

第1篇 基础知识

第1章 基本概念

1.1 热力系统及其描述

1.1.1 热力系统与能量系统

热力系统：

总能量系统：将由释放、传输、应用等环节，以及与之相应的设备、工质、能流等相关物质组成的完整的能量利用系统。

能量系统：取总能量系统的某个环节、某个部分或某个过程为研究的对象

3. 经验温标：

- (1) 理想气体温标：基准点及分度同热力学温标。
- (2) 国际实用温标 (ITS90)

国际实用温标指包括水的三相点在内的若干固定点的温度，如表1-1所示

表1-1 国际实用温标的固定点

平衡状态	国际实用温标指定值		平衡状态	国际实用温标指定值	
	T, K	t, °C		T, K	t, °C
平衡氢三相点	13.8033	-259.3467	水三相点	273.16	0.01
平衡氢沸点	20.3	-252.85	水沸点	373.15	100.0
氢沸点(IPTS68)	27.102	-246.048	铊凝固点	692.677	419.527
氧三相点	54.3584	-218.7916	镉凝固点	1234.93	961.78
氧冲激点 (IPTS68)	90.183	-182.962	金凝固点	1337.33	1064.18

第1篇 基本概念与基本定律

系统的热力状态参数：

1.1.2 温度

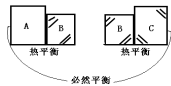
一、温度的热力学定义

温度是描述处于热平衡状态所有热力学系共同物理性质的宏观物理量。亦即，温度是物系间是否处于热平衡的判据。

二、温标：温度的数值表示

1. 经验温标建立的三要素：

- 基准点
- 测温物质的性质
- 分度方法



ITS-90 温标要素表

一温区 [0.65K~5.00K]

由³He、⁴He的蒸气压与温度的关系式。

二温区 [3.0K~氦三相点(24.5661K)]

用氦气体温度计。

三温区 [平衡氢三相点(13.8033K)~银的凝固点]

铂电阻温度计。

四温区 [银凝固点(961.78°C)以上]

依据普朗克辐射定律，光学高温计。

2. 理论温标：热力学温标（绝对温标，开尔文温标）

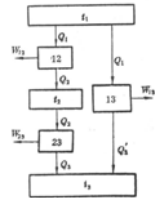
$$\eta_{12} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(\tau_1, \tau_2) \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \Phi(\tau_1, \tau_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \Phi(\tau_2, \tau_3) \quad \frac{Q_1}{Q_3} = \Phi(\tau_1, \tau_3)$$

$$\Phi(\tau_1, \tau_2) = \frac{\Phi(\tau_1, \tau_3)}{\Phi(\tau_2, \tau_3)}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\psi(\tau_1)}{\psi(\tau_2)} \quad \psi(\tau) = T$$

$$\text{则} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$



基准点：水的三相点的热力学温度为273.16K

分度方法：1K为水的三相点热力学温度的1/273.16

新的摄氏温标：t(°C) = T(K) - 273.15

温标传递系统



极低温区(24.5561K以下) 基准温度计

基准温度计	国家	最高测量准确度 (mK)
定容气体温度计	英国、美国、意大利、加拿大	0.90
介电常数气体温度计	德国	0.40
声学气体温度计	法国	0.35
定压气体折射率温度计	中国	0.29 (预计)

在中国实现难度:

1. 绝对压力测量精度难以满足要求 (国际5ppm/中国20ppm)
2. 低温+微波+声学技术短期内难于实现 (声学噪声消除难度大)

1.1.3 平衡状态

一、定义及提出的意义:

- (一) 定义: 本科阶段已学过
- (二) 提出的意义:

$$z = z(x, y, \tau)$$

引入平衡态后

$$z = z(x, y)$$

(三) 两点讨论

1. 平衡态是指系统宏观状态而言;
2. 平衡与均匀

亥姆霍兹 (Holmhotz) 函数

$$du = Tds - pdv = d(Ts) - sdT - pdv$$

$$d(u - Ts) = -sdT - pdv$$

令 $f = u - Ts$ 亥姆霍兹函数 $F = U - TS$

$$df = -sdT - pdv$$

f 的物理意义: f 的减少 = 可逆等温过程的膨胀功, 或者说, f 是可逆等温条件下内能中能转变为功的那部分, 也称亥姆霍兹自由能

吉布斯 (Gibbs) 函数

$$dh = Tds + vdp = d(Ts) - sdT + vdp$$

$$d(h - Ts) = -sdT + vdp$$

令 $g = h - Ts$ 吉布斯函数 $G = H - TS$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, p) \text{ 是特征函数}$$

g 的物理意义: g 的减少 = 可逆等温过程对外的技术功, 或者说, g 是可逆等温条件下焓中能转变为功的那部分, 也称吉布斯自由焓

四个特征函数 (吉布斯方程)

$$du = Tds - pdv \quad u = u(s, v)$$

$$dh = Tds + vdp \quad h = h(s, p)$$

$$df = -sdT - pdv \quad f = f(T, v)$$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, p)$$

$$\left. \begin{aligned} q_{rev} &= 0 \\ q_{rev} &= \Delta u + w \\ q_{rev} &= \Delta h + w_t \end{aligned} \right\} \begin{cases} w = -\Delta u = u_1 - u_2 \\ w_t = -\Delta h = h_1 - h_2 \end{cases}$$

$$w = c_v(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{1}{k-1} R_g(T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

$$w_t = c_p(T_1 - T_2) = k w$$

$$= \frac{k}{k-1} R_g(T_1 - T_2) = \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

二、实现平衡的条件:

$$\Delta T = 0 \quad \Delta p = 0 \quad \Delta \mu = 0$$

在没有外界影响条件下, 一个系统是否平衡完全由其本身的状态确定, 这样就有理由用系统的某个状态参数作为平衡的判据:

对于孤立系, 根据孤立系熵增原理, 平衡判据为:

$$dS_{iso} \geq 0 \quad dS_{U,V} \geq 0$$

对于非孤立系, 有

$$dF_{T,V} \leq -\delta W \quad dF_{T,V} \leq 0 \quad F = U - TS$$

$$dG_{T,p} \leq -\delta W_t \quad dG_{T,p} \leq 0 \quad G = H - TS$$

3. 稳定平衡态的实现条件 (判据)

$$\delta S_{U,V} = 0 \quad \text{平衡态}$$

$$\delta^2 S_{U,V} > 0 \quad \text{非稳平衡}$$

$$\delta^2 S_{U,V} < 0 \quad \text{稳定平衡态 (亚稳、恒稳)}$$

对于简单可压缩系统判定条件为

$$\text{力稳定} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0$$

$$\text{热稳定} \quad c_V > 0$$

三、平衡的稳态性

1. 力学中稳定平衡的例子:

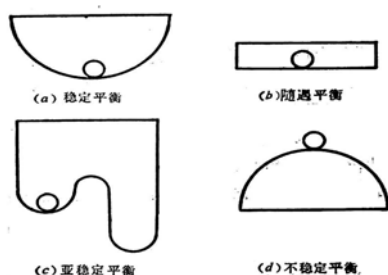


图1-1-2 四种不同类型的平衡状态

对于定温定容系统, 有

$$\delta F_{T,V} = 0$$

$$\delta^2 F_{T,V} > 0$$

对于定温定压系统, 有

$$\delta G_{T,p} = 0$$

$$\delta^2 G_{T,p} > 0$$

2. 热力系统的稳定平衡态和稳态平衡定律

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R_g T$$

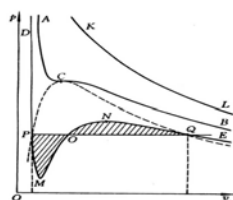


图1-1-3

对于热力系统而言, 当系统与外界之间不存在使外界遗留有限变化的作用时, 不会发生有限状态变化的系统状态叫做稳定平衡态。

1.1.4 准静态 (准平衡) 过程和可逆过程

一、准静态 (准平衡) 过程

准静态过程仅着眼于如何描述变化中的系统状态, 并不涉及系统与外界的能量交换。

二、可逆过程

1、可逆过程是没有耗散的准静态过程, 因此可以用系统的状态参数变化计算系统与外界的能量交换——功和热量, 而不必考虑外界复杂的变化, 从而解决了热力过程的计算问题。

2、由于可逆过程突出了能量转换的主要矛盾, 因此可以通过对可逆过程的分析选择更合理的热力过程。

3、正是由于可逆过程反映了热力过程中能量转换的主要矛盾, 因此可逆过程偏离实际过程有限, 可以用一些经验系数对可逆过程计算结果加以修正而得到实际过程系统与外界的能量交换。

