

物理化学



Copyright © 2006 by H.-T. ZHANG



第2章 热力学第一定律及其应用

2.1 热力学概论

2.2 热平衡和热力学第零定律

2.3 热力学的一些基本概念

2.4 热力学第一定律

2.5 准静态过程与可逆过程

2.6 焓

2.7 热容

2.8 热力学第一定律对理想气体的应用

第2章 热力学第一定律及其应用



2.9 Carnot循环

2.10 Joule-Thomson效应——实际气体的 ΔH 和 ΔU

2.11 热化学

2.12 Hess定律

2.13 几种热效应

2.14 反应焓变与温度的关系——Kirchhoff定律

2.15 绝热过程——非等温反应



2.1 热力学概论

热力学的目的和内容

热力学方法和局限性

热力学的目的和内容



热力学是研究热、功和其他形式能量之间的关系以及它们所引起的体系状态的变化。广义地说，热力学研究体系的宏观性质之间的关系。



热力学的内容

✓ 平衡热力学

处理平衡体系

和分子结构的任何理论无关

温度 温度与宏观性质的关系

大数（大量粒子）体系

广义速率 $r = 0$

过程无关 状态性质



热力学的内容

✓ 化学热力学

应用热力学原理研究化学过程的物理、化学现象

✓ 不可逆热力学（非平衡态热力学）

处理非平衡体系和速率过程



热力学的方法和局限性

✓ 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。

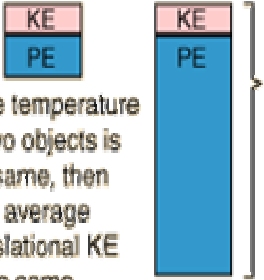
✓ 局限性

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。



2.2 热平衡和热力学第零定律——温度的概念

温度概念的建立和温度的测量是以热平衡现象为基础。



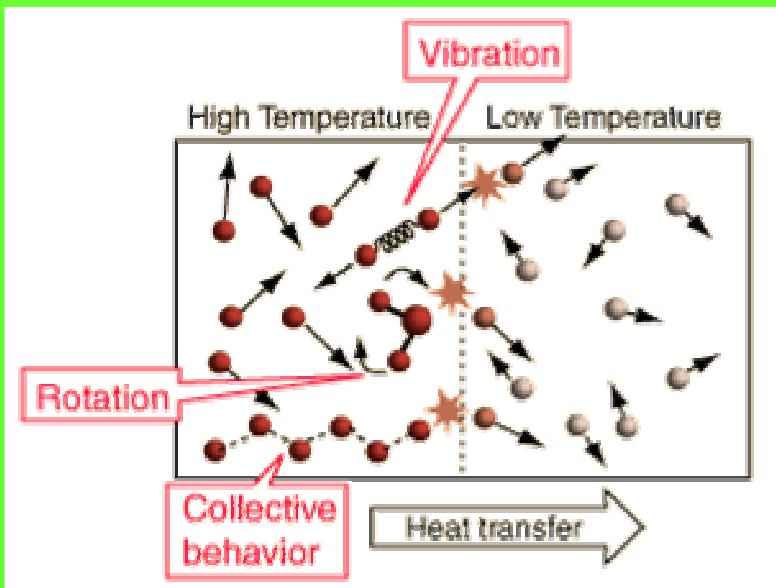
If the temperature of two objects is the same, then their average translational KE is the same.

Their internal energies and specific heats will not necessarily be the same.

$$\left[\frac{1}{2}mv^2 \right]_{\text{average}} = \frac{3}{2}kT$$

defines the kinetic temperature

k = Boltzmann constant



High Temperature

Low Temperature

Vibration

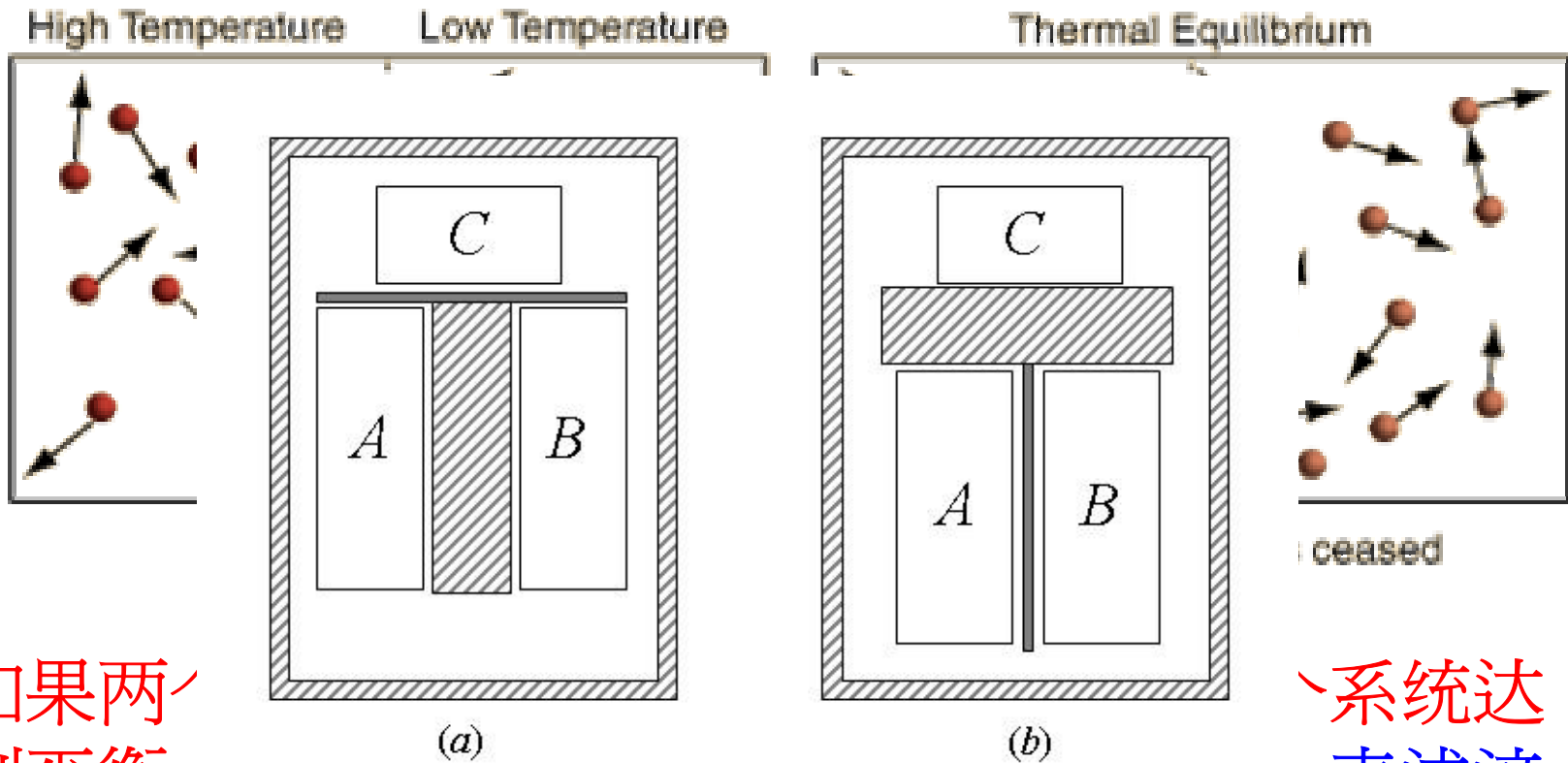
Rotation

Collective behavior

Heat transfer



热力学第零定律



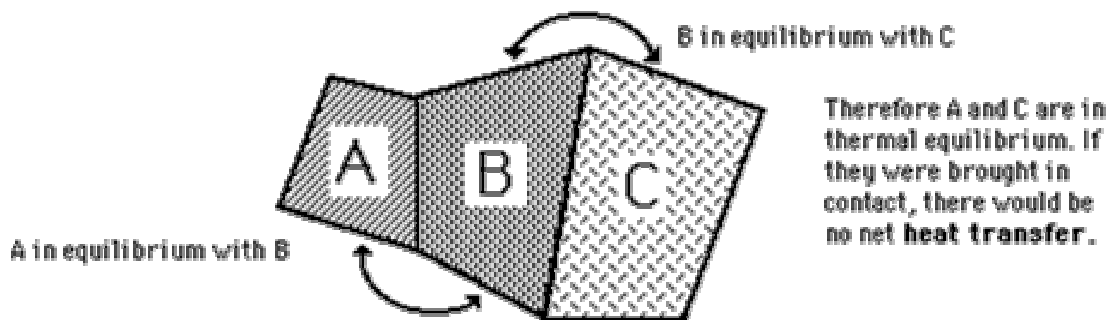
如果两
到平衡

两个系统的共同物理性质——温度

系统达
表述这



温度的测量



绝热壁
导热壁

$$T_K = T_C + 273.15$$

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32)$$

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32$$

Freezing point of water

273.15 K

0°C

32°F

Kelvin

Celsius

Fahrenheit

第三种物质：温标

温度的定义与测量原理



- **温度的定义**：温度衡量物体冷热程度的物理量，从能量角度，温度描述系统不同自由度间能量分布状况的物理量；从热平衡观点看，温度是描述热平衡系统冷热程度的物理量，它标志着系统内部分子无规则运动的剧烈程度。
- **温度测量原理**：借助某种物质某些性质（如体积，长度、电阻等）随温度变化的一定规律来测量温度。

温标



- ❖ 温标：一个用来衡量温度的标准尺度，简称温标。
- ❖ 温标的种类：
 - 经验温标：借助于某种物质的物理性质与温度的变化关系，用实验方法或经验公式所确定的温标。
 - 华氏温标：以水银作为测温介质，水银体积随温度变化为依据，规定水的沸点为212度，氯化铵和冰的混合物温度为0度，这两个固定点间均212份，每份为1度，记作 1°F



摄氏温标：把水的沸点温度定为100度，冰点定为0度，用这两个固定点来分度水银温度计，将两个固定点之间的距离分为100份，每一份为1度，记作 1°C ;

其它经验温标还有：**兰氏温标**、**列氏温标**等。

经验温标的缺点：局限性与随意性。一是限制了其它测温物质的使用，一是限制了温度计的使用范围。

热力学温标：开尔文利用热力学第二定律的推论提出的一种温标，即我们说的绝对温标。用K表示。这种温标与测量温度的介质无关。



国际温标

为了方便实用，国际建立的一种温标，这种温标具有以下条件

- (1) 尽可能接近热力学温度；
- (2) 复现精度高（这样可各国可方便准确地复现同样的温标）；
- (3) 用于复现的温标的温度计使用方便、性能稳定；



1990年国际温标 (ITS-90) 简介

定义固定点温度 ITS-90国际温标中采用了17个固定点

表 1-9 常用温度计的种类及特性

原理	种类		使用温度范围 ℃	量值传递的温 度范围, ℃	准确度, ℃	线性化	响应速度	记录与 控制	价格
膨 胀	水银温度计		-50~650	-50~550	0.1~2	可	中	不 适 合	贱
	有机液体温度计		-200~200	-100~200	1~4	可	中	不 适 合	
	双金属温度计		-50~500	-50~500	0.5~5	可	慢	不 适 合	
压 力	液体压力温度计		-30~600	-30~600	0.5~5	可	中	适 合	贱
	蒸汽压力温度计		-20~350	-20~350	0.5~5	非	中	适 合	
电 阻	铂电阻温度计		-260~1000	-260~630	0.01~5	良	中	适 合	贵 中
	热敏电阻温度计		-50~350	-50~350	0.3~5	非	快	适 合	
热 电 动 势	热 电 温 度 计	B S·R	0~1800	0~1600	4~8	可	快	适 合	贵 贵
			0~1600	0~1300	1.5~5	可			
	电 温 度 计	N K E J T	0~1300	0~1200	2~10	良	快	适 合	中
			-200~1200	-180~1000	2~10	良			
			-200~800	-180~700	3~5	良			
			-200~800	-180~600	3~10	良			
			-200~350	-180~300	2~5	良			
热 辐 射	光学高温计		700~3000	900~2000	3~10	非	—	不 适 合	中
	光电高温计		200~3000	—	1~10	—	快	适 合	
	辐射温度计		约100~约3000	—	5~20	非	中		
	比色温度计		180~3500	—	5~20	—	快	贵	



温度测量的基本原理

热力学第零定律 处于热力学平衡状态的所有物体均具有某一共同的宏观物理性质，这个性质就是温度。在温度测量时，选择适当的温度计，要测量时将温度计与被测物体接触，经过一段时间的热平衡后，温度计就可显示出被测物质温度。

温度测量方法

接触法：与被测物体接触，准确度高，但会破坏物体原有的热平衡

非接触法：不与被测物体接触，不破坏物体的热平衡，常用来测量高温物体及系统的温度

表 1-9 常用温度计的种类及特性

原理	种类		使用温度范围 ℃	量值传递的温 度范围, ℃	准确度, ℃	线性化	响应速度	记录与 控制	价格
膨胀	水银温度计		-50~650	-50~550	0.1~2	可	中	不 适 合	贱
	有机液体温度计		-200~200	-100~200	1~4	可	中	不 适 合	
	双金属温度计		-50~500	-50~500	0.5~5	可	慢	不 适 合	
压力	液体压力温度计		-30~600	-30~600	0.5~5	可	中	适 合	贱
	蒸汽压力温度计		-20~350	-20~350	0.5~5	非	中	适 合	
电阻	铂电阻温度计		-260~1000	-260~630	0.01~5	良	中	适 合	贵中
	热敏电阻温度计		-50~350	-50~350	0.3~5	非	快	适 合	
热 电 动 势	热 电 温 度 计	B S·R	0~1800	0~1600	4~8	可	快	适 合	贵
			0~1600	0~1300	1.5~5	可			
	N K E J T	0~1300	0~1200	2~10	良 良 良 良 良	快	适 合	中	
		-200~1200	-180~1000	2~10					
		-200~800	-180~700	3~5					
		-200~800	-180~600	3~10					
-200~350	-180~300	2~5							
热 辐 射	光学高温计		700~3000	900~2000	3~10	非	—	不 适 合	中
	光电高温计		200~3000	—	1~10	非	快 中 快	适 合	
	辐射温度计		约100~约3000	—	5~20				
	比色温度计		180~3500	—	5~20				贵



2.3 热力学的一些基本概念

系统与环境

系统的分类

系统的性质

热力学平衡态

状态函数和状态方程

过程与途经

热和功



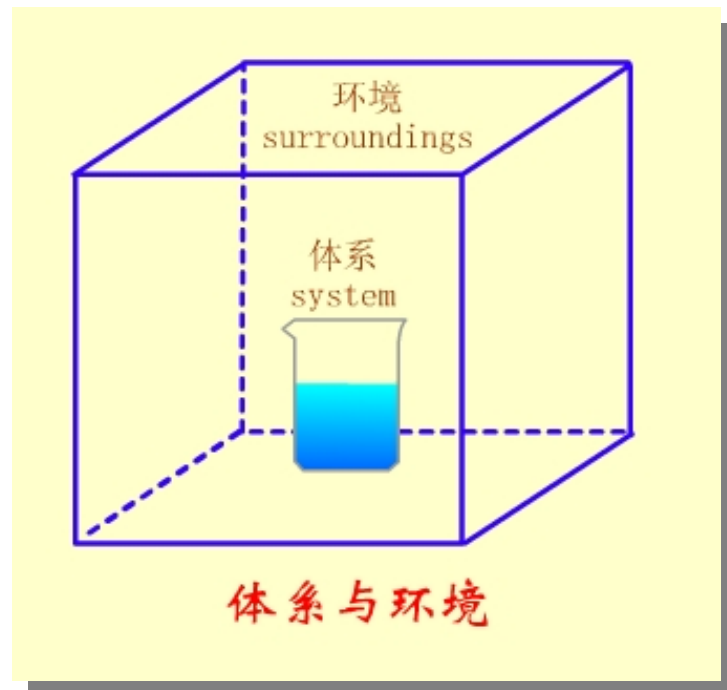
系统与环境

系统 (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系统，亦称为物系或体系。

环境 (surroundings)

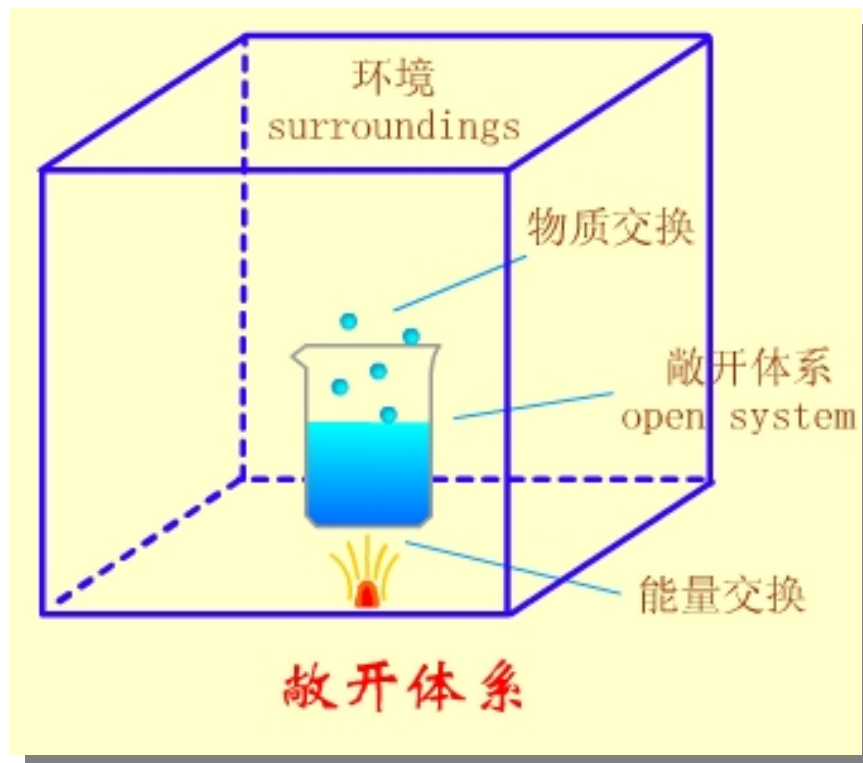
与系统密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。



