第二章　热力学第一定律

内容摘要

热力学第一定律表述

热力学第一定律在简单变化中的应用

热力学第一定律在相变化中的应用

热力学第一定律在化学变化中的应用 一、热力学第一定律表述

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

适用条件：封闭系统的任何热力学过程

说明：1、$W = \int -p_{amb} dV + W'$

2　　、U是状态函数，是广度量

W、Q 是途径函数　　二、热力学第一定律在简单变化中的应用----常用公式及基础公式

1、常用公式

过　程		W	Q	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀		0	0	0	0
理想气体等温可逆		$-nRT\ln(V_2/V_1)$； $-nRT\ln(p_1/p_2)$	$nRT\ln(V_2/V_1)$； $nRT\ln(p_1/p_2)$	0	0
等 容	任意物质	0	$\int nC_{V,m}dT$	$\int nC_{V,m}dT$	$\Delta U+V\Delta p$
	理想气体	0	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$
等 压	任意物质	$-P\Delta V$	$\int nC_{p,m}dT$	$\Delta H-p\Delta V$	Q_p
	理想气体	$-nR\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$
理想气体绝热过程		$C_{V,m}(T-T_1)$； 或	0	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$
			可逆　$(1/V_2^{\gamma-1}-1/V_1^{\gamma-1})p_0V_0^{\gamma}/(\gamma-1)$		

2、基础公式

热容　$C_{p,m}=a+bT+cT^2$（附录八）

- 液固系统----$C_{p,m}=C_{V,m}$
- 理想气体----$C_{p,m}-C_{V,m}=R$
- 单原子:$C_{p,m}=5R/2$
- 双原子: $C_{p,m}=7R/2$
- $C_{p,m}/C_{V,m}=\gamma$

理想气体

- 状态方程　　$pV=nRT$
- 过程方程　　恒温: $p_1V_1=p_2V_2$

• 恒压 ： $V_1/T_1=V_2/T_2$

• 恒容 ： $p_1/T_1=p_2/T_2$

• 绝热可逆 ： $p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}$

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

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

三、热力学第一定律在相变化中的应用----可逆相变化与不可逆相变化过程

1、可逆相变化 $Q_p=n\Delta_{相变}H_m$

$W=-p\Delta V$

无气体存在：$W=0$

有气体相,只需考虑气体,且视为理想气体

$\Delta U=n\Delta_{相变}H_m-p\Delta V$

2、相变焓基础数据及相互关系 $\Delta_{冷凝}H_m(T)=-\Delta_{蒸发}H_m(T)$

$\Delta_{凝固}H_m(T)=-\Delta_{熔化}H_m(T)$

$\Delta_{凝华}H_m(T)=-\Delta_{升华}H_m(T)$

（有关手册提供的通常为可逆相变焓）

3、不可逆相变化 $\Delta_{相变}H_m(T_2)=\Delta_{相变}H_m(T_1)+\int\Sigma(\nu_BC_{p,m})dT$

解题要点：1. 判断过程是否可逆;

2. 过程设计,必须包含能获得摩尔相变焓的可逆相变化步骤;

3.除可逆相变化,其余步骤均为简单变化计算.

4.逐步计算后加和。

四、热力学第一定律在化学变化中的应用

1、基础数据 标准摩尔生成焓 $\Delta_fH^{\theta}_{m,B}(T)$ （附录九）

标准摩尔燃烧焓 $\Delta_cH^{\theta}_{m,B}(T)$（附录十）

2、基本公式

反应进度 $\xi=\Delta\xi=\Delta n_B/\nu_B=(n_B-n_{B,0})/\nu_B$

由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓 $\Delta_rH^{\theta}_{m,B}(T)=\Sigma\nu_B\Delta_fH^{\theta}_{m,B}(T)$

由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓 $\Delta_rH^{\theta}_{m,B}(T)=-\Sigma\nu_B\Delta_cH^{\theta}_{m,B}(T)$

（摩尔焓---- $\xi=1$ 时的相应焓值）

恒容反应热与恒压反应热的关系

$Q_p=\Delta_rH$ $Q_V=\Delta_rU$ $\Delta_rH=\Delta_rU+R\Sigma\nu_B(g)$

Kirchhoff 公式

微分式 $d\Delta_rH^{\theta}_m(T)/dT=\Delta_rC_{p,m}$

积分式 $\Delta_rH^{\theta}_m(T_2)=\Delta_rH^{\theta}_m(T_1)+\int\Sigma(\nu_BC_{p,m})dT$

