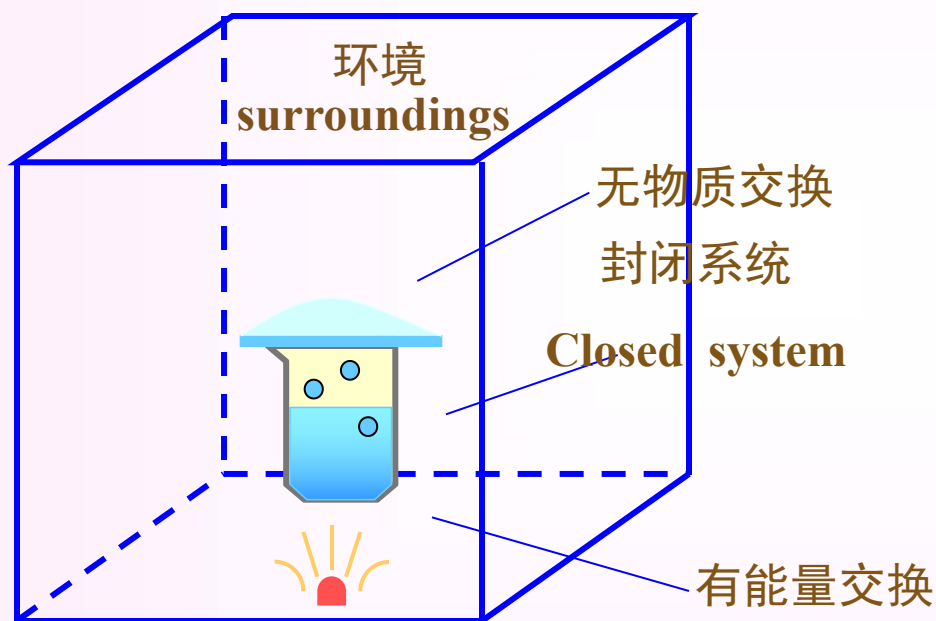




物理化学电子教案 —— 第二章

热力学第一定律及其应用



$$\Delta U = Q + W$$

The First Law of Thermodynamics



第二章 热力学第一定律

§ 2.1 热力学概论

§ 2.2 热平衡和热力学第零定律——温度的概念

§ 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

§ 2.9 Carnot循环



第二章 热力学第一定律

§ 2.10 Joule–Thomson效应

§ 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 绝热反应—非等温反应

* § 2.16 热力学第一定律的微观诠释

* § 2.17 由热力学第零定律导出温度的概念

* § 2.18 关于以J(焦耳)作为能量单位的说明



§ 2.1 热力学概论

热力学的基本内容

- 研究宏观系统的热与其他形式能量之间的相互转换关系及其转换过程中所遵循的规律；
- 热力学共有四个基本定律：**第零、第一、第二、第三定律**，都是人类经验的总结。**第一、第二定律**是热力学的主要基础。
- 化学热力学是用热力学基本原理研究化学现象和相关的物理现象
- 根据第一定律计算变化过程中的**能量变化**，根据**第二定律判断变化的方向和限度**。



§ 2.1 热力学概论

热力学方法和局限性

- 热力学方法是一种演绎的方法，结合经验所得的基本定律进行演绎推理，指明宏观对象的性质、变化方向和限度。
- 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。
- 只考虑平衡问题，考虑变化前后的净结果，但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。



§ 2.1 热力学概论

热力学方法和局限性

局限性

不知道反应的机理和反应速率

不研究系统的宏观性质与微观结构之间的关系

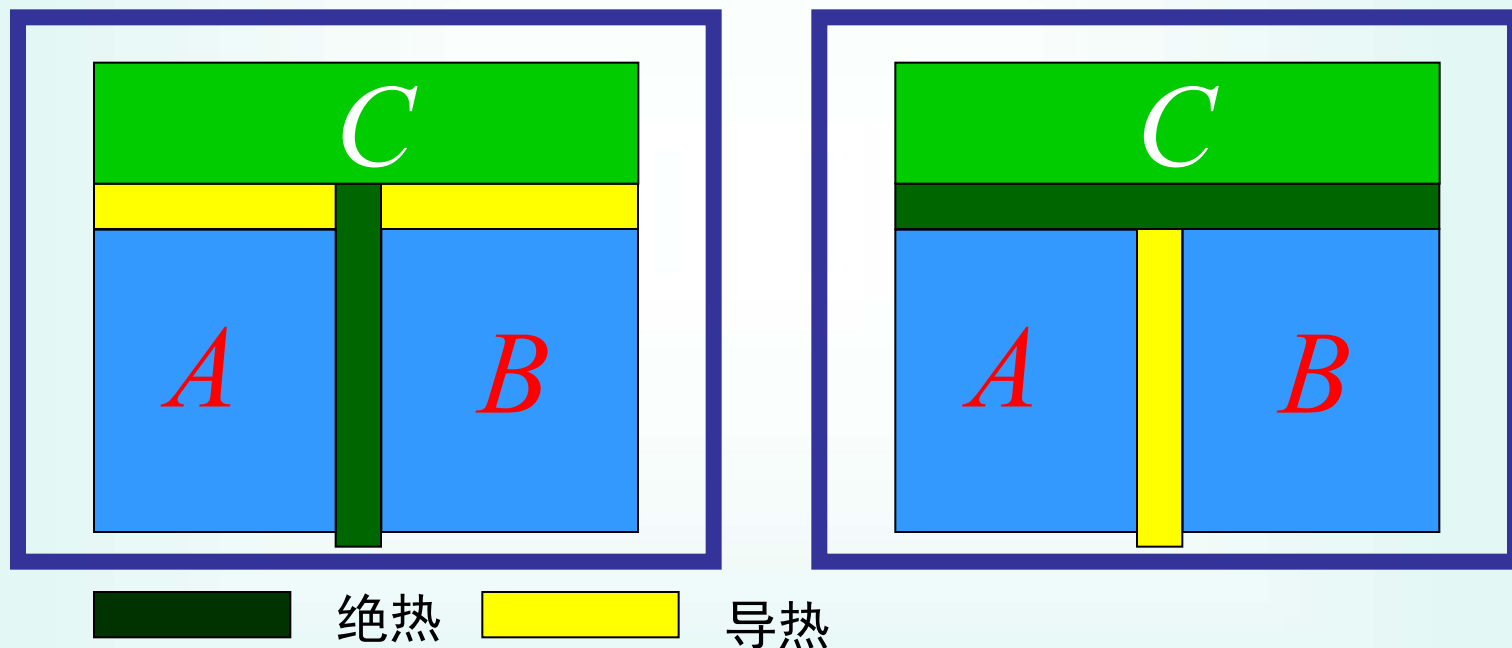
可以指出进行实验和改进工作的方向，讨论变化的可能性，但无法指出如何将可能性变为现实的方法和途径



§ 2.2 热平衡和热力学第零定律

温度的概念

将 A 和 B 用绝热壁隔开，而让 A 和 B 分别与 C 达成热平衡。



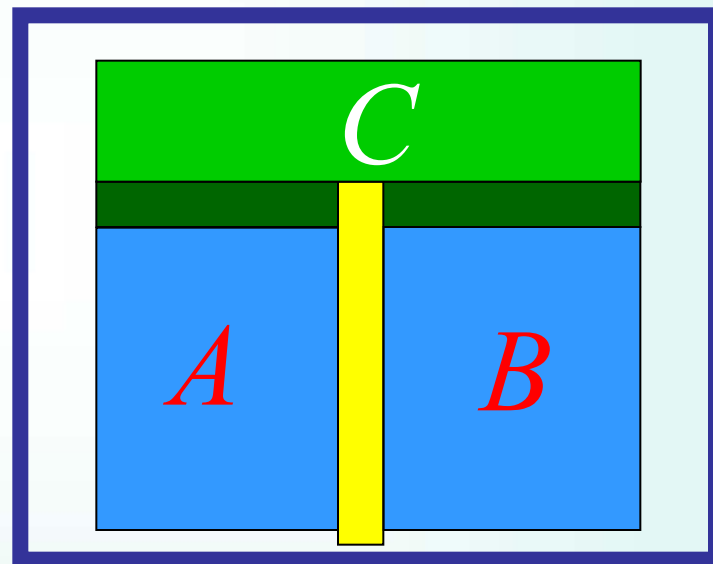
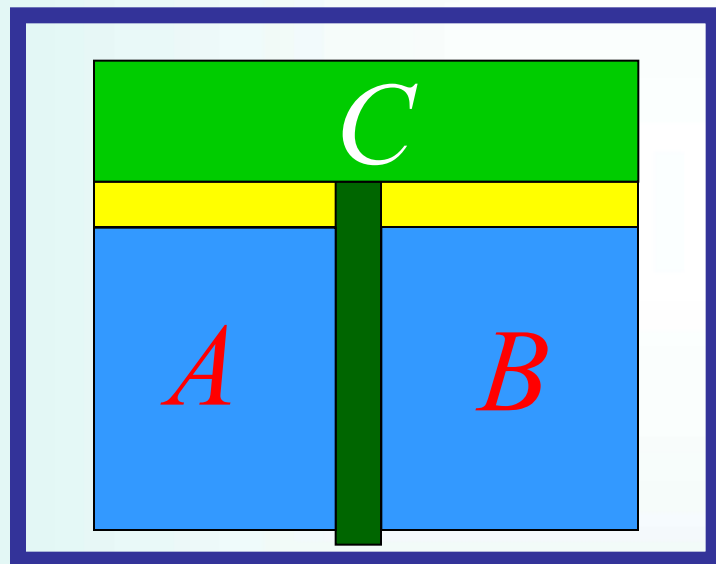
然后在 A 和 B 之间换成导热壁，而让 A 和 B 与 C 之间用绝热壁隔开



§ 2.2 热平衡和热力学第零定律

温度的概念

A 和 B 分别与 C 达成热平衡，则 A 和 B 也处于热平衡，这就是热平衡定律或第零定律。



当 A 和 B 达成热平衡时，它们具有相同的温度

由此产生了温度计， C 相当于起了温度计的作用



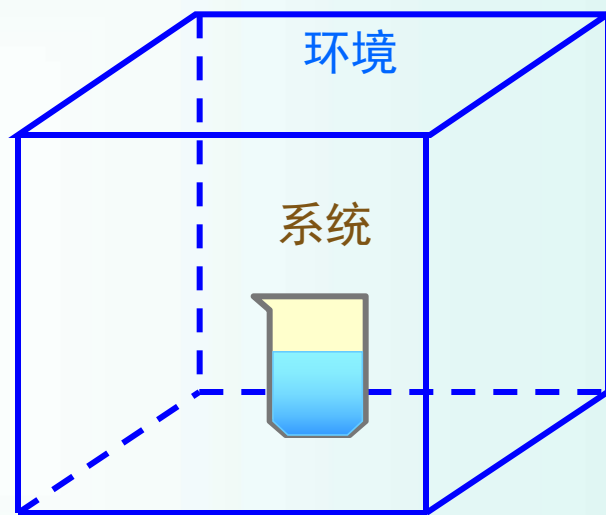
§ 2.3 热力学的一些基本概念

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，亦称为体系或物系。



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。

系统与环境

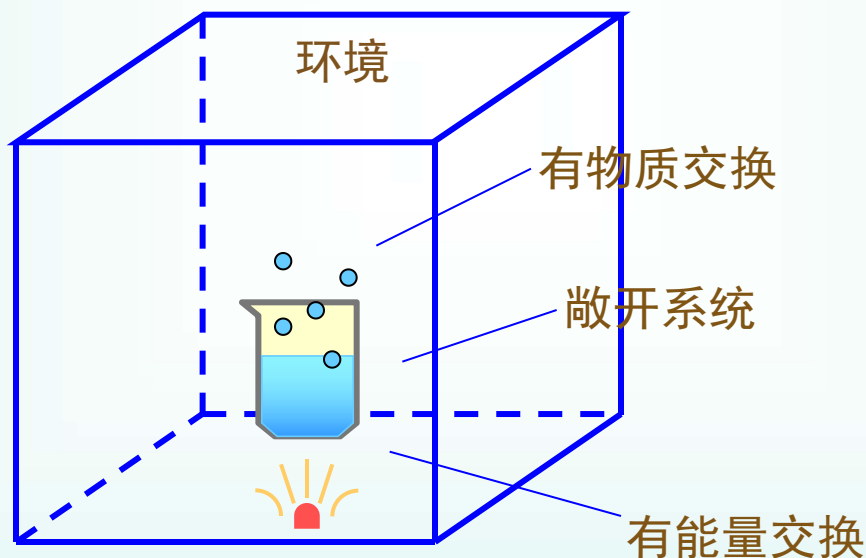


系统的分类

根据系统与环境之间的关系，把系统分为三类：

(1) 敞开系统 (open system)

系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换



经典热力学不研究敞开系统

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

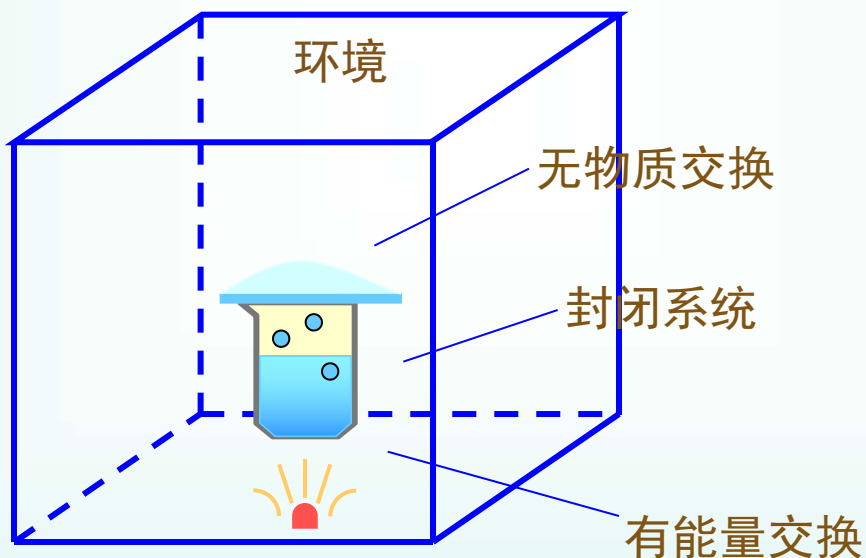


系统的分类

根据系统与环境之间的关系，把系统分为三类：

(2) 封闭系统 (closed system)

系统与环境之间**无物质交换**，**但有能量交换**



经典热力学主要研究封闭系统

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

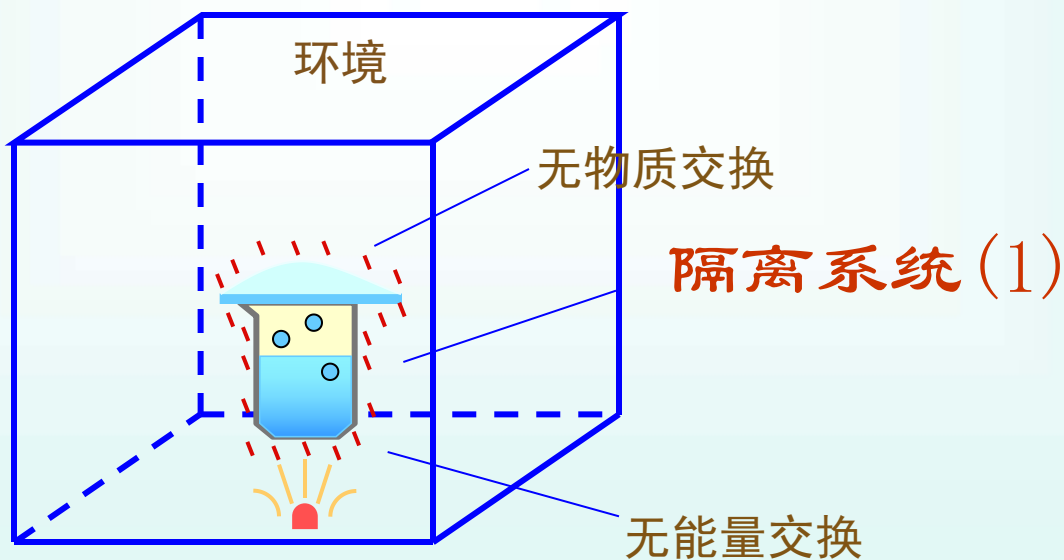


系统的分类

根据系统与环境之间的关系，把系统分为三类：

(3) 隔离系统 (isolated system)

系统与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为**孤立系统**。



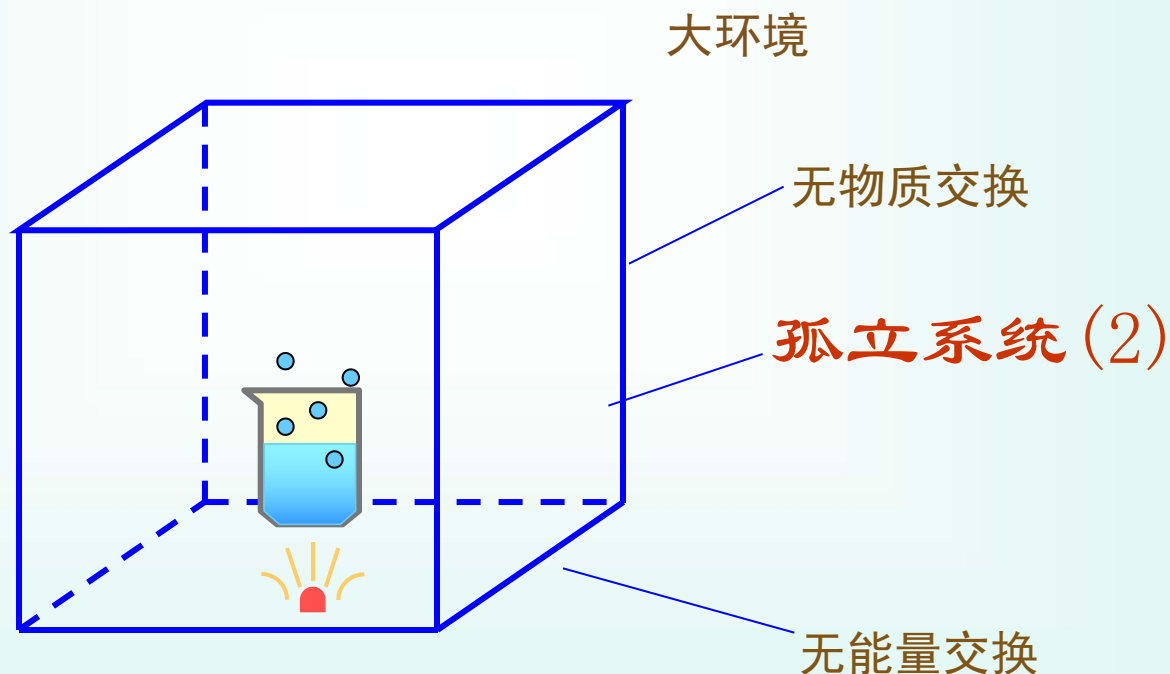


系统的分类

根据系统与环境之间的关系，把系统分为三类：

(3) 隔离系统 (isolated system)

有时把系统和影响所及的环境一起作为孤立系统来考虑。



$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur}$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



系统的性质

用宏观可测性质来描述系统的热力学状态，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**数值与系统的物质的量成正比**，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)

它的数值取决于系统自身的特点，与**系统的数量无关**，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**，或两个容量性质相除得强度性质。



系统的性质

$$\text{强度性质} = \frac{\text{广度性质}}{\text{物质的量}} = \frac{\text{广度性质 (1)}}{\text{广度性质 (2)}}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$U_m = \frac{U}{n}$$

$$S_m = \frac{S}{n}$$



热力学平衡态

当系统的诸性质不随时间而改变，则系统就处于热力学平衡态，它包括下列几个平衡：

热平衡 (thermal equilibrium)

系统各部分温度相等

力学平衡 (mechanical equilibrium)

系统各部的压力都相等，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)

反应系统中各物的数量不再随时间而改变



状态函数 (state function)

系统的一些性质，其数值仅取决于系统所处的状态，而与系统的历史无关；

它的变化值仅取决于系统的始态和终态，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

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 (equation of state)

系统状态函数之间的定量关系式称为状态方程

对于一定量的单组分均匀系统，状态函数 p , V , T 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：

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

例如，理想气体的状态方程可表示为：

$$pV = nRT$$

对于多组分系统，系统的状态还与组成有关，如：

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



过程和途径

过程 (process)

在一定的环境条件下，系统发生了一个从始态到终态的变化，称为系统发生了一个热力学过程。

途径 (path)

从始态到终态的具体步骤称为途径。



常见的变化过程有：

(1) 等温过程

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$$

(2) 等压过程

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$$

(3) 等容过程

$$dV = 0$$

(4) 绝热过程

$$Q = 0$$

(5) 环状过程

$$\oint dU = 0$$



热和功

热 (heat)

系统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：

系统吸热， $Q>0$

系统放热， $Q<0$

热的本质是分子无规则运动强度的一种体现

计算热一定要与系统与环境之间发生热交换的过程联系在一起，系统内部的能量交换不可能是热。



热和功

功 (work)

系统与环境之间传递的除热以外的其他能量都称为功，用符号 W 表示。

W 的取号：

环境对系统做功， $W>0$

系统对环境做功， $W<0$

Q 和 W 的单位都用能量单位 “J” 表示

Q 和 W 都不是状态函数，其数值与变化途径有关。

Q 和 W 的微小变化用符号" δ "而不能用 " d " 表示



热和功

广义的功可以看作强度变量与广度变量的乘积

$$\begin{aligned}\delta W &= -pdV + (Xdx + Ydy + Zdz + \cdots) \\ &= \delta W_e + \delta W_f\end{aligned}$$

式中 $p, X, Y, Z, \cdots$ 是强度变量

$dV, dx, dy, dz \cdots$ 是相应的广度变量

功可以分为膨胀功和非膨胀功，热力学中一般不考虑非膨胀功



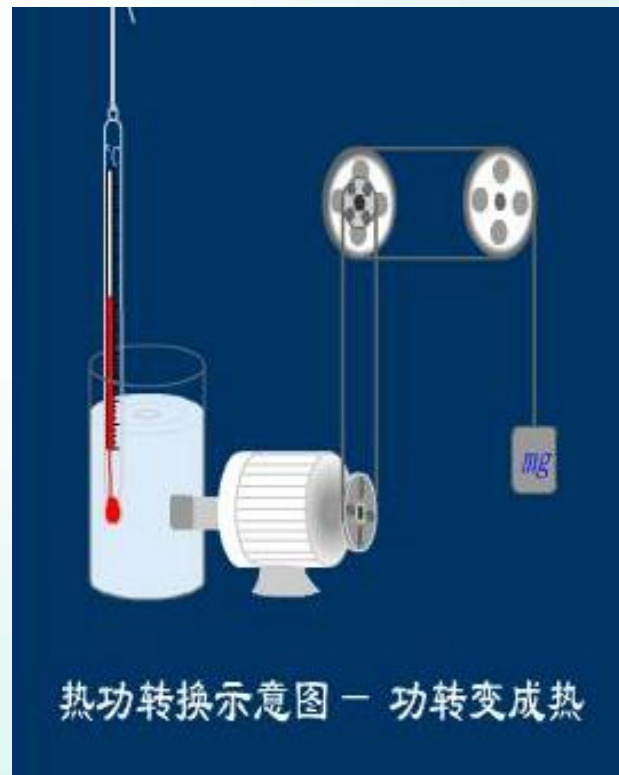
§ 2.4 热力学第一定律

Joule（焦耳） 和 Mayer（迈耶尔）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。

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。

现在，国际单位制中已不用**cal**，**热功当量**这个词将逐渐被废除



热功转换示意图 — 功转变成热



§ 2.4 热力学第一定律

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。



热力学能

系统总能量通常有三部分组成：

- (1) 系统整体运动的动能
- (2) 系统在外力场中的位能
- (3) 热力学能，也称为内能

热力学中一般只考虑静止的系统，无整体运动，不考虑外力场的作用，所以只注意热力学能

热力学能是指系统内部能量的总和，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。



热力学第一定律的数学表达式

设想系统由状态（1）变到状态（2），系统与环境的**热交换为 Q** ，**功交换为 W** ，则系统的热力学能的变化为：

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

对于微小变化 $dU = \delta Q + \delta W$

热力学能的单位：**J**

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



热力学第一定律的文字表述

热力学第一定律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**

热力学第一定律是人类经验的总结，事实证明违背该定律的实验都将失败告终，这足以证明该定律的正确性。



热力学能是状态函数，对于只含一种化合物的单相系统，经验证明，用 p ， V ， T 中的任意两个和物质的量 n 就能确定系统的状态，即

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

若是 n 有定值的封闭系统，则对于微小变化

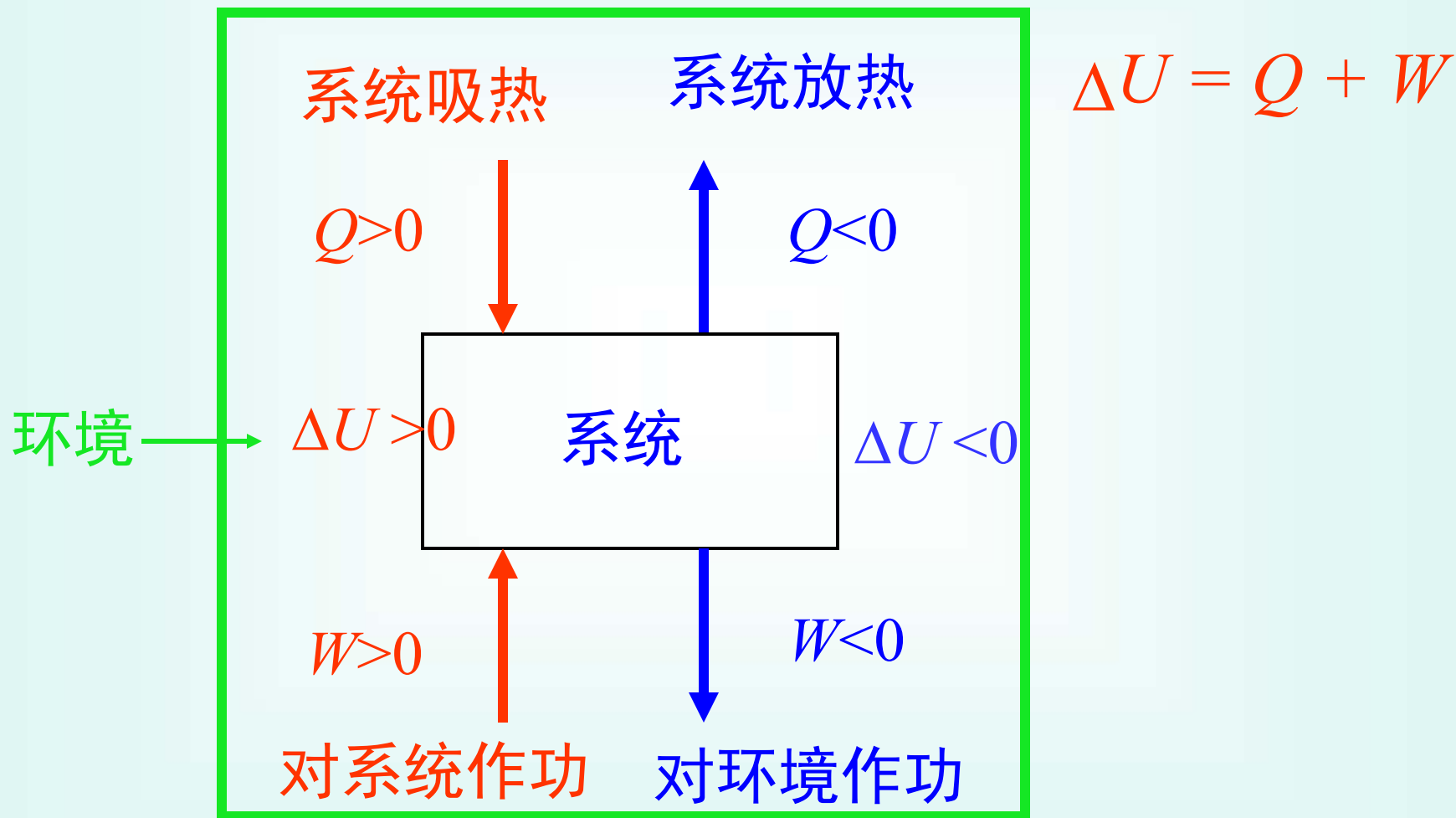
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

