第九节 化学反应热效应的计算

一、赫斯定律

二、由标准的摩尔生成焓计算$\Delta_r H_m$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\mathrm{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B)$$

三、由标准的摩尔燃烧焓计算$\Delta_r H_m$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\mathrm{K}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B, 298.15\mathrm{K})$$

四、不同温度的$\Delta_r H_m$——基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \mathrm{d}T$$

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

第二章　热力学第二定律

第一节 自发过程及其特征

1．单一方向性和限度

2．不可逆性

3．具有作功的能力

第二节 热力学第二定律经典表述

1.克劳休斯(Clausius)表述：

“热不会自动地从低温物体传向高温物体”

2.开尔文(Kelvin)表述：

“从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化是不可能的 。”

3. “第二类永动机是不可能制成的”

第二章　热力学第二定律

第一节　自发过程的特征

第二节 热力学第二定律经典表述第三节　卡诺循环卡诺热机效率

第四节 卡诺定理

一、熵的引出

根据热力学第一定律和卡诺循环

$$\Delta U = 0 - W = (Q_1 + Q_2)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q} = \frac{Q_2 + Q}{T}$$

即 $$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \qquad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ **定义：热温商**

结论：卡诺循环中，过程的热温商之和等于零。

第一节 自发过程的特征

自发过程（spontaneous process)