本章课后作业：

教材 p.91-96（3、4、10、11、16、17、38、20、23、24、28、30、33、34）

第三章　热力学第二定律

内容摘要

1、导出三个新的状态函数——熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

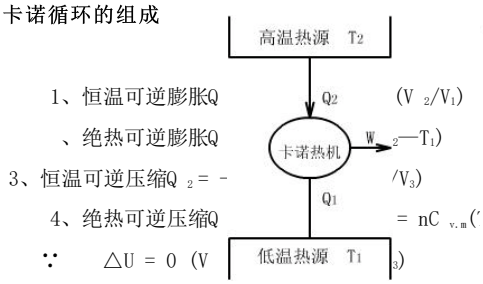
2　　、过程方向和限度的判断依据——熵判据；亥氏函数判据；吉氏函数判据

3　　、熵变、亥氏函数变、吉氏函数变计算——简单变化、相变化、化学变化

4　　、热力学函数归纳——热力学基本方程

一、卡诺循环（热功转换的理论模型）

1、卡诺循环的组成



1、恒温可逆膨胀Q　　Q2　　(V 2/V1)

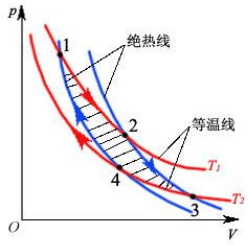
2　　、绝热可逆膨胀Q　　W 2—T1)

3、恒温可逆压缩Q 2 = -　　/V3)

4、绝热可逆压缩Q　　= nC v,m(

∵　△U = 0 (V　　3)

∴　—W = Q = Q1 + Q2



2、热机效率　　通式　$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$

可逆热机　$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

讨论：1、可逆热机效率只取决于高、低温热源的温度

2　　、低温热源和高温热源温度之比越小，热机效率越高

3　　、温度越高，热的品质越高

结论：1、卡诺热机效率最大

2　　、卡诺循环的热温商之和等于零 Σ（Q/T）=0

3、卡诺定理

“在高低温两个热源间工作的所有热机中，以可逆热机的热机效率为最大。

由卡诺定理 $\eta_{ir} \le \eta_r$ 得出 $\frac{Q_2}{Q_1} \le -\frac{T_2}{T_1}$

整理后可得：

$$\sum(\frac{\delta Q}{T}) \le 0 \quad \begin{cases} <0 & \text{不可逆循环} \\ =0 & \text{可逆循环} \end{cases}$$

上式适用与任何工质和任何变化的循环过程。

4、卡诺定理推论

在高温、低温两个热源间工作的所有可逆热机，其热机效率必然相等，与工质及其变

化的类型无关。

二、热力学第二定律

1、自发过程及其特点

举例	水的流动	气体的扩散	热量的传递	溶质的扩散
自发方向	高处→低处 （$h_1 \rightarrow h_2$）	高压→低压 （$P_1 \rightarrow P_2$）	高温→低温 （$T_1 \rightarrow T_2$）	高浓区→低浓区 （$C_1 \rightarrow C_2$）
限度	水位相等	压力相等	温度相等	浓度相等
判断依据	$\triangle h<0$	$\triangle P<0$	$\triangle T<0$	$\triangle C<0$
反自发耗功	（泵）	（压缩机）	（冷冻机）	（浓差电池）

一个自发过程发生之后，不可能使体系和环境都恢复到原来状态而不留下任何影响。

2、自发过程的共同特征

1、自发过程具有作功能力，是热力学的不可逆过程的。

2、任何体系都是自发地倾向平衡的。

3、反自发过程的进行，必须借助外力。

3、热力学第二定律文字表述

1、 克劳修斯说法：不可能把热从低温物体传给高温物体而不产生其它影响。

2、 开尔文说法：不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其它影响。

（即：第二类永动机不可能实现）

4、克劳修斯不等式（热力学第二定律数学表达式）

$$dS \geq \delta Q/T \qquad \begin{cases} > & \text{过程不可逆} \\ = & \text{过程可逆} \end{cases}$$

5、熵增原理及熵判据

熵增原理——隔离系统发生不可逆过程时熵值增大；发生可逆过程时，熵值不变；隔离系统不可能发生熵值减小的过程。

熵判据：$>$ 不可逆，自发

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{系统} + \Delta S_{环境} \geq 0$$

$$= dS_{隔离} = dS_{系统} + dS_{环境} \geq 0 \quad \begin{cases} \\ \text{可逆，平衡} \end{cases}$$

