

第二章 热力学第一定律

Chapter 2 The First Law of Thermodynamics

1.热力学的任务：方向、限度、能量转换、宏观性质

2.热力学的特点：

- (1) 研究对象： $N > 10^{20}$
- (2) 宏观方法
- (3) 无涉及时间因素

3.本章目的：

- (1) 能量转换规律
- (2) 物化学习方法

§ 2-1 基本概念 (Important concepts)

一、系统和环境 (System and surroundings)

1. 定义：系统——研究对象(也称体系)

环境——与系统有相互作用的外界

2. 系统的分类

系统	{	敞开系统
		封闭系统
		孤立系统

二、热力学平衡状态

(Thermodynamic equilibrium state)

1.定义： 状态（系统所有性质的综合表现）

平衡状态（系统的性质不随时间改变）

2.平衡状态包括的具体内容

平衡状态	{	热平衡
		力学平衡
		相平衡
		化学平衡

三、状态函数 (State function)

1.定义： 用于描述系统状态的宏观性质。
数学表述(全微分)。

2.分类：

- 容量性质：与 n 成正比，有加和性。
例如 m , V ；是 n 的一次齐函数
- 强度性质：与 n 无关，无加和性。例如 T , p , V_m , ρ ；是 n 的零次齐函数

3.特点:

(1)相互关联: 单组分均相封闭系统有
两个独立变量

(2)变化值只决定于始终状态

四、过程与途径 (Process and path)

1.按系统始终态的差异，分为

简单物理过程： p V T 变化

复杂物理过程：相变、混合等

化学过程：

2.按过程本身的特点，分为多种多样。物化感兴趣的几种典型过程为：

等温过程： $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{const.}$

等压过程： $p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = \text{const.}$

等容过程： $V = \text{const.}$

绝热过程：

循环过程：

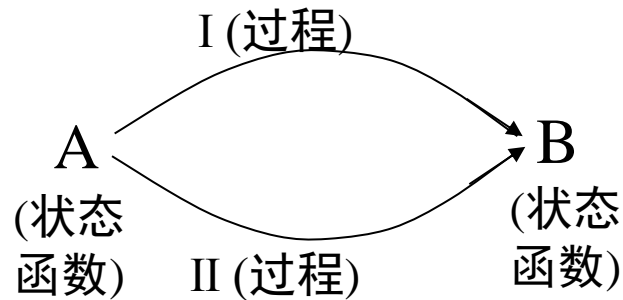
五、热量和功 (Heat and work)

系统与环 境之间交换的能量

1.定义：反抗外压系统引起的体积变化 W ；
除功以外，在系统与环 境之间所交换的能量， Q 。

2.符号：系统吸热， $Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$
系统做功， $W < 0$ ；环境做功， $W > 0$

3. Q 和 W 是过程量



(1) I和II的过程一般不同: $Q_I \neq Q_{II}$, $W_I \neq W_{II}$

I 和 II 的状态函数变化相同: $\Delta Y_I = \Delta Y_{II}$

(2) 一般 $Q \neq Q_{\text{逆}}$, $W \neq W_{\text{逆}}$, 但 $\Delta Y = -\Delta Y_{\text{逆}}$

六、内能 (Internal energy)

系统的能量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{动能} \\ \text{势能} \end{array} \right\}$ 机械能
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{内能: 定义, 意义,} \\ \text{也称热力学能, } U \end{array} \right.$

(1) U 是状态函数: 容量性质, $U=U(T, V)$

(2) 绝对值不可测

§ 2-2 热力学第一定律

(The First Law of Thermodynamics)

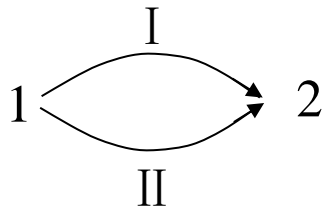
1. 定律：能量守恒，叙述方法很多，
第一类永动机不可能。不需证明。

2. 数学表达式： $dU = \delta Q + \delta W$

$$\Delta U = Q + W$$

(1) 适用于非敞开系统

(2)

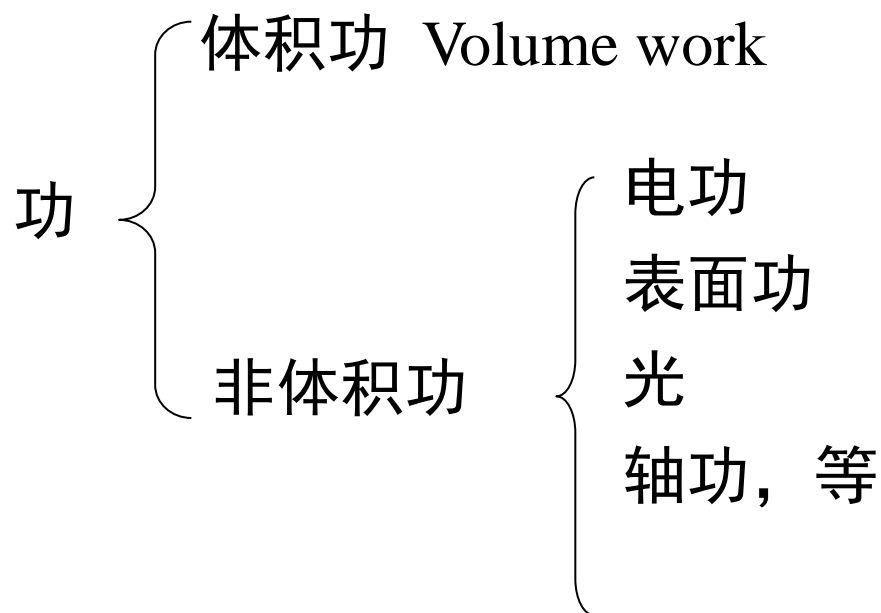


$$\Delta U = Q_I + W_I = Q_{II} + W_{II}$$

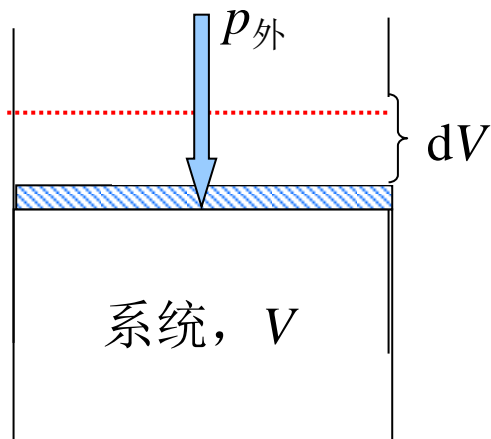
$$Q_I \neq Q_{II} \quad W_I \neq W_{II}$$

§ 2—3 功的计算 (How to calculate work)

一、功的分类



二、体积功的计算



若体积膨胀或压缩 dV
(即 $V \rightarrow V+dV$), 则

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV$$

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

- (1) 被积函数为 $p_{\text{外}}$
- (2) 此式中的 W 与第一定律表达式中的 W 相同吗?