如果是 $U = U(T, V)$

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



热和功的取号与热力学能变化的关系





§ 2.5 准静态过程与可逆过程

- 功与过程
- 准静态过程
- 可逆过程



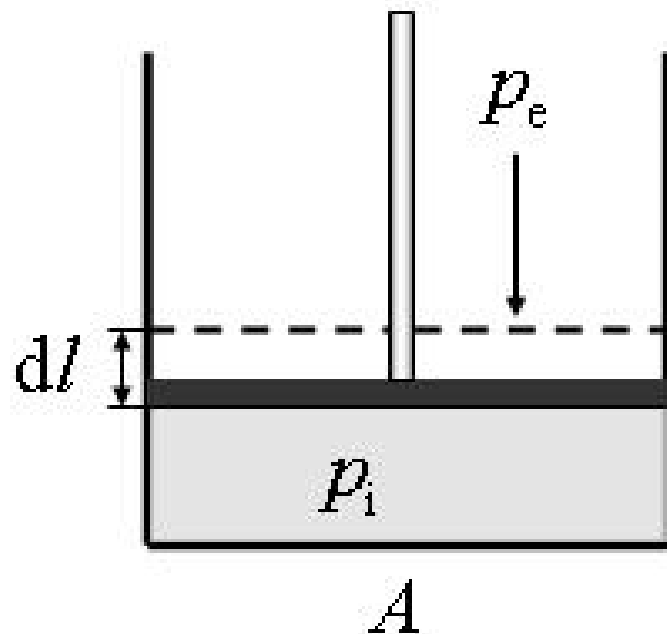
功与过程

广义功 = 广义力 $\times$ 广义位移

$$\delta W = F dl$$

膨胀功 $p_i > p_e$

$$\begin{aligned}\delta W_e &= -F_e dl \\ &= -\left(\frac{F_e}{A}\right)(A dl) \\ &= -p_e dV\end{aligned}$$





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_e ，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)

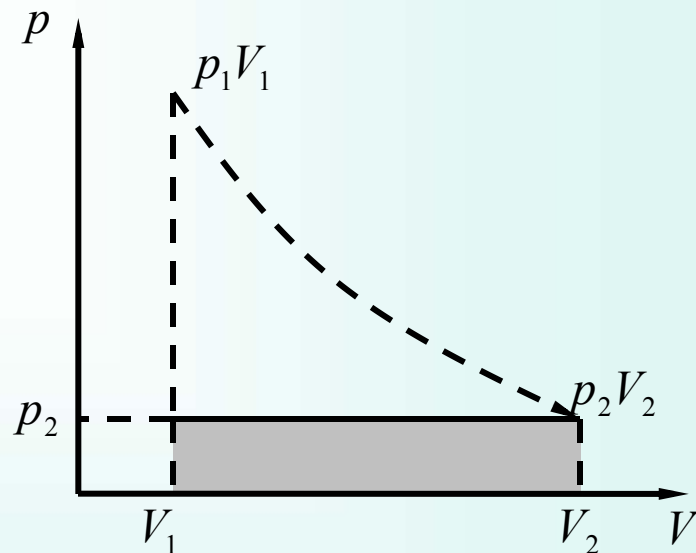
$$p_e = 0 \quad \delta W_{e,1} = -p_e dV = 0$$

2. 等外压膨胀 (p_e 保持不变)

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

系统所作功的绝对值

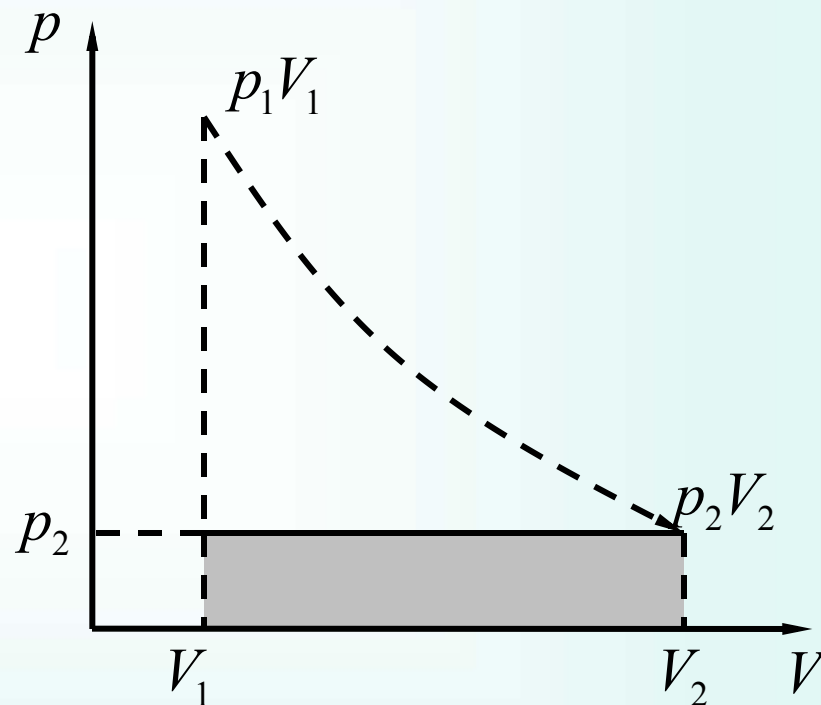
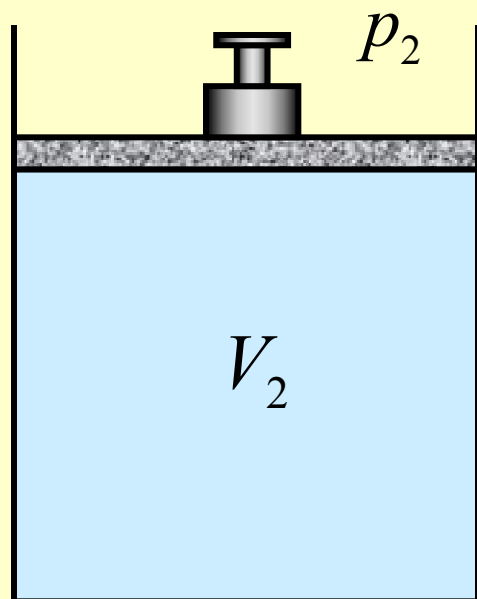
如阴影面积所示。



阴影面积代表 $W_{e,2}$



2. 一次等外压膨胀所作的功



阴影面积代表 $W_{e,2}$



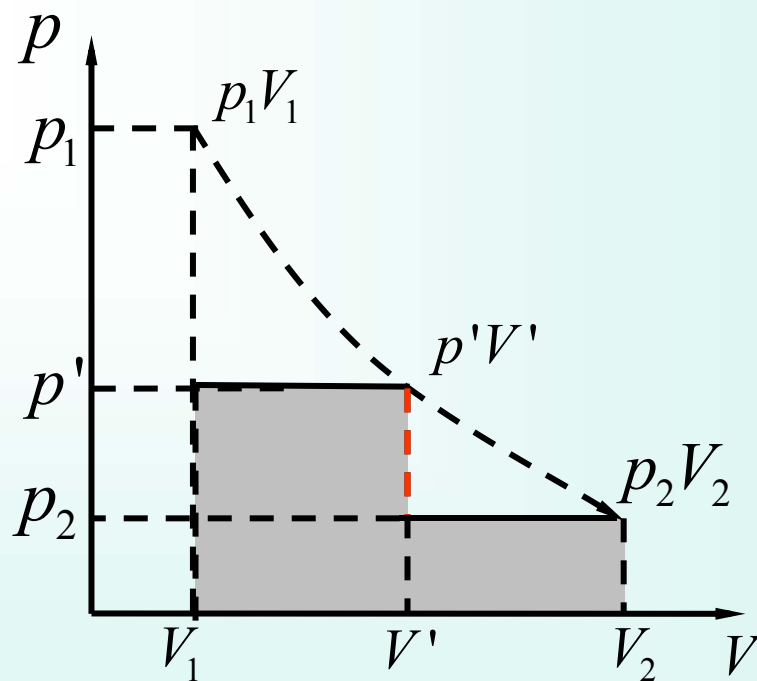
3. 多次等外压膨胀所作的功

- (1) 克服外压为 p_e' ，体积从 V_1 膨胀到 V' ；
- (2) 克服外压为 p_e ，体积从 V' 膨胀到 V_2 。

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

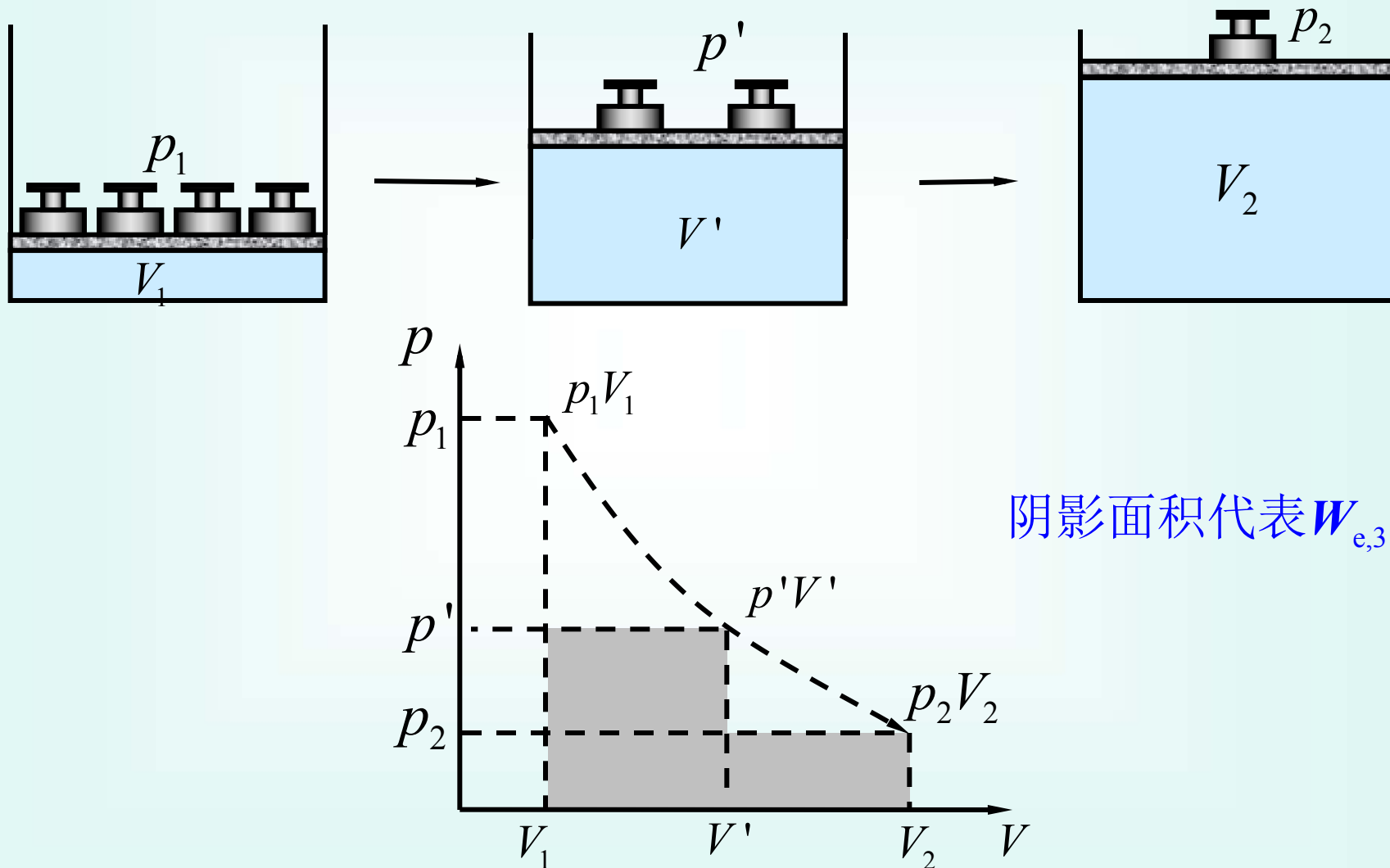
所作的功等于2次作功的加和。

可见，外压差距越小，膨胀次数越多，做的功也越多。





3. 多次等外压膨胀所作的功





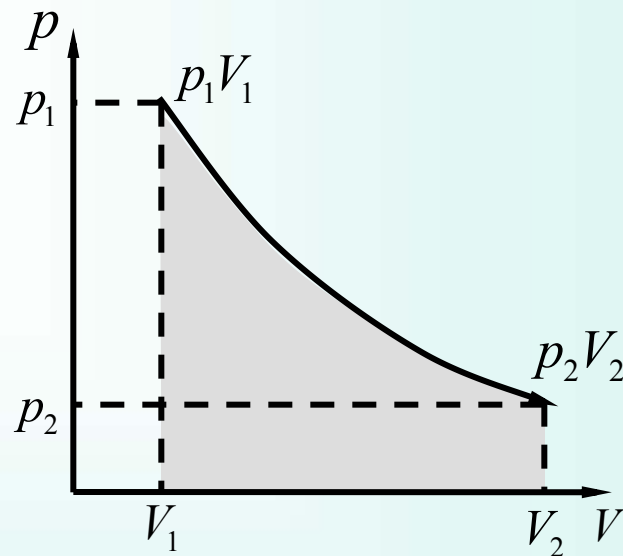
4. 外压比内压小一个无穷小的值

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：

$$W_{e,4} = -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp) dV$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV \quad \text{对理想气体}$$

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

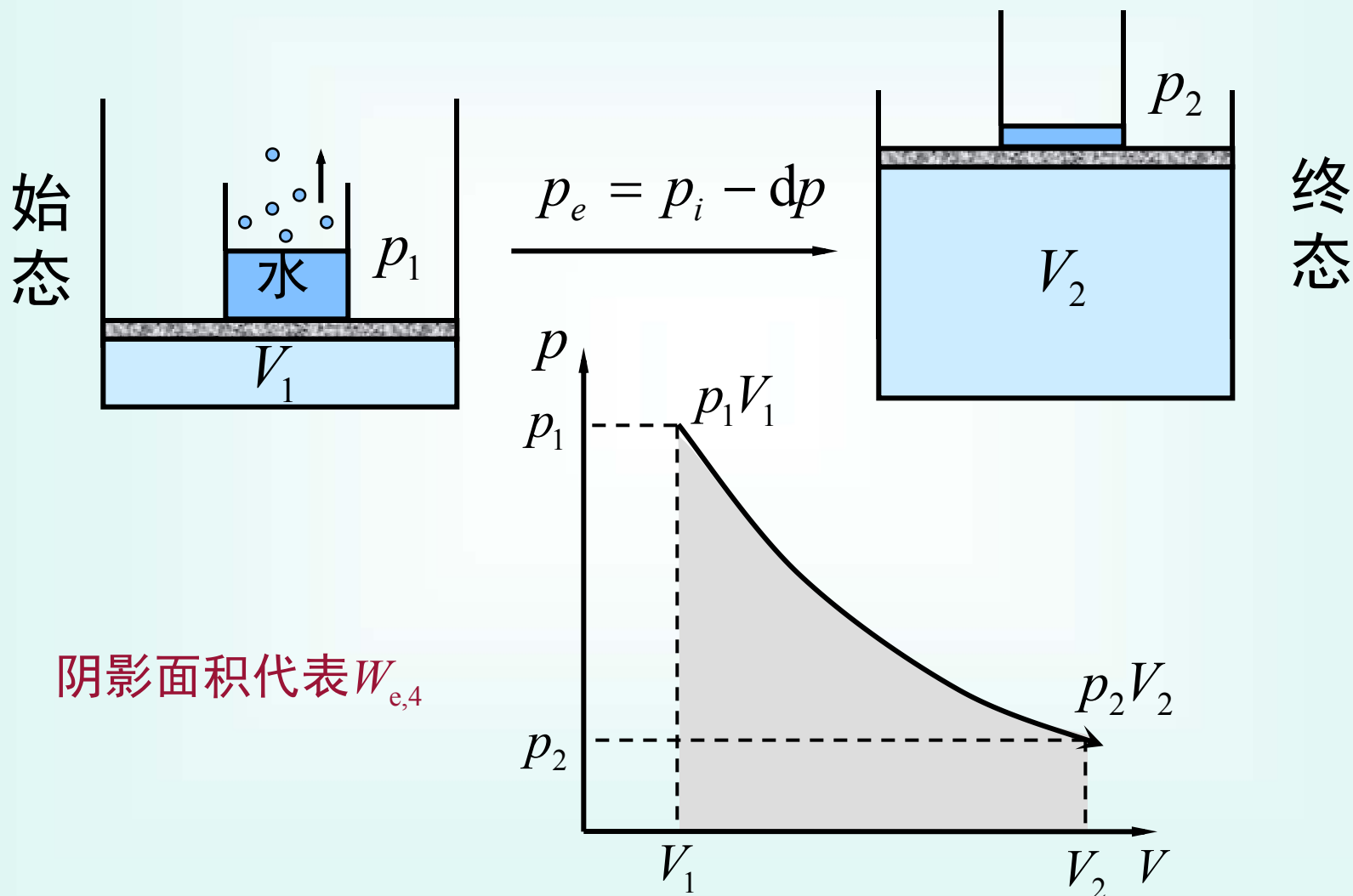


这种过程近似地可看作可逆过程，系统所作的功最大。

阴影面积为 $W_{e,4}$



4. 外压比内压小一个无穷小的值





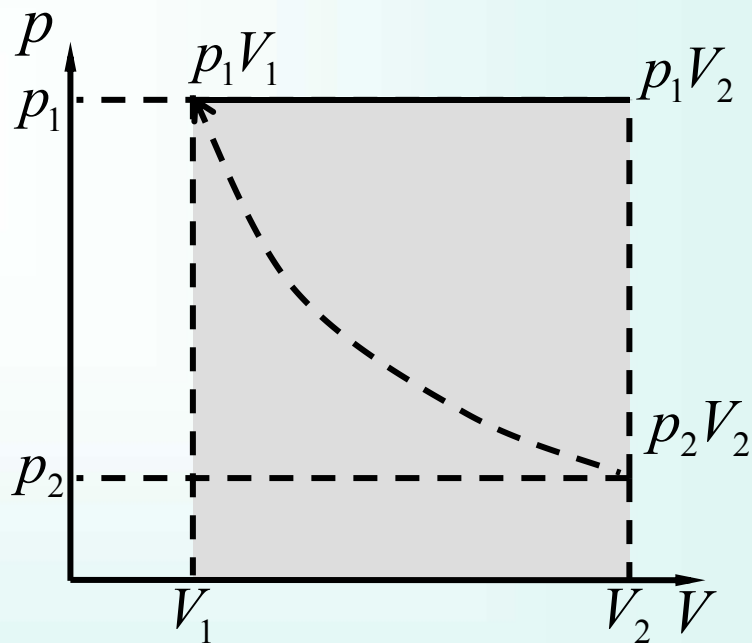
准静态过程

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 ，环境对系统所作的功（即系统得到的功）为

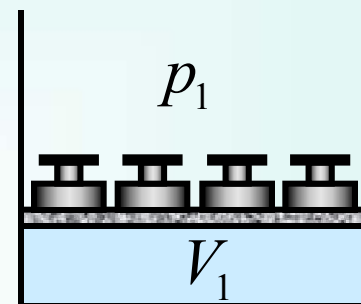
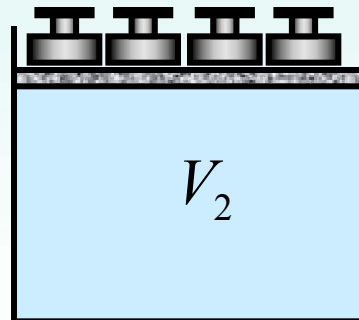
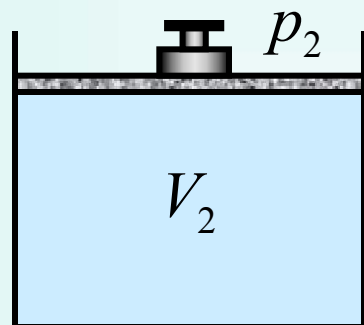
$$W'_{e,1} = -p_1(V_1 - V_2)$$





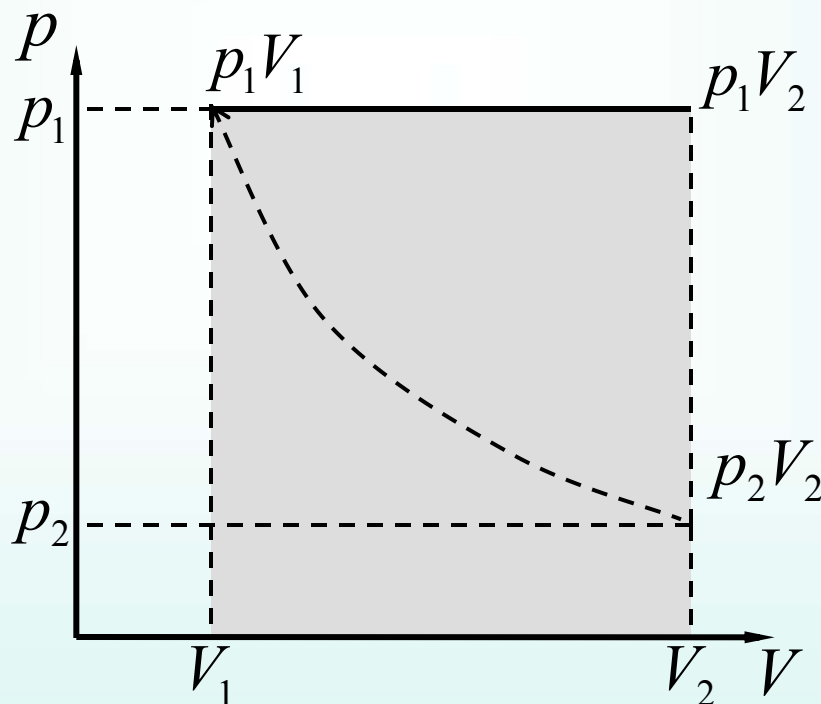
一次等外压压缩

始态



终态

阴影面积代表 $w'_{e,1}$





2. 多次等外压压缩

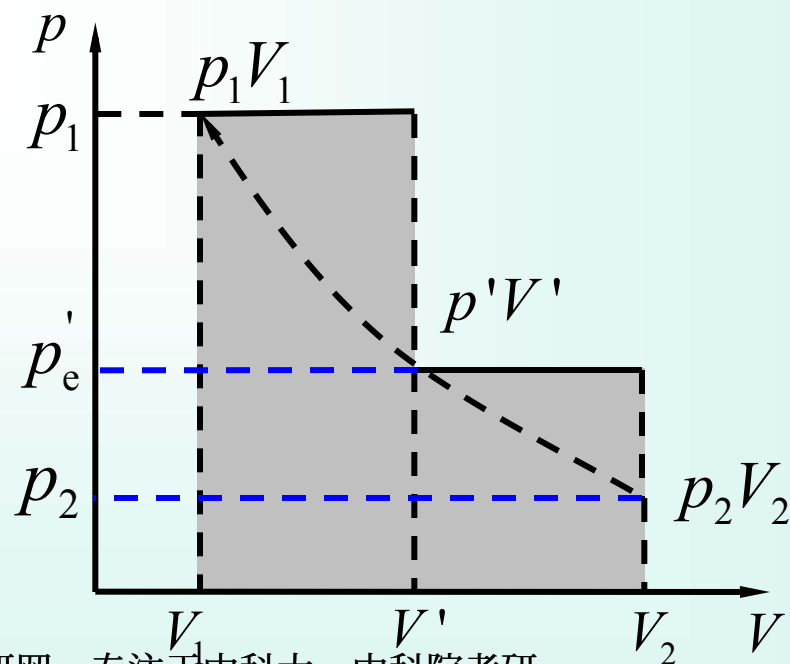
第一步：用 p_e' 的压力将系统从 V_2 压缩到 V'

