# 物理化等

# Physical Chemistry



北京化工大学 化学学院 白守礼 (教授)

# 物理化学

#### 自我介绍



- ▶姓名: 白守礼 职称: 教授 (博导)
- ▶教学: 主讲《物理化学》、指导研究生
- ▶科研: 气敏材料、催化动力学
- 〉《物理化学》国家精品资源共享课程负责人
- ▶中国大学MOOC平台《物理化学》主讲教师
- ▶环境有害化学物质分析北京市重点实验室主任
- ▶2012年获北京市教学名师奖
- ▶办公室: 北区后勤服务楼 208, 东区实验室: 化新楼B座201
- ➤通讯: baisl@mail.buct.edu.cn 80104030
- ➤MOOC平台: <a href="https://www.icourse163.org/course/BUCT">https://www.icourse163.org/course/BUCT</a>
- -1002578002

# 物理化学I



#### 助教老师

▶姓名: 王辉 性别: 男 专业: 化学

▶姓名: 田珂 性别: 女 专业: 化学

## 物理化学 I

#### Physical Chemistry |



#### Introduction

Chapter 1 The properties of gases

Chapter 2 The first law of thermodynamics

Chapter 3 The second law of thermodynamics

Chapter 4 The thermodynamics of mixtures

Chapter 5 Chemical equilibrium

Chapter 6 Phase equilibrium

# 物理化学 I



#### 绪论 Introduction

- § 0-1 什么是物理化学
- § 0-2 物理化学内容
- § 0-3 物理化学研究方法
- § 0-4 物理化学教学结构
- § 0-5 学习物理化学意义
- § 0-6 如何学好物理化学
- § 0-7 物理量的表示及运算
- § 0-8 教材与参考书

总目录



#### § 0-1 什么是物理化学

- > 物理化学定义
- 物理化学又称理论化学,是化学类的基础学科也是一门边缘学科。
- 定义:应用物理学原理和方法研究有关化学现象和化学过程的一门科学。
- 它是从物质的化学现象与物理现象的联系入手来研究化学 变化基本规律的一门科学。



#### § 0-1 什么是物理化学

- > 化学变化总伴随着物理变化
- ●化学反应中常伴有能量的吸收或放出, 有压力、温度、密度、形态等的变化, 有光的发射或吸收, 有声响, 有电动势、电流等......
- ●放烟火:火药燃烧的化学变化过程中,伴随有彩色光、声响等物理现象
- ●NaOH+HCI: 中和反应,伴随放热的物理现象
- ●电池: 电池反应, 伴随电流的物理现象





#### § 0-1 什么是物理化学

- > 化学变化可以通过改变物理变化进行控制
- ●物理条件的变化也影响着化学变化,如:压力、温度、浓度等变化的影响。
- ●加热可以使NaHCO<sub>3</sub>发生分解反应。

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

●加压可以提高合成氨的产率

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$





#### § 0-1 什么是物理化学

- > 物理化学研究的切入点
- ●化学现象与物理现象之间存在着密切联系
- ●物理化学研究的正是这种联系
- ●从这种联系中找出化学反应具有普遍性的规律
- ●物理化学是研究普遍性的规律的科学,而不是研究具体的某个反应。





#### § 0-2 物理化学内容

- 1 化学热力学
- 化学变化的能量效应—热力学第一定律
- 化学变化的方向和限度—热力学第二定律

- 2 化学动力学
- ●化学反应进行的速度
- 化学反应进行的具体步骤

3结构化学

● 化学性质与微观结构之间的关系

**棒课程不涉及结构化学向客** 





#### § 0-3 物理化学研究方法

- > 物理化学研究的特点
- ●理论与实验相结合,理论与实验并重
- ●理论上、实验上均采用与物理学近似的方法
- ●如实验常采用:测温度、压力、浓度,观颜色、声现象,测电流、磁场等.....





#### § 0-3 物理化学研究方法

- > 物理化学研究的主要理论
- ①经典热力学 研究物质的宏观性质,经验的
- ②统计热力学 研究物质的微观与宏观的联系, 用统计平均,半经验半理论的
- ③量子力学 研究物质的微观性质,纯理论的

**萨课程不涉及量子力学内容** 





#### § 0-4 物理化学教学整体结构

- ▶普遍规律→应用→扩展→再扩展(逐步深入的科学思维方法)
- ●引子——气体(纯物理学内容)
- ●先学习普遍规律——热力学基本定律("热一"、"热二")
- ●中间学习多组分系统热力学(为应用做准备)
- ●然后学习热力学应用——热力学基本定律应用(相平衡、化学平衡)
- ●再应用扩展——化学平衡应用扩展(下册电化学)
- ●后续深入扩展——后续课程(化工原理、高分子化学、高分子物理)
- ●动力学及其应用**→然后热力学动力学共同应用(胶体化学)。** <





## § 0-5 学习物理化学意义

- > 对实际应用的意义
- ⊖直接的: 直接的应用于实际过程
- 化学反应: 如何提高产率、如何提高速率
- 下雪天马路上撒盐,可以使雪融化
- ②间接的: 学会物理化学的思维方法
- a 实践→归纳总结→理论→实践
- b 模型→演绎推理→理论→实践
- c 理想化→修正→实际过程





#### § 0-5 学习物理化学意义

- > 对学习其他课程的意义
- ⊖对先行课: 巩固加深已学课程的印象
- 解决应用高等数学、大学物理的理论
- 解决从理论上解释无机化学、有机化学和分析化学的某些结论
- ②对后序课: 是化工、轻工、材料、生物、制药等类专业的专业课 程的理论基础
- 解决化工原理、化工热力学、高分子物理、高分子化学等课程的 主要理论基础





#### § 0-6 如何学好物理化学

- > 学好了物理化学的三个标准:
- ⊖及格水平:
- 掌握了物理化学课程内容、会作物理化学题
- ②中等水平:
- 掌握物理化学原理,并会应用物理化学原理解决相关问题
- ③优良水平:
- 学会物理化学的科学思维方法,并能灵活应用希望你们达到优良水平





#### § 0-6 如何学好物理化学

- > 《物理化学》课程的特点:
- 1 理论性强、有的概念相当抽象。
- 2 各章节相互联系密切。
- 3 理论与计算并重。
- 4 大部分公式都有使用条件和适用范围。





#### § 0-6 如何学好物理化学

- > 学好《物理化学》课程的要求:
- 1 认真听讲、及时复习,做好习题、思考题。
- 2 了解各章节重点、难点,注意概念之间的联系,有问题不能积累到下一章。
- 3 注意每个公式的应用条件,切忌死记硬背。
- 4 要有一定的数学、物理基础。





#### § 0-7 物理量的表示及运算

物理量=数值×单位 如:压力 p=101.325kPa

注意事项:

1物理量不是纯数,是有量纲的。

2 用物理量表示的方程式中,有加、减、比较时,要求量纲、

单位相同。如:  $C_{p,m} = \{58+75.5 \times 10^{-3} (T/K) - 17.9 \times 10^{-6} (T/K)^2\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 

3对数、指数中的变量应当是纯数而不是物理量 1n(X/[X])、

e x/[x] ,有时侯X/[X]也用X代替但仍是纯数。





#### § 0-7 物理量的表示及运算

#### 注意事项:

4作图、列表应当用纯数,不能用物理量。

5采用国际单位制,可用词头。

如: J、kJ

6"物质的量"n,不能叫摩尔数。

如: n=4mo1 称为物质的量等于4摩尔





#### § 0-8 教材与参考书

#### 教材:

《物理化学》上、下册,天津大学物理化学教研室编,高教出版社,第六版

辅助教材:

《物理化学例题与习题》北京化工大学编,化学工业出版社





#### § 0-8 教材与参考书

#### 主要参考书:

《物理化学》上、下册,南京大学物付献彩主编,高教出版社,第五版

《物理化学》上、中、下册,华东理工大学胡英主编,高教出版社

《物理化学简明教程》上,印永嘉,人民教育出版社

《Physical Chemistry》 Sixth Edition Robert A. Alberty

《Physical Chemistry》 P. W. Atkins



#### 北京化工大学化学学院白守礼教授

# 物理化学 I



# 绪论先讲到这里下次课再见!

#### 作业:

什么是物理化学?为什么要学物理化学?如何学好物理化学?



绪论

# 物理化学 I



# 第一章 气体 The properties of gases

- § 1-! 本章基本要求
- §1-1理想气体状态方程与理想气体
- § 1-2真实气体的性质
- § 1-3真实气体状态方程
- § 1-\$ 本章小结 作业

总目录

# 第一章 气体 The properties of gases

# Standard Character of Character

## §1-! 本章基本要求

- ●掌握理想气体状态方程
- ●掌握理想气体的宏观定义及微观模型
- ●掌握分压、分体积定律及计算
- ●理解真实气体与理想气体的偏差
- ●掌握饱和蒸气压概念、临界参数、临界状态特点
- 理解真实气体对理想气体修正的方法(压缩因子方程、范德华方程、维里方程、对比状态原理)
- ●了解压缩因子图

第一章

# 第一章 气体 The properties of gases



#### §1-1理想气体状态方程与理想气体

- 一、理想气体状态方程
- 二、理想气体定义及微观模型
- 三、理想气体p、V、T 性质计算
- 四、气体混合物的组成表示
- 五、道尔顿分压定律
- 六、阿马格分体积定律
- 七、分压定律与分体积定律关系

第一章



#### 一、理想气体状态方程

- 1. 三个低压定律
- 波义尔定律: (n)、(T)  $V \sim 1/p$  pV = 常数
- 盖一吕萨克定律: (n)、(p)  $V \sim T$  V/T =常数
- 阿费加德罗定律: T 、p  $V \sim n$  V/n =常数 且 T =273.15K p=101.325kPa 时 1mo1气体  $V_m$ =22.4×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>

说明:把某个物理量用〇 图上,表示恒定





#### 一、理想气体状态方程

2. 理想气体状态方程

由三个低压定律可导出理想气体状态方程

- pV = nRT 或  $pV_m = RT$

理想气体状态方程由三个低压定律导出,因此只适用于低

压气体。





#### 一、理想气体状态方程

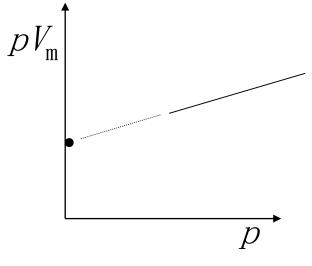
#### 3. 摩尔气体常数:

对实际气体 $p\rightarrow 0$ 时,符合理想气体方程

$$T - 定时 \qquad R = \lim_{p \to 0} \left( \frac{pV}{T} \right)$$

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

在  $pV_m \sim p$  图上 画线  $T - \text{定时} pV_m \sim p$  关系曲线 外推至 $p \rightarrow 0$   $pV_m$ 为常数







#### 二、理想气体定义及微观模型

#### 真实气体低压气体才符合pV=nRT,为研究定义理想气体。

宏观定义: 在任何温度、任何压力均符合理想气体状态方程

(pV = nRT) 的气体,称为理想气体。

微观模型: ★分子本身不占体积,

★分子间无相互作用力。

#### 对实际气体讨论:

- **★**p→0时符合理想气体行为
- ★一般情况低压下可近似认为是理想气体
- ☀温度越高、压力越低,越符合理想气体





# 三、理想气体p、V、T性质计算

- 1. p、V、T、n知三求一
- 2. 理想气体方程变形,计算质量m、密度 $\rho$ 、体积流量、质量流量等。

如:  $\rho = m/V = n \cdot M/V = pM/(RT)$ 

● 3. 两个状态间的计算。

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





## 三、理想气体p、V、T性质计算

●理想气体方程变形例子

计算25℃, 101.325kPa时空气的密度。

(空气的分子量为29mo1-kg-1)

解:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 29}{8.314 \times (273.15 + 25)} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 1.185 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 1.185 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$





## 三、理想气体p、V、T性质计算

#### ●两个状态间的计算的例子

两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接(细管体积可忽略),泡内密封标准状况下的空气,若一球加热至100 °C,另一球维持0 °C。求该容器内的压力。

解: 变化前 
$$n = \frac{2p_1V}{RT_1}$$
 变化后  $n$  不变  $n = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$   $\frac{2p_1V}{RT_1} = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$   $\frac{2p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_1}$ 

$$\frac{2\times 101.\ 325\text{kPa}}{273.\ 15\text{K}} = \frac{p_2}{373.\ 15\text{K}} + \frac{p_2}{273.\ 15\text{K}} \qquad p_2 = 117.\ 0\text{kPa}$$





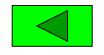
#### 四、气体混合物的组成表示

1. 用物质量的分数表示:

 
$$y_{\rm B} = \frac{n_{\rm B}}{n} = \frac{n_{\rm B}}{\sum_{\rm B} n_{\rm B}}$$

 2. 用体积分数表示:

3. 对理想气体混合物  $\varphi_{B} = \frac{V_{B}}{\sum V_{B}} = \frac{n_{B}RT / p}{nRT / p} = \frac{n_{B}}{n} = y_{B}$ 



对理想气体不再区分  $\varphi_{
m B}$ = $y_{
m B}$  ,只用  $y_{
m B}$ 。



#### 五、道尔顿分压定律

1. 分压定义

$$p_{\mathrm{B}} = p \times y_{\mathrm{B}}$$

2. 道尔顿分压定律

分压定律(适用于低压气体):

混合气体的总压等于各组份B单独存在,且具有与混合气体相同的温度、体积时所产生的压力的总和。

$$p = \sum_{\mathbf{B}} p_{\mathbf{B}}$$





#### 五、道尔顿分压定律

#### 2. 道尔顿分压定律

也就是说:混合气体中某组份B单独存在,且具有与混合气体相同的温度、体积时所产生的压力等于分压。

$$p_{\rm B} = \frac{n_{\rm B}RT}{V} \qquad p_{\rm B}V = n_{\rm B}RT$$

道尔顿分压定律只适用于低压气体或理想气体



#### § 1-1理想气体状态方程与理想气体



#### 六、阿马格分体积定律

- 1. 分体积定义
  - 混合气体中某组份B单独存在,且具有与混合气体相同的温度、压力时所的体积称为组份B的分体积。用V<sub>B</sub>表示。
- 2. 阿马格分体积定律

分体积定律(适用于低压气体): 
$$V = \sum_{B} V_{B}$$

推论: 
$$V_{\rm B} = V \times y_{\rm B}$$

阿马格分体积定律只适用于低压气体或理想气体



## § 1-1理想气体状态方程与理想气体



#### 七、分压定律与分体积定律关系

$$\bullet \frac{p_{\rm B}}{p} = \frac{V_{\rm B}}{V} = \frac{n_{\rm B}}{n} = y_{\rm B}$$

$$\bullet \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{C}}} = \frac{V_{\mathrm{B}}}{V_{\mathrm{C}}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{C}}} = \frac{y_{\mathrm{B}}}{y_{\mathrm{C}}}$$

• 注意:pV = nRT  $p_{B}V = n_{B}RT, \qquad pV_{B} = n_{B}RT$  但是  $p_{B}V_{B} \neq n_{B}RT$ 



#### § 1-1理想气体状态方程与理想气体



#### 分压定律例题:

例:已知混合气体中各组分的物质的量分数分别为:氯乙烯

0.72、氯化氢0.10和乙烯0.18。在保持压力101.325kPa不变的条

件下,用水洗去氯化氢干燥,求剩余干气体中各组分的分压力。

解:剩余干气体为氯乙烯和乙烯

氯乙烯的物质的量分数:  $y(氯 乙烯) = \frac{0.72}{0.72 + 0.18} = 0.8$ 

氯乙烯的分压:  $p(氯乙烯) = 0.8 \times 101.325$ kPa = 81.06kPa

乙烯的分压: p(乙烯) = (101.325 - 81.06)kPa = 20.265kPa





#### §1-2真实气体的性质

- 一、真实气体与理想气体的差别
- 二、真实气体在p~V<sub>m</sub>图上的等温线
- 三、临界性质
- 四、真实气体在p~Vm图上的分区
- 五、饱和蒸气压、饱和温度、沸点、正常沸点