(3) 具体过程的体积功：

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \left\{ \begin{array}{l} \text{等外压过程: } W = -p_{\text{外}} \Delta V \\ \text{等压过程: } W = -p \Delta V \\ \text{自由膨胀: } W = 0 \\ \text{等容过程: } W = 0 \\ \text{理气等温可逆膨胀(压缩): } W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{可逆膨胀或者压缩: 理想活塞} \\ p_{\text{外}} = p \pm dp \end{array} \right\} \text{力学平衡}$$

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

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

例：1mol H₂ (3000Pa, 1m³) $\xrightarrow[\text{W=?}]{\text{等温膨胀}}$ H₂(1000Pa, 3m³)

(1) 若 $p_{\text{外}}=0$ (自由膨胀): $W=0$

(2) 若 $p_{\text{外}}=1000 \text{ Pa}$ (一次膨胀): $W=-1000 \times (3-1) \text{ J} = -2000 \text{ J}$

(3) 可逆膨胀: $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -(3000 \times 1 \times \ln \frac{3}{1}) \text{ J} = -3296 \text{ J}$

可见，发生同样的状态变化，**过程不同，功则不同**
(热也不同)。等温可逆膨胀系统对外做功最大

三、可逆过程 (Reversible process)

1. 定义：热力学的一类过程，其每一步都可以反向进行而不在环境中引起其他变化。

上例：(2) 一次膨胀 $W = -2000 \text{ J}$

反向(一次压缩) $W_{\text{逆}} = -3000 \times (1-3) = 6000 \text{ J}$

\therefore 在环境中留下影响。

(3) 可逆膨胀 $W = -3296 \text{ J}$

反向(可逆压缩) $W_{\text{逆}} = 3296 \text{ J}$

\therefore 在环境中没有留下影响。

2. 特点:

(1)“双复原”：逆向进行之后系统恢复到原状态
在环境中不留下影响。

可逆过程进行之后，在系统和环境中产生的后果
能同时完全消失。

(2) 可逆意味着平衡：

$T \approx T_{\text{环}}$ ， $p \approx p_{\text{外}}$ ，动力无限小，速度无限慢。

(3) 等温可逆膨胀过程系统对环境做功最大
等温可逆压缩过程环境对系统做功最小

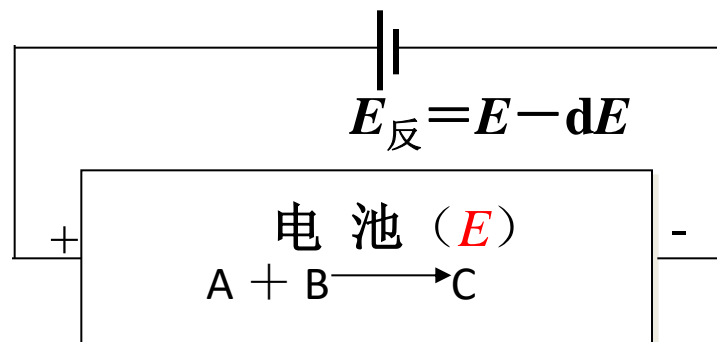
3. 几种典型可逆过程：

(1) 可逆膨胀和可逆压缩：力学平衡

(2) 可逆传热：热平衡

(3) 可逆相变：相平衡

(4) 可逆化学反应： $A + B \rightleftharpoons C$



§ 2—4 热的计算 (How to calculate heat)

一、等容热 (Heat of isometric process)

$$Q_V = \Delta U \quad \text{条件：等容，} W_f = 0$$

二、等压热和焓 (Heat of isobaric process and enthalpy)

定义 $H = U + pV$

H是状态函数，容量性质，

$H = H(T, p)$ 无物理意义

$$Q = \Delta U - W$$

等压

$$Q_p = \Delta U + (p\Delta V - W_f)$$

$$= \Delta U + \Delta(pV) - W_f$$

$$= \Delta(U + pV) - W_f$$

$$Q_p = \Delta H - W_f \quad \text{条件：等压}$$

$$Q_p = \Delta H \quad \text{条件：等压，} W_f=0$$

三、热容和简单变温过程热的计算

➤ 简单变温过程：

➤ 热容 (Heat capacity): $C = \frac{\delta Q}{dT}$

1. 等容热容 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

令 $U = U(T, V)$, 则 $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

等容 $dU = C_V dT$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 适用条件：等容简单变温过程

2. 等压热容 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

令 $H = H(T, p)$, 则

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

等压 $dH = C_p dT$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

适用条件：等压简单变温过程

3. C_p 与T的关系

由定义知： $C_p = f(T, p)$

- (1) C_p 是状态函数，容量性质
- (2) p 的影响很小
- (3) $C_p \sim T$ 关系可查手册中的经验公式：

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

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

4. C_p 与 C_V 的关系 $U = U[T, V(T, P)]$

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

②代入①整理得：

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

(1) 适用于任意物质

(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 内压： internal pressure
意义： $(\text{J} \cdot \text{m}^{-3})$