第二步：用 p_1 的压力将系统从 V' 压缩到 V_1

$$W_{e,2}' = -p_e'(V' - V_2)$$

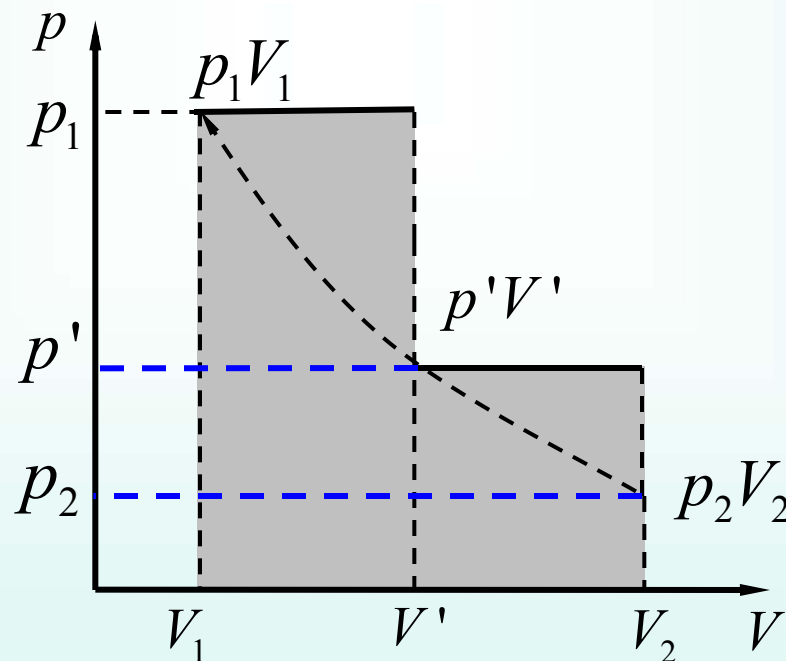
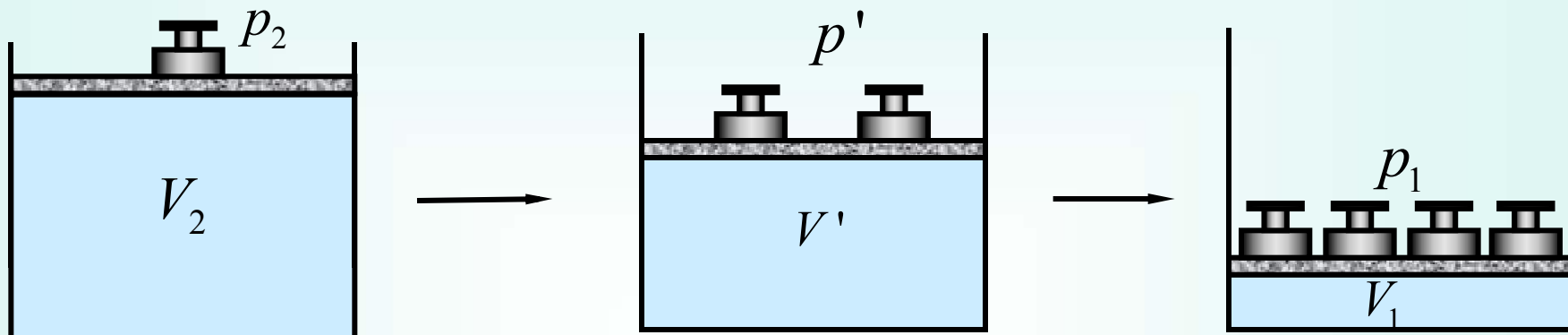
$$-p_1(V_1 - V')$$

整个过程所作的
功为两步的加和。





功与过程（多次等外压压缩）



阴影面积代表 $W'_{e,2}$



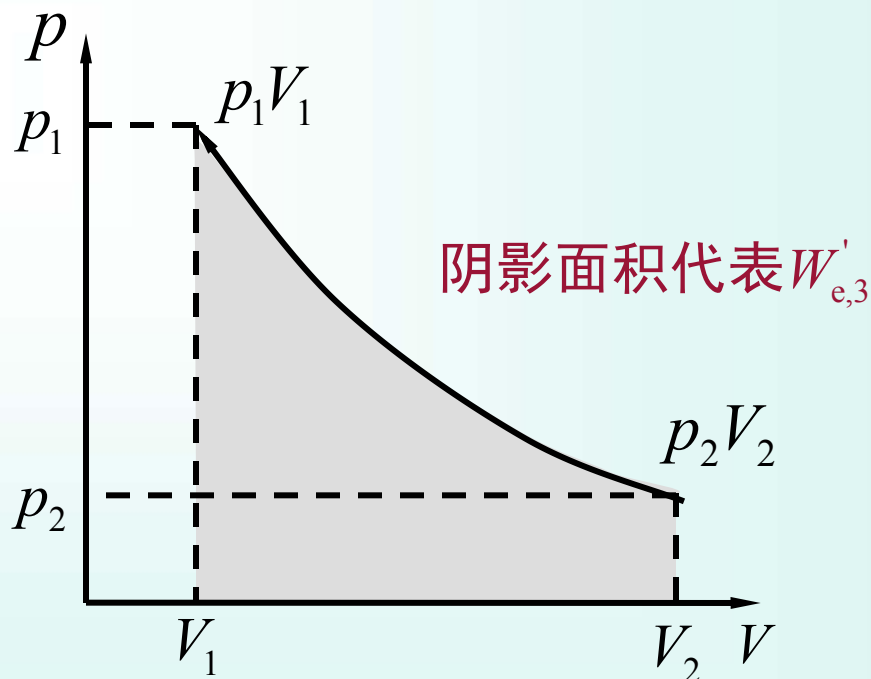
3.可逆压缩

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：

$$W'_{e,3} = -\int_{V_2}^{V_1} p_i dV$$

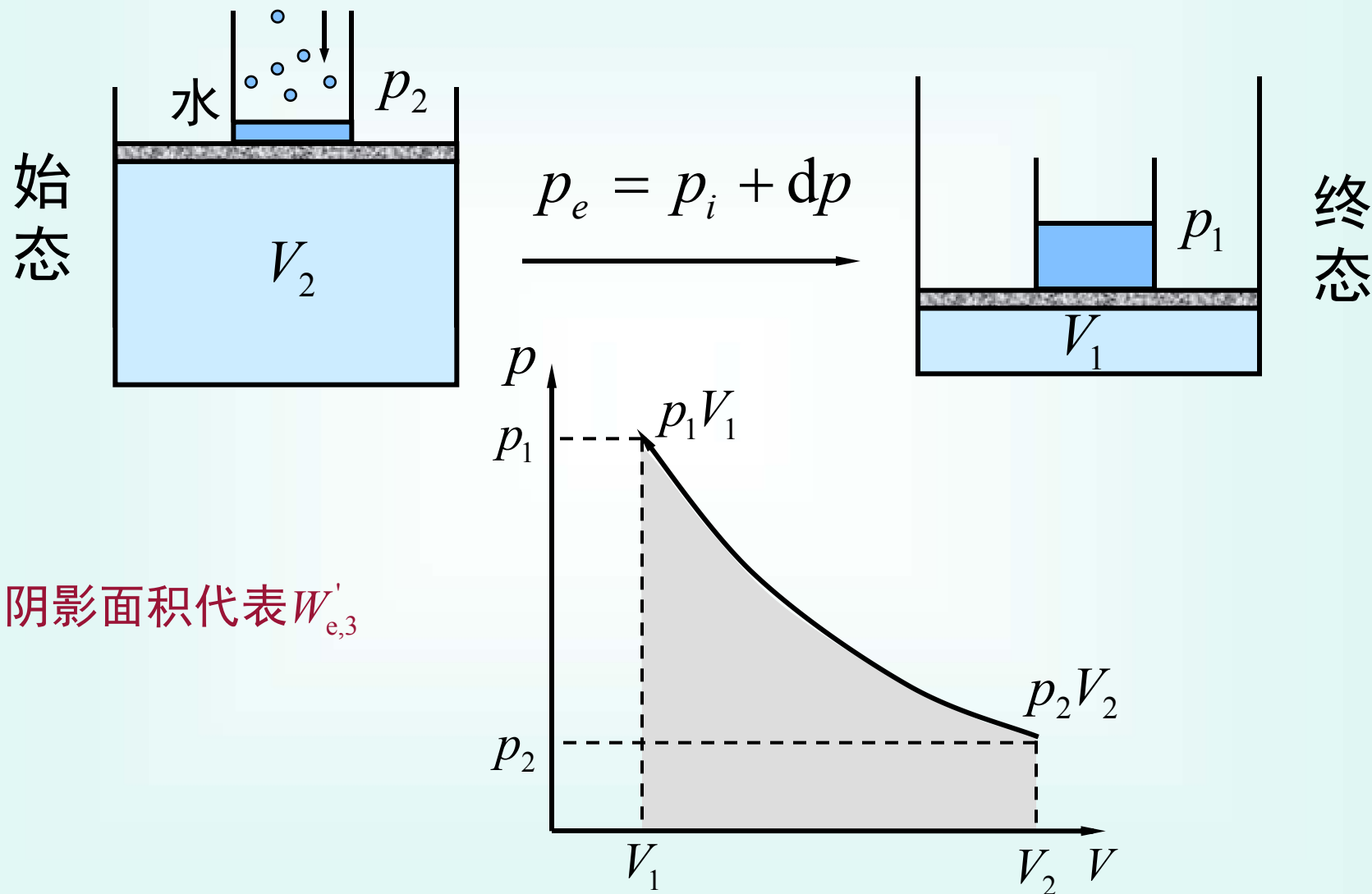
$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

则系统和环境都能恢复到原状。



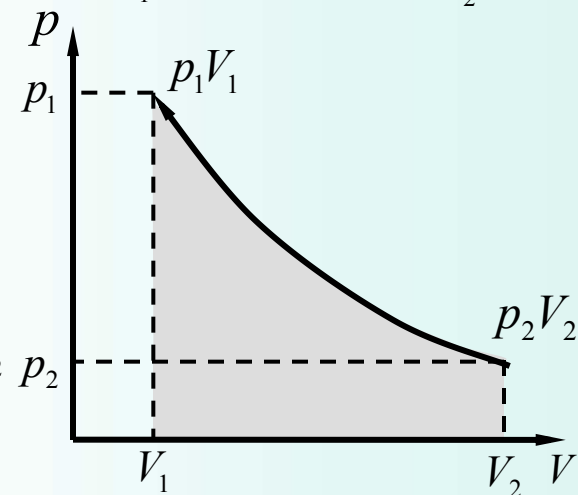
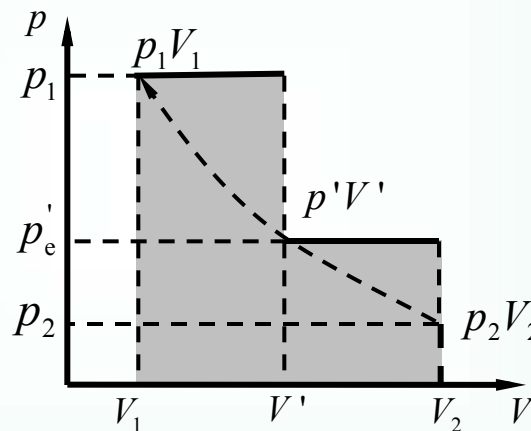
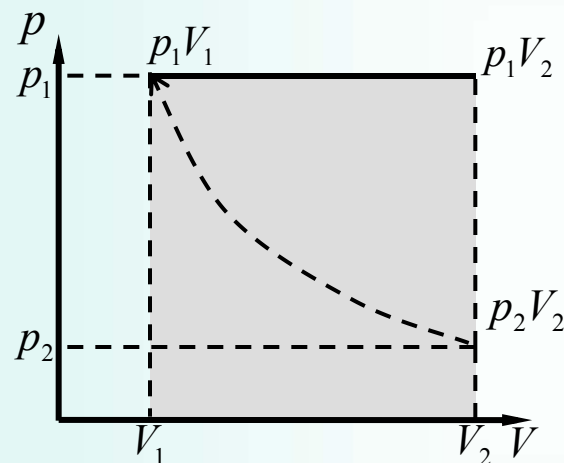
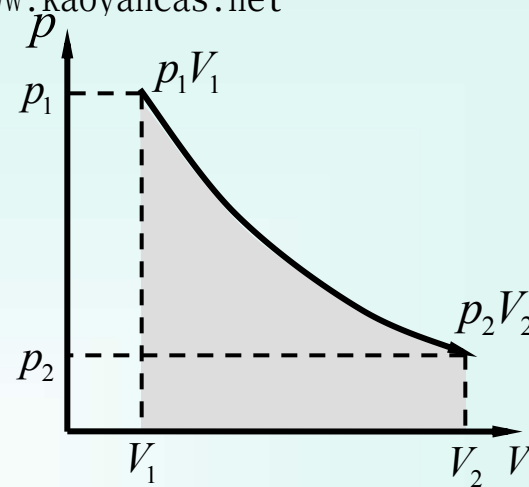
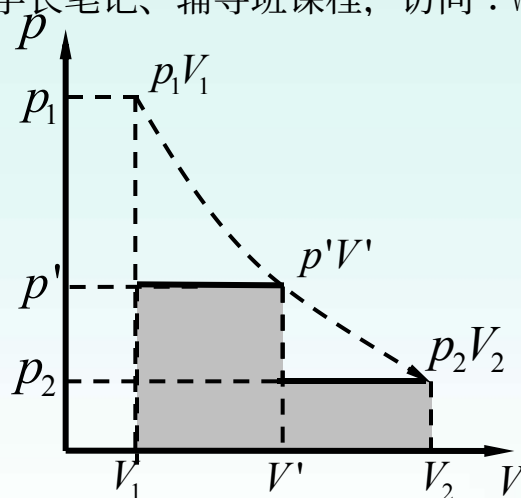
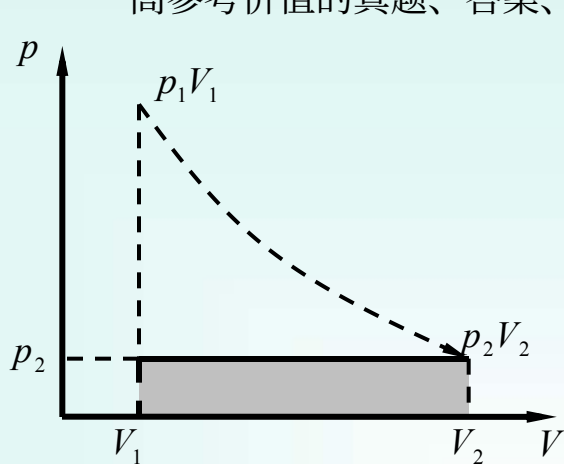


3.可逆压缩





功与过程小结



功与变化的途径有关

可逆膨胀，系统对环境作最大功；可逆压缩，环境对系统作最小功。



准静态过程 (quasi-static process)

在过程进行的每一瞬间，系统都接近于平衡状态，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。

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。

准静态过程是一种理想过程，实际上是办不到的。



可逆过程 (reversible process)

系统经过某一过程从状态 (1) 变到状态 (2) 之后，如果能使系统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。

可逆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，系统和环境都能恢复原状。



可逆过程的特点：

- (1) 状态变化时推动力与阻力相差无限小，系统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) 系统变化一个循环后，系统和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应；
- (4) 等温可逆过程中，系统对环境做最大功，环境对系统做最小功。



§ 2.6 焓

根据热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

若发生一个微小变化

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

当 $dV = 0, \quad \delta W_f = 0$

$$dU = \delta Q_V$$

等容且不做非膨胀功的条件下，系统的热力学能的变化等于等容热效应



§ 2.6 焓

根据热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

若发生一个微小变化

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

$$\text{当 } dp = 0, \quad \delta W_f = 0$$

$$dU = \delta Q_p - p dV$$

$$\delta Q_p = dU + p dV \xrightarrow{dp = 0} d(U + pV)$$



$$\delta Q_p = d(U + pV) \quad (dp = 0)$$

定义：

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$\delta Q_p = dH \quad (dp = 0, \quad \delta W_f = 0)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (dp = 0, \quad W_f = 0)$$

等压且不做非膨胀功的条件下，系统的焓变等于等压热效应



为什么要定义焓？

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

Q_p 比较容易测定，可用焓变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



§ 2.7 热 容

对于不发生相变和化学变化的均相封闭系统，不做非膨胀功，热容的定义是：

系统升高单位热力学温度时所吸收的热

$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{热容单位:} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

热容的大小显然与系统所含物质的量和升温的条件有关，所以有各种不同的热容



摩尔热容

$$C_m(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

摩尔热容单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

定压热容

$$C_p(T) = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

定容热容

$$C_V(T) = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

对于不做非膨胀功的可逆过程

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

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



等压摩尔热容

等容摩尔热容

$$C_{p,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}$$

$$C_{V,m}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT}$$

热容是温度的函数

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。

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

$$C_{p,m}(T) = a' + b'T^{-1} + c'T^{-2} + \dots$$

式中 $a, b, c, a', b', c' \dots$ 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。



§ 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

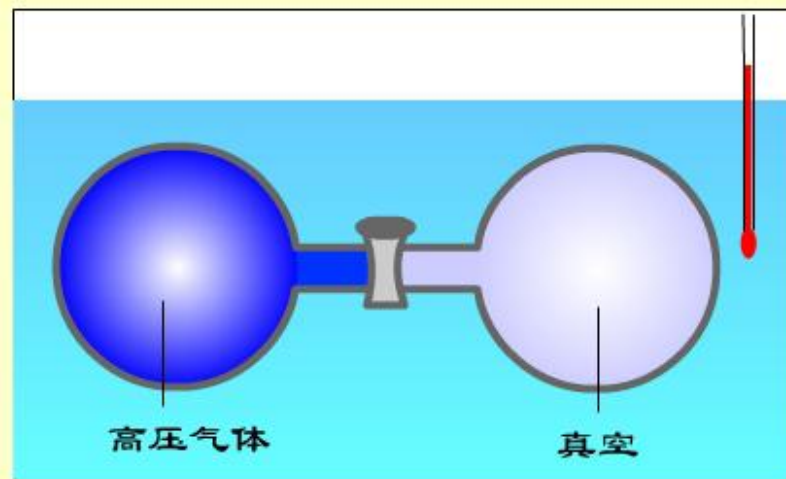


Gay-Lussac-Joule 实验

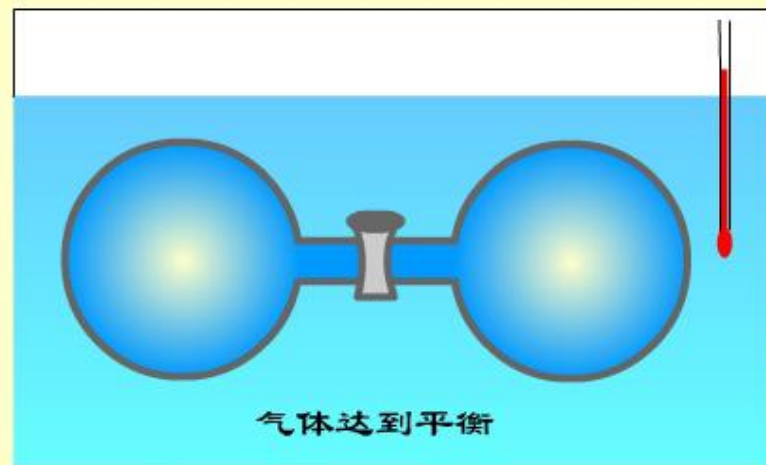
Gay-Lussac在1807年，Joule在1843年分别做了如下实验：

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（上图）

打开活塞，气体由左球冲入右球，达平衡（下图）



盖·吕萨克-焦耳实验 (1)



盖·吕萨克-焦耳实验 (2)



Gay-Lussac-Joule 实验

Gay-Lussac在1807年，Joule在1843年分别做了如下实验：

气体和水浴温度均未变

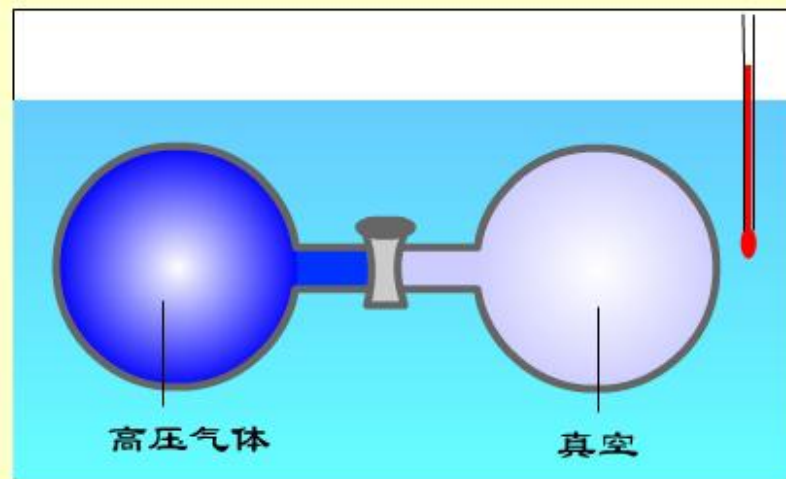
$$Q = 0$$

系统没有对外做功

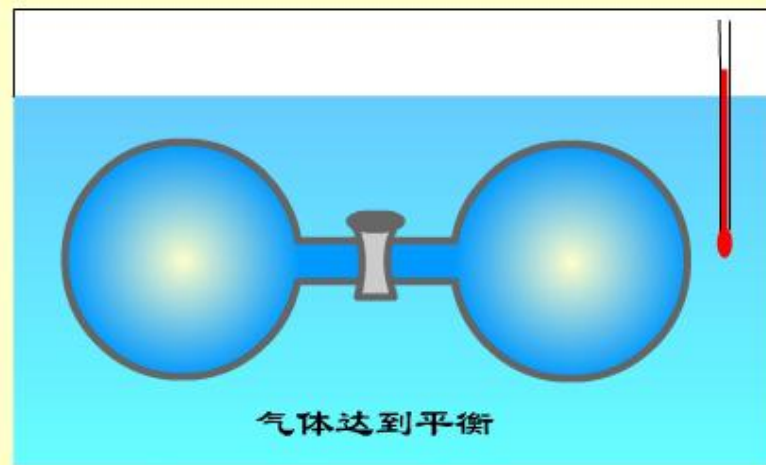
$$W = 0$$

根据热力学第一定律，该过程的

$$\Delta U = 0$$



盖·吕萨克-焦耳实验 (1)



气体达到平衡

盖·吕萨克-焦耳实验 (2)



从Gay-Lussac-Joule 实验得到：

理想气体在自由膨胀中温度不变，热力学能不变

理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数

设理想气体的热力学能是 T, V 的函数

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

从Joule实验得 $dT = 0, \quad dU = 0$

所以

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

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



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

理想气体在等温时，改变体积，其热力学能不变

设理想气体的热力学能是 T, p 的函数

$$U = U(T, p) \quad \text{可以证明} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

这就证明了理想气体的热力学能仅是温度的函数，与体积和压力无关

$$U = U(T)$$

这有时称为Joule定律



根据焓的定义式

$$H = U + pV$$

对于理想气体，在等温下有

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$$

理想气体的焓也仅是温度的函数，与体积和压力无关

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

$$H = H(T)$$



理想气体的 ΔU 和 ΔH 的计算

设理想气体的热力学能是 T, V 的函数

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

从Joule实验得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

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

同理 $H = H(T, p)$

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



对于理想气体，在等容不做非膨胀功的条件下

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

对于理想气体，在等压不做非膨胀功的条件下

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

所以理想气体的等容热容和等压热容也仅是温度的函数，与体积和压力无关

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \xrightarrow{dT=0} 0$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \xrightarrow{dT=0} 0$$



理想气体的 C_p 与 C_V 之差

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，系统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 。



对于一般封闭系统 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：



对于一般封闭系统 C_p 与 C_V 之差

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

对理想气体

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

所以

$$C_p - C_V = nR$$

或

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



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：

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



绝热过程的功和过程方程式

绝热过程的功

在绝热过程中，系统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：

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta W \quad (\text{因为 } \delta Q = 0)\end{aligned}$$

