

物理化学

Physical Chemistry

绪论 Introduction

- § 0.1 什么是物理化学
- § 0.2 物理化学的内容
- § 0.3 物理化学的研究方法
- § 0.4 学习物理化学的意义
- § 0.5 如何学好物理化学
- § 0.6 物理量的表示及运算
- § 0.7 教材与参考书

总目录

§ 0.1 什么是物理化学

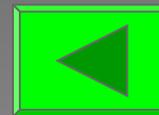


物理化学定义

物理化学又称理论化学，是化学类的基础学科也是一门边缘学科。

定义：应用物理学原理和方法研究有关化学现象和化学过程的一门科学。

它是从物质的化学现象与物理现象的联系入手来研究化学变化基本规律的一门科学。



§ 0.1 什么是物理化学



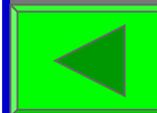
化学变化总伴随着物理变化

化学反应中常伴有能量的吸收或放出，有压力、温度、密度、形态等的变化，有光的发射或吸收，有声响，有电动势、电流等……

放烟火：火药燃烧的化学变化过程中，伴随有彩色光、声响等物理现象

$\text{NaOH} + \text{HCl}$ ：中和反应，伴随放热的物理现象

电池：电池反应，伴随电流的物理现象



§ 0.1 什么是物理化学



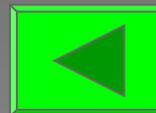
化学变化可以通过改变物理变化进行控制

物理条件的变化也影响着化学变化，如：压力、温度、浓度等变化的影响。

加热可以使 NaHCO_3 发生分解反应。



加压可以提高合成氨的产率

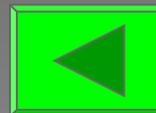


§ 0.1 什么是物理化学



物理化学研究的切入点

化学现象与物理现象之间存在着密切联系
物理化学研究的正是这种联系
从这种联系中找出化学反应具有普遍性的规律
物理化学是研究普遍性的规律的科学，而不是
研究具体的某个反应。



§ 0.2 物理化学的内容

1 化学热力学

化学变化的能量效应——
热力学第一定律

化学变化的方向和限度——
热力学第二定律

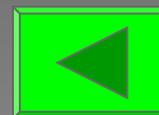
2 化学动力学

化学反应进行的速度

化学反应进行的具体步骤

3 结构化学

化学性质与微观结构之间的关系

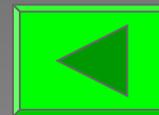


§ 0.3 物理化学的研究方法



物理化学研究的特点

-
- 理论上、实验上均采用与物理学近似的方法
- 如实验常采用：测温度、压力、浓度，观颜色、声现象，测电流、磁场等.....



§ 0.3 物理化学的研究方法



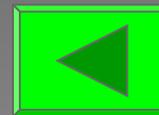
物理化学研究的主要理论

研究物质的宏观性质，经验的

研究物质的微观与宏观的联系，
用统计平均，半经验半理论的

研究物质的微观性质，纯理论的

本课程不涉及量子力学内容

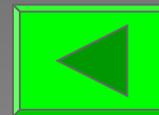


§ 0.4 学习物理化学的意义



对实际应用的意义

- ①直接的：直接的应用于实际过程
化学反应：如何提高产率、如何提高速率
下雪天马路上撒盐，可以使雪融化
- ②间接的：学会物理化学的思维方法
 - a 实践→归纳总结→理论→实践
 - b 模型→演绎推理→理论→实践
 - c 理想化→修正→实际过程

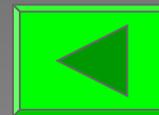


§ 0.4 学习物理化学的意义



对学习其他课程的意义

- ①对先行课：巩固加深已学课程的印象
解决如何应用高等数学、大学物理的理论
解决如何从理论上解释无机化学、有机化学
和分析化学的某些结论
- ②对后序课：是化工、轻工、材料、生物、制
药等类专业的专业课程的理论基础
解决化工原理、化工热力学主要理论基础



§ 0.4 学习物理化学的意义



什么是学好了物理化学

①及格水平：

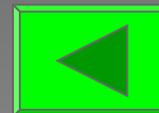
掌握了物理化学课程内容、会作物理化学题

②中等水平：

掌握物理化学原理，并会应用物理化学原理
(会应用到其它课程)

③优良水平：

学会物理化学的科学思维方法，并能灵活应用

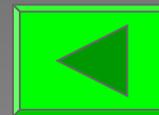


§ 0.5 如何学好物理化学



《物理化学》课的特点

首先要了解《物理化学》课程的特点：

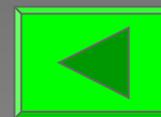


§ 0.5 如何学好物理化学



学好《物理化学》课的要求

要学《物理化学》课程就要做到：



§ 0.6 物理量的表示及运算



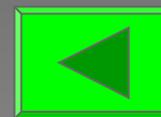
物理量=数值×单位

物理量=数值×单位 如:压力 $P=101.325\text{kPa}$

注意事项:

- 1 物理量不是纯数，是有量纲的。
- 2 用物理量表示的方程式中，有加、减、比较时，要求量纲、单位相同。

如: $C_{p,M} = \{58 + 75.5 \times 10^{-3} (T/K) - 17.9 \times 10^{-6} (T/K)^2\} \text{J/mol/K}$



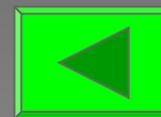
§ 0.6 物理量的表示及运算



物理量 = 数值 \times 单位

注意事项:

- 3对数、指数中的变量应当是纯数而不是物理量 $\ln (X/[X])$ 、 $e^{x/[x]}$ ，有时候 $X/[X]$ 也用 X 代替但仍是纯数。
- 4作图、列表应当用纯数，不能用物理量。



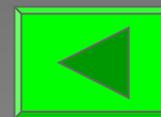
§ 0.6 物理量的表示及运算



物理量 = 数值 × 单位

注意事项：

- 5采用国际单位制，可用词头。
如：J、kJ
- 6“物质的量” n ，不能叫摩尔数。
如： $n=4\text{mol}$ 称为物质的量等于4摩尔



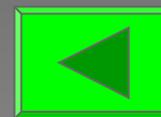
§ 0.7 教材与参考书



使用教材

《物理化学》上、下册，天津大学物理化学教研室编，高教出版社，第五版

《物理化学例题与习题》北京化工大学编，化学工业出版社



§ 0.7 教材与参考书



参考书

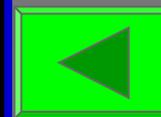
《物理化学》上、下册，南京大学物付献彩主编，高教出版社，第四版

《物理化学》上、中、下册，华东理工大学胡英主编，高教出版社

《物理化学简明教程》上，印永嘉，人民教育出版社

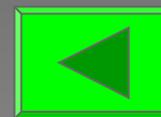
《Physical Chemistry》Sixth Edition Robert A. Alberty

《Physical Chemistry》 P. W. Atkins



物理化学

绪论就讲到这里
下节课再见!