#### 一、真实气体与理想气体的差别

- 1. 真实气体分子本身有体积比理想气体难压缩
- 2. 真实气体分子间有相互作用力(以引力为主)比理想气体易压缩

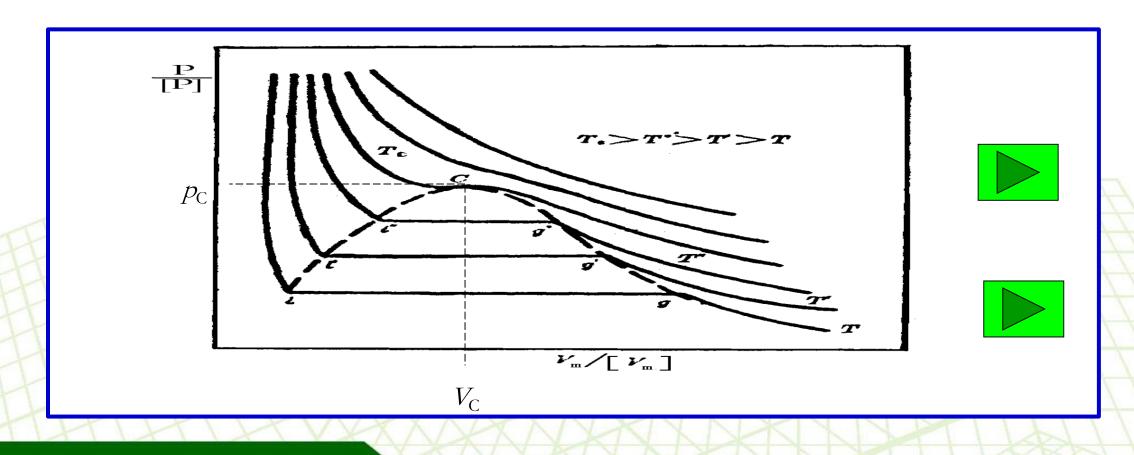
总的结果:有时pV > nRT、有时pV < nRT、有时pV = nRT

3. 真实气体分子间的引力使它可以液化(理想气体不能液化)





#### 二、真实气体在 $p \sim V_m$ 图上的等温线





#### 二、真实气体在 $p \sim V_m$ 图上的等温线

- 1.  $T > t_c$ 气体不可液化——一段光滑曲线
- 2.  $T = t_c$ 气体可液化的最高温度——两段光滑曲线中间有拐

点,C点

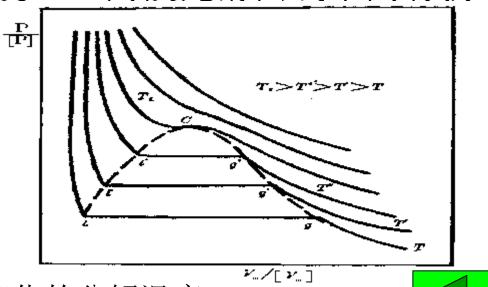
3.  $T < t_c$ 气体可以液化

三段: 水平线气液共存

较陡的线为液体线

较平的线为气体线

● *T<sub>c</sub>*叫临界温度是是否可以液化的分解温度





#### 三、临界性质

- 1. 临界温度:能够使气体液化的最高温度称为此气体的临界温度。用 $T_{\rm C}$ 或  $t_{\rm C}$ 表示。临界温度是气体的一个特性参数,不同的气体具有不同的临界温度  $t_{\rm C}(0_2)$ =-118.57℃,  $t_{\rm C}(N_2)$ = -147.0℃。
- 2. 临界压力:临界温度下使气体液化的最低压力。
- 3. 临界体积:临界温度和临界压力下的摩尔体积为临界摩尔体

积 $V_{\mathrm{m,C}}$ 。





#### 三、临界性质

- 4. 临界点:临界温度、临界压力、临界体积的状态点成为临界点。
- ●临界点特性:

p ~ V\_\_图的等温线上是一个拐点

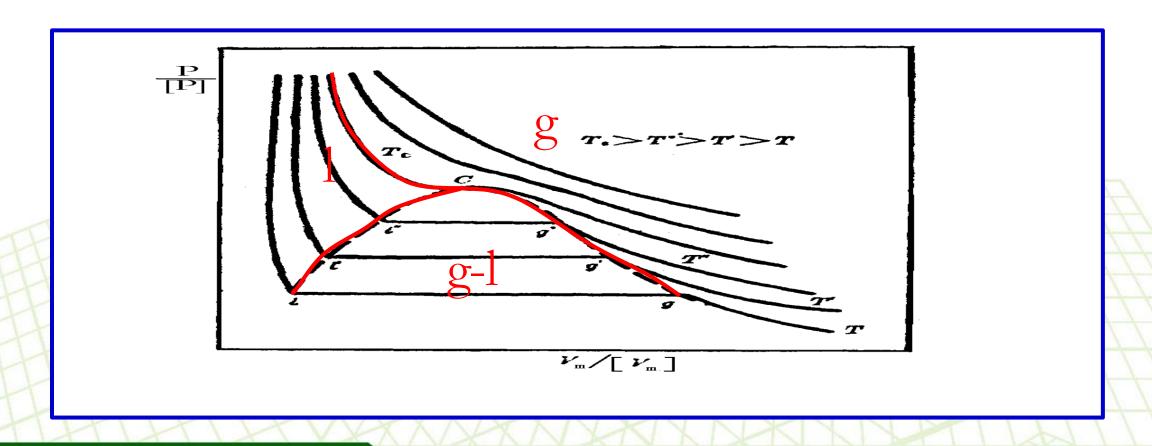
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=Tc} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=Tc} = 0$$

气液不可区分:  $V_{\rm m}(1) = V_{\rm m}(g) = V_{\rm m,C}$ ,气化热为0





#### 四、真实气体在 $p \sim V_m$ 图上的分区





#### 五、饱和蒸气压、饱和温度、沸点

- 1. 饱和蒸气压: 指定温度下气液平衡时的压力
  - ( p ~ V\_\_图的等温线上水平线时的压力)
- 2. 饱和温度: 指定压力下气液平衡时的温度
- 3. 沸点:饱和蒸气压等于外压时的温度 (沸点与饱和温度在数值上相同)
- 4. 正常沸点:外压等于101.325kPa时的沸点





#### §1-3真实气体状态方程

对理想气体pV=nRT 进行修正

- 一、压缩因子方程
- 二、范德华方程
- 三、维里方程
- 四、对比状态原理

五、压缩因子图



#### 一、压缩因子方程

压缩因子定义: Z = pV/(nRT) 或  $Z = pV_m/(RT)$ 

当Z=1 与理想气体没有偏差

当Z>1 比理气难压缩

当Z<1 比理气易压缩

注意: 压缩因子的大小只表明是否容易压缩

(与是否容易液化无关)





#### 一、压缩因子方程

- ❖ 对理想气体:  $pV_m=RT$ ,  $Z=pV_m/(RT)=1$
- ❖ 对实际气体:  $Z=pV_m/(RT)\neq 1$
- ◆ 在  $pV_m=RT$  公式上加一个参数进行修正  $pV_m=Z$  RT, 即pV=ZnRT

科学思维方法: 理想化→修正→实际过程





#### 二、范德华方程

● 对理想气体  $pV_m=RT$  可理解为:

(气体分子所受的总压力) $\times$ (1mo1分子的自由活动空间)=RT

理想气体:气体分子所受的总压力=p(外压)

1mo1分子的自由活动空间= $V_m$ 

(因为分子本身不占体积,分子间无相互作用力)





#### 二、范德华方程

- 范德华采用硬球模型来处理实际气体: 气体分子所受的总压力=p(外压)+p(内压)  $1 mol 分子的自由活动空间=<math>V_m$ -4(1 mol 分子本身的体积)<math>p(内压)  $\infty 1/r^6$  ∴ p(内压) = $a/V_m^2$
- 范德华方程: (p+a/V<sub>m</sub><sup>2</sup>) (V<sub>m</sub>-b)=RT 或 (p+n<sup>2</sup>a/V<sup>2</sup>) (V-nb)=nRT

4倍的1mo1分子本身的体积=4(Lπ  $\sigma$  <sup>3</sup>/6)=b

科学思维方法: 理想化→修正→实际过程





#### 三、维里方程

对理想气体  $Z=pV_m/(RT)=1$  实际气体  $Z\neq 1$ ,用级数展开

- $Z(p, T) = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots$
- $Z (V_m, T) = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \cdots$
- 理想气体只展开一项,忽略第二项以后各项
- B´、C´、D´,B、C、D依此被称为第二、第三、第四……维里系数  $B=B^{'}RT$ ,  $C=(BB^{'}RT+C^{'}R^{2}T^{2})$ ,  $B^{'}=B/RT$ ,  $C^{'}=(C-B^{2})/R^{2}T^{2}$

科学思维方法: 理想化→修正→实际过程





#### 四、对比状态原理

#### 1. 定义对比参数

对比压力:  $p_r = p/p_c$ ,非极性气体(H2 He Ne)  $p_r = p/(p_c + 800 \text{kPa})$ 

对比温度:  $T_r = T/T_c$ , 非极性气体(H2 He Ne)  $T_r = T/(T_c + 8K)$ 

对比体积:  $V_r = V_m / V_c$ 

- $p_r$ 、 $T_r$ 、 $V_r$ 之间大致存在着一个普遍适用的关系式
- $Z_C = p_c V_c / R T_c = 0.28 \sim 0.30$





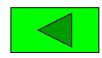
#### 四、对比状态原理

2. 对比状态原理: 若不同的气体有两个对比状态参数彼此相等,则第三个比状态参数大体上有相同的值。

$$F(p_r, T_r, V_r) = 0$$

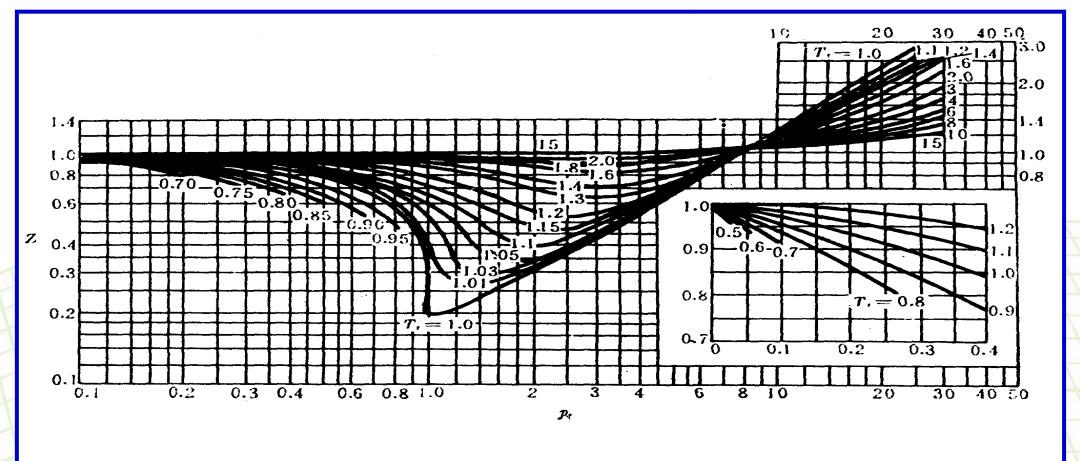
不同的气体有两个对比状态参数彼此相同,则两种气体处于同一对比状态。 87

如范德华方程可表示为:  $P_r = \frac{O_{r_r}}{3V_r - 1} - \frac{O_{r_r}}{V_r^2}$ 



# To thomas and the second secon

#### 五、压缩因子图



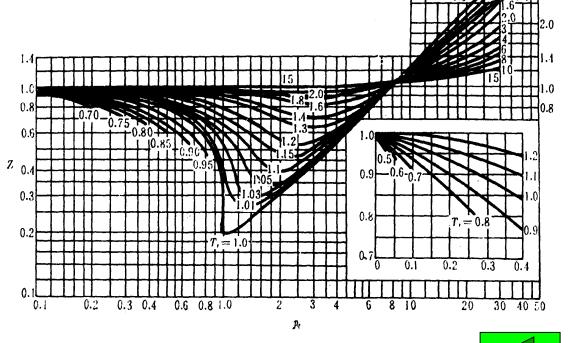




#### 五、压缩因子图

1. 已知*p、T*求*V*<sub>m</sub>

- ① 查出 $p_c$ 、 $T_c$ 计算 $p_r$ 、 $T_r$ ,
- ②查图找Tr线上对应pr时的Z值
- ③由 $pV_m = Z R T$ 求出 $V_m$

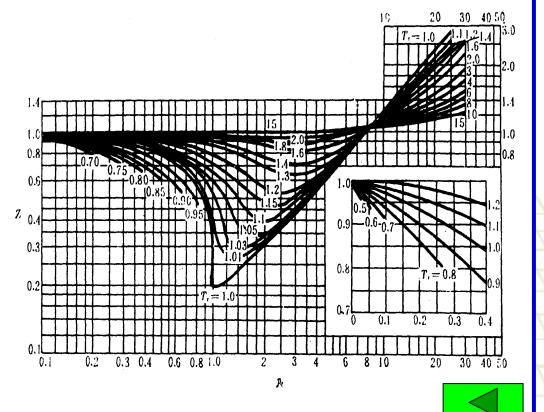






#### 五、压缩因子图

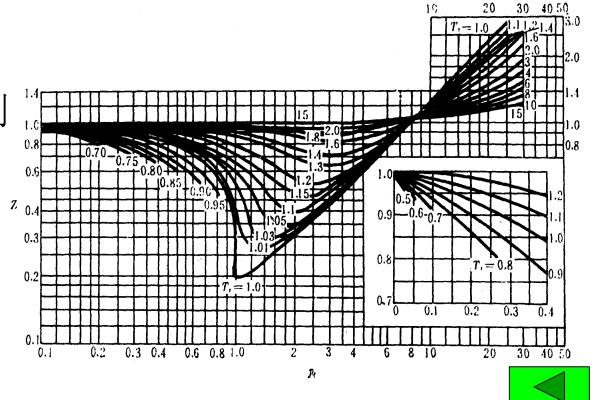
- 2. 己知*T、V<sub>m</sub>*求p
- ①查出 $p_c$ 、Tc计算 $T_r$
- ② $p_c$ 代入  $pV_m = Z RT$  中得到
- $Z=(p_c\ V_m\ /RT)\ p_r=kp_r$ 一条直线
- ③查图找 $T_r$ 线与 $Z = kp_r$ 交点
- 对应的 $p_r$ 、Z 值





#### 五、压缩因子图

- 3. 已知p、V<sub>m</sub>求T(自学)
- ①查出 $p_c$ 、 $T_c$ 计算 $p_r$
- ②  $T_c$ 代入  $pV_m = Z RT$  中得到
- $Z = k' / T_r$
- ③  $Z = k' / T_r$ 线与 $p_r$ 线交点
- 得 $T_r$ 、Z 值





#### § 1-\$ 本章小结

- 一、低压气体定律与理想气体模型
- 1、由低压三个定律得到理想气体状态方程
- 2、低压气体的分压定律和分体积定律
- 3、理想气体
- 为什么定义理想气体
- ●理想气体的宏观定义
- ●理想气体的微观模型
- ●理想气体不可液化



#### § 1-\$ 本章小结

- 二、真实气体行为
- 1、真实气体与理想气体的区别
- 分子本身有体积、分子间有作用力(引力为主)、可以液化
- 温度越高,压力越低,越接近理想气体
- 2、真实气体等温线的p-V图
- p-V 图上等温线的三种情况
- *p V* 图3个区域的划分(g、1、g-1)
- ●饱和蒸气压、沸点、正常沸点概念(引申:气液平衡)
- 临界参数(临界温度、临界压力、临界体积、临界点)



#### § 1-\$ 本章小结

- 三、真实气体对理想气体的修正
- 1、最简单加系数方法: 压缩因子方程
- 2、修改物理模型方法: 范德华方程
- 3、级数展开方法: 维里方程
- 4、对比状态方法:对比状态原理
- 5、图形方法处理:压缩因子图