这时，若系统对外作功，热力学能下降，系统温度必然降低，反之，则系统温度升高。因此绝热压缩，使系统温度升高，而绝热膨胀，可获得低温。



绝热过程的功和过程方程式

绝热过程的功

对于理想气体，设不做非膨胀功

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

若定容热容与温度无关，则

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

这公式可用于绝热可逆、也可用于绝热不可逆过程，因为热力学能是状态函数。

但绝热可逆与绝热不可逆过程的终态温度显然是不同的。



绝热过程的功和过程方程式

在不作非膨胀功的绝热过程中，

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W_e = -pdV$$

对于理想气体

$$dU = C_V dT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

代入上式，得

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

整理后得

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



绝热过程的功和过程方程式

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (A)$$

对于理想气体 $C_p - C_V = nR$

令： $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ γ 称为热容比

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

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



绝热过程的功和过程方程式

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

对上式积分得 $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数}$

或写作 $TV^{\gamma-1} = K_1$

因为 $T = \frac{pV}{nR}$ 代入上式得 $pV^\gamma = K_2$

因为 $V = \frac{nRT}{p}$ 代入上式得 $p^{1-\gamma} T^\gamma = K_3$

这是理想气体在绝热可逆过程中， p, V, T 三者遵循的关系式称为**绝热可逆过程方程式**。



绝热过程的功和过程方程式

绝热过程的功

理想气体在绝热可逆过程中， p, V, T 三者遵循的绝热过程方程式可表示为：

$$pV^\gamma = K_1$$

$$TV^{\gamma-1} = K_2$$

$$p^{1-\gamma}T^\gamma = K_3$$

式中， K_1, K_2, K_3 均为常数， $\gamma = C_p / C_V$

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。



绝热过程的功和过程方程式

绝热可逆过程的膨胀功

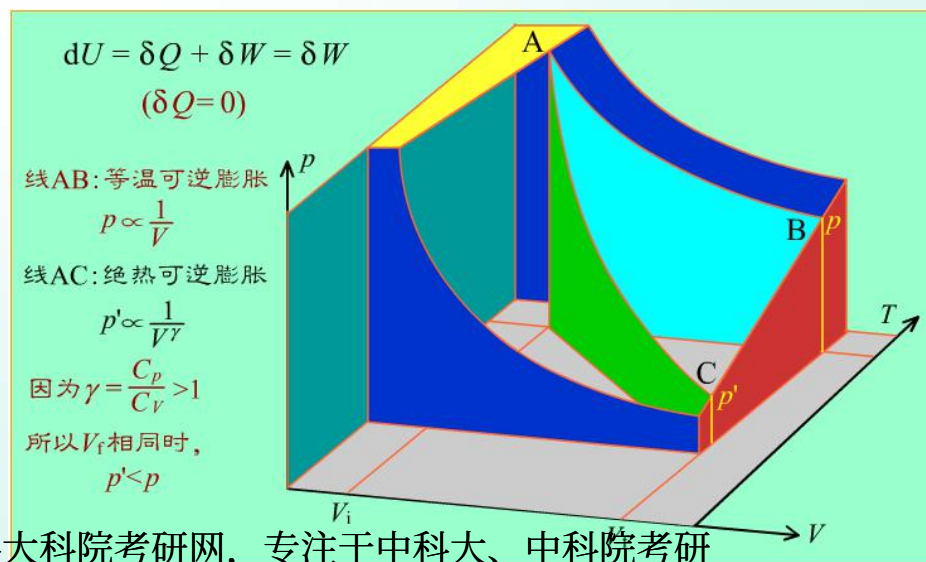
理想气体等温可逆膨胀所作的功显然会大于绝热可逆膨胀所作的功，这在 p - V - T 三维图上看得更清楚。

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。

系统从 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**。

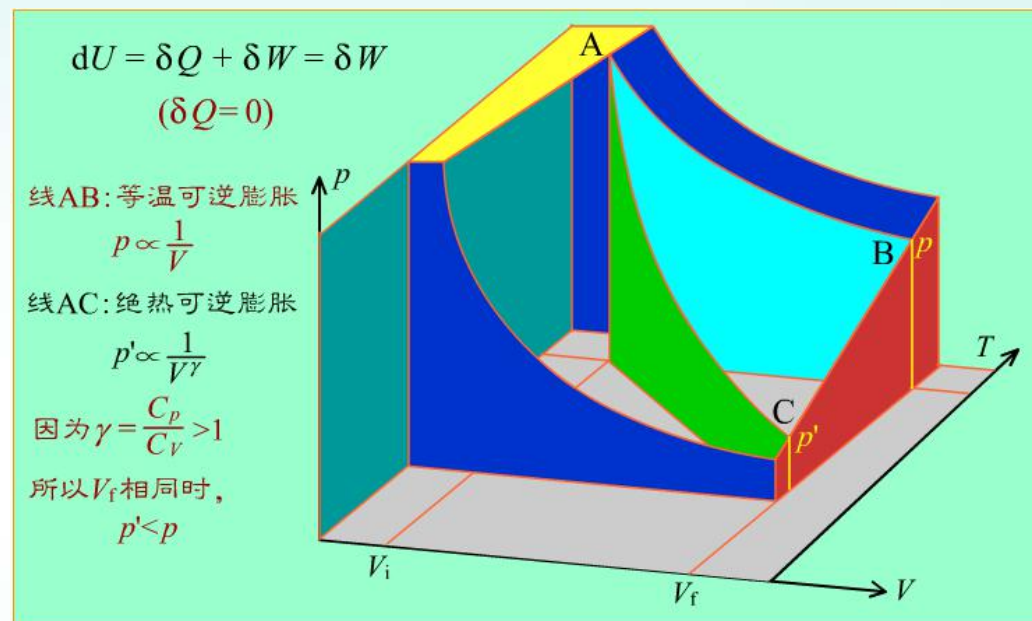




绝热可逆过程的膨胀功

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。

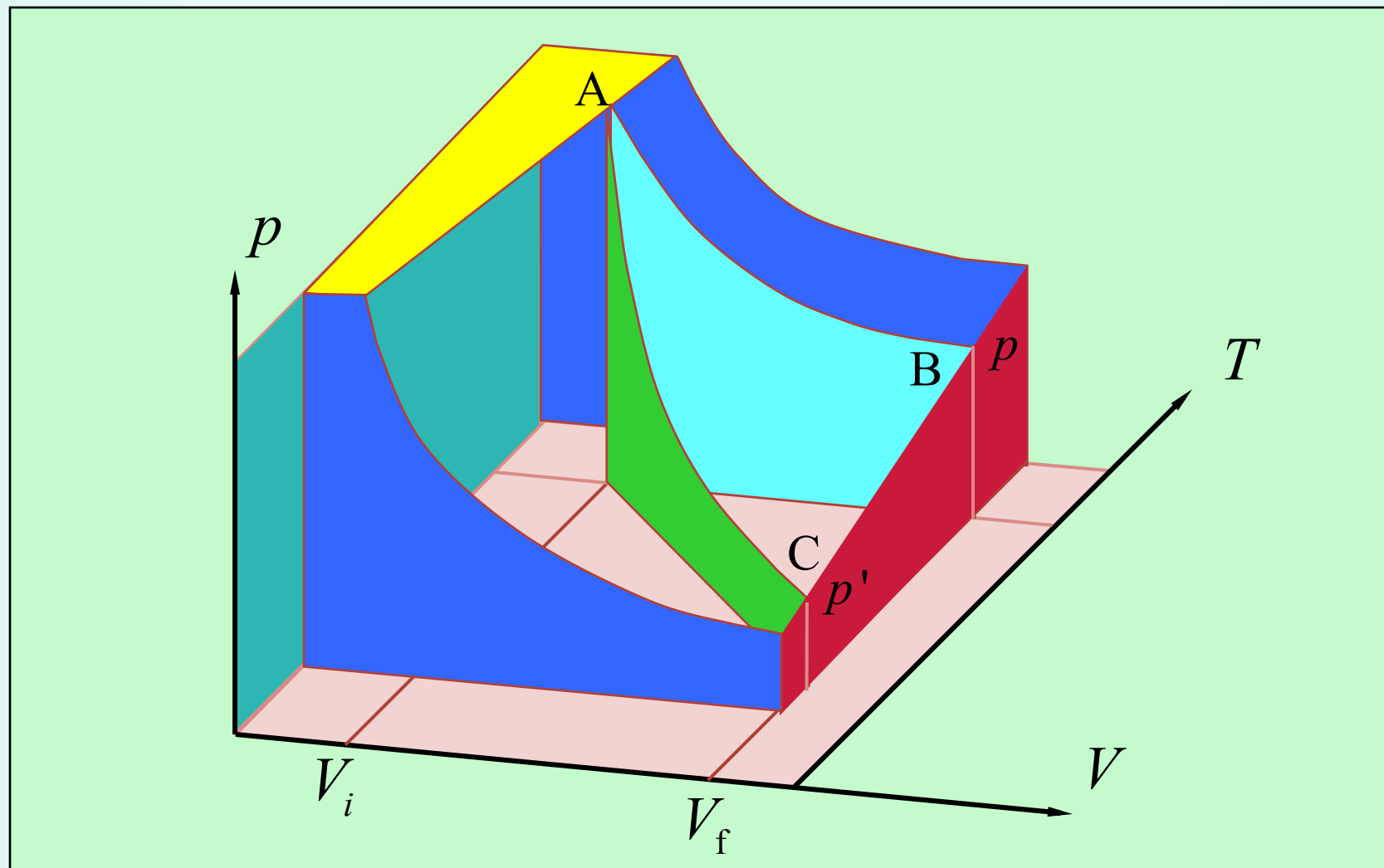


显然， AC 线下的面积小于 AB 线下的面积，

C 点的温度、压力也低于 B 点的温度、压力。



绝热可逆过程的膨胀功





绝热可逆过程的膨胀功

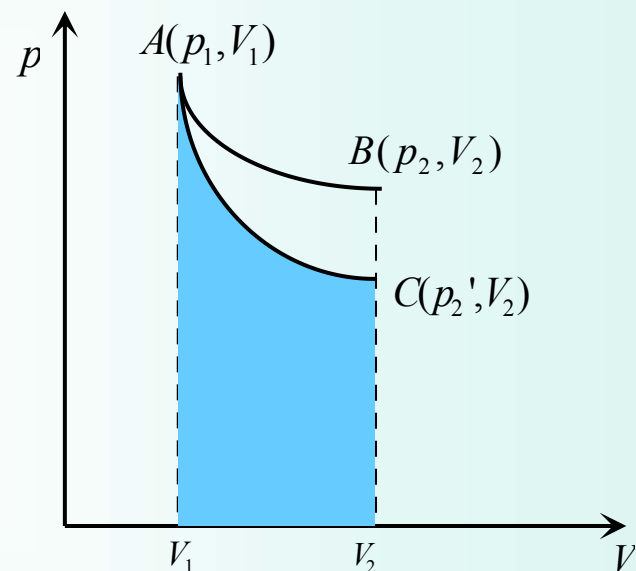
两种功的投影图

从两种可逆膨胀曲面在 pV 面上的投影图看出：

从 A 点出发，达到相同的终态体积

等温可逆过程功(AB 线下面积)

大于绝热可逆过程功(AC 线下面积)



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

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

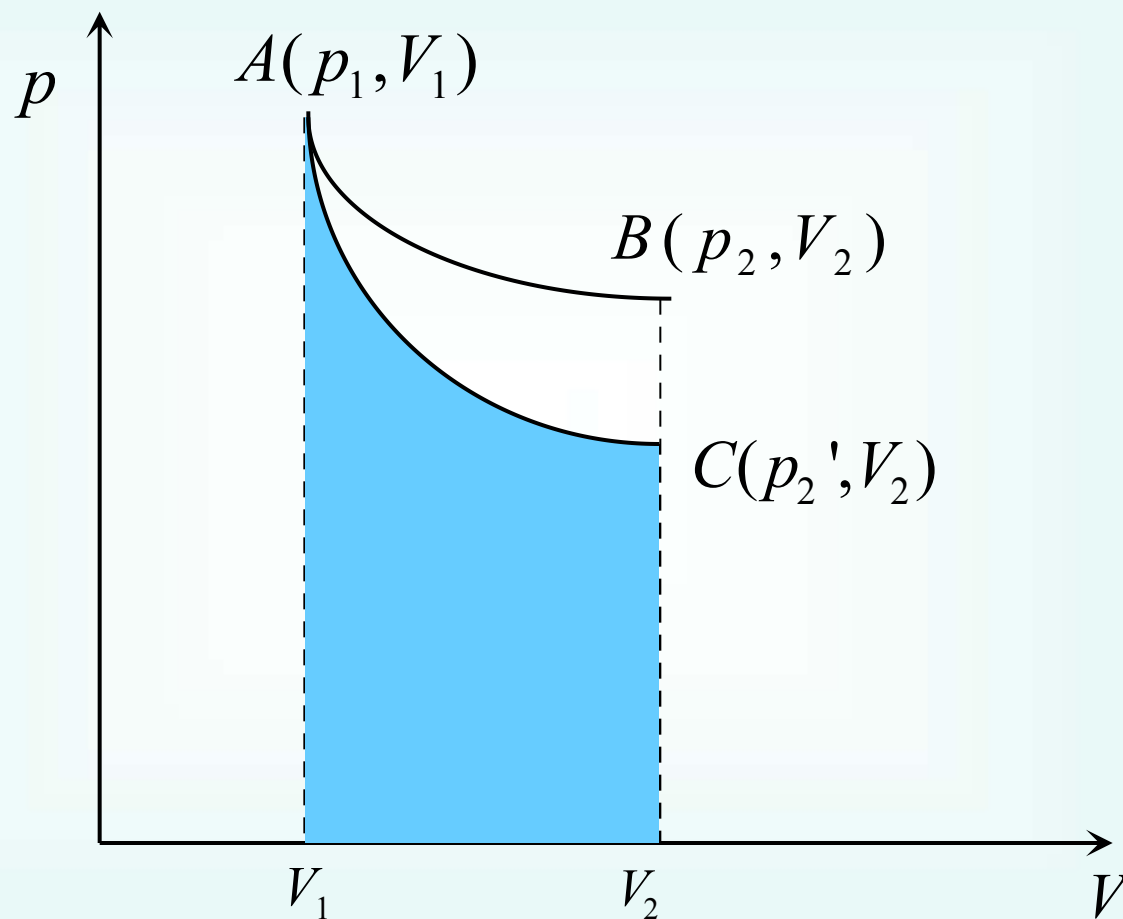
等温可逆过程功(AB)
绝热可逆过程功(AC)

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。



绝热可逆过程的膨胀功



等温可逆过程功 (AB)

绝热可逆过程功 (AC)



绝热可逆过程的膨胀功

绝热功的求算

(1) 理想气体绝热可逆过程的功

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

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

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



绝热功的求算

(2) 绝热状态变化过程的功

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ &= C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{设 } C_V \text{ 与 } T \text{ 无关}) \end{aligned}$$

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系统的一般绝热过程，不一定是可逆过程。



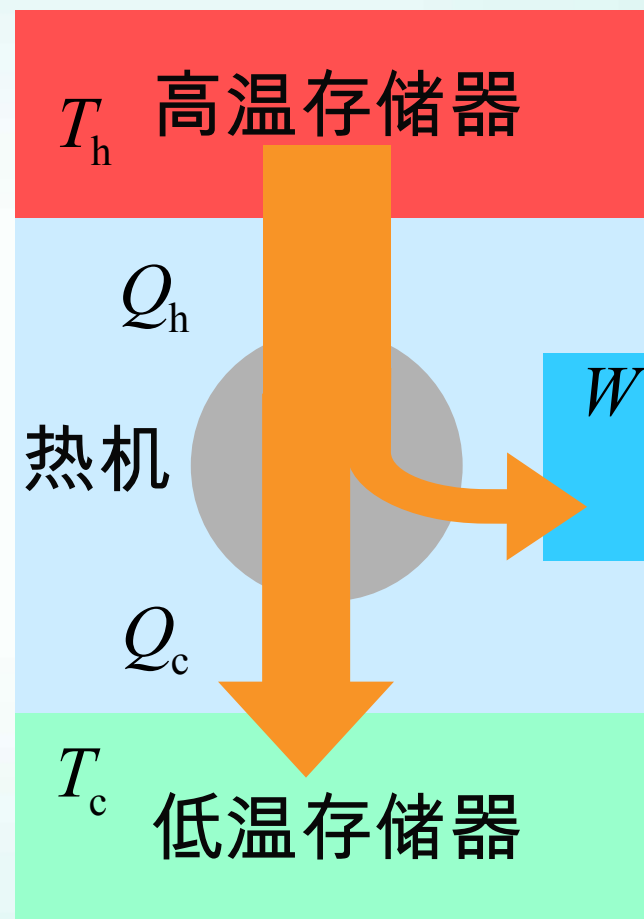
§ 2.9 Carnot 循环

1824 年，法国工程师
N.L.S.Carnot 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 热量
一部分通过理想热机做功 W
另一部分 Q_c 的热量放给低温
热源 (T_c)

这种循环称为Carnot循环。



Carnot 循环



Carnot 循环

工作物质： 1mol 理想气体

在 $p \sim V$ 图上可以分为四步：

过程1：等温可逆膨胀 $A(p_1, V_1, T_h) \rightarrow B(p_2, V_2, T_h)$

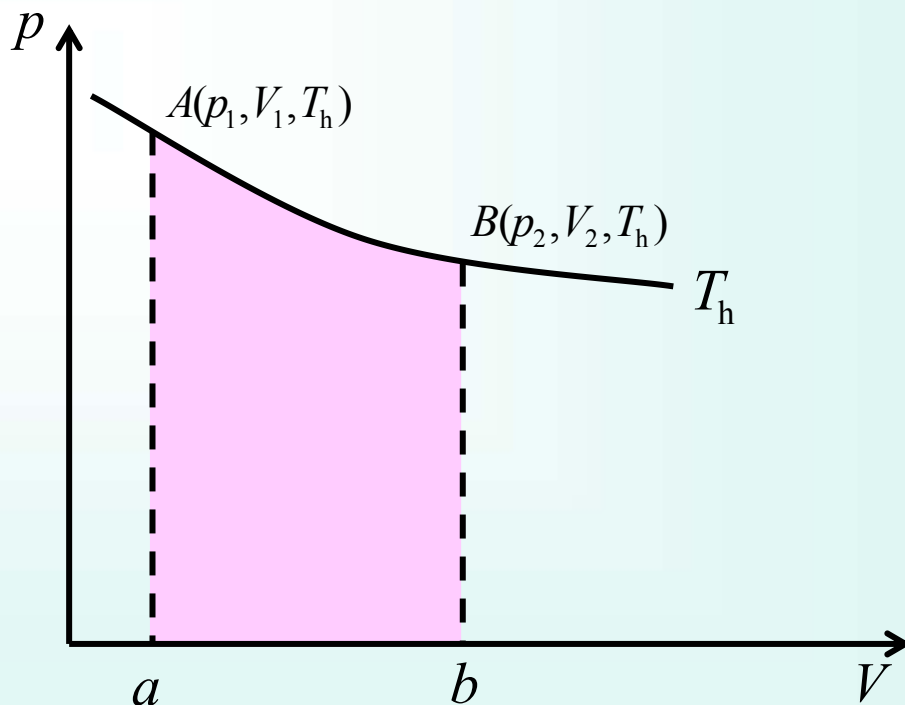
$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_h = -W_1$$

系统所作功如 AB 曲

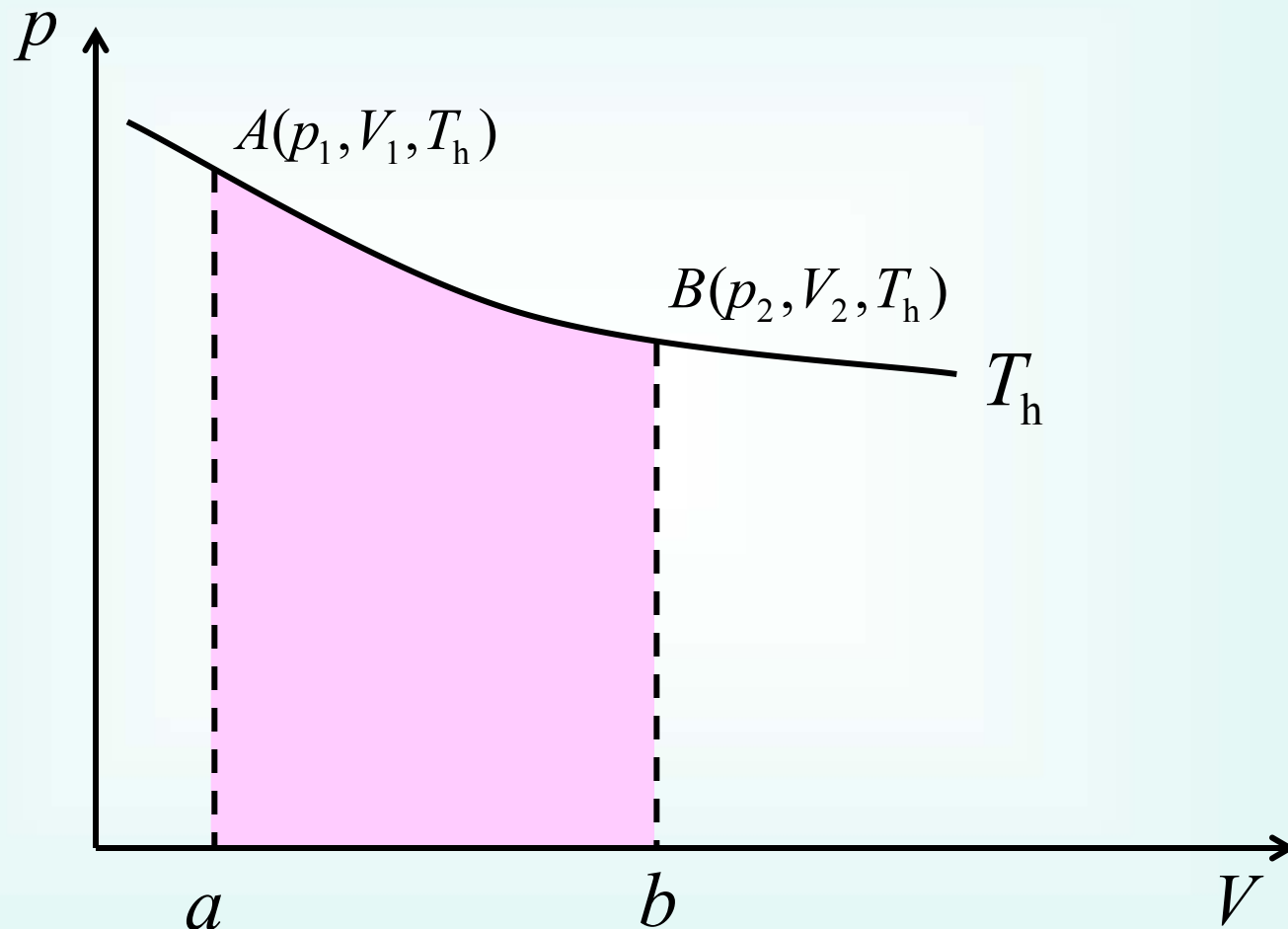
线下的面积所示。





Carnot 循环

过程1：等温可逆膨胀 $A(p_1, V_1, T_h) \rightarrow B(p_2, V_2, T_h)$





Carnot 循环

过程2：绝热可逆膨胀 $B(p_2, V_2, T_h) \rightarrow C(p_3, V_3, T_c)$

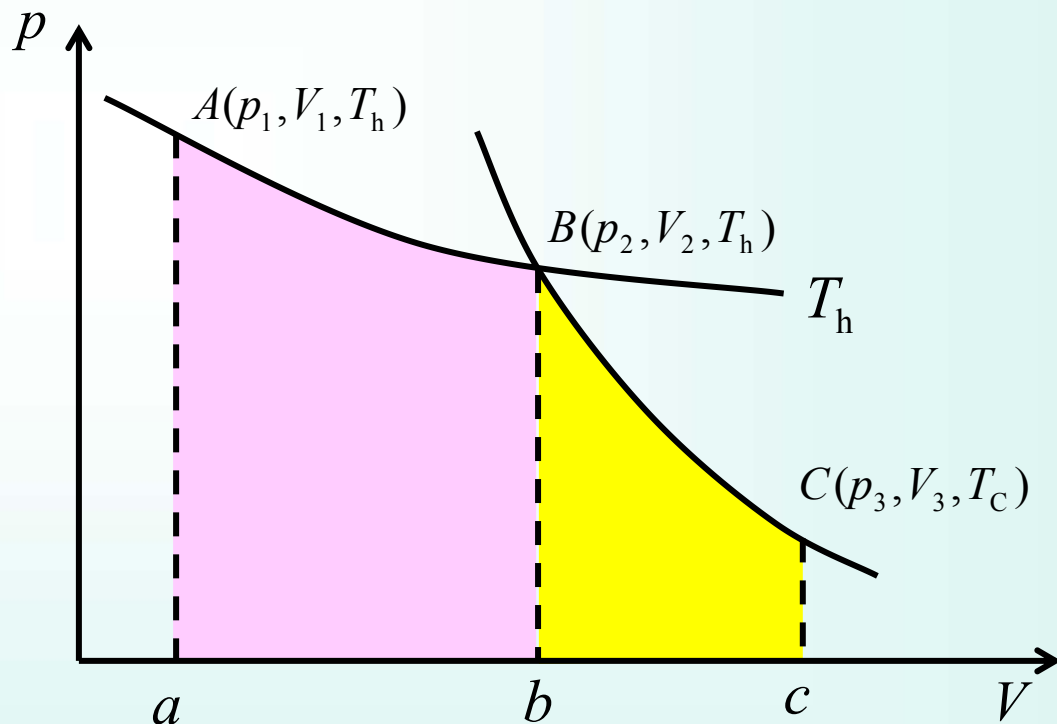
$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2$$