不以“平衡态”和“可逆过程”为基础的热力学称为“非平衡态和不可逆过程热力学”, 是热力学研究的又一分支。

三、广义功与状态公理

(一) 广义功

1. 弹性力所作的功

$$\delta W = -\tau dL$$

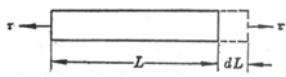


图1-1-4

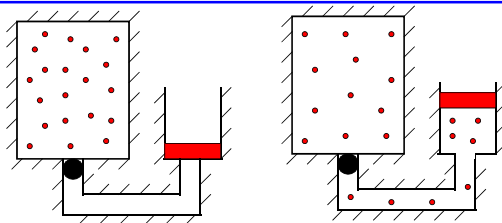
2. 液体表面张力所作的功

$$\delta W = -2\sigma Ldx = -\sigma dA$$



图1-1-5

例1：绝热刚性容器向气缸充气



试分别选取闭口系和开口系，画出充气前后边界，标明功和热的方向。

3. 电极化功

在由电介质构成的热力学系中，外电场发生变化时为使电介质中的电偶极子转而沿一定方向排列需作极化功，这时，系统对外界完成的功

$$\delta W = -E d(VP)$$

4. 磁化功

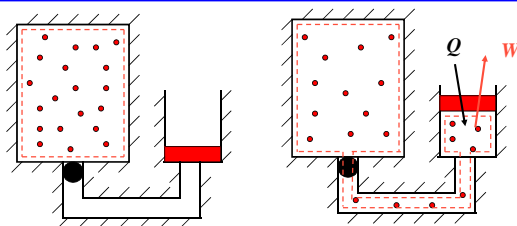
当磁性物质处于磁场中时，磁性物质中的磁偶极子在外磁场的作用下，也需作出磁化功

$$\delta W = -\mu_0 H \cdot d(VM)$$

总之：

$$\delta W = p dV - \tau dL - \sigma dA - E \cdot d(VP) - \mu_0 H \cdot d(VM) \dots = \sum_{i=1}^n F_i dx_i$$

(1)以容器内原有气体为系统



闭口系

功量：

气体对活塞作功W

热量：

气体通过活塞从外界吸热Q

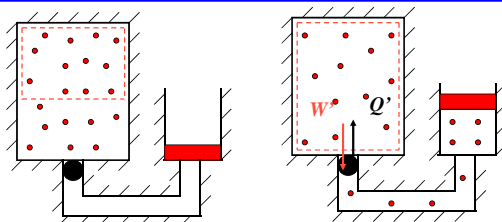
(二) 状态公理（法则）

热力学与外界之间由于不平衡势的存在将产生相互作用（相互的能量交换），这种相互作用以热力系的状态变化为标志。每一种平衡对应一种不平衡势的消失，从而可以得到一个确定的描述系统平衡特性的状态参数。由于各种能量交换可以独立地进行，因此决定平衡热力系的独立变量的数目应等于与外界交换能量方式的总和。

状态公理（法则）：系统的独立参数数目N，等于系统对外所作广义功的数目n加1，即N=n+1。

状态公理逻辑判断的基础是系统与外界的相互作用，且相互作用以热力系的状态变化为标志。能以热力系状态变化描述这种相互作用的仅是可逆过程，因此，广义功一定是可逆过程的功。

(2)以容器内残留的气体为系统



闭口系

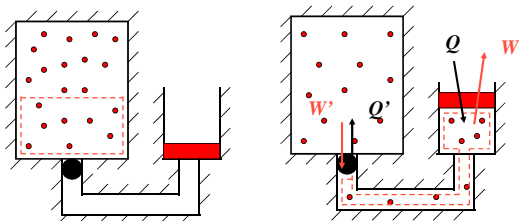
功量：

残留气体对放逸气体作功W'

热量：

残留气体从放逸气体吸热Q'

(3)以放逸气体为系统



闭口系

功量: $W + W'$

热量: $Q + Q'$

第2章 热力学第一定律

2.1 热力学第一定律的一般关系式

流入系统的能量 - 流出系统的能量 = 系统能量的增量

2.2 热力学第一定律的一般表达式和基本表达式

$$(\delta Q + e_1 \delta m_1) - (\delta W_{tot} + e_2 \delta m_2) = (E + dE)_{sy} - E_{sy}$$

$$\delta Q = dE_{sy} + (e_2 \delta m_2 - e_1 \delta m_1) + \delta W_{tot}$$

$$Q = \Delta E_{sy} + \int_{\tau} (e_2 \delta m_2 - e_1 \delta m_1) + W_{tot}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$Q - \Delta U = W$$

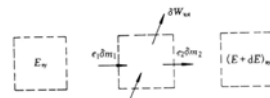
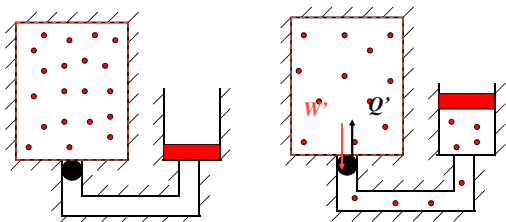


图1-2-1

(4)以容器为系统



开口系

功量: W'

热量: Q'

2.3 开口系统能量平衡的一般表达式

稳定流动: $Q = \Delta H + \frac{1}{2} m \Delta c^2 + mg \Delta z + W_{sh}$

一般开口系统: $\delta Q = dE_{sy} + (e_2 \delta m_2 - e_1 \delta m_1) + \delta W_{tot}$

又 $\delta W_{tot} = \delta W_f + \delta W_{net} = (p_2 v_2) \delta m_2 - (p_1 v_1) \delta m_1 + \delta W_{net}$

$$e = u + \frac{1}{2} c^2 + gz$$

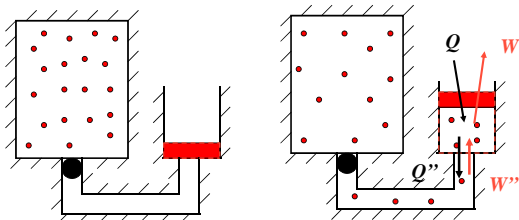
$$\delta Q = dE_{sy} + (u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2} c_2^2 + gz_2) \delta m_2 - (u_1 + p_1 v_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + gz_1) \delta m_1 + \delta W_{net}$$

则 $\delta Q = dE_{sy} + (h_2 + \frac{1}{2} c_2^2 + gz_2) \delta m_2 - (h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + gz_1) \delta m_1 + \delta W_{net}$

$$\delta Q / d\tau = \Phi \quad \delta m_1 / d\tau = q_{m1} \quad \delta m_2 / d\tau = q_{m2} \quad \delta W_{net} / d\tau = P_{net}$$

则有 $\Phi = dE_{sy} / d\tau + (h_2 + \frac{1}{2} c_2^2 + gz_2) q_{m2} - (h_1 + \frac{1}{2} c_1^2 + gz_1) q_{m1} + P_{net}$

(5)以气缸为系统



开口系

功量: $W + W''$

热量: $Q + Q''$

流动中，如控制容积内各处状态随时变化，则称为瞬变流动。

$$\delta Q = dE_{sy} + \delta W_{net} + \left(h + \frac{c^2}{2} \right)_{out} \delta m_{out} - \left(h + \frac{c^2}{2} \right)_{in} \delta m_{in}$$

$$Q = \Delta E_{sy} + W_{net} + \int_0^{\tau} \left(h + \frac{c^2}{2} \right)_{out} \delta m_{out} - \int_0^{\tau} \left(h + \frac{c^2}{2} \right)_{in} \delta m_{in}$$

理想气体 $pV = mR_g T$

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

1. 充气与放气应作两种不同情况单独处理，在我们的研究中，充气与放气不是同时进行的；
2. 平衡态热力学只能分析计算充气或放气瞬变流动的结果如何，而不能回答过程随时间进行的细节；
3. 瞬变流动的特点是系统的质量是变量，要用三个独立参数才能确定系统的状态；
4. 在我们的分析研究中，用到的基本方程是能量平衡方程、状态方程和质量平衡方程；
5. 为简单计，研究中把气体看作理想气体，并采用理想气体定值比热容分析计算。

2. 刚性容器等温充气

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

$dT = 0, T_1 = T_2 = T_{sur}$ 和 $Q = 0$ 。要求计算热量 Q 及充气量 Δm 。

状态方程的微分式为： $\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p}$

$$dm = \frac{m}{p} dp = \frac{V}{R_g T_{sur}} dp$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{R_g T_{sur}} (p_2 - p_1)$$

$$\delta Q = dU - h_L \delta m_{in}$$

因 $dU = d(mu) = mdu + udm = mc_v dT + c_v T dm$

$$\delta m_{in} = dm$$

而 $dT = 0$

故 $dU = c_v T dm$

3.1 充气

1. 刚性容器绝热充气

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

因 $\delta Q = 0, \delta W_{net} = 0 \left(h + \frac{c^2}{2} \right)_{out} \delta m_{out} = 0$

$$dE_{sy} - (h)_{in} \delta m_{in} = 0$$

或 $dU = h_L \delta m_{in}$

又因 $dU = d(mu) = mdu + udm, \delta m_{in} = dm$

所以 $mdu + udm = h_L dm$

$$\text{即 } \frac{dm}{m} = \frac{du}{h_L - u}$$

以 $u = c_v T, h_L = c_p T_L, \kappa = \frac{c_p}{c_v}$ 代入上式，得

代入上式，得

$$\delta Q = c_v T dm - c_p T_L dm$$

将 $dm = m \frac{dp}{p}$ 代入上式，并注意到 $T = \frac{pV}{mR_g}, c_p = \frac{R_g}{\kappa - 1}$ ，则

$$dQ = \frac{V}{\kappa - 1} \left(1 - \kappa \frac{T_L}{T_{sur}} \right) dp$$

$$Q = \frac{V}{\kappa - 1} \left(1 - \kappa \frac{T_L}{T_{sur}} \right) (p_2 - p_1)$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{c_v dT}{c_p T_L - c_v T} = \frac{dT}{(\kappa T_L - T)} \quad (a)$$