#### § 1-\$ 本章小结

四、主要涉及科学思维方法

- a 实践→归纳总结→理论→实践
- b 模型→演绎推理→理论→实践
- c 理想化→修正→实际过程

## 第一章 气体



#### §1-\$ 本章小结

五、用理想气体贯穿物理化学课程学习: 热力学第一、第二定律应用从理想气体开始 相平衡从气液平衡开始,气体符合理想气体 化学平衡也主要学习了理想气体的化学平衡 电化学、动力学中的气体均按理想气体 统计热力学独立的离域子就是理想气体

## 物理化学I



# 第一章先讲到这里下次课再见!

作业: 1、2、3、6、7、8、12、

13、17、19



## 物理化学I

## The state of the s

#### 第二章 热力学第一定律The first law of thermodynamics

- § 2-!本章基本要求
- § 2-1热力学基本概念及术语
- § 2-2热力学第一定律
- §2-3恒容热、恒压热
- § 2-4摩尔热容
- § 2-5热力学第一定律对理想气体的应用
- § 2-6热力学第一定律对一般固、液体的应用
- § 2-7热力学第一定律对实际气体的应用
- § 2-8热力学第一定律对相变化的应用
- § 2-9热力学第一定律对化学变化的应用
- § 2-\$本章小结与学习指导 <u>作业</u>

总目录

## 第二章 热力学第一定律



#### § 2-! 本章基本要求

- ●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、内能、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 p V T 变化、单组份相变化及化学变化中的应用
- ●掌握计算各种过程的功、热、内能变、焓变的方法

第二章

## 第二章热力学第一定律



## § 2-1 热力学基本概念及术语 The of thermodynamic concepts and term

- 一、系统与环境
- 二、系统的性质
- 三、状态和状态函数
- 四、平衡态
- 五、过程和途径
- 六、途径函数
- 七、可逆体积功
- 八、内能

九、焓

第二章



#### 一、系统与环境

- 系统 System: 我们要研究的那部分真实世界(研究对象)。 即我们感兴趣的那部分物质或空间。也称物系或体系。
- 例子: 加热一个瓶子中的空气。可以选瓶子中的空气作系统-一部分物质: 也可以选瓶子内的空间作系统——一部分空间
- 2. 环境 Surroundings: 系统之外与之有直接联系的那部分真实世 界。(物质或空间)





#### 一、系统与环境

- 3. 系统分类:
- (1) 隔离系统 Isoiated System: 系统与环境既无能量交换, 也无物质交换
- (2)封闭系统 Closed System: 系统与环境有能量交换,无物质交换
- (3)敞开系统 Open System: 系统与环境有能量交换,也有物质交换
- 例子: 一个氧气钢瓶, 打开阀门放气的过程





#### 二、系统的性质

- 1. 性质 Properties: 就是系统的宏观性质。如: p、V、T、n、 $V_m$ 等。
- 2. 性质可分为两类:
- 强度性质 intensive properties: 与物质的数量无关,不具有加和性的性质。如: p、T、 $V_m$
- 广度性质 Extensive properties: 与物质的数量成正比,具有加和性的性质。如: *V、n*
- 广/广=强 如: *V/n=V<sub>m</sub>*





## 三、状态和状态函数 State of a System and State function (variables)

- 1. 状态定义:系统某时刻所处的状况,是系统所有性质的综合表现。
- 2. 状态的特点:

状态确定→所有性质确定 所有性质确定→状态确定

性质是状态的单值函数:即同一状态某一性质只能为一个值,性质是状态的函数。



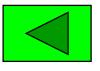
# 三、状态和状态函数 State of a System and State function (variables)

- 3. 状态函数: 系统就是性质, 系统的宏观性质
- 4. 状态函数(性质)的特点:
- ●状态确定了则状态函数确定

但当改变条件状态变化时某些状态函数变化,不是所有状

态函数都改变,某些状态函数可能不变。

如理想气体等压加热: T 变化,但p不变





## 三、状态和状态函数 State of a System and State function (variables)

- 4. 状态函数(性质)的特点:
- 状态函数的变化量只与始终态有关与过程变化的途径无关。  $\Delta p = p_2 p_1$

状态函数的变化量的可以设计过程计算

- 状态函数有全微分存在
- 状态函数的环积分为零 ∮ dp=0

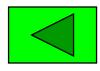




## 三、状态和状态函数 State of a System and State function (variables)

- 5. 经验规律: 对组成不变的系统
- ①两个强度性质确定,则所有强度性质(状态函数)确定;
- ②两个强度性质和一个广延确定,则所有性质(状态函数)确定。
- 由此可见:对组成及数量不变的系统,某一状态函数可表示为 另外两个状态函数的函数。

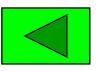
如:压力可表示为体积和温度的函数 p = f(T, V)





### 四、平衡态 Equilibrium state

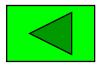
- 1. 定义:处于某状态下的系统与其环境之间的一切联系被隔绝,他们的状态不随时间变化,则称为平衡态。
- 2. 平衡态必须满足的条件:
- ①热平衡:如果没有隔热板隔开,则系统内 T相同
- ②力平衡:如果没有刚性板隔开,则系统内p相同
- ③相平衡:系统内相组成不变
- ④化学平衡:系统内化学组成不变





### 五、过程和途径

- 1. 过程:系统状态发生的任何变化
- 2. 途径: 系统状态发生变化过程的具体历程
- 3. 热力学常见过程分类:
- (1)纯pVT变化、相变化、化学变化过程
- 纯p V T变化: 无相变化、无化学变化
- 相变化:有相变化、无化学变化
- 化学变化: 有化学变化





### 五、过程和途径

- 3. 热力学常见过程分类:
- (2) 可逆过程与不可逆过程
- 可逆过程: 一系列无限接近平衡条件下进的过程
- 理解可逆过程是学好化学热力学的重点和难点之一
- (3)循环过程与非循环过程
- 循环过程: 终态与始态相同的过程



● 循环过程特点:系统所有状态函数变化量为0



### 五、过程和途径

3. 热力学常见过程分类:

(4)按pVT变化性质分为恒温、恒压、恒容、恒外压、绝热过程

恒温:系统温度一直不变。 $T_{\Gamma}T_{2}=T(\mathbf{x})=$ 常数

恒压:系统压力一直不变。 $p_1=p_2=p(环)=常数$ 

恒容:系统的体积一直不变。 // =常数

恒外压:环境压力保持不变。p(环)=常数

绝热过程:系统与环境没有热交换。





### 五、过程和途径

3. 热力学常见过程分类:

例子:

1mo1理想气体由25℃、200kPa, 恒温向真空膨胀到100kPa。

——恒温、横外压,不是恒压

1mo1理想气体由25℃、200kPa, 恒温反抗100kPa至平衡。

——恒温、横外压,不是恒压

水在100℃、101.325kPa向真空蒸发为100℃、101.325kPa的

水蒸气。 ——恒温、横外压,不是恒压,不是可逆相变





### 六、途径函数

途径函数:在系统变化过程中才产生的函数叫途径函数或过程函数。(化学热力学只涉及两个)

1热:系统与环境因温差引起交换的能量

◆ 热:用 Q表示

● 规定: Q > 0 (正值)表示系统吸热 Q < 0 (负值)表示系统放热

● 热的单位: J, kJ

● 主要讨论: 纯pVT 变化热、相变化热、化学变化热。



#### 六、途径函数

2功:除热之外的系统与环境交换的能量

● 功: 用 *W*表示

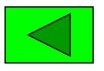
● 规定: W > 0 (正值)表示系统接受功

W < 0 (负值)表示系统对外作功

● 功单位: J, kJ

● 主要讨论: 体积功、非体积功

(非体积功用 W'表示)





### 六、途径函数

3. 体积功: 由于系统体积变化,系统与环境交换的功称为体

积功。 (W'=0 时的W)

4. 体积功计算 (条件W = 0)

微小功:  $\delta W = -p(\mathfrak{F})dV$ 

功:  $W = \sum_{V_1}^{V_2} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -p(5) dV$ 





### 六、途径函数

#### 4. 体积功计算

例子: 1mo1理想气体在恒压下温度升高1度,计算此过程系统与环境交换的功。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} - p(\mathfrak{F})dV = \int_{V_1}^{V_2} - pdV$$

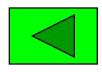
$$W = -p(V_2 - V_1) = -(nRT_2 - nRT_1) = -nR\Delta T$$

$$W = -1 \times 8.314 \times 1J = -8.314J$$



### 六、途径函数

- 5. 过程函数的特点
- ①只有系统发生一个变化时才有过程函数
- 热和功本身就是变化量,不能写成 Δ Q、 Δ W
- ②过程函数不仅与始、终态有关,还与途径有关
- 过程函数只能用原过程计算,不能设计过程计算
- ③ 没有全微分,只有微小量。用δQ、 δW 表示
- ④环积分不一定为零。(不一定  $\int \delta Q = 0$ )





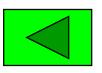
### 七、可逆体积功

- 1.可逆过程:在一系列无限接近平衡条件下进的过程,称为可逆过程,否则称为不可逆过程
- 2. 可逆体积功计算 [W'=0,  $W_{r}(\Phi)=W$ ]

按可逆过程定义: p = p(环) + dp p(环) = p - dp

微小功:  $\delta W_r(\Phi) = -p(\mathfrak{F})dV = -(p-dp)dV = -pdV$ 

功:  $W_r(体) = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$ 





### 七、可逆体积功

#### 3. 理想气体恒温可逆体积功推导:

条件: 体积功 
$$W' = 0$$
  $W = \int_{V_1}^{V_2} -p(\mathfrak{F})dV$ 

可逆过程

理想气体

$$W_{\mathcal{L}} = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$$

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

封闭系统、恒温

$$W_{\mathcal{L}} = -nR T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

封闭系统、恒温  $W_{r} = -nRT\int_{V_{1}}^{V_{2}} \frac{1}{V} dV$  积分:  $W_{r} = -nRT \ln V_{2} / V_{1} = nRT \ln p_{2} / p_{1}$ 





### 七、可逆体积功

● 3. 理想气体恒温可逆体积功计算公式及适用条件

$$W_{r} = -nRT\ln\frac{V_{2}}{V_{1}} = nRT\ln\frac{P_{2}}{P_{1}}$$

- ullet 适用条件:封闭系统、理想气体、W'=0、恒温、可逆过程
- 适用条件来自:在公式推导过程加入的条件,就是公式的适用 条件





### 八、内能(Internal energy)

- 系统的能量包括: 动能、势能和内能
- 热力学研究中只关注内能,因此内能又称为热力学能
- 1. 内能定义:系统内部所有粒子微观能量总和

内能:用 U表示。内能又称热力学能(Thermodynamic energy)。

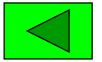
内能单位为: J,kJ





### 八、内能(Internal energy)

- 2. 内能组成:
- ①分子的动能——分子的热运动,是 T 的函数。
- ②分子间相互作用势能——主要取决于温度和分子间距离,是 V、T的函数。(理想气体没有势能)
- ③分子内部的能量——电子、原子核等的能量。
- 3. 内能是状态函数,广延性质。



- 具有状态函数、广延性质的所有特性。
- 内能目前还无法得到其绝对值,只能计算系统发生变化时的 改变量。



### 九、焓(the enthalpy)

1. 焓用符号H表示,焓的定义: H=U+pV

焓的单位:与U相同  $J \times kJ$ 

2. 焓的特性: 状态函数、广延性质

- 具有状态函数、广延性质的所有特性。
- 焓是人为设计的函数本身没有物理意义。

# 第二章 热力学第一定律



## § 2-2 热力学第一定律 The first law of thermodynamics

- 一、文字表述
- 二、数学表达式
- 三、热力学第一定律的其他表述

第二章



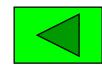
### 一、热力学第一定律文字表述

热力学第一定律实际上就是能量守恒定律 热力学第一定律文字表述:

然**刀子**矛 足件又丁衣处:

隔离系统无论经历何种变化其能量守恒。

隔离系统中能量的形式可以相互转化,但不会凭空产生,也不会自行消灭





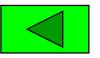
### 二、热力学第一定律数学表达式

对封闭系统: 没有物质交换,内能变化只和系统与环境交换的能量有关

系统能量增量=系统与的环境交换的功+系统与的环境交换的热 所以热力学第一定律数学表达式为:

$$\Delta U = Q + W$$

对变化无限小的量: d  $U = \delta Q + \delta W$ 





### 二、热力学第一定律数学表达式

例子:某气体由状态1,经a、b两个不同的途径变化到状态2。途径a恒容加热: $Q_a=25kJ$ ,途径b先恒压加热 $Q_b=20kJ$ 、再绝热压缩。求途径b中的功。

解: a、b两个途径的始、终态相同  $\Delta U(a) = \Delta U(b)$ 

$$\Delta U(a) = Q_a + W_a = Q_a = 25 \text{kJ}$$

$$\Delta U(b) = Q_b + W_b = 25kJ$$
,  $20kJ + W_b = 25kJ$ 

$$W_b = 5 \text{kJ}$$



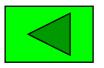


### 三、热力学第一定律的其他表述

●第一类永动机不能制造出来。

第一类永动机:不需要外部提供能量就可以连续不断做功的机器。

- ●隔离系统的内能为一常量。
- ●内能是状态的函数。



# 第二章 热力学第一定律



### § 2-3 恒容热、恒压热

The heat at constant volume, The heat at constant pressure

- 一、恒容热与内能变
- 二、恒压热与焓变
- 三、 $Q_V = \Delta U$ 、 $Q_P = \Delta H$ 公式的意义

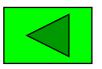
第二章



### 一、恒容热与内能变

- 1. 恒容热定义:
- ullet 系统进行一个恒容且 W'=0 的过程中与环境交换的热。
- 恒容热:用Q<sub>V</sub>表示
- ●单位: J或kJ

注意: 不是恒客过程的热都叫恒客热。





### 一、恒容热与内能变

 $2. Q_V$ 与 $\Delta U$ 的关系

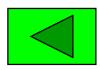
恒容且 W'= 0 时: dV=0, W=0

$$Q_V = \Delta U - W = \Delta U$$

$$Q_V = \Delta U$$

微小变化  $\delta Q_V = dU$ 

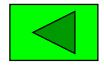
(适用条件: 封闭系统、恒容、W'=0)





### 一、恒容热与内能变

- 1. 恒压热定义:
- 系统进行一个恒压且 W'=0 的过程中与环境交换的热。
- 恒压热:用*Q*<sub>p</sub>表示
- 恒压热单位: J或 kJ





### 一、恒容热与内能变

### $2. Q_p$ 与 $\Delta H$ 的关系

恒压且
$$W'=0$$
时:  $dp=0$ ,  $W=-p(V_2-V_1)$ 

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = H_2 - H_1$$

$$Q_p = \Delta H$$

微小变化 
$$\delta Q_p = d H$$

(适用条件: 封闭系统、恒压、W'=0)





## 三、 $Q_v = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H$ 公式的意义

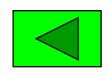
1. 将不可测量量 $\Delta U$ 、  $\Delta H$  转变为可测量量 Q。通过测量

Q得到恒容的 $\Delta U$  或恒压过程的 $\Delta H$ 。

2. 将与途经有关的途径函数转变为与途经无关的状态函数变

化量。将与途经有关的 Q转变为与途经无关的 $\Delta U$ 、  $\Delta H$ ,可

以设计虚拟过程进行计算。



# 第二章 热力学第一定律



## § 2-4 摩尔热容 Molar heat capacity

- 一、定容摩尔热容:  $C_{V,m}$
- 二、定压摩尔热容: Ср, т
- 三、 C V, m与 Cp, m的关系
- 四、 Cp, m与T 的关系
- 五、平均摩尔热容

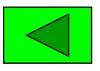
第二章



### 一、定容摩尔热容

- 1. 定容摩尔热容定义: 1 mol 物质在恒容、非体积功为零条件下,仅因温度升高1 K 所需的热。
- 定容摩尔热容:用 $C_{V,m}$ 表示。
- 单位: J•K<sup>-1</sup>•mol<sup>-1</sup>
- 数学定义:  $C_{V,m} = \delta Q_{V,m} / dT = (\partial U_m / \partial T)_V$