第一章 气体

The properties of gases

§ 1-! 本章基本要求

§ 1-1理想气体状态方程及微观模型

§ 1-2道尔顿定律和阿马格定律

§ 1-3实际气体的P、V、T性质

§ 1-4真实气体状态方程

§ 1-5实际气体的液化与临界性质

§ 1-6对比状态原理与压缩因子图

§ 1-\$ 本章小结 作业

总目录

§ 1-! 本章基本要求

掌握理想气体状态方程

掌握理想气体的宏观定义及微观模型

掌握分压、分体积定律及计算

理解真实气体与理想气体的偏差、临界现象

掌握饱和蒸气压概念

理解范德华状态方程、对应状态原理和压缩因子图

了解对比状态方程及其它真实气体方程

第一章

§ 1-1 理想气体状态方程 及微观模型

一、理想气体状态方程

二、气体常数 R

三、理想气体定义及微观模型

四、理想气体 P 、 V 、 T 性质计算

第一章

§ 1-1 理想气体状态方程 及微观模型



一、理想气体状态方程

1. 三个低压定律

波义尔定律: n 、 T $V \propto 1/P$ $PV = \text{常数}$

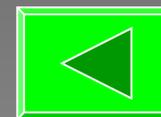
盖-吕萨克定律: n 、 P $V \propto T$ $V/T = \text{常数}$

阿费加德罗定律: T 、 P $V \propto n$ $V/n = \text{常数}$

且 $T = 273.15\text{K}$ $P = 101.325\text{kPa}$ 时

1mol 气体 $V_m = 22.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$

说明: 把某个物理量用 \bigcirc 圈上, 表示恒定



§ 1-1 理想气体状态方程 及微观模型



一、理想气体状态方程

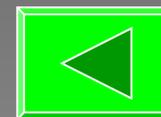
2. 理想气体状态方程

由三个低压定律可导出理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

单位: p —Pa V — m^3 T —K n —mol

理想气体状态方程由三个低压定律导出,
因此只适用于低压气体。



§ 1-1 理想气体状态方程 及微观模型



二、气体常数 R

对实际气体 $p \rightarrow 0$ 时，符合理想气体方程
 T 一定时

$$R = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

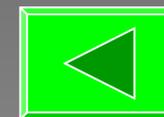
在 $pV_m - p$ 图上画线

T 时 $pV_m - p$ 关系曲线

外推至 $p \rightarrow 0$ pV_m 为常数

pV_m

p



§ 1-1 理想气体状态方程 及微观模型



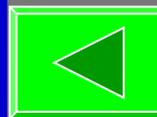
三、理想气体定义及微观模型

宏观定义：在任何温度、任何压力均符合理想气体状态方程（ $pV=nRT$ ）的气体，称为理想气体。

微观模型：
★ 分子本身不占体积，
★ 分子间无相互作用力。

对实际气体讨论：

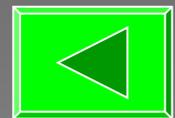
- ★ $p \rightarrow 0$ 时符合理想气体行为
- ★ 一般情况低压下可近似认为是理想气体
- ★ 温度越高、压力越低，越符合理想气体



§ 1-1理想气体状态方程 及微观模型



四、理想气体 p 、 V 、 T 性质计算



§ 1-1理想气体状态方程 及微观模型



四、理想气体 p 、 V 、 T 性质计算

● 例子

计算 25°C ， 101325Pa 时空气的密度。（空气的分子量为29）

解：



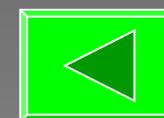
§ 1-1理想气体状态方程 及微观模型



四、理想气体 p 、 V 、 T 性质计算



两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接（细管体积可忽略），泡内密封标准状况下的空气，若一球加热至 100°C ，另一球维持 0°C 。求该容器内的压力。



§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律

一、气体混合物的组成表示

二、道尔顿分压定律

三、阿马格分体积定律

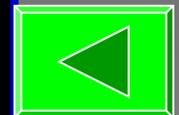
四、两者关系

第一章

§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律



一、气体混合物的组成表示



§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律



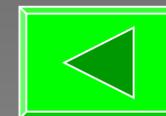
二、道尔顿分压定律

混合气体中某组份B单独存在，且具有与混合气体相同的温度、体积时所产生的压力称为组份B的分压。用 P_B 表示。

分压定律（适用于低压气体）：

推论：

道尔顿分压定律只适用于低压气体或理想气体



§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律



三、阿马格分体积定律

1. 分体积定义

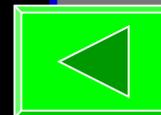
混合气体中某组份B单独存在，且具有与混合气体相同的温度、压力时所的体积称为组份B的分体积。用 V_B 表示。

2. 阿马格分体积定律

分体积定律 (适用于低压气体) :

推论:

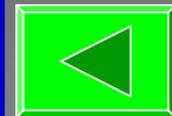
阿马格分体积定律只适用于低压气体或理想气体



§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律



四、两者关系



§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律

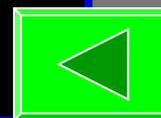
例：已知混合气体中各组分的物质的量分数分别为：氯乙烯0.72、氯化氢0.10和乙烯0.18。在保持压力101.325kPa不变的条件下，用水洗去氯化氢干燥，求剩余干气体中各组分的分压力。

解：剩余干气体为氯乙烯和乙烯

氯乙烯的物质的量分数：

氯乙烯的分压：

乙烯的分压：



§ 1-3 实际气体的P、V、T性质

二、实际气体与理想气体的差别

二、压缩因子

第一章

§ 1-3 实际气体P、V、T性质

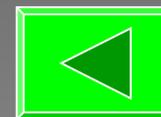


一、实际气体与理想气体的差别

1. 实际气体分子本身有体积比理想气体难压缩
2. 实际气体分子间有相互作用力(以引力为主)
比理想气体易压缩

总的结果：有时 $PV > nRT$ 、有时 $PV < nRT$ 、有时
 $PV = nRT$

3. 实际气体分子间的引力使它可以液化（理想气体不能液化）

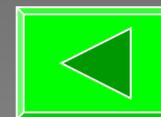


§ 1-3 实际气体P、V、T性质



二、压缩因子

注意：压缩因子的大小只表明是否容易压缩，与是否容易液化无关



§ 1-4 真实气体状态方程

对理想气体 $PV_m = RT$ 进行修正

一、压缩因子方程

二、范德华方程

三、维里方程

第一章

§ 1-4 真实气体状态方程

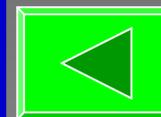


一、压缩因子方程

- ◎ 对理想气体： $PV_m = RT$ ，
- ◎ 对实际气体：
- ◎ 在 $PV_m = RT$ 公式上加一个参数进行修正

$$PV_m = ZRT, \text{ 即 } PV = ZnRT$$

科学思维方法：理想化 → 修正 → 实际过程



§ 1-4 真实气体状态方程



二、范德华方程

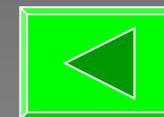
- 对理想气体 $PV_m = RT$ 可理解为：

(气体分子所受的总压力) × (1mol 分子的自由活动空间) = RT

理想气体：气体分子所受的总压力 = P (外压)

