

# 第二章

## 热力学第一定律

# 第二章热力学第一定律

## 教学基本要求

- 理解系统与环境、状态、过程、状态函数与途径函数等基本概念，了解可逆过程的概念。
- 掌握热力学第一定律文字表述和数学表达式。
- 理解功、热、热力学能、焓、热容、摩尔相变焓、标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等概念。
- 掌握热力学第一定律在纯**PVT**变化、在相变化及化学变化中的应用
- 掌握计算各种过程的功、热、热力学能变、焓变的方法。

# 第二章 热力学第一定律

§ 2.1 基本概念和术语

§ 2.2 热力学第一定律

§ 2.3 恒容热、恒压热及焓

§ 2.4 摩尔热容

§ 2.5 相变焓

\* § 2.6 溶解焓与稀释焓

§ 2.7 化学反应焓

§ 2-8 标准摩尔反应焓的计算

\* § 2-9 离子的标准摩尔生成焓

§ 2-10 可逆过程与可逆体积功

§ 2.11 节流膨胀与焦耳-汤姆逊实验

\* § 2-12 稳流过程热力学第一定律及其应用

## 第二章 热力学第一定律

热力学是最早建立的自然科学学科之一，其主要内容有：

1. 第一定律：能量守恒，解决过程的能量衡算问题(功、热、热力学能等)
2. 第二定律：过程进行的方向判据
3. 第三定律：解决物质熵的计算

## 第二章 热力学第一定律

热力学的研究对象：

热力学定律是生产经验和科学实验的总结，它们不能用其它理论方法加以证明，但其正确性毋庸置疑。需要指出的是：

(1) 经典热力学研究含有大量质点的宏观系统：其原理、结论不能用于描述单个的微观粒子。

(2) 经典热力学只考虑平衡问题：只考虑系统由始态到末态的净结果，并依此解决诸如过程能量衡算、过程的方向、限度的判断等热力学问题，至于由始态到末态的过程是如何发生与进行的、沿什么途径、变化的快慢等等一些问题，经典热力学往往不予考虑。

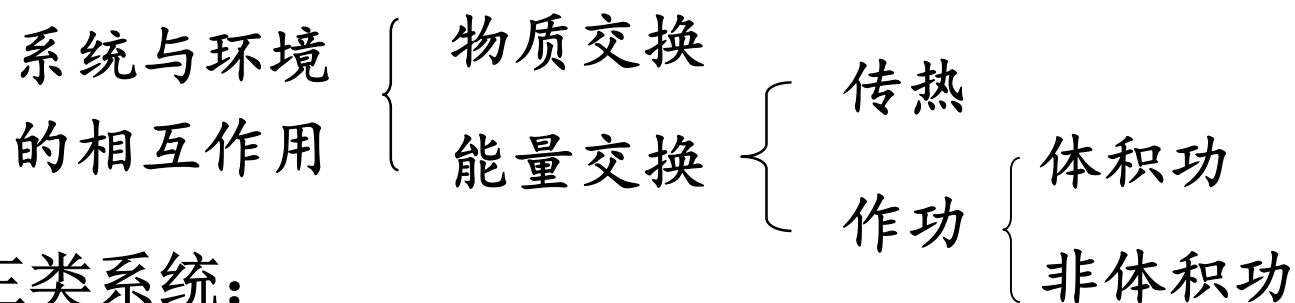
## § 2.1 基本概念和术语

1. 系统与环境
2. 状态与状态函数
3. 过程与途径
4. 功和热
5. 热力学能

# 1. 系统与环境

系统：作为研究对象的那部分物质

环境：系统以外与之相联系的那部分物质



三类系统：

隔离系统(isolated system)：

与环境间——无物质交换，无能量交换；

封闭系统(closed system)：

与环境间——无物质交换，有能量交换；

敞开系统(open system)：

与环境间——有物质交换，有能量交换；

## 2. 状态与状态函数

### (1) 状态与状态函数

- 系统的性质：决定系统状态的物理量(如 $p, V, T, C_{p,m}$ )
- 系统的状态：热力学用系统所有的性质来描述它所处的状态，当系统所有性质都有确定值时，则系统处于一定的状态
- 状态函数：系统处于平衡态时的热力学性质(如 $U$ 、 $H$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 等)是系统状态的单值函数，故称为状态函数。
- 状态函数特点：
  - ① 状态改变，状态函数值至少有一个改变
  - ② 异途同归，值变相等，周而复始，其值不变
  - ③ 定量，组成不变的均相流体系统，任一状态函数是另外两个状态函数的函数，如 $V = f(T, p)$
  - ④ 状态函数具有全微分特性： $\oint dx = 0$



## 2.状态与状态函数

### (2) 状态函数的分类—广度和强度量

按状态函数的数值是否与物质的数量有关，将其分为广度量(或称广度性质)和强度量(或称强度性质)。

状态函数 { 广度量: 具有加和性(如  $V$ 、 $m$ 、 $U\cdots$ )  
强度量: 没有加和性(如  $p$ 、 $T$ 、 $\rho\cdots$ )

注意：由任何两种广度性质之比得出的物理量则为强度量，如摩尔体积 等

## 2. 状态与状态函数

### (3) 平衡态

当系统与环境间的联系被隔绝后，系统的热力学性质不随时间而变化，就称系统处于热力学平衡态。

热力学研究的对象就是处于平衡态的系统。

系统处于平衡态应满足：

- 1) 热平衡：系统各部分 $T$ 相同；
- 2) 力平衡：系统各部分 $p$ 相同；
- 3) 相平衡：物质在各相分布不随时间变化；
- 4) 化学平衡：系统组成不随时间变化。

### 3. 过程与途径

当系统从一个状态变化至另一状态时，系统即进行了一个过程。

系统可以从同一始态出发，经不同的途径变化至同一末态

物理化学中主要讨论三种过程：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{单纯 } pVT \text{ 变化} \\ \text{相变过程，如气化，凝固，晶型转变.....} \\ \text{化学变化过程} \quad \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} \end{array} \right.$$

# 特定过程

根据过程进行的特定条件，有：

(1) 恒温过程：

变化过程中  $T_{(\text{系})} = T_{(\text{环})} = \text{定值} (dT=0)$   
(  $T_{(\text{始})} = T_{(\text{终})}$ ，为等温过程) (  $\Delta T=0$  )

(2) 恒压过程：

变化过程中  $p_{(\text{系})} = p_{(\text{环})} = \text{定值} (dp=0)$   
(  $p_{(\text{始})} = p_{(\text{终})}$ ，为等压过程 ) (  $\Delta p=0$  )

(3) 恒容过程：过程中系统的体积始终保持不变，体积功  $W=0$

(4) 绝热过程：系统与环境间无热交换的过程，过程热  $Q=0$

(5) 循环过程：经历一系列变化后又回到始态的过程。

循环过程前后所有状态函数变化量均为零。

## 4. 功和热

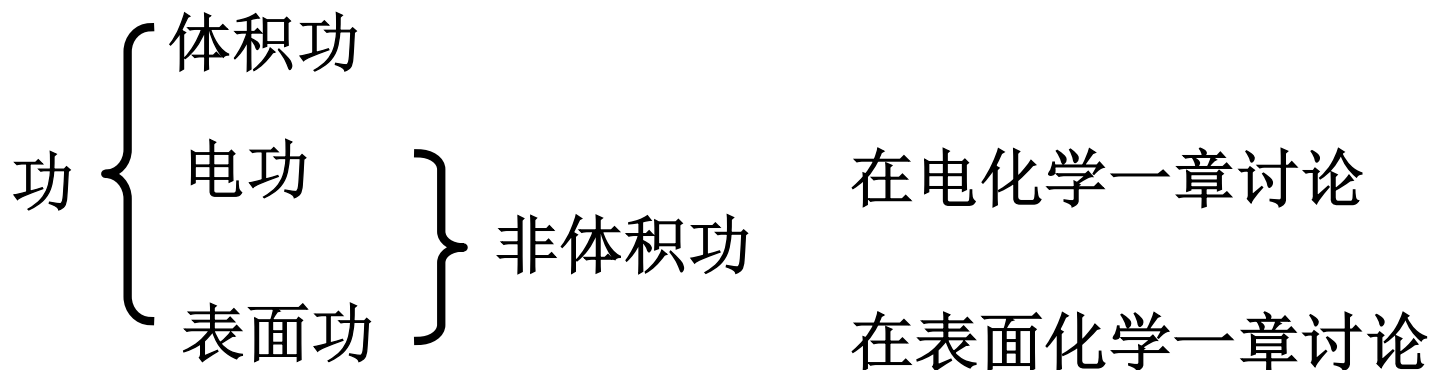
功和热都是能量传递过程中表现出来的形式，不是能量存在的形式

### (1) 功

功用 $W$ 符号表示。

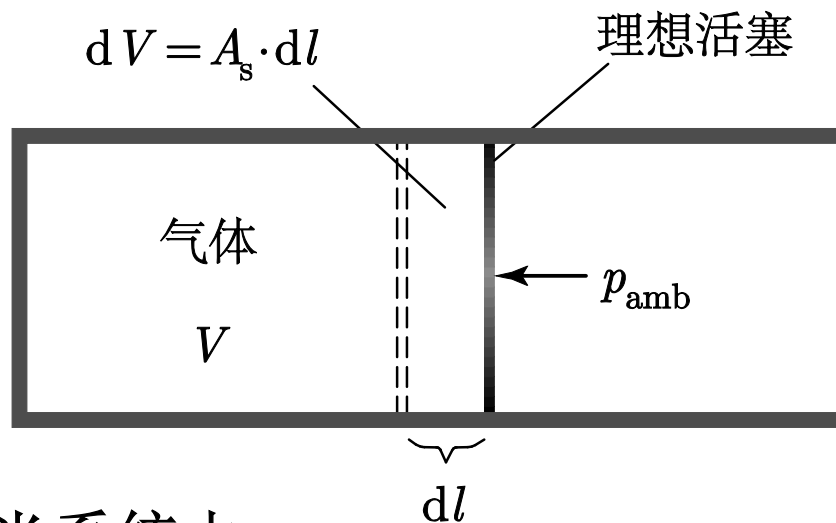
符号规定：系统得到环境所作的功时 $W>0$

系统对环境作功时 $W<0$



体积功：系统因体积变化反抗环境压力而与环境交换的能量——本质上就是机械功

# 体积功的定义式:



$$\delta W = -Fdl = -p_{\text{amb}}dV$$

$$\delta W = -p_{\text{amb}}dV$$

— 体积功的定义式

当系统由

始态 1
$p_1, V_1, T_1$

$$\xrightarrow{W=?}$$

末态 2
$p_2, V_2, T_2$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}}dV$$

— 体积功的计算式

# 不同过程的功的计算

- 恒(外)压过程

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{恒外压过程: } W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) \\ \text{恒压过程 } (p_{\text{amb}} = p): W = -p(V_2 - V_1) \end{array} \right.$$