此定义只适用于封闭系统、纯pVT变化过程





### 一、定容摩尔热容

2.  $C_{V, m}$ 与 $Q_V$ 、 $\Delta U$ 的关系

$$Q_V$$
与 $C_{V,m}$ 关系:  $Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$ 

在恒容、非体积功为零条件下:  $Q_V = \Delta U$ 

$$Q_{V} = \Delta U = \int_{T_{1}}^{T_{2}} nC_{V,m} dT$$

此公式只适用,封闭系统、纯pVT变化、恒客、W'=0过程

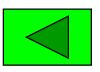




### 二、定压摩尔热容

- 1. 定压摩尔热容定义: 1 mol 物质在恒压、非体积功为零条件下, 仅因温度升高 1 K 所需的热。
- 定压摩尔热容:用 C<sub>p,m</sub>表示。
- 单位: J•K-1•mol-1
- 数学定义:  $C_{p,m} = \delta Q_{p,m} / dT = (\partial H_m / \partial T)_p$

此定义只适用于封闭系统、纯pVT变化过程





#### 二、定压摩尔热容

2.  $C_{p,m}$ 与 $Q_p$ 、 $\Delta H$ 的关系

$$Q_p 与 C_{p, m} 关系: Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p, m} dT$$

在恒压、非体积功为零条件下:  $Q_p = \Delta H$ 

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

此公式只适用,封闭系统、纯pVT变化恒压、W'=0过程





# 三、 $C_{V, m}$ 与 $C_{p, m}$ 的关系

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial H_{m}}{\partial T}\right)_{p} - \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V} = \left[\frac{\partial (U_{m} + pV_{m})}{\partial T}\right]_{p} - \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V}$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{p} + p\left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} - \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V}$$

$$dU_{m} = \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial V_{m}}\right)_{T} dV_{m}, \therefore \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{p} = \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V} + \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial V_{m}}\right)_{T} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p}$$

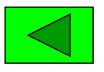
$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V} + \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial V_{m}}\right)_{T} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} + p\left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} - \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial T}\right)_{V} = \left(\frac{\partial U_{m}}{\partial V_{m}}\right)_{T} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} + p\left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p}$$

$$C_{p,m} + C_{V,m} + \sum_{m} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{V} + \sum_{m} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{T} \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{T} + p\left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{D}$$



### 四、 $C_{p,m}$ 与T的关系

- $\bullet$   $C_{p,m} = a + b T$
- $C_{p,m} = a + b T + c T^2$
- $C_{p, m} = a + b T + c T^2 + d T^3$
- $C_{p,m} = a + b T + c' T^{-2}$





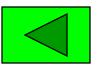
### 五、平均摩尔热容

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

当 $T_1$ , $T_2$ 间隔不大时可用下列二式近似:

$$\overline{C}_{p, m} \approx \frac{C_{p, m}(T_1) + C_{p, m}(T_2)}{2}$$

$$\overline{C}_{P, m} \approx C_{P, m}(\frac{T_1 + T_2}{2})$$





#### 例题

计算常压下2mo1CO<sub>2</sub> 由50℃加热至100℃过程所吸收的热。已 知CO<sub>2</sub>气体的定压摩尔热容为:

$$C_{p,m} = [26.75 + 42.258 \times 10^{-3} T / K - 14.25 \times 10^{-6} (T / K)^{2}] J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

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

$$Q_{p} = \Delta H = \int_{T_{1}}^{T_{2}} nC_{p,m} dT$$

$$\frac{Q_{p}}{J} = 2 \int_{323}^{373} \left[ 26.75 + 42.258 \times 10^{-3} \frac{T}{K} - 14.25 \times 10^{-6} \left( \frac{T}{K} \right)^{2} \right] d\frac{T}{K}$$



#### 例题

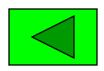
$$Q_p = 2\{26.75(373 - 323) + \frac{1}{2} \times 42.258 \times 10^{-3}(373^2 - 323^2) - \frac{1}{3} \times 14.25 \times 10^{-6}(373^3 - 323^3)\}J$$

$$Q_p = 3972J$$

#### 用近似公式:

$$\frac{C_{p, m}}{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = \frac{C_{p, m}(T_1) + C_{p, m}(T_2)}{2(J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})} = \frac{38.92 + 40.53}{2} = 39.73 \quad Q_p = 3973J$$

$$\overline{C}_{p,m} = C_{p,m}(\frac{T_1 + T_2}{2}) = 39.73 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad Q_p = 3973 \text{J}$$



### 第二章 热力学第一定律



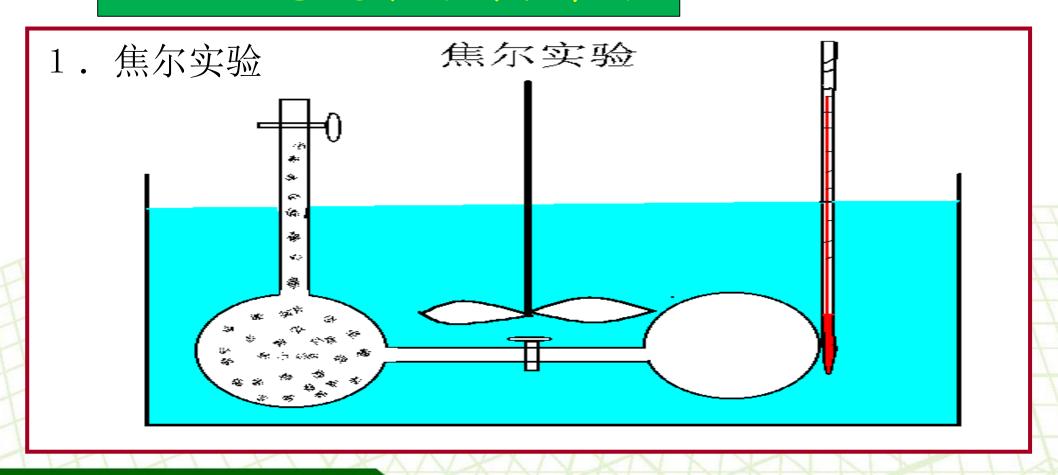
### § 2-5 热力学第一定律对理想气体的应用

- 一、理想气体的内能和焓
- 二、理想气体 $C_{V, m}$ 与 $C_{p, m}$ 的关系
- 三、理想气体恒容过程
- 四、理想气体恒压过程
- 五、理想气体恒温过程
- 六、理想气体绝热过程
- 七、理想气体绝热混合

第二章



### 一、理想气体的内能和焓







#### 一、理想气体的内能和焓

#### 2. 焦尔实验结果:

在p改变、V改变时气体向真空膨胀 T不变

$$\Delta T = 0$$
,  $Q = 0$ ,  $W = W(4x) + W' = 0$ 

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

焦尔实验受实验材料和测量精度的影响存在误差,但随着气体起始压力的减小,这种误差逐渐消除。

如果把焦尔实验的气体换成理想气体就不会有误差。



#### 一、理想气体的内能和焓

#### 3. 焦尔实验结论:

理想气体向真空膨胀:

 $\Delta p$ <0,  $\Delta V$ >0,  $\Delta T = 0$ , Q = 0, W = 0,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$   $U = f(T, V) \quad dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$ 焦尔实验 dU = 0, dT = 0,  $dV \neq 0$ ,  $\therefore (\partial U/\partial V)_T = 0$ 





#### 一、理想气体的内能和焓

#### 3. 理想气体的内能只是温度的单一函数

理想气体U = f(T),  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ,  $(\partial U/\partial p)_T = 0$ d  $U = (\partial U/\partial T)_V dT = nC_{V,m} dT$ 

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



(此公式对理想气体不必恒客)



#### 一、理想气体的内能和焓

4. 理想气体的焓只是温度的单一函数

H = U + pV = U + nRT,所以H也只是温度的单一函数理想气体H = g(T),( $\partial H/\partial p$ ) $_{T} = 0$ ,( $\partial H/\partial V$ ) $_{T} = 0$ d $H = (\partial H/\partial T)_{p}$ d $T = nC_{p,m}$ dT

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

(此公式对理想气体不必恒压)



### 二、理想气体 $C_{V,m}$ 与 $C_{p,m}$ 的关系

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

- $(\partial U/\partial V)_T = 0$   $\mathbb{P}$   $(\partial U_m/\partial V_m)_T = 0$
- $(\partial V_m / \partial T)_p = = R / p$
- 代入上式可得:
- 理想气体  $C_{p,m} C_{V,m} = R$





#### 三、理想气体恒容过程

理想气体恒容过程用匡图可表示为:

理想气体

$$n, T_1, p_1, V$$

$$W'=0,dV=0$$



理想气体

n, $T_2$ , $p_2$ ,V

因为dV=0, W'=0 故W=0, $Q_V$ = $\Delta U$ 

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





#### 四、理想气体恒压过程

理想气体恒压过程用匡图可表示为:

理想气体

 $n, T_1, p, V_1$ 

理想气体

n, $T_2$ ,p, $V_2$ 

因为dp=0, W'=0 故 $W=-p(V_2-V_1)$ ,  $Q_p=\Delta H$ 

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





### 例题

例:  $5\text{mol}\ 0_2$  (可视为理想气体,)从300K、150kPa ,经两个途径变化至225K、75kPa ,计算Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。

(己知:  $C_{p,m}=29.10 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

- (1) 先恒容冷却,再恒压加热;
- (2) 先恒压加热,再恒容冷却。



#### 例题

解: 两个途径的始终态相同,则  $\Delta U$ 、  $\Delta H$  相同,但 Q、 W 不同。 先计算  $\Delta U$ 、  $\Delta H$ :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1) = 5(29.10 - 8.314) (225 - 300) J = -7795 J$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} (T_2 - T_1) = 5 \times 29.10 \times (225 - 300) J = -10913 J$$

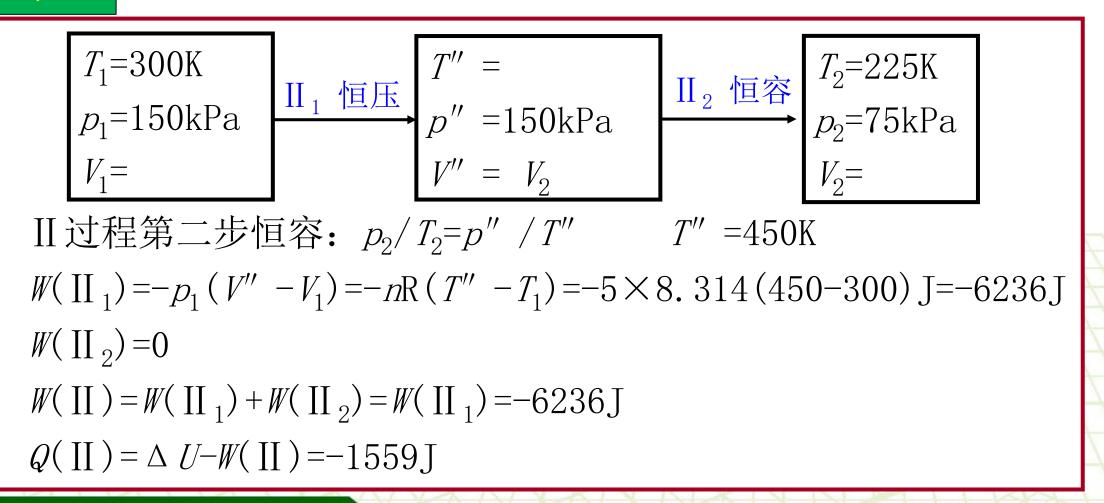
Q、W要用原途径计算



$$T_1$$
=300K  
 $p_1$ =150kPa  
 $V_1$ =
 $V_1$ =
 $T'_1$ =
 $D'_1$ =75kPa
 $D'_2$ =75kPa
 $D'_2$ =75kPa
 $D'_2$ =75kPa
 $D'_2$ =75kPa
 $D'_2$ =75kPa

I 过程第一步恒容: 
$$p_1/T_1=p'$$
 /  $T'$  =150K  $Q(I_1)=nC_{V,m}(T'-T_1)=5$  (29. 10-8. 314) (150-300)  $J=-15590J$   $Q(I_2)=nC_{p,m}(T_2-T')=5\times 29.$  10 (225-150)  $J=10913J$   $Q(I)=Q(I_1)+Q(I_2)=-15590J+10913J=-4677J$   $W(I)=\Delta U-Q(I)=-3118J$ 







### 例题

#### 本题思考:

- △ U、 △ H 是状态函数的改变量,只与始终态有关,与途径 无关,可以直接套公式计算。
- Q、 W 是过程函数,不仅与始终态有关,还与途径有关,不同的途径要用原途径计算。
- Q、 W 是过程函数,有时不必全用原途径计算,只算一个就行,另一个用热力学第一定律计算。 Q、 W 两个函数哪个好算先算哪个。本题两个都好算。



#### 五、理想气体恒温过程

理想气体恒温过程用匡图可表示为:

理想气体

 $n, T, p_1, V_1$ 

W'=0, dT=0

理想气体

 $n, T, p_2, V_2$ 

因为dT=0 W'=0 所以  $\Delta U=\Delta H=0$  Q=-W只要W、Q求出一个就行,如何求?





### 五、理想气体恒温过程

1. 恒温、恒外压过程

理想气体 W'=0,dT=0 理想气体 n,T,p1,V1

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

$$W = -p(\mathbb{F})(V_2 - V_1)$$

$$Q = -W$$





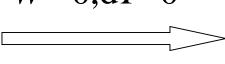
#### 五、理想气体恒温过程

2. 恒温可逆过程

理想气体

$$n, T, p_1, V_1$$

W'=0, dT=0



理想气体

n, T,  $p_2$ ,  $V_2$ 

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

$$W_{\rm r} = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

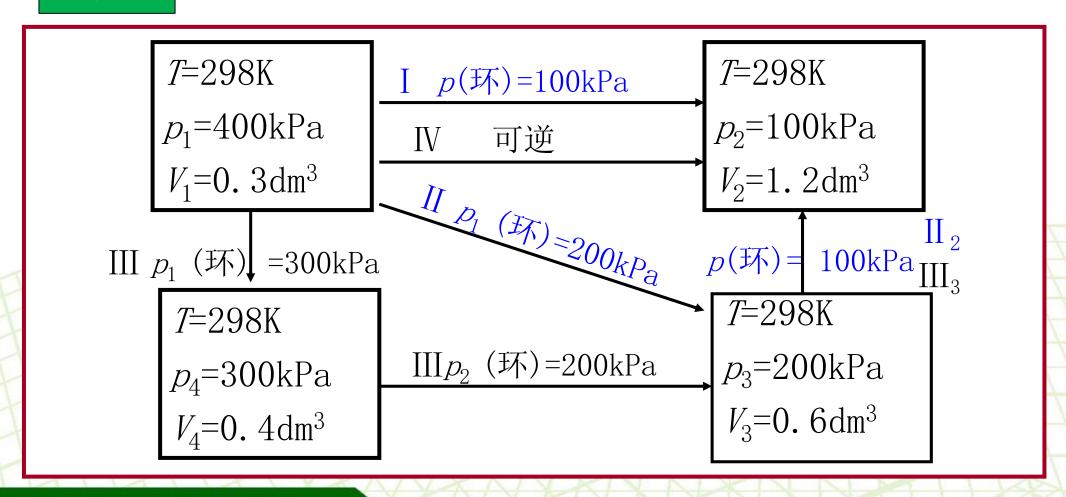
$$Q_{\rm r} = -W_{\rm r} = nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(p_2/p_1)$$





- 例: 一个具有理想活塞的气缸放在298K恒温水浴中,气缸中放入空气(可视为理想气体)始态400kPa、0.3dm³,变化到终态100kPa、1.2dm³,求以下四种途径的Q,W, $\Delta U$ , $\Delta H$ 。
  - (1)经一次恒温、恒外压膨胀p(环)=100kPa,
- (2)经两次恒温、恒外压膨胀,p1(环)=200kPa至平衡后p2(环)=100kPa ,
- (3)经三次恒温、恒外压膨胀,p1(环)=300kPa至平衡后p2(环)=200kPa至平衡后p3(环)=100kPa,
  - (4)经恒温可逆膨胀。







- ullet4个过程始态和终态相同,且 $T_1 = T_2$  $\Delta U = 0$ , $\Delta H = 0$  , Q = W。只计算W 就行
- I 经一次恒温、恒外压膨胀 W(I)= [-100×10<sup>3</sup>(1.2-0.3)×10<sup>-3</sup>]J=-90J
- II 经两次恒温、恒外压膨胀 W(II) = W(II, 1) + W(II, 2)  $= [-200 \times 10^{3} (0.6-0.3) \times 10^{-3}]$   $-100 \times 10^{3} (1.2-0.6) \times 10^{-3}] J = -120 J$



#### 例题

●Ⅲ经三次恒温、恒外压膨胀

$$W(III) = W(III, 1) + W(III, 2) + W(III, 3)$$

= 
$$[-300 \times 10^{3} (0.4-0.3) \times 10^{-3}]$$

$$-200 \times 10^{3} (0.6-0.4) \times 10^{-3}$$

$$-100 \times 10^{3} (1.2 - 0.6) \times 10^{-3} J = -130 J$$

●Ⅳ经恒温可逆膨胀

$$W(IV) = nR T \ln (p_2/p_1) = p_1 V_1 \ln (p_2/p_1)$$
$$= [400 \times 10^3 \times 0.3 \times 10^{-3} \ln (100/400)] J = -166 J$$



### 例题

●本题计算结果表明:

$$\left|W(\mathrm{IV})\right| > \left|W(\mathrm{III})\right| > \left|W(\mathrm{II})\right| > \left|W(\mathrm{I})\right|$$

- ●从同一个始态到达同一个终态, 经不同途径过程函数的值不同。
- ●气体恒温膨胀时,恒温可逆过程系统对环境做的功-₩最大。
- ●气体恒温压缩时,恒温可逆过程系统从环境中得到的功 ₩ 最小。





#### 六、理想气体绝热过程

理想气体绝热过程用匡图可表示为:

理想气体

$$n$$
,T $_1p_1$ , $V_1$ 

W'=0, Q=0

理想气体

$$n$$
, $T_2$ , $p_2$ , $V_2$ 

$$Q = 0$$
,  $W = \Delta U$ 

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

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

只要求出 $T_1$ 、 $T_2$ 即可,如何求?





