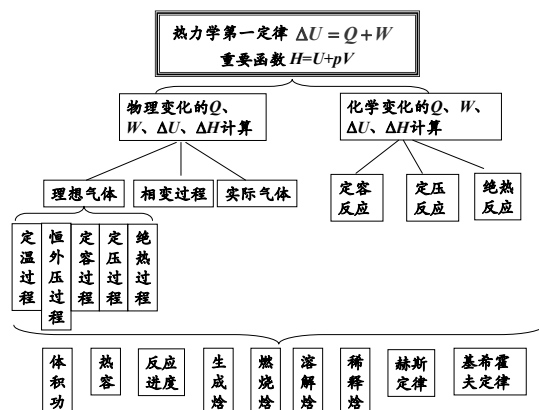


### 第三章 热力学第一定律及其应用



*The First Law of Thermodynamics*



主要内容:

- 3.1 热力学第一定律
- 3.2 准静态过程和可逆过程
- 3.3 定压热、定容热与焓
- 3.4 热容
- 3.5 热力学第一定律在理想气体中的应用
- 3.6 相变过程
- 3.7 实际气体—Joule-Thomson 效应
- 3.8 热力学第一定律与化学反应
- 3.9 几种热效应
- 3.10 Kirchhoff定律—化学反应焓与温度的关系
- 3.11 非等温过程化学反应

#### § 3.1 热力学第一定律

系统的总能量( $E$ )由以下三部分组成

- 系统整体运动的动能
- 系统在外力场中的位能
- 系统的热力学能

主要内容:

✍ 热力学第一定律的文字表述

✍ 封闭系统热力学第一定律的数学表述:

#### 1. 热力学第一定律的文字表述

能量守恒定律

以热和功的形式进行能量交换的热力学过程

文字表述:

一个系统处于确定状态时, 系统的热力学能具有单一确定数值, 系统状态发生变化时, 系统热力学能的变化完全取决于系统的始态与终态而与状态变化的途径无关。

经验总结, 无法推导, 没有例外

一种既不靠外界提供能量, 本身也不减少能量, 却可以不断对外作功的机器称为第一类永动机, 它显然与能量守恒定律矛盾。

证明：系统状态一定时，热力学能的值不变。

(反证法) 系统状态从A经1或2到B

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

若假设  $\Delta U_1 > \Delta U_2$

系统状态  $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} A$

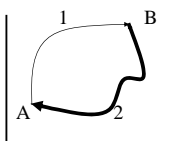
一次循环  $\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 > 0$

如此每经过一次循环，就有多余的能量产生

不断循环进行，就构成了第一类永动机

所以原假设不成立，即  $\Delta U_1 = \Delta U_2$ 。

推论：系统状态发生变化时，系统的热力学能的变化只决定于始终态，而与变化途径无关。



2. 封闭系统热力学第一定律的数学表述：

$$\Delta U = Q + W$$

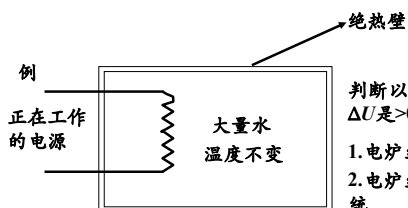
若系统状态变化为无限小量时，

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

系统的热力学能增加为“+”，减少为“-”

注：1) 隔离系统内无论发生任何过程，其热力学能不变；

2)  $W$ 与 $Q$ 不是状态函数，与具体的途径有关； $W+Q$ 只取决于始态和终态，与具体的途径无关。



判断以下情况 $Q, W, \Delta U$ 是 $>0, <0$ , 还是 $=0$ ?

1. 电炉丝和水为系统
2. 电炉丝、电源和水为系统

解：

1: 系统绝热，故 $Q=0$ ，电源(环境)做功 $W>0$

$$\Delta U = Q + W = W > 0$$

2: 为孤立系统，故 $\Delta U=0, Q=0, W=0$

## § 3.2 准静态过程和可逆过程 (p39-42)

主要研究内容：

功和过程

准静态过程

可逆过程

可逆过程体积功的计算

### 1、功和过程

功是一个与过程途径有关的物理量

例：若 $p_{\text{内}} > p_{\text{外}}$ ，则气体膨胀

设活塞向上移动 $dl$ ，则所做的体积功

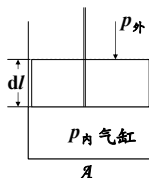
$$\delta W = -p_{\text{外}} dV$$

讨论：

恒温条件下，从 $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$ 所做功的变化 (注： $p_1 = p_{\text{内}}$ )

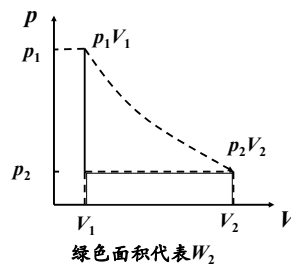
1) 自由膨胀 (或真空膨胀)

$$W_1 = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = 0 \quad (p_{\text{外}} = 0)$$



2) 外压始终保持恒定  $p_{\text{外}} = p_2$

$$W_2 = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_2 (V_2 - V_1) \quad (p_{\text{外}} \text{ 恒定})$$

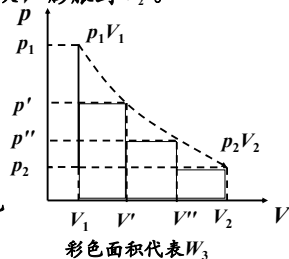


## 2) 多次等外压膨胀

- (1) 克服外压为  $p'$ , 体积从  $V_1$  膨胀到  $V'$  ;
- (2) 克服外压为  $p''$ , 体积从  $V'$  膨胀到  $V''$  ;
- (3) 克服外压为  $p_2$ , 体积从  $V''$  膨胀到  $V_2$  。

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

可见, 外压差距越小, 膨胀次数越多, 做的功也越多。



## 4) 外压比内压小一个无穷小的值的膨胀过程

实际上就是多次无限小的膨胀过程,  $p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = dp$ , 最后体积达到  $V_2$ , 这样的膨胀过程是无限缓慢的, 每一步都接近于平衡态。

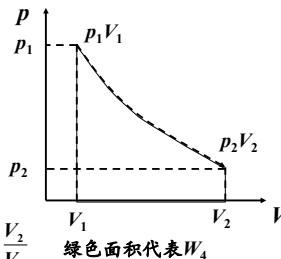
$$W_4 = -\sum p_{\text{外}} dV = -\sum (p_{\text{内}} - dp) dV$$

略去二级无限小  $dp dV$ , 则  $p_{\text{外}} \approx p_{\text{内}}$ , 则

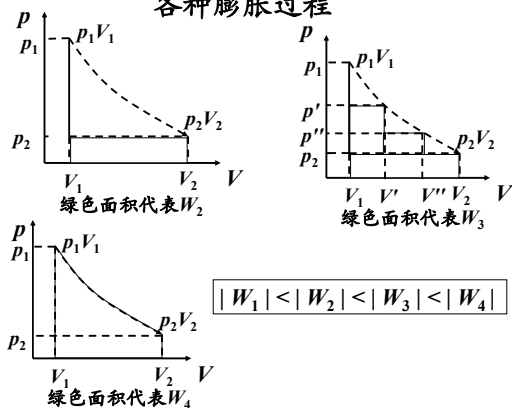
$$W_4 = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{内}} dV$$

若气体为理想气体, 且温度恒定, 则

$$W_4 = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



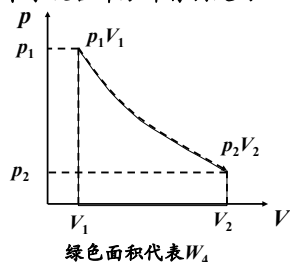
## 各种膨胀过程



可见, 从同样开始状态到同样的终了状态, 由于过程不同, 系统对环境所作的功或环境对系统所作的功的数值并不相等, 所以功与变化途径有关, 是一个过程量。不是状态函数, 也不是系统自身的性质, 错误的说法“系统含有多少功、多少热”。

## 2. 准静态过程

外压比内压小一个无穷小的值的膨胀过程: 该过程中系统都接近于平衡状态, 以至在任意选取的短时间  $\Delta t$  内, 状态参量在整个系统各部分都有确定的值。整个过程可以看成是由一系列接近平衡的状态所构成, 这种过程称为准静态过程 (quasistatic process)。

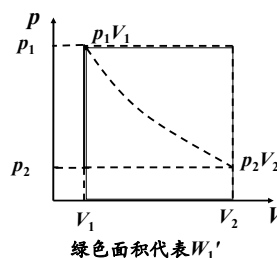


如果将气体的体积从  $V_2$  压缩到  $V_1$ , 有如下三种途径:

### 1) 一次等外压压缩

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

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

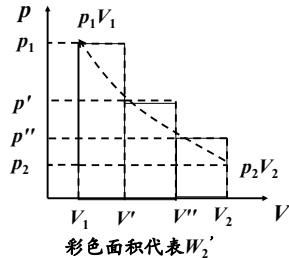


### 2) 多次等外压压缩

第一步：用  $p''$  的压力将系统从  $V_2$  压缩到  $V''$ ；  
 第二步：用  $p'$  的压力将系统从  $V''$  压缩到  $V'$ ；  
 第三步：用  $p_1$  的压力将系统从  $V'$  压缩到  $V_1$ 。

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

整个过程所作的功为三步加和。



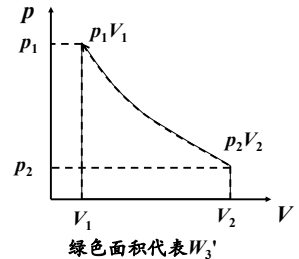
### 3) 外压比内压大一个无穷小的值的压缩过程

实际上就是多次无限小的压缩过程， $p_{\text{外}} - p_{\text{内}} = dp$ ，最后体积达到  $V_1$ ，这样的压缩过程是无限缓慢的，每一步都接近于平衡态。

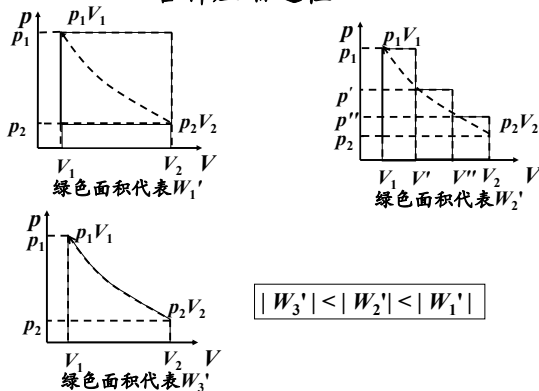
$$W_3' = -\sum p_{\text{外}} dV = -\sum (p_{\text{内}} + dp) dV$$

