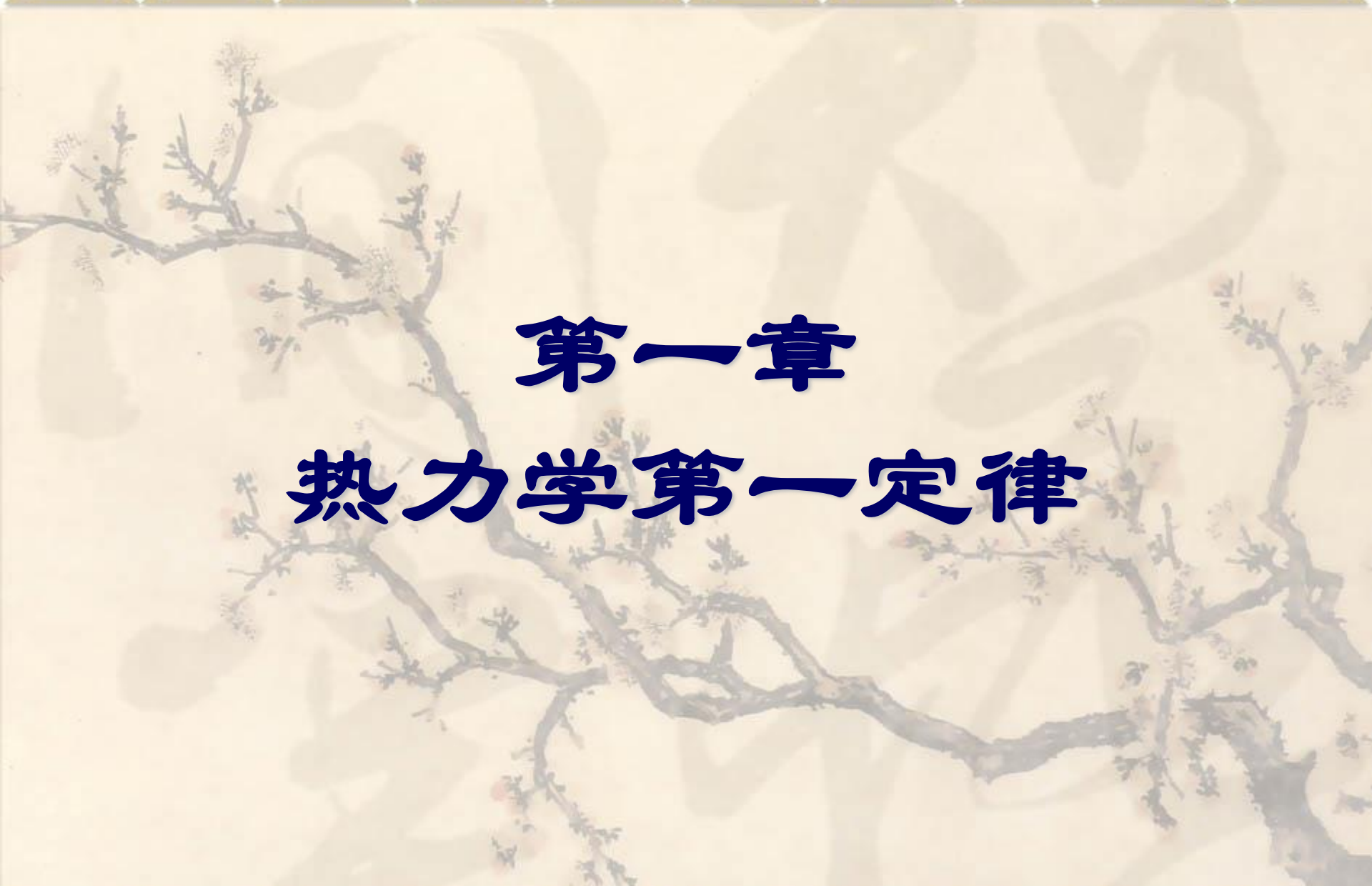




第一章

热力学第一定律

1.1 热力学(thermodynamics)

研究宏观系统能量相互转换过程中的规律和科学。

18世纪以前，人们对热的认识是粗略和模糊的。
直至19世纪中叶才在实验的基础上建立

热力学第一定律（能量守恒）

❖ 焦耳 (Joule, 1818-1889, 英) 1850年

热力学第二定律

❖ 开尔文 (Lord Kelvin, 1824-1907, 英), 1848

❖ 克劳修斯 (Clausius, 1822-1888, 德) 1850

- 构成了热力学的基础
- 人类经验总结，物理化学中最基本的定律
- 有着极其牢固的实验基础，其结论具有高度普遍性和可靠性
- 20世纪初建立了热力学第三定律

特点：

- ❖ 研究具有足够多质点的系统(而非个别质点行为)。结果具有统计意义，反映平均行为
- ❖ 只需知道系统起始状态和最终状态，及过程进行的边界条件，就可进行相应计算 (不需要物质结构知识，也不需要知道过程机理)
- ❖ 只能告诉我们：某种条件下变化能否自动发生，发生到什么程度 (无法得知变化所需要时间，变化发生的原因，及变化所经过历程)

① 只对现象作宏观了解。只计算变化前后的净结果，而不考虑细节；

1.2 热力学的一些基本概念

1.2-1 系统和环境

作为研究对象的这一物体及其空间就称为系统。此外则为环境，通常是指与系统有相互影响（物质或能量交换）的有限部分。

系统和环境之间的边界可以是物理界面，也可为抽象的数学界面。

三类系统：

❖ 敞开系统（开放系统）

物质√ 能量√

❖ 封闭系统（关闭系统）

物质× 能量√

❖ 孤立系统（隔离系统）

物质× 能量×

1.2-2 状态和状态函数

- ❖ 系统诸性质不随时间而变时，体系就处于平衡态（热平衡、力平衡、相平衡、化学平衡）
- ❖ 各组分的组成和数量不随时间而改变，温度、压力相等，与外界无物质能量交换。

- 非平衡态：各部分物理量是不相等的。

但若其状态不随时间而变----定态。

- 定态属于非平衡态，只是系统内部进行的热传导、扩散或化学反应等宏观过程与外部交换物质能量过程的总效果使系统的宏观状态不随时间改变而已。

系统的性质可分为两类：

- 1.容量性质：性质的数值与系统中物质的量成正比，具有加和性， $A = \sum a_i$ 。如：体积、质量。系统性质即为各部分性质之和。
- 2.强度性质：性质的数值与系统中物质的量无关，无加和性，如：温度、压力、密度等。
有时容量性质之比=强度性质

- 系统的状态性质之间是相互关联的（某一性质的变化会引起至少另外一个状态性质的变化）。因而要确定一个系统的热力学状态，并不需要知道所有的状态性质，而只需要确定几个状态性质即可。
- 在系统的性质中通常我们选择最易测定的典型性质作为独立变量，而把其它性质表示成这些独立变量的函数。如 $T = f(P, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$

状态函数: T P V U H S G

- 系统的状态确定后，其每一个状态函数都有一个确定值。此值会随系统状态变化而变化，但其改变值只与改变过程的始、终态有关，而与系统的变化途径无关。若系统复原，状态函数也恢复到原来数值，改变量为零。
- 状态函数是状态的单值函数，其微小变量为全微分，二阶偏微商与求导次序无关
- 状态函数的集合（和、差、商、积）也是状态函数

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：

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

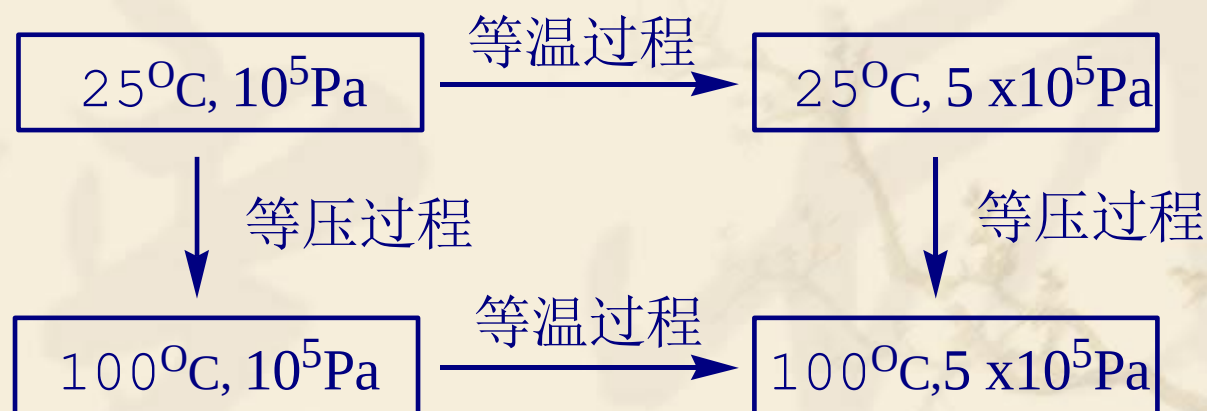
$$p=f(T, V)$$

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

例如，理想气体的状态方程可表示为： $pV=nRT$

1.2-3 过程和途径

- ❖ 过程：系统状态随时间发生的变化。等温 等压 等容 循环过程
- ❖ 途径：完成某一状态变化的具体步骤（或称由同一始态至同一终态的不同方式）



1.3 热力学第一定律

1.3-1 热力学能、热和功

- ❖ 热力学能：又称内能 (U) 是热力学系统内物质所具有各种能量总和。包括系统一切形式的能量 (如分子平动、转动、振动能等)。但系统整体动能及在外力场中位能不包括在内。
- ❖ 内能在一定状态下有一定数值 (但其绝对值无法确定)
- ❖ 其变化只取决于始态、终态 (不需要了解其绝对值)。重要的是变化值 $\Delta U = U_b - U_a$