根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类

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

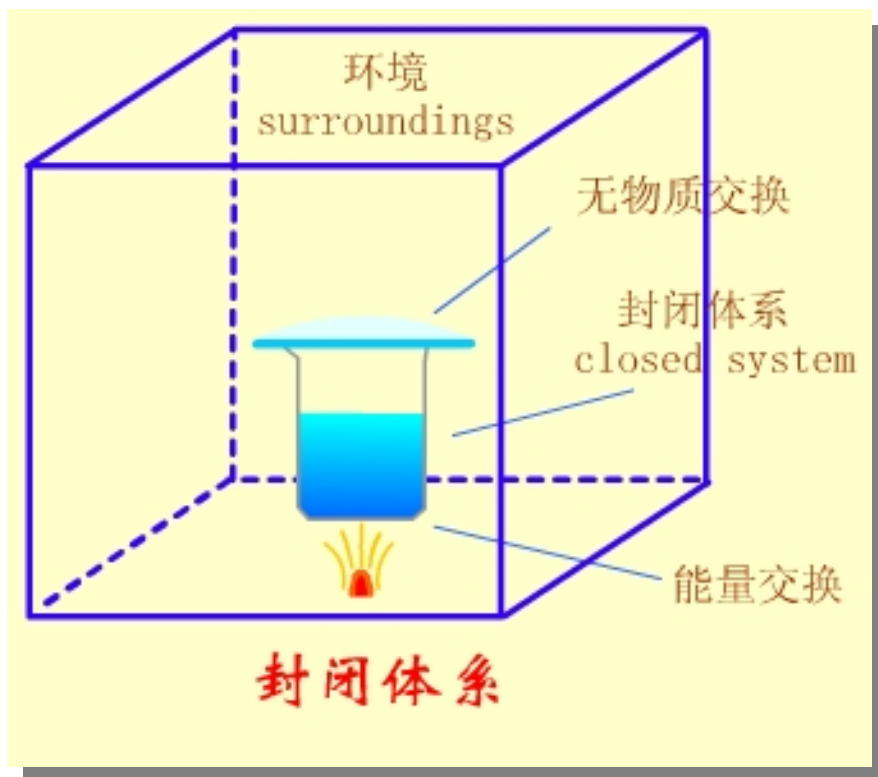




系统的分类

封闭体系 (closed system)

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换

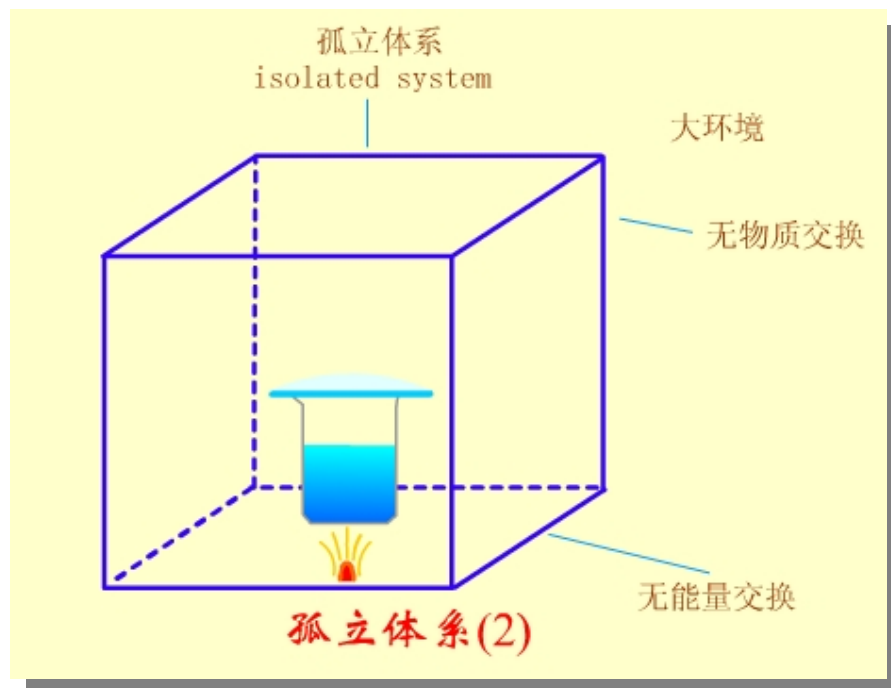
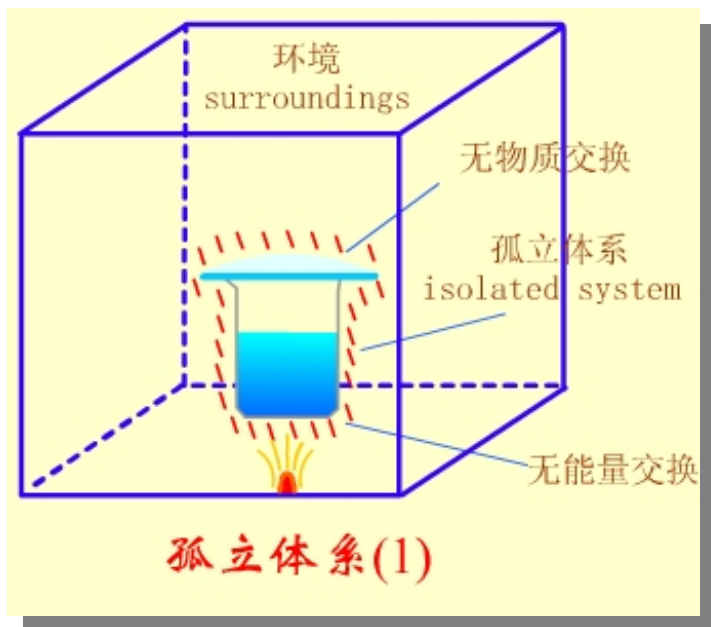




系统的分类

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。





系统的性质

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：

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。

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。

系统的两个容量性质相除成为强度性质



热力学平衡态

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：

热平衡 (thermal equilibrium) 体系各部分**温度相等**。

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。

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。

化学平衡 (chemical equilibrium) 反应体系中各物的**数量**不再随时间而改变。

独立变量与系统的定态描述



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。



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：

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

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

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

对于多组分均相系统

$$T=f(p, V, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

热力学不能导出具体系统的状态方程。



过程和途径

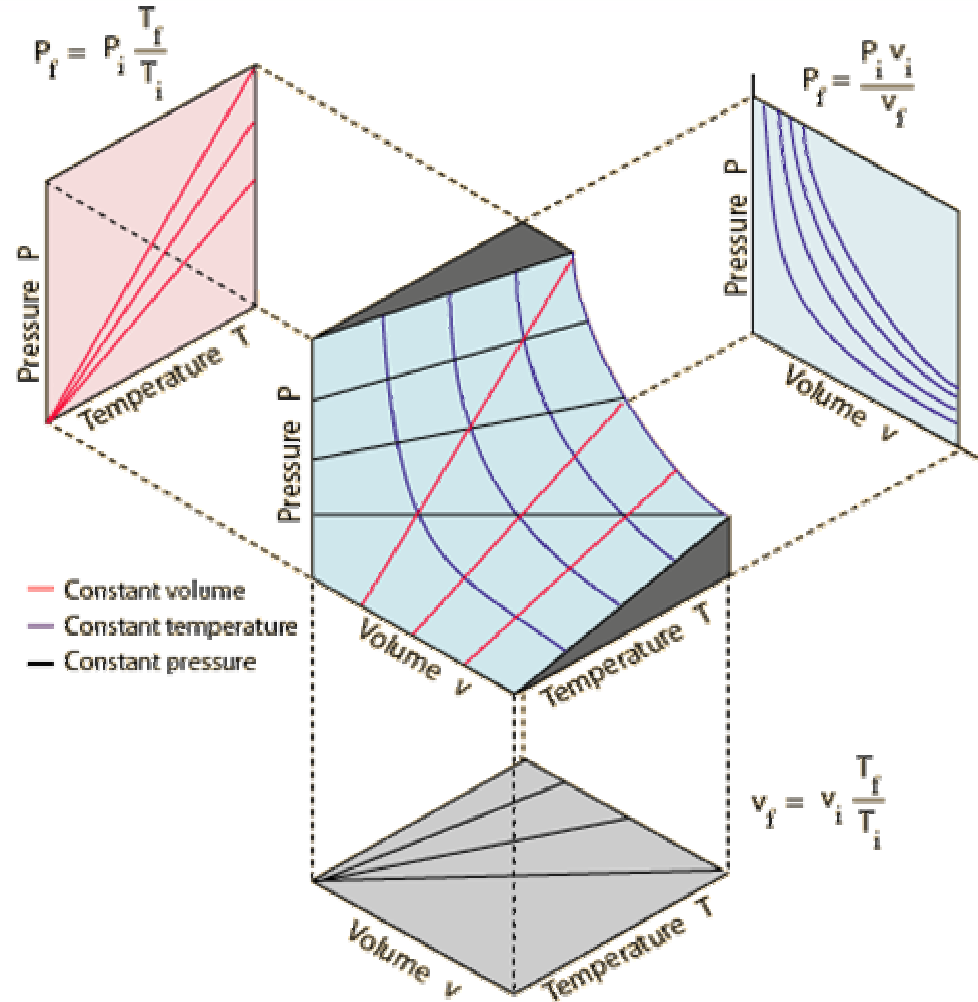
由始态到终态的变化 热力学过程

1. 等温过程 $T_1=T_2=T_S$
2. 等压过程 $p_1=p_2=p_S$
3. 等容过程 $V_1=V_2=V_S$
4. 绝热过程 $Q=0$
5. 循环过程 $\Delta P=0$

具体的步骤 途径



等温线 等压线 等容线





热和功

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， **$Q < 0$** 。

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**都不是状态函数，其数值与变化途径有关。

能量量纲 [δ]

功：强度因素 × 广度因素变化量

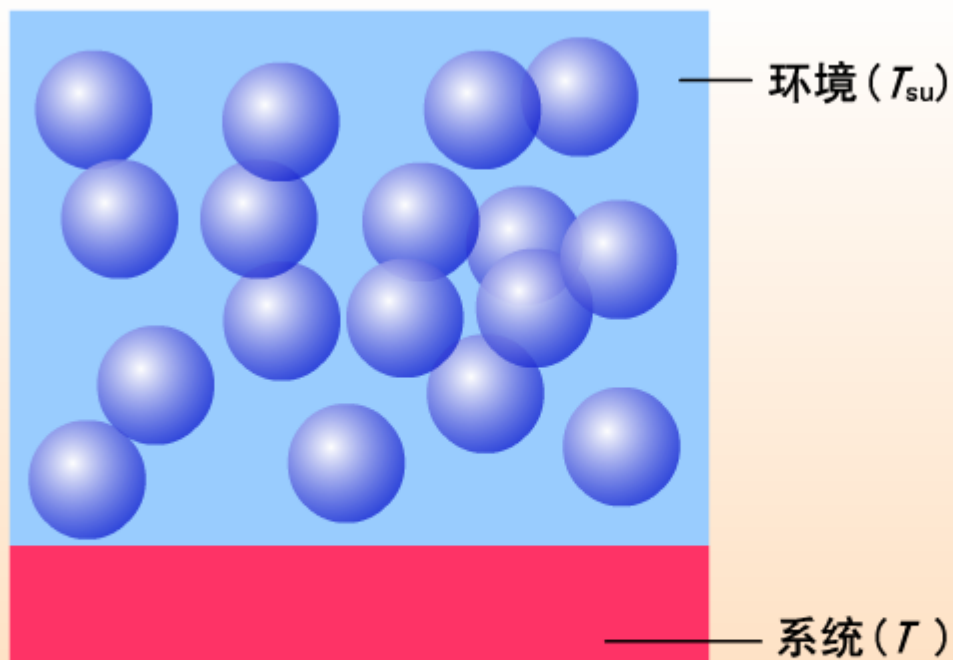
能量传递的方向

功值的大小

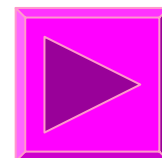


功的种类	强度因素	广度因素的改变	功的表示 δW
机械功	F (力)	dl (位移)	Fdl
电功	E (外加电位差)	dQ (通过的电量)	EdQ
反抗引力的功	mg (质量×重力加速度)	dh (高度的改变)	$mgdh$
膨胀功	p_e (外压)	dV (体积的改变)	$-p_e dV$
表面功	γ (表面张力)	dA (面积的改变)	γdA

功是大量质点有序运动传递的能量[J]
热是大量质点无序运动传递的能量[J]

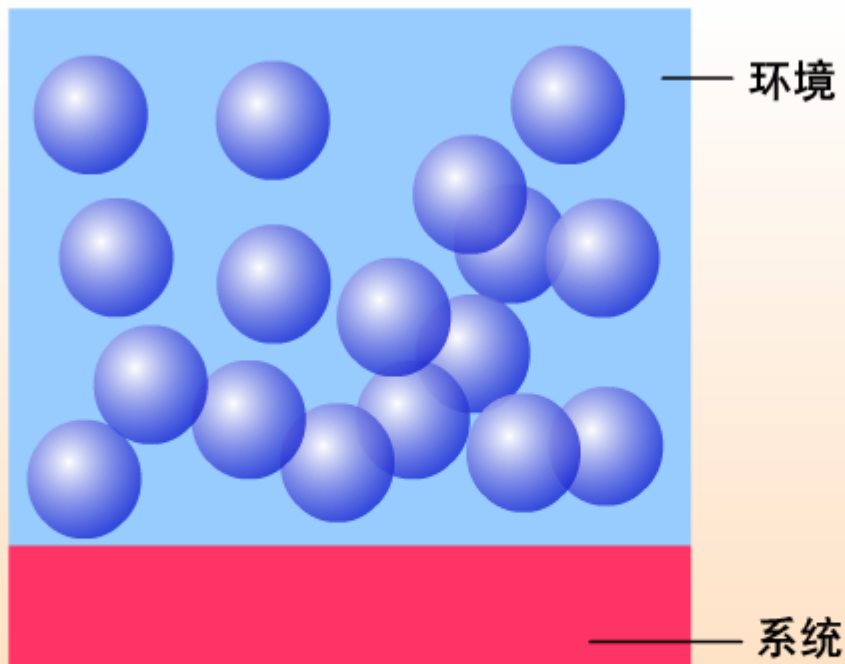


热





功是大量质点有序运动传递的能量[J]
热是大量质点无序运动传递的能量[J]



体积功





2.4 热力学第一定律

- 热功当量
- 能量守恒定律
- 热力学能
- 第一定律的文字表述
- 第一定律的数学表达式



热功当量

焦耳(Joule)和迈耶(Mayer)自1840年起, 历经20多年, 用各种实验求证热和功的转换关系, 得到的结果是一致的。

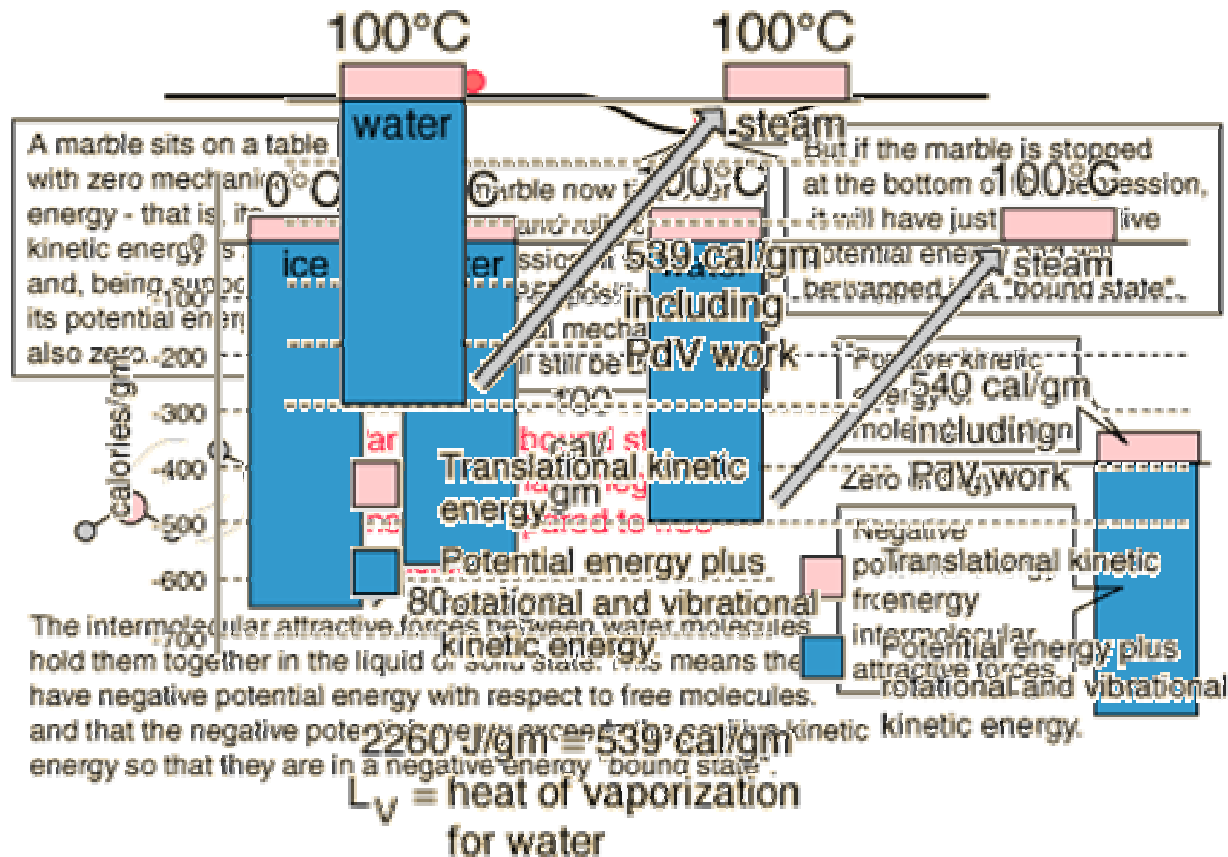
$$\text{即: } 1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