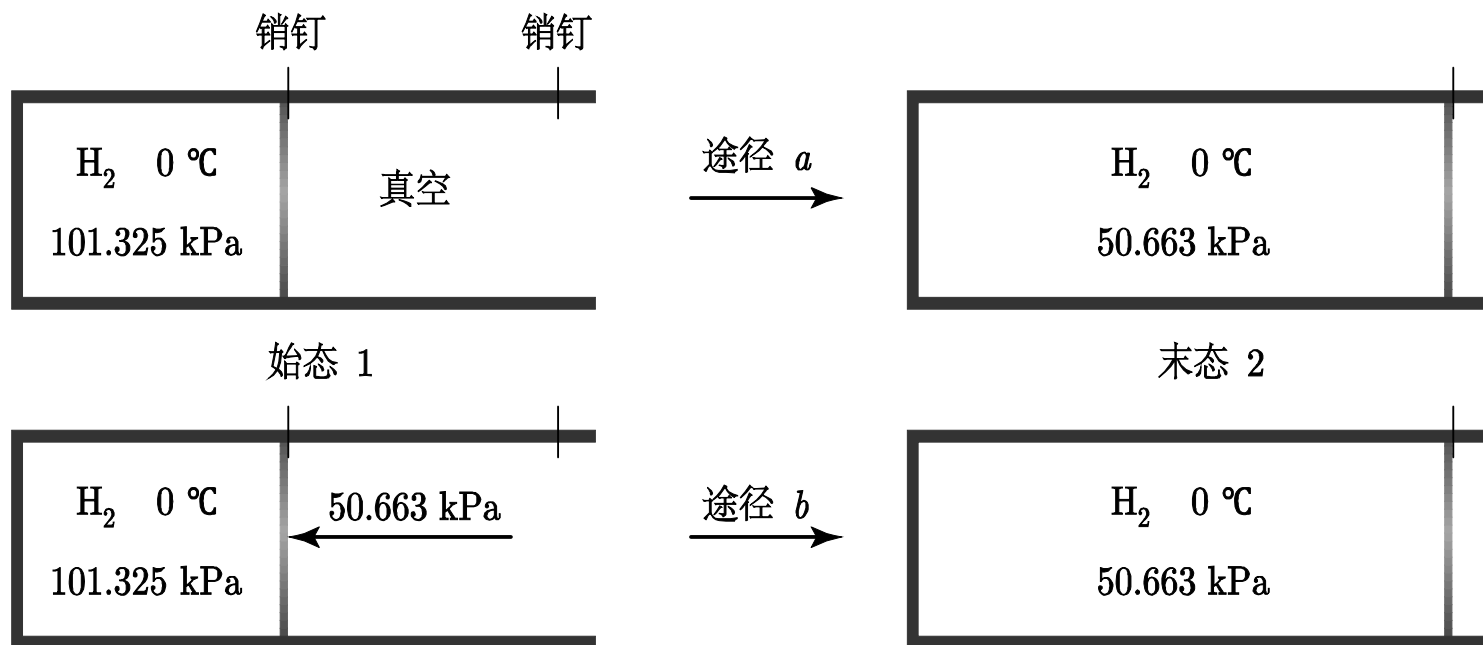
- 自由膨胀过程

$$\because p_{\text{amb}} = 0 \quad \therefore W = 0$$

- 恒容过程

$$\because dV = 0 \quad \therefore W = 0$$

# 功是途径函数



始末态相同，但功不同： $W_a = 0$     $W_b = 1135\text{J}$

故过程的功为途径函数

表示：微量功记作  $\delta W$  非  $dW$



## (2) 热 $Q$

系统与环境由温差而引起的能量交换称为热

符号规定： 若系统从环境吸热  $Q > 0$

若系统向环境放热  $Q < 0$

热	{	显热	单纯 $pVT$ 变化时，系统吸收或放出的热
		潜热	相变时， $T$ 不变，系统吸收或放出的热
		反应热	发生化学反应时，系统吸收或放出的热

热是途径的函数

## 5. 热力学能 $U$

热力学系统由大量运动着微观粒子(分子、原子和离子等)所组成, 系统的热力学能是指系统内部所有粒子全部能量的总和

$U$ 是系统内部所储存的各种能量的总和

包括 { 分子平动能、转动能  
分子间相互作用的势能  
分子内部各原子间的振动、电子及核运动

$U$  是广度量, 具有加和性

$U$  是状态函数, 对指定系统, 若  $n$  一定, 有

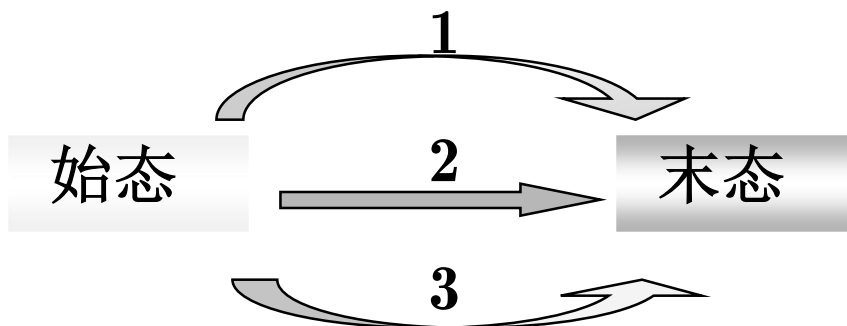
$$U = f(T, V) \quad dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

## 5. 热力学能 $U$

$U$  的绝对值无法求得，但  $\Delta U$  可求得

$\Delta U$  只取决于始末态的状态，与途径无关

例：



不同途径， $W$ 、 $Q$  不同

但  $\Delta U = \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$

## § 2.2 热力学第一定律

### 1. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒原理，即隔离系统无论经历何种变化，其能量守恒

热力学第一定律的其它说法：

不消耗能量而能不断对外做功的机器——第一类永动机是不可能的。

## 2. 封闭系统热力学第一定律的数学形式

$$\Delta U = Q + W$$

$\Delta U$  — 系统热力学能(内能)的增量;

$Q$  — 系统与环境交换的热, 得热为+, 失热为-

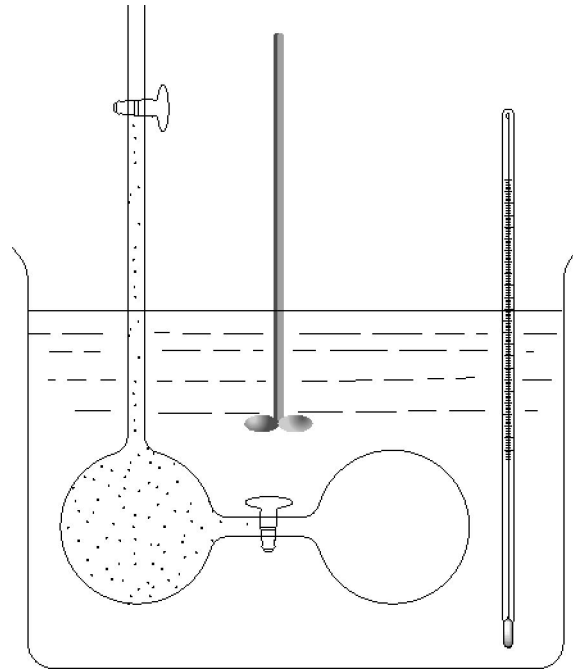
$W$  — 系统与环境交换的功, 得功为+, 失功为-

若系统发生微小变化, 有:

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

### 3. 焦耳实验

焦耳于1843年进行了低压气体的自由膨胀实验：



实验中发现水温维持不变

### 3. 焦耳实验

理想气体向真空膨胀：  $W = 0$ ;

过程中水温未变：  $Q = 0$

$$\therefore \Delta U = 0$$

$$\because U = f(T, V) \quad (\text{任何气体})$$

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

### 3. 焦耳实验

$$\text{又} \because \quad \mathrm{d}T = 0, \quad \mathrm{d}U = 0, \quad \mathrm{d}V \neq 0$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

——恒温时， $U$  不随  $V$  或  $p$  变化

$$\therefore U = f(T) \quad (\text{理想气体})$$

理想气体的  $U$  只是  $T$  的函数

(液体、固体近似成立)



### 3. 焦耳实验

这一由实验得出的结果也可以用理想气体模型解释：理想气体分子间没有相互作用力，因而不存在分子间相互作用的势能，其热力学能只是分子的平动、转动、分子内部各原子间的振动、电子的运动、核的运动的能量等，而这些能量均只取决于温度。

## § 2.3 恒容热、恒压热及焓

### 1. 恒容热( $Q_V$ ):

对于封闭系统， $W' = 0$  时的恒容过程：

$$dV = 0, \quad W = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

恒容热与过程的热力学能变在量值上相等

## 2. 恒压热( $Q_p$ )及焓:

恒压过程: 系统的压力与环境的压力相等且恒定不变

$$p = p_{\text{amb}} = \text{常数}$$

对于封闭系统,  $W' = 0$  时的恒压过程:

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1) = p_1V_1 - p_2V_2$$

由热力学第一定律可得:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned}$$

# 焓定义：

$$\overset{\text{def}}{H} = U + pV$$

$H$ 为焓，为状态函数，广延量，单位 — J

$$Q_p = \Delta H$$

$$\delta Q_p = dH$$

即恒压热与过程的焓能变在量值上相等

注： $\Delta H$  的计算的基本公式：  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

恒压过程  $\Delta H = Q$

非恒压过程  $\Delta H \neq Q$

# 理想气体的焓

理想气体，单纯  $pVT$  变化，恒温时：

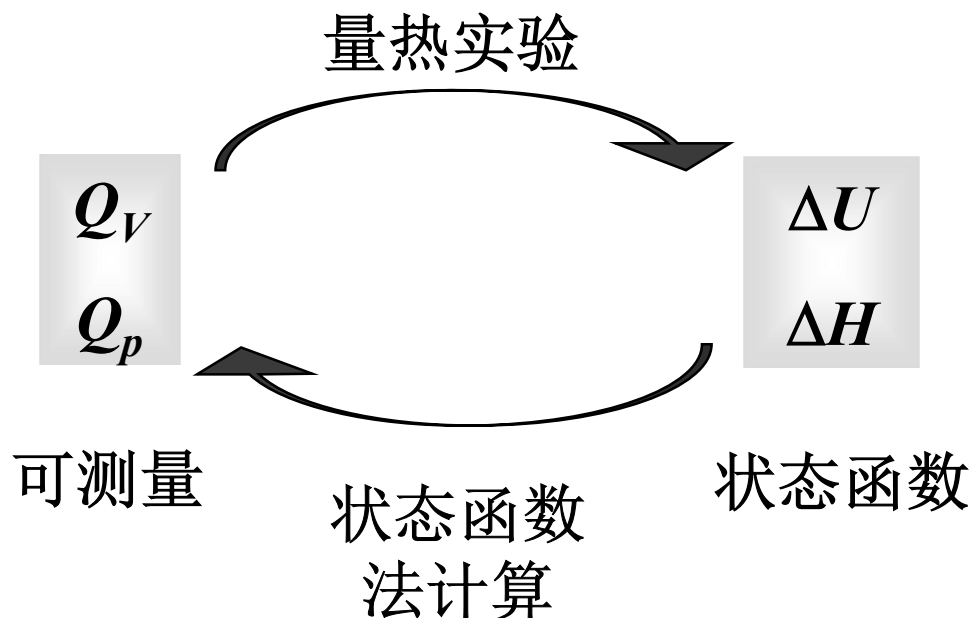
$$\Delta U = 0$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = 0 + \Delta(pV) \\ &= \Delta(nRT) = nR\Delta T = 0\end{aligned}$$

$$\therefore H = f(T)$$

理想气体单纯  $pVT$  变化时， $H$  只是  $T$  的函数  
(液体、固体近似成立)

### 3. $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_p = \Delta H$ 的意义



盖斯定律：在恒容或恒压过程中，化学反应的热仅与始末状态有关而与具体途径无关。

## § 2.4 摩尔热容

主要有摩尔定容热容和摩尔定压热容

热 { 显热( $pVT$ 变化中的热) ←——摩尔热容  
潜热(相变热) ←——相变焓  
反应热(焓) ←——标准摩尔生成焓和燃烧焓

# 1. 摩尔定容热容

## (1) 定义

在某温度  $T$  时物质的量为  $n$  的物质在恒容且非体积功为零条件下，若温度升高无限小量  $dT$  所需要的热量为  $\delta Q$ ，则定义  $\frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT}$  为该物质在该温度下的摩尔定容热容，以  $C_{V,m}$  表示

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT}$$

对恒容过程  $\delta Q_V = dU_V = n dU_{m,V}$

代入有  $C_{V,m} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$  —  $C_{V,m}$  定义式

单位：  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$



## (2) 应用—计算单纯 $pVT$ 过程的 $\Delta U$

恒容过程:  $Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$

非恒容过程:  $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$  (理想气体)

——理想气体 $U=f(T)$ 的必然结果

但  $Q \neq \Delta U$

## 2. 摩尔定压热容

### (1) 定义

在某温度  $T$  时，物质的量为  $n$  的物质在恒压且非体积功为零的条件下，若温度升高无限小量  $dT$  所需热量为  $\delta Q$ ，则定义  $\frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}$  为该物质在该温度下摩尔定压热容，以  $C_{p,m}$  表示。

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}$$

对恒压过程  $\delta Q_p = dH_p = n dH_{m,p}$

代入有  $C_{p,m} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$  —  $C_{p,m}$  定义式

单位：  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

## (2) 应用

——计算单纯 $pVT$  过程 $\Delta H$

恒压过程:  $Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$

非恒压过程:  $Q \neq \Delta H$

理想气体:  $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$

——理想气体  $H = f(T)$  的必然结果

凝聚态物质:  $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$

——凝聚态物质忽略 $p$  影响的结果

$$\Delta U \approx \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

# 例1 热力学过程计算

容积为 $0.1\text{m}^3$ 恒容容器中有 $4\text{molAr(g)}$ 及 $2\text{molCu(s)}$ ，始态温度为 $0^\circ\text{C}$ 。将系统加热至 $100^\circ\text{C}$ ，求过程的 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 及 $\Delta H$ 。已知 $\text{Ar(g)}$ 及 $\text{Cu(s)}$ 的 $C_{p,m}$ 分别为 $24.435\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $20.786\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，并假设其不随温度变化

解： $\text{Ar(g)}$ 可看作理想气体

$$C_{p,m} - R = 12.472\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta U(\text{Ar,g}) + \Delta U(\text{Cu,s})$$

$$\Delta U(\text{Ar,g}) = n(\text{Ar,g})C_{V,m}(\text{Ar,g})(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U(\text{Cu,s}) \approx \Delta H(\text{Cu,s}) = n(\text{Cu,s})C_{p,m}(\text{Cu,s})(T_2 - T_1)$$

# 例1热力学过程计算

$$\begin{aligned}\Delta U &= \{ n(\text{Ar,g})C_{V,\text{m}}(\text{Ar,g}) + n(\text{Cu,s})C_{p,\text{m}}(\text{Cu,s}) \} (T_2 - T_1) \\ &= [ (4 \times 12.472 + 2 \times 24.435) \times (373.15 - 273.15) ] \text{ J} \\ &= 9876 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \{ n(\text{Ar,g})C_{p,\text{m}}(\text{Ar,g}) + n(\text{Cu,s})C_{p,\text{m}}(\text{Cu,s}) \} (T_2 - T_1) \\ &= \{ (4 \times 20.786 + 2 \times 24.435) \times (373.15 - 273.15) \} \text{ J} \\ &= 13.201 \text{ kJ}\end{aligned}$$

又因过程恒容，故 **$W=0$**

$$Q_V = \Delta U = 9.875 \text{ kJ}$$

### 3. $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 的关系

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

理想气体:

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

$$C_p - C_V = nR$$

### 3. $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 的关系

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

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

由  $U_m = f(T, V_m)$  
$$dU_m = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$
$$\left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

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

# 理想气体的 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$

理想气体:  $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T = 0,$

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

单原子分子  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R, C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

双原子分子  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

(—证明见第九章)



## 4. $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 随温度 $T$ 的变化关系

三种表示方法：

(1) 数据列表：

(2)  $C_{p,m}$ - $T$  曲线：直观

(3) 函数关系式：便于积分、应用

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

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

## 5. 平均摩尔热容

$\overline{C}_{p,m}$  的定义:

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

——即单位物质的量的物质在恒压且非体积功为零的条件下，在  $T_1$ —— $T_2$  温度范围内，温度平均升高单位温度所需要的热量

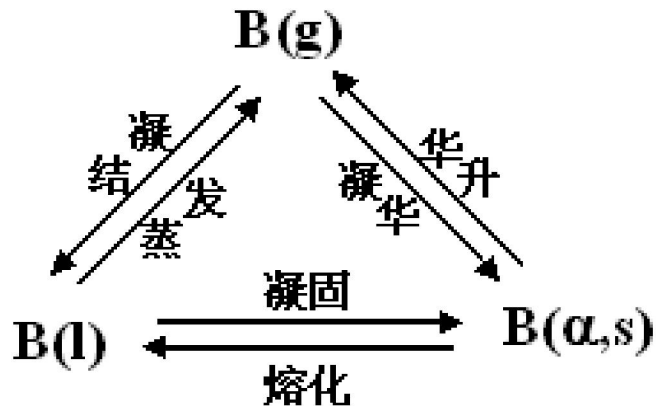
恒压热的计算公式:

$$Q_p = n\overline{C}_{p,m}(T_2 - T_1)$$

## § 2.5 相变焓

相：系统中性质完全相同的均匀部分

相变：物质不同相态之间的转变，如蒸发、升华、熔化和晶型转变等。



(a)



(b)

# 1. 摩尔相变焓

单位物质的量的物质在恒定温度及该温度平衡压力下发生相变时对应的焓变，记作  $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$ ，单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

其中 $\alpha$ 是相变的始态， $\beta$ 是相变的终态

说明：

物质的量为 $n$ ： $\Delta_{\alpha}^{\beta}H = n\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$

$$(1) \quad \Delta_{\alpha}^{\beta}H_m = Q_{p,m} \quad (\text{恒压且无非体积功})$$

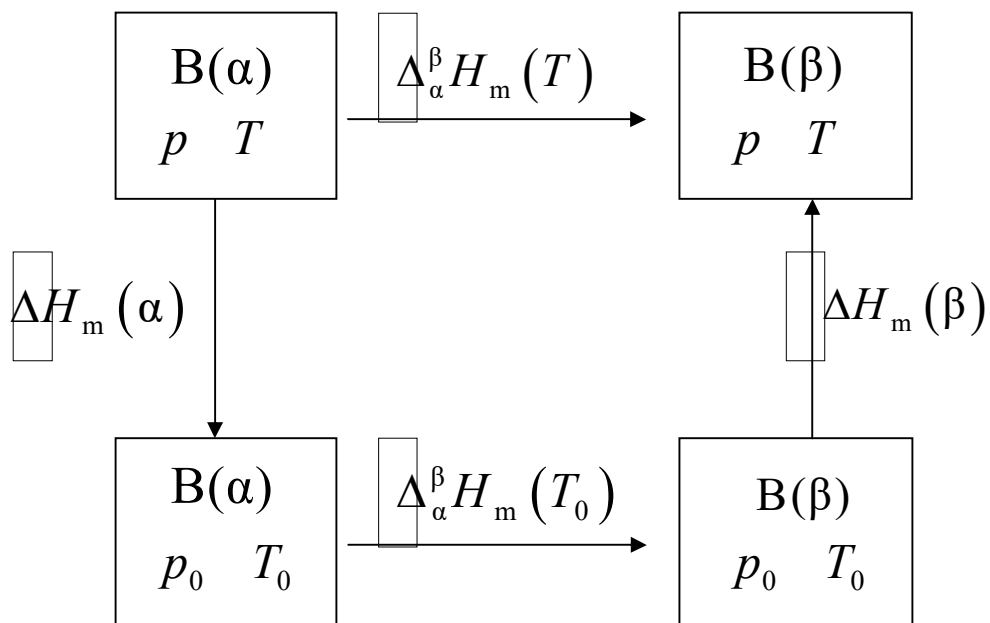
$$(2) \quad \Delta_{\alpha}^{\beta}H_m = f(T) \quad (\text{常压下数据可查得})$$

$$(3) \quad \Delta_{\alpha}^{\beta}H_m = -\Delta_{\beta}^{\alpha}H_m$$

## 2. 摩尔相变焓随温度的变化

已知:  $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0)$

待求:  $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$



## 2. 摩尔相变焓随温度的变化

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}(T) = \Delta H_{\text{m}}(\alpha) + \Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}(T_0) + \Delta H_{\text{m}}(\beta)$$

$$\Delta H_{\text{m}}(\alpha) = \int_T^{T_0} C_{p,\text{m}}(\alpha) \mathrm{d}T$$

$$= - \int_{T_0}^T C_{p,\text{m}}(\alpha) \mathrm{d}T$$

$$\Delta H_{\text{m}}(\beta) = \int_{T_0}^T C_{p,\text{m}}(\beta) \mathrm{d}T$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}(T) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,\text{m}} \mathrm{d}T$$

$$\text{其中} \quad \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,\text{m}} = C_{p,\text{m}}(\beta) - C_{p,\text{m}}(\alpha)$$