1mol 分子的自由活动空间 = V_m

(因为分子本身不占体积, 分子间无相互作用力)



§ 1-4 真实气体状态方程

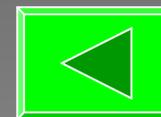


二、范德华方程

- 范德华采用硬球模型来处理实际气体：
 气体分子所受的总压力 = P (外压) + P (内压)
 1mol 分子的自由活动空间 = $V_m - 4$ (1mol 分子本身的体积)
 P (内压) $\propto 1/r^6$ $\therefore P$ (内压) = a/V_m^2
 4 倍的 1mol 分子本身的体积 = $4(L \pi \sigma^3/6) = b$



科学思维方法：理想化 → 修正 → 实际过程



§ 1-4 真实气体状态方程

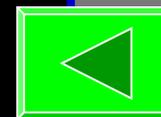


三、维里方程

-
-
- 理想气体只展开一项，忽略第二项以后各项
- B' 、 C' 、 D' ， B 、 C 、 D 依此被称为第二、第三、第四……维里系数

$$B = B'RT, C = (BB'RT + C'R^2T^2), B' = B/RT, C' = (C - B^2) / R^2T^2$$

科学思维方法：理想化 → 修正 → 实际过程



§ 1-5 实际气体的液化 与临界性质

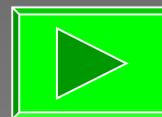
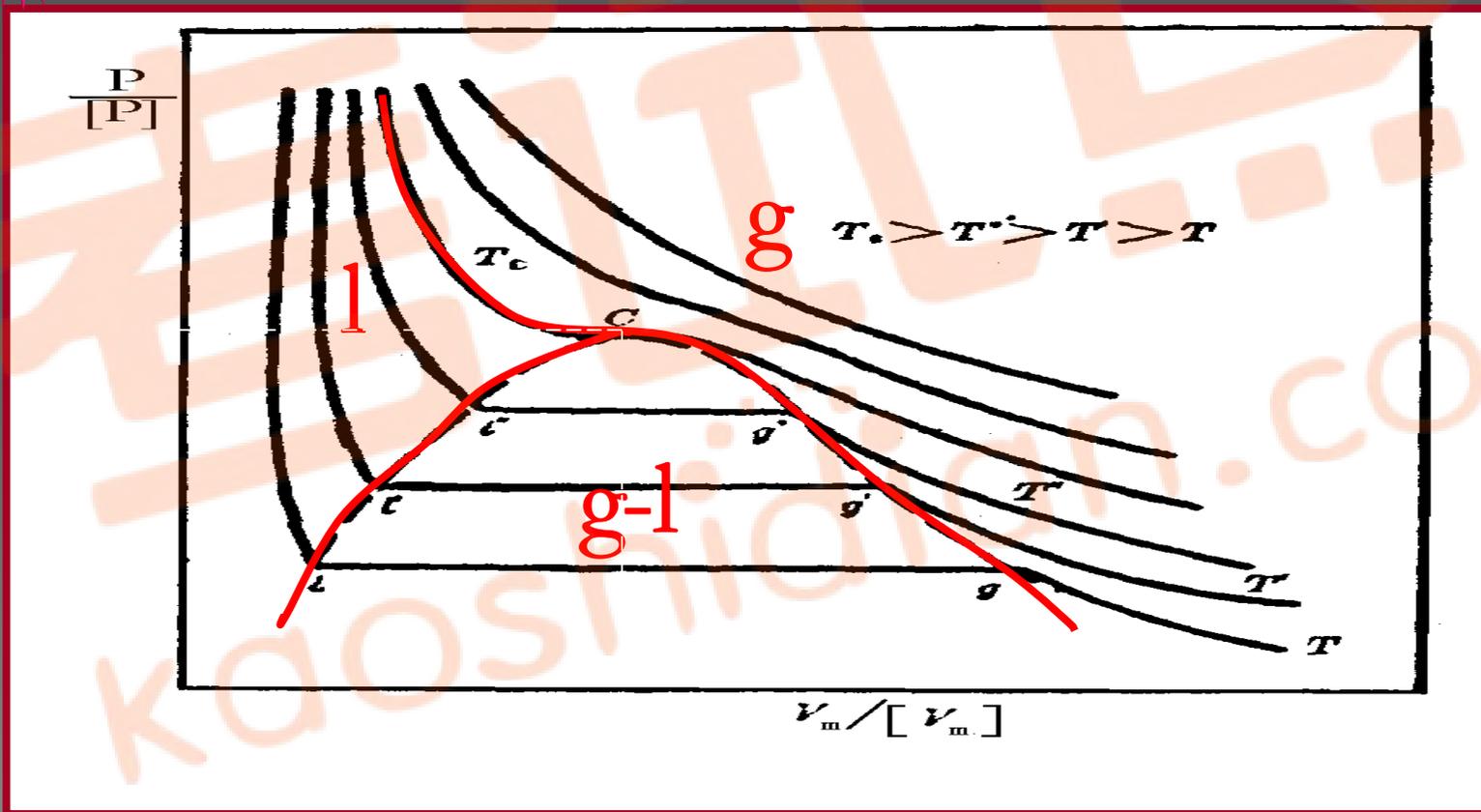
(讨论)

(图)

§ 1-5 实际气体的液化 与临界性质



一、实际气体在 $P \sim V_m$ 图上的等温线



§ 1-5 实际气体的液化

与临界性质



二、临界性质

能够使气体液化的最高温度称为此气体的临界温度。用 T_c 或 t_c 表示。临界温度是气体的一个特性参数，不同的气体具有不同的临界温度

$t_c(\text{O}_2) = -118.57^\circ\text{C}$, $t_c(\text{N}_2) = -147.0^\circ\text{C}$

临界温度下使气体液化的最低压力
临界温度和临界压力下的摩尔体积
为临界摩尔体积 $V_{m,c}$



§ 1-5 实际气体的液化

与临界性质



二、临界性质

临界温度、临界压力、临界体积的状态点成为临界点。



$V_{m,c}$, 气化热为



0

§ 1-5 实际气体的液化

与临界性质



三、饱和蒸气压、饱和温度、沸点

指定温度下气液平衡时的压力

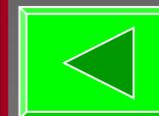
($P \sim V_m$ 图的等温线上水平线时的压力)