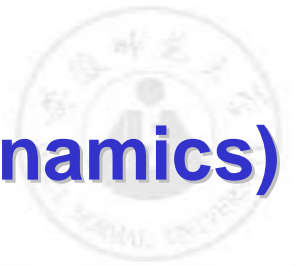
这就是著名的**热功当量**, 为能量守恒原理提供了科学的实验证明。到1850年, 科学界公认能量守恒定律是自然界的普遍规律之一。能量守恒与转化定律可表述为: **自然界的一切物质都具有能量, 能量有各种不同形式, 能够从一种形式转化为另一种形式, 但在转化过程中, 能量的总值不变。**

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。



体系的总能量 $E = \text{动能 } T + \text{势能 } V + \text{热力学能 } U$





热力学第一定律(The First Law of Thermodynamics)

是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式，说明热力学能、热和功之间可以相互转化，但总的能量不变。也可以表述为：**第一类永动机是不可能制成的**。第一定律是人类经验的总结。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W$$

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， $W > 0$** 。**第一类永动机** (first kind of perpetual motion machine) 一种既不靠外界提供能量，本身也不减少能量，却可以不断对外做功的机器称为第一类永动机，它显然与能量守恒定律矛盾。



热力学能 U

- ❖ 热力学能是系统内部能量的总和，其绝对值未知，在热力学方法解决问题时只要知道其变化量
- ❖ 热力学能是系统自身的性质，决定于始终态，是系统的单值函数，与变化途径无关
- ❖ 对于简单体系(单组分均相体系)，在 p 、 V 、 T 中任选两个独立变量，加上物质的量 n 就可以决定系统的状态



$$U=f(T, p, n)$$

对于封闭体系
($dn=0$)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

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

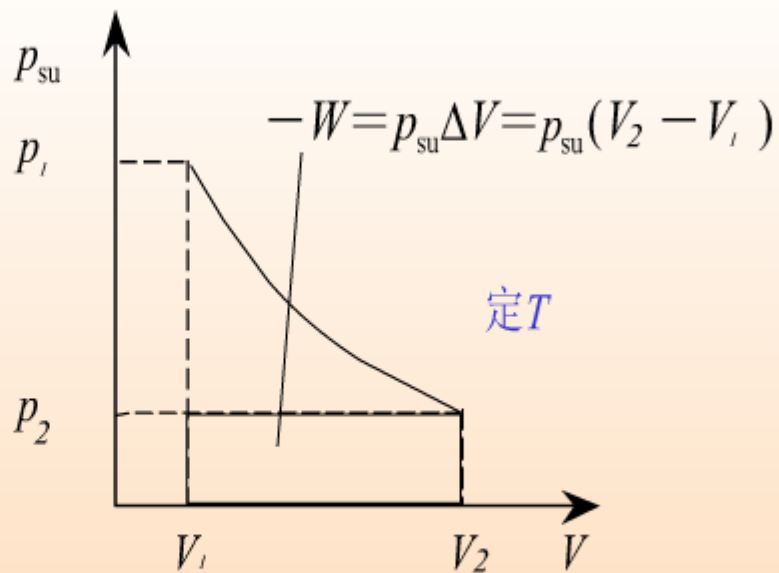
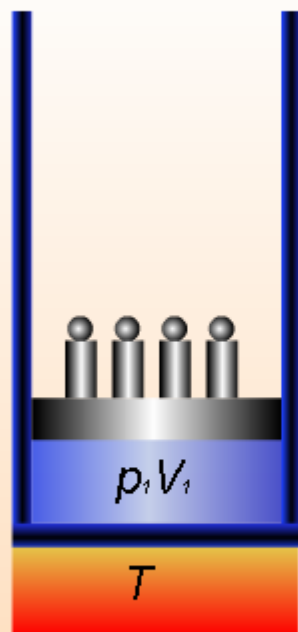


$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

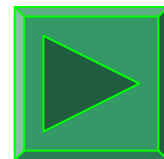
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$



体积功

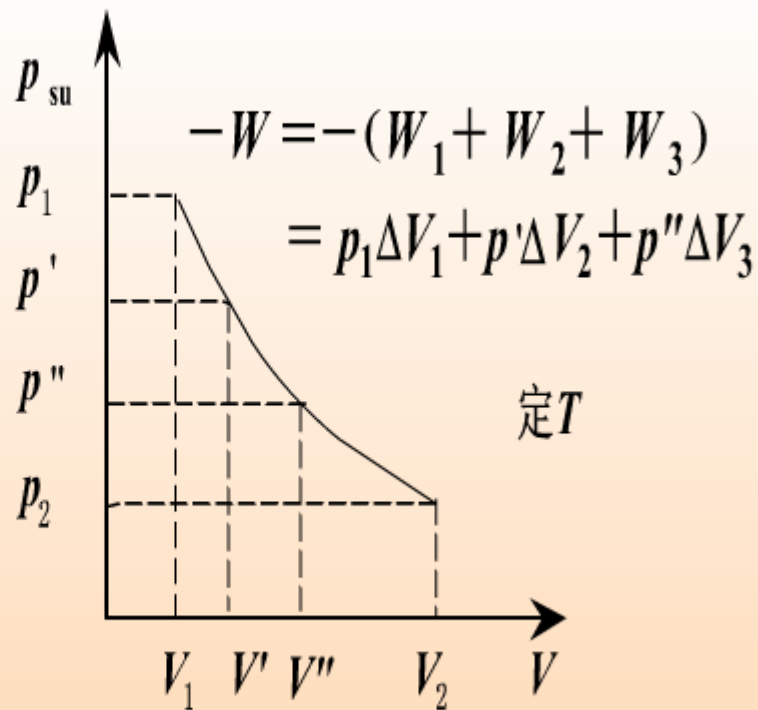
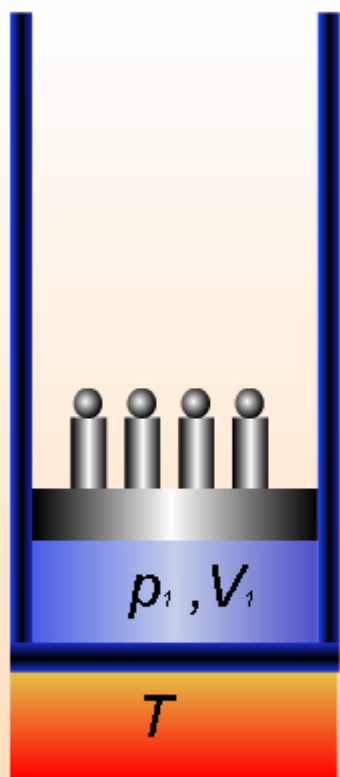


恒外压膨胀过程

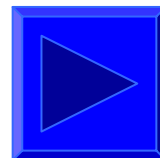




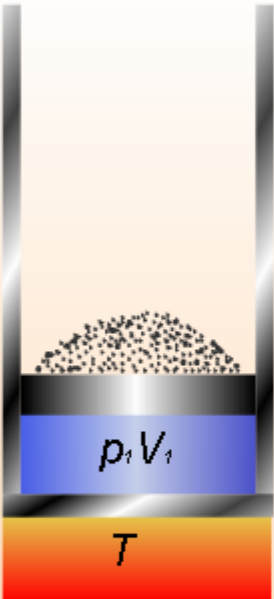
多次恒外压膨胀



多次膨胀



外压总比内压小一无限小 dp

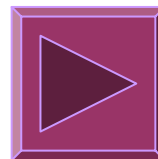
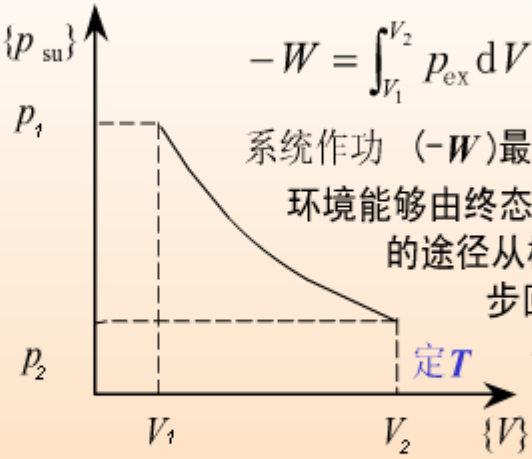


准静态过程

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

系统做功 ($-W$)最大。系统和环境能够由终态, 沿着原来的途径从相反方向步步回复, 直到都恢复原来的状态。

定温可逆膨胀





2.5 准静态过程和可逆过程

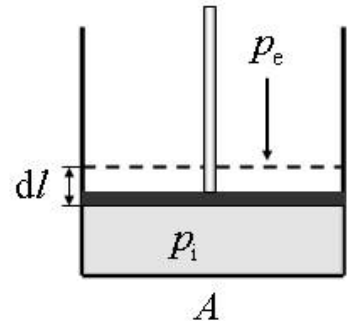
- 功与过程
- 准静态过程
- 可逆过程



功与过程

功与变化的具体途径有关

$$\delta W = -F_e dl = -p_e dV$$



气体膨胀： p_i 内压， p_e 外压 $\delta W_e = f dl = p_e A dl = p_e dV$ 以下途径 $V_1 \rightarrow V_2$

- ① 自由膨胀 $p_e = 0$ ： $\delta W_{e,1} = 0$
- ② 外压始终恒定： $W_{e,2} = p_e (V_2 - V_1)$
- ③ 多次等外压膨胀： $W_{e,3} = p_e' \Delta V_1 + p_e \Delta V_2$

显然 $W_{e,3} > W_{e,2}$

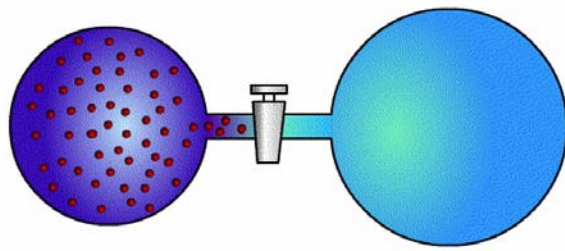
外压总比内压小一无限小 $p_i - p_e = dp$ ： $W_{e,4} = \sum p_e dV = \sum (p_i - dp) dV$ 略去二级无限小值 $dp dV$ ，则对理想气体：

$$W_{e,4} > W_{e,3} > W_{e,2}$$

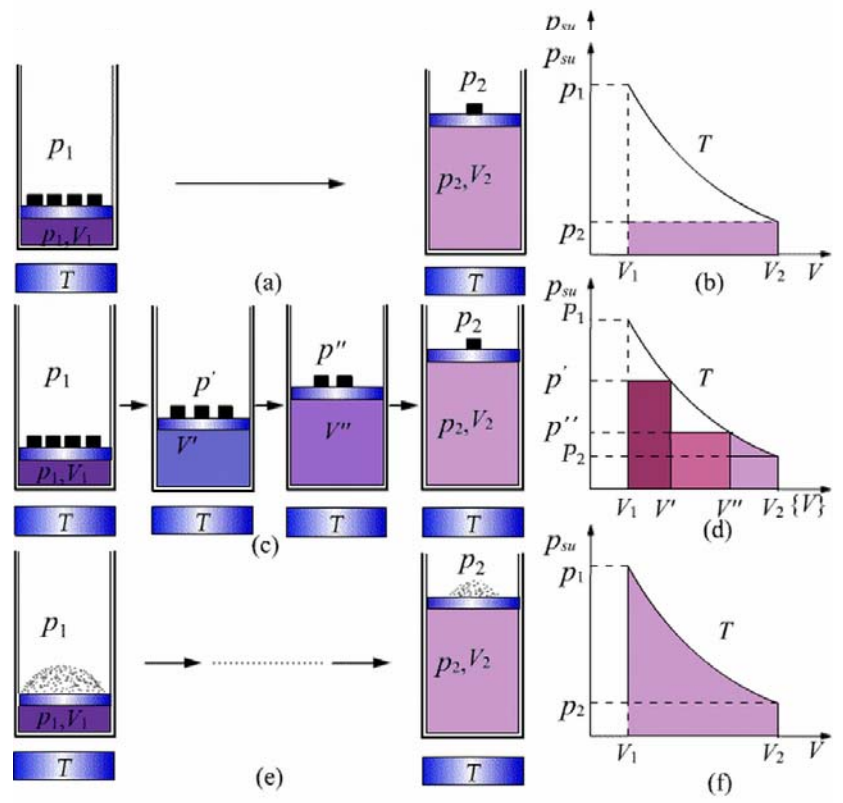
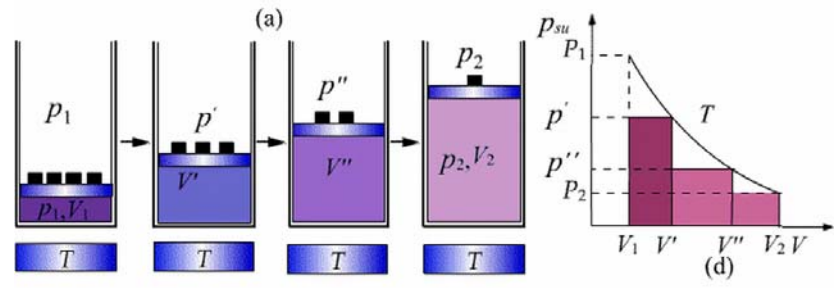
$$W_{e,4} = \int_{V_2}^{V_1} p_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