$$= \int_{T_h}^{T_c} C_{V,m} dT$$

系统所作功如BC

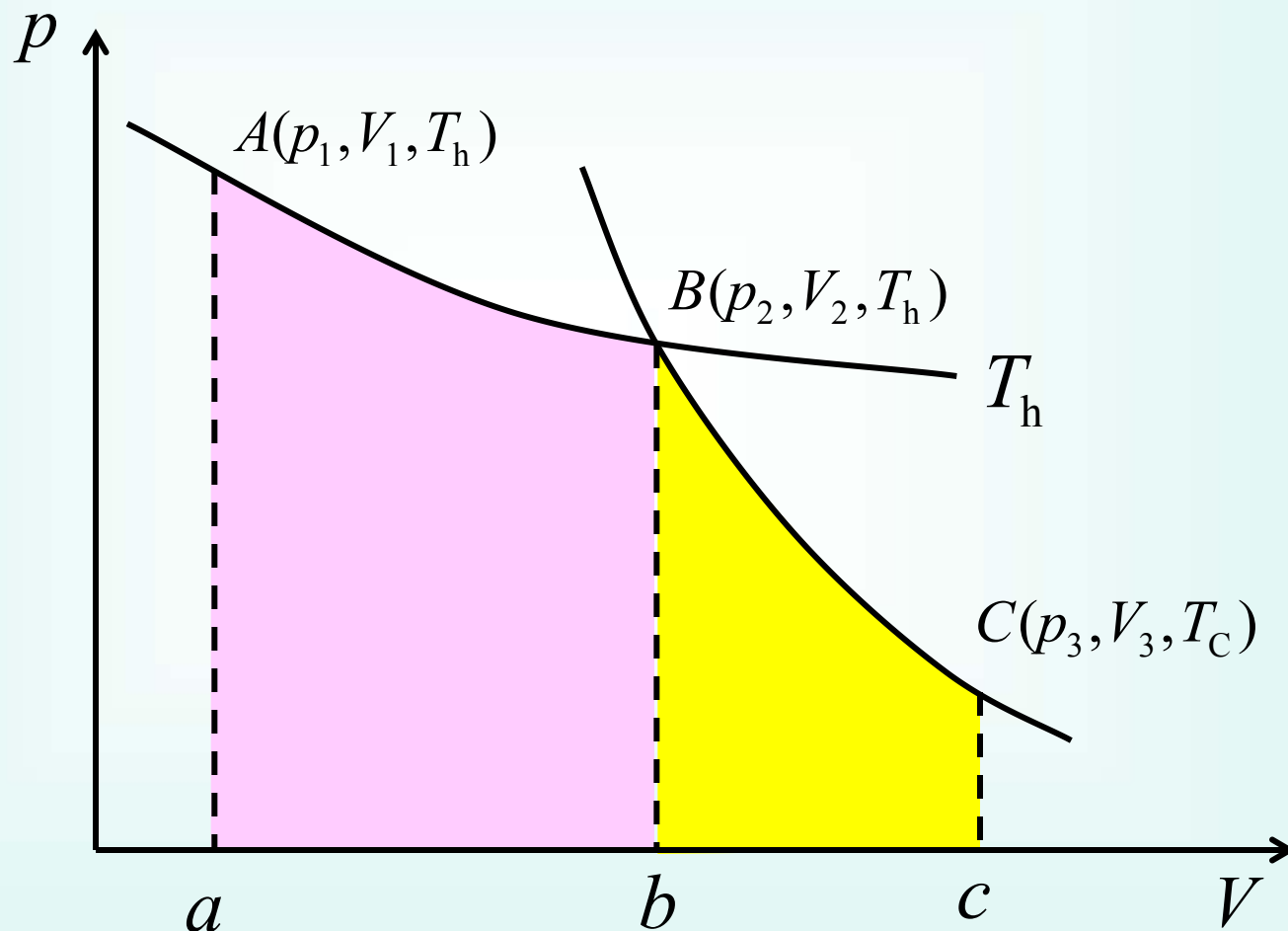
曲线下的面积所示。





Carnot 循环

过程2：绝热可逆膨胀 $B(p_2, V_2, T_h) \rightarrow C(p_3, V_3, T_C)$





Carnot 循环

过程3：等温可逆压缩

$$C(p_3, V_3, T_c) \rightarrow D(p_4, V_4, T_c)$$

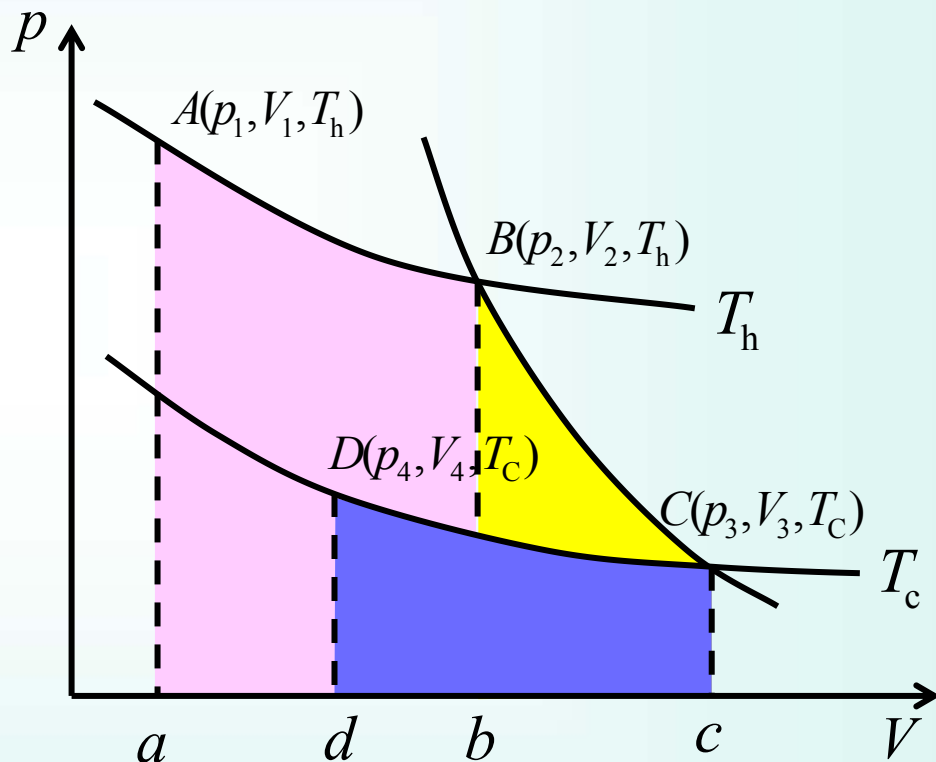
$$\Delta U_3 = 0$$

$$W_3 = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_c = -W_3$$

环境对系统所作功如

DC 曲线下的面积所示

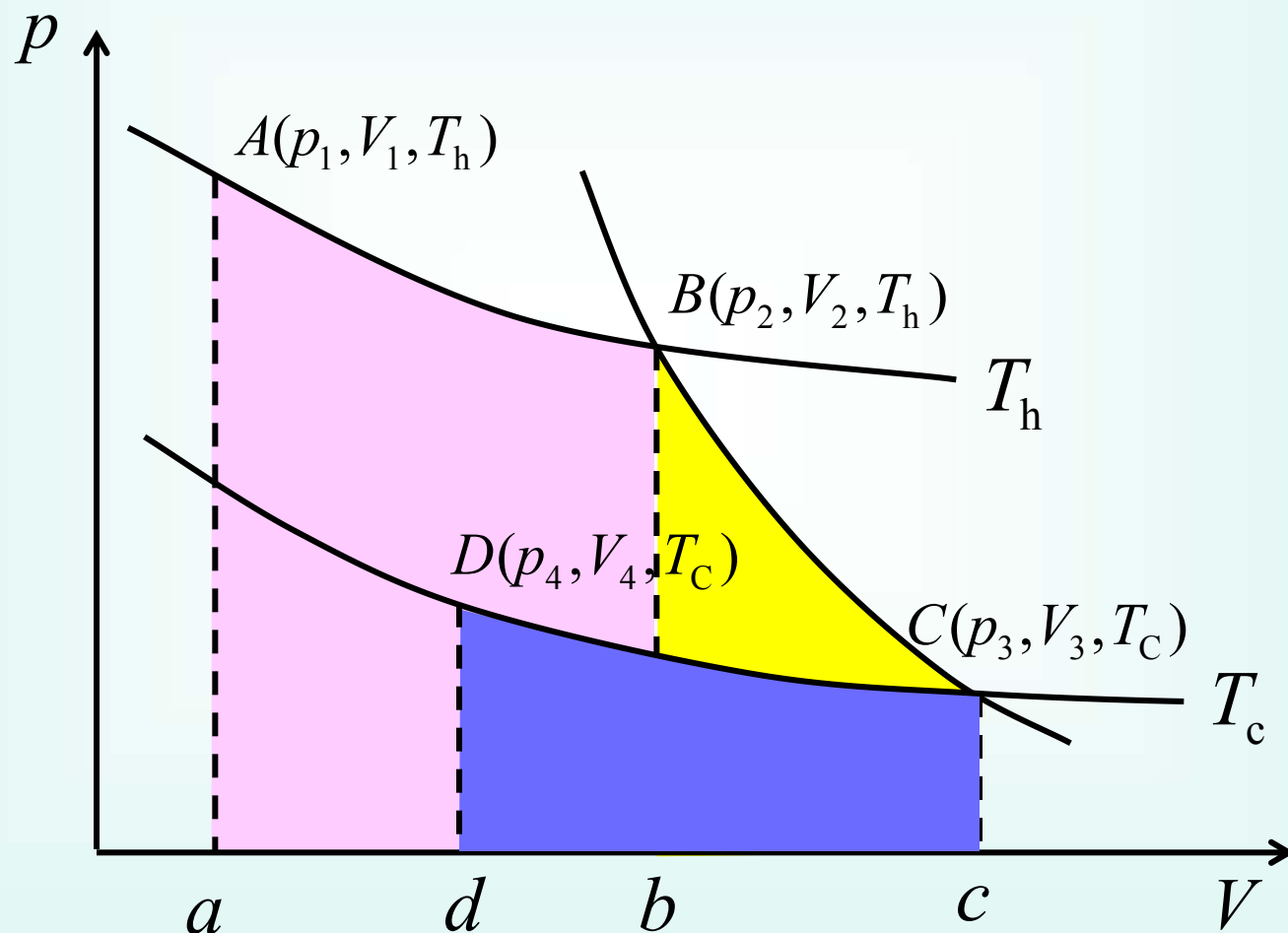




Carnot 循环

过程3：等温可逆压缩

$$C(p_3, V_3, T_c) \rightarrow D(p_4, V_4, T_c)$$





Carnot 循环

过程4：绝热可逆压缩

$$D(p_4, V_4, T_C) \rightarrow A(p_1, V_1, T_h)$$

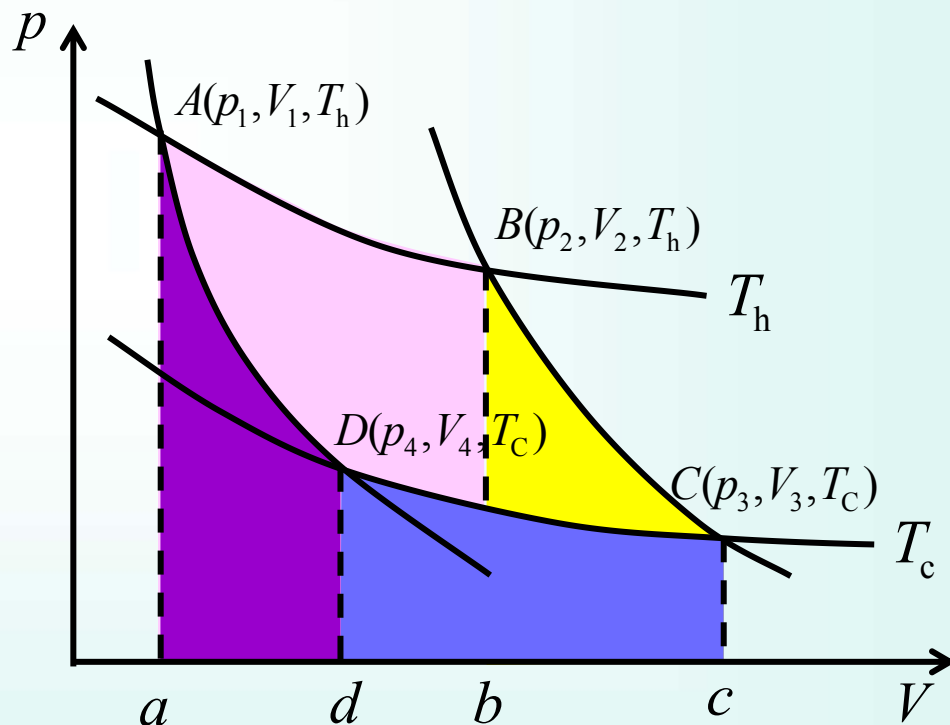
$$Q_4 = 0$$

$$W_4 = \Delta U_4$$

$$= \int_{T_C}^{T_h} C_{V,m} dT$$

环境对系统所作的功如

DA 曲线下的面积所示。

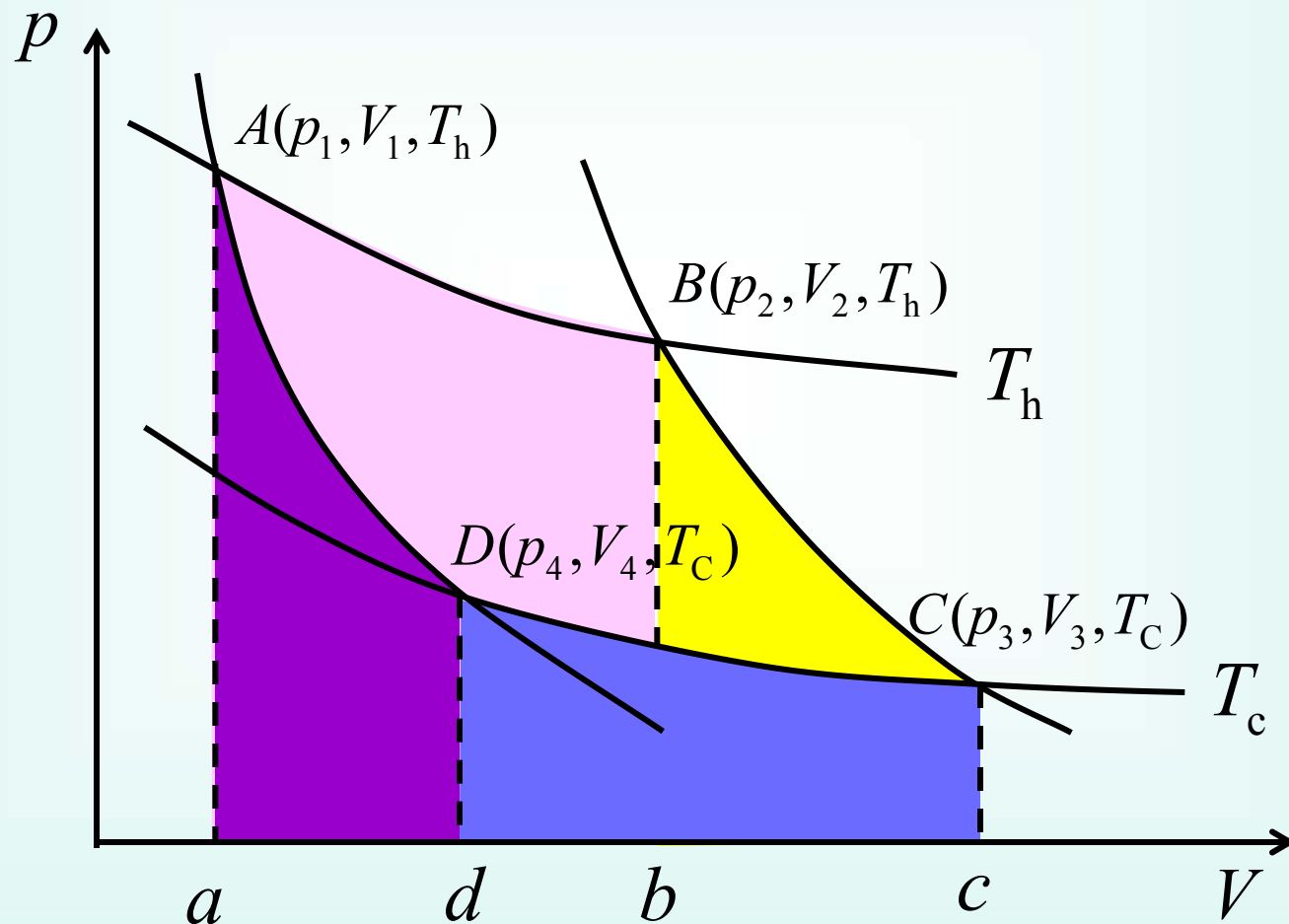




Carnot 循环

过程4：绝热可逆压缩

$$D(p_4, V_4, T_c) \rightarrow A(p_1, V_1, T_h)$$





Carnot 循环

整个循环：

$$\Delta U = 0$$

Q_h 是体系所吸的热，为正值，

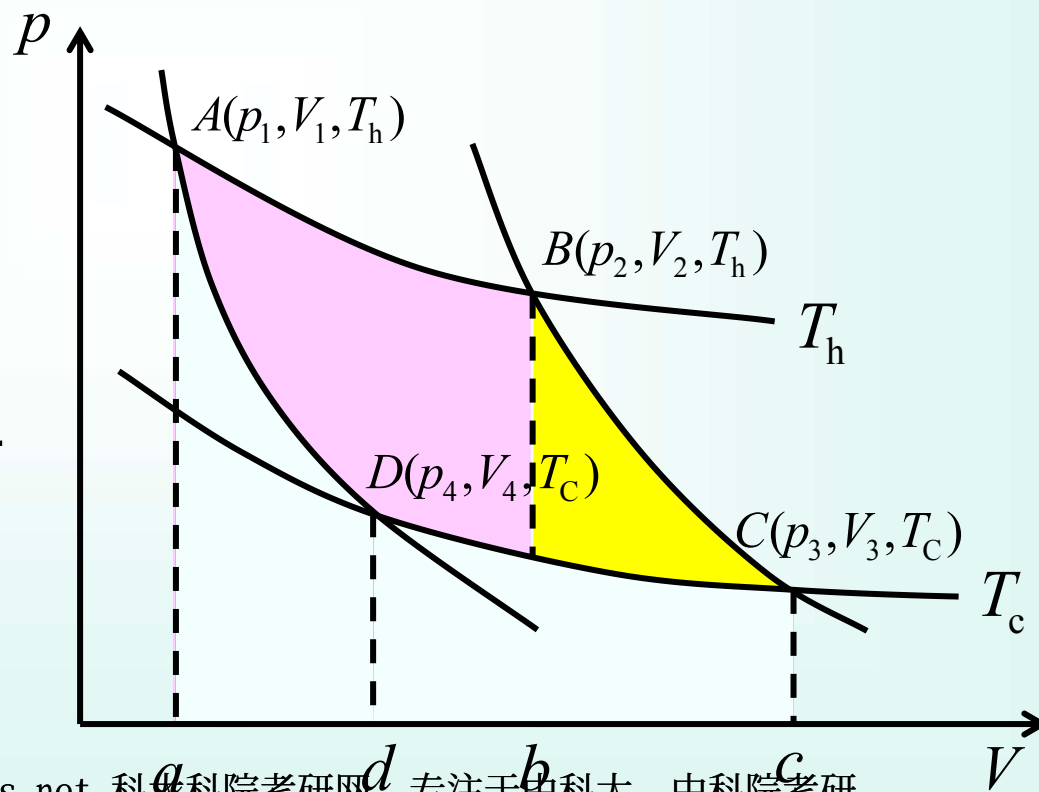
$$Q = Q_h + Q_c$$

Q_c 是体系放出的热，为负值。

$$W = W_1 + W_3$$

W_2 和 W_4 对消

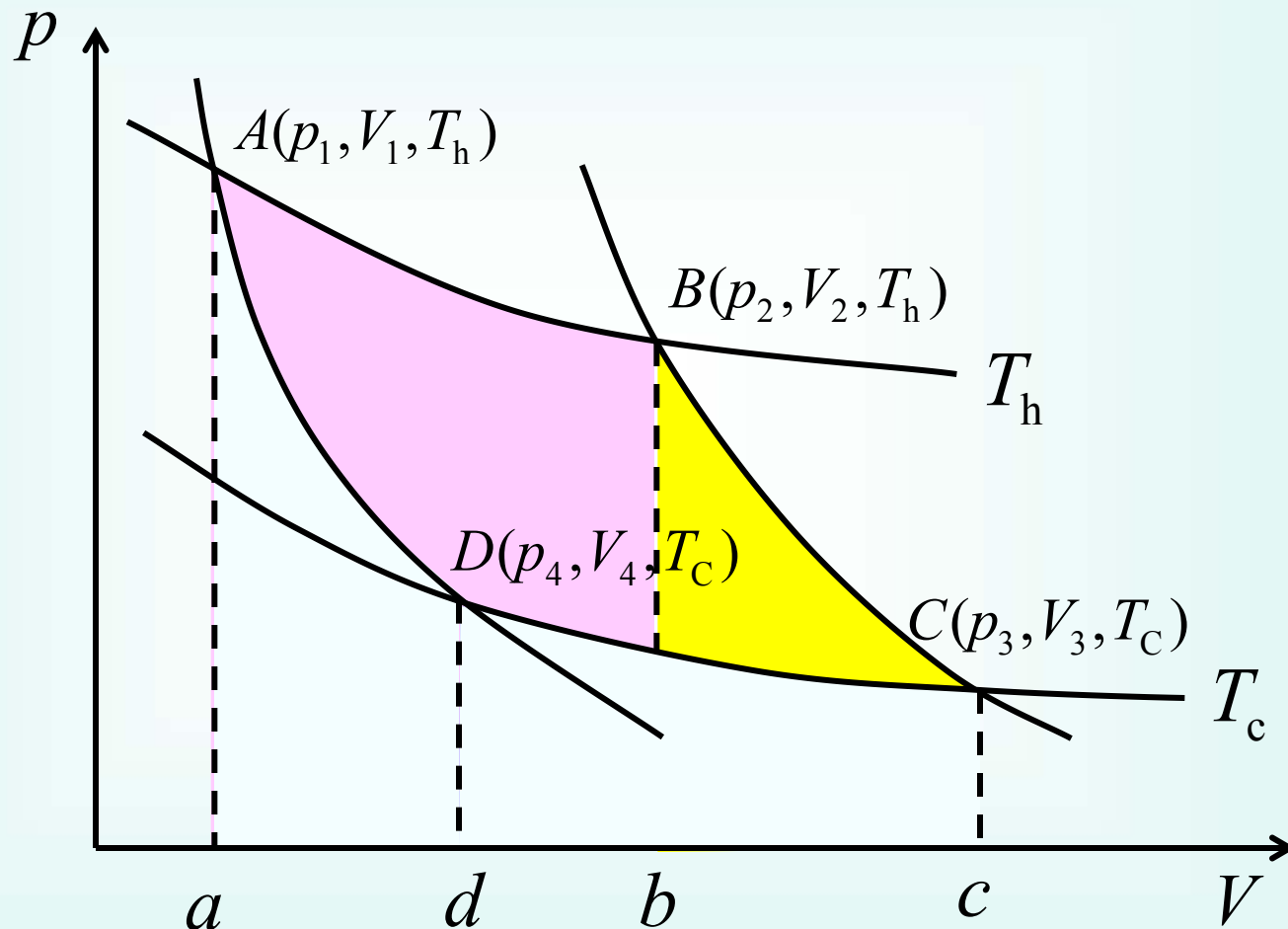
$ABCD$ 曲线所围面积
为热机所作的功





Carnot 循环

整个循环：





Carnot 循环

根据绝热可逆过程方程式

$$\begin{array}{ll} \text{过程2:} & T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1} \\ \text{过程4:} & T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1} \end{array} \quad \text{相除得} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

所以

$$\begin{aligned} W_1 + W_3 &= -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned}$$



热机效率

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。

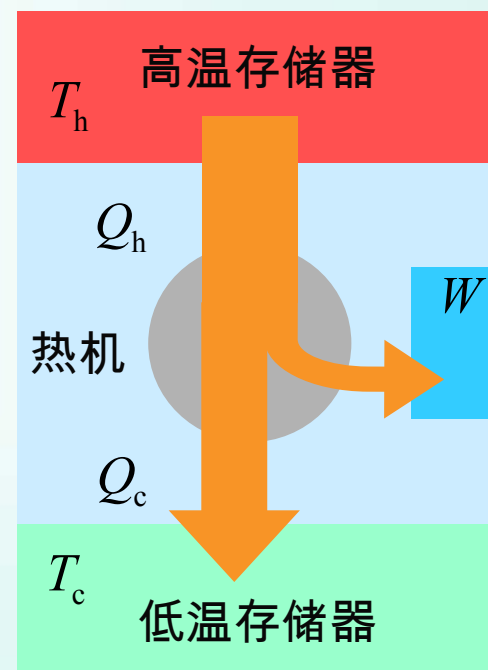
$$\eta = \frac{-W}{Q} = \frac{-nR(T_h - T_c) \ln(\frac{V_1}{V_2})}{-nRT_h \ln(\frac{V_1}{V_2})} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$= 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