2-5 第一定律对于理想气体的应用

一、理想气体的内能和焓

∵ 理想气体无分子间作用力

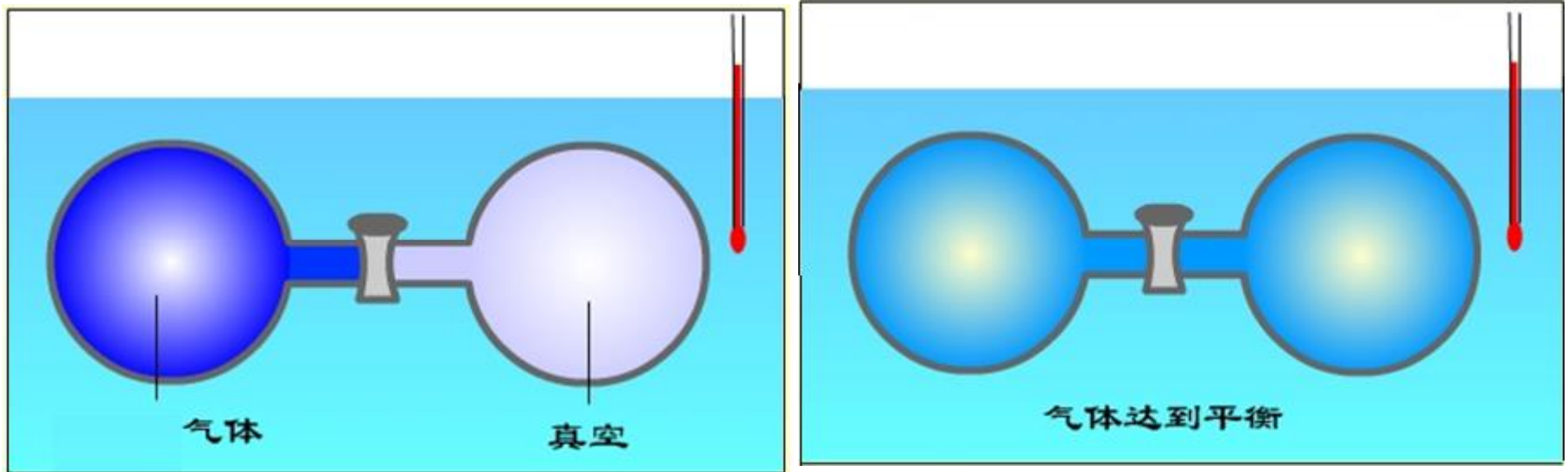
$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{意义: } U = U(T)$$

理想气体

$$dU = C_V dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

理想气体内能变化只需考虑温度的影响

Gay-Lussac-Joule实验



推广：理想气体

$$H = U + pV = U + nRT = f(T)$$

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

理想气体

$$dH = C_p dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

总之， $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 和 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 适用于理想气体的任意过程。理想气体等温过程无U和H的变化。

二、理想气体的热容

结论：

$$(1) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0$$

即 C_V 只是 T 的函数

$$(2) \quad C_p - C_V = nR \quad \text{or} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

(3) 在通常温度下

$$\text{He等:} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{H}_2\text{等:} \quad C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

三、理想气体的绝热过程

(Adiabatic change of ideal gas)

1. 绝热过程的一般特点：

(1) $Q=0$ $\Delta U = W$

(2) 一般情况，绝热过程 p V T 同时变化。

理想气体真空绝热膨胀 T 不变

(3) 从同一状态出发，不同绝热过程具有不同的末态。

(4) 从同一状态出发经过不同绝热过程到达相同的体积(或相同的压力)，则其中可逆过程的功最大。

(5) 在 $p \sim V$ 图上，同一点处的绝热线比等温线更陡。所以：

$$W_{r,Q=0} < W_{r,T}$$

2. 过程方程

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

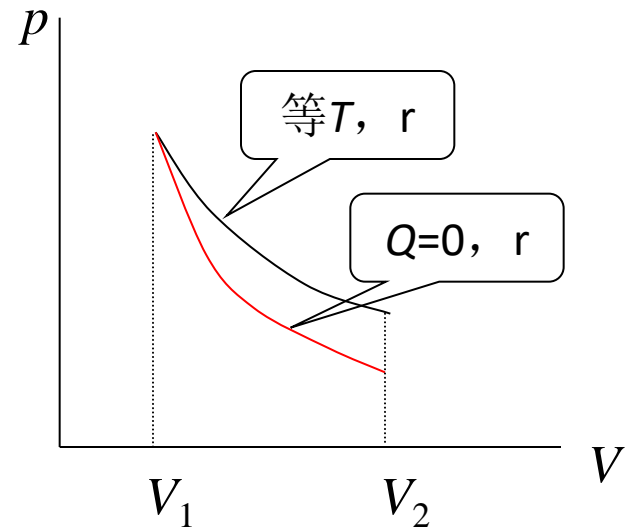
$$\text{若 } \delta Q = 0 \quad dU = \delta W$$

$$\text{若 } \delta W' = 0 \quad dU = -p_{\text{外}} dV$$

$$\text{若 } r \quad dU = -p dV$$

理想气体

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad \frac{C_V}{T} dT = -\frac{nR}{V} dV$$



$$C_V d\ln T = -nR d\ln V$$

$$C_V d\ln T = (C_V - C_p) d\ln V$$

$$d\ln T = (1 - \gamma) d\ln V \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad \text{绝热指数}$$

若 $\gamma = \text{const.}$

$$d\ln T = -d\ln V^{\gamma-1}$$

$$d\ln T V^{\gamma-1} = 0$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{const} 1$$