指定压力下气液平衡时的温度

饱和蒸气压等于外压时的温度

(沸点与饱和温度在数值上相同)

外压等于101.325kPa时的沸点



§ 1-6对比状态原理 与压缩因子图

一、对比状态原理

二、压缩因子图

三、压缩因子图使用

第一章

§ 1-6 对比状态原理 与压缩因子图



一、对比状态原理

1. 定义对比参数

对比压力: $P_r = P/P_c$, 非极性气体 (H₂ He Ne)
 $P_r = P / (P_c + 810.6 \text{KPa})$

对比温度: $T_r = T/T_c$, 非极性气体 (H₂ He Ne)
 $T_r = T / (T_c + 8\text{K})$

对比体积: $V_r = V_m/V_c$

P_r 、 T_r 、 V_r 之间大致存在着一个普遍适用的
关系式 $f(P_r, T_r, V_r) = 0$

§ 1-6 对比状态原理 与压缩因子图

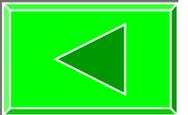


一、对比状态原理

2. 对比状态原理：若不同的气体有两个对比状态参数彼此相等，则第三个对比状态参数大体上有相同的值。 $f(P_r, T_r, V_r) = 0$

不同的气体有两个对比状态参数彼此相同，则两种气体处于同一对比状态。

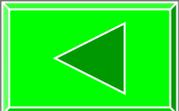
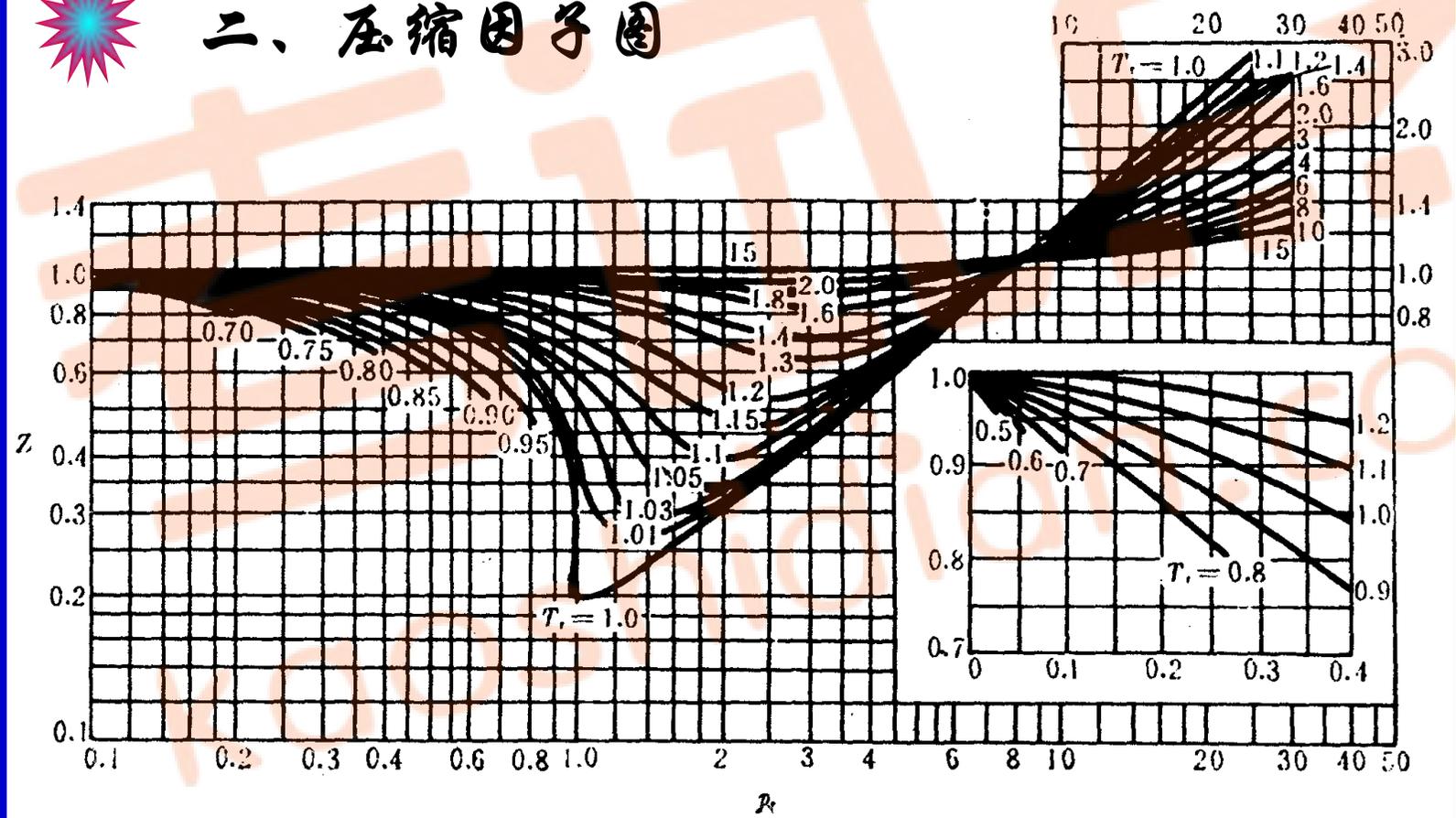
如范德华方程可表示为
$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