# 例：求蒸发焓

试求 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 $142.9^\circ\text{C}$ 平衡条件下的蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(142.9^\circ\text{C})$

已知  $100^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{ kPa}$ 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔蒸发焓

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(100^\circ\text{C}) = 40.64\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$100^\circ\text{C}$ 至 $142.9^\circ\text{C}$ 之间水蒸气的摩尔定压热容：

$$C_{p,\text{m}}(\text{g}, T) = \left\{ 29.16 + 14.49 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2 \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

水的平均摩尔热容  $\overline{C}_{p,\text{m}}(\text{l}) = 76.56\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

实验在 $142.9^\circ\text{C}$ 平衡条件下的蒸发焓测定值为 $38.43\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解：

假设水蒸气为理想气体，并忽略水的摩尔蒸发焓随蒸气压力的变化

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(142.9\text{ }^{\circ}\text{C}) = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(100\text{ }^{\circ}\text{C}) + \int_{373.15\text{ K}}^{416.05\text{ K}} \Delta_{\text{vap}}C_{p,\text{m}}\text{d}T$$

$$\Delta_{\text{vap}}C_{p,\text{m}} = C_{p,\text{m}}(\text{g}, T) - C_{p,\text{m}}(\text{l})$$

$$= \{29.16 + 14.49 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2 - 76.56\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= \{-47.40 + 14.49 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入并积分得

$$\begin{aligned} & \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(142.9^{\circ}\text{C}) \\ &= \left[ 40.64 + \int_{373.15\text{K}}^{416.05\text{K}} \{-47.40 + 14.49 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\} \text{d}(T/\text{K}) \times 10^{-3} \right] \\ &= (40.64 - 1.80) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 38.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

计算结果与实测值相比，

$$\text{相对误差} \quad (38.84 - 38.43)/38.43 = 1.07\%$$



## § 2.7 化学反应焓

### 1. 反应进度

描述反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  进行程度的物理量  $\xi$

定义式:  $d\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_B}{\nu_B}$

积分得:  $\xi = \frac{n_B(\xi) - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_Y}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_Z}{\nu_Z}$$

## 2. 摩尔反应焓

在恒定  $T$ ，恒定  $p$  及反应各组分组成不变的情况下，若进行微量反应进度  $d\xi$  引起反应焓的变化为  $dH$ ，则折合为进行单位反应进度引起的焓变  $dH/d\xi$  即为该条件下的摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m = \frac{dH}{d\xi} = \sum \nu_B H_B$$

### 3. 标准摩尔反应焓

#### (1) 标准态

气体：任意温度  $T$ ，标准压力  $p^\ominus=100\text{kPa}$  下表现出理想气体性质的纯气体状态

液体或固体：任意温度  $T$ ，压力为标准压力  $p^\ominus=100\text{kPa}$  的纯液体或纯固体状态。

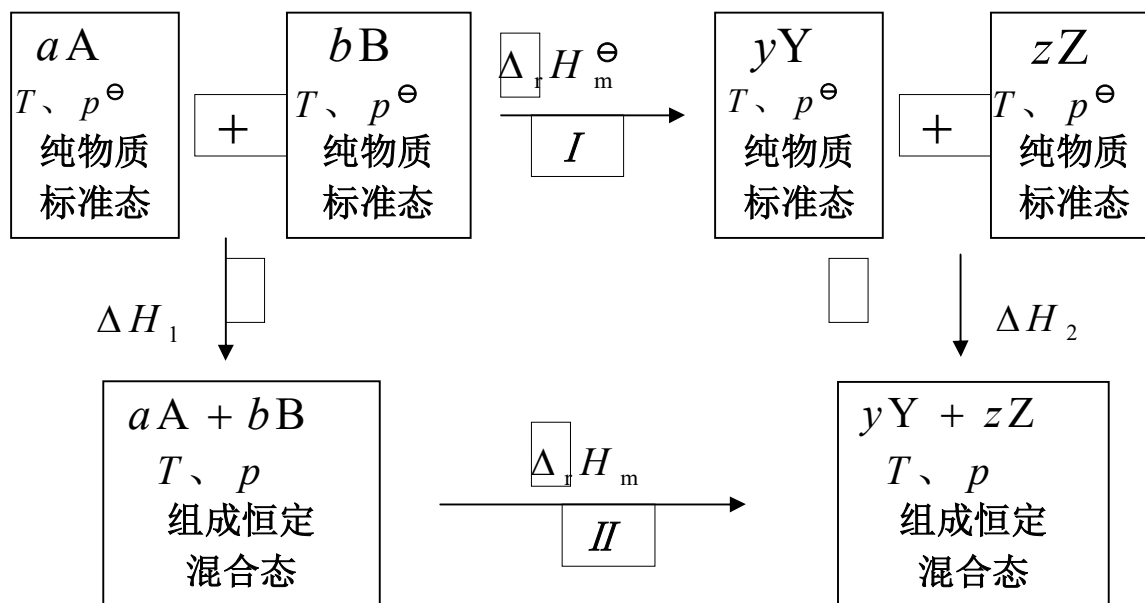
#### (2) 标准摩尔反应焓

反应中的各个组分均处在温度  $T$  的标准态下，其摩尔反应焓就称为为该温度下的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B H_B^\ominus$

$H_B^\ominus$  只是温度的函数，则

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B H_B^\ominus(T) = f(T)$$

注意：与实际反应的差别

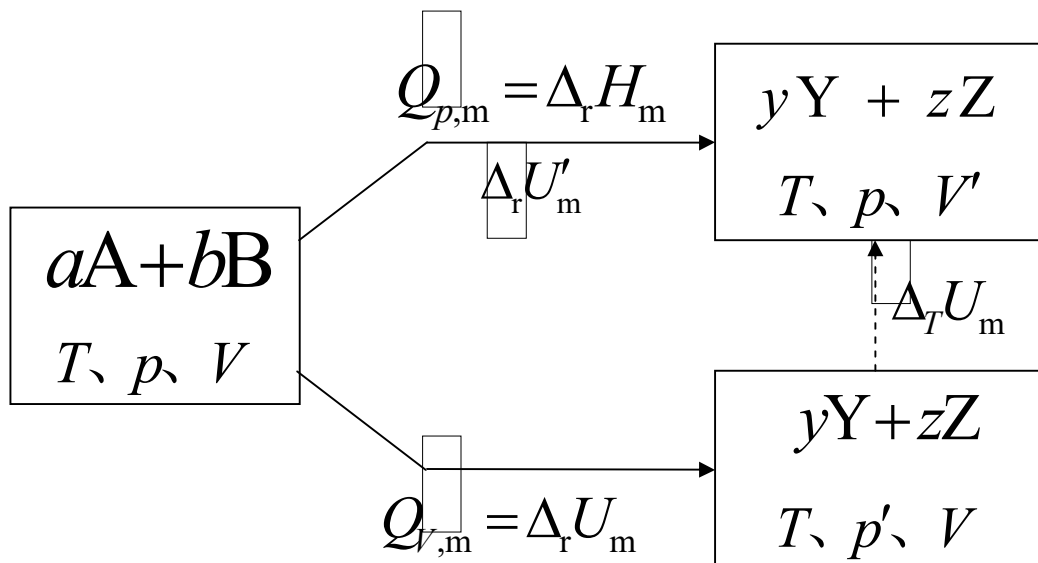


$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m + \Delta H_1 - \Delta H_2$$

理想气体反应:  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m$

实际气体反应:  $\Delta_r H_m^\ominus \approx \Delta_r H_m$

## 4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系



$\Delta_T U_m$  为恒温过程的热力学能变

$$\begin{aligned}
 Q_{p,m} - Q_{V,m} &= \Delta_r H_m - \Delta_r U_m \\
 &= (\Delta_r U'_m + p\Delta V) - \Delta_r U_m \\
 &= (\Delta_r U'_m - \Delta_r U_m) + p\Delta V \\
 &= \Delta_T U_m + p\Delta V
 \end{aligned}$$

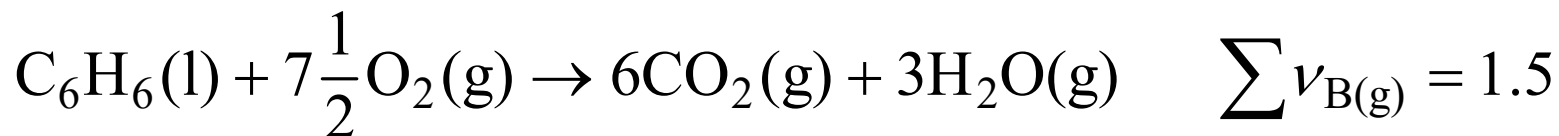
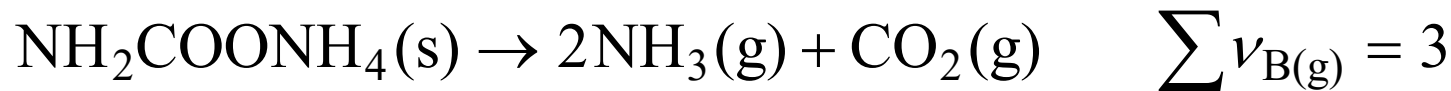
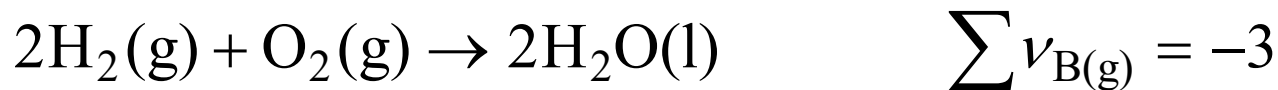
理想气体，固、液体  $\Delta_T U_m = 0$