#### 六、理想气体绝热过程

- 对绝热过程:
- 从同一个始态出发, 经绝热可逆过程和绝热不可逆过程, 不能到达相同的终态。
- 所以: 绝热可逆过程和绝热不可逆过程终态的参数要用不同的方法计算。





#### 六、理想气体绝热过程

1. 绝热恒外压不可逆过程

绝热过程: Q = 0 ,  $W = \Delta U$  , 则:

$$\begin{cases} -p(环)(V_2 - V_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ p_1 V_1 = nRT_1 \\ p_2 V_2 = nRT_2 \end{cases}$$
 三个方程连立可求 $T_2$ 、 $T_1$ 

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





#### 六、理想气体绝热过程

2. 绝热可逆过程 过程方程推导 Q = 0,  $W = \Delta U$ 绝热指数 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$  $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} = 常数$  $p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} = 常数$  $T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma} =$  常数  $W = \Delta U = \int_{T}^{T_2} nC_{V,m} dT \qquad \Delta H = \int_{T}^{T_2} nC_{p,m} dT$ 







#### 六、理想气体绝热过程

#### 理想气体绝热过程

$$\delta Q_r = 0 : dU = \delta W_r \qquad dU = nC_V, mdT \qquad \delta W_r = -pdV$$
$$: nC_{V,m}dT = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\therefore C_{V, m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$C_{V,m}d \ln T = (C_{V,m} - C_{p,m})d \ln V$$

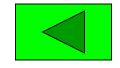
:. 
$$d \ln T = (1 - C_{p,m}/C_{v,m})d \ln V$$



#### 六、理想气体绝热过程

 $d \ln T = (1 - C_{p,m}/C_{v,m}) d \ln V$ 令 $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$  绝热指数, 若 $C_{p,m}$ 为常数, 则 $\gamma$ 为常数 则 $d \ln T = (1 - \gamma) d \ln V$ , ∴  $d \ln(TV^{\gamma-1}) = 0$  ∴  $TV^{\gamma-1} = 常数$  ∴  $T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$  由 T = pV/nR 得 $pV^{\gamma} = 常数$  ∴  $p_2V_2^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma}$  由 V = nRT/p 得 $V^{\gamma} = r$  常数 ∴  $v_2P_2^{\gamma} = r$ 







#### 例题

**例子:** 64g 0<sub>2</sub> (可视为理想气体)在101.325kPa、25℃时,绝热膨胀

至50.662kPa, 计算Q, W, \( \Delta U, \( \Delta H \).

(已知: 双原子分子 $C_{p,m}$ =3.5R)

- (1)若此过程可逆地进行;
- (2)若此过程是反抗恒定的50.662kPa外压的绝热膨胀。





(1) 
$$O_2$$
  $64g=2mo1$   $C_{V,m}=C_{p,m}-R=2.5R$ 

$$t_1$$
=25°C  
 $p_1$ =101.325kPa  
 $V_1$ =

$$t_2=$$
 $p_2=50.662$ kPa
 $V_2=$ 

•由过程方程 
$$T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \gamma = 1.4$$

得: 
$$T_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 244.59$$
K





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

$$= 2 \times 2.5 \times 8.314(244.59 - 298.15)J$$

$$= -2226J$$

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

$$= 2 \times 3.5 \times 8.314(244.59 - 298.15)J$$

$$= -3117J$$





(2) 
$$O_2$$
 64g=2mo1  $C_{V,m} = (5/2) R$ 

$$t_1$$
=25°C  
 $p_1$ =101.325kPa  
 $V_1$ =

$$p($$
环 $)=50.662$ kPa  $p'_2=50.66$ 

$$\begin{cases} -p(\mathfrak{F})(V_2' - V_1) = nC_{V,m}(T_2' - T_1) \\ p_1 V_1 = nR T_1 \\ p_2' V_2' = nR T_2' \end{cases}$$

$$t'_2$$
=
 $p'_2$ =50.662kPa
 $V'_2$  =



## § 2-5热力学第一定律对理想气体的应用



### 例题

$$\begin{cases}
-50662(V_2' - V_1) / \text{m}^{-3} = 2 \times 2.5 \times 8.314 \times (T_2' / \text{K} - 298.15) \\
101325 \times V_1 / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.314 \times 298.15 \\
50662V_2' / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.314T_2' / \text{K}
\end{cases}$$

解之可得:  $T_2'=255.56K$ 

$$W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2'} nC_{V,m} dT = -1770 J$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2'} nC_{p,m} dT = -2479J$$

注意: 绝热可递与绝热不可逆过程的终态温度不同

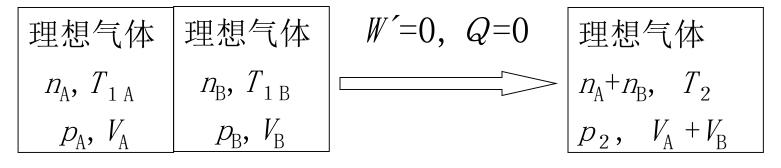


# § 2-5热力学第一定律对理想气体的应用



#### 七、理想气体绝热混合过程

1. 理想气体绝热恒容混合过程用匡图可表示为:



$$Q = 0$$
 ,  $W = 0$  ,  $\Delta U = \Delta U(A) + \Delta U(B) = 0$  ,  $n_A C_{V,m}(A) (T_2 - T_A) + n_B C_{V,m}(B) (T_2 - T_B) = 0$  求出 $T_2$  , 可以求 $\Delta H$ 

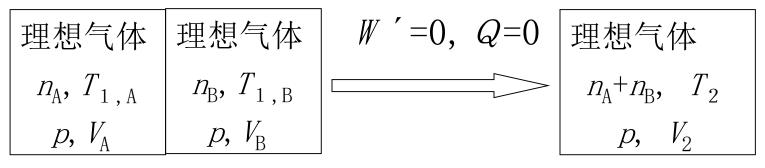


# § 2-5热力学第一定律对理想气体的应用



#### 七、理想气体绝热混合过程

2. 理想气体绝热恒压混合过程用匡图可表示为:



$$Q = 0$$
 ,  $\Delta H = Q = \Delta H(A) + \Delta H(B) = 0$ ,  $n_A C_{p,m}(A) (T_2 - T_A) + n_B C_{p,m}(B) (T_2 - T_B) = 0$  求出 $T_2$  ,可以求 $\Delta U$ 



## 第二章 热力学第一定律



### § 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用

对一般固、液体的在纯pVT变化时:

● 忽略压力、体积变化对内能和焓的影响

$$(\partial U/\partial V)_T = 0$$
,  $(\partial U/\partial p)_T = 0$ ,  $(\partial H/\partial V)_T = 0$ ,  $(\partial H/\partial p)_T = 0$ 

● 忽略体积和体积变化, 即  $V \approx 0$ , d  $V \approx 0$ 

$$C_{p,m}-C_{V,m}=[(\partial U_m/\partial V_m)_T+p](\partial V_m/\partial T)_p\approx 0$$
,所以:  $C_{p,m}\approx C_{V,m}$ 
 $W\approx 0$ , $Q\approx \Delta U\approx \Delta H\approx \int_{T_1}^T nC_p$ , $mdT$ 
适用范围忽略压力、体积影响,忽略体积

第二章

# § 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用



### 一般液体绝热混合过程终态温度计算

#### 一般液体绝热混合过程用匡图可表示为:

A (1) B (1) 
$$W' = 0$$
,  $Q = 0$  A+B (1)  $n_A, T_{1,A}$   $n_B, T_{1,B}$   $m_A + n_B, T_2$ 

$$Q = 0$$
,  $W = 0$ ,  $\Delta H = \Delta U = Q = \Delta H(A) + \Delta H(B) = 0$ ,

$$n_{A}C_{p,m}(A) (T_{2} - T_{A}) + n_{B}C_{p,m}(B) (T_{2} - T_{B}) = 0$$
  
求出  $T_{2}$ 

# § 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用



### 例题

例:现有三种不同液体A、B、C,温度分别为50℃、40℃、30℃。在相同压力条件下,若将A与B混合终态温度为44℃,若将A与C混合终态温度为38℃,求将B与C混合终态温度为多少?(设混合过程热损失为零)

# § 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用



### 例题

解: 若将A与B混合, Q=0 则有:

$$n_{A}C_{p,m}(A) (44 - 50) + n_{B}C_{p,m}(B) (44 - 40) = 0, \quad n_{B}C_{p,m}(B) = 1.5 n_{A}C_{p,m}(A)$$
 (1)

若将A与C混合,Q=0则有:

$$n_{A}C_{p,m}(A) (38 - 50) + n_{C}C_{p,m}(C) (38 - 30) = 0, n_{C}C_{p,m}(C) = 1.5 n_{A}C_{p,m}(A)$$
 (2)

若将B与C混合, Q=0 则有:  $Q=n_{\rm B}C_{p,m}({\rm B})(t/^{\circ}C-40)+n_{\rm C}C_{p,m}({\rm C})(t/^{\circ}C-30)=0$ 

将(1)、(2)式带入上式可得:

$$1.5n_{A}C_{p,m}(A)(t/^{\circ}C-40)+1.5n_{A}C_{p,m}(A)(t/^{\circ}C-30)=0$$
  $t = 35^{\circ}C$ 

## 第二章 热力学第一定律



### § 2-7热力学第一定律对实际气体的应用

- 一、焦耳——汤姆生实验
- 二、实际气体的内能与焓

第二章



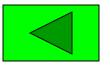
### 一、焦耳——汤姆生实验

#### 1. 节流膨胀过程特征

#### 焦耳一汤姆生实验

$$\begin{array}{l} Q=0\;,\; p_2 < p_1\;,\; \Delta U=W\;,\;\; W=W_1+W_2\\ W_1=-p_1(-V_1)=\;p_1V_1\;\;,\; W_2=-p_2V_2\;\;,\; \Delta U=U_2-U_1\\ U_2-U_1=\;p_1V_1-p_2V_2\;\;,\; (U_2+p_2V_2)-(U_1+p_1V_1)=0\\ H_2-H_1=0\;\;,\;\; \Delta H=0 \end{array}$$

节流膨胀过程特征: Q=0,  $p_2 < p_1$ ,  $\Delta H=0$ 





### 一、焦耳——汤姆生实验

2. 节流效应

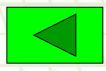
定义:  $\mu_{J-T} = (\partial T/\partial p)_H$ 

叫节流膨胀系数或焦一汤系数

当
$$\mu_{J-T}$$
 > 0 时,  $\Delta p$  < 0,  $\Delta T$  < 0 致冷

当
$$\mu_{J-T}$$
< 0 时,  $\Delta p$ < 0,  $\Delta T$ > 0 致热

当
$$\mu_{J-T} = 0$$
时,  $\Delta p < 0$ ,  $\Delta T = 0$  无热效应





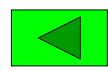
#### 焦耳——汤姆生实验

#### 3. 理想气体节流膨胀

里想气体计流膨胀 
$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p}} = 0, \therefore \Delta T = 0, \therefore \Delta U = 0, W = 0$$

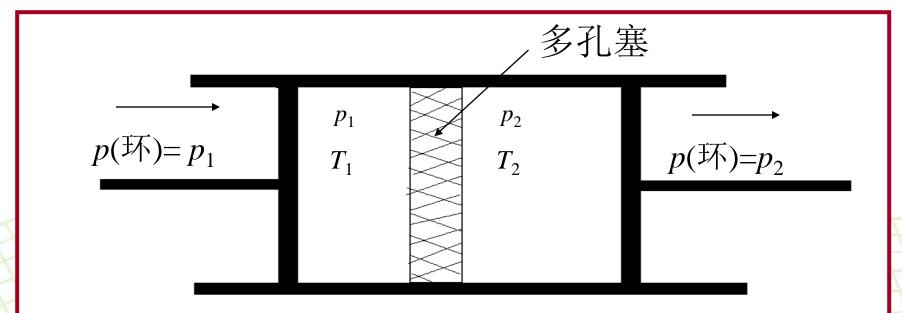
理想气体节流膨胀过程:

$$\Delta p < 0$$
,  $\Delta V > 0$ ,  $\Delta T = 0$ ,  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 





#### 一、焦耳——汤姆生实验



左边恒压 $p_1$ ,右边恒压 $p_2$ ,左边 $V_1$ 的气体经过多孔塞进入右边体积为 $V_2$ 。



#### 二、实际气体的内能与焓

#### 对实际气体节流膨胀过程

$$\Delta T \neq 0 \quad (\partial T/\partial p)_H \neq 0$$

$$\Delta T \neq 0 \quad (\partial T/\partial p)_{H} \neq 0$$

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_{H} = -\frac{(\frac{\partial H}{\partial p})_{T}}{(\frac{\partial H}{\partial T})_{p}} \neq 0 \quad \therefore \quad (\frac{\partial H}{\partial p})_{T} \neq 0$$

H 不仅是T 的函数, 也是p 或V 的函数

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



#### 二、实际气体的内能与焓

同样可以证明: U 不仅是T 的函数,也是p 或V 的函数

$$U = g(T, p), \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$$

$$dU = nC_{V,m}dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

 $(\partial U/\partial V)_T$ 、 $(\partial H/\partial p)_T$ 的计算方法将在热力学第二定律一章给出

 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  的计算在学完热力学第二定律后给出



### 例题

例:某气体自30MPa、298K绝热向真空膨胀后终态为

0.1MPa、200K,已知该气体常压下可视为理想气体

,且 $C_{V.m}=2.5$ R。

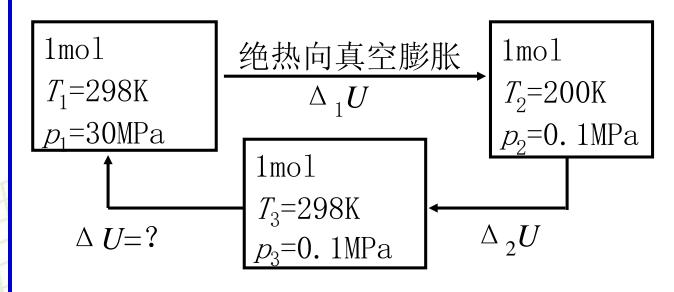
求在恒定温度298K下,1mo1此气体由0.1MPa压缩至30Mpa时的 $\Delta U$ 。