§ 1-6对比状态原理 与压缩因子图



二、压缩因子图



§ 1-6 对比状态原理 与压缩因子图

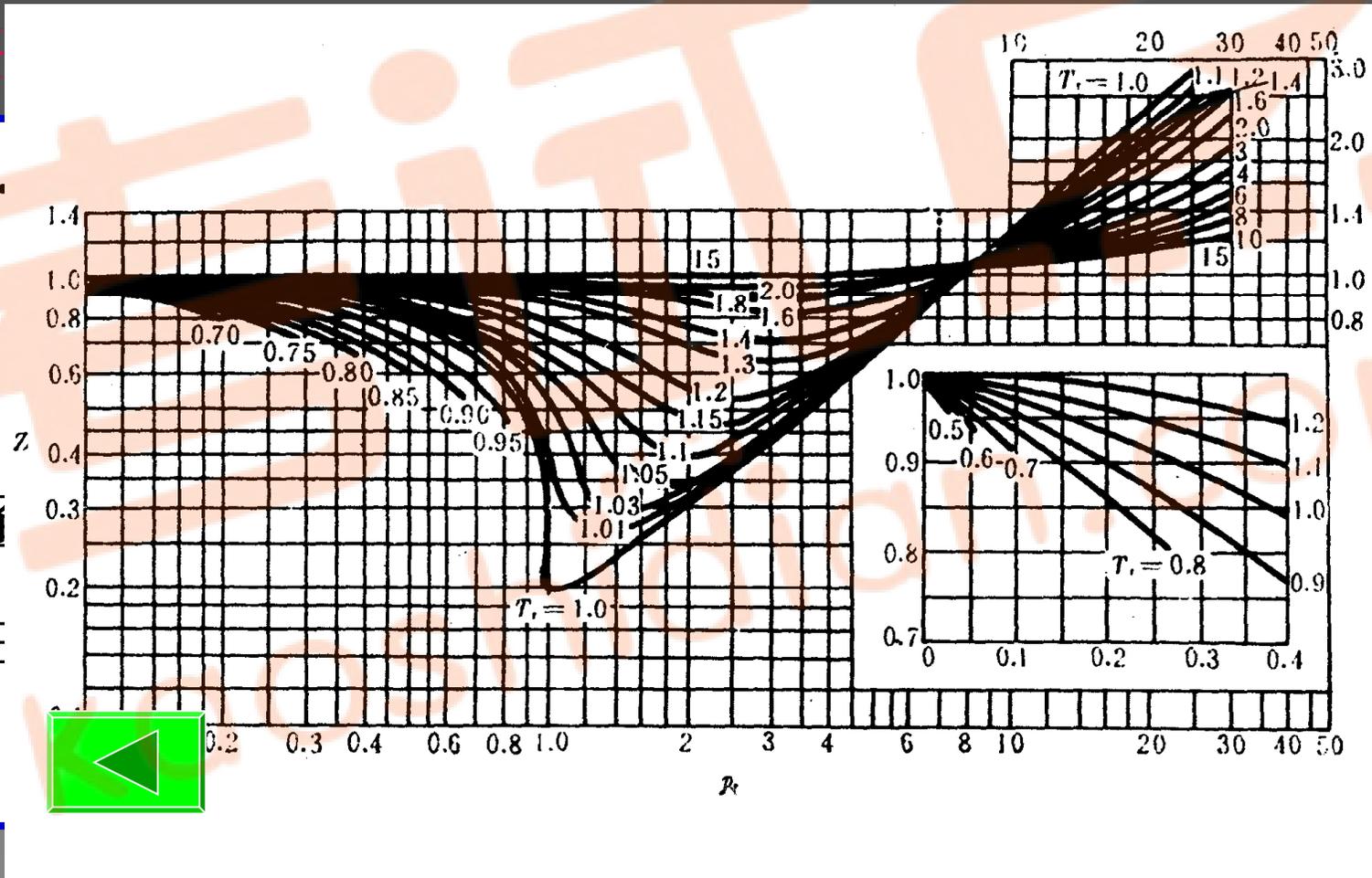


1.