（注意与克劳修斯不等式的区别）

三、熵变计算

计算依据——熵（S）的定义式 $dS = \dfrac{\delta Q_r}{T}$ $\begin{cases} \delta Q_r \text{——可逆过程热} \\ T\text{——系统温度} \end{cases}$

熵是系统的状态函数，是广度量。单位——$J \cdot K^{-1}$。

对应的量有： 规定熵 $S_B(T)$ —— $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\begin{cases} \\ \text{标准摩尔熵 } S_m^{\theta}(T) \text{——} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \end{cases}$

熵是系统混乱程度的度量 混乱程度越大，熵值越大。

1、单纯PVT变化熵变的计算

① 恒温过程 $\Delta S=\frac{Qr}{T}=\frac{-W}{T}$ 理想气体恒温过程：$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=nR\ln\frac{P_1}{P_2}$

② 恒压过程 $\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$ 或 $\Delta S=n\int\left(a+bT+cT^2\right)\frac{dT}{T}$

③ 恒容过程 $\Delta S=nC_{v,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$

④ 理想气体绝热过程： $\Delta S=nC_{v,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

或：$\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}$

或：$\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1}+nC_{v,m}\ln\frac{p_2}{p_1}$

2、相变过程的熵变计算

①可逆相变：$\Delta S=\frac{n\Delta_{相变}H_m}{T}$

②不可逆相变：分解过程并分别计算 简单变化过程
{可逆相变过程

3、化学反应熵变计算

①热力学第三定律：$S_m^*\left(完美晶体,0K\right)=0$

②热力学标准状态下：$\Delta_r S_m^\theta=\sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$

③任意温度时：设计过程，使其包含 简单变化过程
{98K时的化学反应过程
{（可逆相变过程）

四、Helmholtz 函数和Gibbs 函数

1、函数定义式 Helmholtz 函数 —— A=U - TS

Gibbs 函数 —— G=H-TS

2、判据： 亥氏函数判据 $\Delta A_{T,V}\le 0$ <——不可逆，自发
吉氏函数判据 $\Delta G_{T,p}\le 0$ {=——可逆，平衡

3、Δ A 和Δ G 的计算

简单变化 }
{Δ A= Δ U-T Δ S
{Δ G= Δ H-T Δ S

可逆相变　　恒温过程

化学反应

五、Clapeyron方程（表明了纯物质二相平衡时温度与压力之间的关系。）

温度随压力的变化率（Clapeyron 方程）　$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}$

（推导中用到的热力学基本方程——dG=-SdT+Vdp）

Clapeyron方程的应用——

1、固 $\overset{平衡}{\rightleftharpoons}$ 液、固 $\overset{平衡}{\rightleftharpoons}$ 固：$\frac{dT}{T}=\frac{\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}dP$ ；$\frac{dT}{T}=\frac{\Delta_{trs}V_m}{\Delta_{trs}H_m}dP$

积分后得到　$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m}(p_2-p_1)$　（假设$\Delta_{fus}H$=常数）

$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_{trs}V_m}{\Delta_{trs}H_m}(p_2-p_1)$　（假设$\Delta_{trs}H$=常数）

2、液 $\overset{平衡}{\rightleftharpoons}$ 气、固 $\overset{平衡}{\rightleftharpoons}$ 气：$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m}$ ；$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m}$

积分后得到　$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

或　$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta_{sub}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