☞ 对于一定量的单相、单组分系统：

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

数学上有：

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

同样：

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

功和热：

- ❖ 热力学系统常以“热”和“功”和环境传递热量。
- ❖ 由于系统与环境之间温度差造成的能量传递称为热；其它形式则为功
- ❖ 热和功总是与系统所进行的具体过程相联系，没有过程就没有“功”“热”。因此热和功不是系统的性质，不是状态函数
- ❖ 热用 Q 表示。通常以系统吸热为 $+$ ，放热为 $-$ ；
- ❖ 功用 W 表示。系统对外做功为 $-$ ，环境对系统做功为 $+$

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。

能量守恒定律

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。

1.3-2 热力学第一定律

1842, Joule, Grove, Mayer 在大量实验基础上总结出了能量守恒定律：即能量可以在物体之间传递，也可以从一种形式转化为另一种形式，但在转化中能量的总值不变。此定律应用于宏观的热力学体系即为热力学第一定律。

第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q + W$$

对微小变化： $dU = \delta Q + \delta W$

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， $W > 0$ 。

⊘ 第一定律也可表示为 “第一类永动机是不可能造成的 ”

意义：没有一个从第一定律推出的结果是荒谬的

具体：U为状态函数，但功和热与过程有关，因而确定了状态始终态，可以设计一些方便计算与求导的过程来代替复杂的实际途径。

1.4 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 $p_{\text{外}}$ ，经4种不同途径，体积从 V_1 膨胀到 V_2 所作的功。

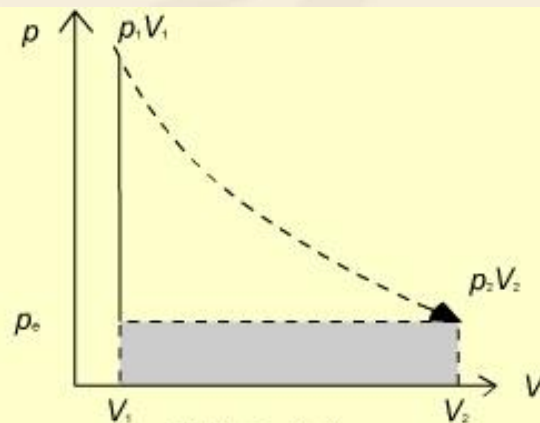
1. 自由膨胀 (free expansion)

$$\delta W_1 = -p_{\text{外}} dV = 0 \quad \text{因为} \quad p_{\text{外}} = 0$$

2. 等外压膨胀 ($p_{\text{外}}$ 保持不变)

$$W_{e,2} = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

体系所作的功如阴影面积所示。



阴影面积代表 $W_{e,2}$

图1.3.1 等外压膨胀

功与过程

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 。

$$\begin{aligned} W_{e,3} = & -p'(V' - V_1) \\ & -p''(V'' - V') \\ & -p_2(V_2 - V'') \end{aligned}$$

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。

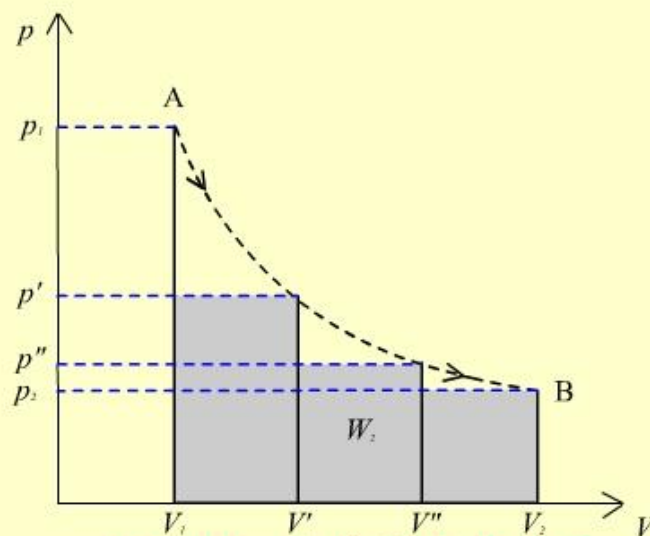


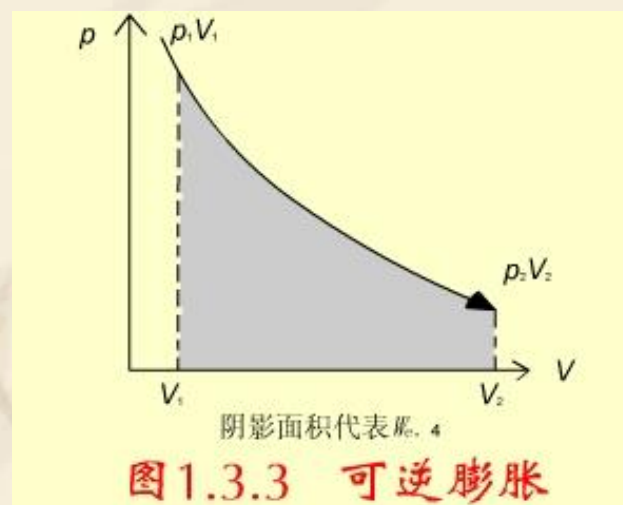
图1.3.2 多次等外压膨胀

功与过程

4. 外压比内压小一个无穷小的值

外压相当于一杯水，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：

$$\begin{aligned} W_{e,4} &= -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp) dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV \\ &= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned}$$



这种过程近似地可看作可逆过程，所作的功最大。

4.准静态膨胀:

$$W_4 = -\int P_{\text{外}} dv = -\int (P_{\text{内}} - dP) dv = -\int P_{\text{内}} dv;$$

若气体为理想气体, 且温度恒定:

$$W_4 = -\int nRT/v dv = -nRT \ln V_2 / V_1 = -nRT \ln P_1 / P_2$$

例: 25°C时2molH₂ (理想气体) 的体积为15dm³,
此气体 1)定温反抗外压为10⁵pa时膨胀至50dm³,
2)定温下可逆膨胀到体积为50dm³,求W.

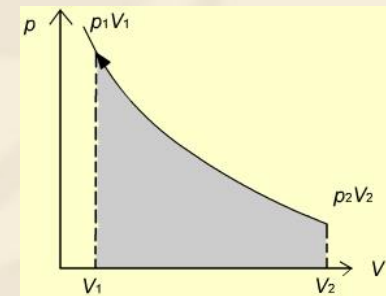
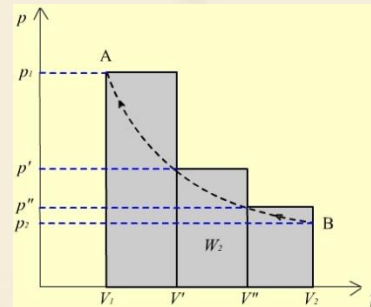
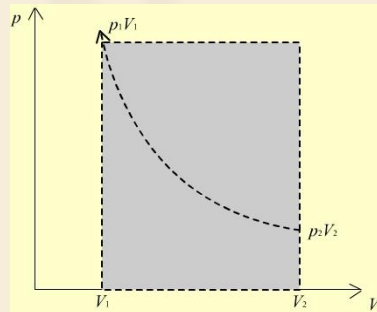
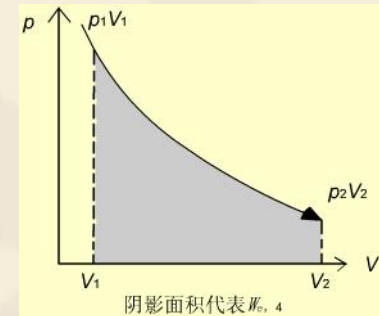
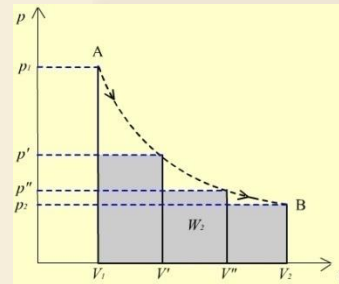
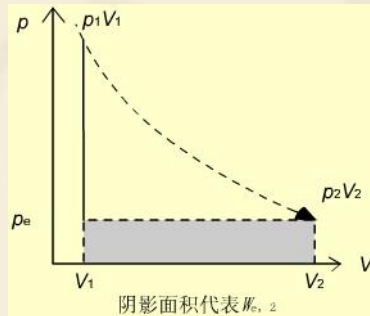
$$1) W = -P_{\text{外}} \Delta V = -10^5 \times (50 - 15) \times 10^{-3} = -$$

$$3500J$$
$$2) W = -nRT \ln v_2 / v_1 = -$$

$$(2 \times 8.314 \times 298 \times \ln 50 / 15)$$

$$= -5966J$$

功与过程小结



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。

1.4-2 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 (reversible process)

可逆过程的特点:

- (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) 等温可逆过程中, 体系对环境作最大功, 环境对体系作最小功。**

- **可逆过程是一种理想过程，是对真实世界的科学抽象**

一些重要的热力学函数只有通过可逆过程才能求得

- **客观世界中不存在，但有接近的实际变化**

✌️ **最经济，效率最高**

常见的变化过程

(1) 等温过程 (isothermal process)

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。

常见的变化过程

(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。

1.4-3 相变过程的体积功

1.自由蒸发 1mol 373K P的水

$$W_1 = -\int P_{\text{外}} dv = 0$$

2. 0.5P , 373K 时汽化, 再等温可逆压缩
(两步做功之和)

$$-W_2 = P_{\text{外}}(V_g - V_l) + nRT \ln P_1 / P_2 = P_{\text{外}} V_g + nRT \ln P_1 / P_2$$

3. P , 373K等温等压汽化

$$-W_3 = P_{\text{外}}(V_g - V_l) = P_{\text{外}} V_g = nRT$$

1.5 热与焓

系统变化：❖化学变化

❖相变

❖无上述过程的简单变化

1.5-1 简单变温过程

- ❖ 热容（量）：系统每升高一度需要吸收热量
 $C(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = \delta Q/dT$, C_m : 摩尔热容 (1mol 物质)
- ❖ 热量与过程有关, 热容也与过程有关

常见：等容热容 $C_v = \delta Q_v/dT$,

$$Q_v = \int C_v dT \quad \text{等容过程}$$

等压热容 $C_p = \delta Q_p/dT$,

$$Q_p = \int C_p dT \quad \text{等压过程}$$

C , C_v , C_p 都与过程有关, 是温度的函数

1.5-2 相变过程

$$\begin{aligned}\text{系统相变热} &= \text{摩尔相变热} \times \text{mol数} \\ &= \text{1g物质相变热} \times \text{克数}\end{aligned}$$

1.5-3 焓

考虑系统在变化过程中只作体积功（无其它功），即 $W_{\text{其它}}=0$ 则 $\Delta U=Q+W_{\text{膨}}$

- 等容过程($dv=0$): $W_{\text{膨}}=0$ $\Delta U=Q_v$

- 等压过程 ($P_1=P_2=P_{\text{外}}=P$)

$$\Delta U=U_2-U_1=Q_p-P(V_2-V_1)$$

$$Q_p=(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1) \quad Q_p=\Delta U+ \Delta PV$$

U, P, V均是系统的状态函数, 故 $(U+PV)$ 也是状态函数

热力学上定义为焓 (H)

$$H \equiv U+PV \quad (Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H)$$

 **注意: 在无其它功条件下,**
等容过程的热全部用来增加内能U
等压过程的热全部用来增加焓H

焓 (enthalpy)

焓的定义式:

$$H = U + pV$$

为什么要定义焓?