①

② \bar{v}

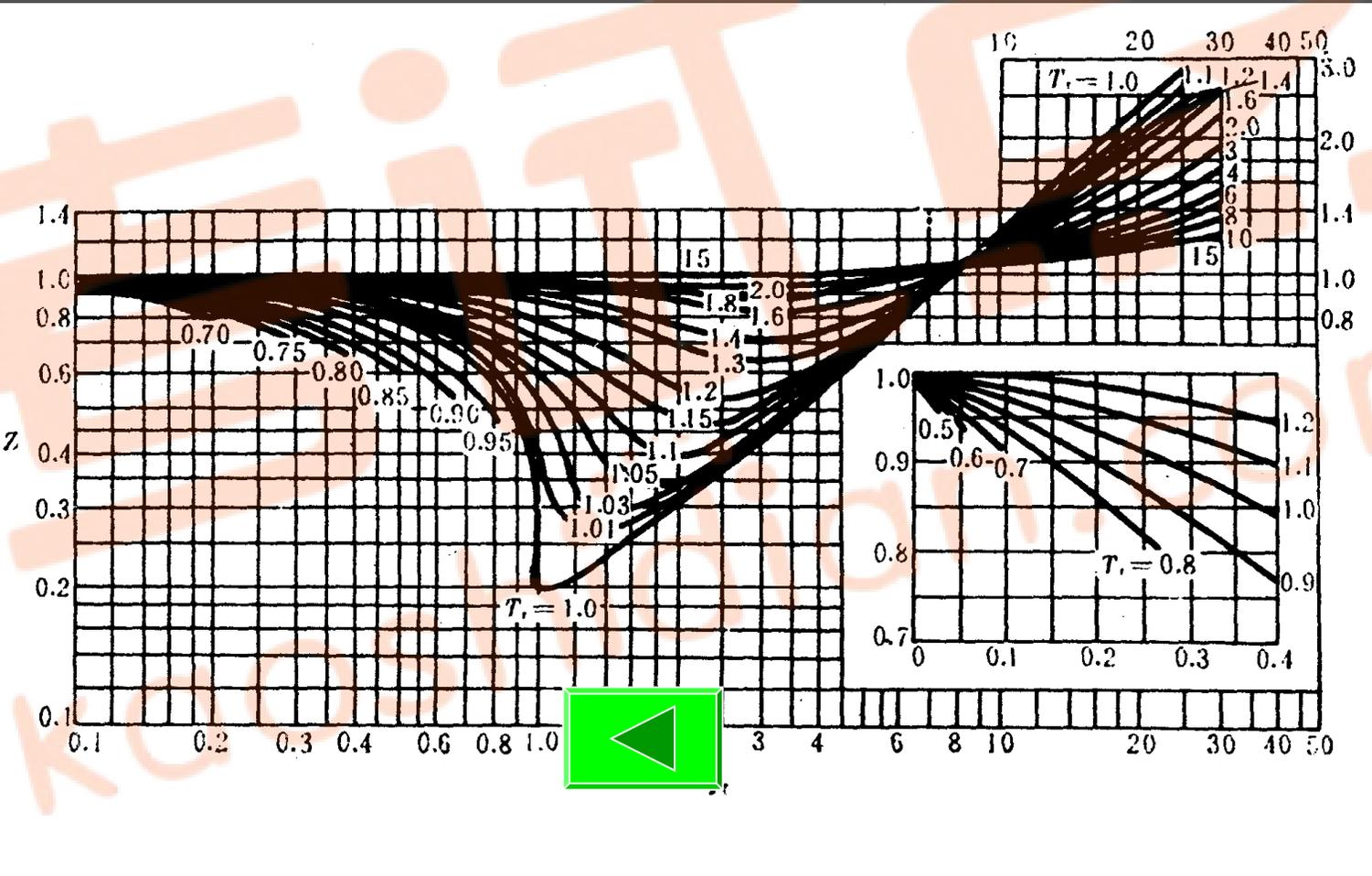
③ ρ



§ 1-6对比状态原理 与压缩因子图



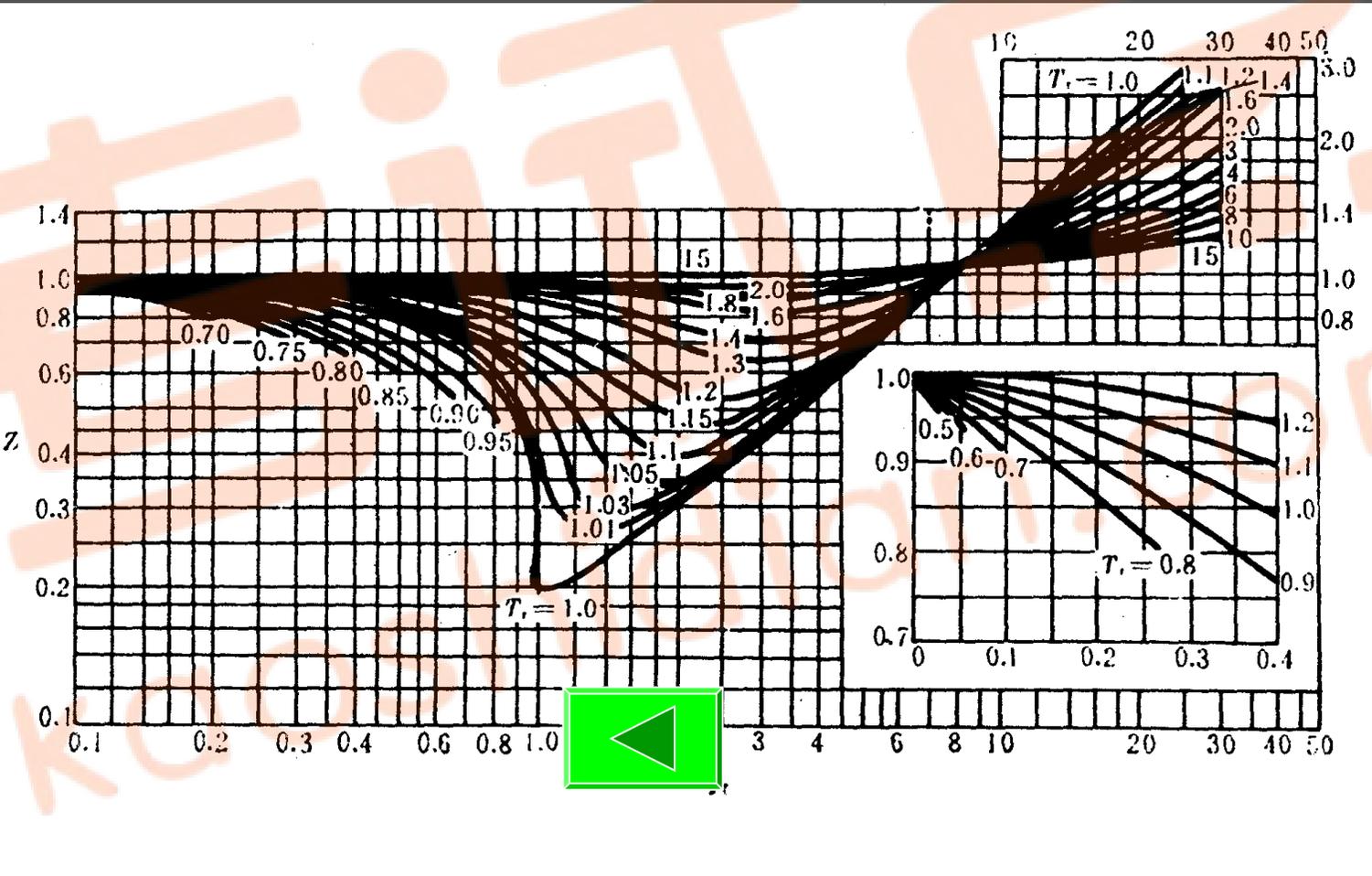
- 2.
- ① \bar{v}
- ② F
- $Z =$
- ③ \bar{v}
- 对)
- ④ F



§ 1-6对比状态原理 与压缩因子图



3.
①
②
 $Z=1$
③
得
④



§ 1-§ 本章小结

三个低压定律与理想气体状态方程

理想气体宏观定义及微观模型

分压、分压定律和分体积、分体积定律

实际气体与理想气体的区别

范德华方程与维里方程

饱和蒸气压、沸点、正常沸点、临界参数

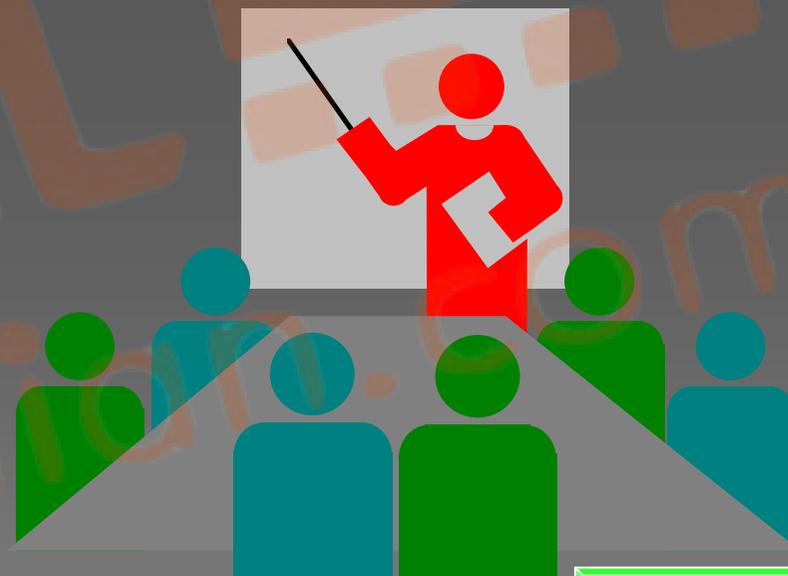
对比状态与压缩因子图

第一章

物理化学

第一章就讲到这里
下次再见！

作业：2、3、7、9、
10、13、16、18



第一章

第二章 热力学第一定律

The first law of thermodynamics

§ 2-1 本章基本要求

§ 2-1 热力学基本概念及术语

§ 2-2 热力学第一定律

§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓

§ 2-4 摩尔热容

§ 2-5 热力学第一定律对理想气体的应用

§ 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用

§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用

§ 2-8 热力学第一定律对相变化的应用

§ 2-9 热力学第一定律对化学变化的应用

§ 2-10 本章小结与学习指导 作业

总目录

§ 2-1 本章基本要求



第二章

§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term

- 一、系统与环境
- 二、系统的性质
- 三、状态和状态函数
- 四、平衡态
- 五、过程和途径
- 六、过程函数
- 七、可逆体积功
- 八、内能

第二章

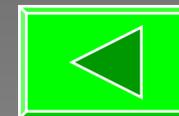
§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



