

第一章 热力学第一定律

目 录

第一节:热力学概率

第二节:热力学第一定律

第三节:准静态过程与可逆过程

第四节:焓

第五节:热容

第六节:热力学第一定律对理想气体的应用

第七节:实际气体



第八节:热化学

第九节:赫斯定律

第十节:几种热效应

第十一节:反应热与温度的关系—基而霍夫定律

第十二节:绝热反应—非等温反应

第十三节:热力学第一定律的微观说明



§ 1.1 热力学第一定律

热力学的目的和内容

热力学的方法和局限性

体系与环境

体系的性质

热力学平衡态和状态函数

状态方程

热和功



一.热力学的目的和内容

二.热力学的方法和局限性

1.热力学方法

- 研究对象是大数量分子的集合体，研究宏观性质，
- 所得结论具有统计意义。
- 只考虑变化前后的净结果，不考虑物质的微观结
- 构和反应机理。
- 能判断变化能否发生以及进行到什么程度，但不
- 考虑变化所需要的时间。



局限性:

不知道反应的机理、速率和微观性质，只讲可能性，不讲现实性。

三.体系与环境

1.体系 (System)

在科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系，亦称为物系或系统。



2.环境 (surroundings)

与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

(1) 敞开体系 (open system)

体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。



(2) 封闭体系 (closed system)

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换

(3) 孤立体系 (isolated system)

体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为**隔离体系**。有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。



四.体系的性质

用宏观可测性质来描述体系的热力学状态，故这些性质又称为**热力学变量**。可分为两类：

(1) 广度性质 (extensive properties)

又称为**容量性质**，它的数值与体系的物质的量成正比，如体积、质量、熵等。这种性质有加和性，在数学上是一次齐函数。

例如：体积,质量,熵,内能



(2)强度性质 (intensive properties)

它的数值取决于体系自身的特点，与体系的数量无关，不具有加和性，如温度、压力等。它在数学上是零次齐函数。指定了物质的量的容量性质即成为强度性质，如摩尔热容。

例如:温度,压强,密度,比容.



五.热力学平衡态和状态函数

当体系的诸性质不随时间而改变，则体系就处于热力学平衡态，它包括下列几个平衡：

1.热平衡 (thermal equilibrium)

体系各部分温度相等。

2.力学平衡 (mechanical equilibrium)

体系各部的压力都相等，边界不再移动。如有刚壁存在，虽双方压力不等，但也能保持力学平衡。



3.相平衡 (phase equilibrium)

多相共存时，各相的组成和数量不随时间而改变。

4.化学平衡 (chemical equilibrium)

反应体系中各物的数量不再随时间而改变。

5.状态函数

体系的一些性质，其数值仅取决于体系所处的状态，而与体系的历史无关；它的变化值仅取决于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。具有这种特性的物理量称为状态函数 (state function)。



状态函数的特性可描述为：

异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。

状态函数在数学上具有全微分的性质

六.状态方程

体系状态函数之间的定量关系式称为状态方程
(state equation)。

对于一定量的单组分均匀体系，状态函数 T, p, V 之间有一定量的联系。经验证明，只有两个是独立的，它们的函数关系可表示为：



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

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

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

例如，理想气体的状态方程可表示为：

$$pV = nRT$$

七. 热和功

1. 热 (heat)

体系与环境之间因温差而传递的能量称为热，用符号 Q 表示。 Q 的取号：



体系吸热， $Q>0$ ；体系放热， $Q<0$ 。

2.功 (work)

体系与环境之间传递的除热以外的其它能量都称为功，用符号 W 表示。

功可分为膨胀功和非膨胀功两大类。 W 的取号：

环境对体系做功， $W>0$ ；体系对环境做功， $W<0$

Q 和 W 的数值与变化途径有关，所以都不是状态函数，



§1.2 热力学第一定律

一. 能量守恒定律

表述1.

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量的总值不变。换言之，即在隔离体系中，能的形式可以转化。



表述2.

第一类永动机是不可能造成的

注:体系的总能量(E)是由三部分组成:

- (1)体系整体运动的动能(T)
- (2)体系在外力场中的位能(V)
- (3)内能(U)

在化学热力学中,通常是研究宏观静止的体系,无整体运动,并且一般没有特殊的外力场存在(如电磁场,离心力场等).因此,只注意内能.



二.热力学能

热力学能 (thermodynamic energy)

以前称为**内能** (internal energy), 它是指体系内部能量的总和, 包括分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用位能等。

热力学能是**状态函数**, 用符号 U 表示, 它的绝对值无法测定, 只能求出它的变化值。



三.第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1)$$

对微小变化:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

因为热力学能是状态函数，数学上具有全微分性质，微小变化可用 dU 表示； Q 和 W 不是状态函数，微小变化用 δ 表示，以示区别。

也可用 $\Delta U = Q - W$ 表示，两种表达式完全等效，只是 W 的取号不同。用该式表示的 W 的取号为：环境对体系做功， $W < 0$ ；体系对环境做功， $W > 0$ 。



§ 1.3 准静态过程与可逆过程

一. 功与过程

设在定温下，一定量理想气体在活塞筒中克服外压，经4种不同途径，体积从 V_1 膨胀到 V_2 所作的功。

1. 自由膨胀 (free expansion)

因为 $P_e = 0$ ，所以

$$\delta W_{e,1} = -P_e dV = 0$$

即：体系不对外做功



2. 等外压膨胀 (p_e 保持不变)

$$W_{e,2} = -P_e(V_2 - V_1)$$

体系所作的功如阴影面积所示。

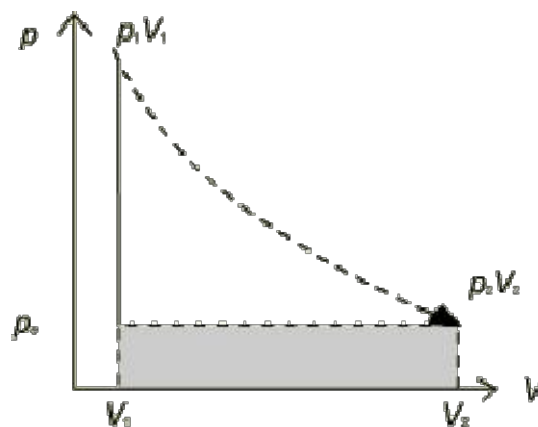


图1.3.1 等外压膨胀

3. 多次等外压膨胀



- 1) 克服外压为 P' , 体积从 V_1 膨胀到 V' ;
- 2) 克服外压为 P'' , 体积从 V' 膨胀到 V'' ;
- 3) 克服外压为 P_2 , 体积从 V'' 膨胀到 V_2 ;