是指任其自然、无需人为施加任何外力，就能自动发生的过程。

自发过程的特征：

1. 自发过程具有方向的单一性和限度
2. 自发过程的不可逆性
3. 自发过程具有作功的能力

返回

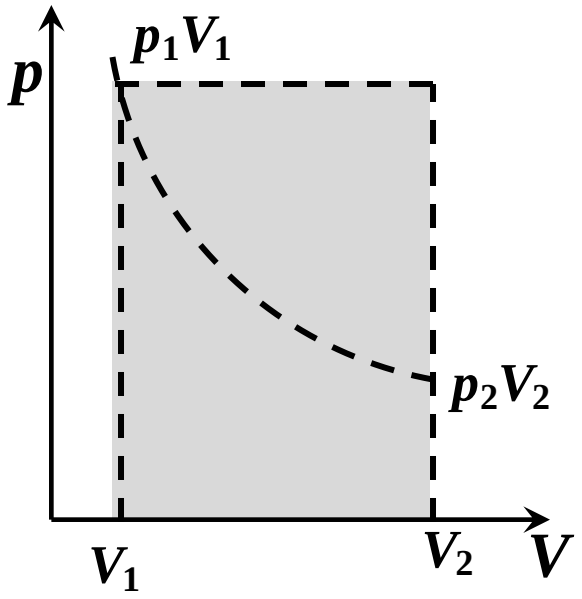
自发过程---举例

例(1) 理想气体向真空膨胀

$$Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta T=0$$

若膨胀后的气体通过恒温压缩过程变回**原状**，则需要环境对系统做功 ***W***。 $W>0$

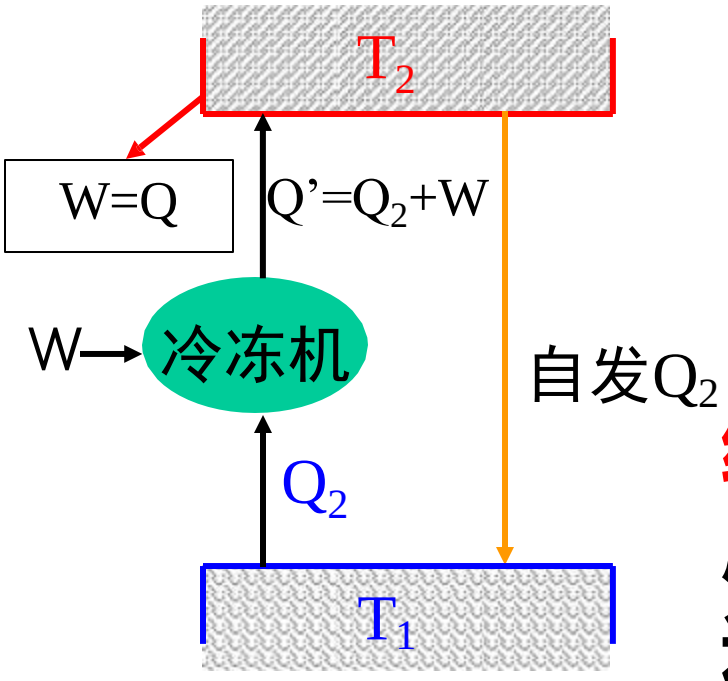
同时系统向环境放热Q，系统回复原状。



结论：要使环境也恢复原状，则取决于在不引起其他变化条件下，热能否全部转变为功。

自发过程---举例

例(2)　热量从高温物体传入低温物体



T_1, T_2热源恢复原状，

环境损失W功，得到Q热

$$|W| = |Q|$$

结论：系统复原，但环境未能复原，所以这种自发过程是不可逆过程。

换言之：若要环境复原，需从单一热源吸热完全转变成功而不引起其他变化，但这是不可能的。

自发过程---举例

例(3) 锌片与硫酸铜的置换反应

$$Zn(s) + Cu^{2}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu(s)$$ **放热*Q***

逆反应： $Zn^{2+}_{(aq)} + Cu(s) \rightarrow Zn(s) + Cu^{2}_{(aq)}$ **放热*Q´***

电解可以实现系统的复原，但电解过程环境对系统做功*W*，系统向环境放热*Q* + *Q´*，

$$|W| = |Q+Q'|$$

结论：以上三个例子都是自发过程，都是不可逆过程。这种自发过程的方向性最后均归结为热功转换的方向性。

第二节 热力学第二定律

1.克劳休斯(Clausius)表述：

“ 热不会自动地从低温物体传向高温物体”

2.开尔文(Kelvin)表述：

“从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化是不可能的 。”

“第二类永动机是不可能制成的”

两种表述内在的一致性，可互证：

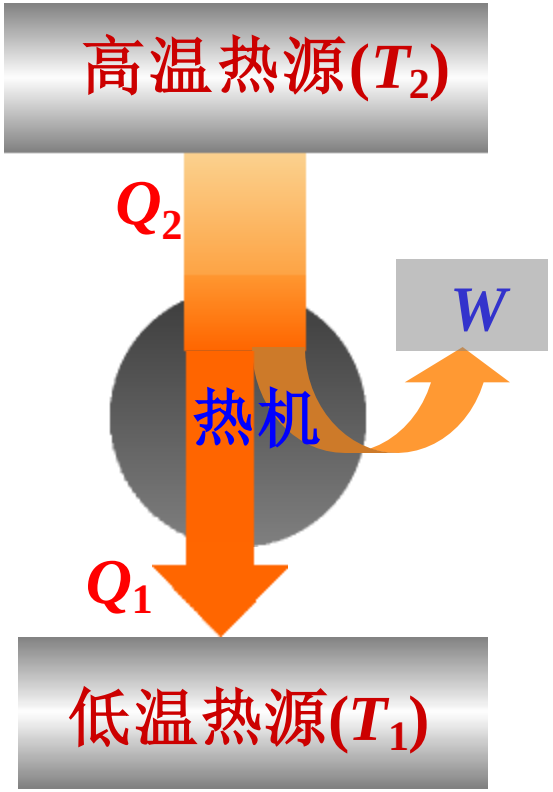
如果单一热源可吸热举起重物，重物落在高温物体上使其温度升高，结果使Q从低温⟶高温的传递

返回

第三节　卡诺循环

一、卡诺循环（Carnot cycle）

1824 年，法国工程师 N.L.S.Carnot (1796 ~ 1832)设计了一个热机，以理想气体为工作物质，从高温T_2热源吸收Q_2的热量，一部分通过理想热机用来对外做功W，另一部分Q_1的热量放给低温T_1热源（理想循环过程）。这种循环称为卡诺循环。