略去二级无限小  $dp dV$ ，则  $p_{\text{外}} \approx p_{\text{内}}$ ，若气体为理想气体且温度恒定

$$W_3' = -\int_{V_2}^{V_1} p_{\text{内}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$



### 各种压缩过程



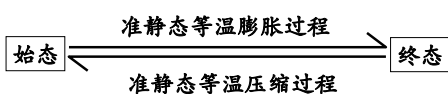
$$|W_4| = |W_3'|$$

即系统先通过内外压力相差无限小的膨胀，然后再通过内外压力相差无限小的压缩，使系统恢复原状，没有功和热的得失，对环境没有产生任何影响。在膨胀过程中系统做最大功，在压缩过程中，环境对系统做最小功。最大功和最小功的数值相等，符号相反。

### 3. 可逆过程(reversible process)

热力学将能够通过同一方法、手段令过程反向变化而使系统恢复到原来状态的同时，环境也完全回到原来的状态(即环境不发生变化)的过程——可逆过程；如果所用的方法不能使系统和环境都完全复原，则称为不可逆过程(irreversible process)。

准静态膨胀和准静态压缩过程没有任何耗散。



可逆循环过程(reversible cyclic process)

### 可逆过程的特点：

- ① 无限缓慢，速度趋近于零；
- ② 可逆过程所经历的每一个微小的变化都是在平衡态之间进行，故称之为“准静态途径”(理想化的抽象途径)。在这种安排的途径中的每一步，系统和环境的强度性质都相差极小(如  $T$ 、 $p$  等)。在变化中的任何时刻，系统内各部分的性质都可以认为是均匀一致的。
- ③ 在一定条件下的可逆途径中，系统对环境做最大功，或环境对系统做最小功。对于同一条可逆途径，正向变化时系统对环境所做的功和逆向过程中环境对系统所做的功相等。这一结论对各种类型的功都是适用的。
- ④ 同一条件下，系统经过一个可逆循环后，系统与环境均恢复到原来的状态而不留下任何变化。

注:

✍ 可逆过程是理想化模型, 自然界并不存在;

✍ 接近可逆过程的实际过程: 液体在沸点下的蒸发; 固体在其熔点温度时的溶化, 可逆电池充放电等;

✍ 特定条件下, 可逆过程的效率最高, 可作为提高实际过程效率的依据和目标;

### 3. 可逆过程体积功的计算

对于理想气体, 且温度恒定, 则其可逆体积功为

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

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

2—终态  
1—始态

例: 某理想气体经等温可逆膨胀, 体积从 $V_1$ 胀大到 $10V_1$ , 作了41.85 kJ的功, 已知系统的起始压力为202.65 kPa,

求: (a)  $V_1$ ?

(b) 若气体的物质的量为2 mol, 系统的温度是多少?

## § 3.3 定容热、定压热与焓

✍ 定容热

✍ 定压热与焓

### 1. 定容热(constant-volume heat, $Q_V$ )

对于封闭系统  $\Delta U = W + Q$

定容过程:  $dV=0, W'=0$  故  $W=0$

$$\therefore \Delta U = Q_V (dV=0, W'=0)$$

对于一微小定容不作非体积功的过程:

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

即系统热力学能的改变值可以用热的传递量来衡量

### 2. 定压热(constant-pressure heat, $Q_p$ )与焓(enthalpy)

$$p_1, V_1, T_1 \xrightarrow{p_1=p_2=p} p_2, V_2, T_2$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\text{定压 } Q_p = \Delta U - W = \Delta U - \{-p(V_2 - V_1)\}$$

$$= (U_2 - U_1) - \{-(p_2V_2 - p_1V_1)\}$$

$$= (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1)$$

$$= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (dp=0, W'=0)$$

$(U + pV)$  定义为新的状态函数—焓,  $H$

$$\text{即 } H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$\therefore Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (dp=0, W'=0)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1)$$

### 讲义评注

$H=U+pV$ , 则  $\Delta H=\Delta U + \Delta(pV)$ , 式中的  $\Delta(pV)$  是否表示所做的体积功?

$\Delta(pV)$  仅表示  $p_{\text{环}}V_{\text{终}} - p_{\text{环}}V_{\text{始}}$  而与体积功无必然联系。式中的  $p$  和  $V$  都是系统的状态函数。只有特定的条件下, 即定压

$p_{\text{环}}=p_{\text{系}}=\text{常数}$   
时,  $\Delta(pV)=p_{\text{环}}\Delta V$ , 才与体积功相等。

但在绝热、恒压的条件下, 封闭系统焓值的降低等于系统对外所做的非体积功。

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

当  $p_{\text{环}}=p_{\text{系}}=\text{常数}$  时, 将上式两边均加上  $Vdp$ , 整理

$$dU + pdV + Vdp = \delta Q + \delta W' + Vdp$$

$$\text{即 } dH = \delta Q + \delta W' + Vdp = \delta Q + \delta W'$$

如果系统绝热, 则  $\delta Q=0$

$$\text{故 } dH = \delta W'$$

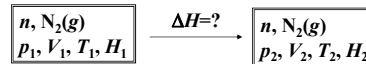
微小过程，则  $\delta Q_p = dH$  ( $dp=0, W'=0$ )

注意：

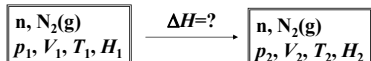
- (1)  $Q_p, Q_p$  与  $\Delta U, \Delta H$  只是在特定条件下的数值上的联系；
- (2)  $U, H$  是系统的状态性质，系统无论发生什么过程，都有  $\Delta U, \Delta H$ ，而不是定容过程、定压过程才有  $\Delta U, \Delta H$ ，只不过在定容、定压条件下可用  $Q_p, Q_p$  来计算；
- (3) 这种关系是相互的，可由  $Q_p, Q_p$  求  $\Delta U, \Delta H$ ，也可反之。
- (4) 焓不是能量，虽然具有能量的单位，但不遵守能量守恒定律，没有明确的物理意义。
- (5) 理想气体的焓是温度的函数， $H=f(T)$ 。

例：求  $n$  mol 理想气体  $N_2$  在等温过程的焓变

解：



解：



$$\begin{aligned} \because H &= U + pV \\ \therefore \Delta H &= H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ \text{又 } \because T_2 &= T_1, \text{理想气体} \\ \therefore \Delta U &= U_2 - U_1 = 0 \\ \text{理想气体, } p_2 V_2 - p_1 V_1 &= nRT_2 - nRT_1 = 0 \\ \text{故 } \Delta H &= 0 \end{aligned}$$

结论：理想气体的焓是温度的函数， $H=f(T)$ 。



一个绝热圆筒上有理想的绝热活塞，其中有理想气体，内避绕有电阻丝。当通电时气体就慢慢膨胀。因为定压过程中， $Q_p = \Delta H > 0$ ；又因为绝热系统，所以  $Q_p' = \Delta H = 0$ 。如何解释此矛盾？

解答：

- I) 若仅选用理想气体为系统，界面内就仅有理想气体，此时系统并非绝热，有  $Q_p = \Delta H > 0$
- II) 若选理想气体和电阻丝为系统，界面就在圆筒和活塞内避，此种情况为绝热系统，有  $Q_p' = 0$

公式  $\Delta H = Q_p$  的使用条件是 1) 封闭系统；2) 没有非体积功；3) 恒压。对于上述情况 II，电源通电对电阻丝做了功，不满足 2) 故  $Q_p' = \Delta H$  的关系不成立。

### § 3.4 热容(heat capacity)

主要内容：

- 摩尔定容热容与摩尔定压热容
- 摩尔热容与温度的关系及平均摩尔热容
- 单纯变温过程的热量的计算

### 1. 摩尔定容热容与摩尔定压热容

对于没有相变化和化学反应且不做非体积功的封闭系统，热容是指系统升高单位热力学温度时所吸收的热。用 $C$ 来表示。

$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{单位: J} \cdot \text{K}^{-1}$$

摩尔热容的定义:

$$C_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

定压热容:

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

( $n\text{mol}$ 物质,  $W' = 0$ , 定压, 单纯 $pVT$ 变化)

定容热容:

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

( $n\text{mol}$ 物质,  $W' = 0$ , 定容, 单纯 $pVT$ 变化)

摩尔定压热容

$$C_{p,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \Rightarrow Q_p = \Delta H = \int n C_{p,m} dT$$

( $1\text{mol}$ 物质,  $W' = 0$ , 定压, 单纯 $pVT$ 变化)

摩尔定容热容

$$C_{v,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \Rightarrow Q_v = \Delta U = \int n C_{v,m} dT$$

( $1\text{mol}$ 物质,  $W' = 0$ , 定容, 单纯 $pVT$ 变化)

### 2. 摩尔热容与温度的关系及平均摩尔热容

1) 摩尔热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\text{或 } C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

$a, b, c, d, c'$  均为物质的特性常数, 随物质的种类、相态以及使用温度范围不同而变化, 可以查阅。

根据以后讲的 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系, 可以求得 $C_{v,m}$

2) 平均摩尔热容  $\bar{C}_{p,m}$   $\bar{C}_{v,m}$

物质的量为 $n$ 的物质, 在定压下, 由 $T_1$ 升温到 $T_2$ 时需 $Q$ 的热, 则此温度范围内该物质的平均定压摩尔热容为

$$\bar{C}_{p,m} = \frac{Q_p}{n(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT}{T_2 - T_1}$$

$$\therefore Q_p = \Delta H = n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1)$$

### 3. 单纯 $pVT$ 变化过程的焓与热力学能的计算

焓的计算

热力学能的计算

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

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

注:  $Q_p$ 与 $\Delta H$ 的关系

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

实用范围:

- ①一定量理想气体单纯 $pVT$ 变化;
- ②物质的量一定, 任何物质的定压变温过程;
- ③纯液态或纯固态物质, 压力变化不大的变温过程 $\Delta H$ 的求算。

### 热力学能的计算

$$\because C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

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

注： $Q_V$ 与 $\Delta U$ 的关系

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

适用范围：

- ①一定量理想气体单纯 $pVT$ 变化；
- ②一定量的纯物质定容变温过程 $\Delta U$ 的求算。

## § 3.5 热力学第一定律在理想气体中的应用

- ◆ 盖·吕萨克—焦耳实验
- ◆ 理想气体的热力学能和焓
- ◆ 理想气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 的关系
- ◆ 绝热过程和过程方程式

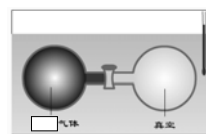
### 1. Gay-Lussac-Joule实验

盖·吕萨克于1807年，焦耳于1843年分别做了如下实验：

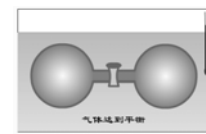
将两个容量相等的容器，放在水浴中，左球充满气体，右球为真空(如上图所示)。

打开活塞，气体由左球冲入右球，达平衡(如下图所示)。

水浴温度没有变化，即 $Q=0$ ；由于系统的体积取两个球的总和，所以系统没有对外做功， $W=0$ ；根据热力学第一定律得该过程的 $\Delta U=0$ 。