引出

$$p V^{\gamma} = \text{const} 2$$

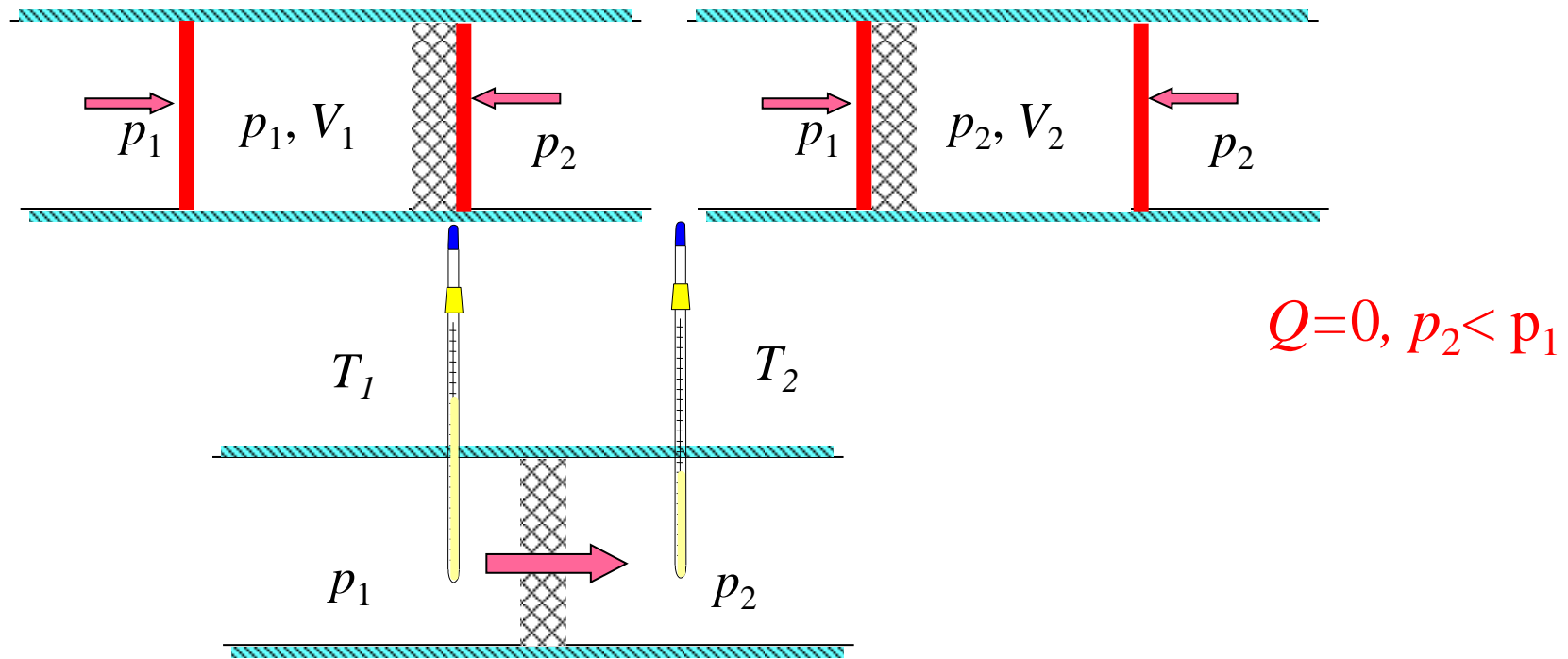
$$p^{1-\gamma} V^{\gamma} = \text{const} 3$$

§ 2-6 第一定律对于实际气体的应用

一、节流过程及其特点

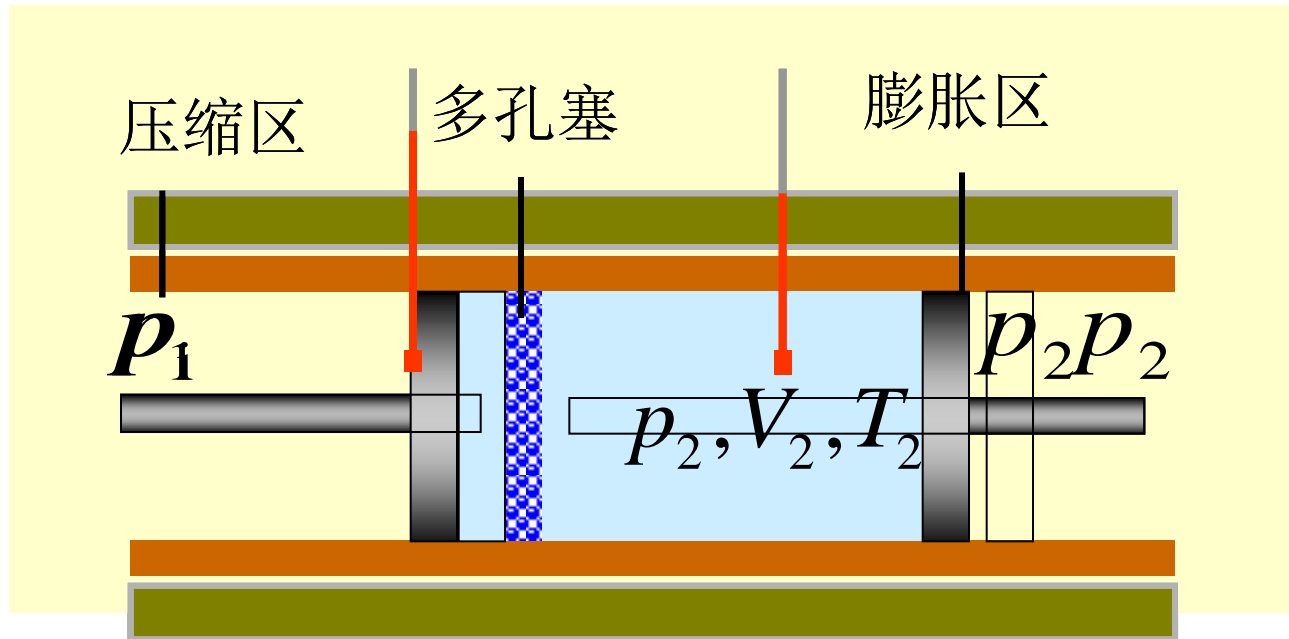
(Throttle process and its characteristic)

➤ Joule – Thomson节流实验：

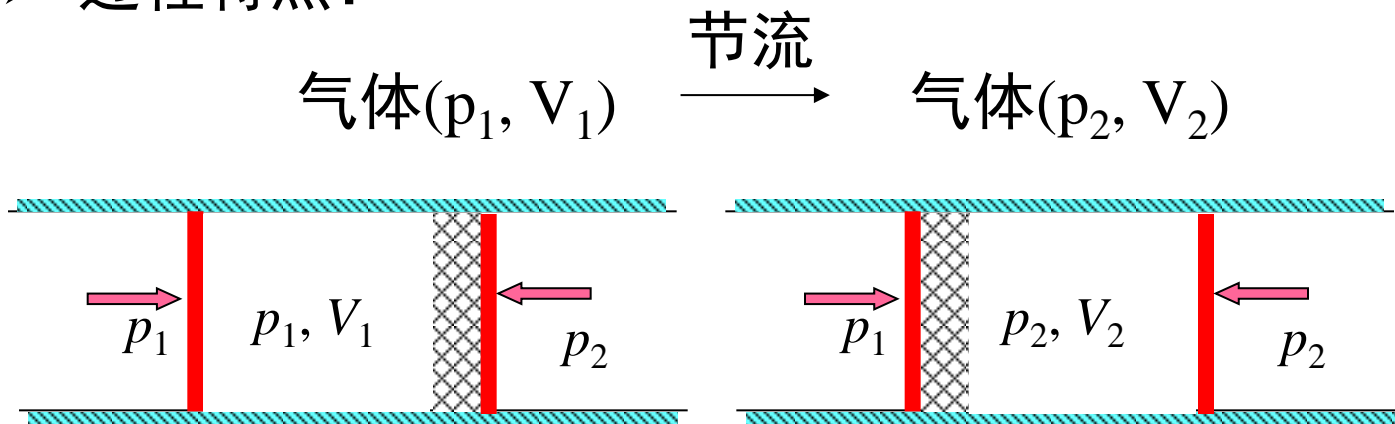


Joule – Thomson effect

节流过程 (throttling proces)