为了方便,因为在等压、不作非膨胀功的条件下,焓变等于等压热效应 Q_p 。 Q_p 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。

热容 (heat capacity)

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：

$$\langle C \rangle = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

单位

$$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

(温度变化很小)

热容 (heat capacity)

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。

[例] (1) 1g水在373K、 p^θ 下蒸发为理想气体，吸热 $2259\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，问此过程的 Q 、 W' 及水的 ΔU 、 ΔH 为多少？

(2) 始态同(1)，当外界压力恒为 $0.5p^\theta$ 时，将水等温蒸发，然后将此 $0.5p^\theta$ 、373K的1g水气恒温可逆压缩变为373 K、 p^θ 水气。

(3) 将1g水突然放到 373 K 的真空箱中，水气立即充满整个真空箱（水全部汽化）测其压力为 p^θ （始态与(1)相同）求过程的 Q 、 W' 及水的 ΔU 、 ΔH ，试比较三种结果。

解析 这是较典型相变题，即在373K、 p^θ 下水变为水气可采用不同的过程：（1）为可逆相变过程，（2）和（3）为不可逆相变过程。由于三种过程始、终态相同，因此一切状态函数改变量如 ΔU 、 ΔH 等都是是一样的，不必重复计算。

$$(1) \quad Q_1 = Q_p = 2259 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_p = 2259 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} -W_1' &= p_{\text{外}}(V^g - V^l) = pV^g = nRT \\ &= \frac{1}{18.0} \times 8.314 \times 373 \text{ J} = 172.3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1' = 2259 \text{ J} - 172.3 \text{ J} = 2086.7 \text{ J}$$

(2) 可设计为等温相变及等温可逆压缩过程

$$-W_2' = p_{\text{外}}' \Delta V + nRT \ln 0.5 = 52.9 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}, \Delta H_2 = \Delta H_1 = 2259 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2' = 2086.7 \text{ J} + 52.9 \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

(3) 向真空汽化

$$W_3' = 0, \quad Q_3 = \Delta U_3 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 = 2259 \text{ J}$$

比较上述结果，列入下表。

过程	(1)	(2)	(3)
W' / J	172.3	52.9	0
Q/J	2259	2139.6	2086.7

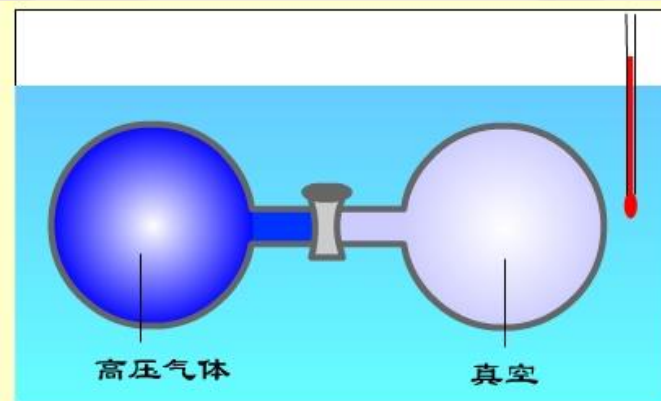
由上述比较可知，可逆过程做的功大，吸的热也大。不可逆程度越大， Q 、 W' 值越小。

Gay Lussac--Joule实验

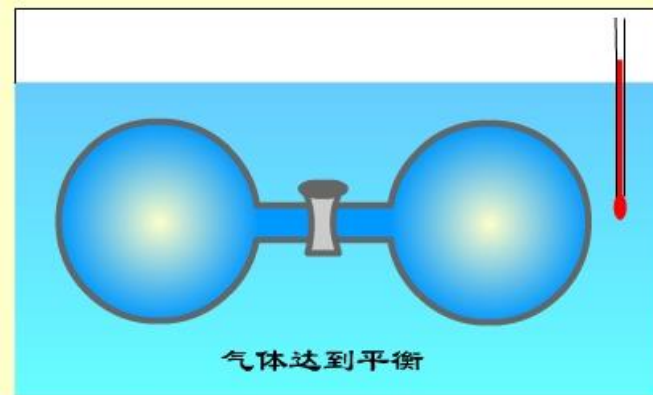
盖·吕萨克1807年，**焦耳**在1843年分别做了如下实验：

打开活塞，气体由左球冲入右球，达平衡（如下图所示）。

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（如上图所示）。



盖·吕萨克-焦耳实验 (1)



盖·吕萨克-焦耳实验 (2)

水浴温度没有变化，即 $Q=0$ ；
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

$$\Delta U = 0$$

1.6 热力学第一定律对理想气体的应用

1.6-1 理想气体的热力学能和焓

1807年Gay Lussac, 1843年Joule 做了著名的 Gay Lussac---Joule 实验, 得出结论:

(1) 气体 向真空膨胀, 实验过程未观察到水浴的温度发生变化, 即 $\Delta T=0$,

由此可知 系统 无热传递 环境 $Q=0$

(2) 气体 向真空膨胀, $P_{\text{外}}=0$, $W_{\text{膨}}=0$

由第一定律则： $\Delta U = Q + W_{\text{膨}} = 0$

此时： $dU = (\partial U / \partial T)_v dT + (\partial U / \partial v)_T dv = 0$

因 $dT = 0$ $(\partial U / \partial v)_T dv = 0$

但 $dv \neq 0$ 故 $(\partial U / \partial v)_T = 0$

同理可证 $(\partial U / \partial p)_T = 0$

即 $U = f(T)$

于是对于理想气体（或实际气体低压时）

- $PV=nRT$
- $(\partial U/\partial v)_T = 0 \quad (\partial U/\partial p)_T = 0$

考虑等温条件 $PV=\text{常数}$ ，由 $H=U+PV$ ，得：

$$(\partial H/\partial v)_T = 0 \quad (\partial H/\partial p)_T = 0 \quad H=f(T)$$

👉 理想气体的热力学能和焓均仅为温度的函数

进而 $dU = C_v dT$, $dH = C_p dT$

注意：

- ❖ 上述公式不仅在定容、定压过程适用，对于理想气体的所有过程均适用
- ❖ 对于实际气体简单变化（或单相物质）均有在：恒容升温时 $dU = C_v dT$ ，
恒压升温时 $dH = C_p dT$
- ❖ 理想气体等温过程一定有：
 $\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$ $Q = W$

5. 273.2K、压力为 $5 \times p^\theta$ 的 N_2 气 2dm^3 ，在外压为 p^θ 下等温膨胀，直到 N_2 气的压力也等于 p^θ 为止。求过程中的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q 。假定气体是理想气体。

解 $V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{(5 \times 101325 \text{ Pa}) \times 0.002 \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa}} = 0.01 \text{ m}^3$

$$W = p(V_2 - V_1) = 101325 \text{ Pa}(0.01 \text{ m}^3 - 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 810.5 \text{ J}$$

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

$$Q = W = 810.5 \text{ J}$$

1.6-2 理想气体的 C_p 与 C_v 之差

$$dH=dU+d(PV) \quad C_p dT=C_v dT+nRdT$$

$$\text{故 } C_p - C_v = nR \quad \text{或 } C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

常温下考虑不同分子平动、转动自由度不同:

	单原子	双原子	非线性多原子
$C_{v,m}$	$3R/2$	$5R/2$	$3R$
$C_{p,m}$	$5R/2$	$7R/2$	$4R$

考虑到等容加热, 系统从环境吸收的热全部用来增加热力学能; 而等压加热, 系统除增加 ΔU , 还对外做膨胀功, 故所需能量高一些

一般封闭体系 C_p 与 C_v 之差

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\&= \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (\text{代入} H \text{定义式}) \\&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v\end{aligned}$$

根据复合函数的偏微商公式 (见下页)

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

代入上式，得：

一般封闭体系 C_p 与 C_v 之差

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

对理想气体,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR / p$$

所以 $C_p - C_v = nR$

复合函数的偏微商公式

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

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

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

代入dV表达式得:

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

复合函数的偏微商公式

重排，将 dp, dT 项分开，得：

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

因为 U 也是 T, p 的函数， $U = U(T, p)$

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

对照 dU 的两种表达式，得：

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

U、H与T、p、V关系

对一个由 $p, V, n_1, n_2, \dots, n_r$ 描写状态的均相体系：

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

$$U=U(p, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$H=H(p, V, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

如果均相组成不变，此时仅有2独立变量：

$$T=T(p, V), U=U(p, V), H=H(p, V)$$

此时，该五个量之间必然存在确定的关系。

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

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

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

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

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

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

$$\textcircled{1} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\textcircled{2} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\textcircled{3} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\textcircled{4} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V$$

$$\textcircled{5} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$\textcircled{6} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