或

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

$$\eta < 1$$





冷冻系数

如果将Carnot机倒开，就变成了致冷机。

这时环境对系统做功 W ，系统从低温 (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。

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

式中 W 表示环境对系统所作的功。



热泵

热泵的工作原理与致冷机相仿。

把热量从低温物体传到高温物体，使高温物体温度更高

热泵的工作效率等于：向高温物体输送的热与电动机所做的功的比值。

热泵与致冷机的工作物质是氨、溴化锂（氟利昂类已逐渐被禁用）

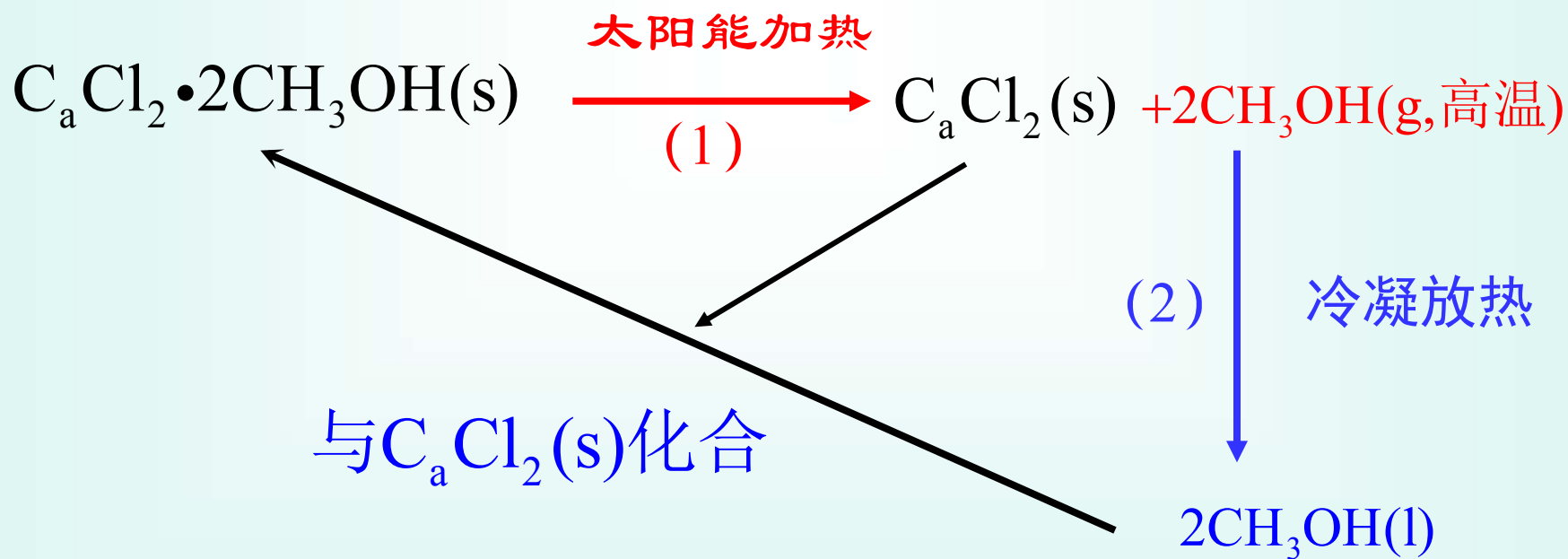
热泵又称为物理热泵。



热泵

化学热泵

利用化学反应的可逆性作为热泵的工作物质，
利用太阳能为室内供暖，而化学物质可重复利用。





§ 2.10 Joule-Thomson效应

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。



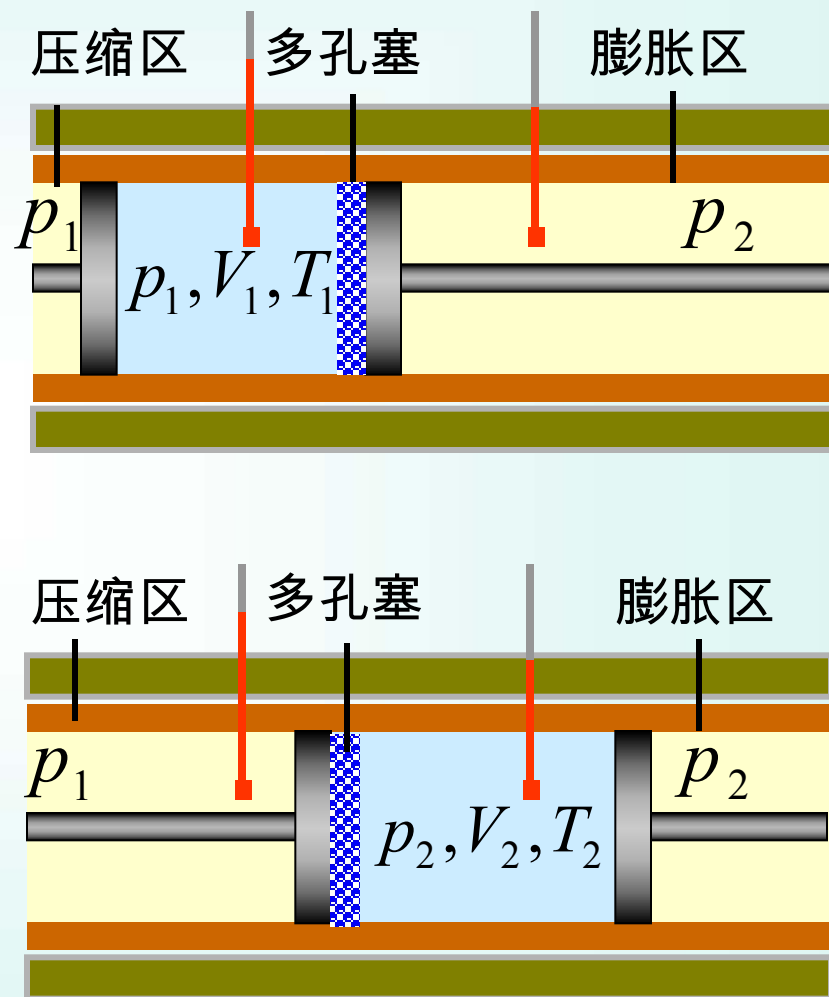
节流过程

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

上图是始态，左边气体的状态为： p_1, V_1, T_1

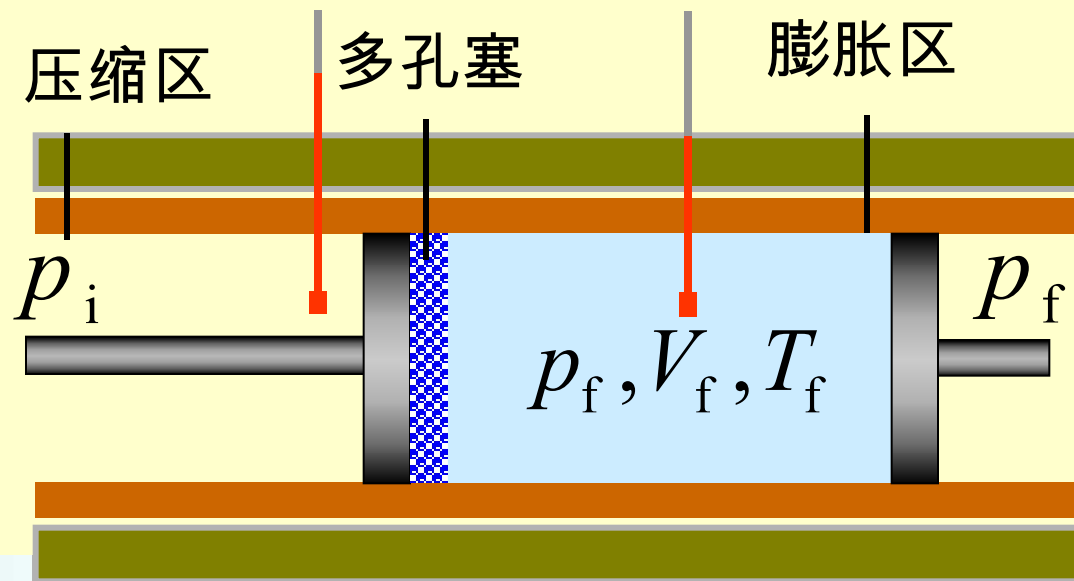
下图是终态，左边气体被压缩通过小孔，向右边膨胀，气体的终态为：

$$p_2, V_2, T_2$$





节流过程





节流过程的 $\Delta U, \Delta H$

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（即以气体为系统得到的功）为：

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

气体通过小孔膨胀，对环境作功为：

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



节流过程的 $\Delta U, \Delta H$

在压缩和膨胀时，系统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

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

移项

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

$$H_2 = H_1 \quad \Delta H = 0$$

节流过程是个等焓过程



Joule-Thomson系数 μ_{J-T}

$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ μ_{J-T} 称为Joule-Thomson系数，它表示经节流过程后，气体温度随压力的变化率。

μ_{J-T} 是系统的强度性质。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。

若要降低温度，可调节操作温度使其 $\mu_{J-T} > 0$

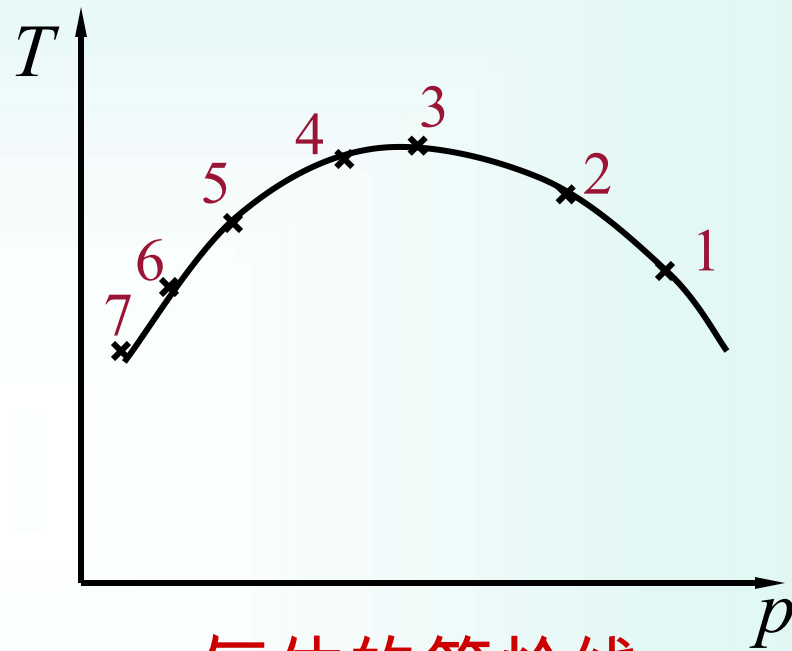
当 $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。



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_1T_1 ，经节流过程后终态为 p_2T_2 ，在 T - p 图上标出1、2两点。



气体的等焓线

实验2，左方气体仍为 p_1T_1 ，调节多孔塞或小孔大小，使终态的压力、温度为 p_3T_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)

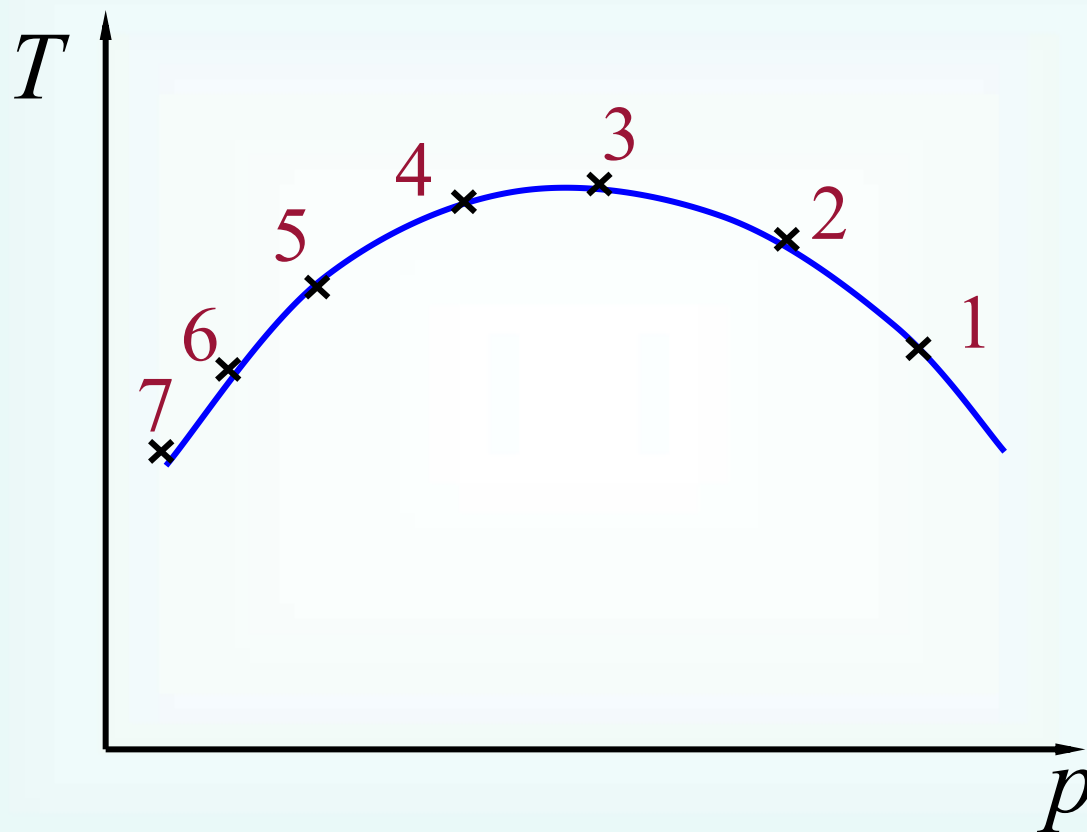


图2.9 气体的等焓线



等焓线 (isenthalpic curve)

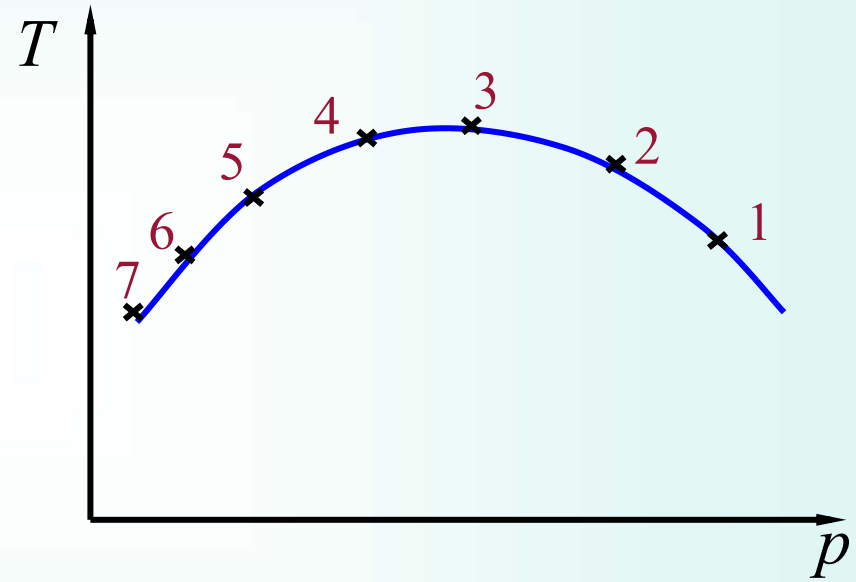
在线上任意一点的
切线 $(\frac{\partial T}{\partial p})_H$ ，就是该温
度压力下的 μ_{J-T} 值。

显然：

在点3左侧 $\mu_{J-T} > 0$

在点3右侧 $\mu_{J-T} < 0$

在点3处 $\mu_{J-T} = 0$



气体的等焓线



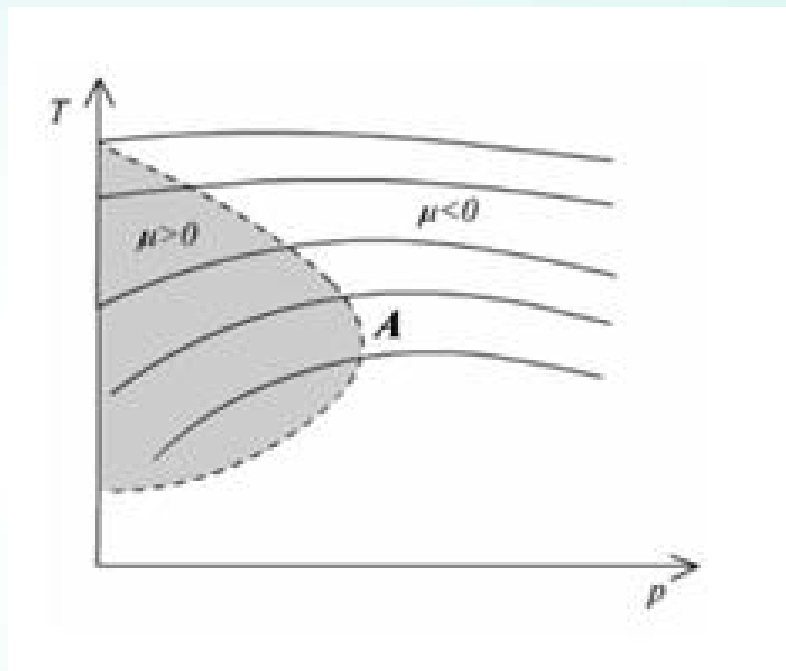
转化曲线 (inversion curve)

选择不同的起始状态 $p_1 T_1$ ，
作若干条等熵线。

将各条等熵线的极大值
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。





转化曲线 (inversion curve)

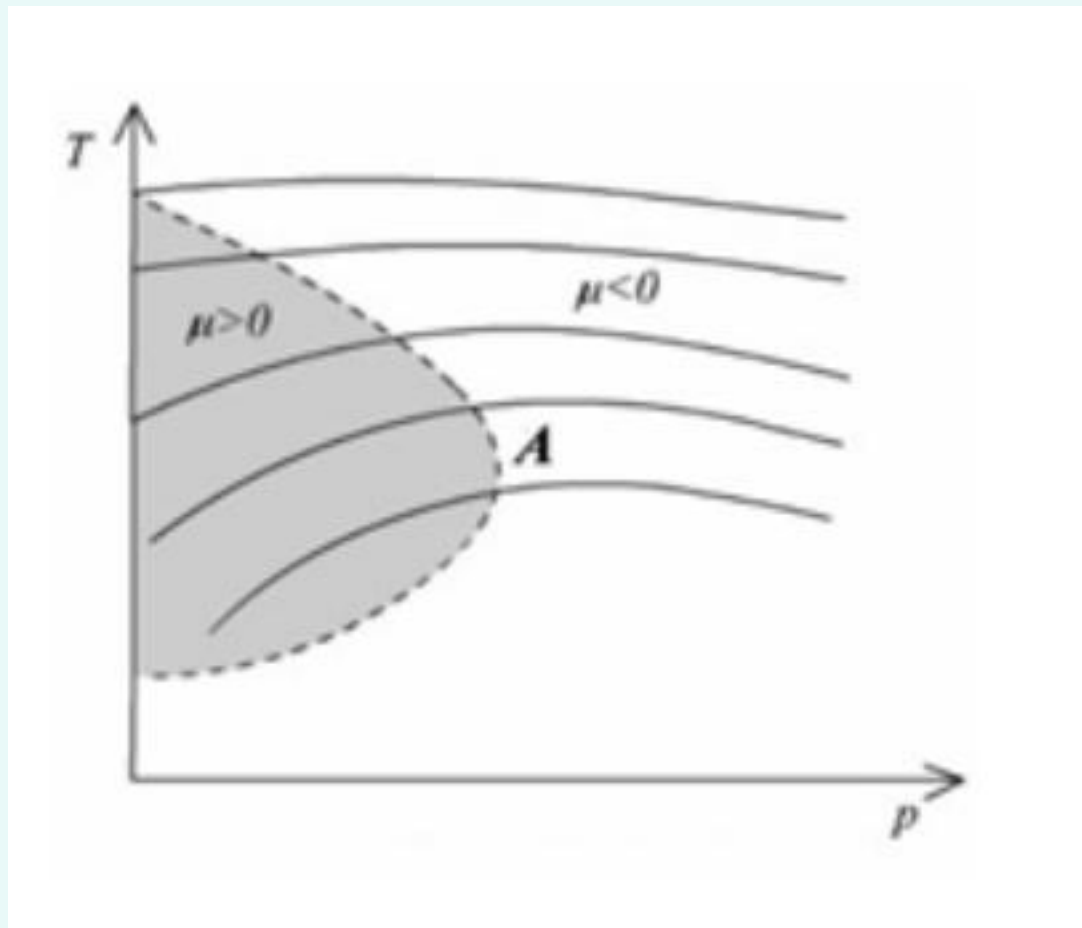


图2.10 气体的转化曲线

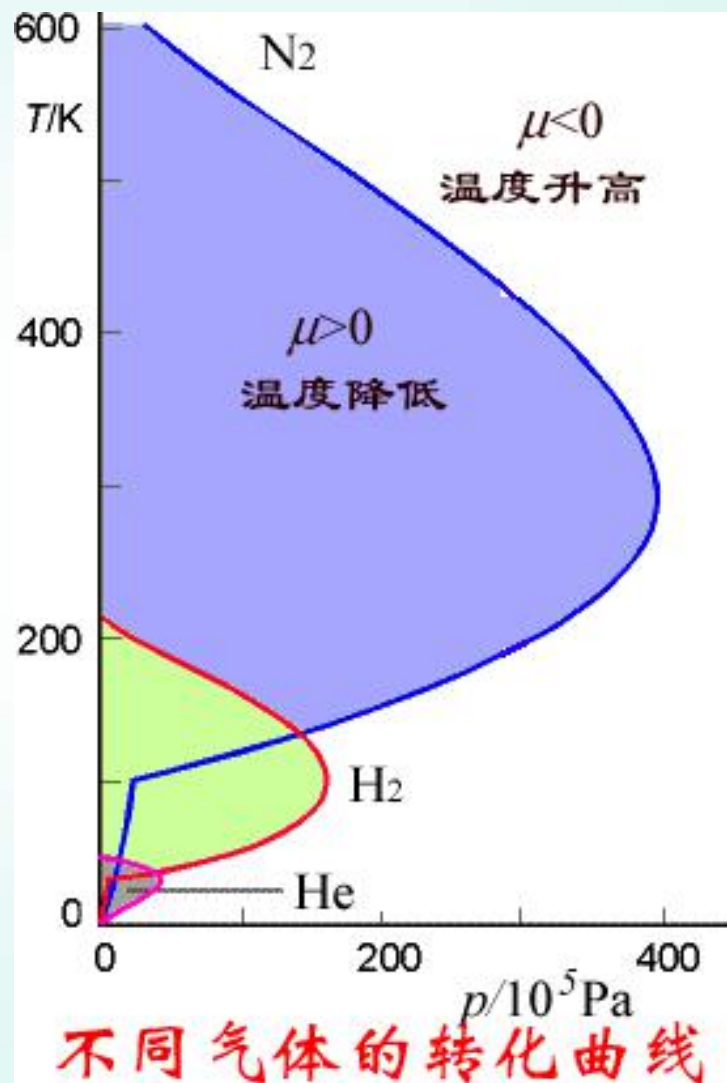


转化曲线 (inversion curve)