盖·吕萨克—焦耳实验 (1)



盖·吕萨克—焦耳实验 (2)

### 2. 理想气体的热力学能和焓

从盖·吕萨克—焦耳实验得到理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数，用数学表示为：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad U = U(T)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad H = H(T)$$

即：在恒温时，改变体积或压力，理想气体的热力学能和焓保持不变。还可以推广为理想气体的 $C_p$ ， $C_V$ 也仅为温度的函数。

### 3. 理想气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 的关系

$C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 对比：

因为定容过程中，升高温度，系统所吸的热全部用来增加热力学能；而定压过程中，所吸的热除增加热力学能外，还要多吸一点热量用来对外做体积功，所以对于气体而言，一般 $C_{p,m}$ 恒大于 $C_{V,m}$

对于任意系统：

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

适用范围：物质的量为1mol任何物质

理想气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 的关系的推导:

对于任意系统:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left\{ \frac{\partial (U_m + pV_m)}{\partial T} \right\}_p - \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$= \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

1mol 的物质,  $U_m = f(V, T)$   $dU_m = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m$

$dp=0$ , 除以 $dT$   $\left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$

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

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

对于理想气体

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

$$\because U = f(T) \quad \therefore \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = 0$$

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

$$\text{又} \because pV_m = RT,$$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (RT/p)}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{故} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

对于理想气体:  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

又因为  $C_p = nC_{p,m}$

$C_V = nC_{V,m}$

所以  $C_p - C_V = nR$

理想气体	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$
单原子分子	3/2R	5/2R
双原子分子	5/2R	7/2R

对于凝聚态物质,  $C_p - C_V$  有的相差很大, 有的为零, 有的根据数据计算。

#### 4. 绝热过程和过程方程式

(adiabatic process and adiabatic process equation)

##### (1) 绝热过程方程

绝热过程  $\begin{cases} \text{绝热可逆} \\ \text{绝热不可逆} \end{cases}$

设一系统从 $V_1$ 绝热可逆膨胀到 $V_2$ , 过程中热力学能的无限小量的变化为:

$$dU = \delta Q_r + \delta W_r$$

推导可得

理想气体的绝热可逆方程

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{常数}$$

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma, \gamma \text{ 称为理想气体的热容比 (旧称绝热指数)}$$

#### 绝热过程方程式推导

设一系统从 $V_1$ 绝热可逆膨胀到 $V_2$ , 且 $W' = 0$ , 过程中热力学能的无限小量的变化为:

热力学第一定律  $dU = \delta Q_r + \delta W_r$

绝热过程  $dU = \delta W_r$  或  $dU + p dV = 0$

对于理想气体  $dU = nC_{V,m} dT, \quad p = \frac{nRT}{V}$

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

两边除以 $C_{V,m} T$ , 得  $\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} = 0$

$$\because C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

令 $C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$ ,  $\gamma$ 称为热容比(heat capacity ratio), 则

$$\therefore \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

积分, 得

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数}$$

$$\text{或 } TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

### (2) 绝热过程功的计算

$$\boxed{\text{公式I}} \quad W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (C_{V,m} \text{为常数})$$

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

适用范围：理想气体的可逆和不可逆绝热过程均适用

$$\boxed{\text{公式II}} \quad W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

适用范围：理气的可逆绝热过程

对于可逆过程  $\frac{nR}{C_{V,m}} = \gamma - 1 \quad \therefore W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

公式I推导 绝热过程  $dU = \delta W$  或  $dU + p dV = 0$

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

对于理想气体

$\therefore dU = C_V dT \quad \therefore W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$

公式II推导 令  $pV^\gamma = \text{常数} = K$

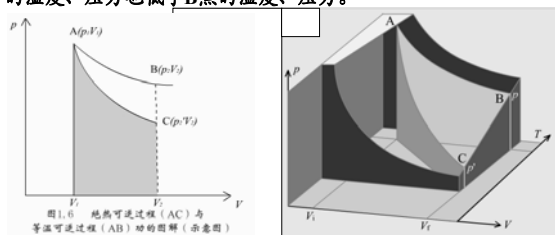
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = -\left[\frac{K}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}}\right]_{V_1}^{V_2} = -\frac{K}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

又因为  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = K$

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad \text{仅适用于理气的可逆绝热过程}$$

### (3) 等温可逆膨胀和绝热可逆膨胀过程的对比

如果系统从A点出发，分别经过绝热可逆膨胀和等温可逆膨胀过程，使两种过程的终态体积相同，则绝热可逆膨胀到达C点，AC线下的面积就是绝热可逆膨胀所作的功，等温可逆膨胀到达B点。显然，AC线下的面积小于AB线下的面积，C点的温度、压力也低于B点的温度、压力。



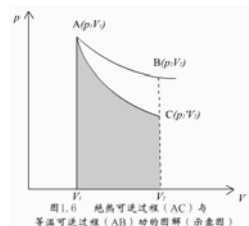
从以上的p-V图上可以看到，在绝热膨胀过程中，气体的压力的降低要比等温膨胀过程中更为显著，即为绝热可逆过程的曲线斜率小于等温可逆过程的曲线斜率：

绝热可逆： $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$

等温可逆： $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$

$\therefore \gamma > 1$

$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$



### (4) 多方过程(polytropic process)

实际过程中完全理想的绝热或完全理想的热交换都是不可能的，实际上一切过程都不是严格的绝热或严格的恒温，而是介于两者之间。这种过程称为多方过程，其方程式可用

$$pV^n = \text{常数}$$

其中  $\gamma > n > 1$ 。当  $n$  接近1时，过程接近于等温过程；当  $n$  接近  $\gamma$  时，则过程接近于绝热过程。

### 例

1 mol理想气体自  $p_1 = 101325 \text{ Pa}$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$  的始态，分别经过绝热可逆压缩，(b)用  $p(\text{环}) = 303975 \text{ Pa}$  的恒定环境压力绝热不可逆压缩。两种途径达到终态的压力均为  $303975 \text{ Pa}$ ，求两途径的气体终态温度与过程的体积功。已知该气体的热容比  $\gamma = 1.4$ 。

1mol 理想气体 $p_1=101325\text{Pa}$ $T_1=298.15\text{K}$	绝热可逆压缩	1mol 理想气体 $p_2=303975\text{Pa}$ $T_2=?$
--	--------	---

1mol 理想气体 $p_1=101325\text{Pa}$ $T_1=298.15\text{K}$	绝热不可逆压缩	1mol 理想气体 $p_2=303975\text{Pa}$ $T_2=?$
--	---------	---

解: (a) 计算功, 需求  $T_2$

$W_r = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ , 则须知  $T_2$

又  $\because T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$

$$\therefore T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

解得  $T_2 = 408.1\text{K}$

$W_r = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$  中  $C_{V,m}$  未知, 但

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

$$\therefore C_{V,m} = 20.79\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{故 } W_r = 2.29\text{kJ}$$

(b) 不可逆过程

$$\text{仍有 } dU = \delta W = nC_{V,m}dT$$

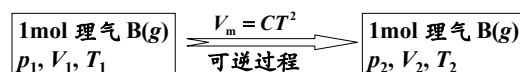
$$\delta W = -p_{\text{外}}dV$$

$$\begin{aligned} \therefore nC_{V,m}(T_2 - T_1) &= -p_{\text{外}}\Delta V \\ &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -p_{\text{外}}\left(\frac{nRT_2}{p_{\text{外}}} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) \\ &= nRT_2 + nRT_1 \ln \frac{p_{\text{外}}}{p_1} \end{aligned}$$

$\therefore T_2 = \text{可求}$

$$W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 3.54\text{kJ}$$

已知物质的量为 1 mol 的单原子理想气体 B(g), 沿  $V_m = CT^2$  的可逆途径升温 1 K, 求此过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。



解: 由于是理想气体的变化过程

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 12.47\text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 20.78\text{J}$$

$$\delta W_r = p dV$$

$$\text{又因为 } pV_m = RT, V_m = CT^2$$

$$\therefore pCT^2 = RT$$

$$\therefore p = \frac{R}{CT}$$

$$\therefore \delta W_r = p dV = -\frac{R}{CT} d(CT^2)$$

$$= -\frac{R}{CT} \cdot 2CT dT$$

$$= -2R dT$$

$$\therefore W_r = -\int_{T_1}^{T_2} 2R dT = -2R(T_2 - T_1)$$

$$= -2R \cdot 1\text{K} = -16.63\text{J}$$

$$Q_r = \Delta U - W_r = 29.10\text{J}$$

### § 3.6 相变过程

✍ 相与相变

✍ 可逆相变和不可逆相变

✍ 可逆相变过程体积功  $W_r$  的计算

✍ 相变焓—相变过程热的计算

#### 1. 相与相变

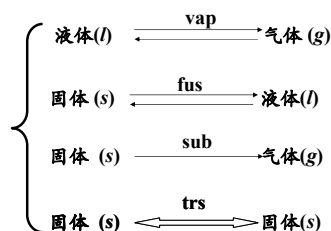
指系统中物理性质、化学性质相同, 且均匀的部分。

例:

蒸馏水	一相
蒸馏水 + 乙醇混合物	一相
空气 + 水蒸汽	两相
蒸馏水	两相
金刚石, 石墨	两相

相变:

指系统中物质由一种聚集状态转变为另一种聚集状态的变化过程。



## 2. 可逆相变和不可逆相变

当相变过程是在无限接近平衡条件下进行时, 该相变过程为可逆相变过程。

液-气相变: 即两相处于相同的温度和压力, 且压力为该温度下该物质的饱和蒸气压的相变过程。

液-固相变: 即两相处于相同的温度和压力, 且温度为该压力下该物质熔点温度下的相变过程。

固-气相变: 即两相处于相同的温度和压力, 且温度为该压力下该物质升华点温度下的相变过程。

## 3. 可逆相变过程体积功 $W_r$ 的计算

无限接近两相平衡时,  $T$ 、 $p$  恒定, 则  $W_r = -p\Delta V$

$p$ —参与两相平衡时的压力;

$\Delta V$ —一定量物质相变前后的体积变化;

♣ 若  $l \rightarrow g$  之间发生可逆相变, 则  $p$  为液体的饱和蒸气压;  
 $\Delta V$  为发生相变的液相体积与气相体积的差;

♣ 若气、液之间发生相变时温度远离临界温度, 则

$$V_g \gg V_l, \text{可忽略 } V_l$$

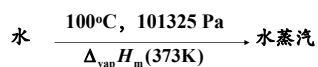
设  $n$  mol 的液体在温度  $T$  下及该温度下的饱和蒸气压  $p$  下蒸发为蒸汽, 则此过程体积功为:

$$W_r = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = -pV_g = -n_g RT$$

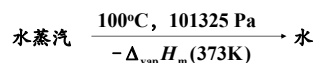
## 4. 相变焓—相变过程热的计算

摩尔相变焓:

指 1mol 纯物质于恒定温度及该温度的平衡压力下发生相变时相应的焓变。符号:  $\Delta_{\text{相变}} H_m(T)$ , 单位:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$



在  $100^\circ\text{C}$ ,  $101325\text{Pa}$  的压力下, 1mol 液体水变为水蒸汽时发生的焓变称为水的摩尔蒸发焓。



相变焓的计算:

$$\Delta_{\text{相变}} H = n \Delta_{\text{相变}} H_m = Q_p \quad (dT = 0, dp = 0, W' = 0)$$

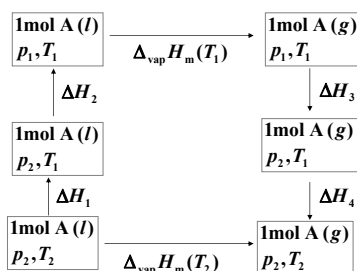
## 3. 相变焓与温度的关系

纯物质:  $H = f(T, p)$

相变过程:  $p = f(T) \implies \Delta_{\text{相变}} H = f(T)$

? 手册上一般给出某一种物质某一温度、压力下的摩尔相变焓, 如何求任意温度  $T$ ,  $p$  下的摩尔相变焓?