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

证明题常用公式及方法

- ❖ 循环关系
- ❖ 倒易关系
- ❖ 链关系
- ❖ 全微分条件

(1) 全微分条件
线性微分式 $dz = \sum_{i=1}^n M_i(X_1, \dots, X_n) dX_i$ 全微分的充分
必要条件是

$$\frac{\partial M_i}{\partial X_j} = \frac{\partial M_j}{\partial X_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

(2) 循环关系

X.Y.Z互为函数关系

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X = -1$$

(3) Jacobi行列式

(4) 热力学量偏微商变换Tobolsky方法

(5) 倒数关系

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial X_j} \right)_{X_K} = \frac{1}{\left(\frac{\partial X_j}{\partial X_i} \right)_{X_K}}$$

证明：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad ①$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad ②$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial(H - pV)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad ③$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left[C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \quad ④$$

证明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = - (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (6)$$

考虑到

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

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

后式代入前式，有：

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

由于dU是全微分，故有：

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

再利用循环关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$$

上页式可化为：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \quad \textcircled{5}$$

故：

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

同样利用循环关系，得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \textcircled{6}$$

[例] 试证明封闭体系经过任意过程，从始态*i*变到终态*f*后，其内能改变量 ΔU 及焓变 ΔH 可由下列二公式求算：

$$(1) \quad \Delta U = \int_{p_i}^{p_f} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_i}^{V_f} \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] dV$$

$$(2) \quad \Delta H = \int_{p_i}^{p_f} \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + V \right] dp + \int_{V_i}^{V_f} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

解析 令 $U = U(p, V)$, $H = H(p, V)$ ，其全微分为：

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_p dV$$

体系从态i变到态f后， ΔU 、 ΔH 可由上述二式积分得到，即

$$\Delta U = \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV$$

$$\Delta H = \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_p dV$$

其中

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\ &= \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\ &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right)_V$$

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

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

将上述四组结果分别代入 ΔU 、 ΔH 的积分式，即得：

$$(1) \quad \Delta U = \int_{p_i}^{p_f} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \int_{V_i}^{V_f} \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \right] dV$$

$$(2) \quad \Delta H = \int_{p_i}^{p_f} \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V \right] dp + \int_{V_i}^{V_f} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

1.6-3 可逆绝热过程

绝热过程 $Q=0$ 由热力学第一定律 $du = \delta W$

对于理想气体: $dU = C_v dT$

$$\delta W = -pdV = -nRT/V dV$$

$$C_v dT = -nRT/V dV \quad dT/T = -nR/C_v dV/V$$

由 $C_p - C_v = nR$ 令 $C_p/C_v = \gamma$

得: $nR/C_v = (C_p - C_v)/C_v = \gamma - 1$

最终: $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

类似的有: $pV^{\gamma} = \text{常数}$

$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{常数}$

- 它与状态方程式($PV=nRT$)不同, 后者是某一状态下 P 、 V 、 T 关系 (是一个点)。而过程方程式描述的是某一过程中系统在各个状态之间的 P 、 V 、 T 关系 (是一条线, 线上各点间关系)
- 绝热方程与等温膨胀过程相比, 同始态:
若增加相同体积, $P_{\text{等温}} > P_{\text{绝热}}$ $\Delta P_{\text{等温}} < \Delta P_{\text{绝热}}$
若减小相同压力, $V_{\text{等温}} > V_{\text{绝热}}$ $\Delta V_{\text{等温}} > \Delta V_{\text{绝热}}$
因为绝热过程消耗内能, 系统温度降低, 故 P 小些

绝热过程 (addiabatic process)

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）。

AB线斜率：

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

AC线斜率：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V} \quad \gamma > 1$$

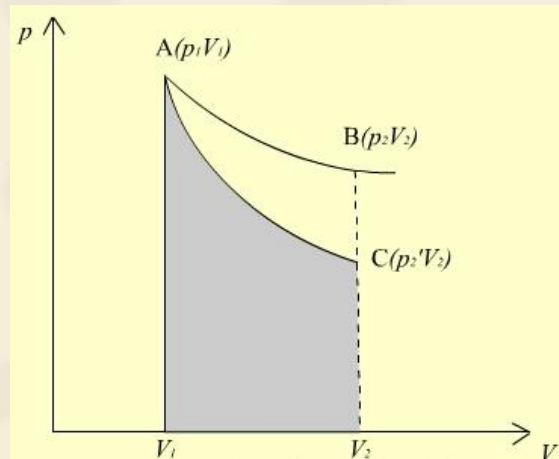


图1.6 绝热可逆过程 (AC) 与等温可逆过程 (AB) 功的图解 (示意图)

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。

一些过程的设计与求算：

1. 理想气体等温过程

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad Q = -W \quad (\text{可由功求热})$$

- 等温可逆过程 $-W = \int P dV = \int nRT/V dV = nRT \ln V_2/V_1 = Q$
- 对抗恒外压 $-W = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) = Q$

2. 理想气体绝热过程

$$Q=0 \quad \Delta U = nC_{v,m}\Delta T \quad \Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

$W=\Delta U$ (可由内能求功)

● 若为绝热可逆，有：

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{常数} \quad (p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma})$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数} \quad (p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma})$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1})$$

故由相关条件可求另一状态下的P、V、T。

由 T_1 、 $T_2 \rightarrow \rightarrow \Delta U \rightarrow \rightarrow W$

- 若为绝热恒外压

$$-W = P_{\text{外}} \Delta V = -\Delta U = nC_{v,m} \Delta T = P_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

**? 注意: $P_{\text{外}}$ 与系统 $PV=nRT$
中 P 的不同,
何者可用状态方程**

绝热过程
关键: 有
了 T , 一切
迎刃而解

3.理想气体对抗恒外压

$$\Delta H = Q_p = nC_{p,m}\Delta T \quad \Delta U = nC_{v,m}\Delta T$$

$$W = P_{\text{外}}\Delta V = P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

(也可用热力学第一定律求算)

4.等容过程

$$W=0 \quad \Delta U = nC_{v,m}\Delta T = Q_V \quad \Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

注意： ΔH 求算中 P 是系统的性质而非外界压力。不要混淆

绝热过程 (addiabatic process)

绝热功的求算

(1) 理想气体绝热可逆过程的功

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV \quad (pV^\gamma = K) \\ &= -\frac{K}{(1-\gamma)} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

因为 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = K$

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

绝热过程 (adiabatic process)

(2) 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。

[例] 2mol理想气体 O_2 ，由300K、 $10 p^\theta$ 经下列途径膨胀到 p^θ 。求下述各过程的 Q ， W' 及 O_2 的 ΔU 、 ΔH 。

- (1) 绝热向真空膨胀；
- (2) 等温可逆膨胀；
- (3) 绝热可逆膨胀；
- (4) 迅速将压力减为 p^θ 膨胀。

解析 此题关键是弄清楚过程性质，然后再确定用相应公式，如（4）由于压力骤减，可以看作快速膨胀而来不及由外界吸热，这是一个绝热不可逆过程。

解 (1) 绝热向真空膨胀: $Q=0$, $W'=0$ 。根据热力学第一定律 $\Delta U=0$, 由于内能不变, 因而温度也不变, 故 $\Delta H=0$ 。

(2) 等温可逆膨胀: $\Delta U=0$, $\Delta H=0$

$$Q = W' = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 11.5 \text{ kJ}$$

(3) 绝热可逆膨胀: $Q=0$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

对于双原子理想气体

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7R/2}{5R/2} = 1.4$$

$$\therefore T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\gamma(1-\gamma)} = 155.4K$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times (5/2) \times 8.314(155.4 - 300)J = -6.02kJ$$

$$W' = \Delta U = -6.02kJ$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times (7/2) \times 8.314(155.4 - 300)J = -8.42kJ$$

(4) 绝热不可逆过程无现成公式可用，此时必须知道始终态，这里关键是求出 T_2 ，需要解联立方程。根据理想气体及绝热过程的特点，得

$$Q=0, \quad W'=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$W'=-p_2(V_2-V_1)$$

故

$$-nC_{V,m}(T_2-T_1) = p_2(V_2-V_1) = p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

求得

$$T_2=222.9\text{K}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=-3.20\text{kJ}$$

$$W'=-\Delta U=3.20\text{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=-4.49\text{kJ}$$

1.7 实际气体

Joule-Thomson效应

Joule在1843年所做的气体自由膨胀实验是不够精确的，1852年Joule和Thomson设计了新的实验，称为节流过程。

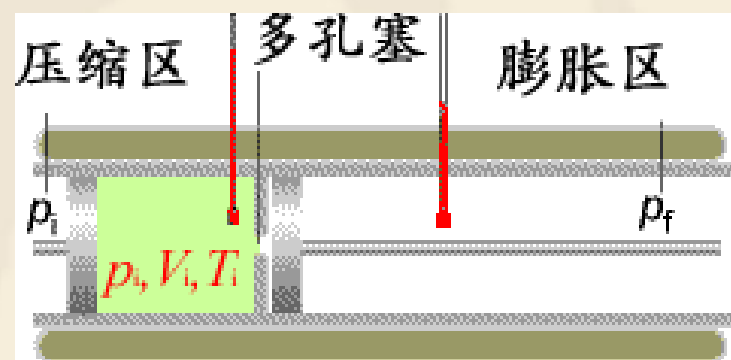
在这个实验中，使人们对实际气体的 U 和 H 的性质有所了解，并且在获得低温和气体液化工业中有重要应用。

节流过程 (throttling proces)

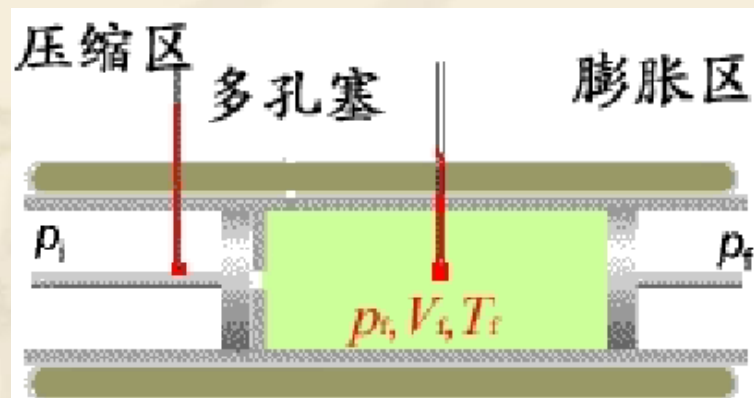
在一个圆形绝热筒的中部有一个多孔塞和小孔，使气体不能很快通过，并维持塞两边的压差。