### 例题

解:该气体30Mpa不能可视为理想气体

 $\Delta U \neq 0$ ,根据题意设计过程如下:



实际气体绝热向真空膨胀  $\Delta_1 U=0$ 

$$\Delta U + \Delta_1 U + \Delta_2 U = 0$$

$$Q_1 = 0, \quad W_1 = 0, \quad \Delta_1 U = 0$$

$$\Delta_2 U = \int_{T_2}^{T_3} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_3 - T_2)$$

$$\Delta U = -\Delta_2 U = -n C_{V,m} (T_3 - T_2)$$

$$= -1 \times 2.5 \times 8.314 \times (298 - 200) \text{ J}$$

$$= -2037 \text{ J}$$

## 第二章 热力学第一定律



### § 2-8热力学第一定律对单组份相变化的应用

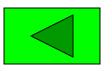
- 一、相变与相变焓定义
- 二、纯组分相变种类
- 三、可逆相变与不可逆相变
- 四、相变焓与温度关系
- 五、可逆相变过程的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、W 和 Q
- <u>六、不可逆相变过程的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、W 和 Q</u>

第二章



### 一、相变与相变焓定义

- 1.相:系统中性质完全相同的均匀部分。
- 完全相同指化学性质与物理性质都完全相同,均匀到分子级
- 2. 相变:系统中物质在不同相之间的转变。
- 3. 相变焓: 1mo1纯物质于恒定温度 T及该温度的平衡压力下,发生相变时对应的焓变或热,也称相变热。(或摩尔相变焓、摩尔相变热)
- 用 $\Delta_{\text{相变}}H_m(T)$ 表示。
- 单位: J·mol<sup>-1</sup>或kJ·mol<sup>-1</sup>。
- ●例如: 100℃、101.325kPa时水的蒸发焓为  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(373.15\text{K}) = 40.64\text{kJ·mol}^{-1}$





### 二、纯组分相变种类



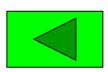


### 三、可逆相变与不可逆相变

- 在无限接近相平衡条件下进行的相变化
- 对纯组分:
- 两相平衡条件下进行的相变化叫可逆相变 即恒温、恒压且压力等于平衡压力时的相变

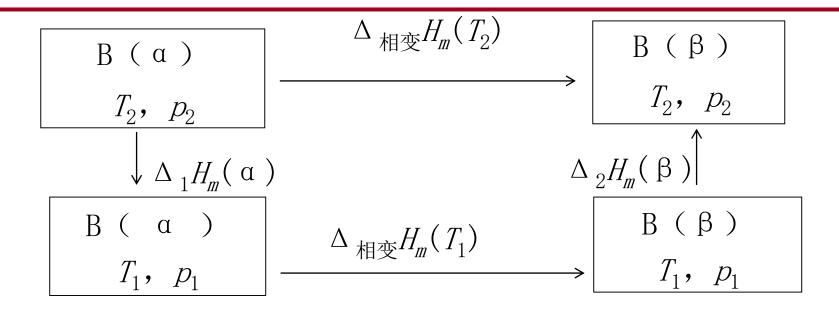
如:水在100℃、101.325kPa时蒸发为水蒸气

● 相变焓: 1mo1纯组分可逆相变过程的焓变

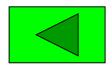




#### 四、相变焓与温度关系



$$\Delta_{\underline{H}\underline{\mathfrak{B}}}H_{\underline{\mathfrak{m}}}(T_{2}) = \Delta_{1}H_{\underline{\mathfrak{m}}}(\alpha) + \Delta_{\underline{H}\underline{\mathfrak{B}}}H_{\underline{\mathfrak{m}}}(T_{1}) + \Delta_{2}H_{\underline{\mathfrak{m}}}(\beta)$$





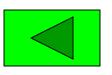
### 四、相变焓与温度关系

$$\Delta_{\underset{}{\text{H}\underline{\oplus}}}H_{\underline{m}}(T_{2}) = \Delta_{1}H_{\underline{m}}(\alpha) + \Delta_{\underset{}{\text{H}\underline{\oplus}}}H_{\underline{m}}(T_{1}) + \Delta_{2}H_{\underline{m}}(\beta)$$

若 α (或 β ) 为液、固态时体积随压力变化很小,焓随压力变化也很小则:  $\Delta_{1}H_{m}(\alpha) = \int_{p,m}^{T_{1}} C_{p,m}(\alpha) dT$ 

若α(或β)为气态,压力不太大时,可视为理想气体,可视为 焓不随压力变化则上式也成立。

$$\Delta_{\text{H}\mathfrak{B}}H_{m}(T_{2}) = \int_{T_{2}}^{T_{1}} C_{p,m}(\alpha)dT + \Delta_{\text{H}\mathfrak{B}}H_{m}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} C_{p,m}(\beta)dT$$





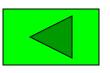
#### 四、相变焓与温度关系

$$\Delta_{\text{H}\underline{\oplus}} H_{\text{m}}(T_{2}) = \int_{T_{2}}^{1_{1}} C_{p,m}(\alpha) dT + \Delta_{\text{H}\underline{\oplus}} H_{\text{m}}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{1_{2}} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$\Delta_{\text{H}\underline{\oplus}} H_{\text{m}}(T_{2}) = \Delta_{\text{H}\underline{\oplus}} H_{\text{m}}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} [C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)] dT$$

#### 相变焓与温度关系为:

$$\Delta_{\text{相变}} H_{\text{m}}(T_{2}) = \Delta_{\text{相变}} H_{\text{m}}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \Delta_{\text{相变}} C_{p,\text{m}} dT$$
  
其中 $\Delta_{\text{相变}} C_{p,\text{m}} = C_{p,\text{m}}(\beta) - C_{p,\text{m}}(\alpha)$ 





### 五、可逆相变过程的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、W和Q

- $Q = \Delta H = n \Delta_{\text{Hlow}} H_m(T)$   $\Delta U = \Delta H \Delta(pV) = \Delta H p \Delta V$
- $W=-p\Delta V$
- Δ / 算时:
- 对气体近似为理想气体V=nRT/p
- 对液、固体 $V \approx 0$

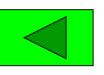




### 六、不可逆相变过程的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、W和Q

- 不可逆相变过程的 △ U、 △ H 没有直接计算的公式
- 需要设计一个虚拟过程,该过程只含有可逆相变和纯 *pVT* 变化
- 用设计的虚拟过程计算 △ U、 △ H
- 用原过程计算W:  $\mu$ -p(环)  $\Delta V$
- 用热力学第一定律计算*Q*

 $Q = \Delta U - W$ 

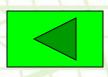




### 例题

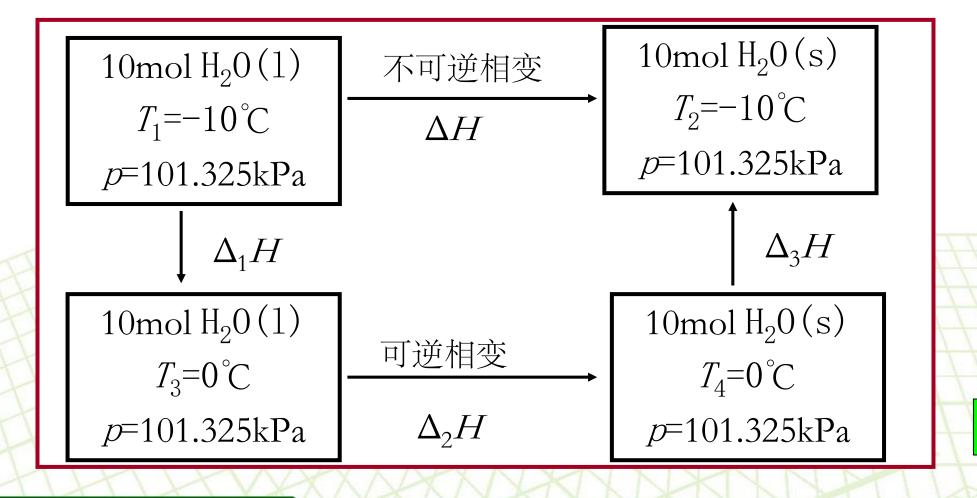
例: 在恒压101.325kPa、恒温-10°C下,10mol过冷水凝结成冰,求过程的 Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。

(已知水在0°C时的摩尔熔化焓为6.012kJ.mol<sup>-1</sup>,在0~-10°C水的平均摩尔热熔为75.75 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>,冰的平均摩尔热熔为36.03 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)





### 例题







### 例题

$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$$

$$\Delta_1 H = nC_{p,m}(1) (T_3 - T_1) = 7575 J = 7.575 kJ$$

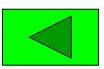
$$\Delta_2 H = n(-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}) = -60.12 \text{kJ}$$

$$\Delta_3 H = nC_{p,m}(s) (T_2 - T_4) = -3603 J = -3.603 kJ$$

$$Q = \Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = -56.148 \text{kJ}$$

$$V = -p\Delta V \approx 0$$

$$\Delta U = Q + W \approx Q = -56.148 \text{kJ}$$
  $\vec{g}$   $\Delta U = \Delta H - p \Delta V \approx \Delta H$ 





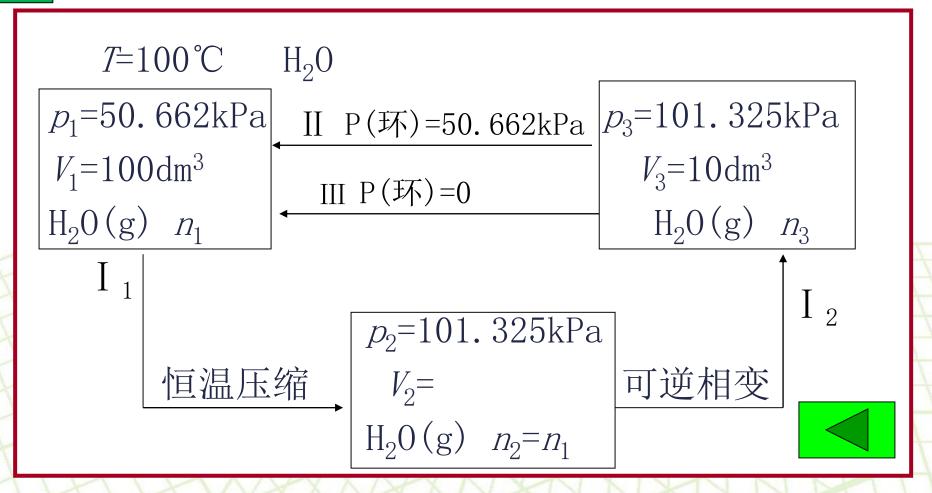
### 例题

例: 100℃, 50.662kPa的水蒸气100dm³, 等温可逆压缩至101.325kPa, 在101.325kPa下继续压缩至10dm³为止。

- (1)试计算此过程的 *Q*, *W*, △ *U*, △ *H*。已知100℃,101.325kPa, 水的蒸发热40.6 kJ. mo1<sup>-1</sup>。
- (2) 若使终态物系恒温100℃,反抗50.662kPa外压,使其恢复到始态,求此过程中的Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。
- (3) 若使终态物系恒温100 ℃向真空蒸发,并使其恢复至始态,求 Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。



### 例题





### 例题

#### 过程 I 第一步:

恒温、无相变化、无化学变化、理想气体

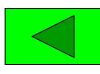
$$\Delta_1 U = \Delta_1 H = 0$$
  $Q_1 = \Delta_1 U - W_1 = -W_1$ 

$$W_1 = -nR T \ln (V_2/V_1) = -p_1 V_1 \ln (p_1/p_2)$$

 $=-[50.662\times1001n(50.662/101.325)]J$ 

=3512J

$$Q_1 = -W_1 = -3512 J$$





### 例题

过程 I 第二步: 可逆相变

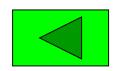
$$n(1) = -\Delta n(g) = n_2 - n_3 = n_1 - n_3 = (p_1 V_1 - p_3 V_3) / RT$$

$$n(1)=1.3063$$
mo1

$$Q_2 = \Delta_2 H = n(1) \left( -\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} \right) = 1.3063 \left( -4.06 \times 10^4 \right) J = -5.304 \times 10^4 J$$

$$W_2 = -p_2 (V_3 - V_2) = -p_2 (V_3 - p_1 V_1 / p_2)$$
  
= 4. 053×10<sup>3</sup> J

$$\Delta_2 U = Q_2 + W_2 = -4.898 \times 10^4 \text{ J}$$





### 例题

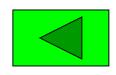
#### 过程I

$$\Delta_{I} H \Delta_{1} H \Delta_{2} H \Delta_{2} H -5.304 \times 10^{4} J$$

$$\Delta_{\rm I} U = \Delta_{\rm 1} U + \Delta_{\rm 2} U = \Delta_{\rm 2} U = -4.898 \times 10^4 {\rm J}$$

$$Q_{\rm I} = Q_1 + Q_2 = -5.655 \times 10^4 \,\rm J$$

$$W_{\rm T} = W_1 + W_2 = -7.565 \times 10^3 \,\text{J}$$





### 例题

#### 过程II:

始态就是过程 I 的终态,终态就是过程 I 的始态

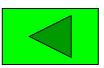
$$\therefore \Delta_{\text{II}} \not\vdash -\Delta_{\text{I}} \not\vdash = 5.304 \times 10^4 \text{J}$$

$$\therefore \Delta_{II} U = \Delta_{I} U = 4.898 \times 10^{4} J$$

功、热要用实际过程重新计算  $W_{\mathrm{II}} \neq -W_{I}$ 、 $Q_{\mathrm{II}} \neq -Q_{\mathrm{I}}$ 

$$W_{\text{II}} = -p(\mathfrak{F}) (V_1 - V_3) = -4.560 \times 10^3 \text{J}$$

$$Q_{\rm II} = \Delta_{\rm II} U - W_{\rm II} = 5.354 \times 10^4 \rm J$$





### 例题

#### 过程Ⅲ:

始态、终态与过程Ⅱ相同

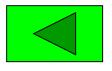
$$\Delta_{III}H = \Delta_{II}H = 5.304 \times 10^4 \text{J}$$

$$\Delta_{\text{III}}U = \Delta_{\text{II}}U = 4.898 \times 10^4 \text{J}$$

但W和Q不同

$$W_{\text{III}} = -p(\mathfrak{F}) (V_1 - V_3) = 0$$

$$Q_{\rm III} = \Delta_{\rm III} U - W_{\rm III} = 4.898 \times 10^4 \rm J$$





### 例题

#### 例:

邻二甲苯(1)  $p_1$ =101. 325kPa  $T_1$ =298. 15K n=200mo1

恒压

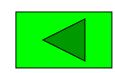
邻二甲苯(g)

 $p_2$ =101. 325kPa

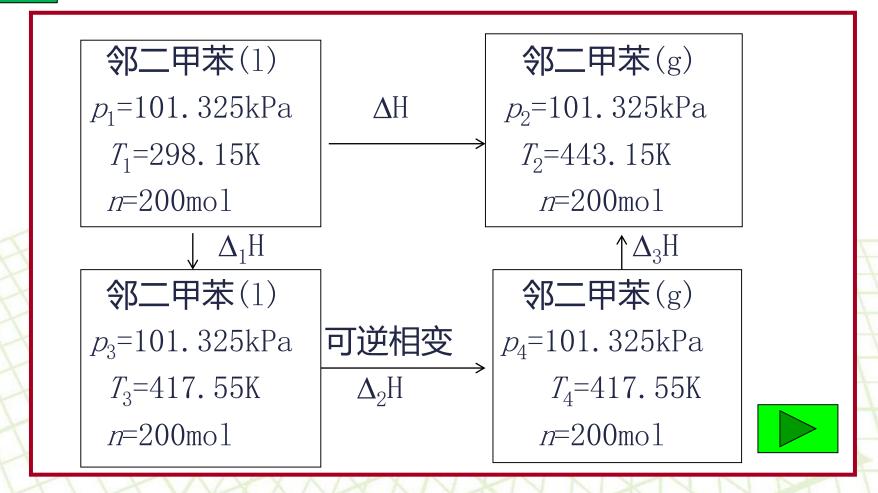
 $T_2$ =443. 15K

*n*=200mo1

正常沸点为144.4°C、该温度 $\Delta_{\text{vap}}H_{m}=36.6\text{kJ·mol}^{-1}$   $C_{p,m}(1)=0.203\text{kJ·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $C_{p,m}(g)=0.160\text{kJ·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  求过程的 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、W 和 Q