若有 1mol 物质 A 于  $p_1$ ,  $T_1$  条件下由液相转变为气相, 其摩尔相变焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_m(T_1)$ , 求在  $p_2$ ,  $T_2$  条件下的  $\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2)$ 。



若有 1mol 物质 A 于  $p_1$ ,  $T_1$  条件下由液相转变为气相, 其摩尔相变焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_m(T_1)$ , 求在  $p_2$ ,  $T_2$  条件下的  $\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2)$ 。

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)] dT$$

上述公式的推导:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$= \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

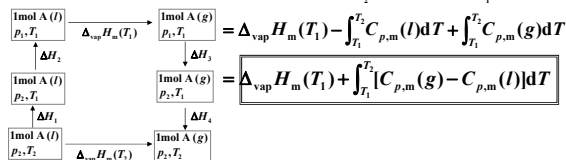
$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(l) dT$$

$$\Delta H_3 = 0 \text{ 理想气体}$$

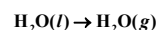
$$\Delta H_2 = 0 \text{ 液态焓变, 压力变化不大}$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(g) dT$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(l) dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(g) dT$$



例



100°C, 101325 Pa

水:  $\Delta_{\text{vap}} H_m(100^\circ\text{C}) = 46.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_{p,m}(l) = 76.56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_{p,m}(g) = 34.56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

水蒸气为理想气体

求(a)水在142.9°C及其平衡压

力下的  $\Delta_{\text{vap}} H_m(142.9^\circ\text{C})$

(b) 若用 142.9°C 的饱和水蒸气去加热 2 kg 温度为 25°C, 101325 Pa 的空气, 在压力不变下加热至 120°C, 需要多少水蒸气?

$C_{p,m}(\text{空气}) = 33.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(a) 直接带入公式计算

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(416.1 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}} H_m(373.15 \text{ K}) + \int_{373.15}^{416.1} [\bar{C}_{p,m}(g) - \bar{C}_{p,m}(l)] dT$$

$$= 38.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b)  $Q_p(\text{空气}) + Q_p(\text{水蒸气}) = 0$

$$Q_p(\text{空气}) = \int_{T_1}^{T_2} n(\text{空气}) C_{p,m} dT$$

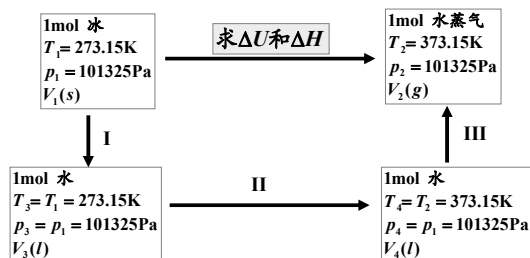
$$Q_p(\text{水蒸气}) = n(\text{水蒸气}) [-\Delta_{\text{vap}} H_m(142.9^\circ\text{C})]$$

例

0°C, 101325 Pa, 冰  $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知 100°C, 101325 Pa, 水  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

0-100°C 温度范围内水的  $\bar{C}_{p,m} = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



解:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_{II} + \Delta H_{III}$$

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{fus}} H_m = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{II} = n \int_{273.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} \bar{C}_{p,m} dT = \text{求得}$$

$$\Delta H_{III} = \Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta H = \text{求得}$$

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

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

$$p\Delta V = p(V_g - V_l) \approx pV_g$$

$$= 101325 \text{ Pa} \cdot \frac{nRT}{p} \quad p = p_1 = p_2 = 101325 \text{ Pa}$$

$$= \text{求得}$$

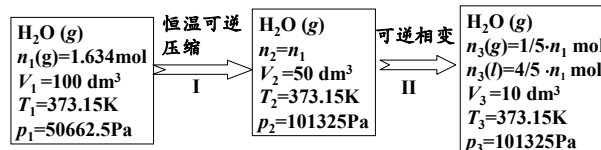
$$\therefore \Delta U = \Delta H - p\Delta V = \text{求得}$$

例

将 100 dm<sup>3</sup> 的 100°C、50662.5 Pa 的水蒸气, 恒温可逆压缩至压力为 101325 Pa、体积为 10 dm<sup>3</sup>。求该过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 。已知在 100°C、101325 Pa 下水的  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体的体积可以忽略不计, 气体为理想气体。



将 100 dm<sup>3</sup> 的 100°C、50662.5 Pa 的水蒸气, 恒温可逆压缩至压力为 101325 Pa、体积为 10 dm<sup>3</sup>。求该过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 。已知在 100°C、101325 Pa 下水的  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体的体积可以忽略不计, 气体为理想气体。



解:

涉及相变过程, 若  $\text{H}_2\text{O}(g)$  不凝结, 则

$$p_1 V_1 = p_3 V_3 \rightarrow V_3 = 50 \text{ dm}^3 \quad (\text{说明 } 40 \text{ dm}^3 \text{ 的水蒸气凝结为水})$$

分两步进行, 见ppt

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 3.512 \text{ kJ}$$

$$W_2 = -p_{\infty}(V_3 - V_2) = 4.053 \text{ kJ}$$

$$W = W_1 + W_2 = 7.576 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_1 = 0 \quad \Delta H_2 = \frac{4}{5} n_1 \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m = -53.103 \text{ kJ}$$

$$\therefore \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta(pV) = \Delta U_2 + [p_3 V_3(g) - p_2 V_2(g)]$$

$$\therefore \Delta U_2 = \Delta H_2 - [p_3 V_3(g) - p_2 V_2(g)] = -49.05 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = -56.615 \text{ kJ}$$

## § 3.7 实际气体—Joule-Thomson 效应

➤ 焦-汤(Joule-Thomson)效应

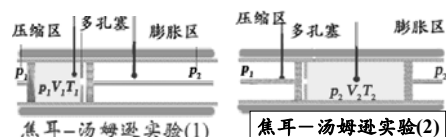
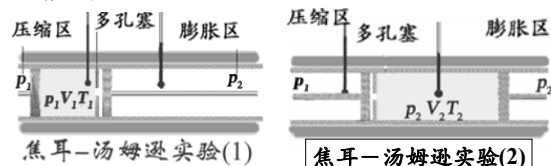
➤ 焦-汤系数

➤ 转化温度(inversion temperature)

### 1. 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(throttling process)。

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。



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, 环境将一定量气体压缩时所作功 (即以气体为体系得到的功) 为:

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

气体通过小孔膨胀, 对环境作功为:

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

在压缩和膨胀时体系净功的变化应该是两个功的代数和。

$$W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

即  $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

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。

**注: 节流过程是不可逆过程。**

### 2. 焦-汤系数(Joule-Thomson coefficient)

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \mu_{J-T} \text{ 称为焦-汤系数, 它表示经节流过程后, 气体温度随压力的变化率。}$$

$\mu_{J-T}$  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。

### 3. 转化温度(inversion temperature)

在常温下,一般气体的  $\mu_{J-T}$  均为正值。例如,空气的  $\mu_{J-T} = 0.4 \text{ K} / 101.325 \text{ kPa}$ , 即压力下降101.325 kPa, 气体温度下降0.4 K。

但  $\text{H}_2$  和  $\text{He}$  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  $\mu_{J-T} > 0$ 。

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。

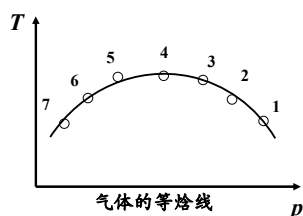
### (1) 等焓线 (isenthalpic curve)

为了求  $\mu_{J-T}$  的值, 必须作出等焓线, 这要作若干个节流过程实验。

实验1, 左方气体为  $p_1 T_1$ , 经节流过程后终态为  $p_2 T_2$ , 在  $T-p$  图上标出1、2两点。

实验2, 左方气体仍为  $p_1 T_1$ , 调节多孔塞或小孔大小, 使终态的压力、温度为  $p_3 T_3$ , 这就是  $T-p$  图上的点3。

如此重复, 得到若干个点, 将点连结就是等焓线。

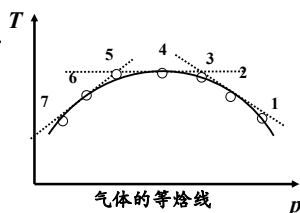


在线上任意一点的切线  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ , 就是该温度压力下的  $\mu_{J-T}$  值。

显然, 在最高点4的左侧,  $\mu_{J-T} > 0$

在点4右侧,  $\mu_{J-T} < 0$

在点4处,  $\mu_{J-T} = 0$ 。



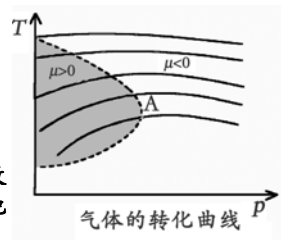
### (2) 转化曲线(inversion curve)

选择不同的起始状态  $p_1 T_1$ , 作若干条等焓线。

将各条等焓线的最高点相连, 就得到一条虚线, 将  $T-p$  图分成两个区域。

在虚线以左,  $\mu_{J-T} > 0$ , 是致冷区, 在这个区内, 可以把气体液化;

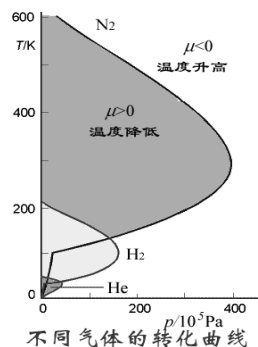
虚线以右,  $\mu_{J-T} < 0$ , 是致热区, 气体通过节流过程温度反而升高。