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = p\Delta V$$

反应中如有液、固相，它们的体积变化很小，可只考虑气体体积的变化，于是：

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

$\sum \nu_{B(g)}$  仅为参与反应的气态物质计量数代数和



## § 2-8 标准摩尔反应焓的计算

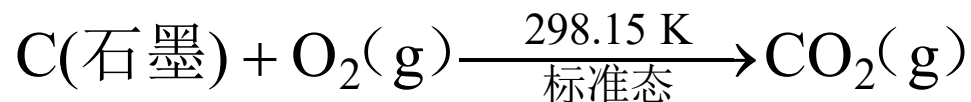
### 1. 标准摩尔生成焓

#### (1) 定义

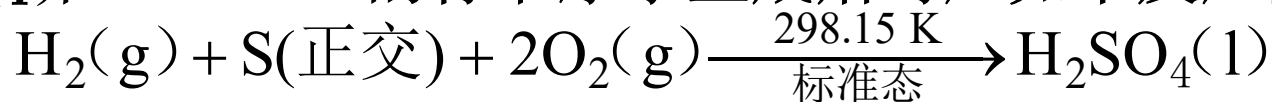
在温度为  $T$  的标准态，由稳定相态的单质生成化学计量数  $\nu_B=1$  的  $\beta$  相态的化合物  $B(\beta)$ ，该生成反应的焓变即为该化合物  $B(\beta)$  在温度  $T$  时的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)$  单位:  **$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

稳定单质:  $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2(\text{g}), \text{Br}_2(\text{l})$   
 $\text{C}_{(\text{石墨})}, \text{S}_{(\text{斜方晶})}(\text{s})$  } 自身  $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

$\text{CO}_2(\text{g})$  在 298.15 K 的标准摩尔生成焓对应如下反应的焓变:



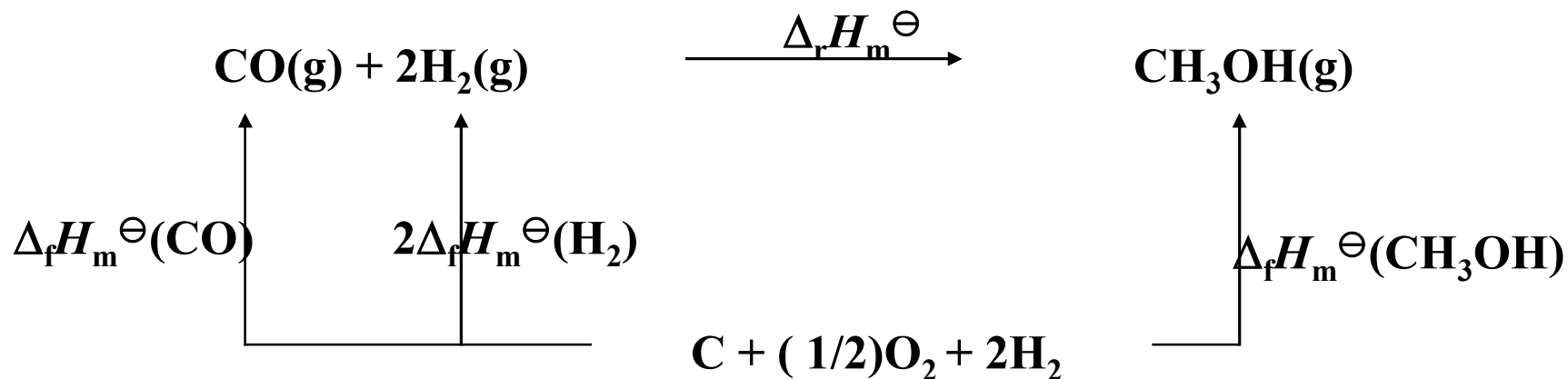
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  在 298.15 K 的标准摩尔生成焓对应如下反应的焓变:



写化学反应计量式时，要注明物质的相态

## (2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ :

例:  $25^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下:



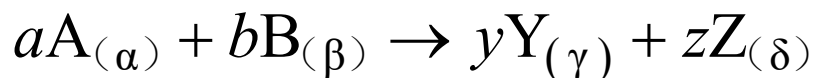
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})\end{aligned}$$



## (2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ :

在  $25^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下的  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH})$  和  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})$  可直接查表

(注: 可直接写公式计算, 不必写上面的过程)



$$\Delta_r H_m^\ominus = \left( y\Delta_f H_{m,Y}^\ominus + z\Delta_f H_{m,Z}^\ominus \right) - \left( a\Delta_f H_{m,A}^\ominus + b\Delta_f H_{m,B}^\ominus \right) = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

即  $298.15\text{ K}$  下的标准摩尔反应焓等于同样温度下参与反应的各组分标准摩尔生成焓与其计量数乘积的代数和

## 2. 标准摩尔燃烧焓

### (1) 定义

在温度为  $T$  的标准态下，由化学计量数  $\nu_B = -1$  的  $\beta$  相态的物质  $B(\beta)$  与氧进行完全氧化反应时，该反应的焓变即为该物质  $B(\beta)$  在温度  $T$  时的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus(\beta, T)$

单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

“完全氧化”是指在没有催化剂作用下的自然燃烧

含C元素：完全氧化产物为  $\text{CO}_2(\text{g})$ ，而不是  $\text{CO}(\text{g})$

含H元素：完全氧化产物为  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，而不是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

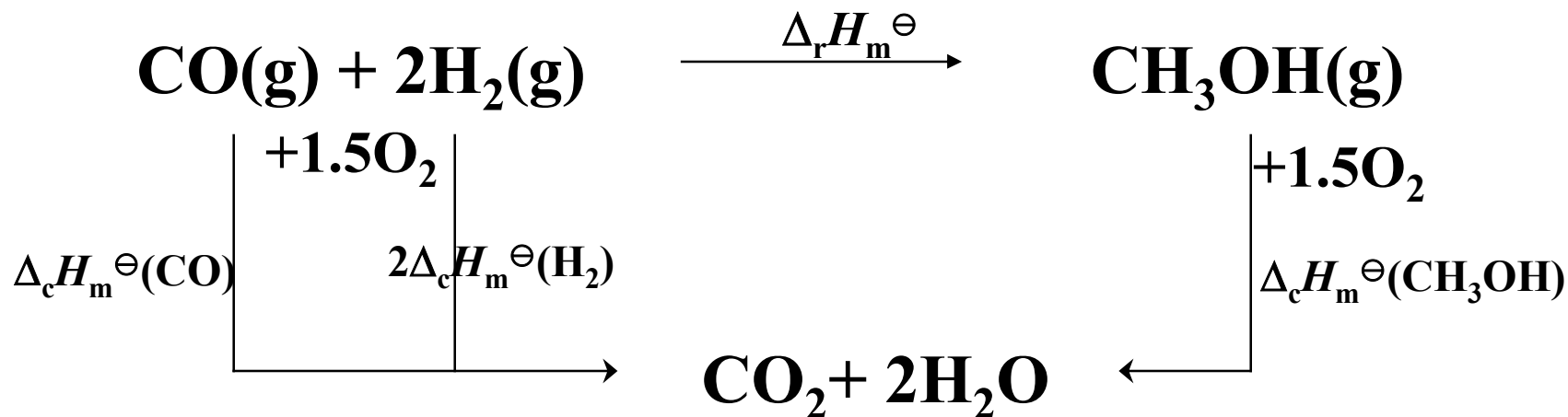
含S元素：完全氧化产物为  $\text{SO}_2(\text{g})$ ，而不是  $\text{SO}_3(\text{g})$

含N元素：完全氧化产物为  $\text{N}_2(\text{g})$

完全氧化物的  $\Delta_c H_m^\ominus = 0$

(2) 由  $\Delta_c H_m^\ominus$  计算  $\Delta_r H_m^\ominus$ :

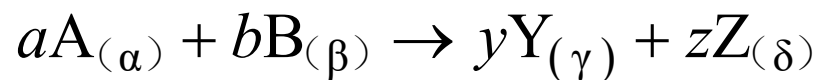
25°C,  $p^\ominus$  下:



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= -\left[\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}) - 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2)\right] \\ &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}) + 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \end{aligned}$$

25°C,  $p^\ominus$  下的  $\Delta_c H_m^\ominus$  可直接查表

(注: 可直接写公式计算, 不必写上面的过程)



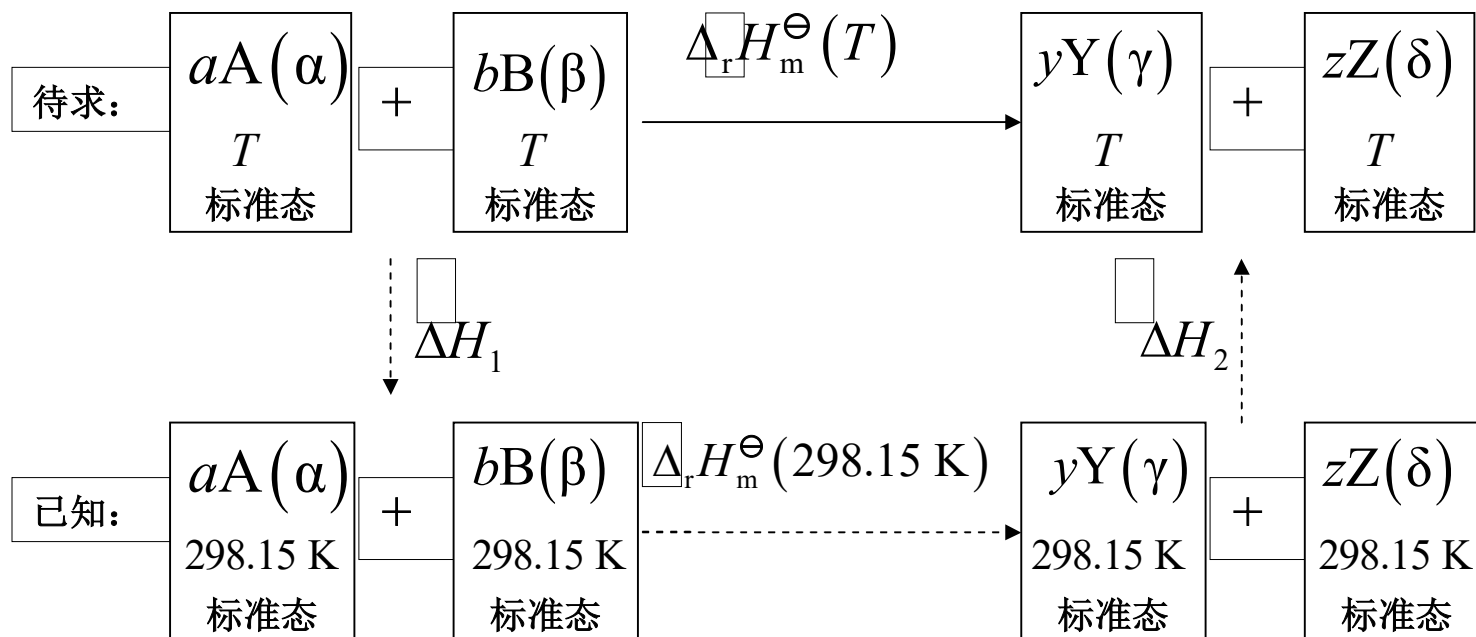
$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus$$