由理想气体状态方程式，因 $dV = 0$ ，所以

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} \quad (b)$$

以式(a)、(b)两式消去 $\frac{dm}{m}$ ，得 $\frac{dp}{p} = \frac{\kappa T_L}{\kappa T_L - T} \frac{dT}{T}$

积分上式得到 $T_2 = T_1 \frac{\kappa}{\frac{T_1}{T_2} + \left(\kappa - \frac{T_1}{T_2} \right) \frac{p_1}{p_2}}$ (c)

同样，以式(a)、(b)消去 $\frac{dT}{T}$ ，得 $\frac{dm}{m} = \frac{T}{\kappa T_L - T} \frac{dp}{p}$

以 $T = \frac{pV}{mR_g}$ 代入上式，积分后得 $\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{\kappa R_g T_L} (p_2 - p_1)$ (d)

假定容器原来是真空的，则 $T = \kappa T_L$

3. 非等容绝热充气

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

求的是终温 T_2 及充气量 Δm 。

因 $dp = 0$ 所以状态方程的微分式为

$$\frac{dm}{m} = \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} \quad (a)$$

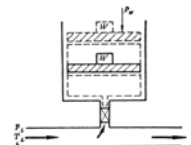


图1-2-2 非等容充气

能量方程：

$$h_L \delta m_{in} = dU + pdV = udm + mdu + pdV$$

$$h_L \delta m_m = dU + pdV = udm + mdv + pdV$$

将上式两边除以 $c_p m T$ ，并以 $\delta m_m = dm$ 及 $c_v = \frac{R_g}{\kappa - 1}$ 代入，整理后得

$$\left(\kappa \frac{T_L}{T} - 1\right) \frac{dm}{m} = \frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} \quad (b)$$

将式(a)代入式(b)，消去 $\frac{dm}{m}$ ，得到 $\frac{dT}{T} = \frac{T}{T_L - T} - \frac{dT}{T}$

积分后可得计算终温的公式为 $T_2 = T_1 \frac{1}{\frac{T_1}{T_L} + \left(1 - \frac{T_1}{T_L}\right) \frac{V_1}{V_2}}$

如用式(a)、(b)消去 $\frac{dT}{T}$ ，则

$$dm = \frac{p}{R_g T_L} dV$$

即 $\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{p}{R_g T_L} (V_2 - V_1)$

充气问题与取系统

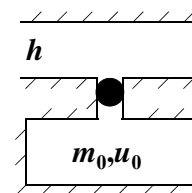
储气罐原有气体 m_0, u_0

输气管状态不变， h

经 τ 时间充气，关阀

储气罐中气体 m

求：储气罐中气体内能 u'



忽略动、位能变化，且管路、储气罐、阀门均绝热

2.3.2 放气

1. 刚性容器绝热放气

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{p_1 V}{R_g T_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}\right]$$

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

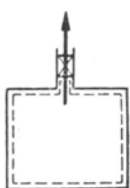


图1-2-3 刚性容器的放气

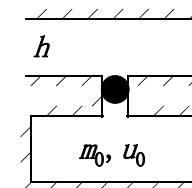
四种可取系统

1) 取储气罐为系统
开口系

2) 取最终罐中气体为系统
闭口系

3) 取将进入储气罐的气体为系统
闭口系

4) 取储气罐原有气体为系统
闭口系



2. 刚性容器等温放气

$dT = 0$ ， $T_1 = T_2 = T_{sur}$ 及 $dQ = 0$ 。

要计算的项是 Q 与 Δm 。

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{R_g T_{sur}} (p_2 - p_1)$$

能量方程： $\delta Q = dU + h_{out} \delta m_{out}$

$$Q = -V(p_2 - p_1)$$

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T}$$

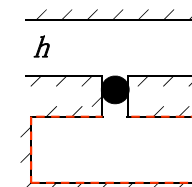
1) 取储气罐为系统(开口系)

$$\cancel{\delta Q} = dE_{cv} + \delta W_{net} + (h + c^2/2 + gz)_{out} \delta m_{out} - (h + c^2/2 + gz)_{in} \delta m_{in}$$

忽略动位能变化
绝热
无作功部件
无离开气体

$$dE_{cv} - h \delta m_{in} = 0$$

$$dU_{cv} = h \delta m_{in}$$



1) 取储气罐为系统(开口系)

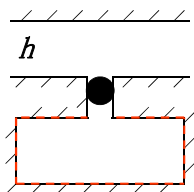
$$dU_{cv} = h\delta m_{in}$$

经 τ 时间充气, 积分概念

$$\int_{m_0 u_0}^{m u'} dU_{cv} = \int_{m_0}^m h \delta m_{in}$$

h 是常数 $mu' - m_0 u_0 = h(m - m_0)$

$$u' = \frac{h(m - m_0) + m_0 u_0}{m}$$



4) 取储气罐原有气体为系统(闭口系)

$$Q = \Delta U + W$$

m_0 与 $m - m_0$ 有温差传热 Q_1'

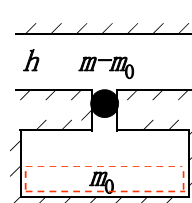
$$\Delta U = m_0 u' - m_0 u_0$$

m_0 得 $m - m_0$ 作功 W_1'

$$Q_1' = m_0 u' - m_0 u_0 + W_1' \quad ?$$

$$Q_1 = -Q_1' \quad W_1 = -W_1'$$

$$Q_1 = (m - m_0)u' - (m - m_0)h + W_1$$



2) 取最终罐中气体为系统(闭口系)

$Q = \Delta U + W$ 绝热

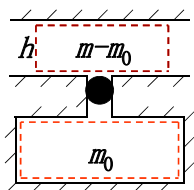
$$W = -(m - m_0)pv$$

$$\Delta U = mu' - [m_0 u_0 + (m - m_0)u]$$

$$mu' - [m_0 u_0 + (m - m_0)u] - (m - m_0)pv = 0$$

$$mu' - m_0 u_0 - (m - m_0)h = 0$$

$$u' = \frac{h(m - m_0) + m_0 u_0}{m}$$



$$Q_1' = m_0 u' - m_0 u_0 + W_1'$$

$$Q_1 = (m - m_0)u' - (m - m_0)h + W_1$$

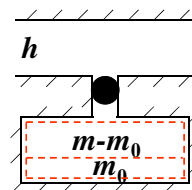
$$Q_1 = -Q_1' \quad W_1 = -W_1'$$

$$Q_1 - W_1 = -(Q_1' - W_1')$$

$$(m - m_0)u' - (m - m_0)h = -(m_0 u' - m_0 u_0)$$

$$mu' = m_0 u_0 + (m - m_0)h$$

$$u' = \frac{h(m - m_0) + m_0 u_0}{m}$$



3) 取将进入储气罐的气体为系统(闭口系)

$$Q = \Delta U + W$$

m_0 与 $m - m_0$ 有温差传热 Q_1

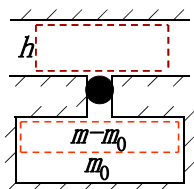
$$\Delta U = (m - m_0)u' - (m - m_0)u$$

$m - m_0$ 对 m_0 作功 W_1

$$W = -(m - m_0)pv + W_1$$

$$Q_1 = (m - m_0)u' - (m - m_0)u - (m - m_0)pv + W_1$$

$$Q_1 = (m - m_0)u' - (m - m_0)h + W_1 \quad ?$$



利用热一律的文字表达式

取储气罐为系统(开口系)

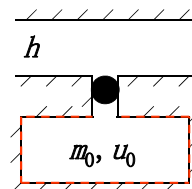
进 - 出 = 内能变化

进: $(m - m_0)h$

出: $= 0$

内能变化: $mu' - m_0 u_0$

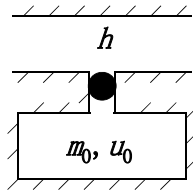
$$u' = \frac{h(m - m_0) + m_0 u_0}{m}$$



结果说明

1) 取系统不同, 考虑的角度不同

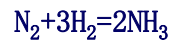
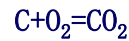
开口系反映为质量携带焓
闭口系反映做功



2) 若 $m_0=0$, $u' = h$

$$u' = \frac{h(m - m_0) + m_0 u_0}{m}$$

化学过程:



化学反应进行的方向与限度如何确定?

热力学第一定律回顾

• 热力学第一定律:

能量守恒原理

推而广之: 物质不灭定律

• 第一定律揭示出:

世界的第一性是物质的

第3章 热力学第二定律和熵

• 热力学第二定律(the second law of thermodynamics)将解答:

- 化学变化及自然界发生的一切过程进行的方向及其限度
- 第二定律是决定自然界发展方向的根本规律

世界处于永恒的运动变化之中:

- 地壳: 沧海桑田
- 人生: 生老病死
- 植物: 花开花落
- 气象: 风雨雷电

万事万物变化的规律是什么?