显然, 工作物质(即筒内的气体)不同, 转化曲线的  $T$ 、 $p$  区间也不同。

例如,  $\text{N}_2$  的转化曲线温度高, 能液化的范围大;

而  $\text{H}_2$  和  $\text{He}$  则很难液化。



### (3) 决定 $\mu_{J-T}$ 的因素

对定量气体,  $H = H(T, p)$   $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$   
经过Joule-Thomson实验后,  $dH=0$ , 故上式可写作:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad \begin{matrix} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J-T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \\ H = U + pV \end{matrix} \quad \text{代入得:}$$

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

$\mu_{J-T}$  值的正或负由两个括号项内的数值决定。

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

第一项  $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} \geq 0$

理想气体 第一项等于零, 因为  $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

实际气体 第一项大于零, 因为  $C_p > 0$ ,  $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T < 0$ 。

实际气体分子间有引力, 在等温时, 若增加压力, 分子间距离缩小, 分子间位能下降, 热力学能也就下降; 若压力减小, 必须吸收能量以克服分子间的引力, 热力学能增加

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

第二项  $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$

理想气体 第二项也等于零, 因为等温时  $pV = \text{常数}$ , 所以理想气体的  $\mu_{J-T} = 0$ 。

实际气体 第二项的符号由  $\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T$  决定, 其数值可从  $pV_m-p$  等温线上求出, 这种等温线由气体自身的性质决定, 可正可负。

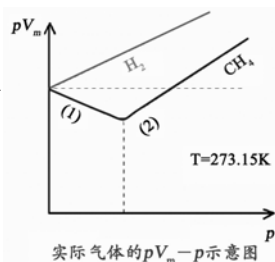
#### (4) 实际气体的 $pV_m-p$ 等温线

273K 时,  $H_2$  和  $CH_4$  的  $\mu_{J-T} = \left\{ -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$   
 $pV_m-p$  等温线, 如图所示

1.  $H_2$   $\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T > 0$

则第二项小于零, 而且绝对值比第一项大, 所以在 273 K 时,  $H_2$  的  $\mu_{J-T} < 0$ 。

要使  $\mu_{J-T} > 0$ , 必须降低温度。

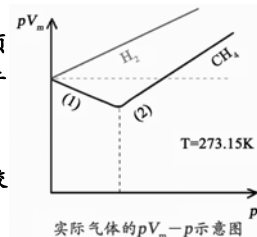


#### 2. $CH_4$

在(1)段,  $\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T < 0$ , 所以第二项大于零,  $\mu_{J-T} > 0$ 。

在(2)段,  $\left[ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T > 0$ , 第二项小于零,  $\mu_{J-T}$  的符号决定于第一、二项的绝对值大小。

通常, 只有在第一段压力较小时, 才有可能将它液化。



#### (5) 实际气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$

实际气体的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  不仅与温度有关, 还与体积 (或压力) 有关。

因为实际气体分子之间有相互作用, 在等温膨胀时, 可以用反抗分子间引力所消耗的能量来衡量热力学能的变化。

内压力 (internal pressure)

将  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  称为内压力, 即:

$$p_A = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad dU = p_A dV$$

如果实际气体的状态方程符合 van der Waals 方程, 则可表示为:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

式中  $\frac{a}{V_m^2}$  是压力校正项, 即称为内压力;  $b$  是体积校正项, 是气体分子占有的体积。

所以  $dU = \frac{a}{V_m^2} dV$

$$dH = \frac{a}{V_m^2} dV + \Delta(pV_m)$$

可见, 等温下, 实际气体的  $dU$  和  $dH$  不等于零。

### § 3.8 热力学第一定律与化学反应

✎ 反应进度

✎ 反应焓、摩尔反应焓与标准摩尔反应焓

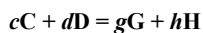
✎ 热化学方程式

✎ 化学反应等压热效应与等容热效应

✎ 赫斯(Hess)定律

#### 1. 反应进度

(1) 化学反应方程式



热力学规定：状态函数的变化值必须是终态减去始态。

$$0 = gG + hH - cC - dD$$

$$\text{通式: } 0 = \sum_B \nu_B B$$

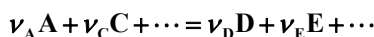
B: 化学反应方程式中任一物质

$\nu_B$ : 物质B的化学计量数, 没有量纲

规定: 反应物化学计量数为“-”  
产物的化学计量数为“+”

#### (2) 反应进度 $\xi$

设某反应为



$$\text{当 } t=0 \quad \boxed{n_A^0} \quad \boxed{n_C^0} \quad \boxed{n_D^0} \quad \boxed{n_E^0}$$

$$\text{当 } t=t \quad \boxed{n_A} \quad \boxed{n_C} \quad \boxed{n_D} \quad \boxed{n_E}$$

$$\text{则 } \frac{n_A - n_A^0}{-\nu_A} = \frac{n_C - n_C^0}{-\nu_C} = \frac{n_D - n_D^0}{\nu_D} = \frac{n_E - n_E^0}{\nu_E}$$

表明参加反应的所有物质的物质的量的变化与其相应的计量系数的比值均相等。

$$\text{定义 } \xi = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

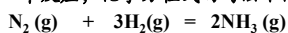
$$\text{微小变化: } d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

$\xi$  为反应进度 单位: mol

注意:

1) 对于同一个化学反应方程式, 反应进度  $\xi$  的值与选用该反应中何种组分的物质的量的变化来进行计算无关。任一组分的  $\xi$  值都相等;

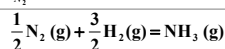
2) 对于同一个反应, 化学方程式的写法不同,  $\xi$  值不同;



$$t=0 \quad x \text{ mol} \quad y \text{ mol} \quad 0 \text{ mol}$$

$$t=t \quad (x-1) \text{ mol} \quad (y-3) \text{ mol} \quad 2 \text{ mol}$$

$$\xi(N_2) = \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{-1 \text{ mol}}{-1} = 1 \text{ mol} = \xi(H_2) = \xi(NH_3)$$



$$\xi(N_2) = \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{-1 \text{ mol}}{-1/2} = 2 \text{ mol} = \xi(H_2) = \xi(NH_3)$$

#### 2. 反应焓、摩尔反应焓与标准摩尔反应焓

一个化学反应的焓变必然决定于反应进度, 不同的反应进度, 就有不同的反应焓变(reaction enthalpy)。

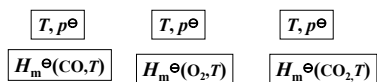
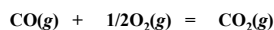
符号:  $\Delta_r H(T, p)$ , 单位: J

对于  $\xi=1 \text{ mol}$  的化学反应, 其反应焓变为反应的摩尔焓变(molar enthalpy for a reaction)

$$\Delta_r H_m(T, p) = \frac{\Delta_r H(T, p)}{\xi} \quad \text{单位: } J \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应物和产物均处于标准状态时的摩尔反应焓变, 称为标准摩尔反应焓(standard molar enthalpy for a reaction)。

符号:  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  单位:  $J \cdot \text{mol}^{-1}$



则, 该反应的标准摩尔反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(T) &= H_m^\ominus(\text{CO}_2, T) - [H_m^\ominus(\text{CO}, T) + \frac{1}{2}H_m^\ominus(\text{O}_2, T)] \\ &= \left( \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B, T) \right)_{\text{产物}} - \left( \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B, T) \right)_{\text{反应物}} \end{aligned}$$

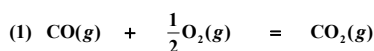
$$\text{即 } \Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B, T)$$

推广

在任意  $T, p$  下的化学反应摩尔反应焓:

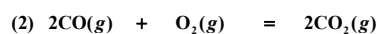
$$\Delta_r H_m(T, p) = \sum_B \nu_B H_m(B, T, p)$$

注: 标准摩尔反应焓和摩尔反应焓与化学反应方程式写法有关



该反应的标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus(T) = H_m^\ominus(\text{CO}_2, T) - H_m^\ominus(\text{CO}, T) - \frac{1}{2}H_m^\ominus(\text{O}_2, T)$$



该反应的标准摩尔反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,2}^\ominus(T) &= 2H_m^\ominus(\text{CO}_2, T) - 2H_m^\ominus(\text{CO}, T) - H_m^\ominus(\text{O}_2, T) \\ \therefore \Delta_r H_{m,2}^\ominus(T) &= 2\Delta_r H_{m,1}^\ominus(T) \end{aligned}$$

### 3. 热化学方程式

研究化学反应过程中热效应的学科称为“热化学(thermochemistry)”

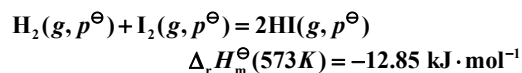
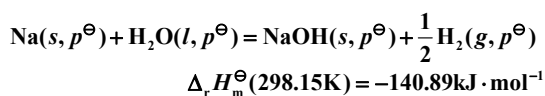
表示化学反应与反应热之间关系的方程式称为“热化学方程式”

热化学方程式的书写规范:

◆ 标明各物质的相态(s, g, l), 固体若有不同的晶型, 则应标注其晶型。

◆ 需要注明温度和压力。若不注明, 均表示压力为  $p^\ominus$ , 温度为 298.15K。

例:



### 4. 化学反应定压热效应与定容热效应

(1) 两种热效应

定压热效应

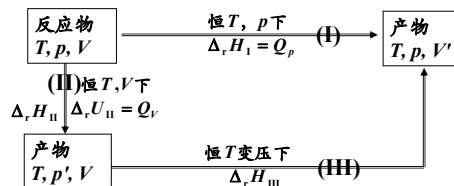
$$\begin{aligned} Q_{p,m} &= \Delta_r H_{p,m} \\ &= \left( \sum_B \nu_B H_m(B, T, p) \right)_{\text{产物}} - \left( \sum_B \nu_B H_m(B, T, p) \right)_{\text{反应物}} \\ &= \sum_B \nu_B H_m(B, T, p) \end{aligned}$$

定容热效应

定容热效应

$$\begin{aligned} Q_{V,m} &= \Delta_r U_{V,m} \\ &= \left( \sum_B \nu_B U_m(B, T, V) \right)_{\text{产物}} - \left( \sum_B \nu_B U_m(B, T, V) \right)_{\text{反应物}} \\ &= \sum_B \nu_B U_m(B, T, V) \end{aligned}$$