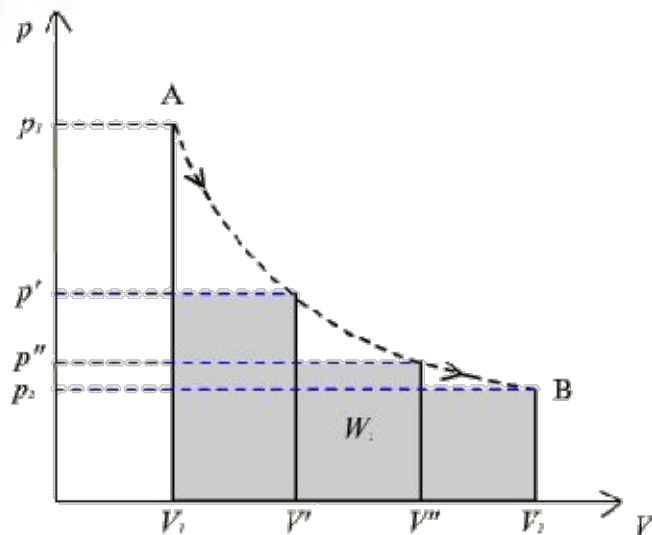


图1.3.2 多次等外压膨胀

$$W_{e,3} = -P'(V' - V_1) - P''(V'' - V') - P_2(V_2 - V'')$$

所作的功等于3次做功的加和。

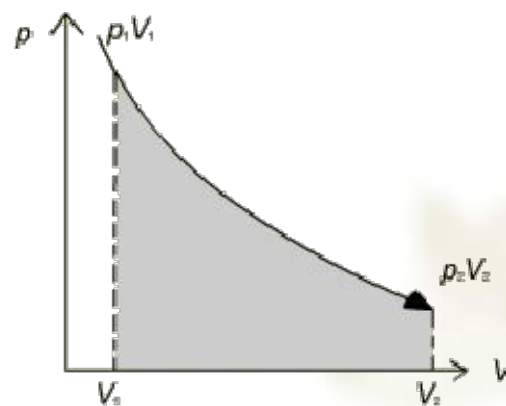
可见，外压差距越小，膨胀次数越多，做的功也越多。



4. 外压比内压小一个无穷小的值

相当于一杯水，水不断蒸发，这样的膨胀过程是无限缓慢的，每一步都接近于平衡态。所作的功为：

$$\begin{aligned}W_{e,4} &= -\sum P_e dV \\ &= \sum P_i dP \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} P_i dV \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$



阴影面积代表 $W_{e,4}$

图1.3.3 可逆膨胀

这种过程近似地可看作可逆过程，所作的功最大。



压缩过程

将体积从 V_2 压缩到 V_1 ,有如下三种途径:

1. 一次等外压压缩

在外压为 P_1 下,一次从 V_2 压缩到 V_1 ,环境对体系所作的功(即体系得到的功)为:

$$W'_{e,1} = -P_1(V_1 - V_2)$$

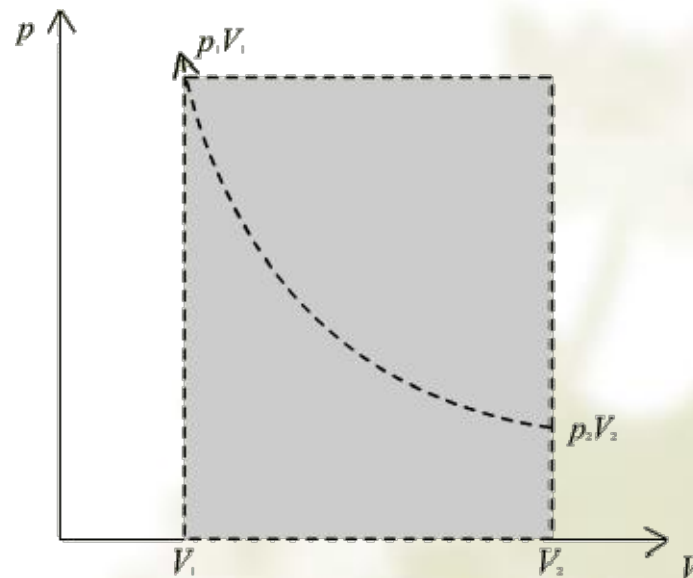


图1.3.4 等外压压缩



2. 多次等外压压缩

第一步：用 P'' 的压力将体系从 V_2 压缩到 V'' ；

第二步：用 P' 的压力将体系从 V'' 压缩到 V' ；

第三步：用 P_1 的压力将体系从 V' 压缩到 V_1 。

$$W'_{e,1} = -P''(V'' - V_2) - P'(V' - V'') - P_1(V_1 - V')$$

整个过程所作的功为三步加和。

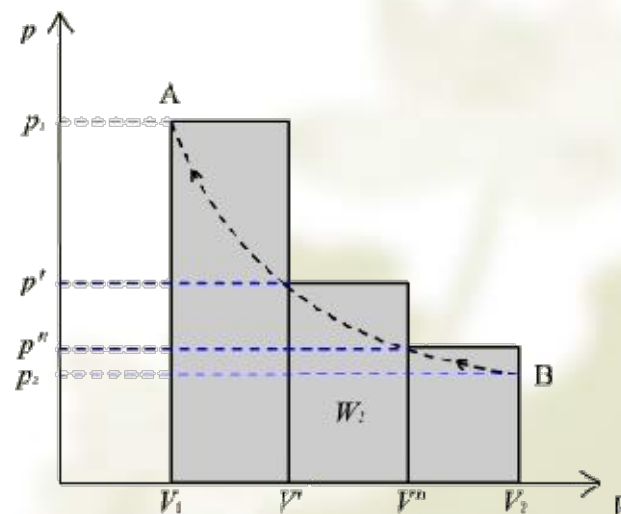


图1.3.5 多次等外压压缩



3. 可逆压缩

如果将蒸发掉的水气慢慢在杯中凝聚，使压力缓慢增加，恢复到原状，所作的功为：

$$\begin{aligned} W'_{e,3} &= - \int_{V_2}^{V_1} P_i dV \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

则体系和环境都能恢复到原状。

在这几个压缩过程中：

$$|W'_{e,1}| > |W'_{e,2}| > |W'_{e,3}|$$

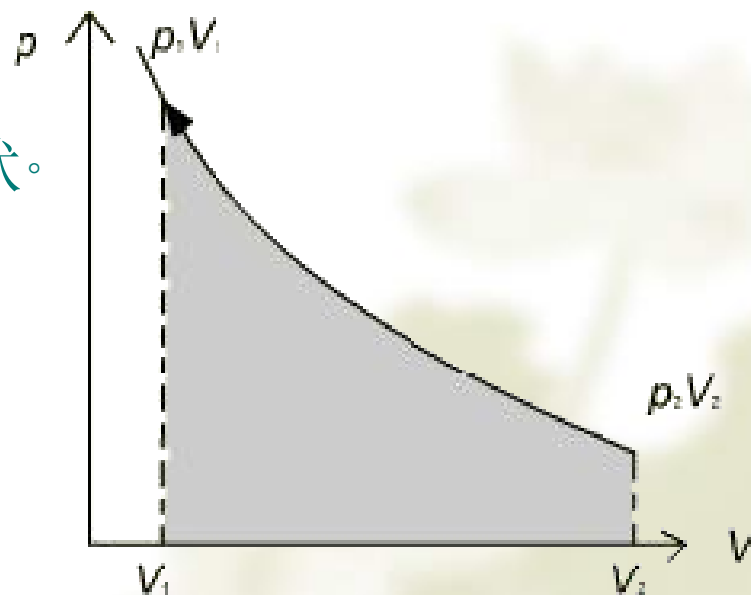
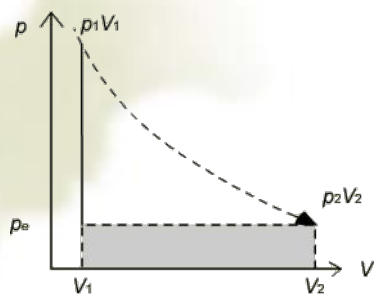