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：

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{代入得：}$$

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

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。

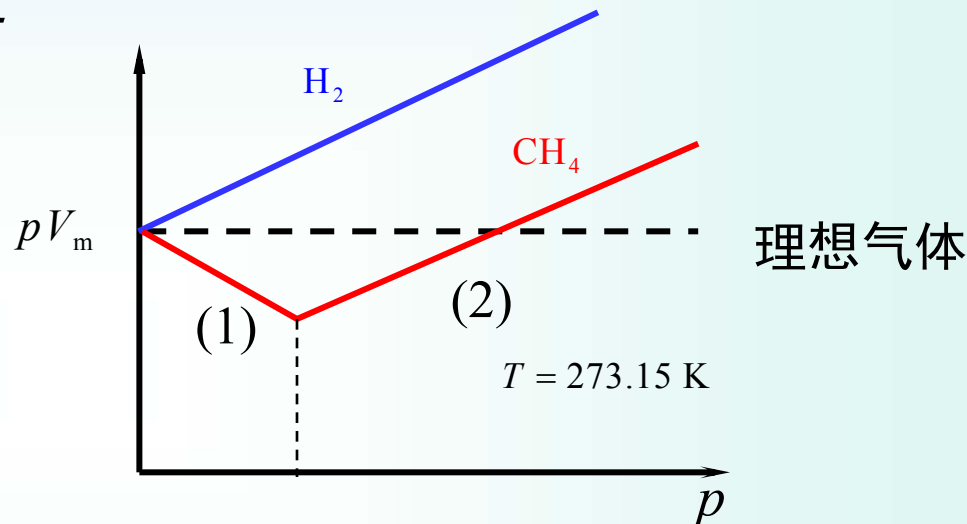


实际气体的 $pV \sim p$ 等温线

273 K时 H_2 和 CH_4 的 pV - p 等温线，如图所示。

$$1. \text{H}_2 \quad \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T > 0$$

$$\left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\} < 0$$

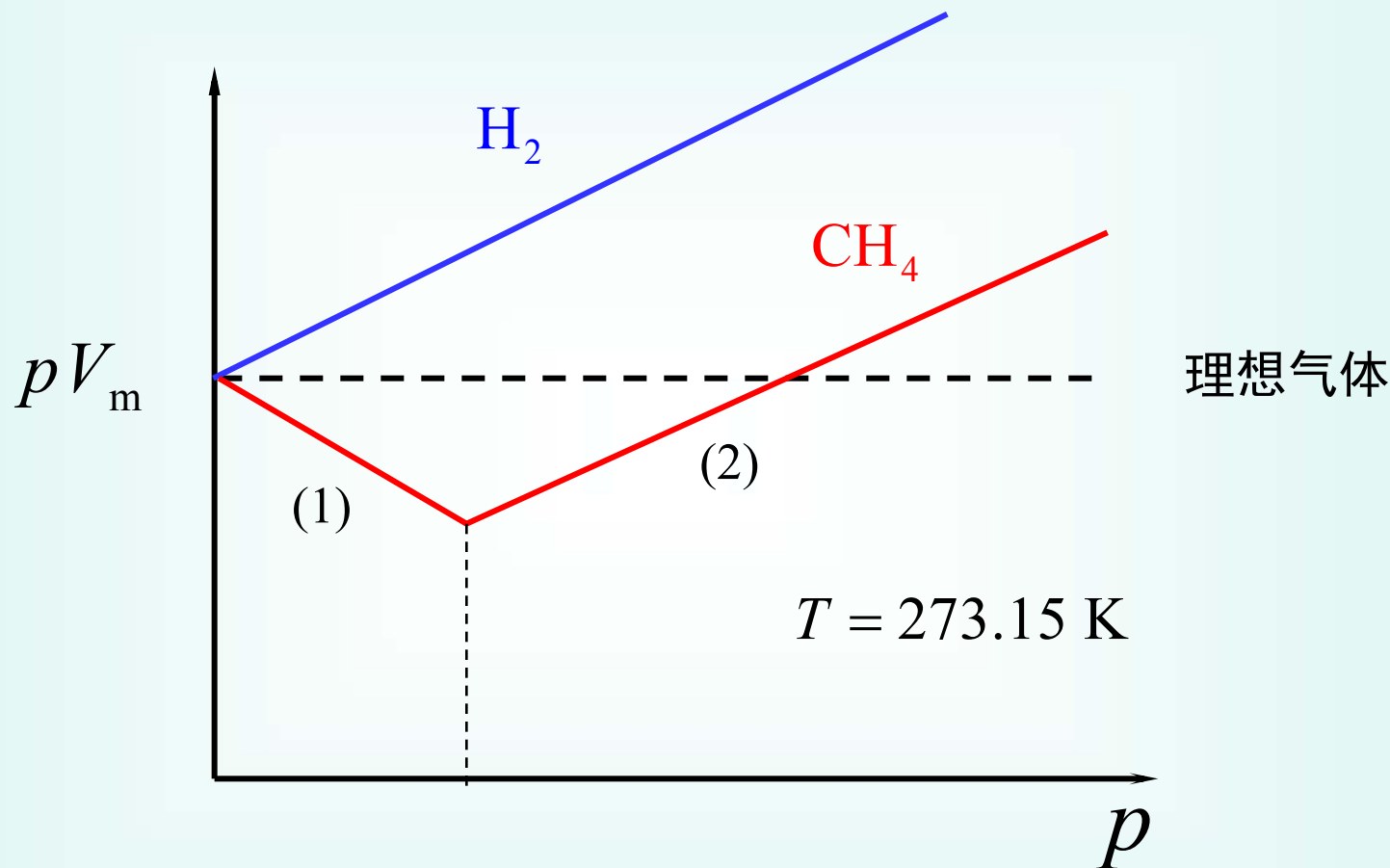


而且绝对值比第一项大，所以在273 K时，氢气的 $\mu_{J-T} < 0$

要使氢气的 $\mu_{J-T} > 0$ ，必须预先降低温度。



实际气体的 $pV \sim p$ 等温线



实际气体的 $pV_m \sim T$ 等温线



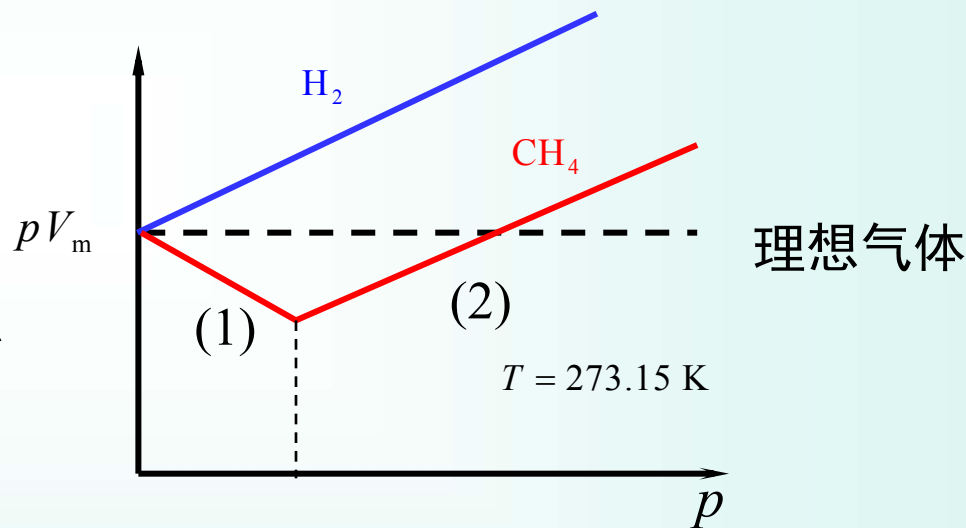
实际气体的 $pV \sim p$ 等温线

2. CH_4

在 (1) 段, $[\frac{\partial (pV)}{\partial p}]_T < 0$, 所以第二项大于零, $\mu_{J-T} > 0$;

在 (2) 段 $[\frac{\partial (pV)}{\partial p}]_T > 0$

μ_{J-T} 的符号决定于第一、二项的绝对值大小。



通常，只有在第一段压力较小

时，才有可能将甲烷液化。



实际气体的 ΔU 和 ΔH

内压力 (internal pressure)

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。

将 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ 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 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。



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

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

$$\text{当 } dT = 0 \quad dU = \frac{a}{V_{\text{m}}^2} dV$$

$$\Delta U = \int_{V_2}^{V_1} \frac{a}{V_{\text{m}}^2} dV = a \left(\frac{1}{V_{\text{m},1}} - \frac{1}{V_{\text{m},2}} \right)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = a \left(\frac{1}{V_{\text{m},1}} - \frac{1}{V_{\text{m},2}} \right) + \Delta(pV_{\text{m}})$$

等温下，实际气体的 $\Delta U, \Delta H$ 不等于零。



§ 2.11 热化学

化学反应的热效应

反应进度

标准摩尔焓变



等压热效应与等容热效应

反应热效应

当系统发生反应之后，使产物的温度回到反应前始态时的温度，系统放出或吸收的热量，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， $Q_V = \Delta_r U$ ，氧弹热量计中测定的是 Q_V



Q_p 与 Q_V 的关系

$$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$$

或

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$$

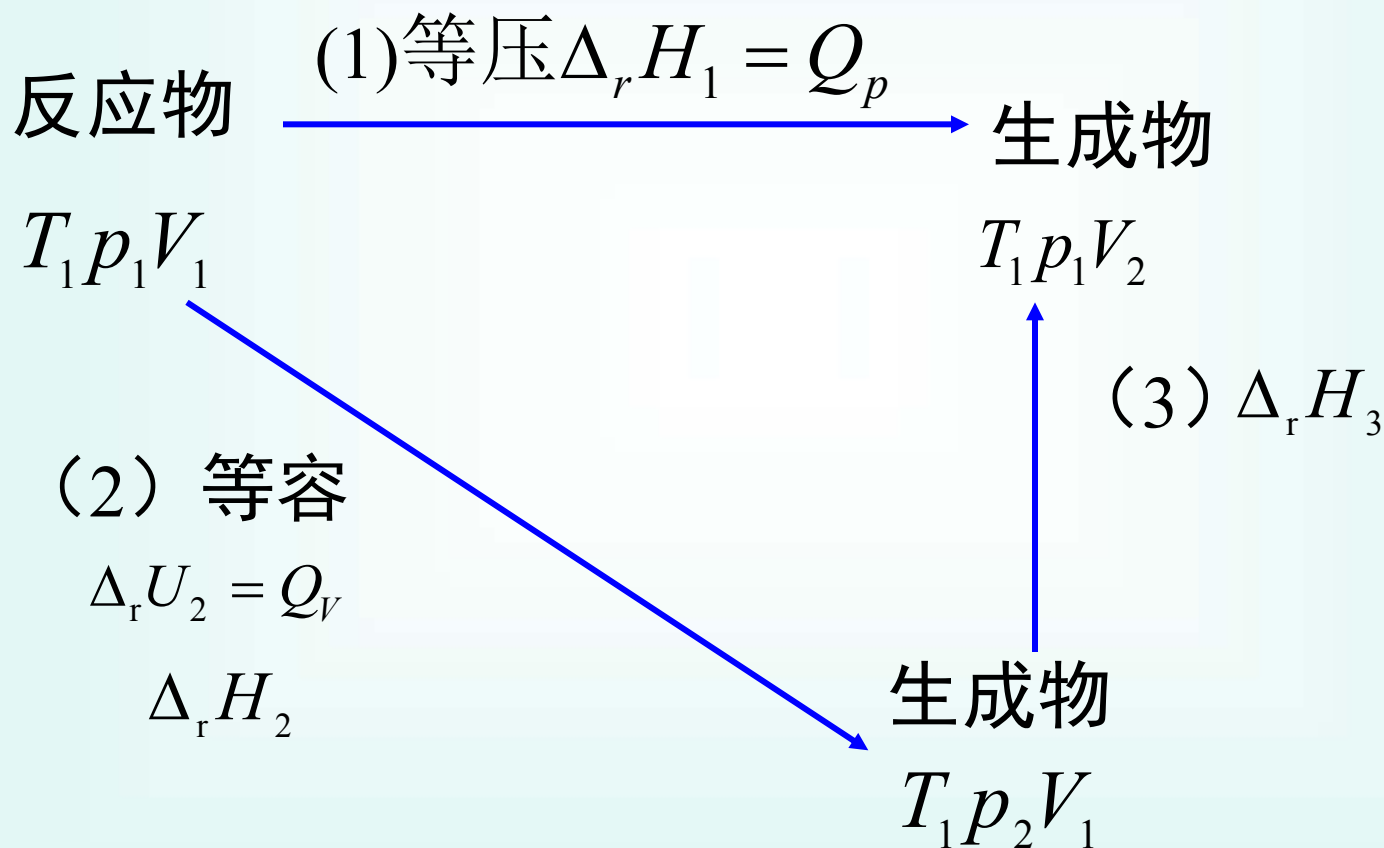
式中 Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值，并假定气体为理想气体。

当反应进度为 1 mol 时：

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



Q_p 与 Q_V 的关系的推导





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

对于理想气体

$$\Delta_r H_3 = 0$$

反应物 $\xrightarrow{(1) \text{等压 } \Delta_r H_1 = Q_p}$ 生成物

$$\Delta(pV)_2 = \Delta n(RT)$$

$$T_1 p_1 V_1$$

$$T_1 p_1 V_2$$

所以

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$$

(2) 等容

$$\Delta_r U_2 = Q_V$$

$$\Delta_r H_2$$

(3) $\Delta_r H_3$

生成物

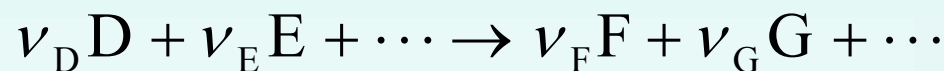
$$T_1 p_2 V_1$$

$$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$$



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Dekonder引进反应进度 ξ 的定义为：

$$n_B(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} n_{B,0} + \nu_B \xi \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \xi \text{ 单位: mol}$$

$n_{B,0}$ 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。



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。



引入反应进度的优点：

一个化学反应的焓变决定于反应的进度，显然同一反应，反应进度不同，焓变也不同。

当反应的进度为1 mol时的焓变，称为摩尔焓变，表示为：

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n}$$

$\Delta_r H_m$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

mol^{-1} 表示反应的进度为1 mol



标准摩尔焓变

什么是标准态？

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。

用 $p^\ominus$ 表示压力标准态。



什么是标准态？

气体的标准态为：

温度为 T 、压力 $p = 100 \text{ kPa}$ 时且具有理想气体性质的状态

液体的标准态为：

温度为 T 、压力 $p = 100 \text{ kPa}$ 时的纯液体

固体的标准态为：

温度为 T 、压力 $p = 100 \text{ kPa}$ 时的纯固体

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。



标准摩尔焓变

若参加反应的物质都处于标准态，当反应进度为1 mol 时的焓变，称为标准摩尔焓变

用符号 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示

焓的变化

反应物和生成物都处于标准态

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

反应温度

反应进度为1 mol

反应 (reaction)



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 的数值与系统的状态有关，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



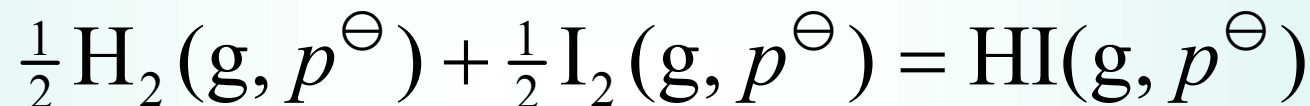
$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K}) = -51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式中： $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus(298.15 \text{ K})$ 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。



注意事项

- 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。



§ 2.12 Hess定律 (Hess's law)

1840年，Hess(赫斯)根据实验提出了一个定律：

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。

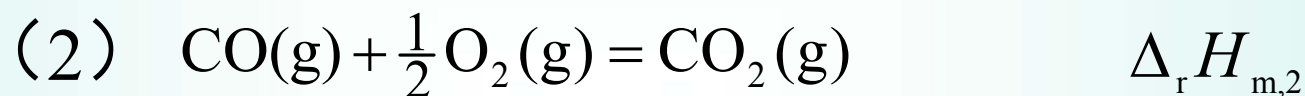
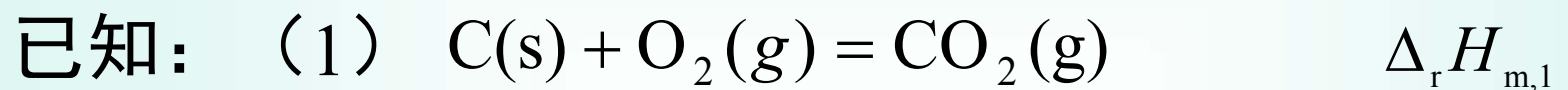
反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。

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Hess定律，利用容易测定的反应热来计算不容易测定的反应热。

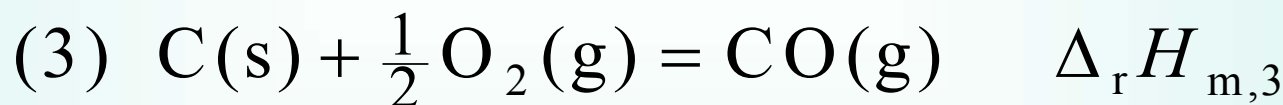


Hess定律

例如：求C(s)和O₂(g)生成CO(g)的摩尔反应焓变



则： (1) - (2) = (3)



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



§ 2.13 几种热效应

标准摩尔生成焓

自键焓估算反应焓变

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

(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单位量物质B的焓变，称为物质B的标准摩尔生成焓，用下述符号表示：

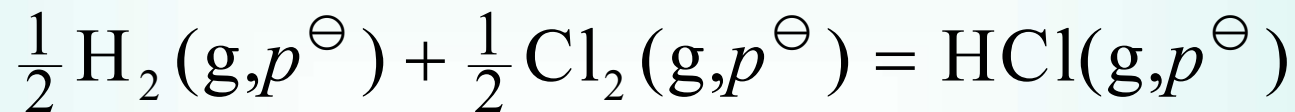
$$\Delta_f H_m^\ominus \quad (\text{物质, 相态, 温度})$$

- 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，相对于标准状态下稳定单质的生成焓等于零。



标准摩尔生成焓

例如：在298.15 K时



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

这就是HCl(g)的标准摩尔生成焓：

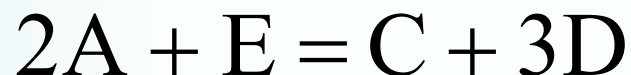
$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



标准摩尔生成焓

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）



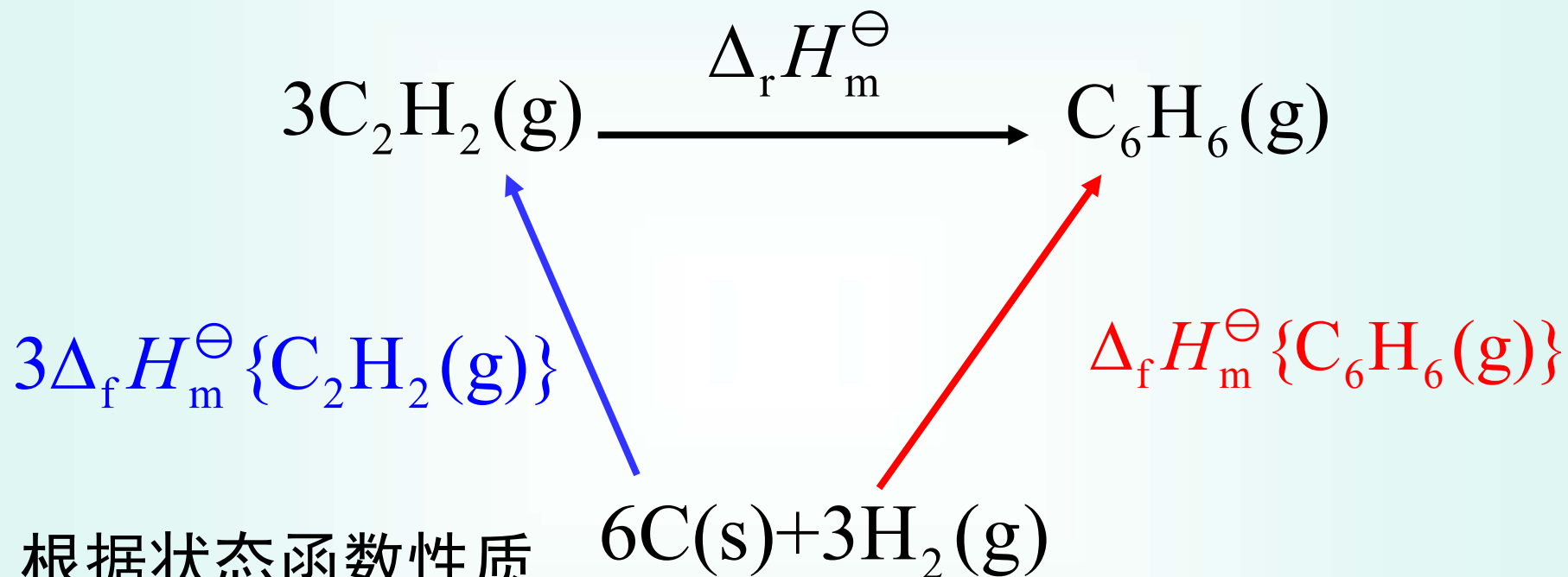
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \left\{ \Delta_f H_m^\ominus(C) + 3\Delta_f H_m^\ominus(D) \right\} - \left\{ 2\Delta_f H_m^\ominus(A) + \Delta_f H_m^\ominus(E) \right\} \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)\end{aligned}$$

ν_B 为计量方程中的系数，对反应物取负值，生成物取正值。



标准摩尔生成焓

例如有反应 $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus \{\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})\} - 3\Delta_f H_m^\ominus \{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})\} \\
 &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B})
 \end{aligned}$$



自键焓估算反应焓变

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。

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：



则O-H(g)的键焓等于这两个键能的平均值

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



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。



标准摩尔离子生成焓

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。

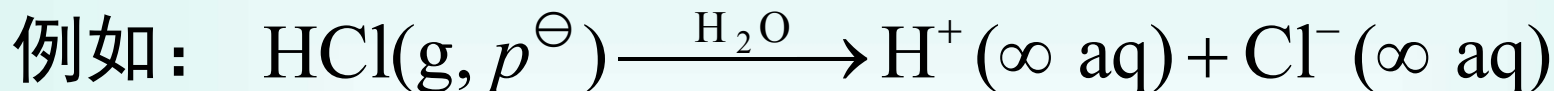
所以，规定了一个目前被公认的相对标准：标准压力下，在无限稀薄的水溶液中， H^+ 的摩尔生成焓等于零。

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

其它离子生成焓都是与这个标准比较的相对值。



标准摩尔离子生成焓



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

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

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

所以：

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



标准摩尔燃烧焓

在标准压力下，反应温度 T 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。

或 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B, 相态}, T)$

- 下标 “c” 表示combustion
- 上标 “ $\ominus$ ” 表示各物均处于标准压力下
- 下标 “m” 表示反应物为1 mol时



标准摩尔燃烧焓

指定产物通常规定为：



显然，规定的指定产物不同，焓变值也不同，查表时应注意。

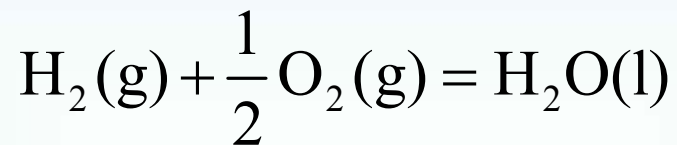
298.15 K时的标准摩尔燃烧焓值有表可查。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



标准摩尔燃烧焓

例如：在298.15 K及标准压力下：



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

氧气是助燃剂，燃烧焓也等于零。



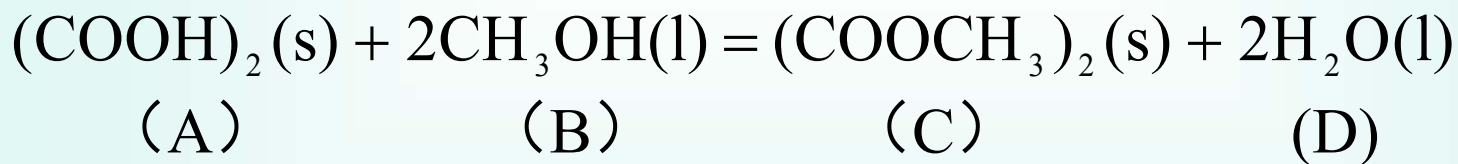
利用燃烧焓求化学反应的焓变

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：

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K})$$

例如：在298.15 K和标准压力下，有反应：

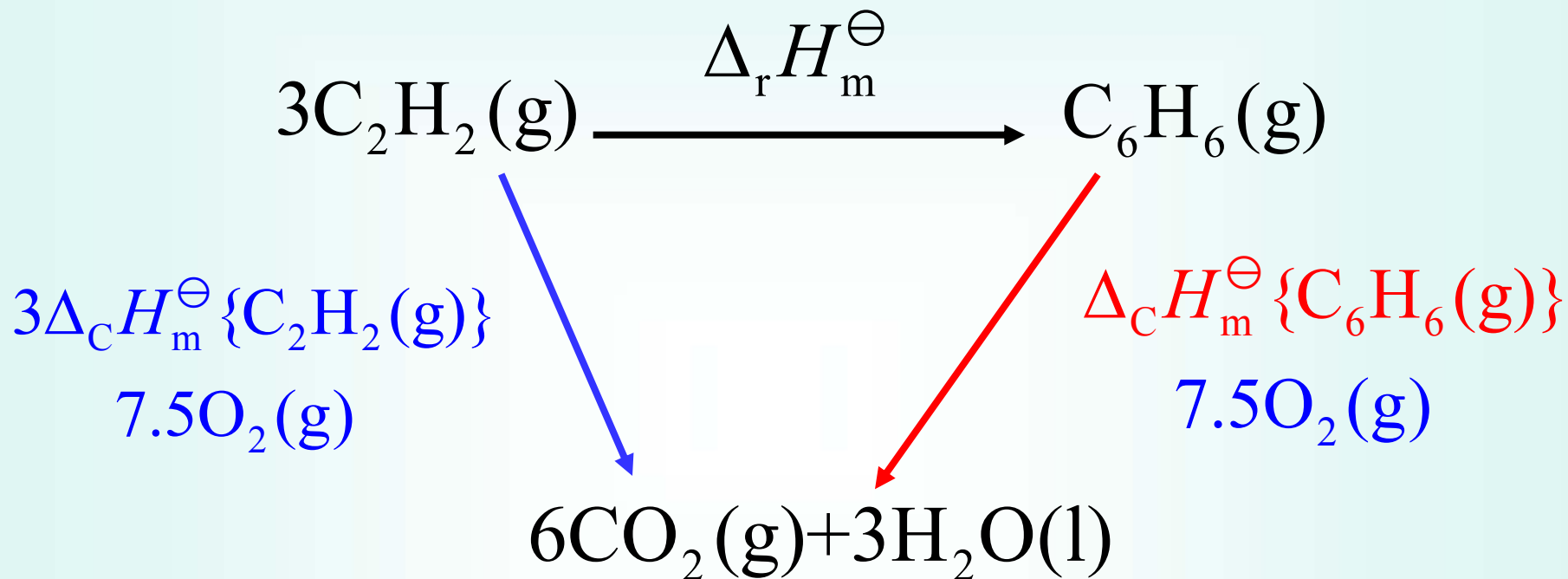


则

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



例如有反应 $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$



根据状态函数性质

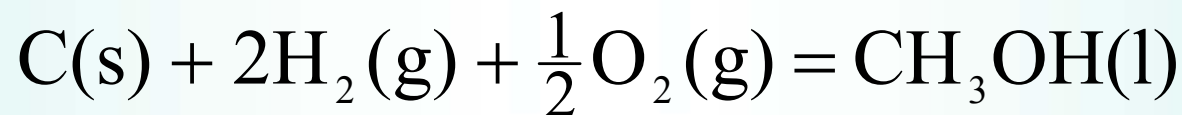
$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 3\Delta_c H_m^\ominus \{\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})\} - \Delta_c H_m^\ominus \{\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})\} \\
 &= -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (\text{B})
 \end{aligned}$$



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：



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

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH, l}) = \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C, s}) + 2\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2, \text{g}) \\ - \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH, l})$$