实验装置如图所示。图1是始态，左边有状态为 p_i, V_i, T_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, V_f, T_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

节流过程是在绝热筒中进行的， $Q=0$ ，所以：

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W$$

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：

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

气体通过小孔膨胀，对环境做功为：

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

节流过程的U和H

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

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

$$H_2 = H_1$$

节流过程是个等焓过程。

焦 - 汤系数定义：

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

μ_{J-T} 称为焦-汤系数 (Joule-Thomson coefficient), 它表示经节流过程后, 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 $dp < 0$, 所以当:

$\mu_{J-T} > 0$ 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。

转化温度 (inversion temperature)

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，101.325 kPa 气体温度下降 0.4 K。

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。

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。

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。

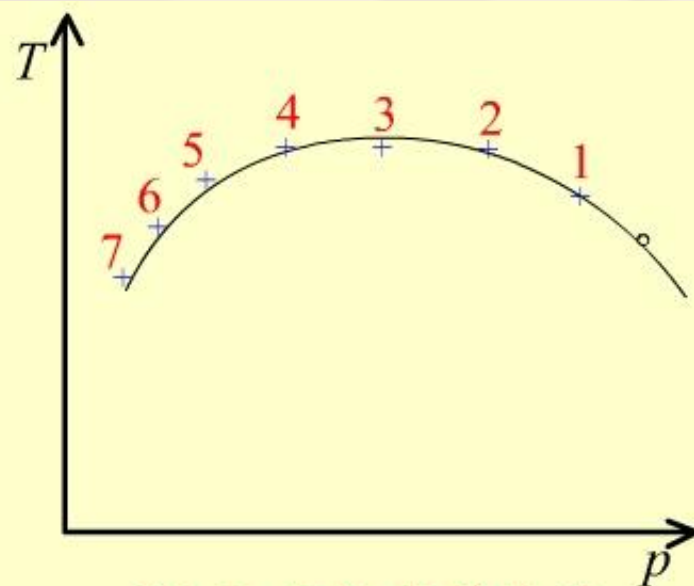


图1.9 气体的等焓线

实验2，左方气体仍为 $p_1 T_1$ ，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。

等焓线 (isenthalpic curve)

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

显然，在点3左侧，

$$\mu_{J-T} > 0$$

在点3右侧，

$$\mu_{J-T} < 0$$

在点3处，

$$\mu_{J-T} = 0$$

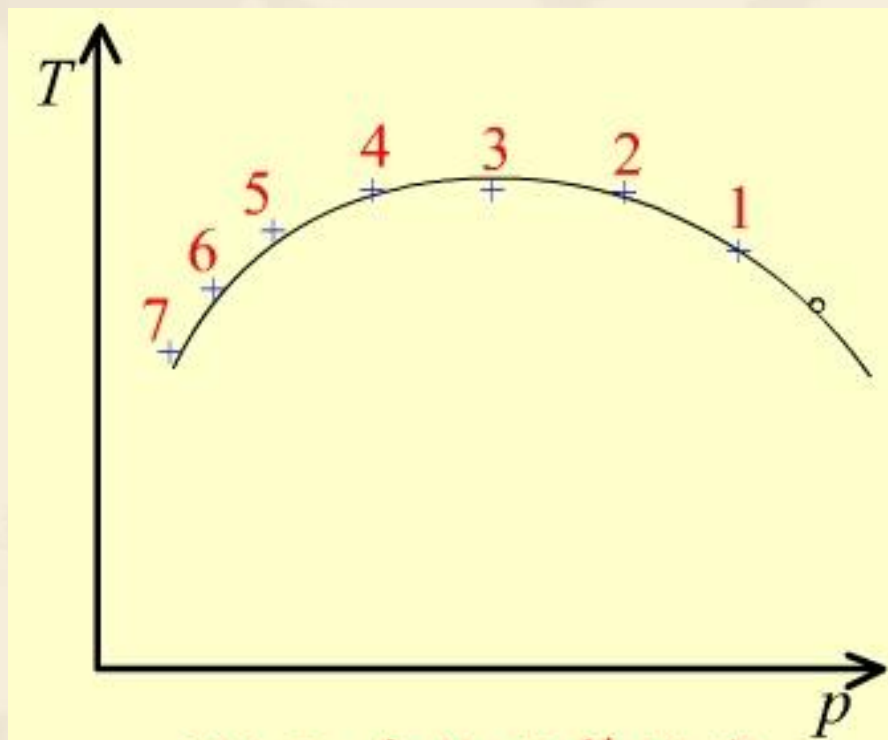


图1.9 气体的等焓线

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。

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。

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。

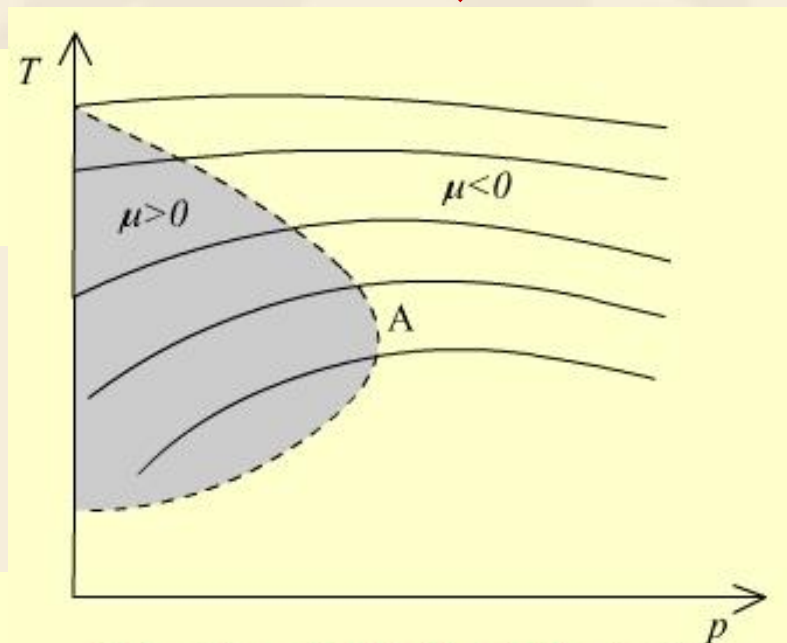


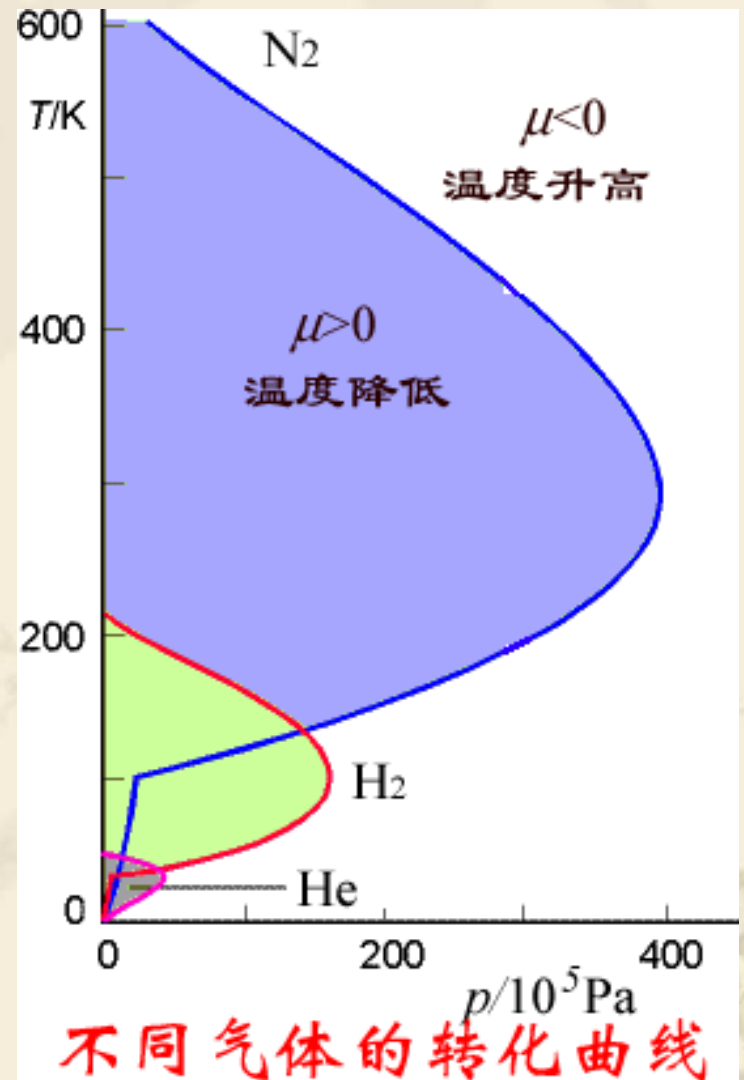
图1.10 气体的转化曲线

转化曲线 (inversion curve)

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。



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, $dH = 0$, 故:

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

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

μ_{J-T} 值的正或负由两个括号项内的数值决定。

决定 μ_{J-T} 值的因素

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

第一项 $\left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right\} \geq 0$

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

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。

决定 μ_{J-T} 值的因素

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

第二项

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

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 $\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T$ 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。

1.7 热化学

1.7-1 化学反应的热效应(热力学第一定律在化学过程的具体应用)

无其它功时，系统发生化学反应，使产物温度回到反应开始前反应物温度。系统所吸收(+)或放出(-)的热量称为反应热。

❖ 等容反应热 $Q_V = \Delta U$ 等压反应热 $Q_P = \Delta H$

注意：

1) 上式并非仅对理想气体。

2) 反应热 Q_V 、 Q_P 表现出只由系统的始终态决定，而与具体途径无关。

- 反应热的测定多为 Q_V ，而化学反应通常为等压进行，常用 Q_P

$$\text{由 } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \rightarrow \rightarrow$$