膨胀功



向真空膨胀

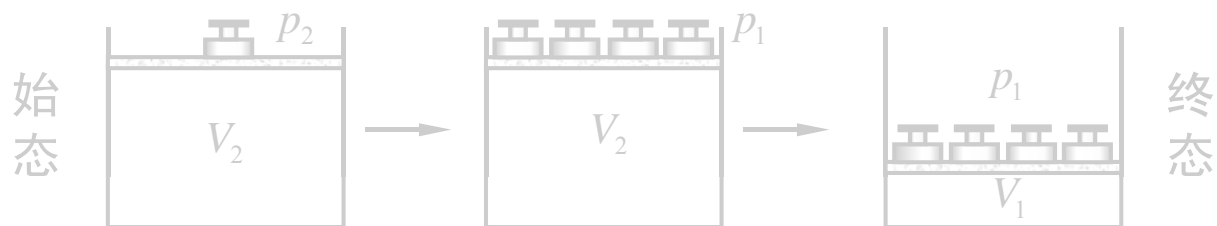


功与变化途径有关，不是状态函数，不是系统自身的性质，热和功只有与具体变化相联系才有意义

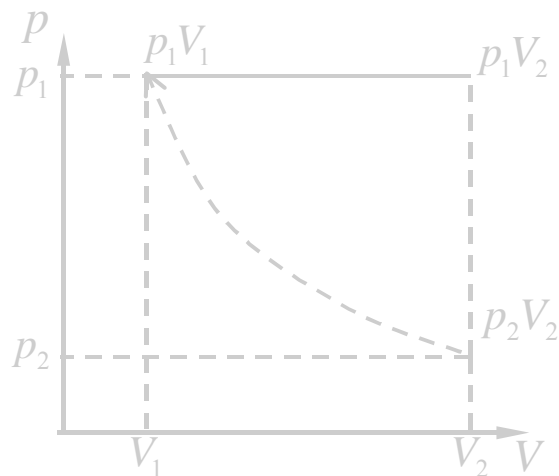


一次等外压压缩

功与过程（一次等外压压缩）



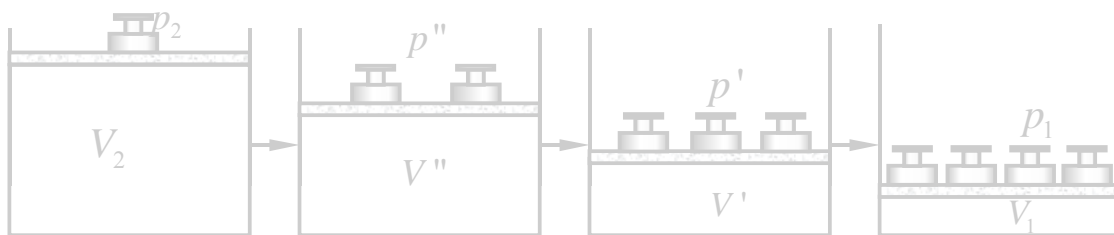
阴影面积代表 $W'_{e,1}$



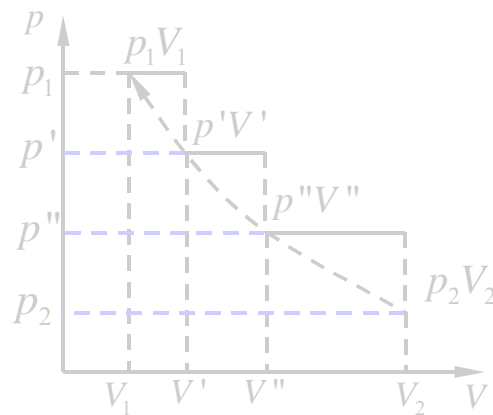


多次等外压压缩

功与过程（多次等外压压缩）



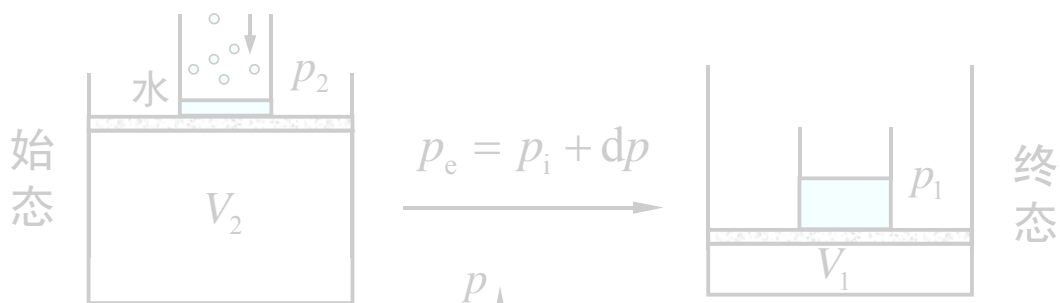
阴影面积代表 $W'_{e,2}$



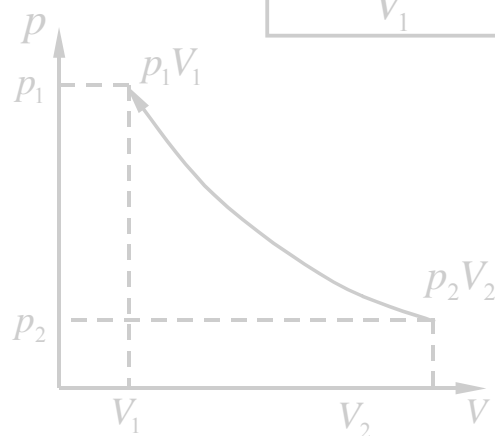


内压总比外压小一无限小 dp

功与过程（可逆压缩）



阴影面积代表 $W'_{e,3}$





压缩功

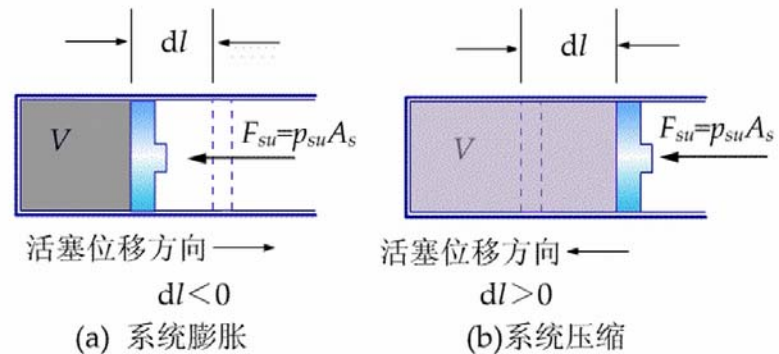
压缩功 $V_2 \rightarrow V_1$

① 恒外压 p_1 压缩： $W_{e',1} = p_1(V_1 - V_2)$

② 多次恒压压缩： $W_{e',2} = p_e'(V' - V_2) + p_1(V_1 - V')$

准静态压缩： $W_{e',3} = \sum p_e dV = \sum (p_i + dp) dV \approx \int_{V_2}^{V_1} p_i dV$

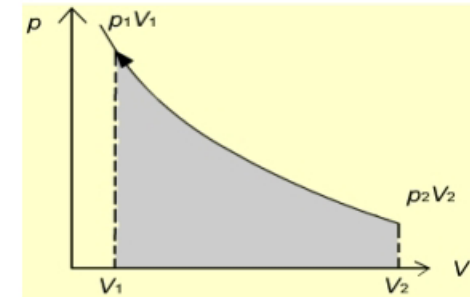
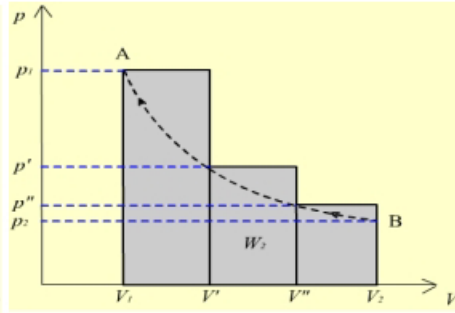
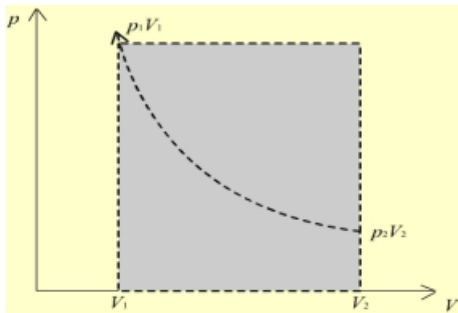
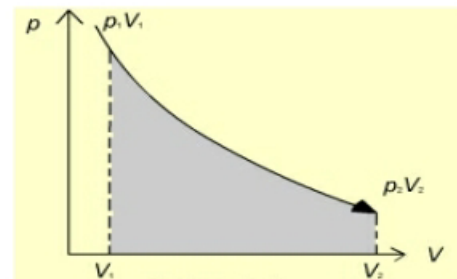
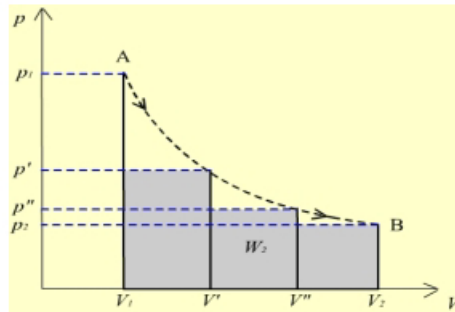
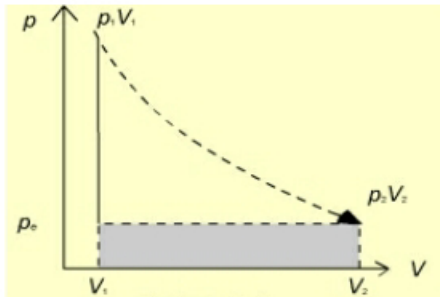
$$|W_{e,1}'| > |W_{e,2}'| > |W_{e,3}'|$$



体积功的计算 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV$



功与途径



各种情况膨胀和压缩所作功的比较

阴影面积代表所作的功



准静态过程

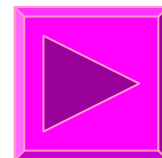
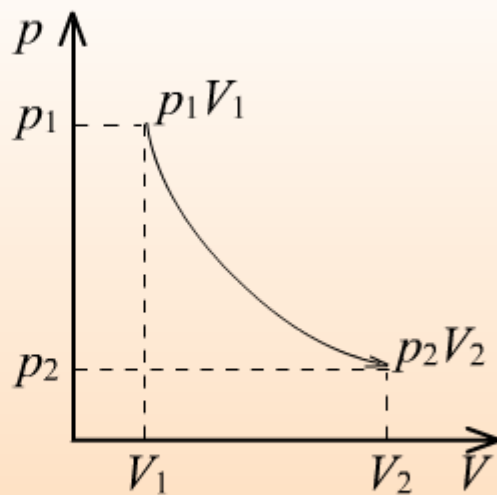
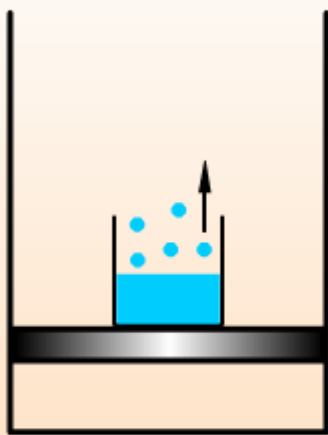
在过程进行的每一瞬间，体系都接近于平衡状态，以致在任意选取的短时间 dt 内，状态参量在整个系统的各部分都有确定的值，整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。准静态过程是一种理想过程，实际上是办不到的。下例无限缓慢地压缩和无限缓慢地膨胀过程可近似看作为准静态过程。





准静态过程

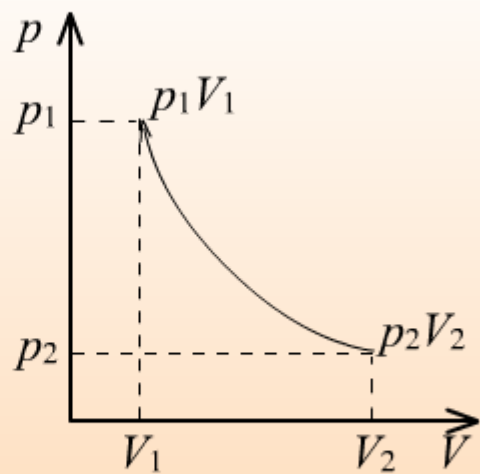
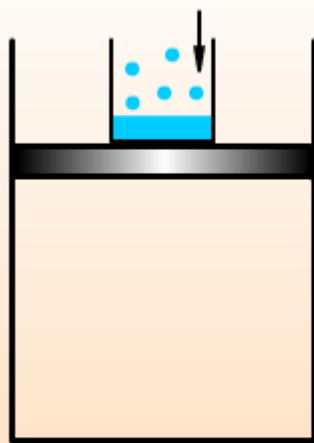
等温膨胀





准静态过程

等温压缩





可逆过程(reversible process)

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。



可逆过程的特点

- ❖ 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；
- ❖ 过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；
- ❖ 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；
- ❖ 等温可逆过程中，体系对环境作最大功，环境对体系作最小功。
- ❖ 理想过程

2.6 焓 enthalpy



体系变化过程中只有体积功 ($W_f=0$) $\Delta U=Q-W$
若为等容过程, $\Delta V=0$, $W=0$, $\therefore \Delta U=Q_v$
若为等压过程, $p_2=p_1=p_{\text{外}}$, $U_2-U_1=Q_p-p(V_2-V_1)$
 $Q_p=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1)$

定义

$$H [J]=U+pV$$

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。没有确切的物理意义。

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p$$



2.7 热容 C

系统升高单位热力学温度时所吸收的热

$$C = \frac{\delta Q}{dT} [J \cdot K^{-1}] \quad \text{热容与系统的量以及升温条件有关}$$

对于封闭体系（均相且组成不变）

摩尔热容

$$C_m(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$$

定压热容

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

定容热容

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



Heat Capacity

定压摩尔热容 $C_{p,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

定容摩尔热容 $C_{v,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

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



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：

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

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

式中**a, b, c, c', ...** 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。

2.8 热力学第一定律对理想气体的应用

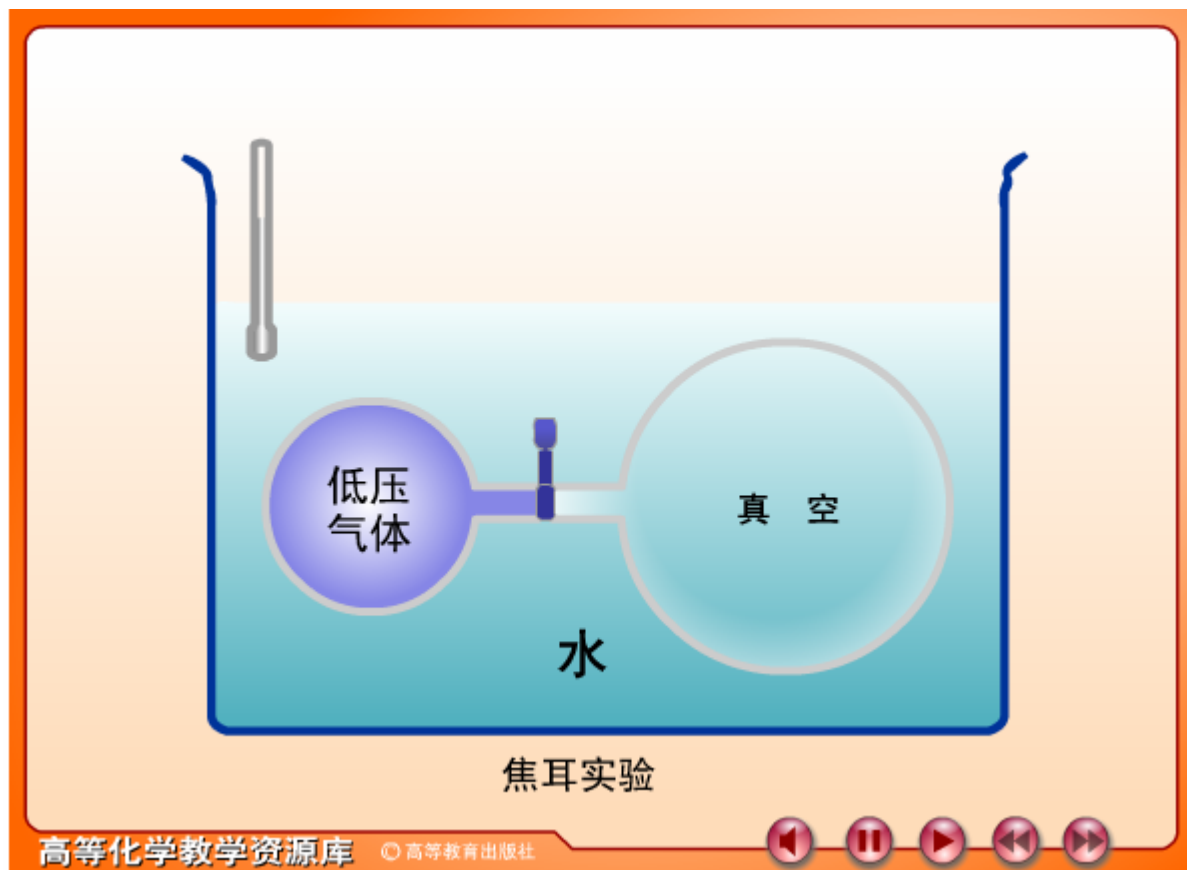


理想气体的热力学能和焓——**Gay-Lussac-Joule**实验

理想气体的 C_p 与 C_V 之差

绝热过程的功和过程方程式

理想气体的热力学能和焓—— Gay-Lussac-Joule实验





Gay-Lussac-Joule实验

👁️ 气体膨胀前后水浴温度不变 $\rightarrow Q=0$

👁️ 真空膨胀 $\rightarrow W=0$

👉 $\Delta U=0$

● 理想气体在自由膨胀中温度不变，热力学能不变

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

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



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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dT=0 \quad dU=0$$

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

气体的热力学能仅是温度的函数，与体积压力无关
 $U=U(T)$

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

$$dV \neq 0$$

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

$$dp \neq 0$$

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

? $U=U(T)$



- ✓ 理想气体
- ✓ 实际气体



$H=H(T)\dots\dots$

等温 $pV=C \rightarrow d(pV)=0$

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



$$H=H(T)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$



$$C_p=f(T) \quad C_V=f(T)$$

理想气体的热力学能、焓、等压热容和等容热容仅为温度的函数，与体积压力无关



理想气体的 C_p 与 C_V 之差

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

理想气体 \downarrow $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

复合函数的偏微商公式

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

$$C_p - C_V = nR, C_{p,m} - C_{V,m} = R$$



理想气体的 C_p 与 C_v 之差

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 。



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: $U = U(T, V), \quad V = V(T, p)$

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right]$$

重排, 将 dp, dT 分开, 得:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT \quad U = U(T, p)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



绝热过程(adiabatic process)

在绝热过程中，体系与环境间无热的交换，但可以有功的交换。根据热力学第一定律：

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

这时，若体系对外作功，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。



绝热过程的功和过程方程式

$$Q=0 \rightarrow \delta W = -dU \text{ 或 } dU + p dV = 0$$

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

理想气体

$$dU = C_V dT$$

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

若 C_V 为常数

$$\text{则：} -W = \Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$



绝热过程方程式

在绝热过程中理想气体所遵从的 pV 关系和等温过程不同，这种过程中的 pV 关系称为过程方程。

理想气体 $dU = C_V dT, p = \frac{nRT}{V}$ $dU + pdV = 0$

$$C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$C_p - C_V = nR$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