## (2) 化学反应定容热与定压热的关系



根据状态函数特点

$$\begin{aligned} \Delta_r H_I &= \Delta_r H_{II} + \Delta_r H_{III} \\ &= [\Delta_r U_{II} + \Delta(pV)_{II}] + \Delta_r H_{III} \end{aligned}$$

$$\Delta(pV)_{II} = (pV)_{\text{终态, II}} - (pV)_{\text{始态, II}}$$

对于反应系统中的凝聚态物质而言，反应前后  $pV$  值相差不大，可忽略不计。因此，只考虑其中气体组分的  $pV$  之差。若假定为理想气体，则

$$\Delta(pV)_{II} = \Delta n_g(RT)$$

$\Delta n_g$  为反应前后气体的物质的量的差值。

对于理想气体， $H$  或  $U$  仅是温度的函数，故

$$\Delta_r H_{III} = 0$$

对于其他物质， $\Delta H_{III}$  ( $\Delta U_{III}$ ) 不一定为零，但由于是物理变化，其数值与化学变化的  $\Delta_r H$  或  $\Delta_r U$  相比，一般来说，微不足道，可以忽略不计。

$$\Delta_r H_I = \Delta_r U_{II} + \Delta n_g(RT)$$

$$\Delta_r H_I = \Delta_r U_I + \Delta n_g(RT)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g(RT)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta n_g RT$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \xi RT \sum_B \nu_{B,g}$$

$$Q_p = Q_V + \xi RT \sum_B \nu_{B,g}$$

若反应进行了 1 mol 反应进度 ( $\xi=1\text{mol}$ )，则

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \sum_B \nu_{B,g}$$

$$Q_{p,m} = Q_{V,m} + RT \sum_B \nu_{B,g}$$

## 5. 赫斯(Hess)定律

1840年，Hess(赫斯)根据实验提出了一个定律：

不管反应是一步完成的，还是分几步完成的，其反应热效应相同。反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。

**Hess定律只适用于等容过程或等压过程。**

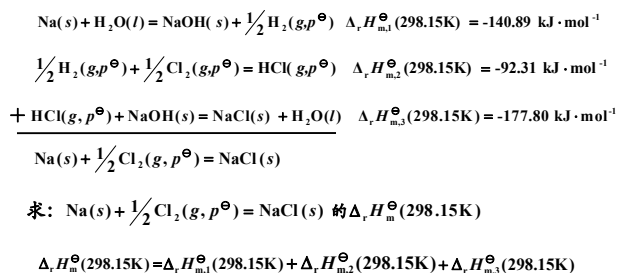
应用：对于进行得太慢的或反应程度不易控制而无法直接测定反应热的化学反应，可以用Hess定律，利用容易测定的反应热来计算不容易测定的反应热。

$$\because \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad \therefore \Delta n_B = \nu_B \xi$$

$$\therefore \Delta n_g = \xi \sum_B \nu_{B,g}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \xi RT \sum_B \nu_{B,g}$$

例



### § 3.10 几种热效应

化合物的生成焓

离子生成焓

燃烧焓

溶解热和稀释热

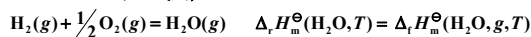
#### 1. 化合物的生成焓

##### (1) 标准摩尔生成焓

单质: 由一种元素构成的物质

化合物: 由两种或两种以上元素构成的物质

生成反应: 由稳定相单质生成化合物的反应称为该化合物的生成反应。

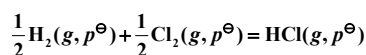


标准摩尔生成焓:

在温度 $T$ 、参与反应各物质均处于标准态下, 由稳定相单质生成1mol  $\beta$ 相某化合物B的标准摩尔反应焓, 称为该化合物B( $\beta$ )在该温度 $T$ 下的标准摩尔生成焓。

符号:  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$ ; 单位:  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

例如: 在298.15 K时



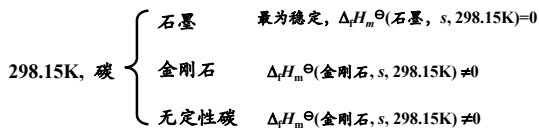
反应焓变为:  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

那么,  $\text{HCl}(g)$ 的标准摩尔生成焓:

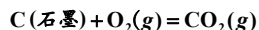
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(\text{HCl}, g, 298.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

注: 注:

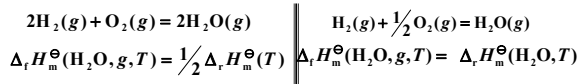
稳定相单质的标准摩尔生成焓为0;



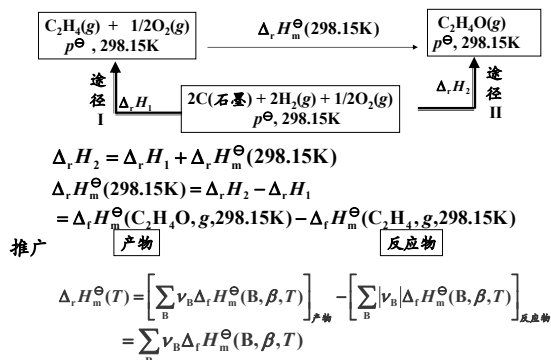
当某单质在温度 $T$ 下有不同的相态时, 应采用该温度下最稳定的相态。



标准摩尔生成焓, 指生成产物的物质的量必定为1mol。



#### (2) 由标准摩尔生成焓数据计算标准摩尔反应焓



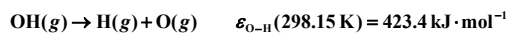
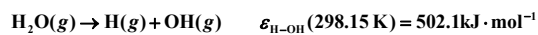
### (3) 自键焓估算生成焓(p73)

一切化学反应实际上都是原子或原子团的重新排列组合, 在旧键断裂和新键形成过程中就会有能量变化, 这就是化学反应的热效应。

**键能** 将化合物气态分子的某一个键拆散成气态原子所需的能量, 称为键的分解能即键能, 可以用光谱方法测定。显然同一个分子中相同的键拆散的次序不同, 所需的能量也不同, 拆散第一个键花的能量较多。

**键焓** 在双原子分子中, 键焓与键能数值相等。在含有若干个相同键的多原子分子中, 键焓是若干个相同键键能的平均值。

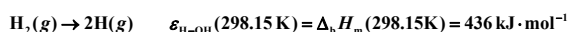
例如: 在298.15 K时, 自光谱数据测得气相水分子分解成气相原子的两个键能分别为:



则O-H(g)的键焓等于这两个键能的平均值

$$\Delta_{\text{b}} H_{\text{m}, \text{O-H}}(298.15 \text{ K}) = \frac{(502.1 + 423.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2} = 462.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

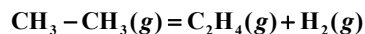
对于双原子分子而言, 键焓与分子中键能相等



美国化学家L. Pauling假定一个分子的总键焓是分子中所有键的键焓之和, 这些单独的键焓值只由键的类型决定。这样, 只要从表上查得各键的键焓就可以估算化合物的生成焓以及化学反应的焓变。

显然, 这个方法是粗略的, 一则所有单键键焓的数据尚不完全, 二则单键键焓与分子中实际的键能会有出入。

例: 乙烷分解为乙烯和氢, 试由键焓估计反应的焓变



解: 反应物乙烷中有一个C-C键, 6个C-H键, 生成物乙烯和氢中有一个C=C键, 4个C-H键, 一个H-H键。

$$\begin{aligned} & \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) \\ &= \sum_{\text{B}} \varepsilon(\text{反应物}) - \sum_{\text{B}} \varepsilon(\text{生成物}) \\ &= (\varepsilon_{\text{C-C}} + 6\varepsilon_{\text{C-H}}) - (\varepsilon_{\text{C=C}} + 4\varepsilon_{\text{C-H}} + \varepsilon_{\text{H-H}}) \\ &= (348 + 6 \times 412) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (612 + 4 \times 412 + 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 2. 离子生成焓(p77)

对于有离子参加的反应, 如果能够知道每种离子的生成焓, 则同样可以计算这一类反应的反应热。

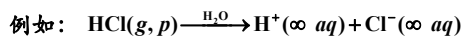
因为溶液是电中性的, 正、负离子总是同时存在, 不可能得到单一离子的生成焓。

所以, 规定了一个目前被公认的相对标准: 标准压力下, 在无限稀释的水溶液中,  $\text{H}^+$  的摩尔生成焓等于零。

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} \{ \text{H}^+(\infty \text{ aq}) \} = 0$$

$\infty \text{ aq}$  代表无限稀释溶液。

其它离子生成焓都是与这个标准比较的相对值。



$$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K}) = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}^+, \infty \text{ aq}) + \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Cl}^-, \infty \text{ aq}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{HCl}, g)$$

$$\text{查表, 得 } \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{HCl}, g) = -92.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Cl}^-, \infty \text{ aq}) = -167.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{规定 } \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus} \{ \text{H}^+(\infty \text{ aq}) \} = 0$$

所以:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K}) &= \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}^+, \infty \text{ aq}) + \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Cl}^-, \infty \text{ aq}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{HCl}, g) \\ &= 0 + (-167.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-92.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -75.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 3. 燃烧焓

#### (1) 标准摩尔燃烧焓

标准摩尔生成焓的数据一部分能直接测得

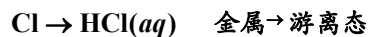
有机化合物数据—标准摩尔燃烧焓

标准摩尔燃烧焓:

指在温度 $T$ , 参加反应各物质均处于标准状态下,  $1\text{mol}$   $\beta$ 相的化合物 $B$ 在纯氧中氧化反应至指定的稳定产物时的标准摩尔反应焓, 称为该化合物 $B(\beta)$ 在温度 $T$ 时的标准摩尔燃烧焓。

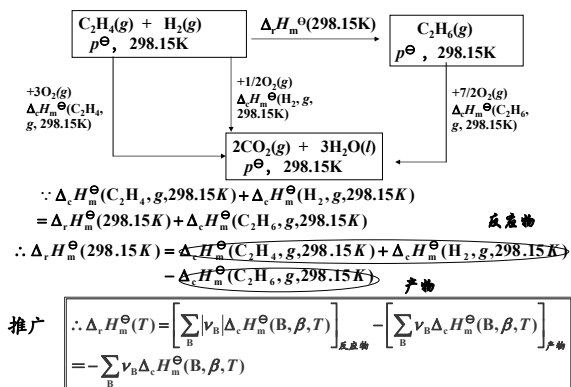
符号:  $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ , 单位:  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

指定的稳定产物通常规定为:



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。

#### (2) 由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓



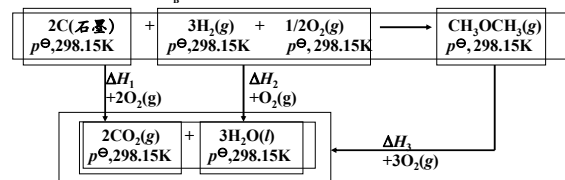
#### 例

已知:  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -277.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) = -1456.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}, 298.15\text{K}) = -393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

求异构化反应  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  下的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$

解:  $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$  求醚的标准摩尔生成焓;