一、 System and Surroundings

- System 我们要研究的那部分真实世界（研究对象）。即我们感兴趣的那部分物质或空间。也称物系或体系。
- 例子：加热一个瓶子中的空气。可以选瓶子中的空气作系统——一部分物质；也可以选瓶子内的空间作系统——一部分空间
- Surroundings: 系统之外与之有直接联系的那部分真实世界。（物质或空间）



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



一、 System and Surroundings

System 系统与环境无能量交换，
也无物质交换

System 系统与环境有能量交换，
无物质交换

System 系统与环境有能量交换，也
有物质交换

- 例子：一个氧气钢瓶，打开阀门放气的过程



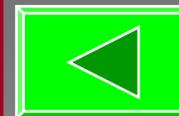
§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



二、The properties of System

1. 就是系统的宏观性质。如：P、V、T、n、 V_m 等。
2.
 - 与物质的数量无关，不具有加和性的性质。如：P、T、 V_m
 - 与物质的数量成正比，具有加和性的性质。如：V、n
 - m



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



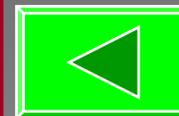
三、State of a System and State function (variables)

系统某时刻所处的状况，是系统所有性质的综合表现。

状态确定→所有性质确定

所有性质确定→状态确定

- 性质是状态的单值函数：即同一状态某一性质只能为一个值，性质是状态的函数。



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term

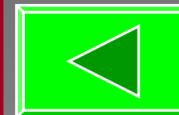


三、State of a System and State function (variables)



但当改变条件状态变化时某些状态函数变化，不是所有状态函数都改变，某些状态函数可能不变。

如理想气体等压加热： T 变化，但 P 不变



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



三、State of a System and State function (variables)



状态函数的变化量的可以设计过程计算



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term

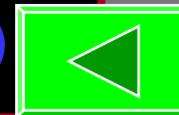


三、State of a System and State function (variables)

5. 经验规律：对组成不变的系统 ①两个强度性质确定，则所有强度性质（状态函数）确定；
②两个强度性质和一个广延确定，则所有性质（状态函数）确定。

- 由此可见：对组成及数量不变的系统，某一状态函数可表示为另外两个状态函数的函数。

如：压力可表示为体积和温度的函数 $P=f(T, V)$



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



四、Equilibrium state

1. 定义：处于某状态下的系统与其环境之间的一切联系被隔绝，他们的状态不随时间变化，则称为平衡态。

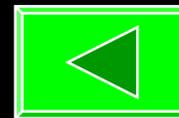
2. 平衡态必须满足的条件：

①热平衡：如果没有隔热板，则系统内 T 相同

②力平衡：如果没有刚性板，则系统内 P 相同

③相平衡：系统内相组成不变

④化学平衡：系统内化学组成不变



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term

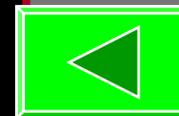


五、过程和途径

系统状态发生的任何变化

系统状态发生变化过程的具体历程

- 无相变化、无化学变化
- 有相变化、无化学变化
- 有化学变化



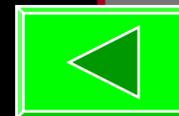
§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



五、过程和途径

- 一系列无限接近平衡条件下进行的过程
- 理解可逆过程是学好化学热力学的重点和难点
- 终态与始态相同的过程
- 系统所有状态函数变化量为0



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



五、过程和途径

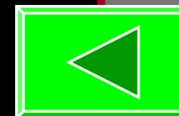
系统温度一直不变。 $T_1 = T_2 = T(\text{环}) = \text{常数}$

系统压力一直不变。 $P_1 = P_2 = P(\text{环}) = \text{常数}$

系统的体积一直不变。 $V = \text{常数}$

环境压力保持不变。 $P(\text{环}) = \text{常数}$

系统与环境没有热交换。



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term

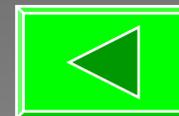


五、过程和途径

——恒温、横外压，不是恒压

——恒温、横外压，不是恒压

——恒温、横外压，不是恒压，不是可逆相变



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



六、过程函数

在系统变化过程中才产生的函数叫过程函数或途径函数。（化学热力学只涉及两个）

1 热：系统与amp;环境因温差引起交换的能量

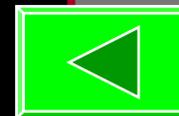
- 热：用 Q 表示

- 规定： $Q > 0$ （正值）表示系统吸热

- $Q < 0$ （负值）表示系统放热

- 热的单位：J, kJ

- 主要讨论：显热、潜热、化学过程热。



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



六、过程函数

2 功：除热之外的系统与外界交换的能量

- 功：用 W 表示

- 规定： $W > 0$ （正值）表示系统接受功

- $W < 0$ （负值）表示系统对外做功

- 功单位：J, kJ

- 主要讨论：体积功、非体积功

- （非体积功用 W' 表示）



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



六、过程函数

3. 体积功：由于系统体积变化，系统与环境交换的功称为体积功。（ $W' = 0$ 时的 W ）

4. 体积功计算（条件 $W' = 0$ ）

微小功：

功：



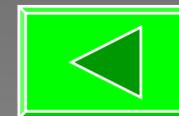
§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



六、过程函数

4. 体积功计算



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



六、过程函数

5. 过程函数的特点

① 只有系统发生一个变化时才有过程函数

热和功本身就是变化量，不能写成 ΔQ 、 ΔW

② 过程函数不仅与始、终态有关，还与途径有关

过程函数只能用原过程计算，不能设计过程计算

③ 没有全微分，只有微小量。用 δQ 、 δW 表示

④ 环积分不一定为零。（不一定 $\oint \delta Q = 0$ ）



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



七、可逆体积功

在一系列无限接近平衡条件下进行的过程，称为可逆过程，否则称为不可逆过程

微小功:

功:

δW

W



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



七、可逆体积功

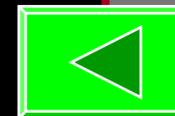
条件：体积功 $w' = 0$

可逆过程

理想气体

封闭系统、恒温

积分：



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



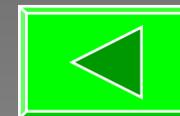
七、可逆体积功



封闭系统、理想气体、 $W' = 0$ 、
恒温、可逆过程



在公式推导过程加入的条件，
就是公式的适用条件



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



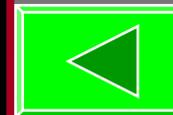
八、内能

- 系统的能量包括：动能、势能和内能
- 热力学研究中只关注内能，因此内能又称为热力学能

系统内部所有粒子微观能量总和

用 U 表示

J, kJ



§ 2-1 热力学基本概念及术语

The of thermodynamic concepts and term



八、内能

- ①分子的动能——分子的热运动，是 T 的函数。
- ②分子间相互作用势能——主要取决于分子间距离，是 V 、 T 的函数。（理想气体没有势能）
- ③分子内部的能量——电子、原子核等的能量。