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

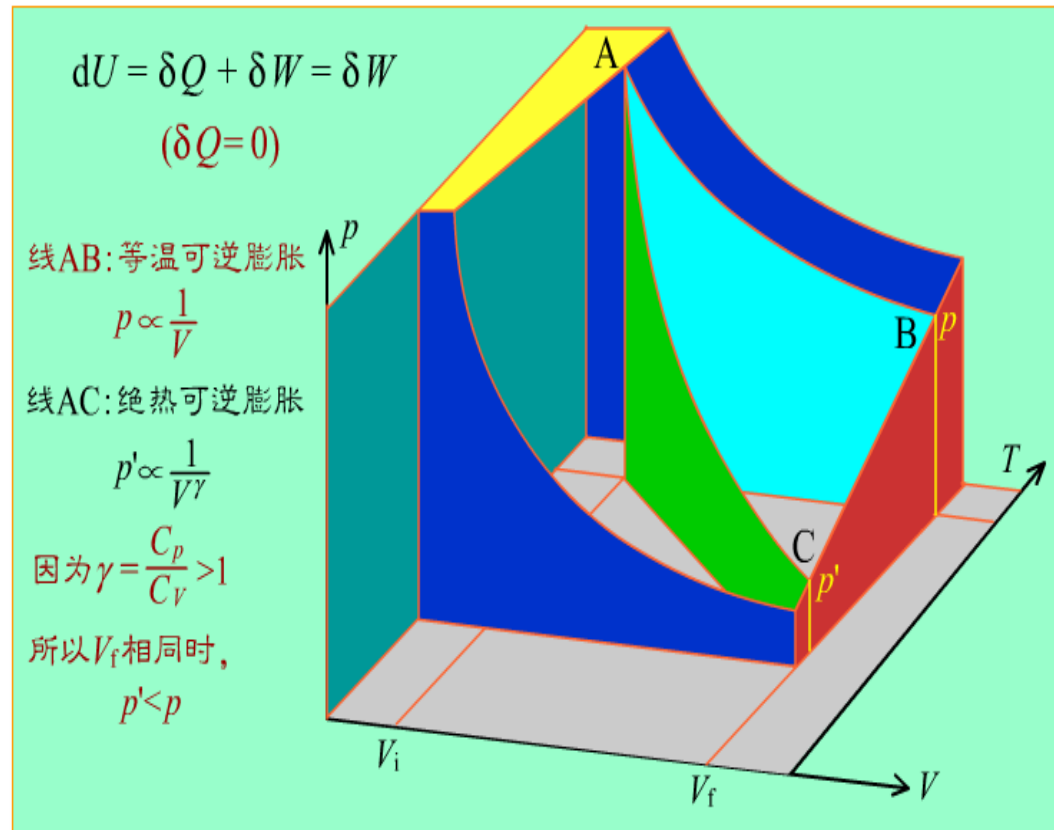
$$pV^\gamma = \text{常数}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$$



绝热过程 (addiabatic process)

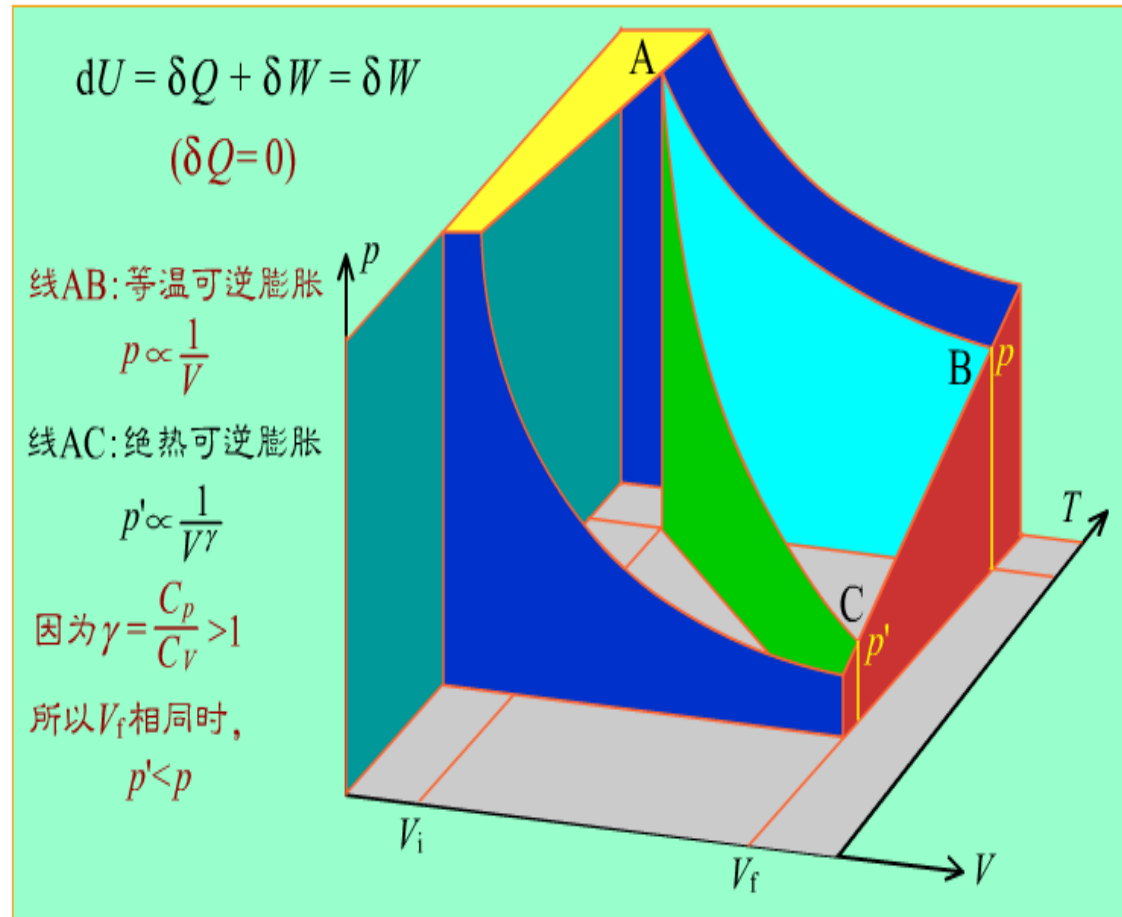
理想气体等温可逆膨胀所作的功显然会大于绝热可逆膨胀所作的功，这在P-V-T三维图上看得更清楚。在P-V-T三维图上，黄色的是等压面；兰色的是等温面；红色的是等容面。体系从A点等温可逆膨胀到B点，AB线下的面积就是等温可逆膨胀所作的功。





绝热可逆过程的膨胀功

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**。





绝热可逆过程的功

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

$$= \frac{K}{(\gamma-1)V_1^{\gamma-1}} - \frac{K}{(\gamma-1)V_2^{\gamma-1}}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = K \implies W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

又： $nR/C_V = \gamma - 1$ ，所以： $W = C_V (T_2 - T_1)$



绝热可逆功与等温可逆功比较

对 $pV^\gamma = K$ 求偏微商，得绝热曲线的斜率为

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

等温曲线的斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

$$\gamma > 1$$

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）。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。

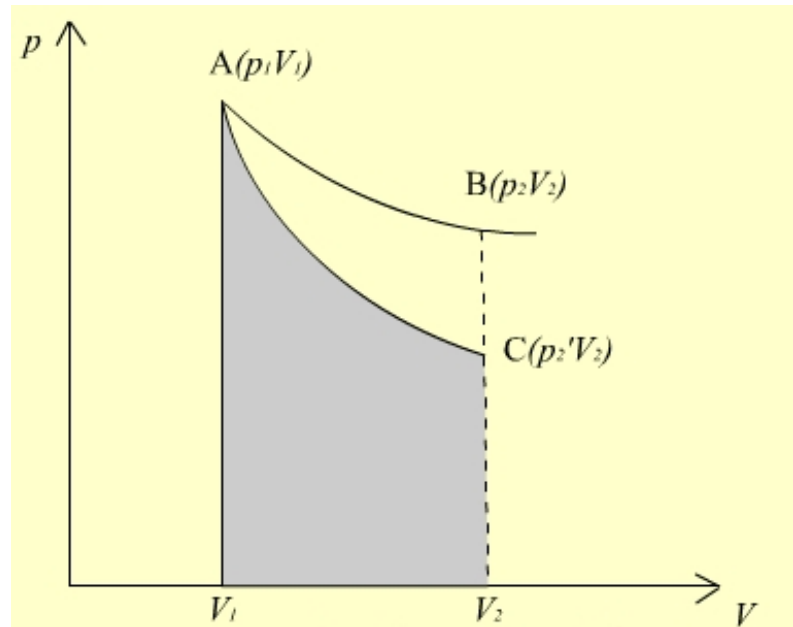


图1.6 绝热可逆过程 (AC) 与等温可逆过程 (AB) 功的图解 (示意图)



绝热状态变化过程的功

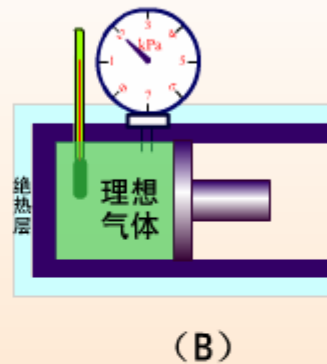
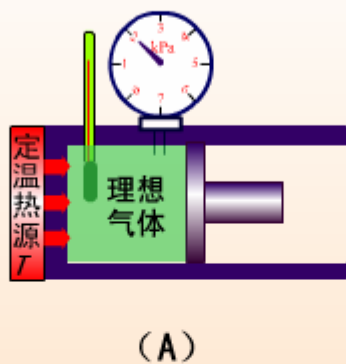
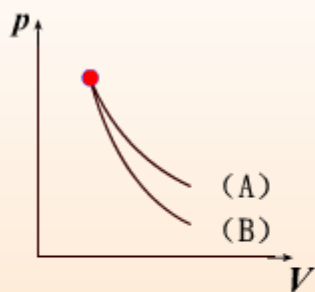
$$W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$= C_V(T_2 - T_1) \quad (\text{设 } C_V \text{ 与 } T \text{ 无关})$$

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。



绝热膨胀与等温膨胀



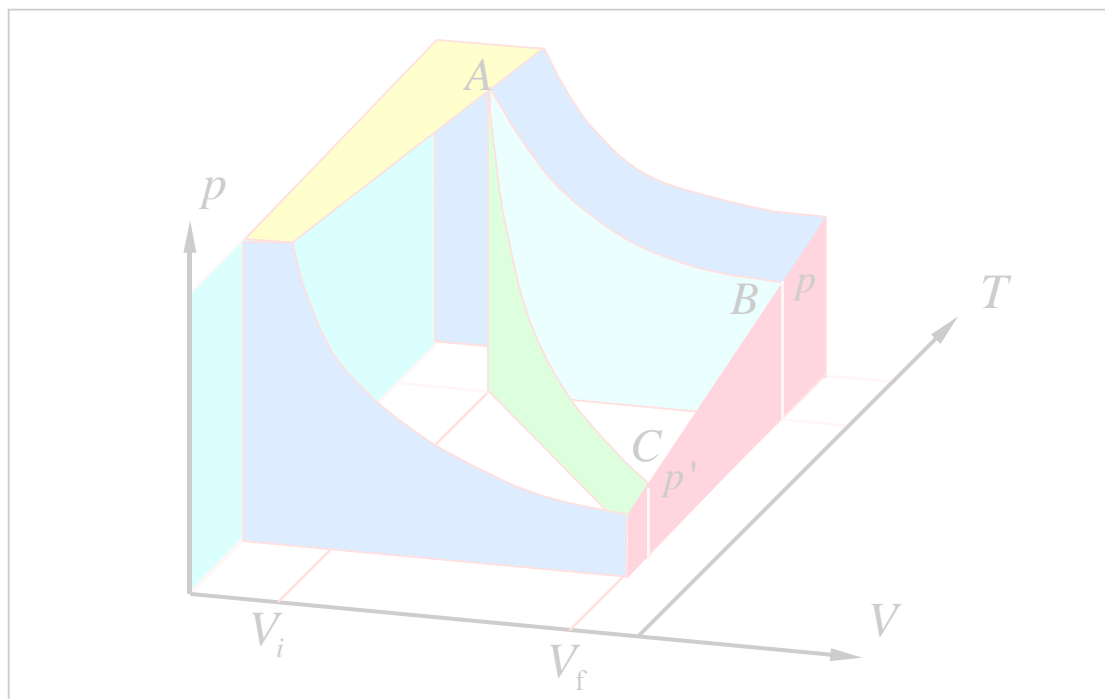
$$p_{\text{sy}} = p_{\text{su}} - dp$$

定温可逆膨胀 (A) 和绝热可逆膨胀 (B)





等温过程与绝热过程做功的比较





多方过程

$$pV^n = \text{常数}, \quad \gamma > n > 1$$



2.9 Carnot循环

Carnot循环

热机效率

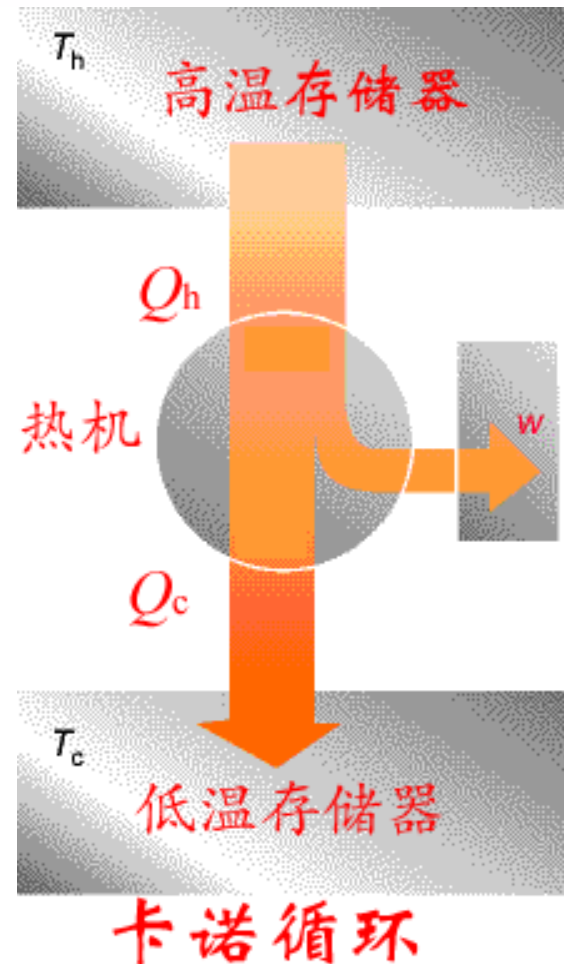
冷冻系数

蒸汽机和热泵



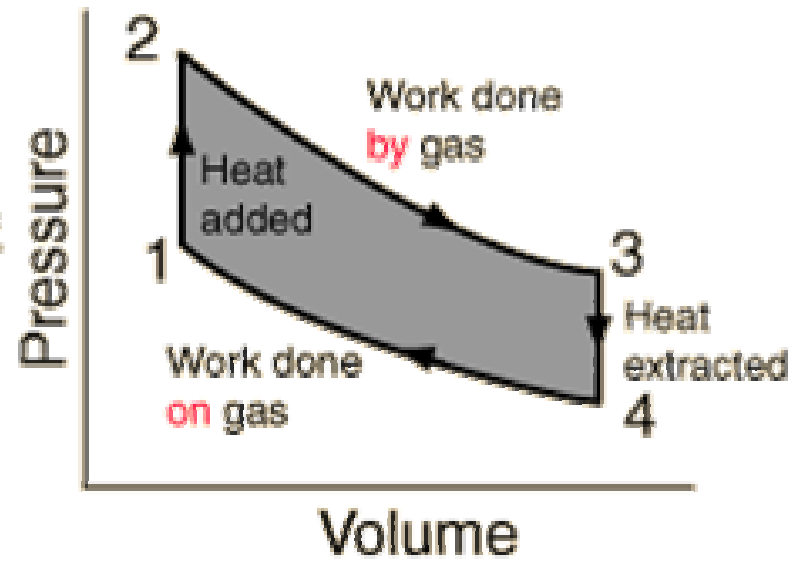
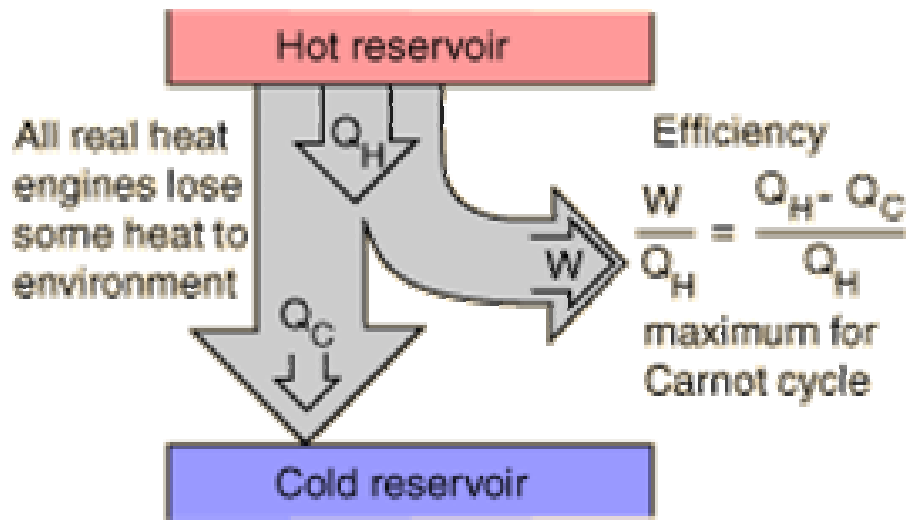
2.9 Carnot循环