➤ 过程特点:



$$\begin{aligned}\Delta U &= W = -p_1\Delta V_1 - p_2\Delta V_2 \\ &= -p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0)\end{aligned}$$

即

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

$$H_1 = H_2 \quad \text{or} \quad \Delta H = 0$$

二、 μ_{J-T} (Joule-Thomson coefficient)

1.定义： $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 是状态函数

2.意义：
若 $\mu_{J-T} > 0$, $T \downarrow$, 正效应
若 $\mu_{J-T} < 0$, $T \uparrow$, 负效应
理想气体, 无效应

3.可测量：

等焓线 (isenthalpic curve)

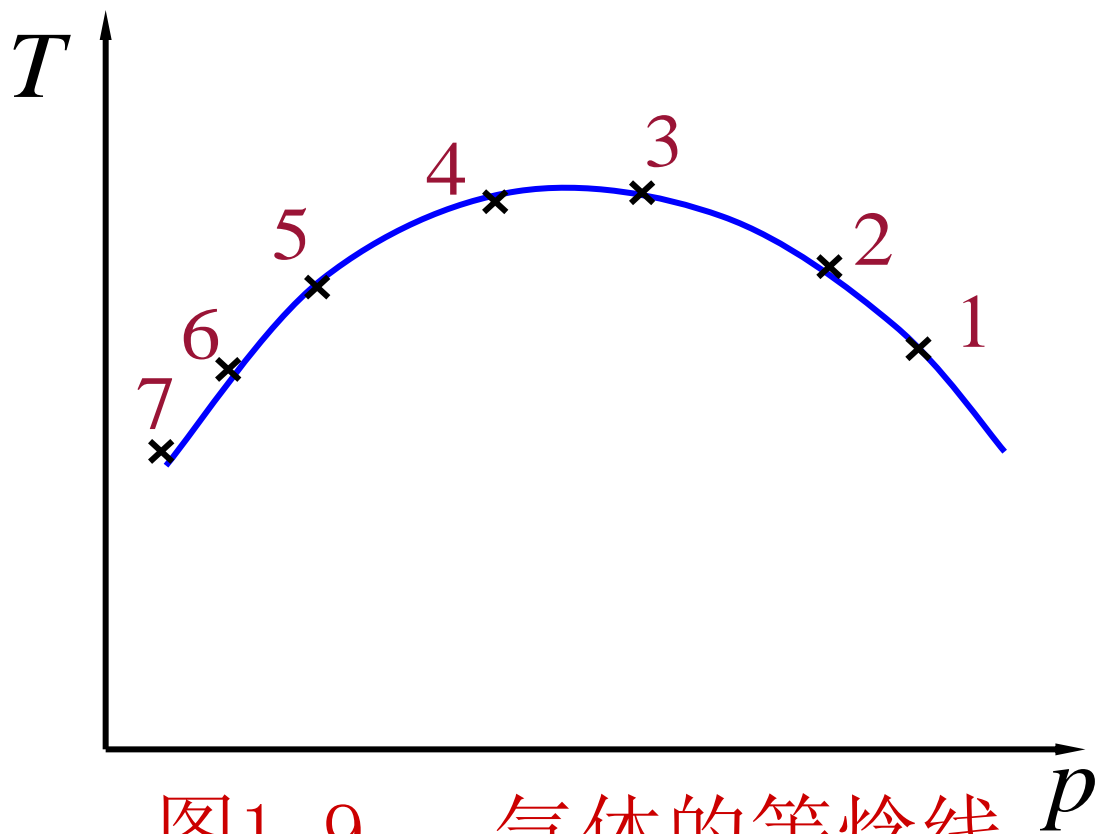
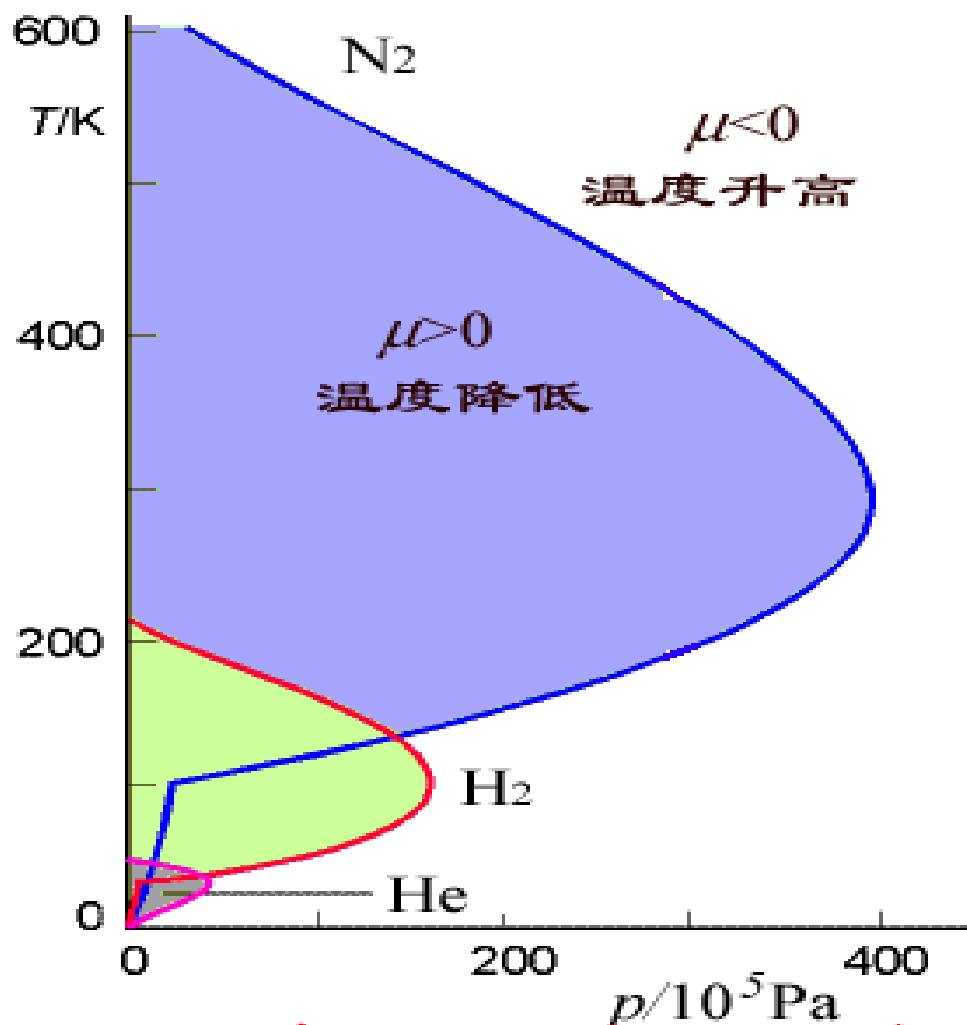