即**298.15 K**下的标准摩尔反应焓等于同样温度下参与反应的各组分标准摩尔燃烧焓与其计量数乘积的代数和的负值

### 3. $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 随温度的变化

-----基希霍夫(Kirchhoff)公式

在298.15K,  $p^\ominus$  下的  $\Delta_r H_m^\ominus$  可直接由手册查出的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$  计算, 但其它温度的  $\Delta_r H_m^\ominus$  如何计算?



$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2$$

# 基希霍夫定律积分式:

$$\Delta H_1 = \int_T^{298.15\text{K}} \{aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)\} dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15\text{K}}^T \{yC_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)\} dT$$

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

——基希霍夫定律

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= \{yC_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)\} - \{aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)\} \\ &= \sum \nu_B C_{p,m}(B, \beta)\end{aligned}$$

# 基希霍夫定律微分式:

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = \Delta_r C_{p,m} \quad \Delta_r C_{p,m} = 0$$

$\Delta_r H_m^\ominus$  不随  $T$  变化

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \text{常数} \neq 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298.15 \text{ K})$$

其它  $T$ 、 $p$  下的反应:

设计过程:  $25^\circ\text{C}$ 、 $p^\ominus$  下的  $\Delta_r H_m^\ominus + pVT$  变化

对于理想气体、液态、固体:

压力  $p$  的影响可忽略, 可只考虑温度  $T$  的影响(基希霍夫定律)

## 4. 非恒温反应过程热的计算举例

状态函数法：设计包含298.15 K、标准态下的反应途径  
以非恒温反应——绝热反应为例予以介绍：

### 1) 燃烧反应的最高火焰温度

$$Q_p = \Delta H = 0 \quad (\text{恒压、绝热})$$

### 2) 爆炸反应的最高温度、最高压力

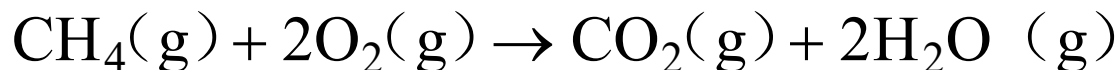
$$Q_V = \Delta U = 0 \quad (\text{恒容、绝热})$$



## 例：求最高温度

甲烷与过量100%的空气混合，于始态25°C、101.325 kPa条件下燃烧，求燃烧产物能达到的最高温度。假设空气中仅有O<sub>2</sub>(g)、N<sub>2</sub>(g)，且两者物质的量之比为21/79，所需热容及燃烧焓数据见附录。

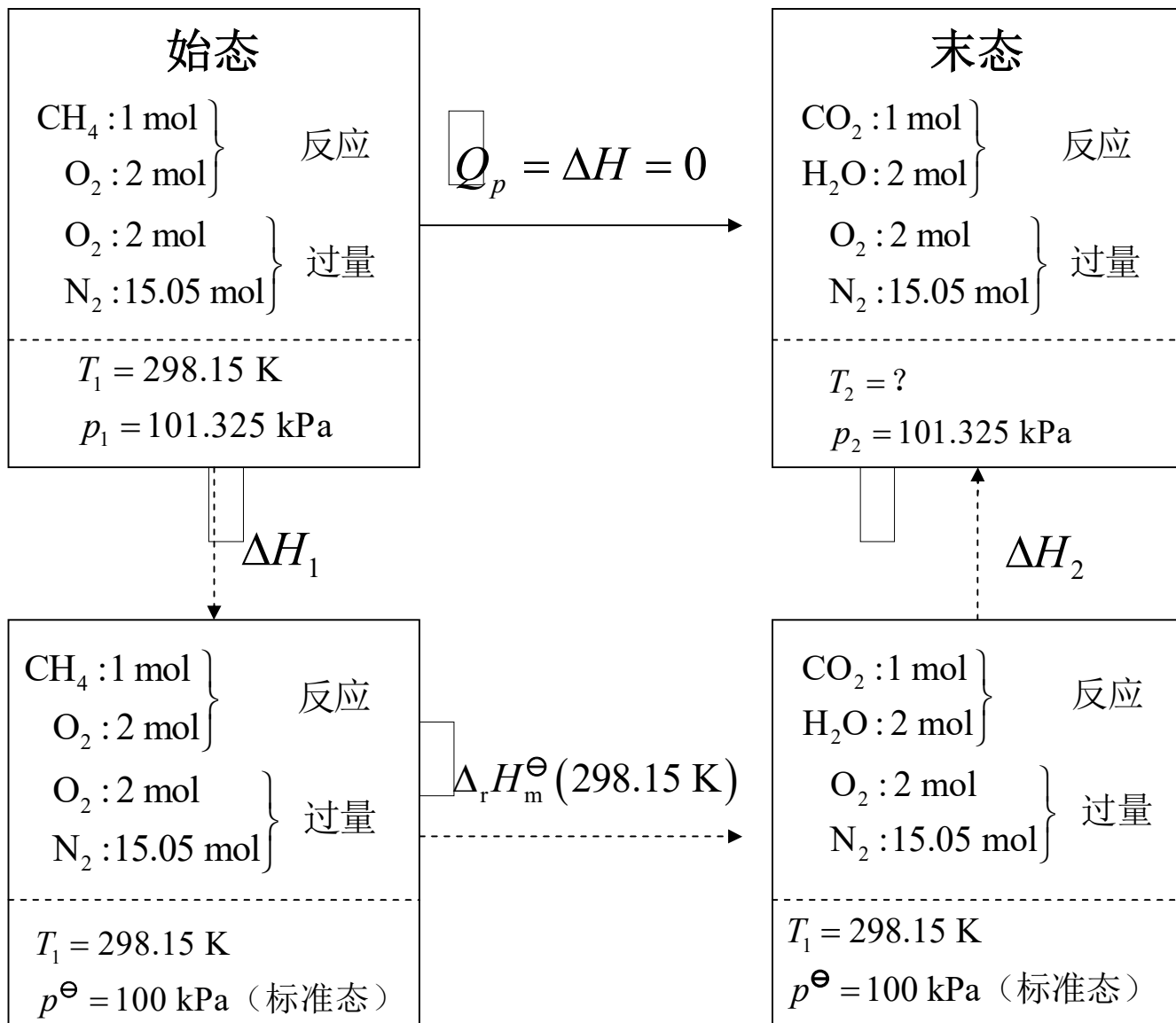
解：甲烷于空气中燃烧反应为



以1 mol甲烷作计算基准，过程始态各物质的量见框图

整个过程：  $Q_p = \Delta H = 0$

# 例：求最高温度



## 例：求最高温度

$$\Delta H = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \{\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})\} - \{\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\} \\ &= \{-393.51 + 2(-241.82) - (-74.81) - 2 \times 0\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -802.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta H_1 = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298.15\text{K}}^{T_2} \{C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2C_{p,m}(\text{O}_2) + 15.05C_{p,m}(\text{N}_2)\} dT \\ &= \left[ \int_{298.15\text{K}}^{T_2} \{552.576 + 177.533 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 34.0933 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2\} d(T/\text{K}) \right] \text{ J} \\ &= \left[ 552.576 \{(T_2/\text{K}) - 298.15\} + 88.767 \times 10^{-3} \{(T_2/\text{K})^2 - 298.15^2\} - 11.364 \times 10^{-6} \{(T_2/\text{K})^3 - 298.15^3\} \right] \text{ J}\end{aligned}$$