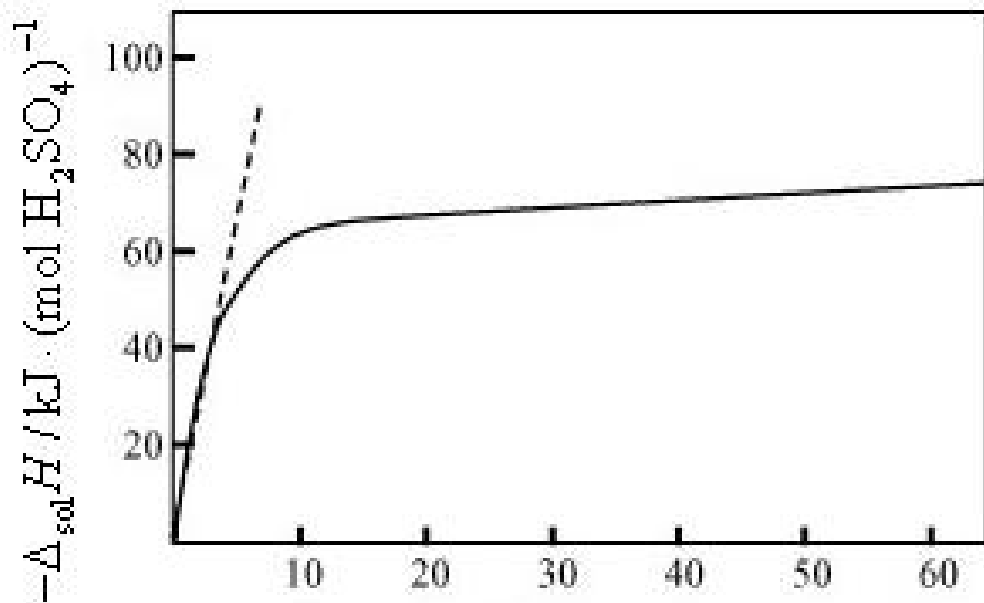
*溶解热和稀释热

溶解热通常分为两种：

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

在等压过程中，溶解热就等于溶解的焓变值。

溶解热与浓度有关，但不具备线性关系。





*溶解热和稀释热

微分溶解热：在给定浓度的溶液里，加入 dn_B 溶质时，所产生的热效应与加入溶质量的比值。

由于加入溶质量很少，溶液浓度可视为不变。

微分溶解的焓变用公式可表示为：

$$\left(\frac{\partial(\Delta_{\text{sol}} H)}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A}$$

微分溶解热也可以理解为：在大量给定浓度的溶液里，加入 1 mol 溶质时，所产生的热效应。

微分溶解热的单位： $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$



稀释热

稀释热也可分为两种：

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

微分稀释热：在一定浓度的溶液中加入 dn_A 溶剂所产生的热效应与加入溶剂量之比，

微分稀释的焓变用公式可表示为：

$$\left(\frac{\partial(\Delta_{\text{dil}} H)}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B}$$

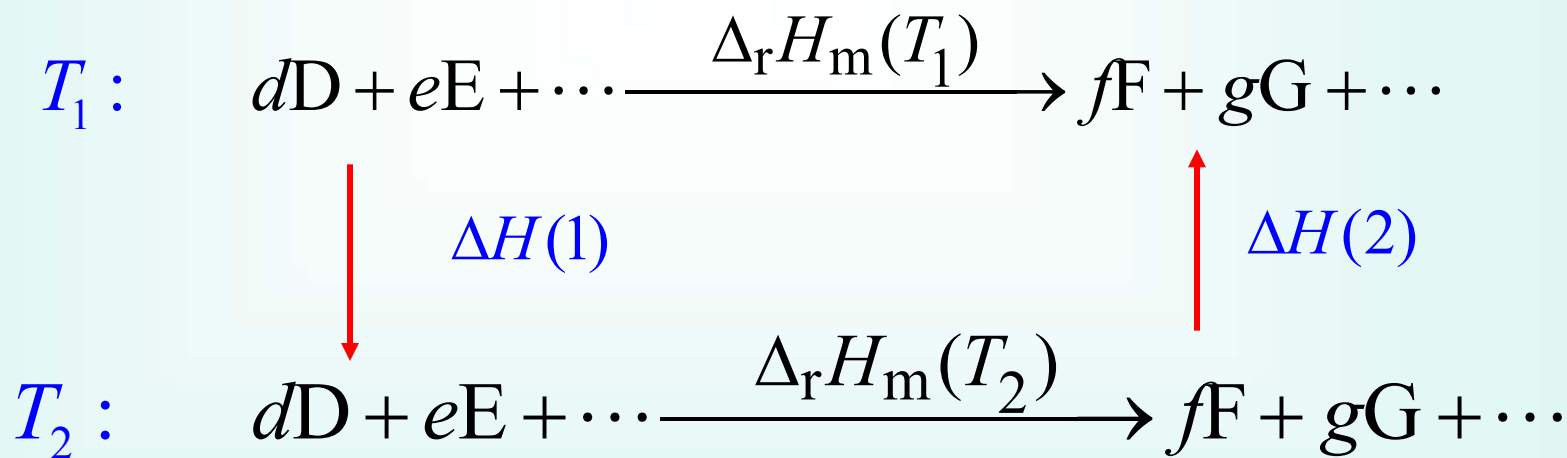
微分稀释热的值无法直接测定，从积分溶解热曲线上作切线求得。



§ 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。

在1858年Kirchhoff首先提出了焓变值与温度的关系式，所以称为Kirchhoff定律。



$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - \{\Delta H(1) + \Delta H(2)\}$$



§ 2.14 反应焓变与温度的关系—— Kirchhoff定律

已知
$$\Delta H(1) = \int_{T_1}^{T_2} dC_{p,m}(D)dT + \int_{T_1}^{T_2} eC_{p,m}(E)dT + \dots$$

$$\Delta H(2) = \int_{T_1}^{T_2} fC_{p,m}(F)dT + \int_{T_1}^{T_2} gC_{p,m}(G)dT + \dots$$

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

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

若 ΔC_p 也是温度的函数，则要将 $C_p - T$ 的关系式代入积分，就可从一个温度的焓变求另一个温度的焓变

如在该温度区间内有物质发生相变，就要分段积分。



§ 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。

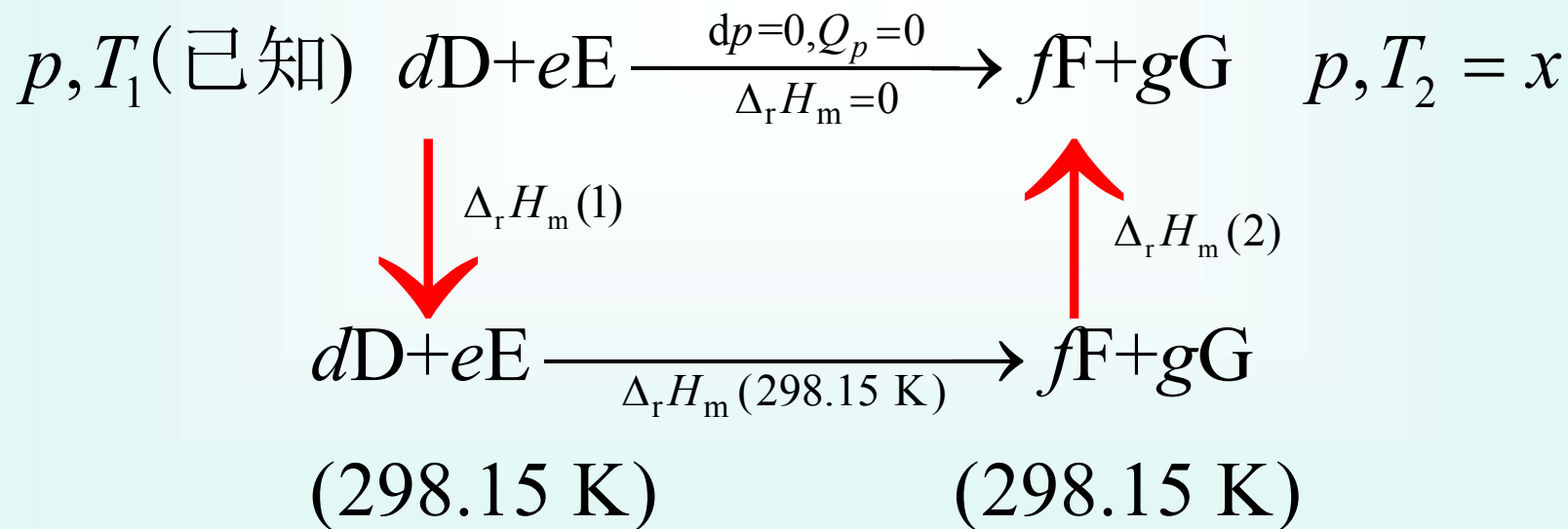
例如，燃烧，爆炸反应，由于速度快，来不及与环境发生热交换，近似作为绝热反应处理，**以求出火焰和爆炸产物的最高温度**。



§ 2.15 绝热反应——非等温反应

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：





根据状态函数的性质

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

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

$$\Delta_r H_m(1) = \int_{T_1}^{298.15 \text{ K}} \sum_B C_p(\text{反应物}) dT$$

因为 T_1 已知， $\Delta_r H_m(1)$ 可求出

$$\Delta_r H_m(2) = \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} \sum_B C_p(\text{生成物}) dT$$

代入上式，从而可求出 T_2 值



* § 2.16 热力学第一定律的微观诠释

热力学能

功

热

热容——能量均分原理



热力学能

在组成不变的封闭系统中，若状态发生了微小变化，则热力学能的变化为

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

设在一个**封闭的近独立子系统**（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：

$$N = \sum_i n_i \quad (1)$$

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



热力学能

对 (2) 式微分，得： 对照宏观的第一定律，

$$dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad dU = \delta Q + \delta W$$

就可找出 Q 和 W 与微观量的对应关系。

$$\sum_i n_i d\varepsilon_i$$

保持各能级上粒子数不变，由于能级改变所引起的热力学能变化值

$$\sum_i \varepsilon_i dn_i$$

保持能级不变，由于能级上粒子数的改变所引起的热力学能变化值



功

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

$\sum_i n_i d\varepsilon_i$ 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。

根据物理中的力学性质，在力 f_x 的作用下，使系统边界在 x 方向上发生了 dx 的位移，系统所做的功为：

$$\delta W_x = -f_x dx$$

则总的功为：

$$\delta W = -\sum_i f_i dx_i$$



功

由于系统与环境有了功的交换，系统的能量就会变化。粒子的能量是坐标 $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 的函数

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

在经典力学中，粒子的平动能可表示为：

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m(\overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2})$$

坐标改变，能量也改变

$$d\varepsilon_i = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i} dx_i$$



功

根据物理学的知识， $\delta\varepsilon_i = -f_i\delta x_i$

能量梯度的负值就是力，即 $f_i = -\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial x_i}$

当外参量改变时，对分布在各能级上的 n_i 个粒子所做的总功为：

$$\begin{aligned}\delta W &= -\sum_i n_i f_i dx_i = \sum_i n_i \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial x_i} dx_i \\ &= \sum_i n_i d\varepsilon_i\end{aligned}$$



热

$\sum_i \varepsilon_i dn_i$ 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，用公式表示为

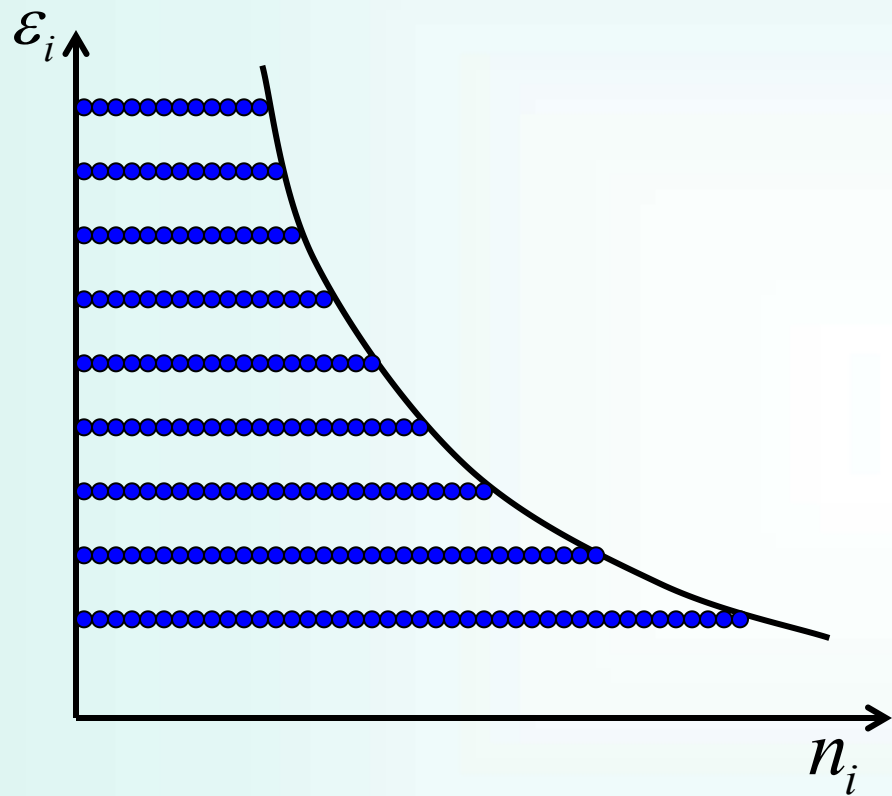
$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

系统在吸热时，分布在高能级上的粒子数增多，在低能级上的粒子数减少；

放热时，分布在高能级上的粒子数减少而在低能级上的粒子数增多。



热和功微观说明示意图



图(a)是某热力学系统在平衡态时的正常分布。

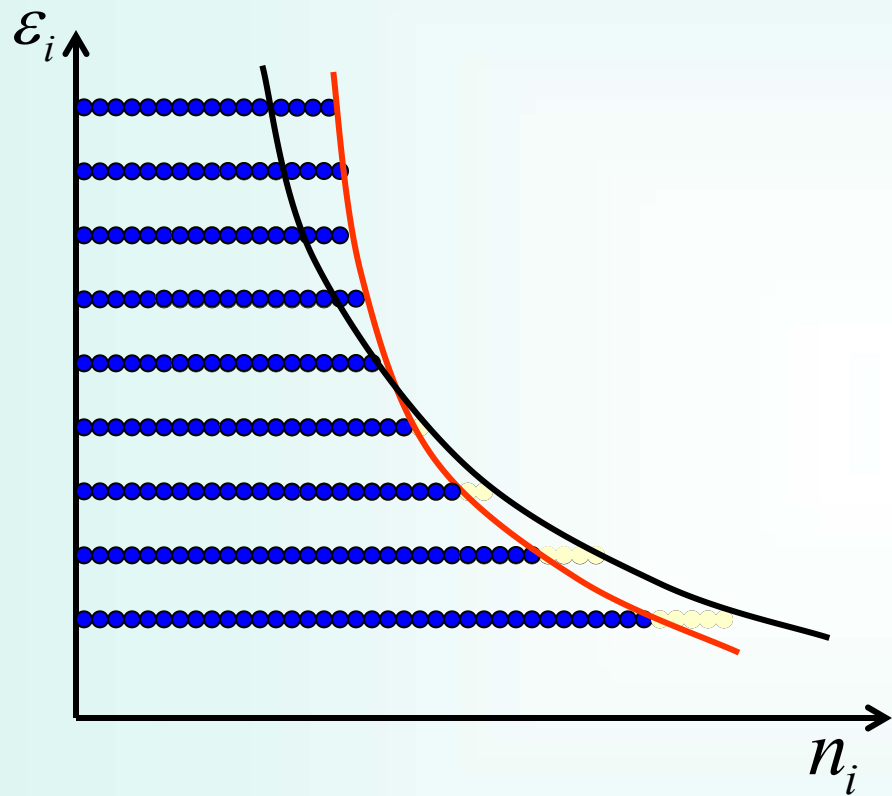
纵坐标表示能量，若干水平线表示能级。

横坐标表示粒子数，能级线段的长短表示粒子数的多少。

功和热的微观说明 (示意图) (a)



热和功微观说明示意图

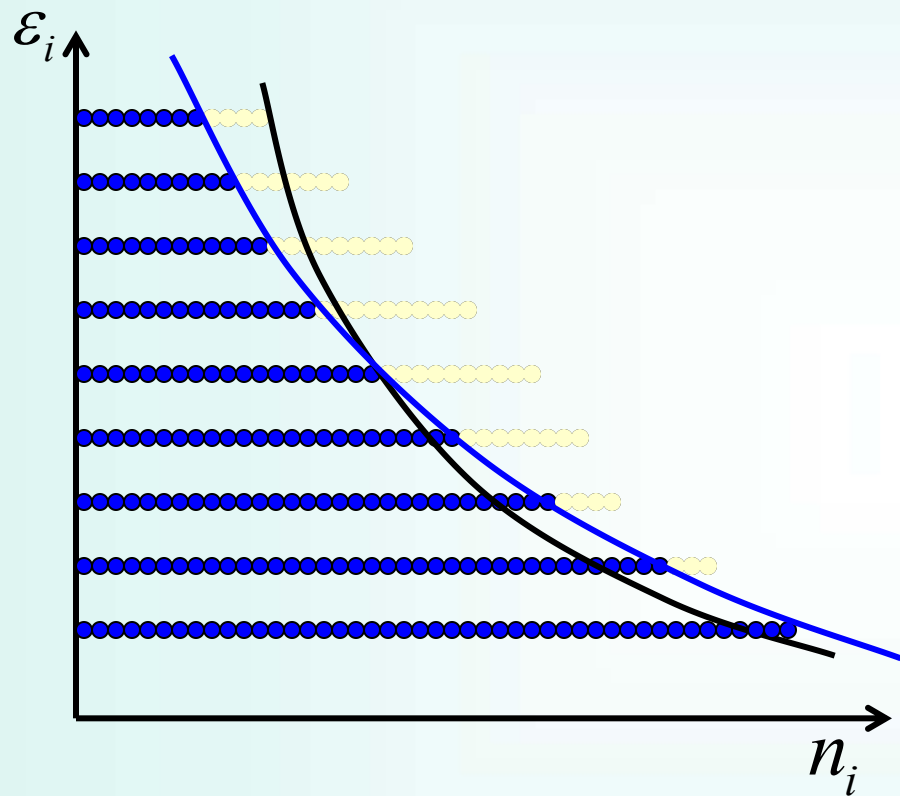


当系统**吸热**时，高能级上的粒子数增多，低能级上粒子数减少，但能级未变，最后分布**如红线**所示。

功和热的微观说明（示意图）（b）



热和功微观说明示意图

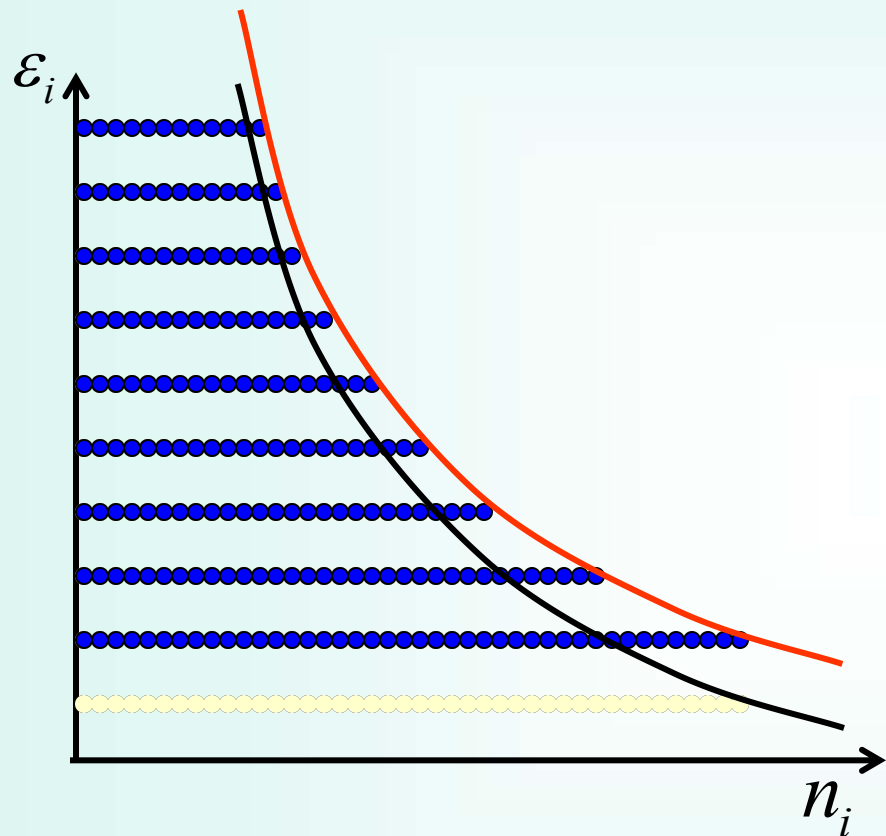


系统放热时，情形刚好相反，最后分布如兰线所示。

功和热的微观说明（示意图）（b）



热和功微观说明示意图



当环境对系统做功时，
系统能级升高，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

当系统对环境做功时，
则分布图将向下平移

功和热的微观说明（示意图）（c）



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

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

定容热容 C_V 与热力学能的关系为：

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

所以 C_V 也是各种运动方式所贡献的总和：

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



热容

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

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

物理学中把决定物体在空间位置所需的**独立坐标数**称为**自由度**。

对于含 n 个原子的分子，共有 **$3n$ 个自由度**。

平动自由度均等于**3**；

而转动、振动的自由度随组成分子的原子数和**结构不同而不同**。



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	0	0
双原子分子	3	2	1
线性多原子分子	3	2	$3n-5$
非线性多原子分子	3	3	$3n-6$



单原子分子的平动能

单原子分子近似可看作刚性球。在直角坐标上，它的平动可分解为 x, y, z 三个方向的运动。

在 x 方向的平动能的平均值 $\overline{E_x}$ 为：

$$\overline{E_x} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2}$$

$\overline{v_x^2}$ 代表 x 方向的速度平方的平均值

根据气体分子动理论和Maxwell的速率分布公式，在 x 方向的速度平方的平均值为：

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$



单原子分子的平动能

所以在 x 方向的平动能的平均值 $\overline{E_x}$ 为：

$$\overline{E_x} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

同理

$$\overline{E_y} = \frac{1}{2} kT \quad \overline{E_z} = \frac{1}{2} kT$$

则单原子分子的总平动能 ε_t 为：

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \overline{E_x} + \overline{E_y} + \overline{E_z} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} \\ &= \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$



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 $\frac{1}{2}kT$ 。

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。

对1 mol单原子气体分子，则：

$$\epsilon_{m,t} = L \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad C_{V,m} = L \cdot \frac{3}{2} k = \frac{3}{2} R$$



对 1 mol 双原子气体分子

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{m,t} + \varepsilon_{m,r} + \varepsilon_{m,v}$$

低温时，振动状态不会发生显著变化，则有

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

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，振动的贡献不能忽略：

$$\varepsilon_m = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + RT = \frac{7}{2}RT \quad C_{V,m} = \frac{7}{2}R$$

一个振动自由度，动能和位能各贡献 $\frac{1}{2}kT$ ，所以对能量总的贡献为 kT 。



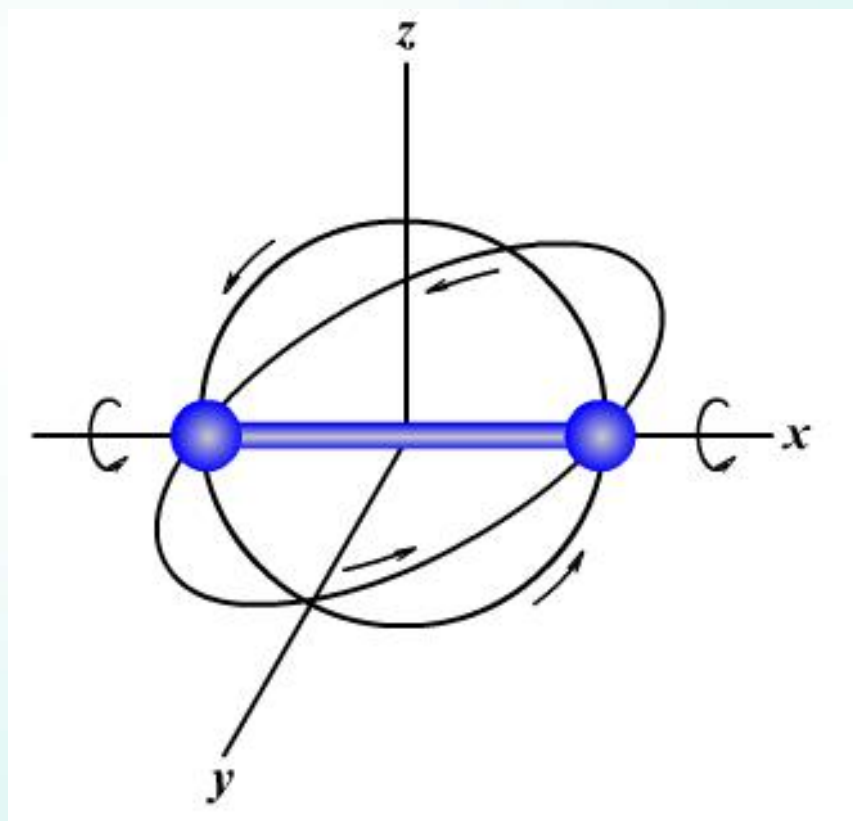
双原子气体分子的转动可以看作一个哑铃，绕某一个轴旋转，转动动能为：

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} I \omega^2$$

式中 I 是转动惯量

ω 是角速度

右边是转动示意图





对于非线性多原子气体分子，有3个平动、3个转动和 $3n-6$ 个振动，其摩尔等容热容可表示为

$$C_{V,m} = \frac{1}{2} [3 + 3 + (3n - 3 - 3) \times 2] R$$

能量均分原理的计算值与实际的符合情况：

对单原子分子，符合

对双原子分子，低温下基本符合

对多原子分子，由于结构复杂，很少符合