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV) = Q_V + (PV_{\text{产物}}) - (PV_{\text{反应物}})$$

- 若反应有气体 $V_g \gg V_l \gg V_s$ ，一般只考虑 V_g
假设理想气体 $\Delta(PV) = \Delta nRT \rightarrow \rightarrow Q_P = Q_V + \Delta nRT$
- 若反应物和产物均为凝聚相 $\Delta(PV)$ 可略， $Q_P \approx Q_V$
- 生物体中的一些化学过程发生在固液体系中，常统称能量变化 $\Delta H \approx \Delta U$

1.7-1 反应进度 ξ (extent of reaction)

任一化学反应： $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$

有： $-dn_A/a = -dn_B/b = dn_G/g = dn_H/h = d\xi$

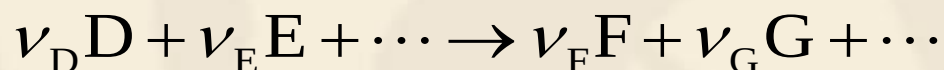
$\xi \equiv [n_B(\xi) - n_B(0)]/v_B = \Delta n_B / v_B$

(v_B :任一组分B的计量系数，反应物+，产物-)

ξ 的量纲与相同，即为mol。当反应按所给计量方程的计量系数比例进行了一个单位化学反应时，即 $\Delta n_B = v_B$ 时， $\xi = 1\text{mol}$

反应进度 (extent of reaction)

设某反应



$$t = 0, \xi = 0 \quad n_{D,0} \quad n_{E,0} \quad n_{F,0} \quad n_{G,0}$$

$$t = t, \xi = \xi \quad n_D \quad n_E \quad n_F \quad n_G$$

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。

反应进度 (extent of reaction)

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:

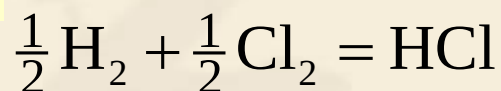
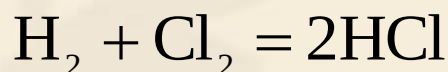
$$d\xi = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_E}{\nu_E} = \frac{dn_F}{\nu_F} = \frac{dn_G}{\nu_G} = \dots$$

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。

例如:



当 ξ 都等于1 mol 时, 两个方程所发生反应的物质的量显然不同。

显然 ξ 必须与给定的反应方程式相对应，反应式写法不同， $\xi = 1\text{mol}$ 所代表意义不同



10 20 0

7.5 12.5 5

$$\xi_{\text{N}_2} = (7.5 - 10) / -1 = 2.5 ,$$

$$\xi_{\text{H}_2} = (12.5 - 20) / (-3) = 2.5$$

$$\xi_{\text{NH}_3} = 5 / 2 = 2.5$$

化学反应的热效应与反应进度有关。

若反应进度为 ξ 时的焓变为 $\Delta_r H$,
则 $\Delta_r H / \xi = \Delta_r H_m$ 称为反应的摩尔焓变,

即:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \xi = \nu_B \Delta_r H / \Delta n_B$$

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 。

等压、等容热效应

Q_p 与 Q_v 的关系

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

或

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

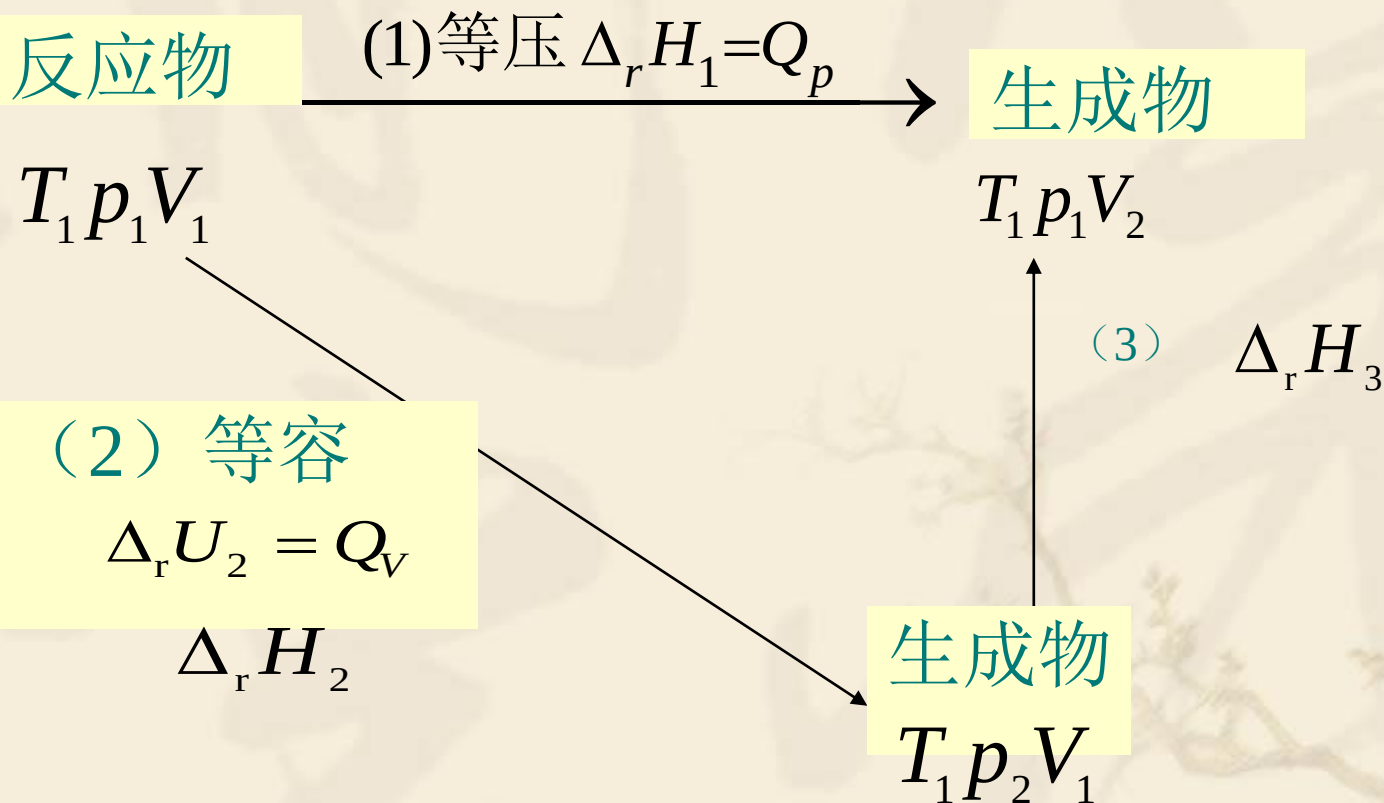
式中 Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值，并假定气体为理想气体。

当反应进度为**1 mol** 时：

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$$

等压、等容热效应

Q_p 与 Q_v 的关系的推导



等压、等容热效应

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

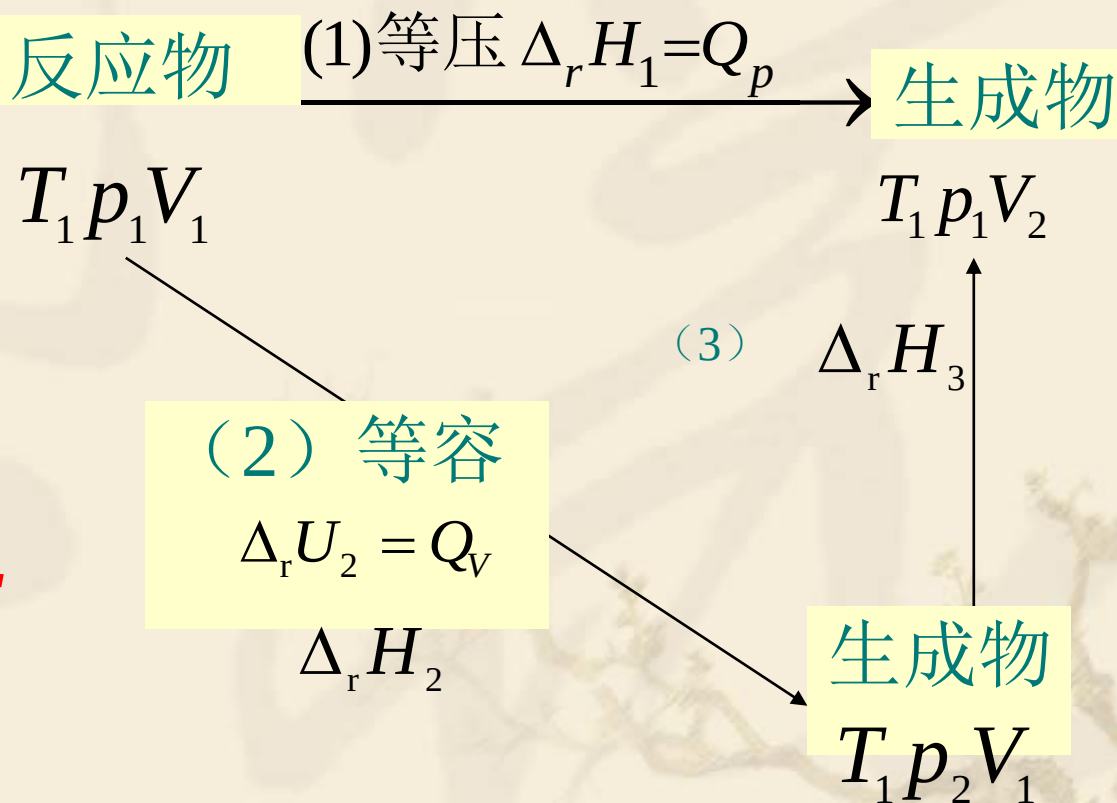
对于理想气体,

$$\Delta_r H_3 = 0,$$
$$\Delta(pV)_2 = \Delta nRT$$

所以:

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

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$



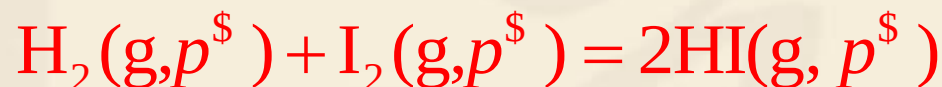
1.7-3 热化学方程式

- ❖ 表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式，它是在详细描述（注明物态、温度、压力、组成、晶型）的普通化学方程式后面加写此反应的热效应 $\Delta_r H_m^\circ$ 。
- ❖ 标准态：热力学函数的绝对值是不知道的。实际上在热力学应用于化学反应系统时只需知道变化过程中的热力学函数的变化值。因而选定某些状态作为标准状态（标准态）是十分重要的。

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。

例如: 298.15 K时



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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。

- m, Φ 分别表示 “ $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (标准压力) , 1mol , 298.15K ”
- 如果参加反应的各物质都处于标准态, 此时反应的焓变就称为标准焓变 $\Delta_r H_m (\Phi)$
- 如果反应方程式未标明温度、压力, 通常是指 298.15K , $1 \times 10^5 \text{Pa}$
- $\Delta_r H_m (\Phi)$ 的数值与反应方程式写法有关, 若反应系数加倍 (或减半), 反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m (T)$ 也相应加倍 (或减半)。

热化学方程式

焓的变化

反应物和生成物都处于标准态

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

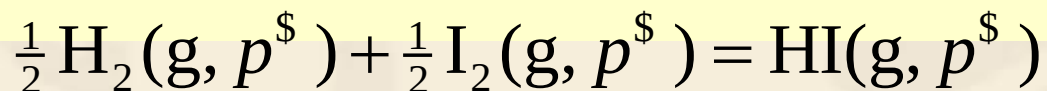
反应温度

反应进度为1 mol

反应 (reaction)

热化学方程式

• 反应进度为1 mol，必须与所给反应的计量方程对应。若反应用下式表示，显然焓变值会不同。



• 反应进度为1 mol，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。

压力的标准态

随着学科的发展，压力的标准态有不同的规定：

最老的标准态为 **1 atm**

1985年GB规定为 **101.325 kPa**

1993年GB规定为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。标准态的变更对凝聚态影响不大，但对气体的热力学数据有影响，要使用相应的热力学数据表。

标准态用符号 “\$” 表示， $p^{\$}$ 表示压力标准态。

1.8 Hess (盖斯) 定律

1840年Hess在大量实验结果的基础上提出：“任一化学反应不管是一步还是分几步完成，其热效应总是相同的”。即反应热只与反应的始终态有关，而与反应经历的途径无关

热效应实际上与途径有关，但若系统只做体积功（无其它功）则：

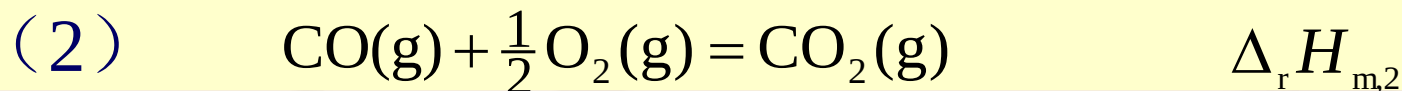
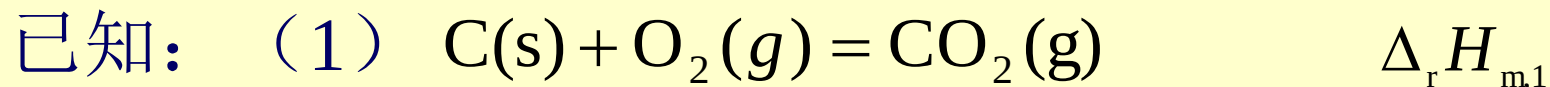
恒压下： $Q_p = \Delta H$ 恒容下： $Q_v = \Delta U$

故Hess定律是热力学第一定律的必然结果

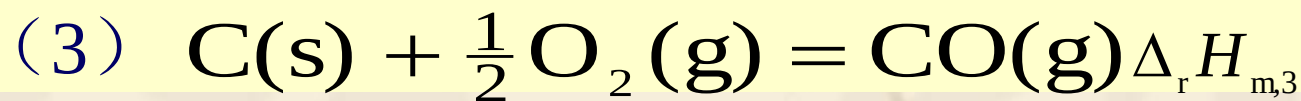
👉 Hess定律的用处很多，利用Hess定律可把热化学方程式像代数方程那样进行线性组合，从已经知道的一些化学反应来间接求那些难于测准或根本不能测量的反应热。

盖斯定律应用

例如：求C(s)和 O₂(g)生成CO(g)的反应热。



则 (1) - (2) 得 (3)



$$\Delta_r H_{\text{m},3} = \Delta_r H_{\text{m},1} - \Delta_r H_{\text{m},2}$$

HESS

HESS (1802-1852)

俄国化学家，1802年出生于德国。在1836年提出了著名的赫斯定律。赫斯定律是热化学的最基本规律。根据这个定律，热化学公式可以互相加减，从一些反应的反应热可求出另一些反应的反应热。这个定律的发现以及当时所采用的实验方法，为以后热力学第一定律的确立奠定了实验基础。

1.9 几种热效应

1.9-1 生成焓

- 等温等压下化学反应的热效应等于生成物焓的总和减去反应物焓的总和
- 然而焓的绝对值是无法测量的？
- 为此确立相对标准：
标准状态(298.15K, $1 \times 10^5 \text{Pa}$)下最稳定单质的摩尔焓为0
- $\Delta_f H_m$ 标准摩尔生成焓： $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 下由最稳定单质生成标准状态下1mol化合物时的反应热

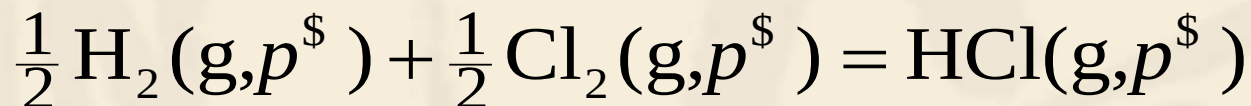
显然：

- 一个化合物的生成焓并不是这个化合物的绝对值，而是相对于合成它的最稳定单质的相对值。
- 稳定单质是指标准态下稳定形态物质。对于不能直接由单质合成的化合物，可由Hess定律间接求得生成焓
- 目前许多化合物的标准摩尔生成焓已经可由手册查取

则反应热可由产物的生成焓总和减去反应物生成焓总和求得

化合物的生成焓

例如：在298.15 K时



反应焓变为： $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^\$ (298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

这就是HCl(g)的标准摩尔生成焓：

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^\$ (\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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。

自键焓估算生成焓

例如：在298.15 K时，自光谱数据测得气相水分子分解成气相原子的两个键能分别为：



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}(1) = 502.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}(2) = 423.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

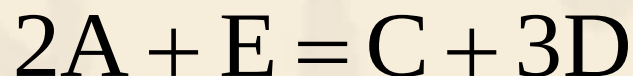
则O-H（g）的键焓等于这两个键能的平均值

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

化合物的生成焓

利用各物质的摩尔生成焓求化学反应焓变：

在标准压力 $p^\ominus$ 和反应温度时（通常为298.15 K）



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \left\{ \Delta_f H_m^\ominus (C) + 3\Delta_f H_m^\ominus (D) \right\} - \left\{ 2\Delta_f H_m^\ominus (A) + \Delta_f H_m^\ominus (E) \right\} \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B)\end{aligned}$$

ν_B 为计量方程中的系数，对反应物取负值，生成物取正值。

1.9-2 燃烧焓

- 无机化合物大部分可由单质合成，而许多有机物则很难由单质直接合成（生成焓无法直接测得）。
- 但绝大多数有机物都能燃烧
- 燃烧焓：1mol有机物在p 时完全燃烧所放出的热量，用 $\Delta_c H_m$ 表示
- 反应热等于反应物燃烧焓减去产物燃烧焓之和

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 $\Delta_c H_m^\circ$ (物质、相态、温度)表示。

- 下标 “c”表示combustion。
- 上标 “ $^\circ$ ” 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。

燃烧焓

指定产物通常规定为：

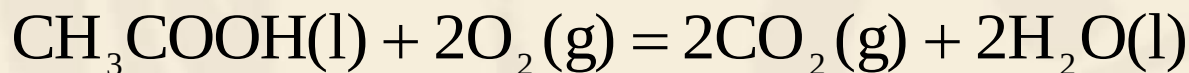


金属→游离态

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。

燃烧焓

例如：在298.15 K及标准压力下：



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\circ} = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

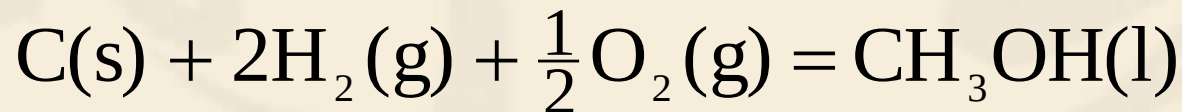
$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