水的流动

- 水自发流动的方向:
- 从地势高的地方流向低的地方
- 自发从低处流向高处是不可能的

- 水从长江源头流至东海，损失了势能，放出了热能。
- 1m^3 水从沱沱河(5000m)流到崇明岛(0m):
热量=势能= $5 \times 10^7\text{J} = 13.9$ 度电能
- 欲长江黄河的水倒流，除非能将损失的热量收集起来，使之全部转化为功，并还给河水。实际上这是作不到的。

风的走向

- 空气的流动形成风
- 风的流动：从高压处流向低压处
- 风的流动因摩擦将空气的势能变为热能而散失。
- 风的逆向流动是不可能的。

热的传递

- 长江三峡工程可将水的势能转化成清洁的电能，每年可节约5000万吨煤。
- 三峡的电能归根到底来源于何处？

太阳

- 阳光普照大地，给地球送来了光和热。

电的输送

- 电流总是从电压高的一端流向电压低的一端，即电子由电压低的一端流向电压高的一端。
- 电子的流动须克服电路的电阻，其结果是电能（功）转变为热能（电灯光等）。
- 电流自动由低压处流向高压处是不可能的，除非可以将散失的热量全部变成功

- 热：因温差而传递的能量

地球表面年均温度： $\sim 20^\circ\text{C}$

太阳表面温度： $\sim 6000^\circ\text{C}$

热量以热辐射的方式从太阳传给地球

- 热量自发地从高温物体传给低温物体；
- 不可能自发由低温物体流向高温物体。

- 由以上各例，说明自然界的各种过程会涉及到两种不同形式的能量：

功 (work) : 粒子整体有序的运动。

热 (heat) : 粒子混乱无序的运动。

功可以无条件地全变为热；
热不能无条件地全变为功。

如图是一个典型的自发过程

●

小球能量的变化：
重力势能转变为动能，
动能转化为热能，
热传递给地面和小球。
最后，小球失去势能，
静止地停留在地面。
此过程是不可逆转的，
或逆转的几率几乎为零。

第二定律的

Clausius表述：
热量从**低温**热
源**自动**流向**高
温**热源而**不留
痕迹**是不可能
的。



Rudolph Clausius
(1822~1888)德国科学家，
热力学奠基人之一。1850
年克劳修斯发表了《论热
的动力以及由此推出的关
于热学本身的诸定律》从
而知名于学术界。

●

每次碰撞，小球的部分动能会转变为热能损失掉。
此过程的逆过程的发生几率极其微小。



- 热力学第二定律是从无数的实际过程中抽象出的基本规律。
- 它指出一切过程都有方向性，自然界的发展是单向、不可逆的。
- 第二定律是高度可靠的。
- 至今未发现任何一件宏观事件违背了热力学第二定律。

第二定律的表述

19世纪英国卓越的科学家。原名W.汤姆孙 (William Thomson), 1824—1907。

英国政府于1866年封他为爵士，1892年封为男爵，称为开尔文男爵，以后他就改名为开尔文。



开尔文

- 第二定律的应用范围不仅仅是物理、化学，其它各类学科：天文、地理、气象、环境、生命科学、医学、农业科学、信息通讯等等均离不开第二定律。
- 自然界的万事万物的各种运动都必须遵循热力学第二定律
- 热力学第二定律是自然界的根本规律

• 为了方便地运用第二定律确定物理和化学变化的方向和限度，有必要找到一个合适的热力学函数，使得只要求算此函数值的变化，就可以精确地确定任何过程进行的方向和限度。

• 能满足以上要求的热力学函数就是：

熵 (entropy)

• 熵函数可以定量的确定物理和化学反应及其它任何过程进行的方向与限度。

③ 从卡诺循环和卡诺定理得到的另一重要结论是：温度为 T 的热源放出的热量中能转变为机械功（有用功）的最大份额，是在冷源温度仅为环境温度 T_0 条件下得到，称为热量有效能（热量作功能力），或热火用，用 $E_{x,Q}$ 表示。则

$$E_{x,Q} = W_{0,\max} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

或
$$E_{x,Q} = \int_1^2 \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

不能转变为机械功而排向环境的热量称为热量无效能，或热火无，用 $A_{n,Q}$ 表示，有

$$A_{n,Q} = Q \frac{T_0}{T}$$

或
$$A_{n,Q} = \int_1^2 \delta Q \frac{T_0}{T}$$

3.2 卡诺循环与卡诺定理

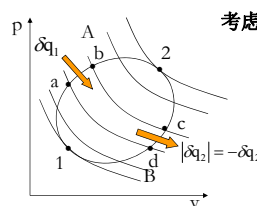
• 熵函数的引出最形象的方法是由卡诺定理推出。

• 卡诺(Carnet): 法国工程师，于1824年发表了《关于火的动力之见解》一书，书中介绍了一种在两个热源间工作的可逆热机，即卡诺热机，并提出卡诺热机的效率最大，此效率与工作物质无关，只与两热源的温度有关，此书的基本结论即为卡诺定理。

• 卡诺当时是用热质论来证明卡诺定理的，后来 Kelvin 和 Claudius 对卡诺的工作进行了修正，用热力学第二定律重新证明了卡诺定理。

状态参数熵的导出

定义 $ds = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_r$ 为状态参数熵的微分



考虑任意工质、任意可逆循环，如图：

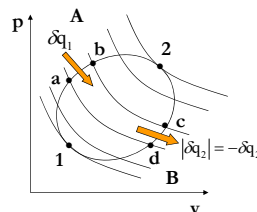
用一组可逆绝热线，把它分割成无限多个微元循环，每个微元循环都是可逆的。

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

① $T_L = 0K$ 和 $T_H \rightarrow \infty$ 是不可能的，故循环热效率只能小于100%，而不可能等于100%，根据热效率定义 $\eta_t = W_0 / Q_H$ ，说明不可能将工质从高温热源吸取的热量全部转变功，即单一热源的热机是造不成的。

② 当 $T_H = T_L$ 时， $\eta_t = 0$ 也说明单一热源的热机是造不成的，从而证实了热力学第二定律的开尔文的说法。

对任意微元循环abcda:



吸热: δq_1 , 温度为 T_1

(在ab之间任取)

放热: $|\delta q_2| = -\delta q_2$, 温度为 T_2

则
$$\eta_t = 1 - \frac{-\delta q_2}{\delta q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

(可逆循环效率相等)

即:
$$\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} = 0$$

$$\int_{1A2} \frac{\delta Q_1}{T} + \int_{2B1} \frac{\delta Q_2}{T} = 0$$

积分限1A2, 2B1表示吸、放热, 下标1、2去掉

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{叫克劳修斯积分等式。}$$

以前讲过: 数学上

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint dz = 0 \\ \text{或} \int dz = z_2 - z_1 \\ \text{或} dz \text{是全微分} \end{array} \right\} \quad \text{互为充要条件, } z \text{是点函数。}$$

热力学上, z 是状态参数。

3.4 熵产与不可逆损失计算

$$I = T_0 \Delta S_g \quad \Delta S_g = \begin{cases} \Delta S_{iso} \\ \Delta S_{ad} \end{cases}$$

$$\text{几种特殊情况的应用: } dS_g = dS_{cv} - dS_f - s_1 dm_1 + s_2 dm_2$$

1. 闭系 $dm_1 = dm_2 = 0, dS_{cv} = dS, \therefore dS_g = dS - dS_f$

2. 对开系稳定流动 $dm_1 = dm_2 = dm, dS_{cv} = 0$

$$dS_g = (s_2 - s_1) dm_1 - dS_f$$

对流过开系的每1kg工质, 上式两边除以dm可得:

$$ds_g = s_2 - s_1 - ds_f$$

3. 绝热稳定流动

$$dS_f = 0 \quad ds_g = s_2 - s_1$$

现在有 $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

这里: $\frac{\delta Q}{T}$ 相当于 dz , 可见, $\frac{\delta Q}{T}$ 是某个状态参数的全微分。

克劳修斯把这个状态参数叫做entropy, 用s表示,

$$\text{即} ds = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_r, \text{ 亦即} \oint ds = 0.$$

翻译为熵

注意: 尽管 δQ 是过程量, 但 $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_r$ 是全微分。

只要求可逆, 与循环种类、工质性质无关, 结论普遍适用。

讨论:

$$s_f = \int_1^2 \frac{\delta q}{T_r} \quad (\text{热}) \text{ 熵流} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{吸热 “+”} \\ \text{放热 “-”} \end{array} \right\} \text{系统与外界换热造成系统熵的变化。}$$

$$s_g \text{—熵产, 非负} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{不可逆 “+”} \\ \text{可逆 “0”} \end{array} \right\} \text{系统进行不可逆过程造成系统熵的增加}$$

所以, 单纯传热, 若可逆, 系统熵变就等于熵流; 若不可逆系统熵变就大于熵流, 差额部分由不可逆熵产补偿。

熵的定义是:

$$\Delta S = \int \delta Q_R / T$$

体系的熵变等于可逆过程的熵流之和。

熵的定义是定义改变量, 而不是熵本身;

用过程量 Q_R 对熵函数进行定义;

可以证明, 熵是状态函数;

熵可定量地判断一切过程的方向与限度。

一、关于 ΔS_g 计算的几点说明

1. $\Delta S_{iso} = \sum_j \Delta S_{sub,j}$ 孤立系

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{re}}{T}$$

2. $\Delta S_{ad} = \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{sy} \\ S_{out} - S_{in} \end{array} \right.$ 绝热系