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$  求乙醇的标准摩尔燃烧焓。



关键要知道  $\Delta_c H_m^\ominus$  的计算式

采用  $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$  来计算, 只需要求的生成焓

采根据ppt上的图示

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) + \Delta H_3$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$= 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}, 298.15\text{K}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K})$$

$$= -188.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

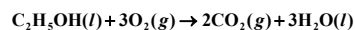
$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

$$= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$$

$$= 89.19\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

采用  $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$  来计算

求  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的  $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$$

$$= 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}, 298.15\text{K}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$$

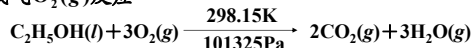
$$= -1366.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -[\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})]$$

$$= 89.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例

已知1 kg  $C_2H_5OH(l)$ 在298.15K、101325Pa下与理论量的  
氧气 $O_2(g)$ 反应



已知 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(g)$ 、 $C_2H_5OH(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, 298.15K)$   
分别为 $-393.51 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $-241.82 kJ \cdot mol^{-1}$ 、 $-277.0 kJ \cdot mol^{-1}$

求上述反应在恒温、定容下的反应热 $Q_V$

解:

根据 $Q_p$ 与 $Q_V$ 的关系, 则  $Q_p = Q_V + \Delta \xi RT \sum_B \nu_{B,g}$

需要求 $Q_p$

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta \xi \Delta_r H_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

$$= 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g, 298.15K) - \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l, 298.15K)$$

= 求出

$$\therefore \Delta \xi = \frac{(0-1000)g}{M_{C_2H_5OH}} = \text{求出} \quad \therefore Q_p = \Delta \xi \Delta_r H_m^\ominus = \text{求出}$$

$$\therefore Q_V = Q_p - \Delta \xi RT \sum_B \nu_{B,g} \quad \text{需求} \sum_B \nu_{B,g}$$

$$\text{而} \sum_B \nu_{B,g} = 2 + 3 - 3 = 2 \quad \therefore Q_V = Q_p - \Delta \xi RT \sum_B \nu_{B,g} = \text{求得}$$

例题:

在298.15K、101325Pa时, 反应 $H_2 + 1/2O_2(g) = H_2O$ 的摩尔反应  
焓为 $-285.84 kJ \cdot mol^{-1}$ 。试计算反应在800.15K、101325Pa时, 该反应  
的摩尔反应焓 $\Delta_r H_m(800.15K)$ ,

已知:

$H_2O$ 在373.15K、101325Pa时的摩尔蒸发焓为 $40.65 kJ \cdot mol^{-1}$ ;

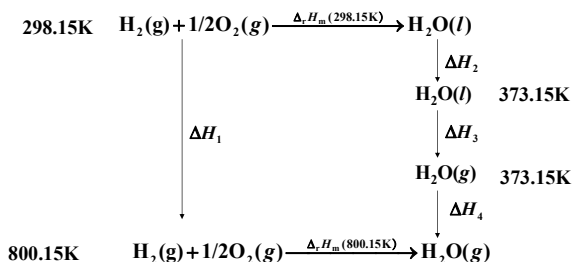
$$C_{p,m}(H_2) = 29.07 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} - (8.36 \times 10^{-4} J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1})T$$

$$C_{p,m}(O_2) = 36.16 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + (8.45 \times 10^{-4} J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1})T$$

$$C_{p,m}\{H_2O(l)\} = 75.26 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$C_{p,m}(H_2O(g)) = 30.00 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + (10.7 \times 10^{-3} J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1})T$$

解:



$$\Delta H_1 + \Delta_r H_m(800.15K) = \Delta_r H_m(298.15K) + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta_r H_m(800.15K) = \Delta_r H_m(298.15K) + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15K}^{373.15K} C_{p,m}(H_2O, l) dT = \text{求出}$$

$$\Delta H_3 = n \Delta_{vap} H_m = 40.65 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \int_{373.15K}^{800.15K} C_{p,m}(H_2O, g) dT = \text{求出}$$

$$\Delta H_1 = \int_{298.15K}^{800.15K} (C_{p,m}(H_2O, g) + 1/2 C_{p,m}(O_2, g)) dT = \text{求出}$$

代入, 则

$$\Delta_r H_m(800.15K) = \text{求出}$$

关键是设计途径

#### 4. 溶解焓和稀释焓\*(p76)

溶解焓是指溶解过程中的焓的变值, 通常分为两种:

积分溶解焓: 一定的溶质溶于一定量的溶剂中所产生的  
热效应的总和。这个溶解过程是一个溶液浓度不断  
改变的过程。

微分溶解焓: 在给定浓度的溶液里, 加入 $dn_2$ 溶质  
时, 所产生的热效应与加入溶质的物质的量的比  
值。用公式表示为:

$$\left( \frac{\delta Q}{dn_2} \right)_{T, p, n_1}$$

由于加入溶质的物质的量很少, 溶液浓度可视为不变。

稀释热也可分为两种：

积分稀释热：把一定量的溶剂加到一定量的溶液中所产生的热效应。它的值可以从积分溶解热求得。

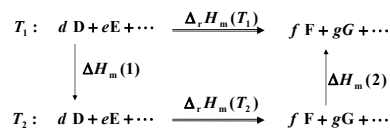
微分稀释热：在一定浓度的溶液中加入 $dn_1$ 溶剂所产生的热效应与加入溶剂的物质的量的比值：

$$\left(\frac{\delta Q}{dn_1}\right)_{T,p,n_2}$$

它的值无法直接测定，从积分溶解热曲线上作切线求得。

### § 3.10 Kirchhoff定律—化学反应焓与温度的关系

设等压下某反应的 $\Delta_r H_m(T_1)$ 为已知，求 $\Delta_r H_m(T_2)$



1) 将 $dD, eE, \cdots$ 等反应物的温度从 $T_1$ 改变到 $T_2$ ，设其热效应为 $\Delta H_m(1)$ ;

3) 在生成物 $fF, gG, \cdots$ 等的温度改变到 $T_1$ ，其热效应为 $\Delta H_m(2)$ ;

焓是状态函数，故

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

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - \{\Delta H_m(1) + \Delta H_m(2)\}$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - \{\Delta H_m(1) + \Delta H_m(2)\}$$

$\Delta_r H_m(T_1)$  已知

$$\Delta H_m(1) = \int_{T_1}^{T_2} dC_{p,m}(D)dT + \int_{T_1}^{T_2} eC_{p,m}(E)dT + \cdots$$

$$\Delta H_m(2) = \int_{T_2}^{T_1} fC_{p,m}(F)dT + \int_{T_2}^{T_1} gC_{p,m}(G)dT + \cdots$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(T_2) &= \Delta_r H_m(T_1) - \{\Delta H_m(1) + \Delta H_m(2)\} \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \left\{ -\int_{T_1}^{T_2} dC_{p,m}(D)dT - \int_{T_1}^{T_2} eC_{p,m}(E)dT - \cdots - \int_{T_1}^{T_2} fC_{p,m}(F)dT - \int_{T_1}^{T_2} gC_{p,m}(G)dT - \cdots \right\} \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \left\{ -\int_{T_1}^{T_2} dC_{p,m}(D)dT - \int_{T_1}^{T_2} eC_{p,m}(E)dT - \cdots + \int_{T_1}^{T_2} fC_{p,m}(F)dT + \int_{T_1}^{T_2} gC_{p,m}(G)dT + \cdots \right\} \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \{fC_{p,m}(F) + gC_{p,m}(G) - dC_{p,m}(D) - eC_{p,m}(E)\}dT \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \right) dT \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}(B) dT \end{aligned}$$

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

$$\Delta_r C_{p,m}(B) = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

如果已知 $298.15K, p^\ominus$ 下的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$ ，则

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_{p,m}(B) dT$$

$$\text{微分式 } \frac{d\Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = \Delta_r C_{p,m}(B)$$

————— 基希霍夫(Kirchhoff)公式

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = \Delta_r C_{p,m}$$

求不定积分  $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \int \Delta_r C_{p,m} dT + \text{常数}$

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

$$\Delta_r C_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta c'\frac{1}{T} + \text{常数}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta c'\frac{1}{T} + \text{常数}$$

常数可以求得

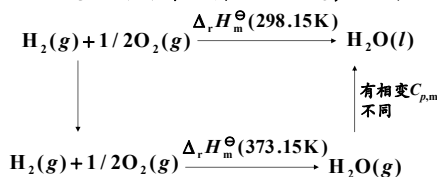
$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta c'\frac{1}{T} + \text{求得常数}$$

可以计算任意温度下的 标准摩尔反应焓

注：

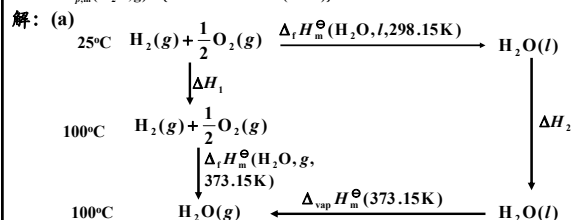
◆ 若 $\Delta C_p$ 也是温度的函数，则要将 $C_p-T$ 的关系式代入积分，就可从一个温度的焓变求另一个温度的焓变。

◆ 如在该温度区间内有物质发生相变，就要分段积分。



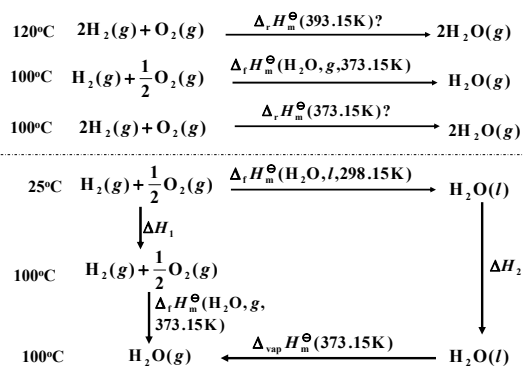
### 例题

已知:  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l, 298.15\text{K}) = -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373.15\text{K}) = -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}(\text{H}_2) = \{27.70 + 3.39 \times 10^{-3}(T/\text{K})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}(\text{O}_2) = \{28.28 + 2.54 \times 10^{-3}(T/\text{K})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) = \{30.21 + 9.93 \times 10^{-3}(T/\text{K})\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



求(a)在373.15K时水蒸气的标准摩尔生成焓;  
 (b)  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应在120°C下的  $\Delta_r H_m^\ominus(393.15\text{K})$

求 (b)  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应在120°C下的  $\Delta_r H_m^\ominus(393.15\text{K})$



解: (a)  $\Delta H_1 + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g, 298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l, 298.15\text{K}) + \Delta H_2 + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373.15\text{K})$   
 $\therefore \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373.15\text{K}) = \Delta H_1 + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l, 298.15\text{K}) - \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = \int_{298.15\text{K}}^{373.15\text{K}} C_{p,m}(\text{H}_2) dT + 1/2 \int_{298.15\text{K}}^{373.15\text{K}} C_{p,m}(\text{O}_2) dT \quad \Delta H_2 = \int_{298.15\text{K}}^{373.15\text{K}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) dT$$