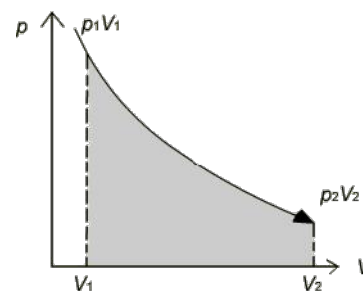
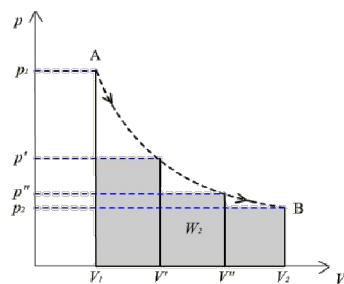
图1.3.6 可逆压缩



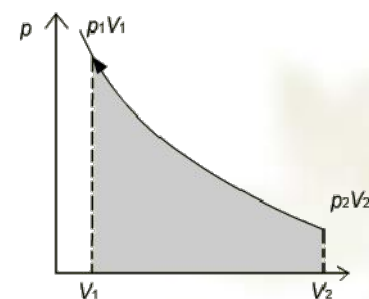
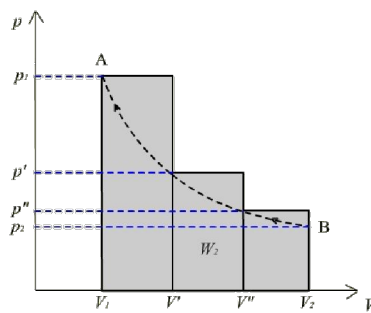
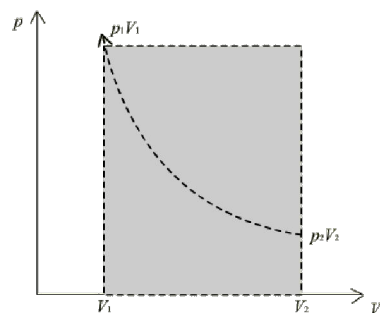
功与过程小结:



阴影面积代表 W_2



阴影面积代表 W_4



从以上的膨胀与压缩过程看出，功与变化的途径有关。虽然始终态相同，但途径不同，所作的功也大不相同。显然，可逆膨胀，体系对环境作最大功；可逆压缩，环境对体系作最小功。



二.准静态过程 (quasistatic process)

在过程进行的每一瞬间，体系都接近于平衡状态，以致在任意选取的短时间 dt 内，状态参量在整个系统的各部分都有确定的值，整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。

准静态过程是一种理想过程，实际上是办不到的。上例无限缓慢地压缩和无限缓慢地膨胀过程可近似看作为准静态过程。



三.可逆过程 (**reversible process**)

定义:体系经过某一过程从状态 (1) 变到状态 (2) 之后, 如果能使体系和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化, 则该过程称为热力学可逆过程。否则为不可逆过程。

上述准静态膨胀过程若没有因摩擦等因素造成能量的耗散, 可看作是一种可逆过程。过程中的每一步都接近于平衡态, 可以向相反的方向进行, 从始态到终态, 再从终态回到始态, 体系和环境都能恢复原状。



特点:

- (1) 状态变化时推动力与阻力相差无限小，体系与环境始终无限接近于平衡态；
- (2) 过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；
- (3) 体系变化一个循环后，体系和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应；
- (4) 等温可逆胀大过程中，体系对环境作最大功，在等温可逆压缩过程中环境对体系作最小功。



四.常见的变化过程

(1) 等温过程 (isothermal process)

在变化过程中, 体系的始态温度与终态温度相同, 并等于环境温度。

(2) 等压过程 (isobaric process)

在变化过程中, 体系的始态压力与终态压力相同, 并等于环境压力。

(3) 等容过程 (isochoric process)

在变化过程中, 体系的容积始终保持不变。



(4) 绝热过程 (adiabatic process)

在变化过程中，体系与环境不发生热的传递。对那些变化极快的过程，如爆炸，快速燃烧，体系与环境来不及发生热交换，那个瞬间可近似作为绝热过程处理。

(5) 循环过程 (cyclic process)

体系从始态出发，经过一系列变化后又回到了始态的变化过程。在这个过程中，所有状态函数的变量等于零。



§1.4 焓

焓的定义式:

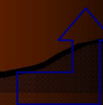
$$H = U + pV$$

为什么要定义焓?

为了使用方便,因为在等压、不作非膨胀功的条件下,焓变等于等压热效应.容易测定,从而可求其它热力学函数的变化值。

焓是状态函数 定义式中焓由状态函数组成。

焓不是能量 虽然具有能量的单位,但不遵守能量守恒定律。



§ 1.5

热容

对于组成不变的均相封闭体系，不考虑非膨胀功，设体系吸热 Q ，温度从 T_1 升高到 T_2 ，则：

平均热容定义：

$$\bar{C} = Q / (T_2 - T_1) \quad \text{单位} \quad \text{J/K}$$

$$C = \delta Q / dT \quad \text{温度变化很小}$$



比热容:

规定物质的数量为1 g (或1 kg) 的热容。它的单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

摩尔热容 C_m :

规定物质的数量为1mol 的热容.单位为:
 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

等压热容 C_p :

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

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$



等容热容 C_V :

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta U = Q_V = \int C_V dT$$

热容与温度的关系:

热容与温度的函数关系因物质、物态和温度区间的不同而有不同的形式。例如，气体的等压摩尔热容与 T 的关系有如下经验式:

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



或

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

式中 a, b, c, c', \dots 是经验常数，由各种物质本身的特性决定，可从热力学数据表中查找。



§ 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用

盖·吕萨克—焦耳实验

理想气体的热力学能和焓

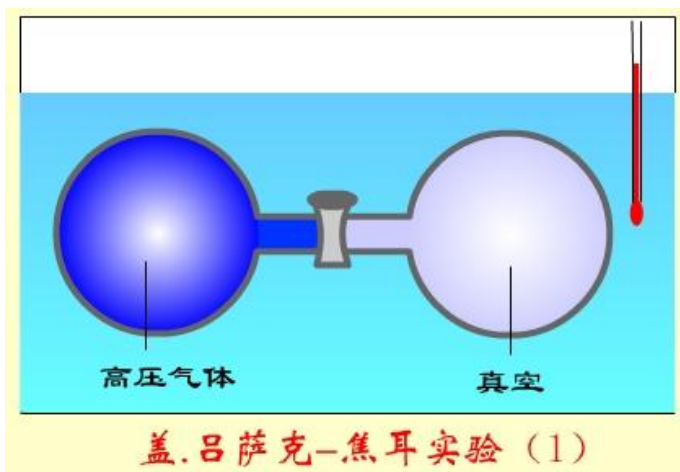
理想气体的 C_p 与 C_v 之差

绝热过程



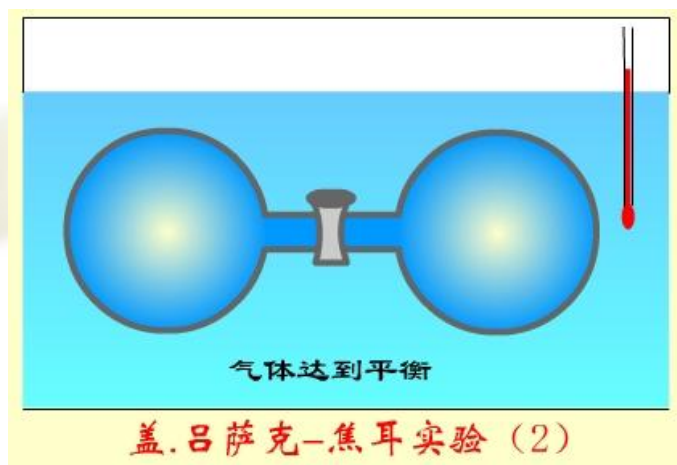
一.盖·吕萨克—焦耳实验

盖·吕萨克1807年，焦耳在1843年分别做了如下实验：
将两个容量相等的容器，放在水浴中，左球充满气体，
右球为真空（如下图所示）。

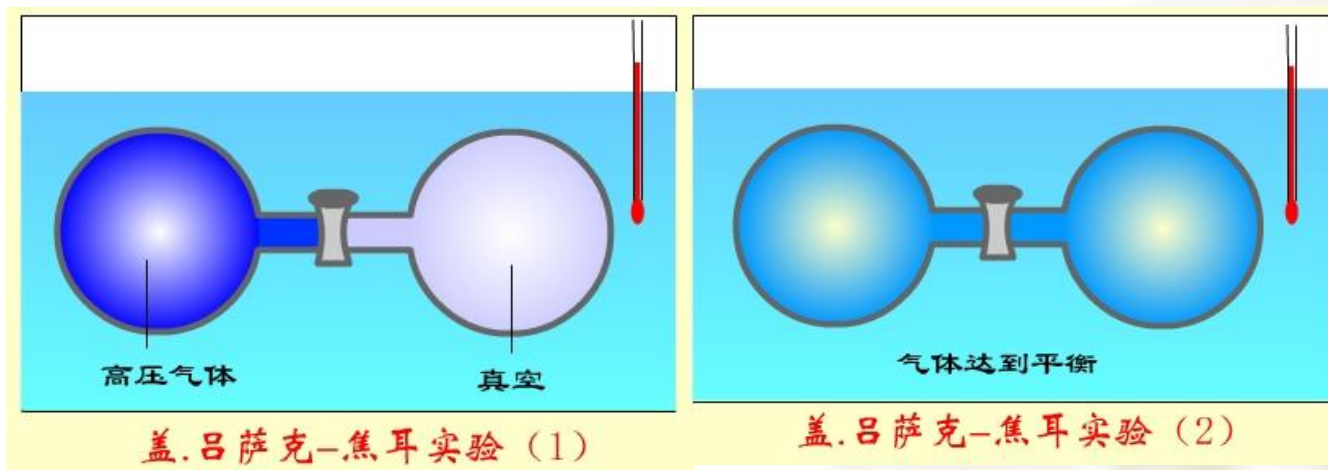


打开活塞，气体由左球冲入右球，达平衡（如下页图所示）。





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



二.理想气体的热力学能和焓

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

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

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

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



气体的 C_p 恒大于 C_v 。对于理想气体：

$$C_p - C_v = nR$$

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

因为：等容过程中，升高温度，体系所吸的热全部用来增加热力学能；而等压过程中，所吸的热除增加热力学能外，还要多吸一点热量用来对外做膨胀功，所以：气体的 C_p 恒大于 C_v 。



三. 一般封闭体系 C_p 与 C_v 之差

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{带入H的定义式}) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

根据复合函数的偏微商公式:

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



代入上式，得：

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

对理想气体：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = 0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR/P$$

所以

$$C_P - C_V = nR$$



证明:

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

设 $U=U(T,V)$, $V=V(T,P)$

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

代入dV表达式得:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right]$$



重排，将dT, dP 项分开，得：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$



绝热过程 (adiabatic process)

绝热过程的功

在绝热过程中，体系与环境间无热的交换， $dU = \delta Q + \delta W$ ，但可以有功的交换。
根据热力学第一定律：

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

$$= \delta W \quad (\text{因为 } \delta Q = 0)$$

这时，若体系对外做功，热力学能下降，体系温度必然降低，反之，则体系温度升高。因此绝热压缩，使体系温度升高，而绝热膨胀，可获得低温。



绝热过程方程式

- ❖ 理想气体在绝热可逆过程中, 三者遵循的关系式称为绝热过程方程式, 可表示为:

$$PV^r = K_1$$

$$TV^{r-1} = K_2$$

$$P^{1-r}T^r = K_3$$

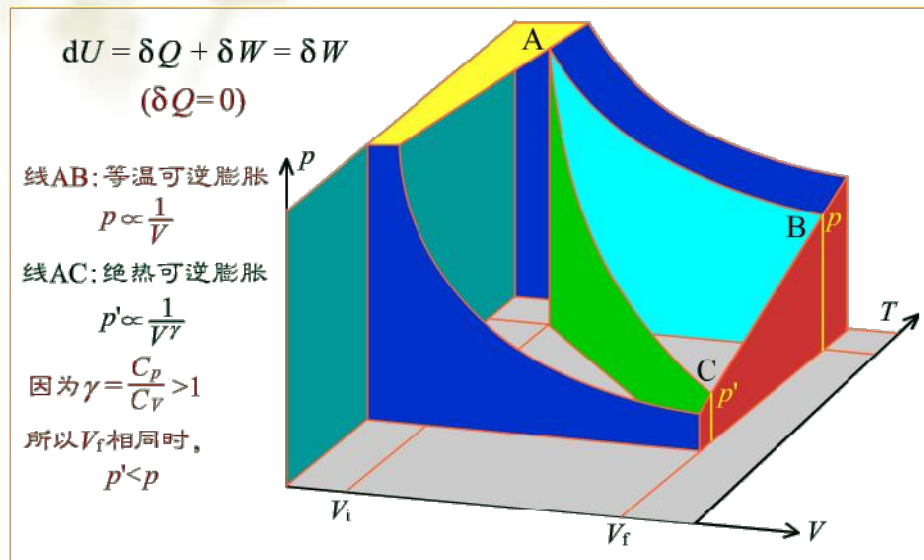
式中, K_1 K_2 K_3 均为常数 $r = C_p/C_v$

在推导这公式的过程中, 引进了理想气体、绝热可逆过程和 C_v 是与温度无关的常数等限制条件。



绝热可逆过程的膨胀功

理想气体等温可逆膨胀所作的功显然会大于绝热可逆膨胀所作的功，这在 $P-V-T$ 三维图上看得更清楚。



在 $P-V-T$ 三维图上,
黄色的是等压面;
蓝色的是等温面;
红色的是等容面。

1) 体系从A点等温可逆膨胀到B点，AB线下的面积就是等温可逆膨胀所作的功。



- ❖ 2)如果同样从A点出发，作绝热可逆膨胀，使终态体积相同，则到达C点，AC线下的面积就是绝热可逆膨胀所作的功。

显然，AC线下的面积小于AB线下的面积，C点的温度、压力也低于B点的温度、压力。

两种功的投影图

从两种可逆膨胀曲面在 PV 面上的投影图看出



同样从A点出发，达到相同的终态体积，等温可逆过程所作的功（AB线下面积）大于绝热可逆过程所作的功（AC线下面积）。

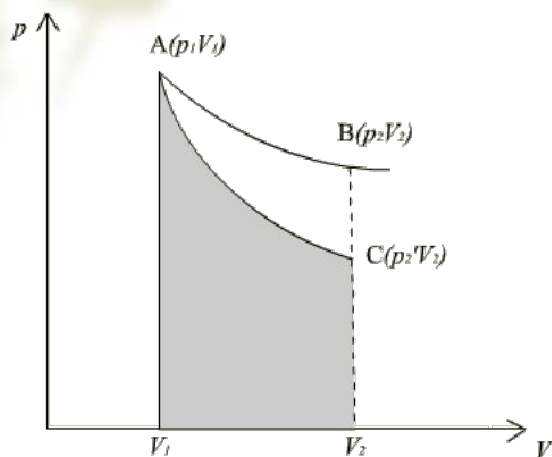


图1.6 绝热可逆过程(AC)与等温可逆过程(AB)功的图解(示意图)

AB线斜率：

AC线斜率：

因为绝热过程靠消耗热力学能做功，要达到相同终态体积，温度和压力必定比B点低。

一:理想气体绝热可逆过程的功:

二:绝热状态变化过程的功



针对第二式的说明:

因为计算过程中未引入其它限制条件，所以该公式适用于定组成封闭体系的一般绝热过程，不一定是理想气体，也不一定是可逆过程。



§1.7

实际气体

节流过程

转化曲线

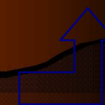
节流过程的 U 和 H

决定 μ_{J-T} 值的因素

转化温度

van der Waals 方程

等焓线



节流过程 (throttling process)

在一个圆形绝热筒的中部有一个多孔塞和小孔，使气体不能很快通过，并维持塞两边的压差。

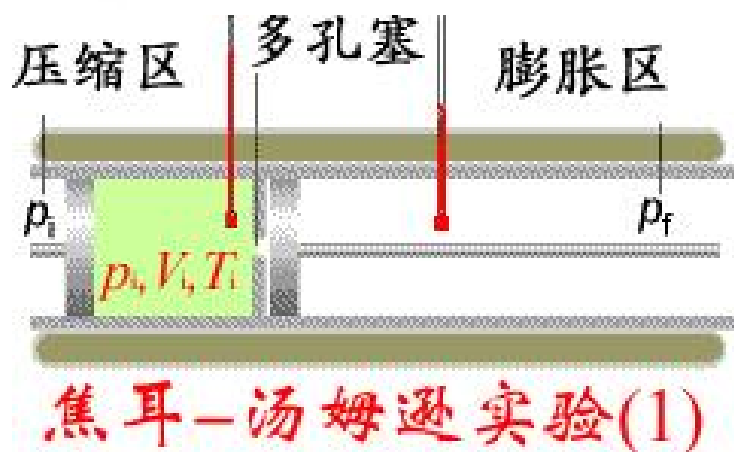


图1是始态，左边有状态为 $P_i T_i V_i$ 的气体。

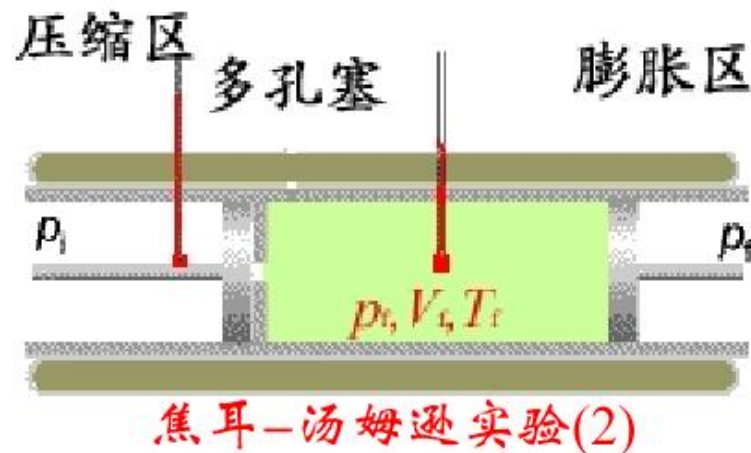


图2是终态，左边气体压缩，通过小孔，向右边膨胀，气体的终态为 $P_f T_f V_f$ 。



节流过程的U和H

节流过程是在绝热筒中进行的， $Q=0$ ，所以： $U_2-U_1=-W$

开始，环境将一定量气体压缩时所作功（即以气体为体系得到的功）为：

$$W_1=-P_1\Delta V=P_1V_1$$

气体通过小孔膨胀，对环境做功为： $W_2=-P_2\Delta V$

在压缩和膨胀时体系净功的变化应该是两个功的代数和



$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

即： $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

移项得： $H_1 = H_2$ 等焓过程



转化温度 (inversion temperature)

在常温下，一般气体的 μ 均为正值。

例如，空气的 $\mu_{J-T}=0.4\text{k}/102.325\text{kPa}$ ，

即压力下降 102.325kPa ，气体温度下降 0.4k 。

但 H_2 和 He 等气体在常温下， $\mu_{J-T}<0$ ，经节流过程，

温度反而升高。若降低温度，可使它们的 $\mu_{J-T}>0$ 。

当 $\mu_{J-T}=0$ 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。

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



等焓线 (isenthalpic curve)