闭口系
稳定流动系统

二、 ΔS_g 的实质及利用 ΔS_g 计算过程不可逆性大小的充要条件

$$\Delta S_g \geq 0$$

事实上，除上式外，还应注意，微元过程是否满足

$$dS_g \geq 0$$

因此，在利用熵产判别计算过程的不可逆时，其充要条件是

$$\begin{cases} \Delta S_g \geq 0 \\ dS_g \geq 0 \end{cases}$$



3.5 能量贬值原理和熵方程的一般关系式

对于第一定律：流入系统的能量－流出系统的能量＝系统能量的增量

$$\text{入} - \text{出} = \text{增量}$$

对于第二定律，还可以表述为：在孤立系统的能量传递与转换过程中，能量的数量保持不变，但能量的品质却只能下降，不能升高，极限条件下保持不变。这个表述称为“能量贬值原理”。

流入系统的熵＋熵产－流出系统的熵＝系统熵的增量

$$\text{入} + \text{产} - \text{出} = (\text{熵}) \text{增量}$$

3.6 熵的物理意义

从宏观上讲

$$dS = dS_f + dS_g = \frac{\delta Q}{T} + dS_g = \left(\delta Q \frac{T_0}{T} + T_0 dS_g \right) / T_0$$

$$dS = \frac{dA_{n,Q} + dI}{T_0}$$

$$dS = \frac{dA_n}{T_0}$$

3.6 熵的物理意义

从微观上讲

$$S = k \ln W$$

W: 宏观状态拥有的微观运动状态的数量

k: Boltzmann常数

- W的值愈大，体系混乱程度愈高。
- 熵是体系混乱度的量度。
- 隔离体系的熵只增不减意味着体系的混乱度只增不减。

补充：熵的计算

一 简单过程的熵变：

$$\Delta S = \int \delta Q / T \quad (\text{普适公式})$$

1. 等温过程的熵变：(理想气体)

理想气体等温过程的 $\Delta U=0$ ，设计一条可逆途径从相同始态到相同末态：

$$\Delta S = \int \delta Q_R / T = Q_R / T = -W_R / T = nRT \ln (V_2 / V_1) / T$$

$$\Delta S = nR \ln (V_2 / V_1) \quad (1)$$

$$\because p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \therefore V_2 / V_1 = p_2 / p_1$$

$$\Delta S = nR \ln (p_1 / p_2) \quad (1)$$

以上两式均可用于理想气体等温过程熵变的计算。

2. 绝热过程:

绝热可逆过程, 由熵的判别式:

$$\Delta S = 0 \quad \text{绝热可逆} \quad (2)$$

绝热不可逆过程: 对此类过程需设计一条可逆途径, 从相同的始态到相同末态, 再沿可逆途径求算熵变。

对于某绝热不可逆过程, 不可能设计一条绝热可逆过程, 使其从相同的始态达到相同的末态。

绝热不可逆过程的熵变必大于零:

$$\Delta S > 0 \quad \text{绝热不可逆} \quad (3)$$

解: 等压下: $\delta Q_p = nC_{p,m}dT$ 礼堂内空气的量为: $n = pV/RT$

$$Q = \int nC_{p,m}dT \quad (\text{注意 } n \text{ 是变量})$$

$$= \int pV/RT C_{p,m}dT = \int pV/RT (7/2R)dT$$

$$= \int 3.5pV d \ln T = 3.5pV \ln(298/293)$$

$$= 3.5 \times 100000 \times 1000 \times \ln(298/293)$$

$$= 5922307 \text{ J} \approx 5922 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \int (nC_{p,m}/T)dT = \int (3.5pV)/T^2 dT$$

$$= 3.5pV(-1/T)_{293}^{298}$$

$$= 3.5 \times 100000 \times 1000 \times (1/293 - 1/298)$$

$$= 20043 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 变温过程: 简单体系

A. 等压变温:

$$\delta Q_R = C_p dT$$

$$\Delta S = \int \delta Q_R/T = \int (C_p/T)dT \quad (4)$$

$$= C_p \ln(T_2/T_1) \quad \text{当热容可视为常数时}$$

B. 等容变温:

$$\delta Q_R = C_v dT$$

$$\Delta S = \int \delta Q_R/T = \int (C_v/T)dT \quad (5)$$

$$= C_v \ln(T_2/T_1) \quad \text{当热容可视为常数时}$$

4. 相变过程:

平衡相变:

平衡相变是一可逆过程, 在等温等压下进行。

$$\Delta S = \int \delta Q/T = Q_R/T$$

$$\text{平衡相变有: } Q_p = \Delta H$$

故平衡相变的熵变为: (正常相变点下的相变)

$$\Delta S = \Delta H/T_{\text{相变}} \quad (6)$$

即: 平衡相变的熵变等于相变潜热除以相变温度。

对于任意简单变温过程, 总可以设计由等压变温和等容变温组合而成的可逆途径, 沿此可逆途径计算即可得到任意变温过程的 ΔS 。

例: 一礼堂的容积为1000立方米, 大气压力为100,000Pa, 若将礼堂温度从293K升至298K, 求所需的热量和熵变? 已知空气的 $C_{p,m} = 7/2R$, 设墙壁等可视为绝热物体, 且忽略四周墙壁等物的吸热作用。

非平衡相变: 须设计一可逆途径求算
(非正常相变点下的相变)

例: 求 -5°C 下, 液态苯凝结的 ΔS ?已知: $T_{\text{平衡相变}} = 5.5^\circ\text{C}$;

$$\Delta H_m(\text{熔}) = 9916 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$-5^\circ\text{C} \text{ 下的相变热为 } 9874 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$C_{p,m}(\text{l}) = 126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$C_{p,m}(\text{s}) = 122.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

解: 此相变过程是一非平衡相变, 必须设计一可逆途径进行计算, 设计可逆途径如下:

“高等工程热力学”多媒体课件

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$
 $= \int_{268.15K}^{278.65K} \frac{dT}{T} + \Delta H_{相变}/T + \int_{278.65K}^{268.15K} \frac{dT}{T} = -35.18 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

环境的熵变为:
 $\Delta S(\text{环境}) = -Q_{变}/T = 9874/268.15 = 36.82 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
 $\Delta S_{总} = \Delta S_{体系} + \Delta S_{环境} = 36.82 - 35.18 = 1.64 \text{ J/K} > 0$

因为此过程的总熵变大于零, 由熵判据, 此相变过程是一自发的不可逆相变过程。

西华交通大学 热与流体研究中心

“高等工程热力学”多媒体课件

设计可逆途径为:

(1) A, B先各自等温可逆膨胀到各自的末态;
 (2) 可逆混合。

第一步的熵变为:

$$\Delta S_1 = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln(V_{2,A}/V_{1,A}) + R \ln(V_{2,B}/V_{1,B}) = 2R \ln 2$$

西华交通大学 热与流体研究中心

“高等工程热力学”多媒体课件

5. 理想气体的熵变:

可设计三种可逆途径求算。这三种途径分别为:

1. 等压再等温;
2. 等容再等温;
3. 等容再等压。

体系从A (p_1, V_1, T_1) 变到B (p_2, V_2, T_2), 其 ΔS 可由下式计算:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) \quad \text{等压} \rightarrow \text{等温} \quad (7)$$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等温} \quad (8)$$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln(p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等压} \quad (9)$$

西华交通大学 热与流体研究中心

“高等工程热力学”多媒体课件

$\because dT=0 \quad \therefore \Delta U=0$
 $\because W=0 \text{ (无阻力)} \quad \therefore Q=0$
 $\Delta S_2 = Q_R/T = 0$
 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2R \ln 2 = 11.52 \text{ J/K} > 0$
 $\Delta S_{总} = \Delta S + \Delta S_{环} = \Delta S + 0 = \Delta S > 0$ 为自发过程

对于任意量理想气体等温等压混合过程, 有方程式:

$$\Delta_{mix} S = -R \sum n_i \ln x_i \quad (10)$$

西华交通大学 热与流体研究中心

“高等工程热力学”多媒体课件

6. 理想气体的混合过程:

当环境温度与压力均恒定时, 理想气体的混合过程是一典型的自发过程, 此过程的熵变需设计一条可逆途径求算。

例, 1mol A 与 1mol B 混合:

西华交通大学 热与流体研究中心

“高等工程热力学”多媒体课件

孤立系熵增原理

传热方向 ($T_1 > T_2$)

用克劳修斯不等式 $\oint \frac{\delta Q}{T_r} \leq 0$ 没有循环

用 $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$ 不好用

用 $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_g$ 不知道

用 $\Delta S_{iso} \geq 0$

西华交通大学 热与流体研究中心

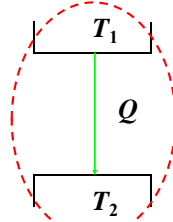
取热源 T_1 和 T_2 为孤立系

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} = \frac{-|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

当 $T_1 > T_2$ $\Delta S_{\text{iso}} > 0$ 可自发传热

当 $T_1 < T_2$ $\Delta S_{\text{iso}} < 0$ 不能传热

当 $T_1 = T_2$ $\Delta S_{\text{iso}} = 0$ 可逆传热

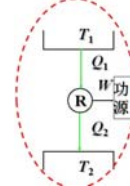
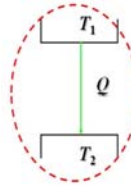


经典热二律

Prof. Bejan

$$I = T_0 \Delta S_{\text{iso}} = T_0 Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_0}{T_2} Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad I = W = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