1824年，法国工程师
N.L.S.Carnot (1796~1832)
设计了一个循环，以理想气体为工作物质，从高温(T_h)热源吸收 Q_h 的热量，一部分通过理想热机用来对外**做功**
 W ，另一部分 Q_c 的热量放给
低温(T_c) 热源。这种循环称为卡诺循环。



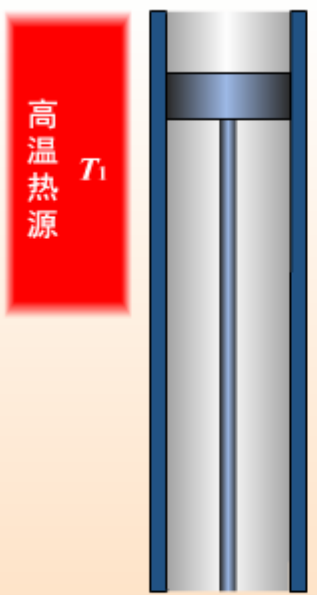


Carnot循环

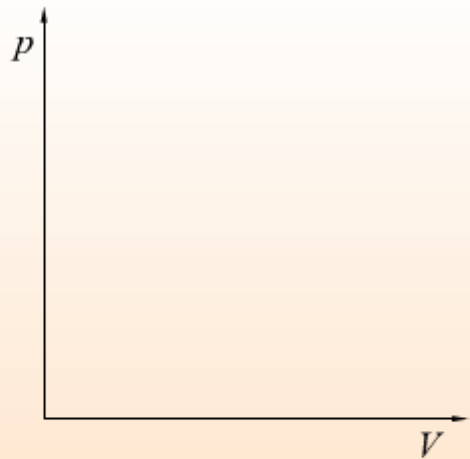




Carnot循环



低温热源
 T_2



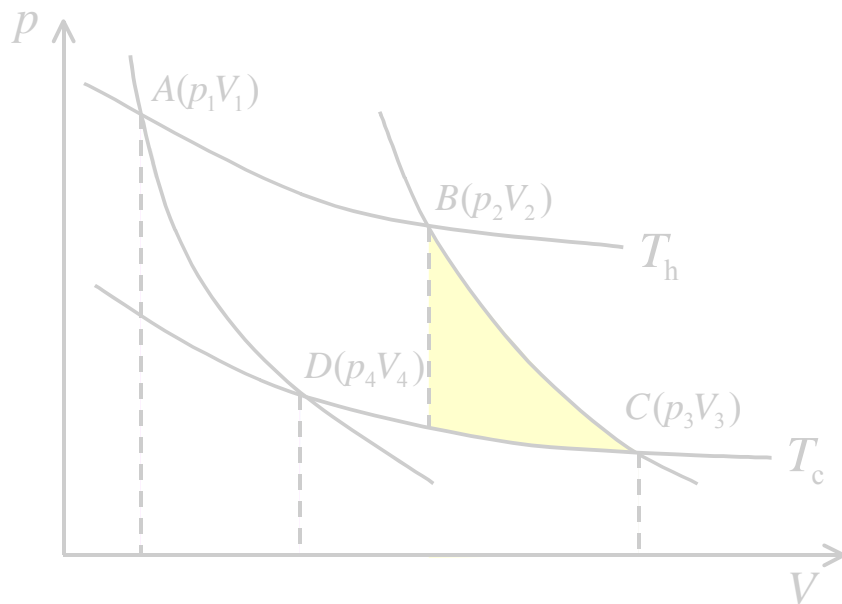
卡诺循环





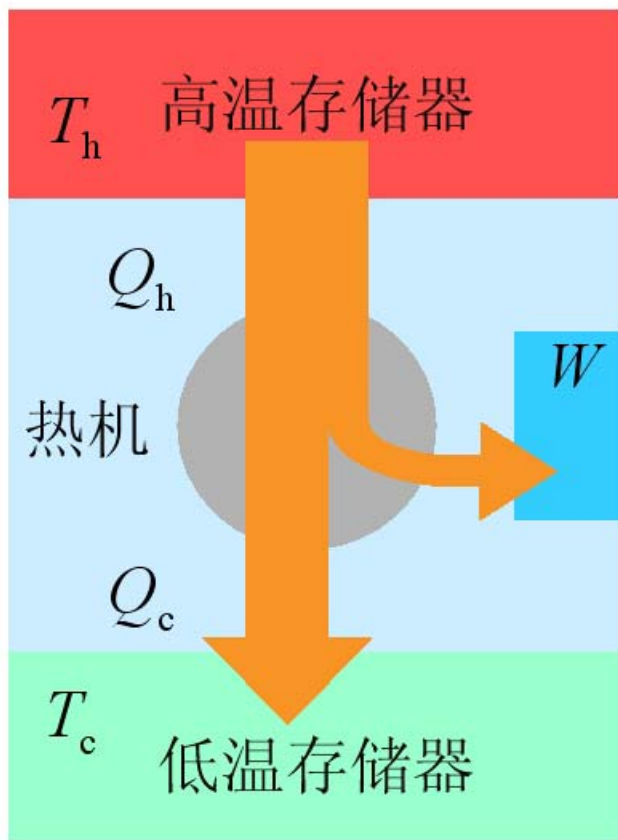
Carnot循环过程中的功

卡诺循环 (Carnot cycle)





Carnot循环

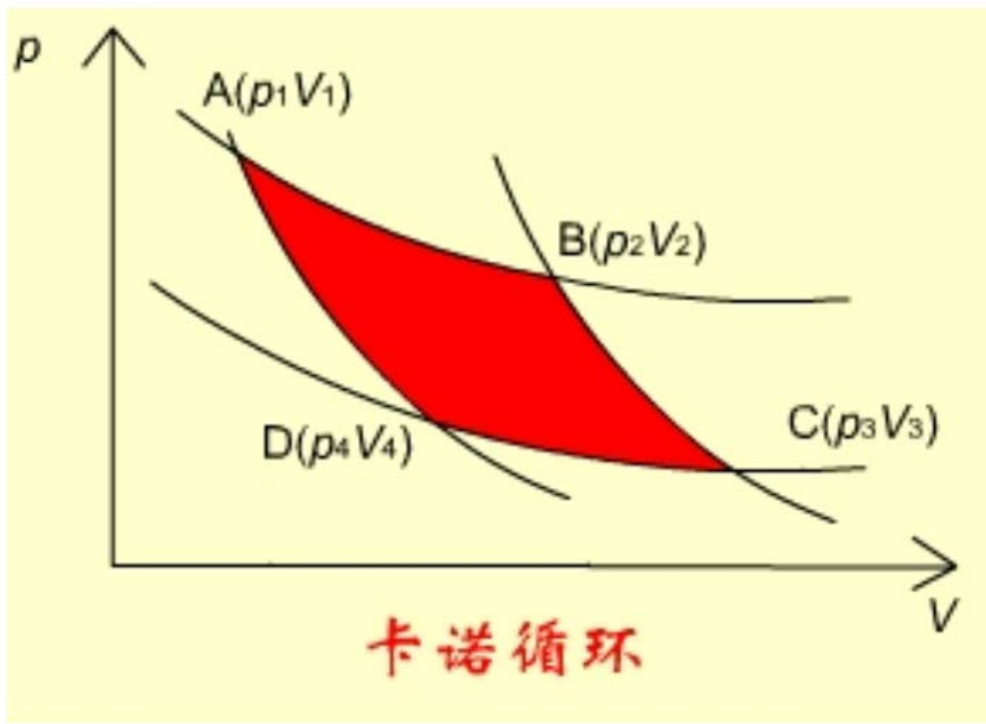


等温可逆膨胀
绝热可逆膨胀
等温可逆压缩
绝热可逆压缩

Carnot 循环示意图



Carnot循环过程中的功



Carnot 循环所作的功

$$Q_h = -W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} nC_{V,m} dT$$

$$Q_c = -W_3 = -\int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} nC_{V,m} dT$$

$$\Delta U = 0, \quad Q = -W, \quad Q = Q_h + Q_c$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= nRT_h \ln(V_1/V_2) + nRT_c \ln(V_3/V_4)$$

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

$$W = nR (T_h - T_c) \ln (V_1/V_2)$$



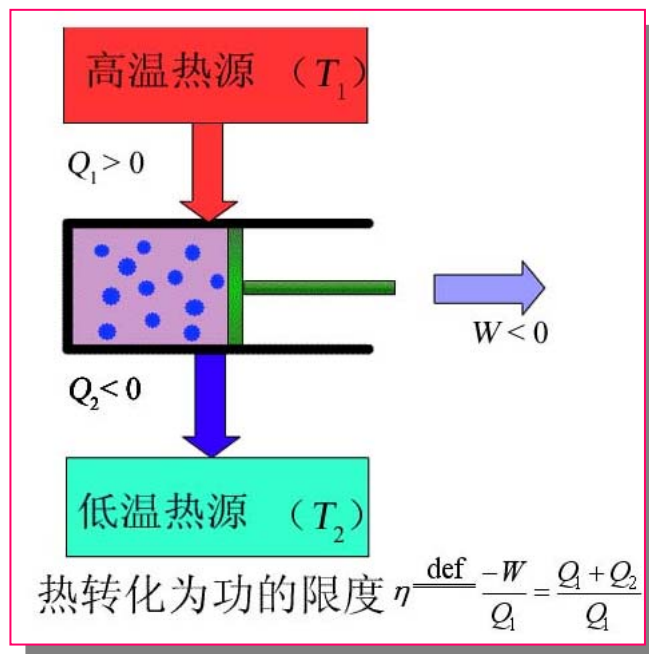
热机效率

任何热机从高温(T_h)热源吸热 Q_h , 一部分转化为功 W , 另一部分 Q_c 传给低温(T_c)热源. 将热机所作的功与所吸的热之比值称为**热机效率**, 或称为热机转换系数, 用 η 表示。 η 恒小于1。

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} \quad (Q_c < 0)$$

$$\eta = \frac{nR(T_h - T_c) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$= \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \eta < 1$$





冷冻系数

如果将卡诺机倒开,就变成了致冷机.这时环境对体系做功 W ,体系从低温(T_c)热源吸热 Q'_c ,而放给高温(T_h)热源 Q'_h 的热量,将所吸的热与所作的功之比值称为冷冻系数,用 β 表示。

$$\beta = \frac{Q'_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$



从卡诺循环得到的结论

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

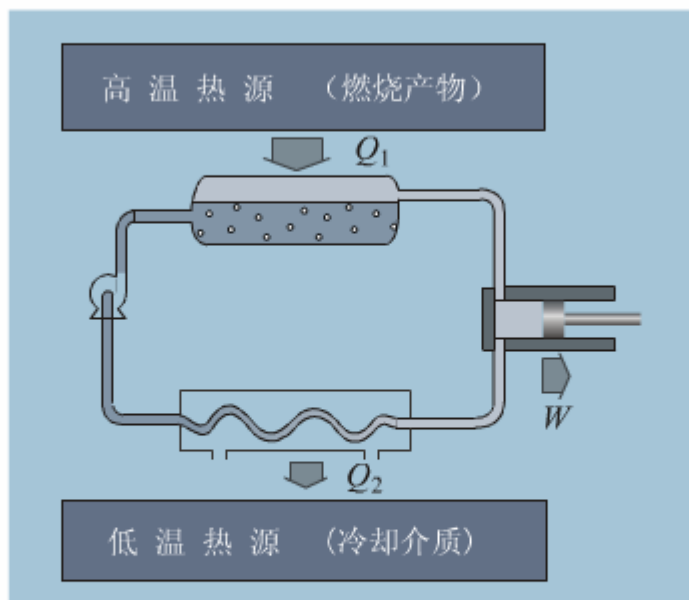
$$1 + \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_h}{T_h}$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

即卡诺循环中，热效应与温度商值的加和等于零。



蒸汽机和热泵



蒸汽机原理图





2.10 Joule-Thomson效应——实际气体的 ΔH 和 ΔU

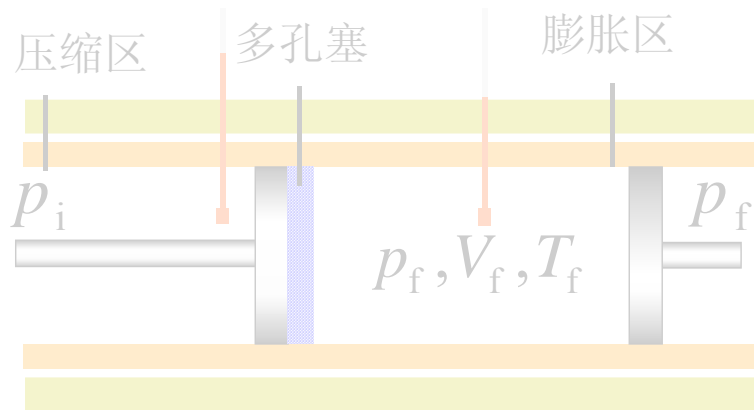
Joule-Thomson效应

实际气体的 ΔH 和 ΔU



节流过程

节流过程 (throttling process)

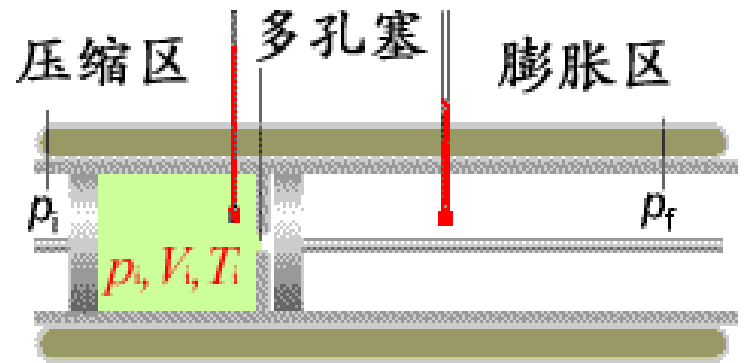




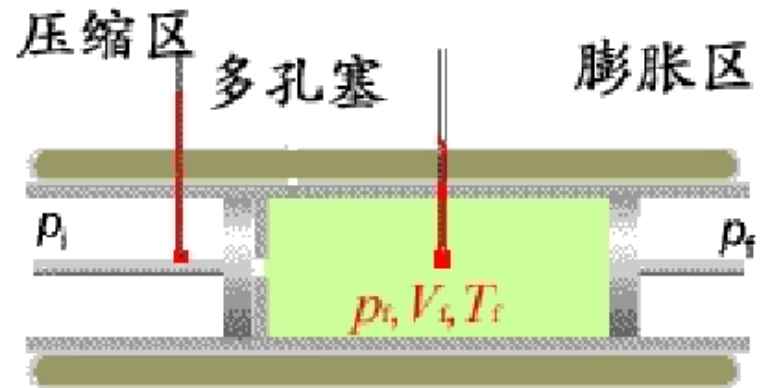
节流过程

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和恒压。实验装置如图所示。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 $p_f T_f V_f$



焦耳-汤姆逊实验(1)



焦耳-汤姆逊实验(2)




节流过程的U和H

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）

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

气体通过小孔膨胀，对环境做功

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

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

$$W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad \text{} \quad U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$H_2 = H_1$$

节流过程是个等焓过程



Joule-Thomson系数

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

μ_{J-T} (Joule-Thomson coefficient) 表示经节流过程后，气体温度随压力的变化率。

μ_{J-T} 是体系的强度性质。因为节流过程的 $dp < 0$

$\mu_{J-T} > 0$ 经节流膨胀后，气体温度降低

$\mu_{J-T} < 0$ 经节流膨胀后，气体温度升高

$\mu_{J-T} = 0$ 经节流膨胀后，气体温度不变

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



Joule-Thomson效应

- 利用J-T效应, 可以使液化.
- 氢气曾被认为是不可液化的气体, 因为在常温下, 氢气经节流膨胀后, 温度不但不降低, 反而升高. 这是因为氢气的J-T系数在常温下小于零的缘故. 当将氢气温度降至**195K**以下时, 氢气的 μ 才变为正值, 在此温度之下, 对氢气进行节流膨胀, 氢气才会液化.
- 气体的J-T系数是温度的函数. 在某一特定温度值下, 气体的J-T系数等于零: $\mu=0$, 此时所对应的温度称为: **转化温度(inversion temperature)**
- 气体在转化温度下进行节流膨胀, 气温不会发生变化.