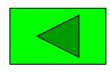
$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$$

$$\Delta_1 H = nC_{p,m}(1) (T_3 - T_1) = 4.83 \times 10^3 \text{kJ}$$

$$\Delta_2 H = n \Delta_{\text{vap}} H_m = 7.32 \times 10^3 \text{kJ}$$

$$\Delta_3 H = nC_{p,m}(g) (T_2 - T_4) = 0.82 \times 10^3 \text{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = 12.97 \times 10^3 \text{kJ}$$





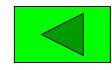
## 例题

原过程恒压 
$$Q = \Delta H = 12.97 \times 10^3 \text{kJ}$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p_2 V_2 = -nR T_2$$
$$= -0.737 \times 10^3 \text{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta (pV) = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - nR T_2$$
$$= 12. 23 \times 10^3 \text{kJ}$$

注: 状态函数可设计过程计算,过程函数必须用原过程计算





#### 例题

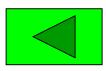
例: 1mo1、100℃、 101.325kPa的水,恒温100℃向真空蒸发至100

℃, 101.325kPa水蒸气。

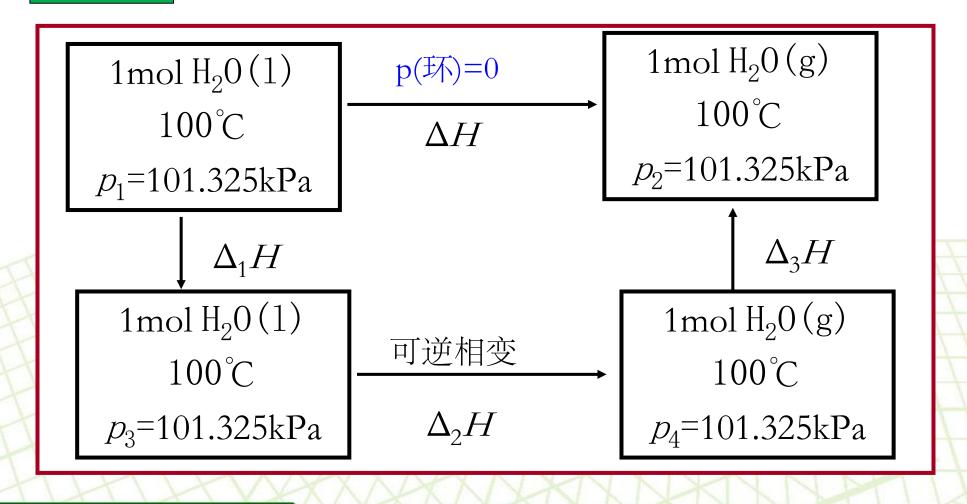
(已知100℃水的蒸发热40.6 kJ. mol<sup>-1</sup>。)

计算此过程的Q, W,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  。

解:此过程不是恒压过程,不是可逆过程。

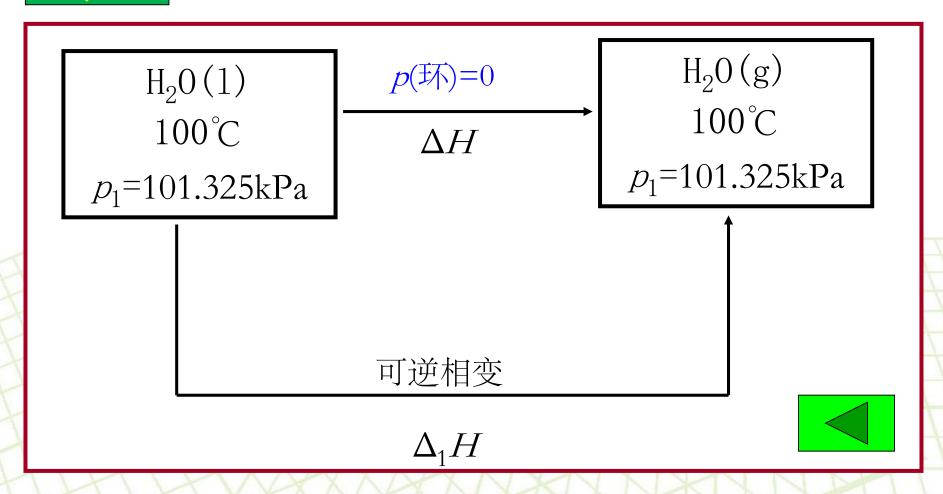














#### 例题

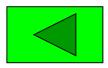
$$\Delta H = \Delta_1 H = n_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 40.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta (pV) = \Delta H - p_2 V_2 = \Delta H - nR T = 37.5 \text{ kJ}$$

原过程不是恒压  $Q \neq \Delta H$ 

$$W = -p(\mathfrak{F}) (V_2 - V_1) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = 37.5 \text{ kJ}$$



## 第二章 热力学第一定律



## § 2-9热力学第一定律对化学变化的应用

- 一、化学反应计量通式及反应进度
- 二、标准摩尔反应焓
- 三、标准摩尔生成焓
- 四、标准摩尔燃烧焓
- 五、标准摩尔反应焓与温度的关系
- 六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

第二章



## 一、化学反应计量通式及反应进度

1. 化学反应计量通式  $0 = \sum_{\mathbf{v}_B} \mathbf{B}$  形式

对 aA+bB=1L+mM 化为: 0=1L+mM-aA-bB

如:  $3H_2+N_2=2NH_3$   $0=2NH_3-3H_2-N_2$   $v(H_2)=-3$ ,  $v(N_2)=-1$ ,  $v(NH_3)=2$ .

2. 反应进度 ξ

定义:  $n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi$  或  $dn_B = \nu_B d \xi$ ,  $\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B$ 

单位: mol(反应), 简写为 mol

注意: 同一化学反应写法不同则ξ值不同, 同一化学反应用不同反应

物表示时,其ξ值相同。

3H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>=2NH<sub>3</sub> 1. 5H<sub>2</sub>+0. 5N<sub>2</sub>=NH<sub>3</sub> 有1mo1N<sub>2</sub>反应时

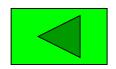




#### 二、标准摩尔反应焓

#### 1. 摩尔反应焓

- 对0= $\sum v_B$ B的反应,在(T, p,  $y_c$ )确定的状态下进行d $\xi$  微量的反应,引起的焓变dH, 折合成1mo1反应引起的焓变,  $dH/d\xi$ ,叫摩尔反应焓。
- 用 $\Delta_{\mathbf{r}}H_{\mathbf{m}}$  (T, p,  $y_{\mathbf{c}}$ ) 表示,简写成  $\Delta_{\mathbf{r}}H_{\mathbf{m}}$ 。
- 单位: J·mol<sup>-1</sup>, kJ·mol<sup>-1</sup>
- $\bullet dH = \sum H_m(B, T, p, y_c) dn_B = \sum v_B H_m(B, T, p, y_c) d\xi$

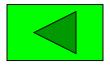




#### 二、标准摩尔反应焓

- 2. 物质的标准态
- ●气体: 纯物质的气体在标准压力 $p^{\theta}$ 下表现出理想气体行为的假想状态。
- ●液体、固体: 纯物质在标准压力 $p^{\theta}$ 下的液体或固体状态
- 上标"θ"表示"标准态",取 $p^{\theta}=100$ kPa

部分书上取P = 101.325kPa = 1atm,标准态:  $\theta$ 





#### 二、标准摩尔反应焓

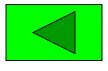
#### 3. 标准摩尔反应焓

对 $0=\sum \nu_B$ B的反应,在各组分均处于温度T的标准状态下反应的摩尔反应焓叫标准摩尔反应焓。

标准摩尔反应焓用  $\Delta_r H_m^{\theta}(T)$ 表示,下标"r"表示"反应"

单位: J mol<sup>-1</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>

$$\Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T) = \sum_{n} \Delta_{n} V_{B}H_{m}^{\theta}(B, T) = f(T)$$





#### 二、标准摩尔反应焓

4. 标准摩尔反应焓与摩尔反应焓的关系

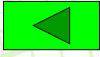
先看  $\Delta_{\mathbf{r}}H_{\mathbf{m}}(T, p, y_{\mathbf{c}})$ 与  $\Delta_{\mathbf{r}}H_{\mathbf{m}}^{\theta}$  (T) 差别:

混合过程的焓变、压力对焓的影响

若系统中各物质的摩尔焓与压力无关,各组分混合也不引起焓变,

 $\mathbb{J}: \quad \Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}(T, p, y_{\mathbf{c}}) = \Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{\theta} (T)$ 

•上式适用条件为理想气体,纯质液、固体忽略压力影响、或形成理想混合物。





#### 三、标准摩尔生成焓

1. 生成反应: 由稳定单质生成1mol指定相态的化合物的反应。

例: PC1<sub>5</sub>(g) 生成反应: P(白磷)+5/2C1<sub>2</sub>(g)=PC1<sub>5</sub>(g)

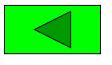
而下列反应:  $P(红磷) + 5/2Cl_2(g) = PCl_5(g)$ 

 $PC1_3(g) + C1_2(g) = PC1_5(g)$ 

2P(白磷)+5C1<sub>2</sub>(g)=2PC1<sub>5</sub>(g)

 $P(白磷) + 5/2C1_2(g) = PC1_5(1)$ 

都不是PC1<sub>5</sub>(g)的生成反应





#### 三、标准摩尔生成焓

2.标准摩尔生成焓:在T温度标准状态下,由稳定单质生成1molβ相的化合物B的焓变。叫该化合物B(β)在T温度下的标准摩尔生成焓。

标准摩尔生成焓也就是生成反应的标准摩尔反应焓。

用 $\Delta_{\mathbf{f}}H_{\mathbf{m}}^{\theta}$ (B, β, T)或 $\Delta_{\mathbf{f}}H_{\mathbf{B}}^{\theta}$ (β, T)表示,下标"f"表示

生成

单位: J mol<sup>-1</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>。





#### 三、标准摩尔生成焓

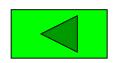
3. 化学反应中各组分标准摩尔生成焓与反应的标准摩尔反应焓之间的关系。

$$\Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T) = \sum_{B} \nu_{B}\Delta_{f}H_{m}^{\theta}(B, \boldsymbol{\beta}, T)$$

或写成 
$$\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\theta}(T) = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{B}}^{\theta}(T)$$

例子: 3H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>=2NH<sub>3</sub>:

$$\Delta_r H_m(T) = 2\Delta_f H_m(NH_3, T) - 3\Delta_f H_m(H_2, T) - \Delta_f H_m(N_2, T)$$



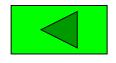


## 四、标准摩尔燃烧焓

1. 完全氧化反应(燃烧反应)

完全氧化反应是指:元素C与 $0_2$ 生成C $0_2$ (g)、元素H与 $0_2$ 生成 $1_2$ H $0_2$ (1)的反应。

元素S元素C1元素N不同的书定义不一致。如有定义元素S生成 $SO_3(g)$ 的反应,如有定义元素S生成 $SO_2(g)$ 的反应。





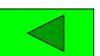
#### 四、标准摩尔燃烧焓

2. 标准摩尔燃烧焓: 在 T 温度标准状态下,1mo1 β 相的化合物B与氧进行完全氧化反应的焓变。叫该化合物B(β)在 T 温度下的标准摩尔燃烧焓。

用 $\Delta_{\mathbf{C}}H_{\mathbf{m}}^{\theta}(\mathbf{B}, \beta, T)$ 或 $\Delta_{\mathbf{C}}H_{\mathbf{B}}^{\theta}(T)$ 表示。

下标 "C"表示"燃烧"

单位: J mol<sup>-1</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>



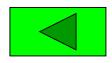
标准摩尔燃烧焓就是完全氧化反应的标准摩尔反应焓。



#### 四、标准摩尔燃烧焓

3. 化学反应中各组分标准摩尔燃烧焓与反应的标准摩尔反应焓之间的关系.

$$\Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T) = -\sum_{\mathbf{B}} \mathbf{v}_{\mathbf{B}} \Delta_{\mathbf{C}} H_{m}^{\theta}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\beta}, T)$$
  
或写成 
$$\Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T) = -\sum_{\mathbf{B}} \mathbf{v}_{\mathbf{B}} \Delta_{\mathbf{C}} H_{\mathbf{B}}^{\theta}(T)$$





#### 四、标准摩尔燃烧焓

#### 4. 几点说明:

注意:稳定单质的标准摩尔生成焓为0

如:  $\Delta_{\mathbf{C}}H_{m}^{\theta}(\mathbf{C}, 石墨, T)=0$ 

注意:完全氧化产物的标准摩尔燃烧给为0

如:  $CO_2(g)$ 、 $H_2O(1)$ 、 $O_2(g)$ 的  $\Delta_{C}H_{m}^{\theta}(T)=0$ 

H<sub>2</sub>O(g)标准摩尔燃烧焓不为0

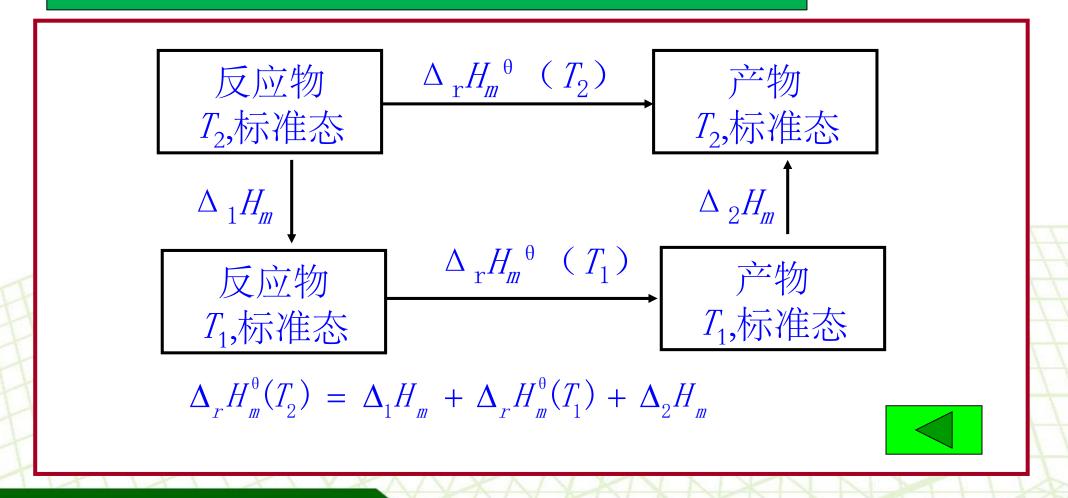
 $\Delta_{\mathcal{C}}H_{\mathcal{M}}^{\theta}$  (C,  $\Xi$ \mathbb{E}, T) =  $\Delta_{\mathbf{f}}H_{\mathcal{M}}^{\theta}$  (CO<sub>2</sub>, g, T)

 $\Delta_{C}H_{m}^{\theta}$  (H<sub>2</sub>, g, T) =  $\Delta_{f}H_{m}^{\theta}$  (H<sub>2</sub>0, 1, T)