= 求出

代入, 求出  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373.15\text{K})$

(b) 则  $\Delta_r H_m^\ominus(373.15\text{K}) = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g, 373.15\text{K})$

根据基希霍夫定律, 则  $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}(B) dT$

$$T_2 = 393.15\text{K} \quad T_1 = 373.15\text{K}$$

$$\Delta_r C_{p,m}(B, \beta) = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B, \beta) = 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) - 2C_{p,m}(\text{H}_2, g) - C_{p,m}(\text{O}_2, g)$$

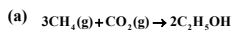
= 求出

代入, 得

$$\Delta_r H_m^\ominus(393.15\text{K}) = -486.00\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

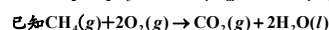
### 例题

已知  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ 、 $\text{CO}_2(g)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$  在298.15K时的标准摩尔生成焓分别为  $-276.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $\text{CO}(g)$  和  $\text{CH}_4(g)$  在298.15K时的燃烧焓分别为  $-284.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-887\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $\text{CH}_4(g)$ 、 $\text{CO}_2(g)$ 、和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$  的等压热容  $C_{p,m}$  分别为  $20.92\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $29.29\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $133.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 计算(a)下述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$   
 $3\text{CH}_4(g) + \text{CO}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$   
 (b)上述反应的  $\Delta_r U_m^\ominus(298.15\text{K})$   
 (c)上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(173.15\text{K})$  与  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$  的差值。



有两法:  $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$   
 $= -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$

已知  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ , 则需求  $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, g, 298.15\text{K})$



$$\begin{aligned}
 & \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, g, 298.15\text{K}) \\
 &= \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) \\
 &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T) \\
 &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g, 298.15\text{K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, g, 298.15\text{K}) \\
 &\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, g, 298.15\text{K}) = \text{求出} \\
 &\therefore \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \text{求出}
 \end{aligned}$$

(b) 因为  $H = U + pV$ , 所以  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$$\text{化学反应 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta(p^\ominus V)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - p^\ominus \Delta(V) \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus - p^\ominus (V_2 - V_1) \quad (V_2 \text{ 为液体, 忽略}) \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus + p^\ominus V_1 \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus + p^\ominus \cdot \frac{nRT}{p^\ominus} \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus + 4RT \quad \Delta_r H_m^\ominus \text{ 已知} \\
 &[\text{或者直接采用公式 } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \sum_B \nu_B (RT)]
 \end{aligned}$$

(c) 根据基希霍夫定律

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}(B) dT \quad \text{则}$$

$$T_2 = 173.15\text{K} \quad T_1 = 298.15\text{K}$$

$$\Delta_r H_m(173.15\text{K}) - \Delta_r H_m(298.15\text{K}) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}(B) dT = \text{求得}$$

### § 3.12 非等温过程化学反应

●反应过程中所释放或吸收的热量能够及时逸散(或供给), 始、终态的温度能够维持不变 — 等温反应。

●如果热量来不及逸散(或供给), 则系统的温度就要发生变化, 始终态的温度也就不同 — 非等温反应。

●热量一点也不能逸散(或供给), 反应过程中没有热量的传递 — 绝热反应。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{绝热定压反应} \\ \text{绝热定容反应} \end{array} \right.$

#### 绝热定压反应

定压燃烧反应, 若反应很快, 传热很慢, 则可认为是绝热的, 这时, 反应所释放出来的能量全部用来升高产物的温度, 即达到“最高”燃烧温度。

$$Q_p = \Delta H = 0 \quad (W' = 0, dp = 0, \text{绝热})$$

燃烧速度越快, 所能达到的温度越高。

#### 绝热定容反应

如果反应是在一绝热密闭容器中进行的是定容反应, 则系统的温度、压力升高到一定程度就会发生爆炸, 在发生爆炸瞬间所产生的压力以及此时的温度称为爆炸反应达到的最高压力和最高温度。

$$Q_V = \Delta U = 0 \quad (W' = 0, dV = 0, \text{绝热})$$

燃烧速度越快, 所能达到的温度越高。



中国98式闪光手榴弹



中国77-1式木柄手榴弹

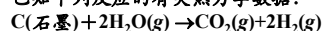


67式木柄手榴弹

非恒温过程的化学反应热就是利用状态函数只与始终态有关的特点, 设计一定的途径来进行计算的。

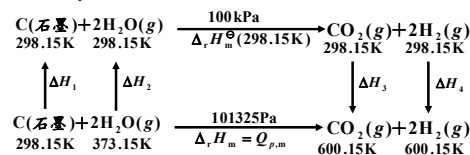
例

已知下列反应的有关热力学数据:



物质:	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O(g)}$	-241.82	35.10
$\text{C(石墨)}$	0	8.572
$\text{CO}_2\text{(g)}$	-393.51	40.10
$\text{H}_2\text{(g)}$	0	19.50

计算该反应在101325Pa压力下反应进行1mol反应进度之时之定压反应热 $Q_p$ 。



解:

$$Q_p = \Delta \xi Q_{p,m}$$

$$Q_{p,m} = \Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_2 = 2 \int_{373.15\text{K}}^{298.15\text{K}} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O, g}) dT$$

$$\Delta H_3 = \int_{298.15\text{K}}^{600.15\text{K}} \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) dT$$

$$\Delta H_4 = 2 \int_{298.15\text{K}}^{600.15\text{K}} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) dT$$

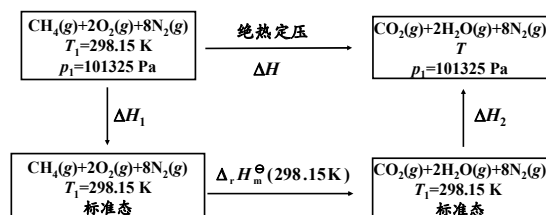
$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}, 298.15\text{K}) = 90.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入, 则 $Q_{p,m}$  = 求出

$$Q_p = \Delta \xi Q_{p,m} = \text{求出}$$

例

在一绝热的带活塞气缸中放有25°C的1mol $\text{CH}_4\text{(g)}$ 与理论量空气, 在恒定的101325Pa压力下进行反应, 并认为反应进行很完全。求反应产物达到的最高温度。



解:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta H_2 = 0 \quad (\text{恒压下, 绝热, } Q_p = \Delta H)$$

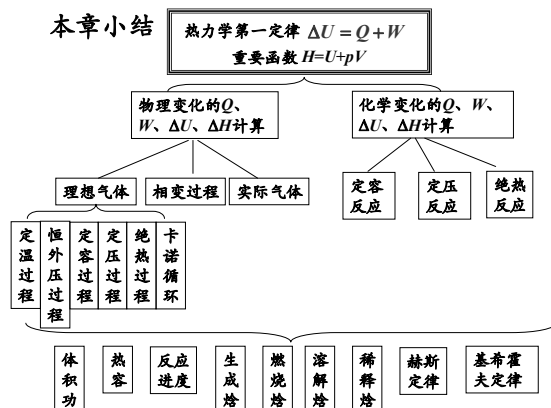
$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, 298.15\text{K}) = \text{求出}$$

$$\Delta H_2 = [\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, g) + 2\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) + 8\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2, g)](T - 298.15\text{K})$$

$\therefore T = \text{求出}$

## 本章小结



### 1. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

适用于封闭系统一切过程的能量衡算

### 2. 体积功

#### 1) 定义式

$$\delta W = -p(\text{环})dV$$

$$\text{或} \quad W = \sum_{V_1}^{V_2} \delta W$$

### 2) 可逆体积功定义式

$$W_r = -\int_1^2 p_{\text{系}} dV$$

### 3) 恒外压过程

$$W = -p(\text{环})(V_2 - V_1)$$

### 4) 定压过程, $p_{\text{环}} = p_{\text{系}}$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

定压过程必定为恒外压过程, 对于理想气体单纯PVT变化, 也必为可逆过程。

适用于一定量的理想气体定压变温过程

### 5) 理想气体恒温可逆过程

$$W_r = -\int_1^2 p_{\text{系}} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

### 6) 恒温定压下的化学反应以及液体蒸发或固体升华过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = -\Delta n_g RT$$

$$\text{对于化学反应: } \Delta n_g = \xi \sum_B \nu_B(g)$$

### 7) 绝热过程

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

### 3. 焓的定义式

$$H = U + pV \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

适用于封闭系统的任意过程

若为定压过程, 且  $W' = 0$ , 则  $\Delta H = Q_p$

### 4. 热容的定义式

$$1) \text{ 定压热容} \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$2) \text{ 摩尔定压热容} \quad C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

$$3) \text{ 定容热容} \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$4) \text{ 摩尔定容热容} \quad C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v$$

适用于一定量的单相纯物质,  $W' = 0$ , 定容或定压过程。

5. 理想气体的定压摩尔热容与定容摩尔热容的关系

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

单原子:  $C_{V,m} = (3/2)R$ ; 双原子:  $C_{V,m} = (5/2)R$ ;

6.  $C_{p,m}$ 与 $T$ 的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\text{或 } C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

7. 平均摩尔定压热容

$$\bar{C}_{p,m} = \frac{Q_p}{n(T_2 - T_1)} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3) dT}{T_2 - T_1}$$

8. 反应进度定义式

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad \text{或} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

9. ①一定量理想气体单纯 $pVT$ 变化; ②一定量的纯物质定容变温过程 $\Delta U$ 的求算

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

10. ①一定量理想气体单纯 $pVT$ 变化; ②物质的量一定, 任何物质的定压变温过程; ③纯液态或纯固态物质, 压力变化不大的变温过程 $\Delta H$ 的求算。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

11. 相变焓

$$\Delta_{\text{相变}} H(T) = n \Delta_{\text{相变}} H_m(T)$$

相变焓与温度的关系:

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

$\Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)$ , 即任一种物质 $B(\alpha) \rightarrow B(\beta)$ 的相变过程摩尔定压热容的增量。

12. 标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B, \beta, T) = - \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B, \beta, T)$$

13. 基希霍夫公式

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

$$\Delta_r C_{p,m}(B, \beta) = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B, \beta)$$

适用条件: 在 $T \sim T_1$ 的温度范围内, 参加反应各物质的种类和相态都不发生变化的情况。

14. 化学反应 $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 之间的关系

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_B(g) RT$$

适用条件: 从同一始态分别经过恒温定压和恒温定容反应, 达到仅 $p, V$ 不同的末态过程, 且参与化学反应的气体为理想气体, 纯液态和固态的体积与气体相比忽略不计。

15. 理想气体可逆绝热过程方程

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{常数}$$

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

16. 节流膨胀系数

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

该过程 $Q=0$ ,  $\Delta H=0$ 的过程