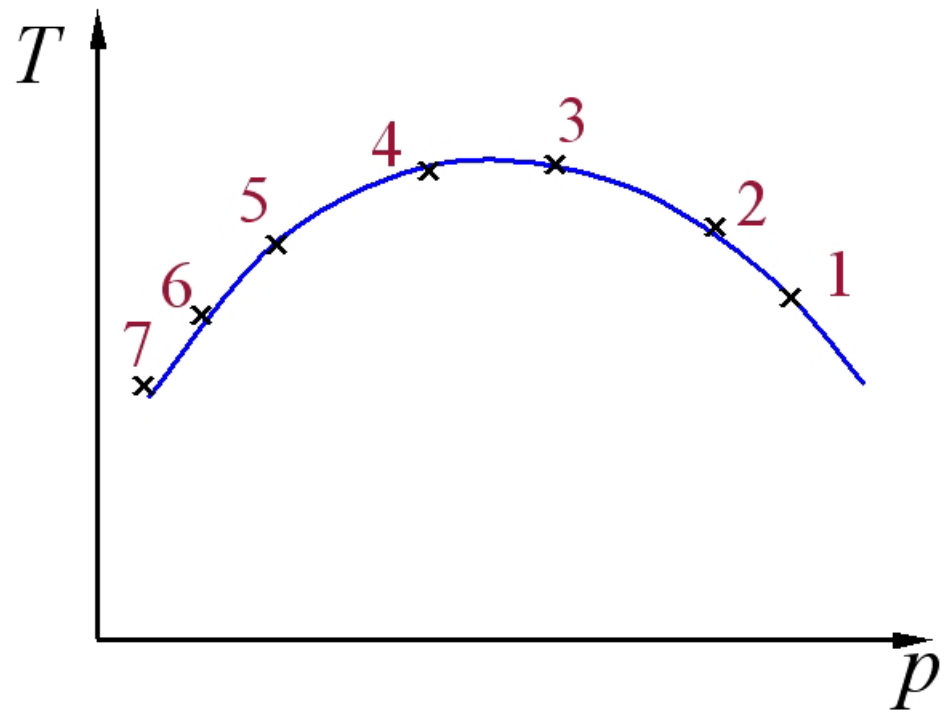


等焓线与气体转化曲线

作节流实验：左方维持在 p_1T_1 ，右方为 p_2T_2 ，在 $T-p$ 图中标出点1与2。

左方继续维持在 p_1T_1 ，右方维持在 p_3T_3 ，相应地在图中标出点3，重复可得一系列的等焓点。

将点连起来便得到等焓线，线上各体系点的焓相等。



气体的等焓线

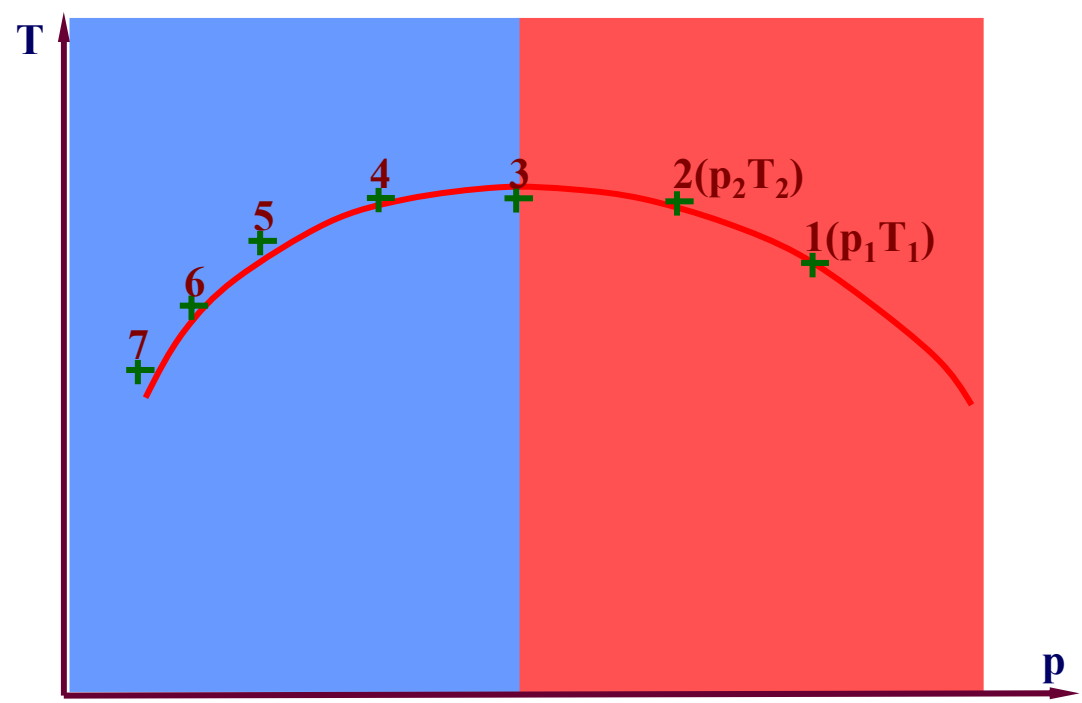


等焓线

等焓曲线上任意一点的斜率为 $(\partial T/\partial p)_H = \mu$, 即为焦-汤系数, 在极点(点3)处 $\mu = 0$ 。

在点3的左边, $\mu > 0$, 节流降温;

在点3的右边, $\mu < 0$, 节流升温.





气体转化曲线

由 $T_1 p_1$ 为起点, 由节流实验可得一条等焓线。另由 $T_1' p_1'$ 为起点, 可得第二条等焓线。重复此操作, 绘出多条等焓线。将各条等焓线的极点用虚线连接起来, 虚线左边所包围的区域为致冷区, $\mu > 0$; 虚线外的区间, $\mu < 0$, 节流时气体的温度反而升高。

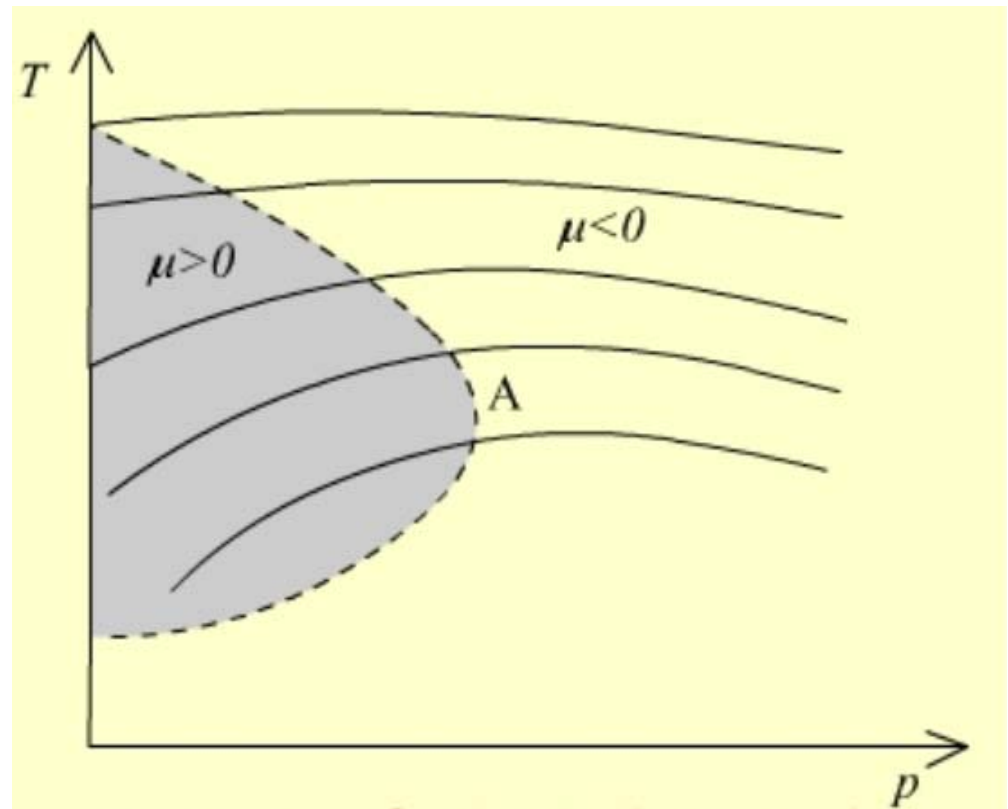
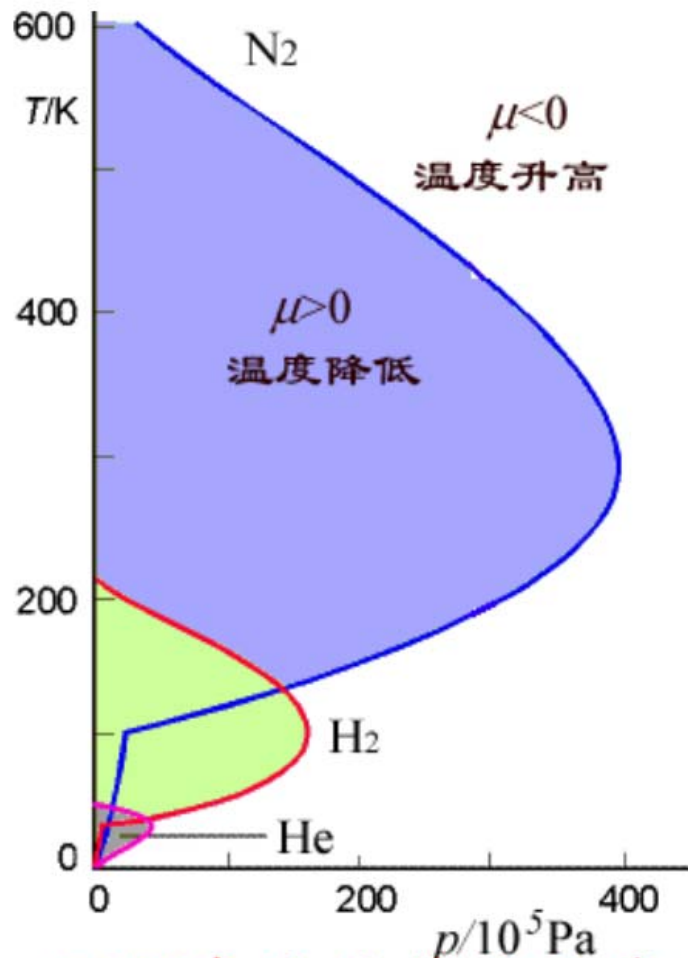


图1.10 气体的转化曲线



气体转化曲线

显然，工作物质（即筒内的气体）不同，转化曲线的 T, p 区间也不同。例如 N_2 的转化曲线温度高，能液化的范围大；而 H_2 和 He 则很难液化。



不同气体的转化曲线



决定 μ_{J-T} 值的因素

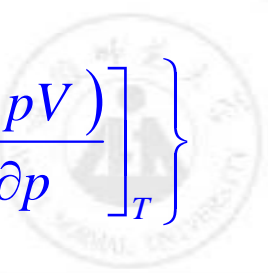
对定量气体 $H = H(T, p)$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

经过**Joule-Thomson**实验后 $dH=0$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J-T},$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad H = U + pV, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

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

μ_{J-T} 值的正或负由两个括号项内的数值决定


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

$$\left\{ - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} \geq 0 \quad \text{理想气体} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \ \& \ \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T = 0 \Rightarrow \mu = 0$$

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

实际气体分子间有引力，在等温时，升高压力，

分子间距离缩小，分子间位能下降，热力

学能也就下降。

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

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

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

蓝线:理想气体, pV值为常数.

绿线:CH₄, 在E点之前斜率为负,
 $[(\partial(pV)/\partial p)_T]_{CH_4} < 0$

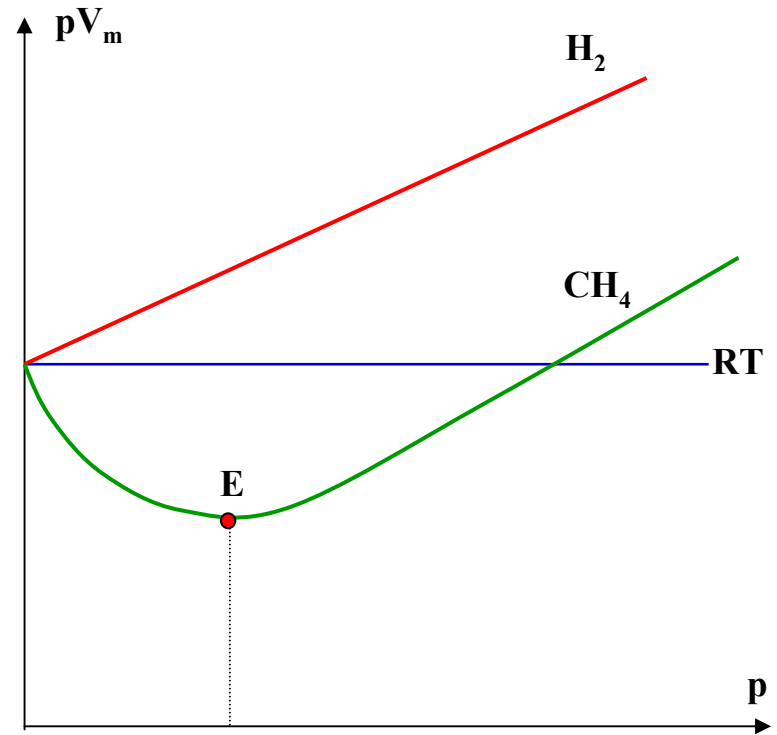
CH₄: μ 的第一项>0, 第二项>0, 故
 $\mu(273K, CH_4) > 0$, 节流降温.

红线是H₂的曲线, 曲线斜率一直为正值,
 即:

$$[(\partial(pV)/\partial p)_T]_{H_2} > 0$$

H₂: μ 的第一项>0, 第二项<0, 且第二项的绝对值大于第一项的绝对值, 故有:

$\mu(273K, H_2) < 0$, 节流升温. 要使 $\mu > 0$, 必须降低温度.

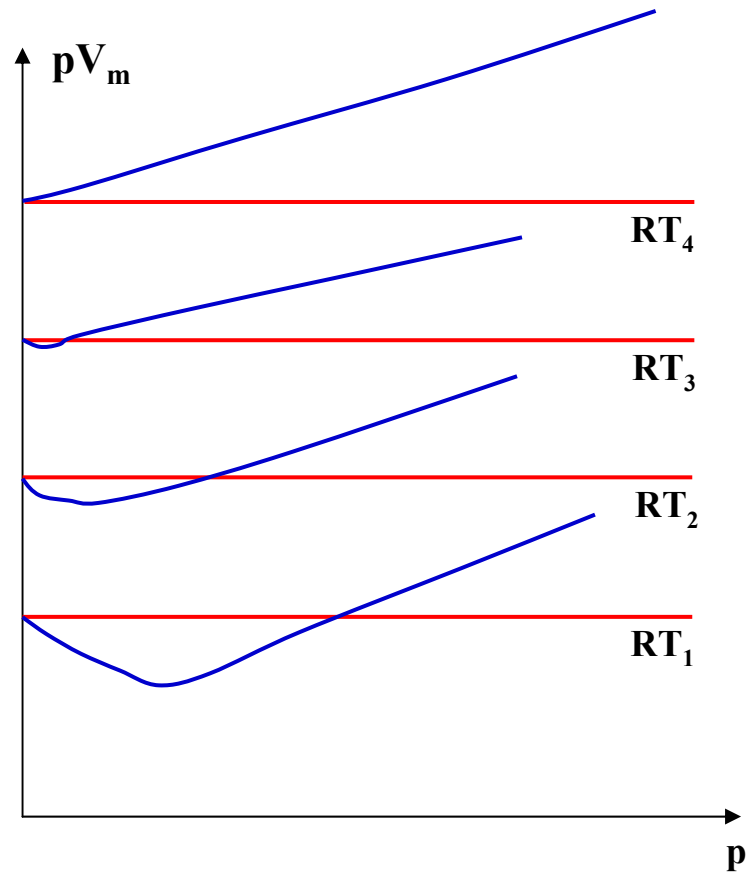


273K下的pV_m-p关系图



一般气体的 pV_m-p 关系

- 低温下, 气体的 pV_m 值先随 p 的升高而下降, 在此区间, 气体的J-T系数 μ 才可能大于零, 气体节流降温.
- 温度升高时, 曲线斜率为负的区间将会缩小, 当体系达到一定温度时, pV_m-p 关系曲线不再出现凹陷现象, 此时的温度记为 T_B . 称为波义尔温度. 气体在波义尔温度以上时, 无法用节流膨胀的方法使之液化.
- H_2 的波义尔温度是**195K**, 约- 78°C, 故欲液化氢气, 首先需把氢气的温度降至**195K**以下.