代入求解得：  $T_2 = 1497 \text{ K}$

$$t_2 = 1181 \text{ }^\circ\text{C}$$

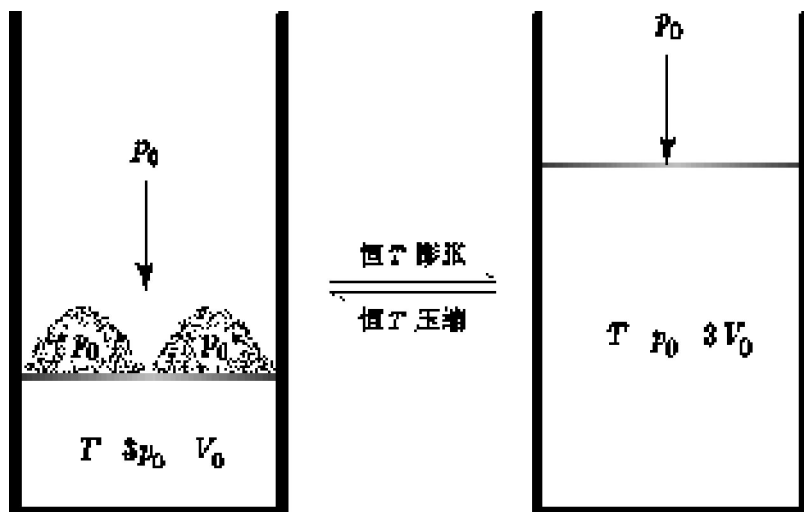
## § 2-10 可逆过程与可逆体积功

### 1. 可逆过程

可逆过程：推动力无限小的理想化过程

将推动力无限小、系统内部及系统与环境之间在无限接近平衡条件下进行的过程，称为可逆过程。

以一定量理想气体在气缸内恒温膨胀和恒温压缩过程为例讨论可逆过程的特点：



1mol理想气体在恒  $T$  下

由始态  $(T, 3p_0, V_0)$

到末态  $(T, p_0, 3V_0)$

# 沿3条途径实现：

(a) 将两堆细砂一次拿掉：

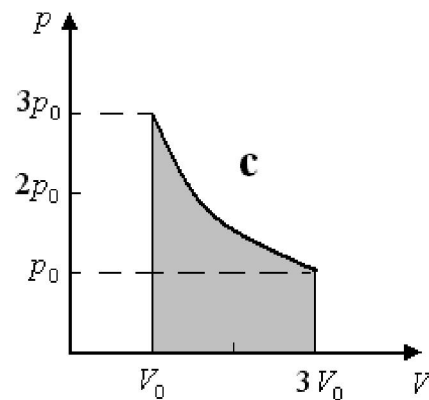
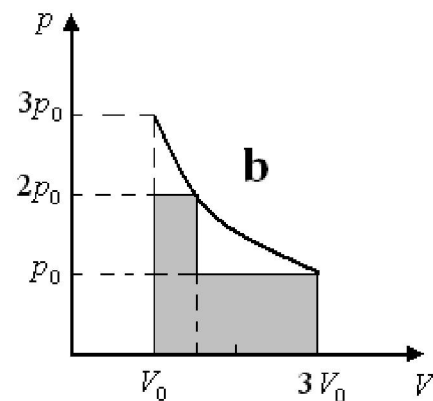
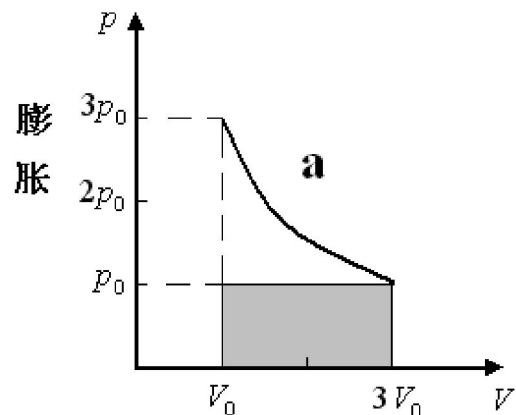
$$\begin{aligned} W_a &= -p_0(3V_0 - V_0) \\ &= -2p_0V_0 = -2/3RT \end{aligned}$$

(b) 将两堆细砂分两次拿掉：

$$\begin{aligned} W_b &= -[2p_0(1.5V_0 - V_0) + p_0(3V_0 - 1.5V_0)] \\ &= -2.5/3RT \end{aligned}$$

(c) 每次拿掉一无限小的细砂，直至将细砂全部拿完

$$\begin{aligned} W_c &= -\int_{V_0}^{3V_0} p dV \\ &= -\int_{V_0}^{3V_0} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln 3 \end{aligned}$$



可逆与不可逆

过程**c**可逆

过程**a**、**b**不可逆

$$|W_a| < |W_b| < |W_c|$$

恒温膨胀中可逆功最大，

或者说恒温可逆膨胀时，系统对环境作最大功。

为了理解“可逆”的含义，现将系统由末态再压缩回始态，途径如下：

**(a')** 将两堆细砂一次加上：

$$\begin{aligned} W_{a'} &= -3p_0(V_0 - 3V_0) \\ &= 6p_0V_0 = 2RT \end{aligned}$$

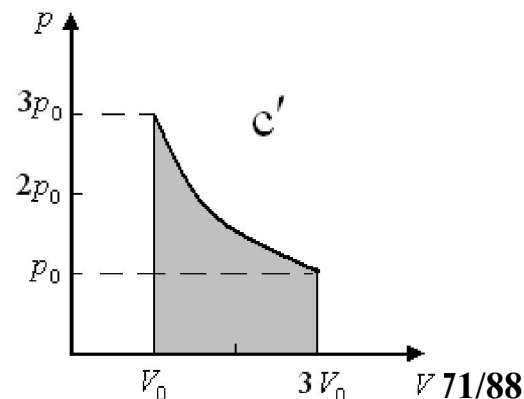
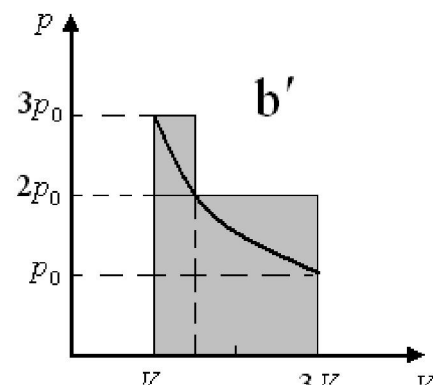
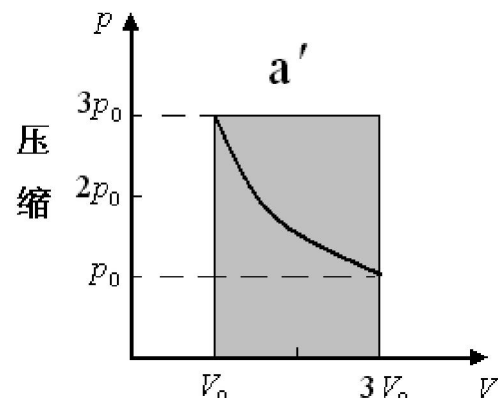
**(b')** 分两次将两堆细砂加上：

$$\begin{aligned} W_{b'} &= -2p_0(1.5V_0 - 3V_0) - 3p_0(V_0 - 1.5V_0) \\ &= 4.5p_0V_0 = 1.5RT \end{aligned}$$

**(c')** 将细砂一粒粒加到活塞上直至加完

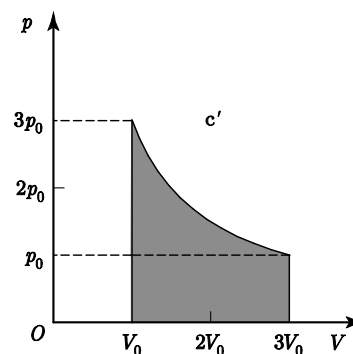
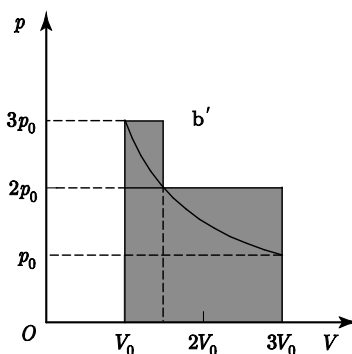
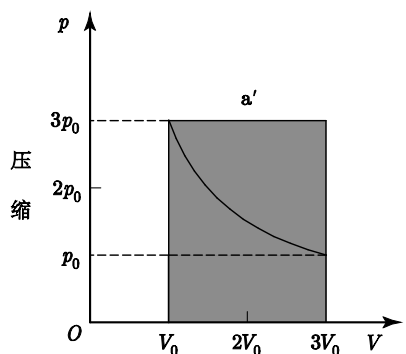
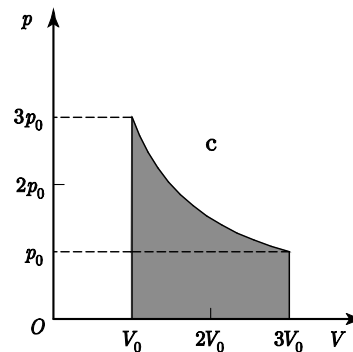
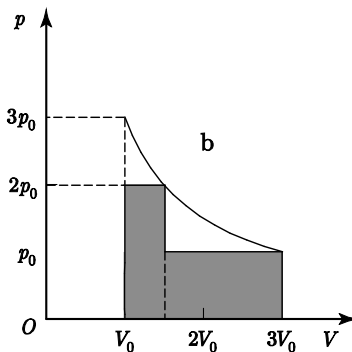
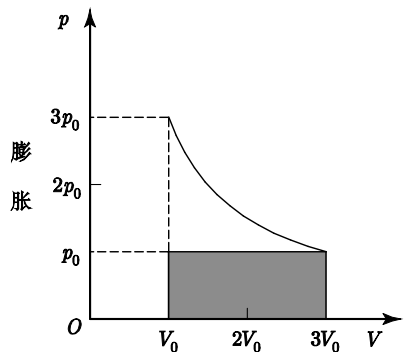
$$W_{c'} = -\int_{3V_0}^{V_0} p dV = RT \ln 3$$

$$W_{a'} > W_{b'} > W_{c'}$$



# 恒温可逆压缩过程中，环境对系统作最小功

$$W_{a'} > W_{b'} > W_{c'}$$



循环后的总功：

$$W_{a+a'} = \frac{4}{3}RT \quad W_{b+b'} = \frac{2}{3}RT \quad W_{c+c'} = 0$$



# 可逆循环过程

$$\begin{array}{l} \text{因循环过程} \end{array} \quad \begin{array}{l} W = 0 \\ \Delta U = 0 \end{array}$$

$$\text{由热力学第一定律} \quad \Delta U = Q + W$$

$$\text{知可逆循环过程} \quad Q = 0$$

系统经可逆膨胀及沿原途径的可逆压缩这一循环过程后，总的结果是：系统与环境既没有得功，也没有失功；既没有吸热，也没有放热。系统与环境完全复原，没有留下任何“能量痕迹”，这正是“可逆”二字含义所在

不可逆过程：循环后，系统复原，环境的功转化为等量的热，留下了“痕迹”

# 从每一个瞬间来对可逆与不可逆过程分析：

不可逆过程：过程中系统内部的性质不均匀，且在不断变化，系统不具有一个确定的、能加以描述的状态

可逆过程：过程中系统始终处于平衡

若令过程逆向进行，逆向可逆过程(如上述压缩过程)一定经历原可逆过程(即可逆膨胀)所经历的所有平衡状态点而沿原路径回到始态，充分体现了过程“可逆”的含义。而逆向不可逆过程中，因不存在明确的中间状态，可逆过程所体现的含义无从谈起

## 2. 可逆体积功的计算

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

### (1) 理想气体的恒温可逆体积功

$$W_{T,r} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

## (2)理想气体绝热可逆体积功

### a、理想气体绝热可逆过程方程式

$$\text{绝热过程: } \delta Q_r = 0 \quad \therefore \quad dU = \delta W_r$$

$$\text{理想气体: } nC_{V,m}dT = -pdV = \frac{nRT}{V}dV$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}dT = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}dV$$