图1.9 气体的等焓线

4.应用： 气体液化，致冷机

为非理想气体物质求 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 提供了一种方法。

转化曲线 (inversion curve)



不同气体的转化曲线

§ 2-7 第一定律对于化学反应的应用——热化学 (Thermochemistry)

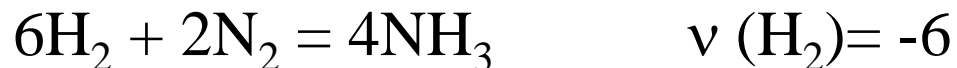
- 热化学：反应热的测量与计算
- 反应热与反应进行的多少有关

一、化学反应进度 (Extent of reaction)

1. 任意反应的计量系数

B：参与反应的任意物质

ν_B ：B的化学计量数，无量纲，与方程式写法有关

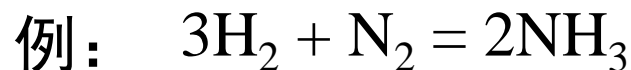


2.定义：
$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

(1) ξ : 反应进度, mol

(2) ξ 的意义: 若 $\Delta \xi = 1\text{mol}$, 则 $\Delta n_B = \nu_B \text{ mol}$

$\Delta \xi = 2\text{mol}$, 则 $\Delta n_B = 2\nu_B \text{ mol}$



(3) $\Delta \xi$ 值与B的选择无关而与方程式的写法有关

注: 通常所说的反应热均指 $\Delta \xi = 1\text{mol}$ 时反应系统吸收或放出的热量

二、反应热 (Heat of reaction)

1.定义：在等温且无非体积功的条件下，反应系统吸收或放出的热量。

2.等容反应：
$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi}$$

3.等压反应：
$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

∴ 在计算 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 时，必须(1)写出反应方程式；(2)注明各物质的状态。(热化学方程式)

4.反应模型：反应进行到底，无混合

三、反应热($\Delta_r H_m$)的计算 (Calculating of heat of reaction)

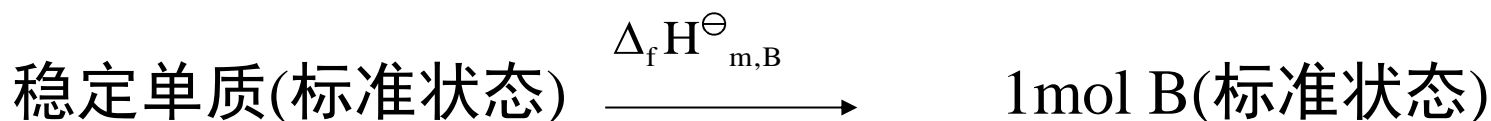
$$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_{m,B}$$

其中 $H_{m,B}$ 不可知，所以只能用各物质摩尔焓的相对值进行计算。

1. 由生成焓计算反应热：

(1) 生成焓(Enthalpy of formation)：

在标准状态下，由稳定单质生成1mol化合物B的反应称B的生成反应。生成反应的摩尔焓变叫B的标准摩尔生成焓(生成焓)， $\Delta_f H_{m,B}^\ominus$



① 标准状态：

气体 (101325Pa下的纯理想气体)

液体(101325Pa下的纯液体)

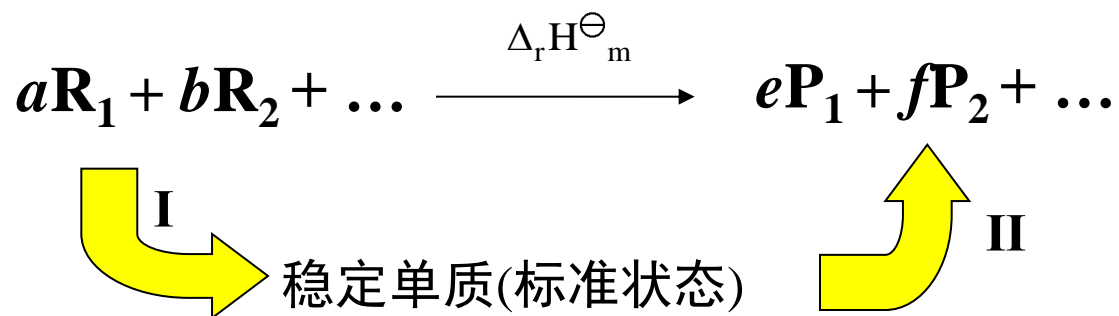
固体(101325Pa下的纯固体)

注：标准压力 $p^{\ominus} = 101325\text{Pa}$

② $\Delta_f H_{m,B}^{\ominus}$ (298.15K)可查手册

③ $\Delta_f H_{m,B}^{\ominus}$ (稳定单质) = 0

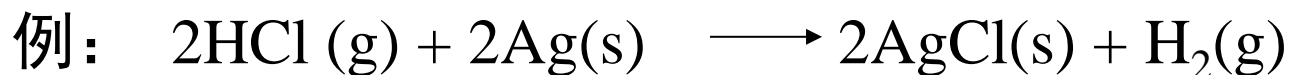
(2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算反应热:



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} \\ &= [-a\Delta_f H_m^\ominus(\mathbf{R}_1) - b\Delta_f H_m^\ominus(\mathbf{R}_2) - \dots] \\ &\quad + [e\Delta_f H_m^\ominus(\mathbf{P}_1) + f\Delta_f H_m^\ominus(\mathbf{P}_2) + \dots] \\ \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus\end{aligned}$$