实际气体的 ΔH 和 ΔU

实际气体的 ΔU 不仅与温度有关，还与体积(或压力)有关。因为实际气体分子之间有相互作用，在等温膨胀时，可以用反抗分子间引力所消耗的能量来衡量热力学能的变化。

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

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

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

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dU = p_{\text{内}} dV$$



van der Waals气体

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} \quad U=U(T,V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV$$

$$dT=0 \quad dU = \frac{a}{V_m^2} dV \quad dH = \frac{a}{V_m^2} dV + \Delta(pV_m)$$

等温下，实际气体的dH dU不等于零





2.11 热化学

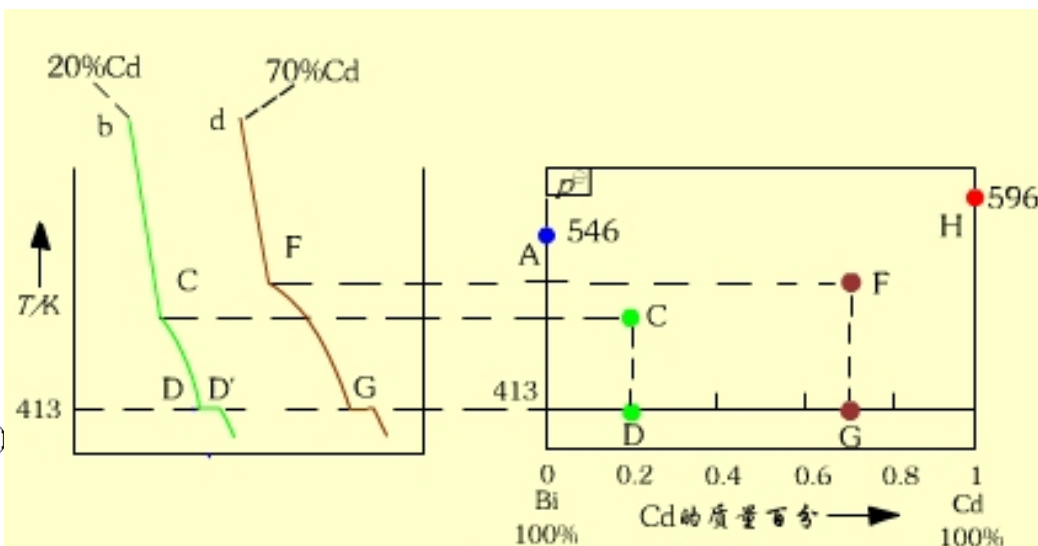
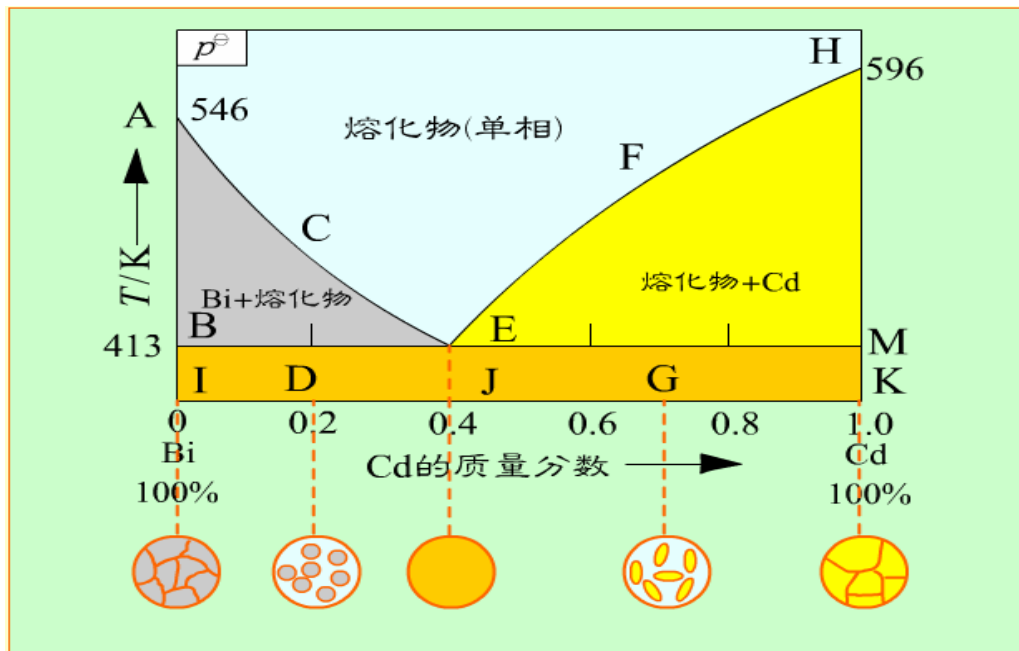
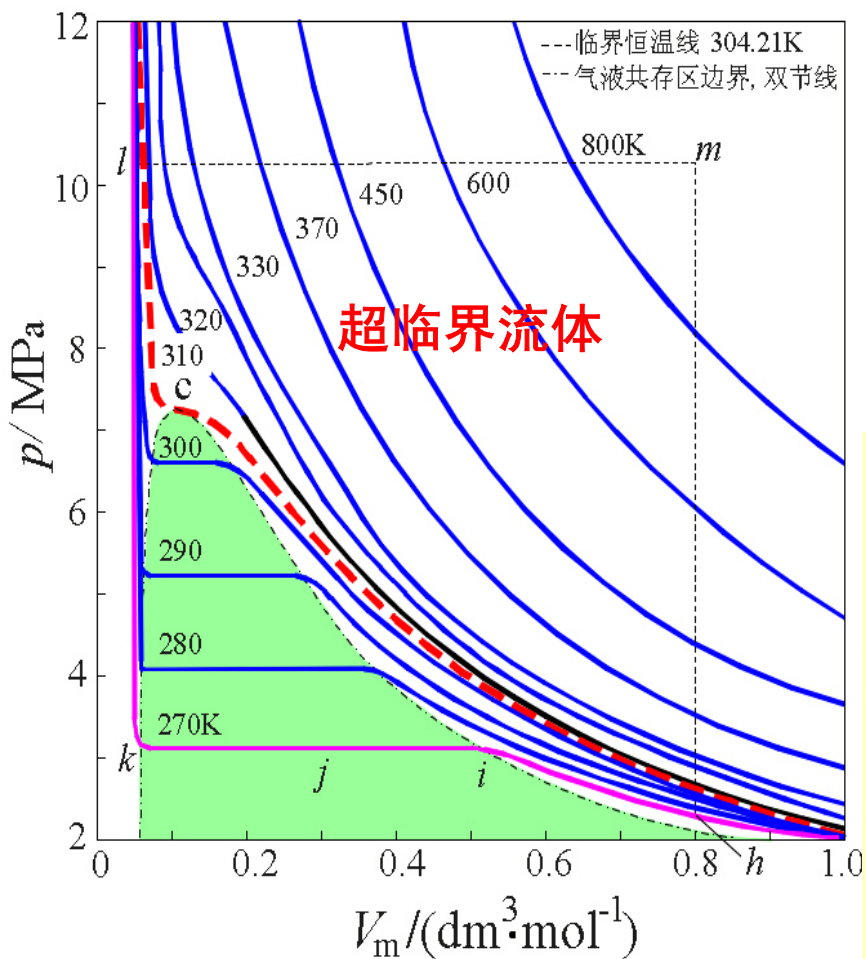
化学反应热效应

反应进度 ξ

标准摩尔焓变

流体：液体-蒸汽，融体，超临界流体

不液化，g-fluid连续变化



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

化学反应热效应——等压热效应 和等容热效应



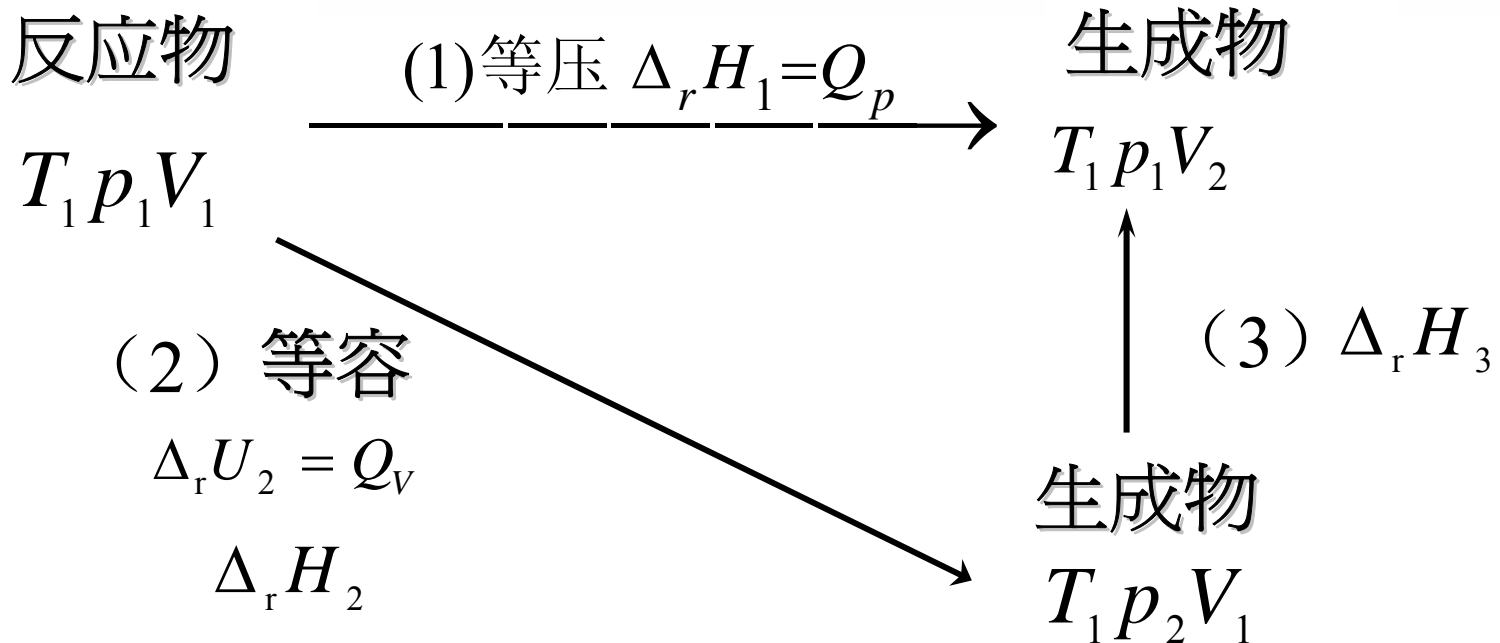
反应热效应 当体系发生反应之后，使产物的温度回到反应前始态时的温度，体系放出或吸收的热量，称为该反应的热效应。

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 。



等压热效应和等容热效应的关系



$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = \Delta_r U_2 + \Delta(pV)_2 + \Delta_r H_3$$

对于理想气体 $\Delta_r H_3 = 0,$
 $\Delta(pV)_2 = \Delta nRT$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$$
$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$



反应进度 ξ $n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi$

设某反应 $\nu_D D + \nu_E E + \dots \rightarrow \nu_F F + \nu_G G + \dots$ $0 = \sum_B \nu_B B$

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

$n_{B,0}$ 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。

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

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

注意 应用反应进度，必须与化学反应计量方程相对应。



对于相同书写的反应式，不论用反应物还是生成物表示的反应进度是一样的，但书写不同时，反应进度的值不同。

		$n(\text{N}_2)$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{NH}_3)$
(a) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	$t = 0, \xi = 0$	10	20	0
(b) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	$t = t, \xi = \xi$	7.5	12.5	5

$$\text{根据 (a) } \Delta \xi = \frac{(5 - 0)\text{mol}}{2} = \frac{(12.5 - 20)\text{mol}}{-3} = \frac{(7.5 - 10)\text{mol}}{-1} = 2.5\text{mol}$$

$$\text{根据 (b) } \Delta \xi = \frac{(5 - 0)\text{mol}}{1} = \frac{(12.5 - 20)\text{mol}}{-\frac{3}{2}} = \frac{(7.5 - 10)\text{mol}}{-\frac{1}{2}} = 5\text{mol}$$



反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$

$$\Delta_r H_m \left[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right] = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n_B}$$



标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$

标准态的压力为100kPa， p^\ominus 标准态不规定温度，每个温度都有一个标准态

对于纯固体或纯液体 T, p^\ominus

对于纯气体 T, p^\ominus i.g.(理想气体) 假想态

参加反应的物质都处于标准态，此时的焓变称为标准摩尔焓变

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(气g液l固s)、温度、压力、组成等。对于固态还应注明结晶状态。表示按计量方程反应物应全部作用完。若是一个平衡反应，显然实验所测值会低于计算值。但可以用过量的反应物，测定刚好反应进度为1 mol时的热效应。



2.12 Hess 定律

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。



几种热效应

- 标准摩尔生成焓
- 标准摩尔离子生成焓
- 标准摩尔燃烧焓
- 溶解热和稀释热

标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(\text{B, 相态}, T)$

标准压力下，反应温度时，由最稳定的单质合成标准压力下单位量物质**B**的反应焓变叫做物质**B**的标准摩尔生成焓

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

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

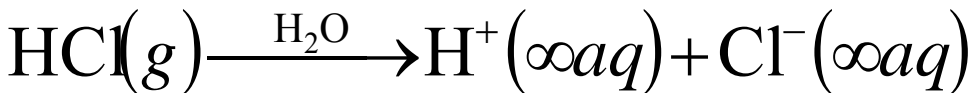
* 自键焓 ϵ 估算反应焓变

热化学键焓(平均值)与光谱键能(具体键能)不同

$$\Delta_r H_m(T) = \sum_B \epsilon(\text{反应物}) - \sum_B \epsilon(\text{生成物})$$

标准摩尔离子生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(B^\pm, \infty aq)$

规定：氢离子[H⁺(∞aq)]的标准摩尔离子生成焓为零



$$\Delta_{sol} H_m^\theta(298.5\text{K}) = \Delta_f H_m^\theta\{\text{H}^+(\infty aq)\} + \Delta_f H_m^\theta\{\text{Cl}^-(\infty aq)\} - \Delta_f H_m^\theta\{\text{HCl}(g)\}$$

-75.14kJ/mol

0kJ/mol

?

-92.31kJ/mol

?=-167.45kJ/mol

K⁺ Na⁺ OH⁻ SO₄²⁻ CH₃COO⁻ ...

标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta(B, \text{相态}, T)$

标准压力下，反应温度T时，单位量的物质B完全氧化为同温下的指定产物时的标准摩尔焓变。

燃烧指定产物：



燃烧焓 \rightarrow 反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$

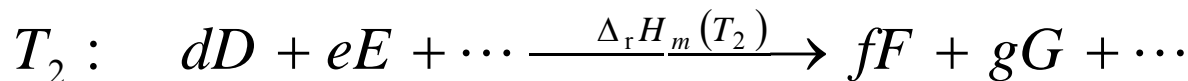
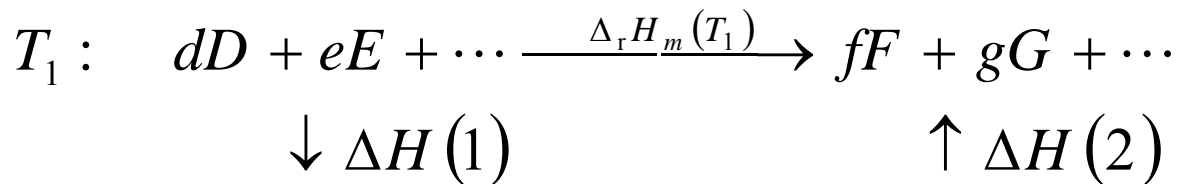
溶解热和稀释热



2.14 反应焓变与温度的关系——Kirchhoff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。



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(T_2) &= \Delta_r H_m(T_1) + \Delta H(1) + \Delta H(2) \\ &= \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \end{aligned}$$

在计算温度区间内如果有聚集态(相变)，热容值不连续，要分段计算

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

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

$$\Delta_r H_m(T) = \int \Delta C_p dT + Const .$$

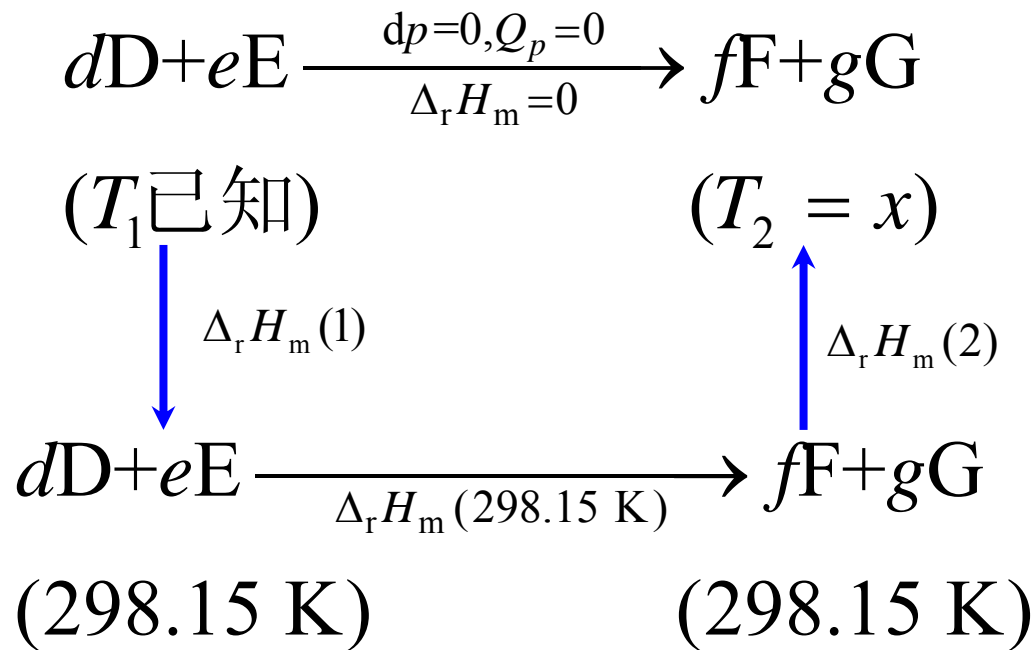
2.15 绝热反应——非等温反应

绝热反应仅是非等温反应的一种极端情况，由于非等温反应中焓变的计算比较复杂，所以假定在反应过程中，焓变为零，则可以利用状态函数的性质，求出反应终态温度。例如，燃烧，爆炸反应，由于速度快，来不及与环境发生热交换，近似作为绝热反应处理，以求出火焰和爆炸产物的最高温度。



绝热反应——求终态温度的示意图

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：





绝热反应——求终态温度

根据状态函数的性质

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

$$\Delta_r H_m(298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r H_m(1) = \int_{T_1}^{298} \sum C_p(\text{反应物}) dT$$

$$\Delta_r H_m(2) = \int_{298}^{T_2} \sum C_p(\text{生成物}) dT$$

从而可求出**T₂**值