#### 五、标准摩尔反应焓与温度的关系





#### 五、标准摩尔反应焓与温度的关系

$$\Delta_{1}H_{m} = \int_{T_{2}}^{T_{1}} \sum_{\stackrel{\smile}{\boxtimes} \bowtie} \left(-v_{B}C_{p,m}(B)\right) dT = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \sum_{\stackrel{\smile}{\boxtimes} \bowtie} v_{B}C_{p,m}(B) dT, \quad \Delta_{2}H_{m} = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \sum_{\stackrel{\smile}{\succeq} \bowtie} v_{B}C_{p,m}(B) dT$$

$$\Delta_{r}H_{m}^{0}(T_{2}) = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \sum_{\stackrel{\smile}{\boxtimes} \bowtie} v_{B}C_{p,m}(B) dT + \Delta_{r}H_{m}^{0}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \sum_{\stackrel{\smile}{\succeq} \bowtie} v_{B}C_{p,m}(B) dT$$

$$= \Delta_{r}H_{m}^{0}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \sum_{B} v_{B}C_{p,m}(B) dT$$

$$\Delta_{r}H_{m}^{0}(T_{2}) = \Delta_{r}H_{m}^{0}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \Delta_{r}C_{p,m} dT$$

$$\stackrel{\smile}{\Longrightarrow} v_{B}C_{p,m}(B)$$

$$\stackrel{\smile}{\Longrightarrow} v_{B}C_{p,m}(B)$$

$$\frac{d\Delta_{r}H_{m}^{0}(T)}{dT} = \Delta_{r}C_{p,m} \quad \text{$\stackrel{\smile}{\Longrightarrow}} x^{\Xi} \not\approx \Delta_{x} \not\sim \Delta_{x} \not\sim \Delta_{x}$$



## 六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

1. 恒压反应热: 恒温、恒压 W'=0 时,化学反应的热

$$Q_p = \Delta_p H = \xi \Delta_r H_m$$

2. 恒容反应热: 恒温、恒容 W'=0 时,化学反应的热

$$Q_{V} = \Delta_{V} U = \xi \Delta_{r} U_{m}$$

3. 恒压反应热与恒容反应热的关系

$$Q_p - Q_V = \Delta_p H - \Delta_V U = \Delta n(g) R T$$

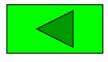
$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_{B} \nu_B(g) R T$$





## 六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

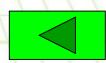
- 4. 恒压绝热化学反应过程终温计算
- $Q = \Delta H = 0$  设计过程计算  $\Delta H$ , 求  $\Delta H = 0$ 的解可得。
- 5. 恒容绝热化学反应过程终温计算
- $Q = \Delta U = 0$  设计过程计算  $\Delta U$ , 求  $\Delta U = 0$ 的解可得。





#### 例题

例: 25°C时: C0(g)  $H_2(g)$   $CH_3OH(g)$   $\Delta_f H_m/(kJ \text{ mol}^{-1})$  -110.52 0 -200.7  $C_{p,m}/(J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$  29.12 28.82 43.89 计算400°C时合成甲醇反应的标准反应焓  $\Delta_r H_m$ 。 计算400°C时,在恒温、恒容条件下生成1mol  $CH_3OH$  反应的恒容热。





#### 例题

•解: 反应式 CO(g)+2H<sub>2</sub>(g)==CH<sub>3</sub>OH(g)

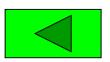
$$\Delta_{r} H_{m}^{\theta}(298K) = \sum_{B} \nu_{B} \Delta_{f} H_{m}^{\theta}(298K)$$

$$\Delta_r H_{\rm m}^{\rm \theta}(298{\rm K}) = \left[1\times(-200.\ 7)-1(-110.\ 52)-2\times0\right]{\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1} = -90.\ 18{\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r}C_{p,m} = \sum_{\mathbf{B}} \nu_{\mathbf{B}}C_{p,m}(\mathbf{B}) = (1 \times 43.80 - 1 \times 29.12 - 2 \times 28.82) \quad \mathbf{J} \bullet \mathbf{K}^{-1} \bullet \mathbf{mo1}^{-1} = -42.87 \mathbf{J} \bullet \mathbf{K}^{-1} \bullet \mathbf{mo1}^{-1}$$

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

$$\Delta_r H_{\rm m}^{\theta}(673{\rm K}) = \Delta_r H_{\rm m}^{\theta}(298{\rm K}) + \int_{298}^{673} -42.87 d(\frac{T}{\rm K}) J \times \text{mol}^{-1} = -106.26 {\rm kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$





$$\Delta_r U_{\rm m}(673{\rm K}) = \Delta_r H_{\rm m}^{\theta}(673{\rm K}) - \sum_{\rm r} v_{\rm B}({\rm g}) {\rm R}T$$

$$= \Delta_r H_{\rm m}^{\theta}(673{\rm K}) - (-2){\rm R}T$$

$$\Delta_r U_{\rm m}(673\text{K}) = [-106.26 + 2 \times 8.314 \times 673 \times 10^{-3}]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
  
=-95.07kJ\cdot \text{mol}^{-1}

$$\xi=1$$
mo1



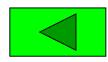
$$Q_V = \Delta_V U = \xi \Delta_V U_{\rm m}^{\theta} = 1 \times (-95.07) \text{kJ} = -95.07 \text{kJ}$$



#### 例题

例: 1mo1H<sub>2</sub>与过量50%的空气混合物的始态为25℃、101.325kPa, 若该混合气体于恒容容器中发生爆炸,设所有气体均可按理想气 体处理,试估算气体所能达到的最高爆炸温度。

已知25°C时  $\Delta_f H_{\it m}(H_20, g)$  = -241.82 kJ mol<sup>-1</sup>,  $C_{\it V, m}(H_20, g)$  = 37.66 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $C_{\it V, m}(0_2, g)$  =  $C_{\it V, m}(N_2, g)$  = 25.10 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>。





#### 例题

解: 设爆炸过程为绝热过程, 恒容爆炸过程反应

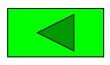
因反应时间很快,来不及散热。 $\therefore \Delta U = Q = 0$ 

爆炸前空气0,的量为: 1.5×0.5mo1=0.75mo1

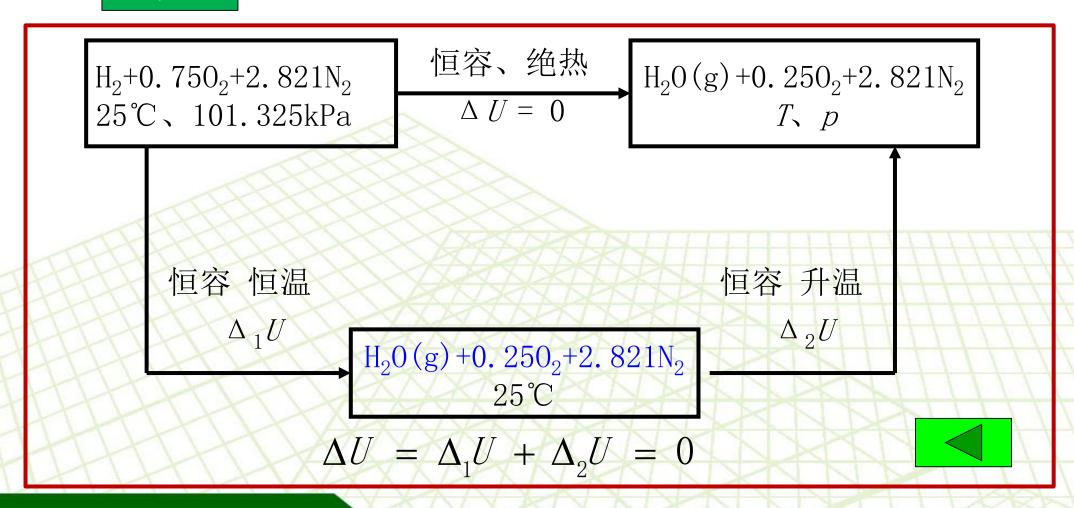
爆炸后空气0,的量为: (0.75-0.5)mo1=0.25mo1

N<sub>2</sub>的量为: 0.75mo1×79/21=2.821mo1

 $\xi=1$ mol









$$H_2 + 0.50_2 \longrightarrow H_2 0$$

$$\Delta_r H_m^{\theta} (298K) = \Delta_f H_m^{\theta} (H_2 0, g)$$

$$\Delta_r H_m^{\theta} (298K) = -241.82 \text{ kJ} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_1 U = \xi \Delta_r U_m (298K)$$

$$= \xi \Delta_r H_m^{\theta} (298K) - \sum_{B} v_B(g) R T$$

$$= 1 \times \left[ -241.82 \times 10^3 - (-0.5 \times 8.314 \times 298) \right] J$$

$$= -240.58 \times 10^3 J$$



$$\Delta_2 U = \xi \left[ C_{V,m}(H_2 0, g) + 0.25 C_{V,m}(0_2, g) + 2.821 C_{V,m}(N_2, g) \right] (T - 298K)$$

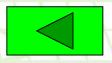
$$= 1 \times \left[ 37.66 + 0.25 \times 25.10 + 2.821 \times 25.10 \right] (T/K - 298) \text{ J}$$

$$=114.75 (T/K - 298) J$$

$$\Delta U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = 0$$

$$-240.58 \times 10^3 + 114.75 (T/K - 298) = 0$$

$$T = 2395K = 2122^{\circ}C$$





#### 本章小结与学习指导

本章介绍了许多热力学基本概念和基础数据,讨论了热力学第一定律在纯pVT变化、相变化及化学变化中的应用。

#### 1. 基本概念和基础数据

主要概念有:系统与环境、内能与焓、可逆过程、热与功、标准态与标准摩尔反应焓。

物质的基础数据有:定容摩尔热容、定压摩尔热容、(摩尔)相变焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓。

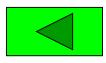
#### 2. 热力学第一定律

第二章

热力学第一定律就是能量守恒定律,在封闭系统中的数学表达式为  $\Delta U = Q + W$ 

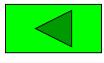


- 3. 内能、焓、热和功 **内能** *U*是系统所有微观粒子的能量总和。
- ①内能和焓均为状态函数、广延性质。
- ●它们改变量只取决于系统始、末状态,与系统变化途经无关。
- ●可以通过在系统的始、末状态间虚拟一途经来计算。
- ●它们改变量无法直接测量。





- 3. 内能、焓、热和功
- ②热 Q与功 W是系统发生变化时与环境交换能量的两种形式。
- ●只有在系统发生变化时才存在。
- ●它们是途径函数,其大小不仅取决于系统的始、末状态,还与系统变化的途径有关。
- ●热 Q和功 W只能用真实过程计算,不能用虚拟途经计算。
- 区分状态函数与途径函数是学好化学热力学的关键





## 本章小结与学习指导

#### 4. 理想气体特征

本章进一步讨论理想气体的特征。理想气体的内能和焓仅是温度的单一函数,与压力、体积无关。

实际上温度、内能、焓三者一一对应

$$U = f(T), (\partial U/\partial V)_T = 0, (\partial U/\partial p)_T = 0$$

$$U = g(T)$$
,  $(\partial H/\partial p)_T = 0$ ,  $(\partial H/\partial V)_T = 0$   
 $(\partial T/\partial p)_H = 0$ ,  $(\partial T/\partial V)_U = 0$ 

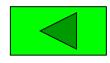




- 5. 化学反应计量通式和反应进度
- ●化学反应计量通式为  $0 = \sum v_B B$  形式。式中 $v_B$ 为物质B的化学计量数,对产物 $v_R > 0$ ,对反应物 $v_R < 0$ 。
- ●反应进度定义为  $\xi=[n_B(\xi)-n_B(0)]/\nu_B$ ,  $d\xi=dn_B/\nu_B$  ,  $\Delta\xi=\Delta n_B/\nu_B$  。
- ●化学反应计量通式和反应进度的引入,对掌握热力学理论在化学反应中的应用具有重要意义。它体现了状态函数在变化过程中的改变量等于末态减始态的性质。



- 6. 解答热力学习题的一般方法
- (1)认真阅读习题,明确题目的已知条件和所求物理量,并确定哪是系统、哪是环境。
- (2) 画出框图, 标明系统始、末状态的物质种类、物质的量
  - 、相态及p、V、T等。





- 6. 解答热力学习题的一般方法
- (3)判断过程的特点。即:是PVT变化、还是相变化或是化学变化; 是恒温、恒容、恒压,还是绝热过程;是可逆过程,还是不可逆 过程。
- (4) 根据过程的特点,选择有关公式进行求解
- 对状态函数的变化量可以设计虚拟途径计算
- 尤其是不可逆相变,往往需要设计多步可逆过程





#### 本章小结与学习指导

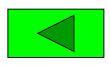
#### 7. 掌握公式的使用条件

化学热力学中的公式很多,使用条件十分严格。要掌握公式的使用条件,首先应掌握一些基本的不需要什么条件的公式,再记住其他公式推导过程中加入的条件。一般来说,在推导过程中加入了什么条件,得到的公式也就在相应的条件下适用。





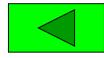
- 8. 本章主要计算公式
- (1) 计算 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 及Q、W 的通式
- ①封闭系统热力学第一定律:  $\Delta U = Q + W$
- ②当W'=0时,功为体积功:  $W=-\int_{V_1}^{V_2} p(\mathfrak{F})dV$
- 可逆体积功为:  $W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$
- ③利用焓的定义式:  $\Delta H = \Delta U + \Delta (pV)$





- ④封闭系统、恒压且W'=0时, $Q_p=\Delta H$ , $W=-p(V_2-V_1)$ 封闭系统、恒容且W'=0时, $Q_V=\Delta U$ ,W=0封闭系统、绝热过程 Q=0,  $\Delta U=W$
- (2)凝聚系统纯pVT 变化

$$C_{p,m} \approx C_{V,m}, \quad Q \approx \Delta U \approx \Delta H \approx \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT, \quad W \approx 0$$





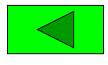
#### 本章小结与学习指导

#### (3) 理想气体纯pVT 变化

- ①  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的计算:  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$   $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT$
- ②恒温可逆过程众 ₩ 的计算:

$$W_r = -Q_r = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

- ③其它过程Q W 的计算可利用通式
- ④绝热可逆过程过程方程:  $pV^{\nu} = 常数$   $TV^{\nu-1} = 常数$   $T^{\nu}p^{1-\nu} = 常数$





## 本章小结与学习指导

#### (4)相变过程 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 及Q、W的计算

①可逆相变

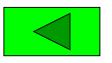
$$Q = \Delta H = n\Delta_{\text{He}} H_{\text{m}}(T), \Delta U = \Delta H - p\Delta V, W = -p\Delta V$$

②相变焓与温度关系

$$\Delta_{\text{H}\mathfrak{T}}H_{m}(T_{2}) = \Delta_{\text{H}\mathfrak{T}}H_{m}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \Delta_{\text{H}\mathfrak{T}}C_{p,m}dT$$

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

③不可逆相变 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  没有计算公式。





## 本章小结与学习指导

#### (5) 化学反应过程有关计算:

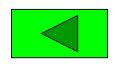
① Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub> (298.15K) 的计算方法

$$\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\theta}(T) = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\theta}(\mathrm{B}, \boldsymbol{\beta}, T) , \quad \Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\theta}(T) = -\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \Delta_{\mathrm{C}} H_{\mathrm{m}}^{\theta}(\mathrm{B}, \boldsymbol{\beta}, T)$$

② Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub><sup>θ</sup> (T) 与 T的关系

$$\Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T_{2}) = \Delta_{r}H_{m}^{\theta}(T_{1}) + \int_{T_{1}}^{T_{2}} \Delta_{r}C_{p,m}dT, \quad \exists t + \Delta_{r}C_{p,m} = \sum_{B} v_{B}C_{p,m}(B)$$

③  $\Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}(T)$ 、 $\Delta_{\mathbf{r}} U_{\mathbf{m}}(T)$ 与 $\Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{\theta}(T)$ 的关系  $\Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}(T) = \Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{\theta}(T), \quad \Delta_{\mathbf{r}} U_{\mathbf{m}}(T) = \Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{\theta}(T) - \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{v}_{\mathbf{B}}(\mathbf{g}) \mathbf{R} T$   $Q_{p} = \Delta_{p} H = \xi \Delta_{r} H_{\mathbf{m}}, \quad Q_{V} = \Delta_{V} U = \xi \Delta_{r} U_{\mathbf{m}}$ 



# 物理化学I



# 第二章先讲到这里下次课再见!

作业: 1、2、4、6、8、9、10 11、38、39、17、18、15、16 20、21、22、27、28、24、29 31、32、33、34、40、42



第二章