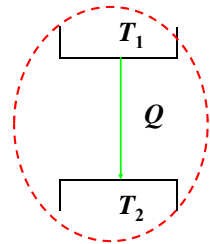
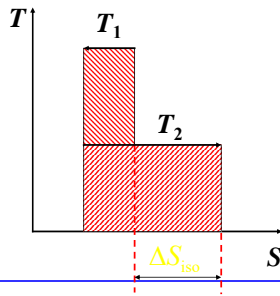
≠ ?



$$I = T_0 \Delta S_{\text{iso}} = T_0 Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

当 $T_2 = T_0$

$$I = T_0 \Delta S_{\text{iso}} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$



第4章 化学热力学

(一) 什么叫“热力学”

热力学是研究热和其他形式的能量互相转变所遵循的规律的一门科学。

(二) 什么叫“化学热力学”

应用热力学原理，研究化学反应过程及伴随这些过程的物理现象，就形成了“化学热力学”。

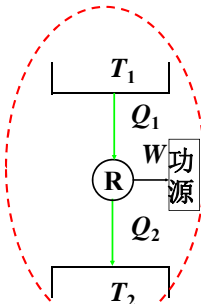
Prof. Bejan 思想

两恒温热源间工作的可逆热机

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \cancel{\Delta S_R} + \cancel{\Delta S_{\text{功源}}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

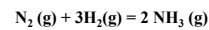
$$\eta_t = \eta_{t,c} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$I = W = \eta_t Q_1 = \eta_t \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) Q_1$$



(三) 化学热力学解决什么问题

例：298.15K，各气体分压101.325KPa下，



$$\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ/mol} \quad 0 \quad 0 \quad -16.5$$

$$\Delta_r G_m^\circ = 2(-16.5) - 0 - 3 \times 0 = -33 \text{kJ/mol}$$

指定条件（标准状态）下，正反应自发进行。

1. 反应的方向 ($\Delta_r G_m^\circ < 0$?)

指定条件下，正反应可否自发进行；

2. 反应的限度——如果能，正反应能否进行到底 (K 大小)；

3. 反应过程的能量转换——放热？吸热？ ($\Delta_r H_m < 0$ ，放热； $\Delta_r H_m > 0$ ，吸热)

4. 反应机理——反应是如何进行的？

5. 反应速率。

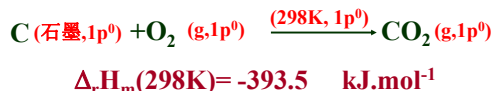
化学热力学回答前3个问题，但不能回答后2个问题，后2个问题由“化学动力学”等回答。

热化学方程式

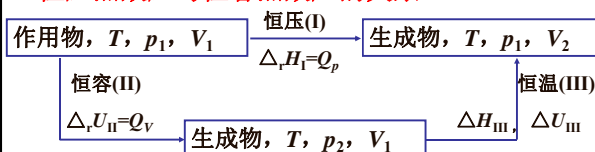
热化学方程式是表示化学反应始、末态之间关系的方程，它不考虑反应实际上能否进行到底，只表示反应前后物质的量的反应热效应之间的关系。

热化学反应方程式须注明参加反应物质的状态、温度、压力和反应进行的各种条件等。

□例：石墨与氧反应生成二氧化碳的热化学方程式为：



3. 恒压热效应与恒容热效应的关系



$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_{11} + \Delta H_{111}$$

$$\Delta_r H_{11} = \Delta_r U_{11} + p_2 V_1 - p_1 V_1$$

$$\Delta_r H_{111} = \Delta_r U_{111} + p_1 V_2 - p_2 V_1$$

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r U_{11} + \Delta U_{111} + p_1 (V_2 - V_1)$$

4.1 化学反应的热力学第一定律分析

闭口系统： $Q = \Delta U + W_c + W$ $W_c = 0$

稳定流动系统：

$$Q = \Delta H + W_c + \Delta E_k + \Delta E_p + W_s \quad W_c = 0$$

1. 热效应：

化学反应过程是一个复杂过程，伴有状态函数变化 ΔU 、 ΔH ，也有过程函数 W 、 Q 等。无有效功时，化学反应的等温反应过程热 Q ，即热效应。

无有效功的恒容过程： $Q_v = \Delta U$ ，记为 $\Delta_r U$

无有效功的恒压过程： $Q_p = \Delta H$ ，记为 $\Delta_r H$

将过程函数与体系容量性质（状态函数变化量）联系在一起。

式子表明：当化学反应在等温等容（或等压）下发生，系统与环境无功交换，反应热效应等于反应前后系统的热力学能（或焓）的变化量。

结论：对一般反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$
 $Q = \sum \nu_i H_m(\text{产物}) - \sum \nu_i H_m(\text{生成物})$

产物是理想气体或凝聚态物质都有： $\Delta_r U_{111} = 0$

$$\text{则：} \Delta_r H_1 = \Delta_r U_{11} + p_1 (V_2 - V_1)$$

$\Delta_r H_1$ 是恒压热效应， $\Delta_r U_{11}$ 是恒容热效应

即：恒压热效应 = 恒容热效应 + $p \Delta V$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta V$$

(1) 对凝聚态反应体系： $\Delta V \approx 0$

则：恒压热效应 \approx 恒容热效应，

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U \quad \text{或} \quad \Delta_r H_m \approx \Delta_r U_m$$

影响热效应的因素有：

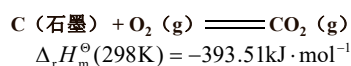
- (1) 反应的本性； (3) 反应物的存在形态；
- (2) 反应的温度； (4) 反应方程式的写法。

2. 热化学方程式

反应进度为1摩尔 ($\xi = 1\text{mol}$) 时的反应热效应称为摩尔反应热效应，记为 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 。

要求：

- (1) 完整的化学计量方程式；
- (2) 注明反应的温度和压强(或体积)，如： $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$
- (3) 注明反应体系中各物质的存在形态，包括s、l、g、晶型等。

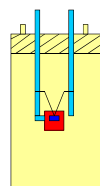


(2) 纯气相反应或有气体参与的多相反应

其中的气体可视为理想气体， $p \Delta V = RT \Delta n(\text{g})$

即： $\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta V = \Delta_r U + RT \Delta n(\text{g})$

$$\text{或：} \Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \sum \nu_B(\text{g})$$



氧弹（量热计）或卡计

$$Q_V = C \Delta T$$

Hess定律 (Hess's Law)

1840年, 盖斯从大量实验数据中总结出著名的Hess定律.

Hess定律: 化学反应的热效应只与反应的始态和末态有关, 与反应的具体途径无关, 也称**热效应总值一定定律**.

盖斯定律的使用不是无条件的, 只有满足一定条件才能使用. 其条件为: **需规定反应进行的环境条件**.

等容反应: $Q_V = \Delta_r U$

等压反应: $Q_p = \Delta_r H$

上式将本来是过程量的热效应与状态函数 $\Delta_r U$ 或 $\Delta_r H$ 联系起来, 而后者是与途径无关的, 故在规定了反应的进行条件(等容或等压)时, 反应的过程量 Q 也可能具有某种状态函数的性质.

注意: 应用盖斯定律时, 反应不能有有用功, 如电功等.

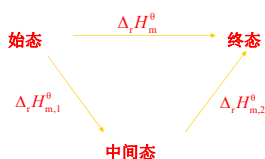
解: 所需计算的反应可以由已知条件中所列的三个反应组合得到, 反应的总热效应便可由此三个反应的热效应求出.

将(1) \times 2+(2) \times 3-(3)即得题给的反应, 故有:

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta_r H_1 \times 2 + \Delta_r H_2 \times 3 - \Delta_r H_3 \\ &= 2 \times (-393.15) + 3 \times (-286) - (-1560) \\ &= -85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

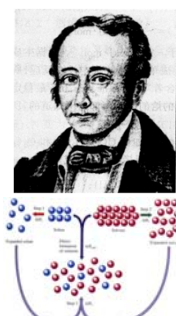
实际上, 由石墨和氢气直接化合生成乙烷是非常困难的, 用量热的手段直接测定此反应的热效应几乎是不可能的, 但是用热化学方法, 利用盖斯定律, 可以由其它较容易获得的反应热效应求出.

盖斯定律:



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^0 &= \Delta_r H_{m,1}^0 + \Delta_r H_{m,2}^0 \\ \text{或} \quad \Delta_r H_m^0 &= \sum \Delta_r H_{m(i)}^0\end{aligned}$$

化学反应不管是一步完成还是分几步完成, 其反应热总是相同的.



三、反应热效应

1. 生成焓(enthalpy of formation):

$1p^0$ 下, 由最稳定的单质化合生成 $1p^0$ 下的 1mol 纯化合物的反应焓变, 称为此物质的标准摩尔生成焓. 记为:

$$\Delta_f H_m^0$$

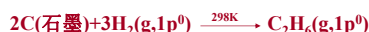
处于标准状态的稳定单质的生成焓等于零:

$$\Delta_f H_m^0(\text{稳定单质}) = 0$$

标准状态: 温度为 T , 压力为 $1p^0$.

用盖斯定律可以求解许多难以直接测定的化学反应的热效应.

例1. 求下列化学反应的热效应, 即反应的 ΔH ?