① 意义：

② $\Delta_r H_m^\ominus$ (298K)可由手册数据计算



$$\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{AgCl}, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{HCl}, \text{g})$$

2. 由燃烧焓计算反应热

(1) 燃烧焓：在**标准状态**下，**1mol**有机物B**完全燃烧**时
反应的摩尔焓变， $\Delta_c H_m^\ominus$ (Enthalpy of combustion)

$\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15K)可查手册

(2) 由 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算反应热

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

3. 自键焓估算反应焓变

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

键焓 在多原子分子中，键焓是若干个相同键键能的平均值。

在双原子分子中，键焓与键能数值相等。



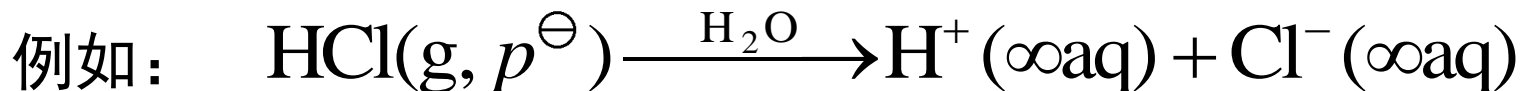
则O-H(g)的键焓等于这两个键能的平均值

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}}(\text{OH}, \text{g}) &= (502.1 + 423.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 \\ &= 462.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

键焓估算反应热

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} = \sum_{\text{反应物}} \varepsilon - \sum_{\text{产物}} \varepsilon$$

4. 标准摩尔离子生成焓



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

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

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

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

四、反应热的测量 (Measurement of heat of reaction)

1. 量热技术及量热计



氧弹盖

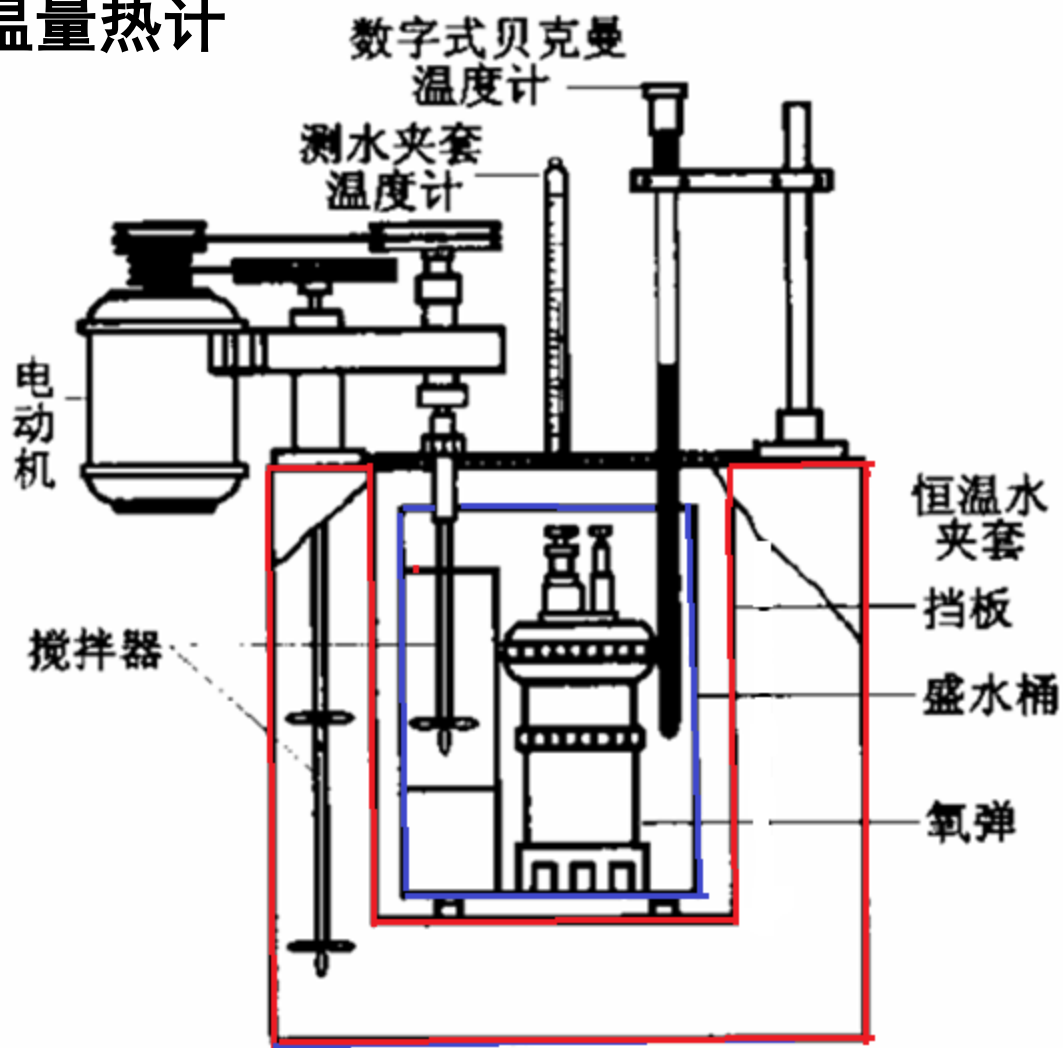


厚壁圆筒 (弹缸)



氧弹全图

环境恒温量热计



2. 等压反应热与等容反应热的关系：

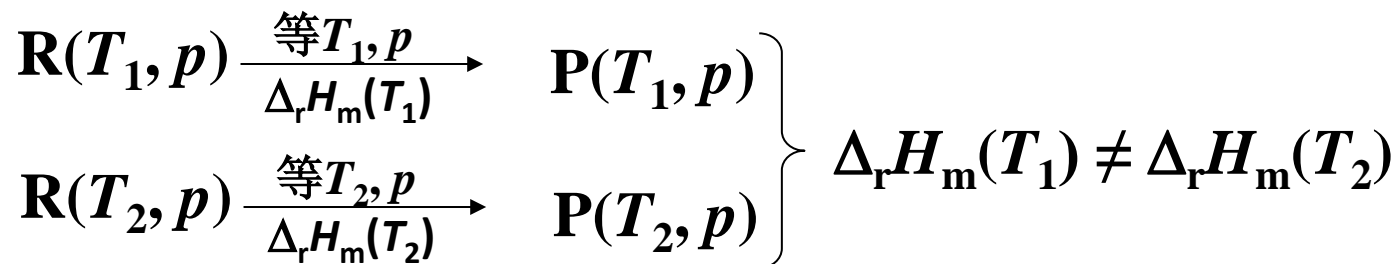
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}} &= \Delta_{\text{r}}(U + pV)_{\text{m}} \\ &= \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}} + \Delta_{\text{r}}(pV)_{\text{m}} \\ &= \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}} + \sum_{\text{B(g)}} \nu_{\text{B}} \cdot RT\end{aligned}$$

$$Q_p = Q_V + \sum_{\text{B(g)}} \nu_{\text{B}} \cdot RT$$

条件：气体为理想气体

五、反应热与温度的关系

(Temperature-dependence of reaction heat)