卡诺热机

一、卡诺循环

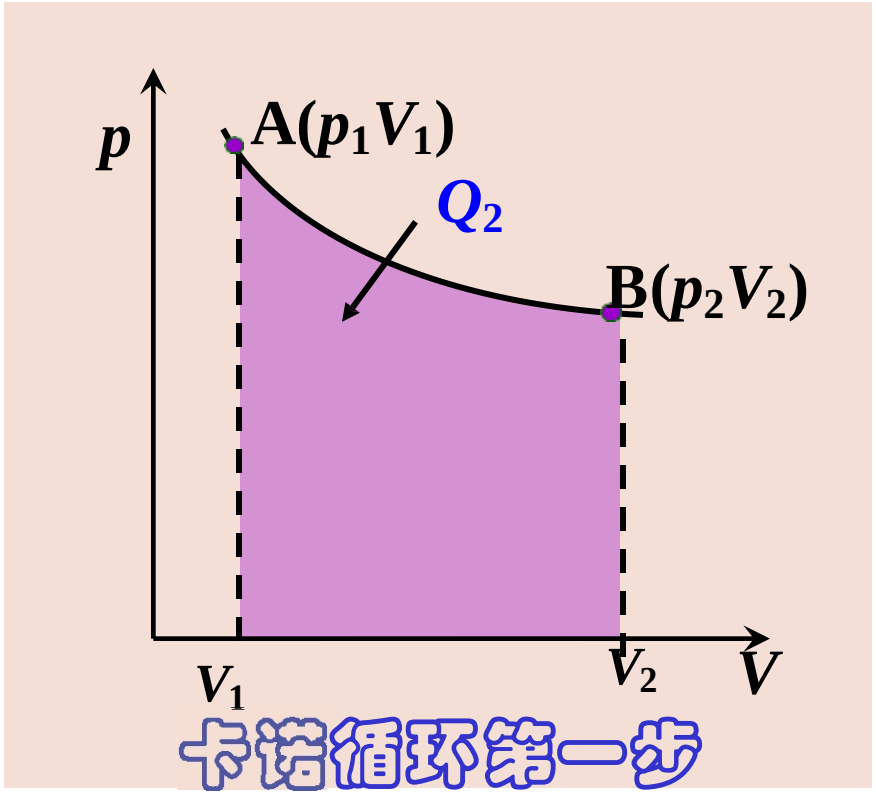
1 mol理想气体的卡诺循环在pV 图上可以分为四步：

步骤1：等温（T_2)可逆膨胀，由p_1V_1到p_2V_2(A→B)

