W$ 、 $U$ 、 $H$ 的计算

#### (1) 气体恒容变温过程

气体恒容由 $T_1$ 变到 $T_2$ ，由式  $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  得：

$$\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$$

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$$

恒容过程：

$$W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p$$

理想气体：

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$



## § 2.4 摩尔热容

### 2、简单 $pVT$ 变化过程 $Q$ 、 $W$ 、 $U$ 、 $H$ 的计算

#### (2) 气体恒压变温过程

气体恒压由 $T_1$ 变到 $T_2$ ，由式  $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  得：

$$\delta Q_p = dH = nC_{p,m} dT$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

恒压过程：

$$W = -p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

理想气体：

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

理想气体的变温过程

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$





## § 2.4 摩尔热容

### 2、简单 $pVT$ 变化过程 $Q$ 、 $W$ 、 $U$ 、 $H$ 的计算

#### (3) 理想气体的变温过程

由焓的定义及理想气体状态方程可知

$$H = U + pV = U + nRT$$

理想气体， $U$  只是温度的函数， $U = f(T)$   $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$  或  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

故焓只是温度的函数， $H = f(T)$   $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$  或  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

将定压热容的公式用于理想气体，不必限定恒压，

将定容热容的公式应用于理想气体，不必限定恒容，

理想气体变温过程

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

注意:

过程不恒压  $H$   $Q$

过程不恒容  $U$   $Q$