显然，根据标准摩尔燃烧焓的定义，所指定产物如 $\text{CO}_2(\text{g})$, H_2O 等的标准摩尔燃烧焓，在任何温度 T 时，其值均为零。

利用燃烧焓求生成焓

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。

例如：在298.15 K和标准压力下：



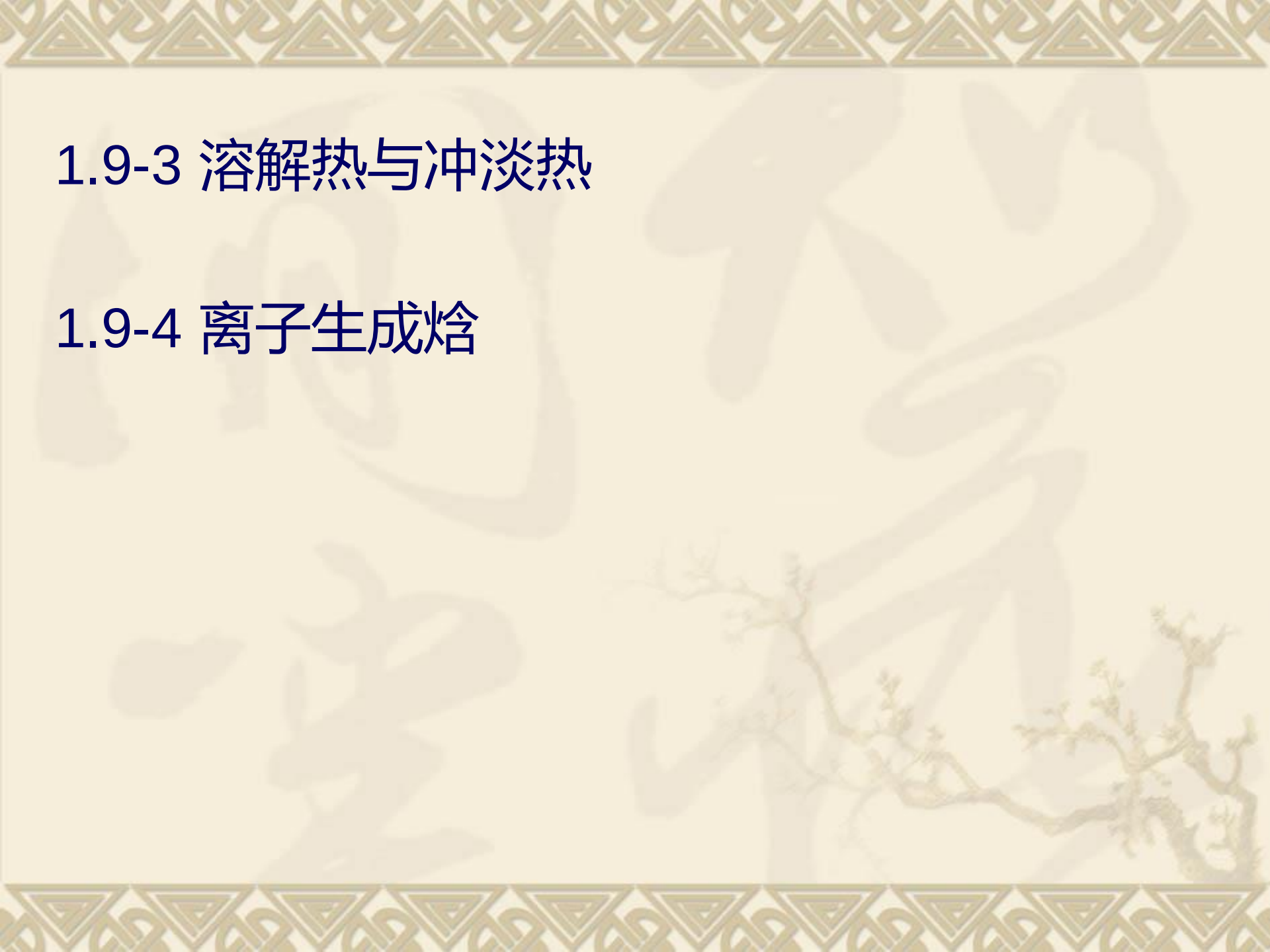
该反应的反应焓变就是 $\text{CH}_3\text{OH(l)}$ 的生成焓，则：

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = \Delta_c H_m^\circ (\text{C,s}) + 2\Delta_c H_m^\circ (\text{H}_2,\text{g}) \\ - \Delta_c H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l})$$



1.9-3 溶解热与冲淡热

1.9-4 离子生成焓



离子生成焓

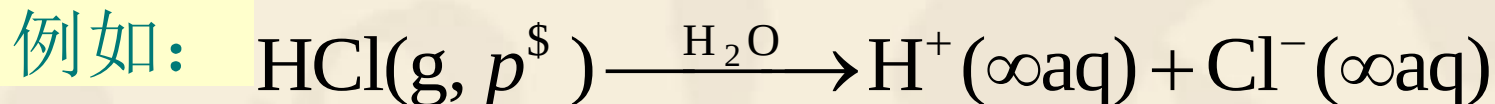
因为溶液是电中性的，正、负离子总是同时存在，不可能得到单一离子的生成焓。

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。

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ} \{ \text{H}^+ (\infty \text{aq}) \} = 0$$

其它离子生成焓都是与这个标准比较的相对值。

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:

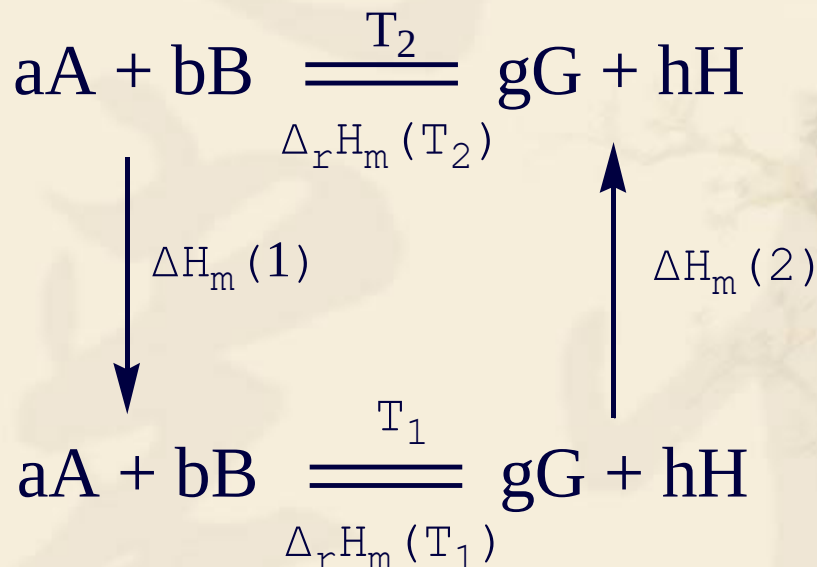
$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^\ominus(\text{H}^+, \infty\text{aq}) = 0$$

所以:

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

1.10 反应热与温度关系-----kirchoff (基尔霍夫) 定律

一般从手册中查到的是298.15K时的数据，要求得同一反应在另一温度时的热效应，必须要了解 ΔH 与温度的关系。



$$\Delta_{\text{rHm}}(T_2) = \Delta_{\text{rHm}}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [\sum C_p(\text{产物}) - \sum C_p(\text{反应物})] dT$$

注意：

- 使用此式时 $T_1 \rightarrow T_2$ 间的反应物和产物都没有聚集态的变化
- 若有相态、聚集态变化， C_p 与 T 关系是不连续的，必须分段积分。并补加相变的潜热

KIRCHOFF,GUSTER ROBERT

KIRCHOFF,GUSTER ROBERT(1824-1887)

德国物理化学家。1858年发表了著名的基尔霍夫定律。该定律描述了反应的等压热效应和温度之间的关系。根据基尔霍夫公式，可以从一个温度时的反应热求得另一个温度时的反应热。

绝热反应

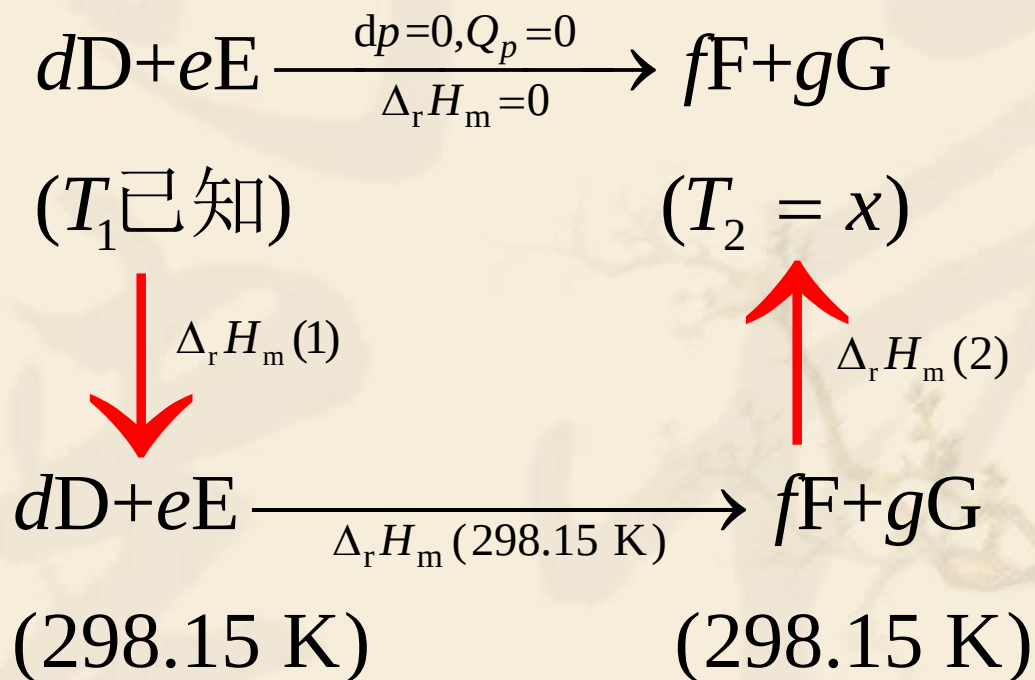
绝热反应仅是非等温反应的一种极端情况，由于非等温反应中焓变的计算比较复杂，所以假定在反应过程中，**焓变为零**，则可以利用状态函数的性质，求出反应终态温度。

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

根据状态函数的性质

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

$$\Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) \text{ 可由 } \Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K}) \text{ 表值计算}$$

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

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

第一章 主要内容与要求

- ❖ 热力学第一定律的掌握，状态函数的概念与运用，功、热、焓、内能等的计算（简单过程/相变过程/化学变化/典型过程如绝热可逆过程/组合而成的复杂过程），熟练掌握理想气体的相关变化与具有确定状态方程的实际体系的求算，均相系热力学量的转化关系；热化学基础、掌握热力学函数表的应用，Hess定律。建立热力学基本概念。了解焦汤效应等实际体系过程。