为了求 μ_{J-T} 的值，必须作出等焓线，这要作若干个节流过程实验。

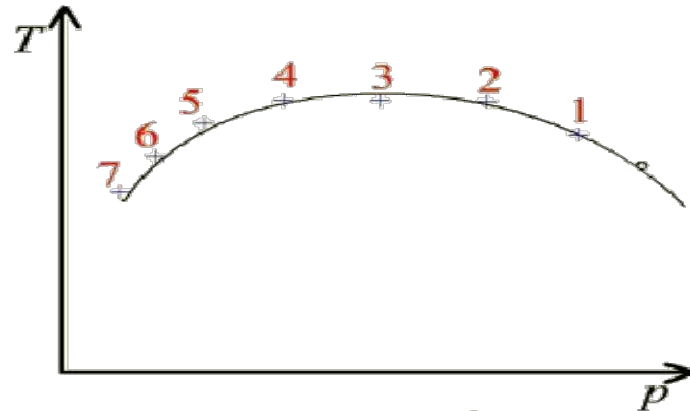


图1.9 气体的等焓线

实验1，左方气体为 P_1, T_1 ，经节流过程后终态为 P_2, T_2 ，在 $T-p$ 图上标出1、2两点。



实验2, 左方气体仍为, 调节多孔塞或小孔大小, 使终态的压力、温度为 P_3, T_3 , 这就是 $T-p$ 图上的点3。

如此重复, 得到若干个点, 将点连结就是等焓线。

显然, 在点3左侧, $\mu > 0$

在点3右侧, $\mu < 0$

在点3处, $\mu = 0$



转化曲线 (*inversion curve*)

在常温下，一般气体的 μ_{J-T} 均为正值。

例如：

空气的 $\mu_{J-T}=0.4\text{K}/101.325\text{kPa}$ ，

即压力下降 101.325kPa , 气体温度下降 0.4K 。

但 H_2 和 He 等气体在常温下，经节流过程，温度反而升高。若降低温度，可使它们的 $\mu_{J-T} > 0$ 。

当 $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变



转化曲线 (*inversion curve*)

选择不同的起始状态 P_1, T_1 , 作若干条等焓线。

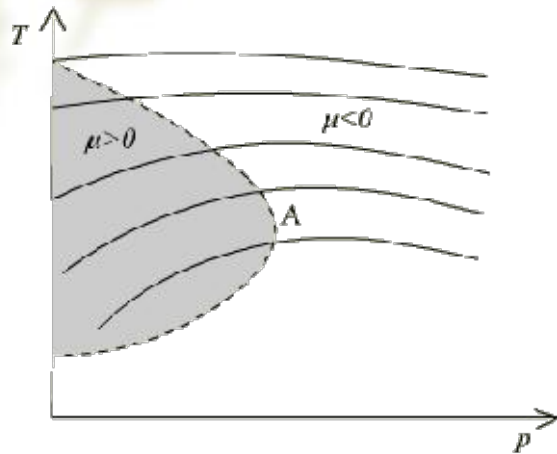


图1.10 气体的转化曲线

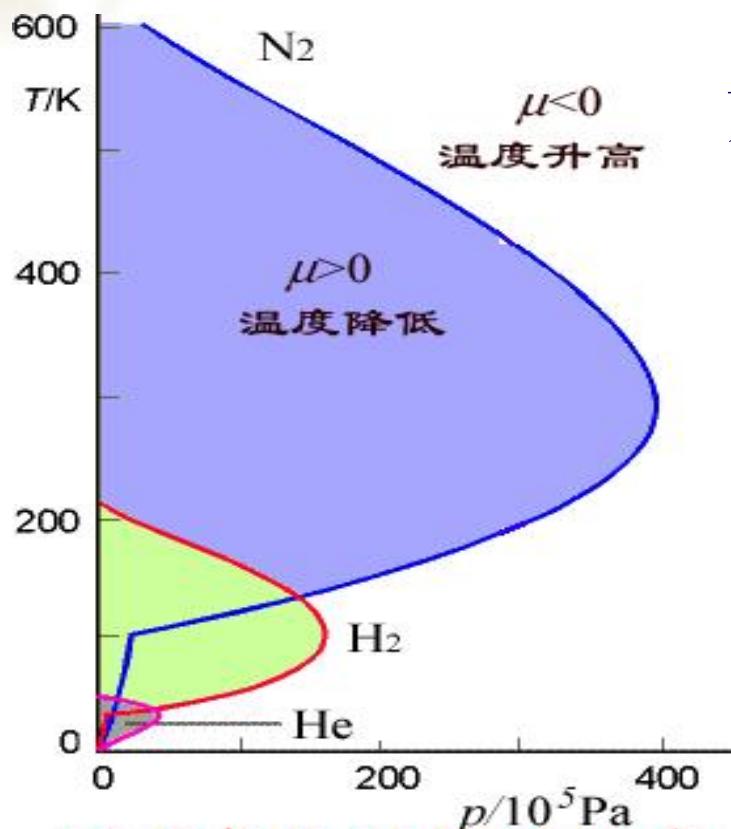
在虚线以左, $\mu_{J-T} > 0$, 是致冷区, 在这个区内, 可以把气体液化; 虚线以右, $\mu_{J-T} < 0$ 是致热区, 气体通过节流过程温度反而升高。

将各条等焓线的极大值相连, 就得到一条虚线, 将 $T-p$ 图分成两个区域。



转化曲线 (*inversion curve*)应用

显然,工作物质(即筒内的气体)不同,转化曲线的 T,p 区间也不同。



不同气体的转化曲线

如图可知,

N_2 的转化曲线温度高,能液化的范围大;

H_2 和 He 则很难液化。



决定 μ_{J-T} 值的因素

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

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

实际气体分子间有引力, 在等温时, 升高压力, 分子间距离缩小, 分子间位下降, 热力学能也就下降。

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

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



van der Waals 方程

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

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

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

等温下, 实际气体的 dH , dU 不等于零。



§1.8

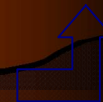
热化学

- 反应进度

等压、等容热效应

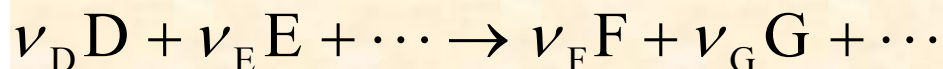
热化学方程式

- 压力的标准态



一. 反应进度 (extent of reaction)

设某反应



$$t = 0, \xi = 0$$

$$n_{D,0}$$

$$n_{E,0}$$

$$n_{F,0}$$

$$n_{G,0}$$

$$t = t, \xi = \xi$$

$$n_D$$

$$n_E$$

$$n_F$$

$$n_G$$

20世纪初比利时的Dekonder引进反应进度 ξ 的定义为：

$$\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \xi \text{ 单位: mol}$$

$n_{B,0}$ 和 n_B 分别代表任一组分B 在起始和 t 时刻的物质的量。
 ν_B 是任一组分B的化学计量数，对反应物取负值，对生成物取正值。



引入反应进度的优点：

在反应进行到任意时刻，可以用任一反应物或生成物来表示反应进行的程度，所得的值都是相同的，即

$$d\xi = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_E}{\nu_E} = \frac{dn_F}{\nu_F} = \frac{dn_G}{\nu_G} = \dots$$

反应进度被应用于反应热的计算、化学平衡和反应速率的定义等方面。

注意：

应用反应进度，必须与化学反应计量方程相对应



二.等压、等容热效应

反应热效应:

当体系发生反应之后,使产物的温度回到反应前始态时的温度,体系放出或吸收的热量,称为该反应的热效应。

等压热效应 Q_p 反应在等压下进行所产生的热效应为 Q_p ,如果不作非膨胀功,则 $Q_p = \Delta_r H$ 。

等容热效应 Q_v 反应在等容下进行所产生的热效应为 Q_v

如果不作非膨胀功, $Q_v = \Delta_r U$,氧弹量热计中测定的是 Q_v 。

Q_p 与 Q_v 的关系: $Q_p = Q_v + \Delta n RT$

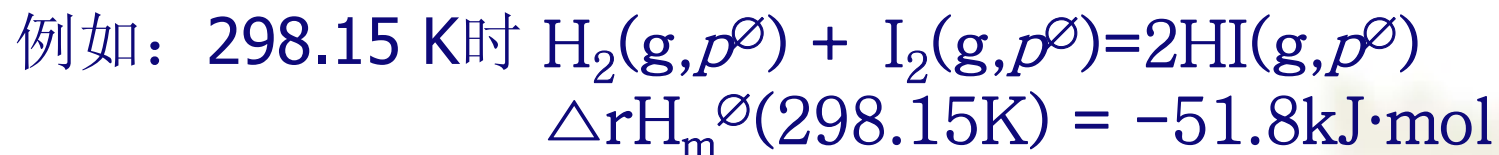
$$\text{或 } \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n RT$$

式中 Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值,并假定气体为理想气体。



三. 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。因为 U, H 的数值与体系的状态有关，所以方程式中应该注明物态、温度、压力、组成等。对于固态还应注明结晶状态。



式中： $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 表示反应物和生成物都处于标准态时，在298.15 K，反应进度为1 mol 时的焓变。 p^\ominus 代表气体的压力处于标准态。



四. 压力的标准态

气体的标准态：

压力为 P^\ominus 的理想气体，是假想态。固体、液体的标准态：压力为 P^\ominus 的纯固体或纯液体。

标准态不规定温度，每个温度都有一个标准态。

一般298.15 K时的标准态数据有表可查。

为方便起见，298.15 K用符号表示。



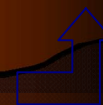
§ 1.9 赫斯定律

定义:

反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。不管反应是一步完成的，还是分几步完成的，其热效应相同，当然要保持反应条件（如温度、压力等）不变

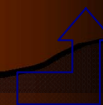
应用:

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



§ 1.10 几种热效应

- 化合物的生成焓
- 离子生成焓
- 燃烧焓
- 溶解热
- 稀释热



一. 化合物的生成焓

1. 标准摩尔生成焓 (standard molar enthalpy of formation)

在标准压力下，反应温度时，由最稳定的单质合成标准状态下一摩尔物质的焓变，称为该物质的标准摩尔生成焓，用下述符号表示： $\Delta_f H_m^\ominus$ (物质，相态，温度)

- 没有规定温度，一般298.15 K时的数据有表可查。
- 生成焓仅是个相对值，相对于稳定单质的焓值等于零。

利用各物质的摩尔生成焓求化学反应焓变：

生成物的摩尔生成焓与其对应的系数积的和减去反应物的摩尔生成焓与其对应的系数积的和



二. 自键焓估算生成焓

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

键的分解能

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，称为键的分解能即键能，可以用光谱方法测定。显然同一个分子中相同的键拆散的次序不同，所需的能量也不同，拆散第一个键花的能量较多。

键焓

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



二. 自键焓估算生成焓

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

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



三. 离子生成焓

因为溶液是电中性的，正、负离子总是同时存在，不可能得到单一离子的生成焓。

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

$$\Delta_f H_m \{ \text{H}^+ (\infty \text{ aq}) \} = 0$$

其它离子生成焓都是与这个标准比较的相对值。



四. 燃烧焓

在标准压力下，反应温度时，物质B完全氧化成相同温度的指定产物时的焓变称为标准摩尔燃烧焓（Standard molar enthalpy of combustion）

用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ (物质、相态、温度) 表示。

- 下标“c”表示combustion。
- 上标“ \ominus ”表示各物均处于标准压力下。
- 下标“m”表示反应进度为1 mol时。

指定产物通常规定为： $C \rightarrow CO_2(g)$ $H \rightarrow H_2O(l)$ $N \rightarrow N_2(g)$
 $S \rightarrow SO_2(g)$ $Cl \rightarrow HCl(aq)$ 金属 \rightarrow 游离态

显然，规定的指定产物不同，焓变值也不同，查表时应注意。
298.15 K时的燃烧焓值有表可查。

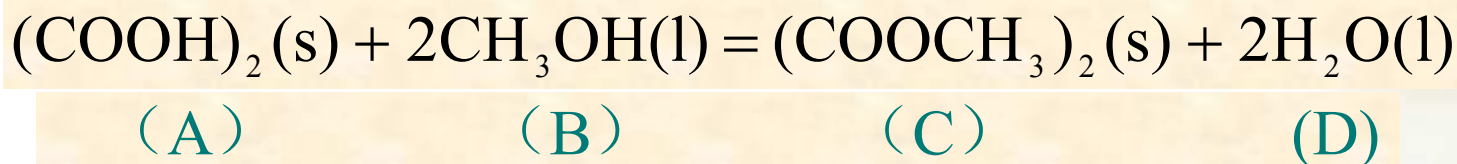


五. 利用燃烧焓求化学反应的焓变

化学反应的焓变值等于各反应物燃烧焓的总和减去各产物燃烧焓的总和。

用通式表示为：
$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$$

例如：在298.15 K和标准压力下，有反应：



则：
$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{A}) + 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{B}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C})$$

用这种方法可以求一些不能由单质直接合成的有机物的生成焓



六. 溶解热

溶解热是指溶解过程中的焓变值，通常分为两种：

积分溶解热：

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

微分溶解热：

在给定浓度的溶液里，加入 dn_2 溶质时，所产生的热效应与加入溶质量的比值。用公式表示为：

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

由于加入溶质量很少，溶液浓度可视为不变。



稀释热

稀释热也可分为两种：

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

微分稀释热： 在一定浓度的溶液中加入溶剂 dn_1 产生的热效应与加入溶剂量比值，

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

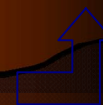
它的值无法直接测定，从积分溶解热曲线上作切线求得。



§ 1.11 反应热与温度的关系 ——基而霍夫定律

反应焓变值一般与温度关系不大。如果温度区间较大,在等压下虽化学反应相同,但其焓变值则不同。

在1858年首先由Kirchoff提出了焓变值与温度的关系式,所以称为Kirchoff定律,有两种表示形式。



1. 微分式 $\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p = \Delta C_p$

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

2. 积分式 $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

ΔC_p 也是温度的函数，只要将 $C_p - T$ 的关系式代入，就可从一个温度时的焓变求另一个温度下的焓变。

如有物质发生相变，就要进行分段积分。



§ 1.12

热力学第一定律的微观说明

🏆 热力学能

🏆 能量均分原理

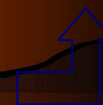
🏆 功

🏆 热

🏆 热和功微观说明示意图

🏆 热容

🏆 运动自由度



一. 热力学能

设在一个封闭的近独立子体系（粒子之间相互作用能很少）中，粒子的总数为 N ，分布在能量不同的 $\sum_i \varepsilon_i$ 个能级上，在 ε_i 能级上的粒子数为 n_i ，则有：

$$N = \sum_i n_i \quad (1) \quad U = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (2)$$