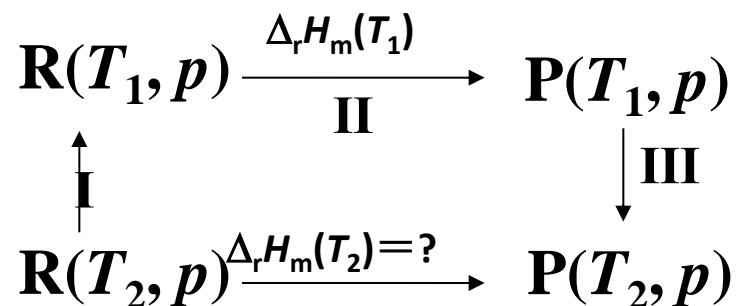
$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sum \nu_B H_{m,B}}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_B \left(\frac{\partial H_{m,B}}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_B C_{p,m,B}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p \quad \text{Kirchhoff公式}$$

① 意义： $\Delta_r H_m$ 随温度的变化取决于产物与反物的热容差。

② Kirchhoff equation的本质：

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m(T_2) &= \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} \\
 &= \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\mathbf{R}) dT + \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\mathbf{P}) dT \\
 &= \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT
 \end{aligned}$$

③ 注意： $T_1 \sim T_2$ 间任何物质不能发生相变(为什么?)

例题：反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$,

在298K时,反应热为 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试计算反应在800K时的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus(800K)$

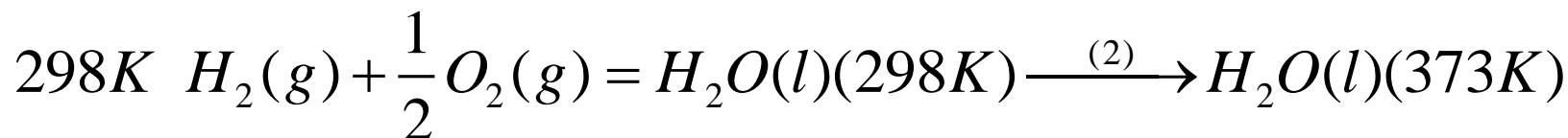
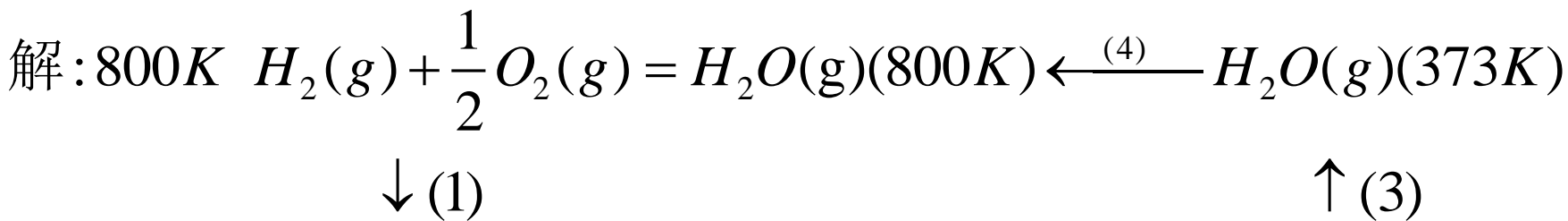
已知： $H_2O(l)$ 在373K、 p^\ominus 时的蒸发热为 $40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

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

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

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

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



$$\Delta H(1) = \int_{800}^{298} [C_{p,m}(H_2) + \frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)]dT$$

$$= \int_{800}^{298} [29.07 - 8.36 \times 10^{-4}T + \frac{1}{2}(36.16 + 8.45 \times 10^{-4}T)]dT$$

$$= \int_{800}^{298} (47.5 - 4.15 \times 10^{-4}T)dT = 47.5$$

$$= 47.5 \times (298 - 800) - \frac{1}{2} \times 4.15 \times 10^{-4} \times (298^2 - 800^2)$$

$$= -23419.5J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(298) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H(2) &= \int_{298}^{373} C_{p,m}(H_2O(l)) dT = \int_{298}^{373} 75.26 dT \\ &= 75.26 \times (373 - 298) = 5644.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H(3) = 40650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H(4) &= \int_{373}^{800} C_{p,m}(H_2O(g)) dT = \int_{373}^{800} (30.00 + 10.7 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 30.00 \times (800 - 373) + \frac{1}{2} \times 10.7 \times 10^{-3} \times (800^2 - 373^2) \\ &= 15531.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta H(1) + \Delta_r H_m(298) + \Delta H(2) + \Delta H(3) + \Delta H(4) \\ &= -247.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

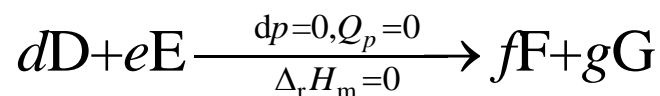
➤ 思考：① 对等容反应，公式如写？

② 绝热反应最高温度？

如甲烷，乙炔燃烧

求绝热反应终态温度的示意图

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



$(T_1 \text{ 已知})$

$(T_2 = x)$

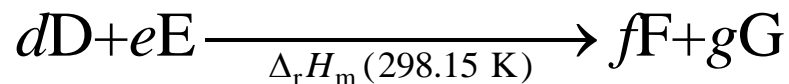
$$\Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(298.15 K) + \Delta_r H_m(2) = 0$$



$\Delta_r H_m(1)$



$\Delta_r H_m(2)$



$(298.15 K)$

$(298.15 K)$