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

# 理想气体绝热可逆过程方程式

利用  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}$

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

有:  $\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

——理想气体绝热可逆过程方程式

# 绝热可逆过程方程式的其它形式:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \quad pV^{\gamma} = \text{常数}$$

其中  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$  称为理想气体热容比

## b、理想气体绝热可逆体积功

$$\begin{aligned}W_{\text{a,r}} &= -\int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V \\&= -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} \mathrm{d}V \\&= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left( \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)\end{aligned}$$

如已知始、末态温度，下式计算绝热体积功更方便：

$$W_{\text{a,r}} = \Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) \quad \textbf{(推荐)}$$

## 例：热力学过程计算

某双原子理想气体4mol，从始态 $p_1=50\text{kPa}$ ,  $V_1=160\text{dm}^3$ ，经绝热可逆压缩到末态压力 $p_2=200\text{kPa}$ ，求末态温度及过程的 $W$ 、 $\Delta U$ 及 $\Delta H$ 。

解：先求出始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left( \frac{50 \times 10^3 \times 160 \times 10^{-3}}{4 \times 8.315} \right) \text{K} = 240.55 \text{ K}$$

对双原子理想气体  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

由绝热可逆过程方程式，末态温度

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}} = 240.53 \times \left( \frac{200}{50} \right)^{2/7} \text{K} = 357.43 \text{ K}$$



## 例：热力学过程计算

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \{4 \times 2.5 \times 8.315 \times (357.43 - 240.53)\} \text{ J} \\ &= 9720 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= \{4 \times 3.5 \times 8.315 \times (357.43 - 240.53)\} \text{ J} \\ &= 13608 \text{ J}\end{aligned}$$

$$W = \Delta U = 9720 \text{ J} \quad \textbf{(绝热)}$$

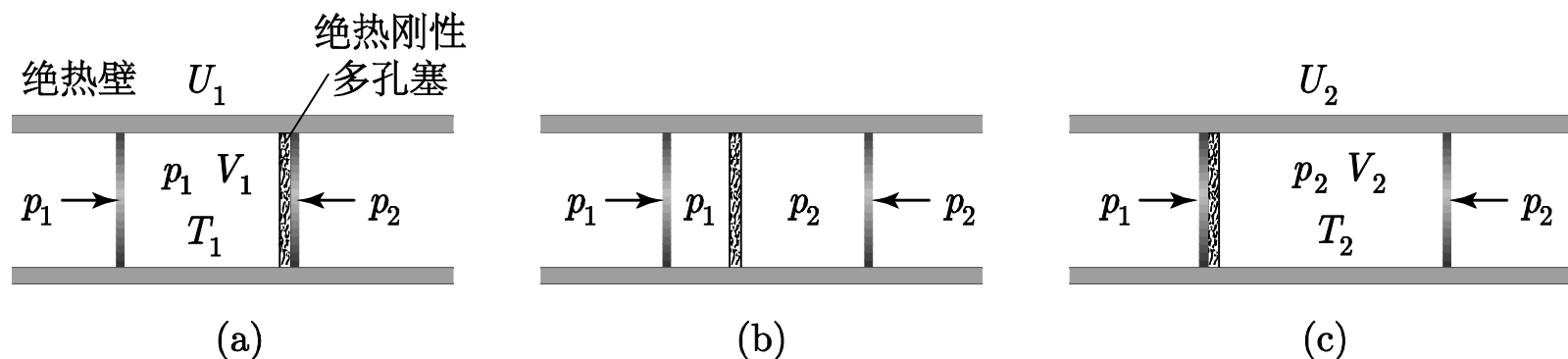
## § 2.11 节流膨胀与焦耳-汤姆逊实验

实际气体:  $U = f(T, V)$

$$H = f(T, p)$$

焦耳-汤姆生实验证明了此点，并开发了一种制冷手段。

# 1. 焦耳—汤姆生实验



实验特点：装置绝热，  $p_2 < p_1$

左侧：恒 $p_1$   $T_1$ 下，推  $V_1$  的气体向右侧膨胀

右侧：恒 $p_2$ ，  $V_1$  气体进入后膨胀为  $V_2$ ，温度由  $T_1$  变到  $T_2$

节流膨胀：在绝热条件下，气体的始、末态分别保持恒定压力的膨胀过程

## 2. 节流膨胀的热力学特征( $Q=0$ ) :

以整个装置内气体为系统, 有:

$$\begin{aligned} W &= \text{左侧得功} - \text{右侧失功} = -p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0) \\ &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \end{aligned}$$

由热力学第一定律

$$\Delta U = W, \quad U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \quad \text{节流膨胀 —— 恒焓过程, } \Delta H = 0$$

足够低压的气体(可看作理想气体)经节流膨胀(恒焓过程)后温度不变:  $H = f(T)$

真实气体, 节流膨胀后, 实验发现温度变化:

$$H = f(T, p)$$

## 焦耳-汤姆逊系数

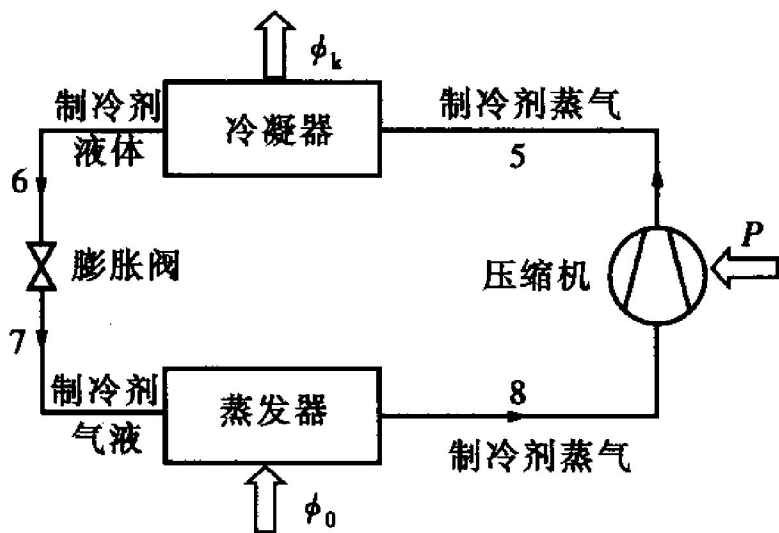
定义:  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

$\mu_{J-T}$  — 称为焦耳-汤姆逊系数或节流膨胀系数

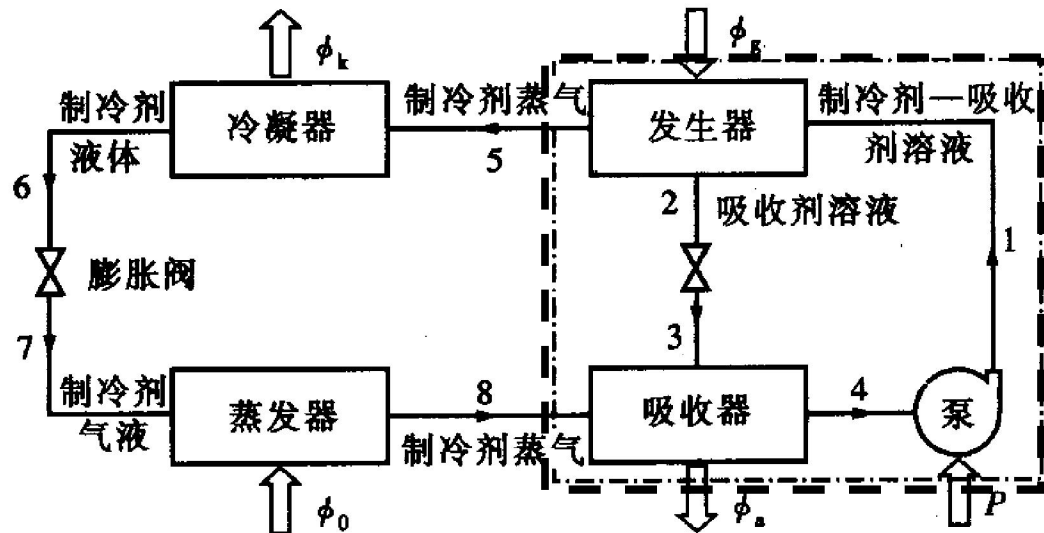
$\because dp < 0$  (膨胀过程 $dp$ 总是负值)

$\therefore \mu_{J-T} > 0, dT < 0, \text{制冷}$	} 取决于气体性质和 所处的 $T$ 和 $p$
$\mu_{J-T} < 0, dT > 0, \text{制热}$	
$\mu_{J-T} = 0, dT = 0, \text{温度不变}$	

# 吸收式制冷原理



(a)



(b)

吸收式与蒸气压缩式制冷循环的比较  
(a)蒸气压缩式制冷循环；(b)吸收式制冷循环

# 本章小结

热力学第一定律即能量转化与守恒定律，利用它可解决过程的能量衡算问题。

在本章中， $U$ 、 $H$ 、 $Q$ 、 $W$  等物理量被引入，其中  $U$  和  $H$  为状态函数， $Q$  和  $W$  为途径函数，它们均具有能量单位。

为了计算过程的  $Q$ 、 $\Delta U$  及  $\Delta H$  等，本章重点介绍了三类基础热数据：

摩尔定容(压)热容

$$C_{V,m} \quad C_{p,m}$$

摩尔相变焓

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$$

标准摩尔生成(燃烧)焓

$$\Delta_f H_m^{\ominus} \quad \Delta_c H_m^{\ominus}$$

—热力学计算的基础

# 本章小结

- 在热力学计算过程中，常常用到状态函数法，即“系统状态函数的增量仅仅与始态、末态有关,而与变化的具体途径历无关”。这样可通过设计途径(原则是每一步对应的状态函数变都已知或能直接计算出来，然后相加)，解决待求过程相应状态函数变的计算问题。
- 可逆过程是本章中引出的一个重要模型。在可逆变化过程中，系统内部及系统与环境间在任何瞬间均无限接近平衡(例如，膨胀过程中系统内外压差为无限小，传热过程中系统内外温差为无限小)，当系统沿可逆途径逆转复原时，系统及环境均能完全复原，不留任何“痕迹”。可逆过程在热力学中是极为重要的过程