$$\Delta U_1 = 0 \qquad Q_2 = -W_1$$

$$W_1 = nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

所作功如AB曲线下的面积所示。



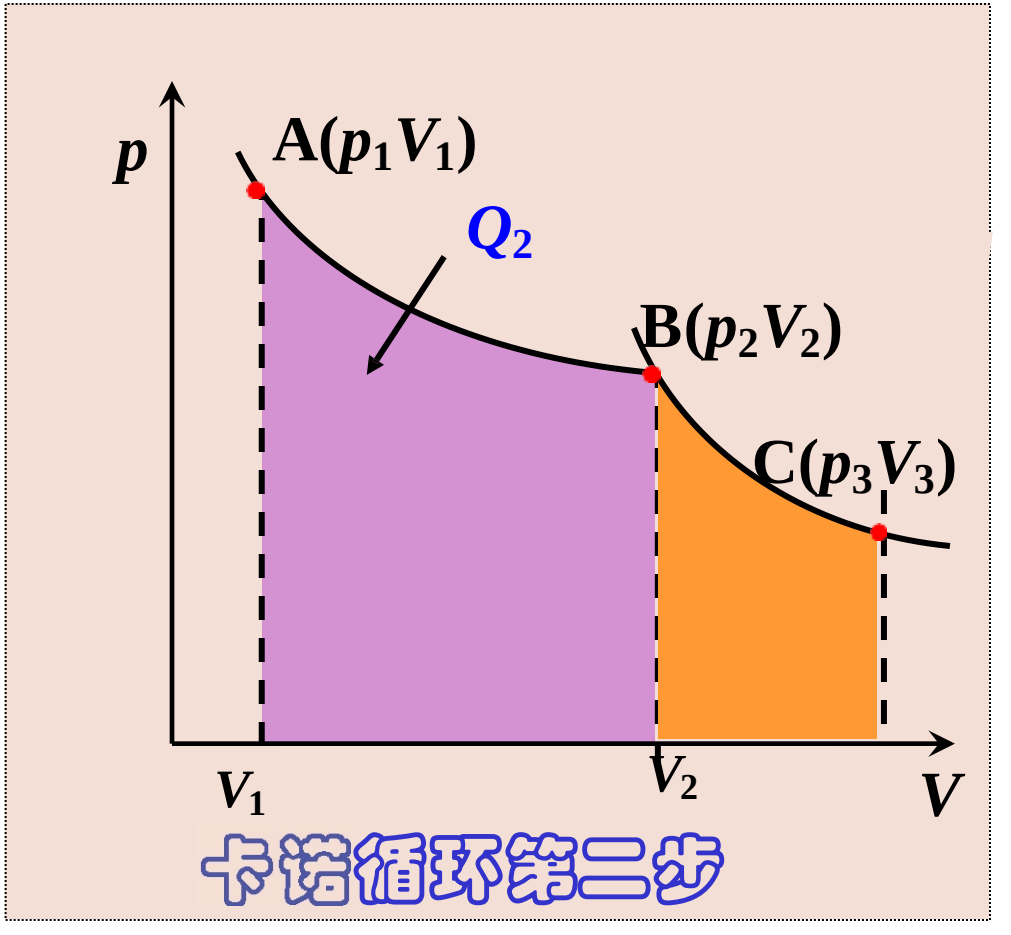
一、卡诺循环

步骤2：绝热可逆膨胀，由$p_2V_2T_2$到 $p_3V_3T_1$(B→C)

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U = \quad ^{T_1}$$

所作功如BC曲线下的面积所示。



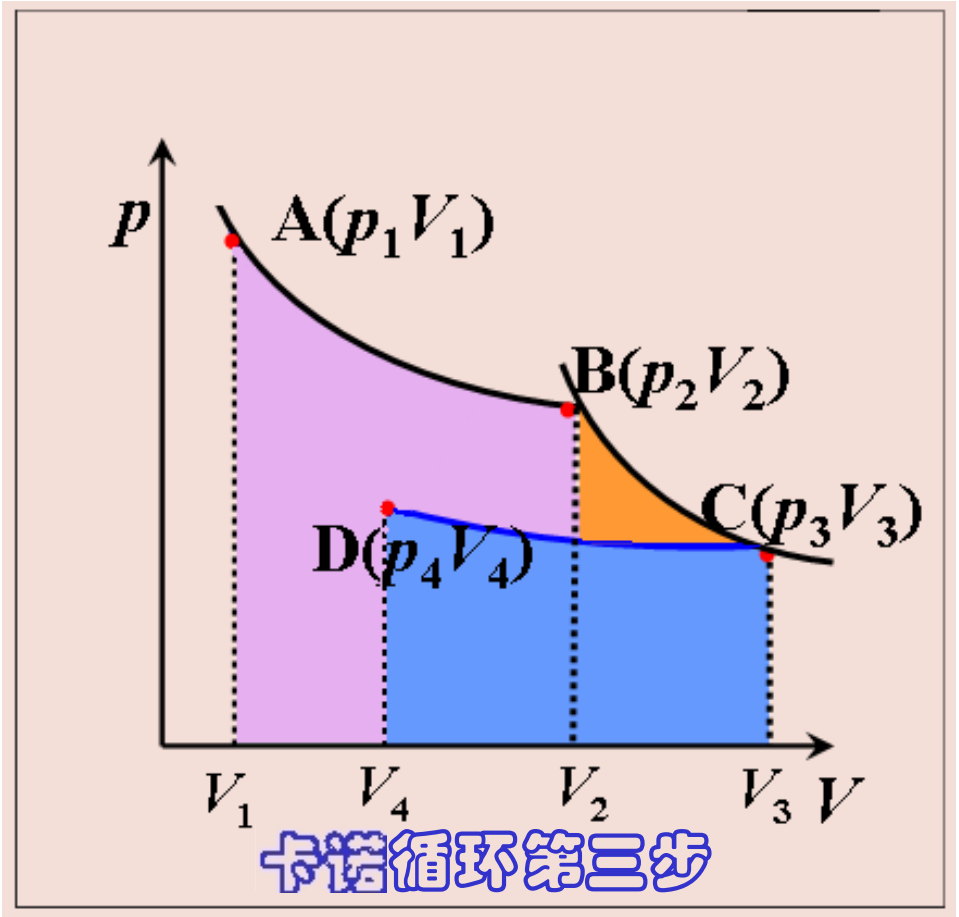
一、卡诺循环

步骤3：等温（T_1）可逆压缩，由p_3V_3到p_4V_4 (C→D)

$$\Delta U_3 = 0$$

$$W_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_1 = -W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$



环境对体系所作功如DC曲线下的面积所示；系统放热Q_1给低温热源T_1。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/375112123224011130