$\ln p=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\frac{1}{T}+C$

或　$\ln p=-\frac{\Delta_{sub}H_m}{R}\frac{1}{T}+C$

假设 { 气体为理想气体；$\Delta_{vap}H_m=$常数；$\Delta_{sub}H_m=$常数 }

六、热力学基本方程

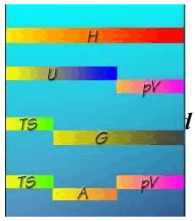
一共 8 个状态函数,其中 3 个是辅助函数（P.V.T）

相互之间关系如下：H　=U+pV

A=U−TS

G=H−TS

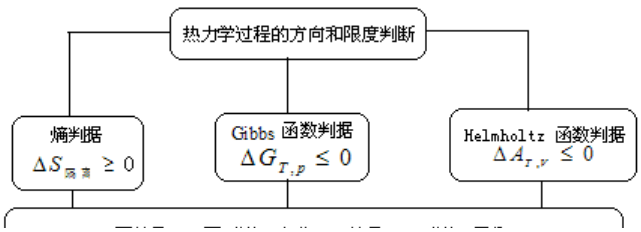
$dG=-SdT+Vdp$



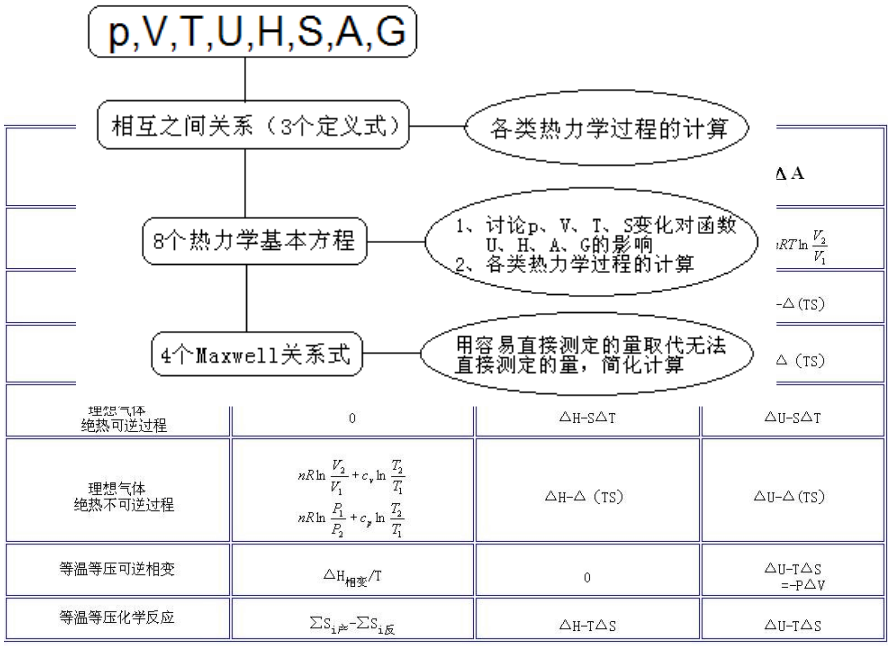
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S$　$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V$

热力学基本方程是热力学中重要的公式，有着广泛的应用，应掌握公式的应用条件及用法（对函数进行积分计算）。

热力学第二定律学习主线



热力学函数的归纳



理想气体 绝热可逆过程	0	△H-S△T	△U-S△T
理想气体 绝热不可逆过程	$nR\ln\frac{V_2}{V_1}+c_v\ln\frac{T_2}{T_1}$ $nR\ln\frac{P_1}{P_2}+c_p\ln\frac{T_2}{T_1}$	△H-△（TS）	△U-△(TS)
等温等压可逆相变	$\triangle H_{相变}/T$	0	△U-T△S =-P△V
等温等压化学反应	$\sum S_{i产}-\sum S_{i反}$	△H-T△S	△U-T△S

本章课后作业：

教材 p.143-150（3、4、9、15、19、21、23、24、31、36、38、47、48）

第四章　多组分系统热力学

内 容 摘 要

一、偏摩尔量

1、定义式　　$X_B=\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$　（下角标为具备的条件；X 为状态函数的广度量）

2、常见的偏摩尔量

偏摩尔体积	偏摩尔热力学能	偏摩尔焓
$V_B=\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$	$U_B=\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$	$H_B=\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$
偏摩尔熵	偏摩尔亥姆霍兹函数	偏摩尔吉布斯函数
$S_B=\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$	$A_B=\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$	$G_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

3、偏摩尔量的集合公式　　$X=\sum_B n_B X_B$

上式表明：在一定的温度、压力下，某混合物系统的任一广度量等于形成该混合物系统的各组分在该组成下的偏摩尔量与其物质的量的乘积之和。

4、偏摩尔量之间的关系与热力学函数之间的关系及热力学基本方程完全相同。

二、化学势

1、化学势——偏摩尔吉布斯函数，定义为 $\mu_B=G_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

2、多组分单相系统热力学公式

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_B \mu_B dn_B$$

3、化学势判据

多组分单相系统　$\sum_B \mu_B dn_B \le 0$　　$\begin{cases}<——不可逆，自发\\ =——可逆，平衡\end{cases}$