对（2）式微分，得：

$$dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

对照宏观的第一定律， $dU = \delta Q + \delta W$

就可找出 Q 和 W 与微观量的对应关系。

1: $\sum_i n_i d\varepsilon_i$ 项是各能级上粒子数不变，能级升高或降低所引起的热力学能的变化值。



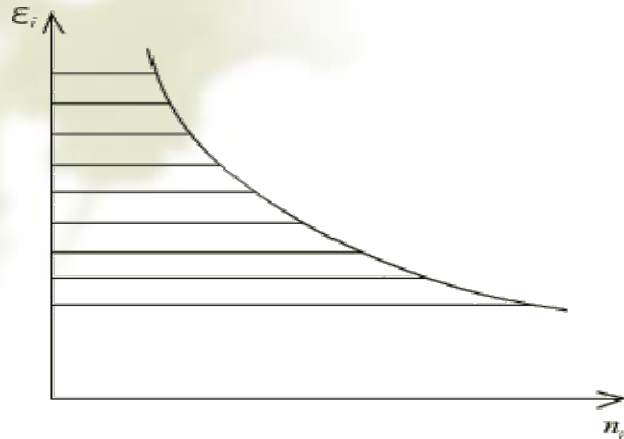
1: $\sum_i n_i d\varepsilon_i$ 项是各能级上粒子数不变，能级升高或降低所引起的热力学能的变化值。

2: $\sum_i \varepsilon_i dn_i$ 项代表热，说明能级保持不变，而各能级上的粒子数发生改变。

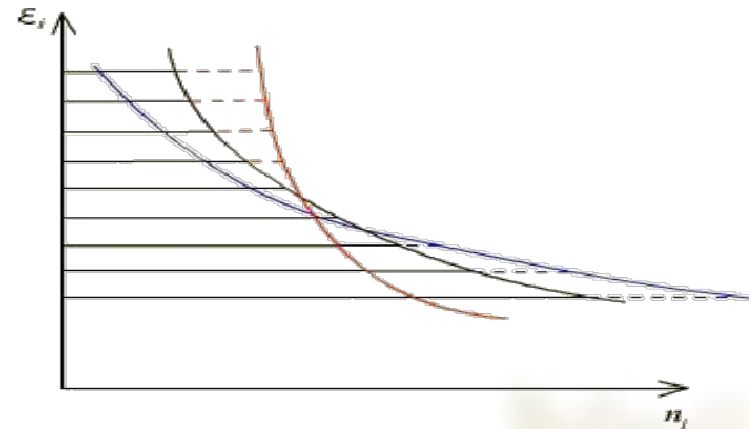
待续



二. 热和功微观说明示意图



功和热的微观说明 (示意图) (a)



功和热的微观说明 (示意图) (b)

图 (a) 是某热力学体系在平衡态时的正常分布。

纵坐标表示能量, 若干水平线表示能级。

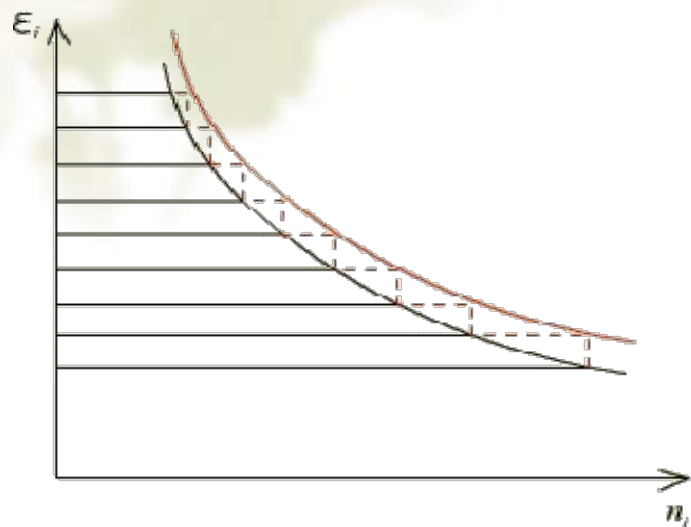
横坐标表示粒子数, 能级线段的长短表示粒子数的多少。

当体系吸热时, 高能级上的粒子数增多, 低能级上粒子数减少, 但能级未变, 最后分布如红线所示。

体系放热时, 情形刚好相反, 如兰线所示。



三. 热和功微观说明示意图



功和热的微观说明 (示意图) (c)

当环境对体系做功时，体系能级升高，而各能级上的粒子数未变，如红线所示，相当于分布图往上平移。
当体系对外做功时，则分布图将向下平移。



四. 热容

热力学能是粒子内部能量的总和，主要包括平动(t)、转动(r), 振动(v)、电子(e)和核(n)等能量的总和。

$$C_V = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v} + C_{V,e} + C_{V,n}$$

由于电子和核的能级间隔大，通常温度下都处于基态，它们对 C_V 的贡献一般可以忽略，则 C_V 的表示式为：

$$C_V = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v}$$



五. 运动自由度

分子种类	平动自由度 f_t	转动自由度 f_r	振动自由度 f_v ($f_v = 3n - f_t - f_r$)
单原子分子	3	2	0
双原子分子	3	2	0
线性多原子分子	3	2	$3n - 5$
非线性多原子分子	3	3	$3n - 6$



六. 能量均分原理

经典热力学中，把每一个方向上的平均能量称为一个平方项，它对总能量的贡献为 $(1/2)kT$ 。

如果把每一个平方项称为一个自由度，则能量是均匀地分配在每一个自由度上，这就是经典的能量均分原理。

一个振动自由度，动能和位能各贡献 $(1/2)kT$ ，所以对能量总的贡献为 kT 。

对1 mol单原子气体分子，则：

$$\varepsilon_{m,t} = L \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$$

$$C_{V,m} = L \cdot \frac{3}{2} k = \frac{3}{2} R$$



对1 mol双原子气体分子

$$\epsilon_m = \epsilon_{m,t} + \epsilon_{m,r} + \epsilon_{m,v}$$

低温时:

$$\epsilon_m = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT = \frac{5}{2}RT \quad C_{v,m} = \frac{5}{2}R$$

因为振动能级间隔大，低温时振动处于基态，对能量贡献可忽略不计。

高温时:

$$\epsilon_m = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + RT = \frac{7}{2}RT$$

$$C_{v,m} = \frac{7}{2}R$$





中国移动通信集团
CHINA MOBILE
北京奥运会通信服务
Beijing Olympic Games Communication Service

再 见



TMS