已知如下反应在298K下的热效应:



$$\Delta H = -393.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -286.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -1560.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

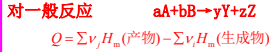
如:



$$\text{测得: } \Delta_f H_m^0 = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此反应即为HCl的生成反应, 所以, 此反应的焓变即为HCl的生成焓, 因反应在标准条件下进行, 故所得反应焓即为标准摩尔生成焓.

$$\Delta_f H_m^0(\text{HCl}, \text{g}, 298\text{K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



在规定标准参考状态下，所有稳定形态的元素的焓值为零。把等温等压下由元素形成化合物的反应中，可用功为零时所释放或吸收的热量定义为化合物的生成焓 ΔH_f 。热化学标准参考状态都选为：

压力 $p_0 = 1 \text{atm} = 101.325 \text{kPa}$ ，温度 $t_0 = 25^\circ\text{C}$ ($T_0 = 298\text{K}$)。

$$\Delta H_f = H_{m,\text{com}} - \sum_i (\nu_i H_{m,i})_{\text{clc}}$$

$$H_{m,\text{com}} = \Delta H_f + \sum_i (\nu_i H_{m,i})_{\text{clc}}$$

$$H_{m,\text{com}}^0 = \Delta H_f^0 + \sum_i (\nu_i H_{m,i}^0)_{\text{clc}} = \Delta H_f^0 \quad \text{标准生成焓}$$

$$H_m = \Delta H_f^0 + [H_m(T, p) - H_m^0] \quad \text{热力学显焓}$$

$$H_m = \Delta H_f^0 + (H_{m,T} - H_{m,298}) \quad \text{理想气体}$$

闭口系统: $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - R\Delta(nT)$

$$Q = \Delta H - R\Delta(nT)$$

$$= \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T2} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T1} - H_{m,298})_i$$

$$- R \left[\sum_P (n_i T_2) - \sum_R (n_i T_1) \right]$$

$$Q_v = \Delta H - RT\Delta n$$

定容定温

$$= \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} - H_{m,298})_i$$

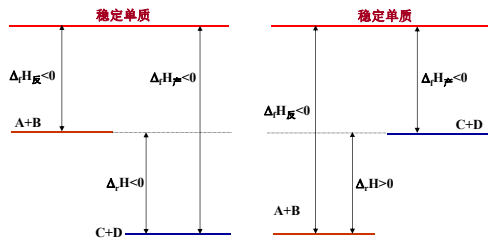
$$- RT \left[\sum_P n_i - \sum_R n_i \right]$$

由物质的生成焓可直接求出化学反应的热效应：

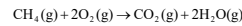
$$\Delta_r H_m^0 = \sum (\nu_i \Delta_r H_{m,i}^0)_{\text{产物}} - \sum (\nu_i \Delta_r H_{m,i}^0)_{\text{反应物}}$$

其原理可用下图表示。注意。相对化合物而言，单质的能级一般比较高。

设有反应: $A+B=C+D$



例1-4-1 甲烷和氧气的恰当混合物进入燃烧室，燃烧反应的化学计量方程为



式中，化学分子式后的符号(g)表示气相。若此反应在101.325kPa和25°C下进行，试求吸收或放出多少热量？

解

$$Q = Q_p = \sum_P n_i (\Delta H_f^0)_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0)_i$$

由附表1、2及文献[4]附表11查到的 ΔH_f^0 值，并代入上式，得到

$$Q = 1 \times (-393520) + 2 \times (-241810) - (-74850) - 2 \times 0$$

$$= -802290 \text{ J/mol}(\text{CH}_4) \quad (\text{放出热量})$$

$$Q = \sum \nu_i H_m(\text{产物}) - \sum \nu_i H_m(\text{生成物})$$

$$H_m = \Delta H_f^0 + (H_{m,T} - H_{m,298})$$

$$Q = \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T2} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T1} - H_{m,298})_i$$

$$Q_p = \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} - H_{m,298})_i$$

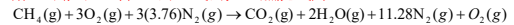
$$\Delta H_r^0 = \Delta H_c^0 = \sum_P n_i (\Delta H_f^0)_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0)_i$$

$$Q = \Delta H_c^0 + \sum_P n_i (H_{m,T2} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (H_{m,T1} - H_{m,298})_i$$

$$Q_p = \Delta H_c^0 + \sum_P n_i (H_{m,T} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (H_{m,T} - H_{m,298})_i$$

例1-4-2 初温 $T_1 = 400\text{K}$ 的甲烷气体，与 $T_1 = 500\text{K}$ 的过剩50%的空气进入燃烧室进行反应。反应在101.325kPa下进行，直到反应完成。生成气体的温度 $T_2 = 1740\text{K}$ ，试求传入燃烧室或燃烧室传出的热量为多少 J/mol (燃料)。

解 甲烷和过剩50%的氧气的完全燃烧式为



$$Q = \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T2} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T1} - H_{m,298})_i$$

$$= 1 \times (-393520 + 85231 - 9364) + 2 \times (-241820 + 69550 - 9904)$$

$$+ 11.28 \times (0 + 55516 - 8669) + 1 \times (0 + 58136 - 8682) - 1 \times$$

$$(-74850 + 3908) - 3 \times (0 + 14770 - 8682) - 11.28 \times (0 + 14581 - 8669)$$

$$= -118122 \text{ J/mol}(\text{CH}_4) \quad (\text{燃烧室传出热量})$$

四 基尔霍夫定律(Kirchoff's Law)

由前面介绍的热化学数据可以计算某温度下的化学反应焓变，手册中所收录的热化学数据，一般是298.15K下的数据，但化学反应的反应温度往往不在298.15K，其它反应温度条件下进行的反应焓变，可以借助于基尔霍夫定律求算。

设已知 T_1 下化学反应： $A+B \rightarrow C+D$ 的焓变，求 T_2 下此反应的焓变？

设计一热化学循环：



吉布斯 (Gibbs) 函数

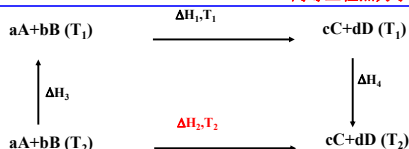
$$dh = Tds + vdp = d(Ts) - sdT + vdp$$

$$d(h - Ts) = -sdT + vdp$$

令 $g = h - Ts$ 吉布斯函数 $G = H - TS$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, p) \text{ 是特征函数}$$

g 的物理意义： g 的减少 = 可逆等温过程对外的技术功，或者说， g 是可逆等温条件下焓中能转变为功的那部分，也称吉布斯自由焓



由上图， T_2 下的反应焓变可由下式计算：

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]dT + \int_{T_1}^{T_2} [cC_{p,m}(C) + dC_{p,m}(D)]dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

定义： $\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,m}(i)$

ν_i ：产物为正，反应物为负。

四个特征函数（吉布斯方程）

$$du = Tds - pdv \quad u = u(s, v)$$

$$dh = Tds + vdp \quad h = h(s, p)$$

$$df = -sdT - pdv \quad f = f(T, v)$$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, p)$$

全微分条件 $\left(\frac{\partial M}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial N}{\partial s}\right)_v$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

Maxwell 关系式

亥姆霍兹 (Holmhotz) 函数

$$du = Tds - pdv = d(Ts) - sdT - pdv$$

$$d(u - Ts) = -sdT - pdv$$

令 $f = u - Ts$ 亥姆霍兹函数 $F = U - TS$

$$df = -sdT - pdv$$

f 的物理意义： f 的减少 = 可逆等温过程的膨胀功，或者说， f 是可逆等温条件下内能中能转变为功的那部分，也称亥姆霍兹自由能

四个MAXWELL关系式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

八个偏导数

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$$

4.2 热力学第二定律的分析

第一定律：主要状态函数 U，为方便引入 H

第二定律：主要状态函数 S，为方便引入熵函数？

1. 亥姆霍兹(Helmholz)自由能 F (或功函)

由克劳修斯不等式： $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

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

$$-dU + TdS \geq \delta W$$

d) 亥氏自由能 (功函) 减小原理

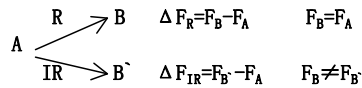
等 TV, $\dot{W}=0$: $-\Delta F \geq 0$, 或 $-dF \geq 0$

等 T, V 下, 一切自发变化过程都是向 F 减小的方向进行的亥氏自由能 (功函) 减小原理:

体系的亥氏自由能 (功函) F 永不能增加

F 函数: 等 TV 下变化过程的推动力

e) 等 TV, $\dot{W}=0$, 由同一始态出发, 可逆和不可逆不能达到同一终态



等 T 条件下:

$$-d(U-TS) \geq \delta W$$

定义: $F \equiv U-TS$

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad -dF \geq \delta W$$

a) 等 T: $-\Delta F \geq W$

- $\Delta F > W$ 为不可逆
- $\Delta F = W$ 为可逆
- $\Delta F < W$ 为不可能

2. 吉布斯自由能 G (Gibbs)

等 T: $-\Delta F \geq W$

等 TP, $P_1 = P_2$

$$W = W_{\text{ext}} + W' = P_1(V_2 - V_1) + W' = P_2V_2 - P_1V_1 + W'$$

$$-(F_2 - F_1) \geq P_2V_2 - P_1V_1 + W'$$

$$-(F_2 + P_2V_2) - (F_1 + P_1V_1) \geq W'$$

定义: $G \equiv F + PV$

$$= U - TS + PV$$

$$= H - TS$$

等 TP: $-\Delta G \geq W'$

- $\Delta G > W'$ 为不可逆
- $\Delta G = W'$ 为可逆
- $\Delta G < W'$ 为不可能

b) 等 TV, $-\Delta F \geq \dot{W}$, \dot{W} 为非体积功

说明:

a) F 为状态函数, 容量性质, 非守恒量, 绝对值未知, 单位: J

b) 等 T, 等 TV 条件下的方向判据

等 T: $-\Delta F \geq W$

等 TV: $-\Delta F \geq \dot{W}$

等 TV, $\dot{W}=0$: $-\Delta F \geq 0$

始终态一定, ΔF 一定, $W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}}$

c) F 的物理意义:

等 T 或等 TV, 体系功函减少值等于体系最大功

等 T, $\Delta F = -W_R$

F: 一定条件下, 体系对外做功的能力

说明:

a) 自由能 G 为状态函数, 容量性质, 非守恒量, 绝对值未知, 单位: J

b) 等 TP 下的方向判据

等 TP: $-\Delta G \geq W'$

等 TP, $\dot{W}=0$: $-\Delta G \geq 0$

外界对体系做功, ΔG 不可能增加

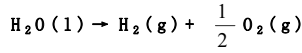
c) 吉布斯自由能减小原理:

等 TP, 自由能永不会增加

等 TP 下, 一切自发过程都向着 G 值减小的方向变化

G 值最小时为可逆过程或平衡

G 值为等 TP 下变化过程的推动力



等 TP, $W=0$, $\Delta G > 0$, 不可能

但若 $W \neq 0$, 如电解水, 可发生, $\Delta G = -W$

d) 等 TP, $W=0$ 由同一始态出发, 可逆和不可逆不能达到同一终态

e) ΔG 的物理意义:

等 TP, 可逆过程: $-\Delta G = W_e$

即 ΔG 为等 TP 的最大有用功 (非体积功)

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots) \quad dU = T \, dS - p \, dV + \sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$H = H(p, S, n_1, n_2, \dots) \quad dH = T \, dS + V \, dp + \sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$F = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad dF = -S \, dT - p \, dV + \sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad dG = -S \, dT + V \, dp + \sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i = 0 \quad \text{反应平衡}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q = dU + p \, dV + \delta W_e$$

$$T \, dS \geq dU + p \, dV + \delta W_e$$

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

- 等熵等容过程 $-dU \geq \delta W_e$
- 等熵等压过程 $-dH \geq \delta W_e$
- 等温等容过程 $-dF \geq \delta W_e$
- 等温等压过程 $-dG \geq \delta W_e$

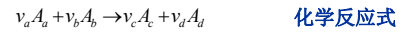
$$-d\Phi_{A,B} \geq \delta W_e > 0$$

$$-d\Phi_{A,B} = \delta W_e > 0 \quad -d\Phi_{A,B} > 0 \quad \text{可逆}$$

$$-d\Phi_{A,B} > \delta W_e > 0 \quad -d\Phi_{A,B} > 0 \quad \text{不可逆}$$

$$\text{过程自发方向的判据} \quad -d\Phi_{A,B} > 0$$

$$\text{物系平衡的标志} \quad -d\Phi_{A,B} = 0$$



$$\sum_{i=1}^r \mu_i \, dn_i = 0 \quad \rightarrow \quad dn_c \mu_c + dn_d \mu_d - dn_a \mu_a - dn_b \mu_b = 0 \quad \text{反应平衡}$$

在化学反应中, 参与反应各组元的质量之比等于相应的化学计量系数之比。故

$$\frac{dn_a}{v_a} = \frac{dn_b}{v_b} = \frac{dn_c}{v_c} = \frac{dn_d}{v_d} = d\zeta$$

$$d\zeta(v_c \mu_c + v_d \mu_d - v_a \mu_a - v_b \mu_b) = 0$$

$$d\zeta \neq 0, \quad \sum_i v_i \mu_i = 0 \quad \text{或} \quad \sum_i (v_i \mu_i) = \sum_i (v_i \mu_i)$$

这就是所要推导的单一化学反应的平衡条件。

根据 $\sum_i v_i \mu_i$ 的正负可判断反应的方向:

若 $\sum_i v_i \mu_i < 0, \sum_p v_i \mu_i < \sum_r v_i \mu_i$, 反应向右 (生成物方向) 进行;

若 $\sum_i v_i \mu_i > 0, \sum_p v_i \mu_i > \sum_r v_i \mu_i$, 反应向左 (反应物方向) 进行。

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots)$$

对于 H 、 F 和 G , 也有类似于 U 的函数式, 如 $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} n_i$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p$$

$$\text{并定义} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

μ 称为化学势, μ_i 为第组元 i 的化学势。

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

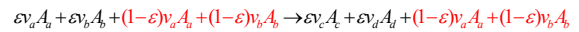
$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

结合实例来阐明化学反应的方向与化学平衡:

一闭口系统中含有 CO 与 H_2O 各 1mol 的混合气体, 在 $T=1000\text{K}$ 、 $p=1\text{atm}$ (101.325kPa) 下进行等温等压反应。反应的化学计量方程为 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

计算结果见图 1-4-1 和表 1-4-1。



$$G_{\text{tot}} = \sum_i n_i G_{m,i}$$

系统自由焓之和

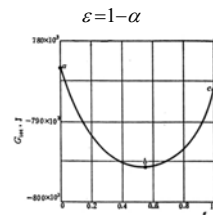


图 1-4-1 $G_{\text{tot}} - \varepsilon$ 图

$$\frac{dG_{\text{tot}}}{d\varepsilon} = 0$$

化学平衡

表1-4-1 总自由焓与反应物、生成物的化学势

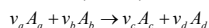
序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
\mathcal{E}	0	0.20	0.40	0.54	0.54594	0.58	0.60	0.80	1.0
G_{tot}, J	-783221	-792156	-795639	-796349	-796350	-796311	-796232	-793994	-796285
$\sum_P v_i \mu_i, \text{J}$	$-\infty$	-813050	-801523	-796532	-796350	-795344	794780	-789996	-786285
$\sum_R v_i \mu_i, \text{J}$	-783221	-786932	-791716	-796135	-796350	-797648	-798459	-809988	$-\infty$
反应方向	$\sum_P v_i \mu_i < \sum_R v_i \mu_i$ 反应向右进行				$\sum_P v_i \mu_i = \sum_R v_i \mu_i$ 化学平衡		$\sum_P v_i \mu_i > \sum_R v_i \mu_i$ 反应向左进行		
备注	图 1-4-1 上 a 点				图 1-4-1 上 b 点				图 1-4-1 上 c 点

关于平衡常数，必须指出以下几点：

1. 平衡常数定义式中的分压力 p_i 、摩尔浓度 C_i 或摩尔成分 x_i 分别指参与反应各组元的相应量，其指数为化学计量系数；
2. K_p 、 K_c 和 K_x 都是理想气体化学反应的平衡常数。其中 K_p 和 K_c 仅是温度的函数，而 K_x 不仅与温度有关，还与压力有关；
3. K_p 和 K_x 都是无量纲量；
4. 式(1-4-26b)所示的 K_p 定义为标准的传统定义，即分子为生成物的分压力，分母为反应物的分压力。有些作者将其倒数定义为平衡常数。所以，在查阅 K_p 的图表时必须弄清反应的计量方程及作者对 K_p 的定义；
5. 较为复杂反应的平衡常数往往可由简单反应的平衡常数求得。因为平衡常数仅取决于反应物与生成物，和中间过程无关；
6. 若反应涉及液态和固态物质，仍可按式(1-4-25)求反应的 K_p 值，此时不必考虑固态和液态物质，仍可按由单相反应导得的式(1-4-25)求 K_p 值；（前提是一定温度和一定饱和蒸气压）
7. 对于非理想气体，只要将分压力 p_i 换以逸度 f_i ，即可。

4.3 化学反应的平衡常数及平衡成分

根据平衡条件式(1-4-21a)来推导理想气体的化学反应的平衡常数。



$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad \mu_i = G_{m,i}^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)$$

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad \sum_i v_i \mu_i^0 = \Delta G_r^0 \quad \sum_i v_i RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) = RT \ln \left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{v_c} \left(\frac{p_d}{p_0} \right)^{v_d} \left(\frac{p_a}{p_0} \right)^{-v_a} \left(\frac{p_b}{p_0} \right)^{-v_b}$$

可以推得：

$$\ln \left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{v_c} \left(\frac{p_d}{p_0} \right)^{v_d} \left(\frac{p_a}{p_0} \right)^{-v_a} \left(\frac{p_b}{p_0} \right)^{-v_b} = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad \text{令} \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{v_c} \left(\frac{p_d}{p_0} \right)^{v_d}}{\left(\frac{p_a}{p_0} \right)^{v_a} \left(\frac{p_b}{p_0} \right)^{v_b}}$$

$$\text{则} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

K_p 是以分压力表示的化学反应的平衡常数，其普遍式为

$$K_p = \frac{\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i}}{\prod_k \left(\frac{p_k}{p_0} \right)^{v_k}}$$

$$K_x = \frac{x_c^{v_c} x_d^{v_d}}{x_a^{v_a} x_b^{v_b}}$$

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta v}$$

$$\text{则} \quad K_c = \frac{C_c^{v_c} C_d^{v_d}}{C_a^{v_a} C_b^{v_b}}$$

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p_0} \right)^{\Delta v}$$

K_c 是以浓度表示的平衡常数。