（适用条件：dT=0、dp=0、δ W’=0）

三、稀溶液的基本定律

1、拉乌尔定律　　$p_A=p_A^* x_A$　　p_A^*：同温度下液体纯 A 的饱和蒸汽压。

2、亨利定律　　$p_B=k_{x,B}x_B$　　$k_{x,B}$、$k_{c,B}$、$k_{b,B}$：亨利系数。数值和单位取决于温度和 B 的浓度。

$p_B=k_{c,B}c_B$

$p_B=k_{b,B}b_B$

四、稀溶液的依数性（常用于测定溶质的摩尔质量；且适用于*溶质不挥发*的稀溶

液）

1、溶剂蒸气压下降 $\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

2、沸点升高 $\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$

3、凝固点降低 $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$

4、渗透压 $\Pi = c_B RT$

五、理想液态混合物

1、理想液态混合物——所有组份在全部浓度范围内均服从拉乌尔定律。

$$p_B = \Sigma p_B = \Sigma \left(p_B^* x_B \right)$$

对于二组分理想液态混合物 $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

2、理想液态混合物气液平衡组成的计算

液相 $p_B = p_B^* x_B$ 气相 $p_B = y_B p$ 则 $y_B = \dfrac{p_B^* x_B}{p}$

六、理想气体组分的化学势

推导依据：$d\mu = dG = -SdT + Vdp$

1、纯理想气体 $\mu^* (pg) = \mu^\theta (g) + RT \ln\left(\dfrac{p}{p^\theta} \right)$

2、理想气体混合物中任一组分 $\mu_B (pg) = \mu_B^\theta (g) + RT \ln\left(\dfrac{p_B}{p^\theta} \right)$

μ^θ——标准化学势（ $p^\theta = 100\ kPa$ ，具有理想气体性质的纯气体）

本章课后作业：

教材 p.192-195（2、3、5、7、20、27）

第五章　　化学平衡

内 容 摘 要

设：化学反应通式为　　$aA+bB=gG+hH$

一、化学反应等温方程式及其用途

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT\ln J_p = -RT\ln K^\theta + RT\ln J_p$$

用途——判断化学反应的方向和限度：$J_p < K^\theta$　反应自发进行；

$J_p > K^\theta$　反应反自发进行；

$J_p = K^\theta$　反应达到平衡。

二、平衡常数的表达及其相互关系

理想气体反应及有凝聚态物质参加的理想气体反应

$$K^\theta = \frac{\left(p_G/p^\theta\right)^g\left(p_H/P^\theta\right)^h}{\left(p_A/p_\theta\right)^a\left(p_B/p^\theta\right)^b} = \prod\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B}$$

$$K_c^\theta = \frac{\left(C_G/C^\theta\right)^g\left(C_H/C^\theta\right)^h}{\left(C_A/C_\theta\right)^a\left(C_B/C^\theta\right)^b} = \prod\left(\frac{C_B}{C^\theta}\right)^{\nu_B}$$

$$K_y = \frac{y_G^g y_H^h}{y_A^a y_B^b} = \prod\left(y_B\right)^{\nu_B}$$

$$K_n = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^b} = \prod\left(n_B\right)^{\nu_B}$$

$$K^\theta = K_C^\theta\left(C^\theta RT/p^\theta\right)^{\Sigma\nu_B} = K_y\left(p/p^\theta\right)^{\Sigma\nu_B} = K_n\left(p/p^\theta\Sigma n_B\right)^{\Sigma\nu_B}$$

其中：p_B、C_B、y_B、n_B为反应达平衡时各组分的相应参数；

$p^\theta = 100kpa$　　$C^\theta = 1000\,mol\cdot m^{-3} = 1mol\cdot dm^{-3}$

三、平衡常数的计算　$\Delta_r G_m^\theta = -RT\ln K^\theta$　　$K^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}\right)$

四、标准摩尔反应吉氏函变$\Delta_r G_m^\theta$的计算

方法1、　$\Delta_r G_m^\theta = \sum\left(\nu_B \Delta_f G_m^\theta\right)$　（基础数据——$\Delta_f G_m^\theta$）

方法2、　$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$　（基础数据——$\Delta_f H_m^\theta$、S_m^θ）

方法3、　由相关反应进行代数计算。

五、平衡计算——平衡转化率α、平衡组成$n_{平}\left(x_{平}\right)$的计算

常用公式：　$K^\theta = \frac{\left(p_G/p^\theta\right)^g\left(p_H/P^\theta\right)^h}{\left(p_A/p_\theta\right)^a\left(p_B/p^\theta\right)^b} = \prod\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B}$

$$K^\theta = K_C^\theta\left(C^\theta RT/p^\theta\right)^{\Sigma\nu_B} = K_y\left(p/p^\theta\right)^{\Sigma\nu_B} = K_n\left(p/p^\theta\Sigma n_B\right)^{\Sigma\nu_B}$$

六、不同温度时平衡常数的计算

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/375213222020011144