状态函数

- 内能目前还无法得到其绝对值，只能计算系统发生变化时的改变量。



§ 2-2 热力学第一定律



一、文字表述:

热力学第一定律实际上就是能量守恒定律

隔离系统无论经历何种变化其能量守恒。

隔离系统中能量的形式可以相互转化，但不会凭空产生，也不会自行消灭

§ 2-2 热力学第一定律



二、数学表达式

没有物质交换，内能变化只和系统与
环境交换的能量有关

系统能量增量=系统与的环境交换的功+系统与
的环境交换的热

所以热力学第一定律数学表达式为：

$$\Delta U = Q + W$$

对变化无限小的量： $dU = \delta Q + \delta W$

第二章

§ 2-2 热力学第一定律



二、数学表达式

a、b两个途径的始、终态相同 $\Delta U(a) = \Delta U(b)$

$$\Delta U(a) = Q_a + W_a = Q_a =$$

$$\Delta U(b) = Q_b + W_b = \quad + W_b =$$

$$W_b =$$

§ 2-2 热力学第一定律



三、热力学第一定律的其他表述

- 第一类永动机不能制造出来。

第一类永动机：不需要外部提供能量就可以连续不断做功的机器。

- 隔离系统的内能为一常量。
- 内能是状态的函数。

§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓

一、恒容热与内能变

二、焓的定义

三、恒压热与焓变

四、 $Q_V = \Delta U$ 、 $Q_P = \Delta H$ 公式的意义

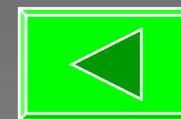
第二章

§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓



一、恒容热与内能变

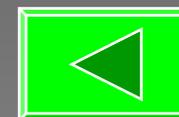
- 系统进行一个恒容且 $W' = 0$ 的过程中与环境交换的热。
- 恒容热：用 Q_V 表示
- 单位： J 或 kJ



§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓



一、恒容热与内能变



§ 2-3 恒容热、恒压热、及 焓



二、焓的定义

1. 焓用符号H表示，焓的定义： $H = U + P V$
焓的单位：与U相同 J、kJ
2. 焓的特性：状态函数、广延性质
 - 具有状态函数、广延性质的所有特性。
 - 焓是人为导出的函数本身没有物理意义。
 - 焓与内能一样目前还无法得到其绝对值，只能计算系统发生变化时的改变量。



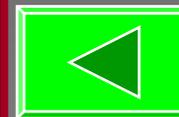
§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓



三、恒压热与焓变

1. 恒压热定义:

- 系统进行一个恒压且 $W' = 0$ 的过程中与环境交换的热。
- 恒压热: 用 Q_P 表示
- 恒压热单位: J 或 kJ



§ 2-3 恒容热、恒压热、及焓



三、恒压热与焓变

恒压且 $W' = 0$ 时: $dP = 0$, $W = -P(V_2 - V_1)$

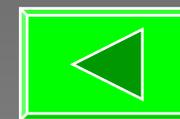
$$Q_P = \Delta U - W = \Delta U + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = H_2 - H_1$$

微小变化

(适用条件: $dP = 0$, $W' = 0$)



§ 2-3 恒容热、恒压热、及 焓



四、 $Q_v = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H$ 公式的意义



§ 2-4 摩尔热容

一、定容摩尔热容： $C_{V, m}$

二、定压摩尔热容： $C_{P, m}$

三、 $C_{V, m}$ 与 $C_{P, m}$ 的关系

四、 $C_{P, m}$ 与 T 的关系

五、平均摩尔热容

第二章

§ 2-4 摩尔热容

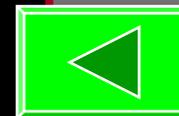


一、定容摩尔热容

1. 定容摩尔热容定义：1 mol 物质在恒容、非体积功为零条件下，仅因温度升高 1 K 所需的热

- 定容摩尔热容:用 $C_{V,m}$ 表示。
- 单位： $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- 数学定义： $C_{V,m} = \delta Q_{V,m} / dT = (\partial U_m / \partial T)_V$

此定义只适用于纯PVT变化过程



§ 2-4 摩尔热容



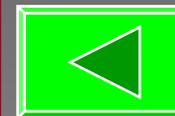
一、定容摩尔热容

2. $C_{V,m}$ 与 Q_V 、 U 的关系

Q_V 与 $C_{V,m}$ 关系:

在恒容、非体积功为零条件下: $Q_V = U$

此公式只适用于纯PVT变化恒容、 $w' = 0$ 过程



§ 2-4 摩尔热容

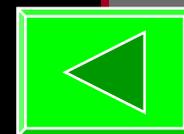


二、定压摩尔热容

1 mol 物质在恒压、非体积功为零条件下，仅因温度升高 1 K 所需的热

- 定压摩尔热容:用 $C_{P,m}$ 表示
- 单位: $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- 数学定义: $C_{P,m} = \delta Q_{P,m} / dT = (\partial H_m / \partial T)_P$

此定义只适用于纯 PVT 变化过程



§ 2-4 摩尔热容

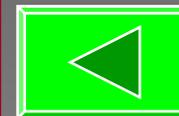
二、定压摩尔热容

2. $C_{p,m}$ 与 Q_p 、 H 的关系

Q_p 与 $C_{p,m}$ 关系:

在恒压、非体积功为零条件下: $Q_p = H$

此公式只适用于纯PVT变化恒压、 $w' = 0$ 过程



§ 2-4 摩尔热容

三、 $C_{V,m}$ 与 $C_{P,m}$ 的关系

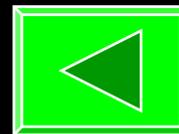
$$C_{P,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial (U_m + PV_m)}{\partial T} \right]_P - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m \therefore \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$$

$C_{P,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系为:

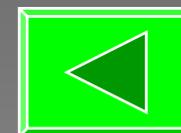


§ 2-4 摩尔热容



四、 $C_{P,m}$ 与 T 的关系

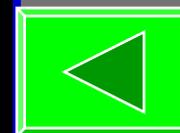
- $C_{P,m} = a + b T$
- $C_{P,m} = a + b T + c T^2$
- $C_{P,m} = a + b T + c T^2 + d T^3$
- $C_{P,m} = a + b T + c' T^{-2}$



§ 2-4 摩尔热容



五、平均摩尔热容



§ 2-4 摩尔热容

计算常压下 2mol CO_2 由 50°C 加热至 100°C 过程所吸收的热。已知 CO_2 气体的定压摩尔热容为：

解：

§ 2-4 摩尔热容

用近似公式:

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

一、理想气体的内能和焓

二、理想气体 $C_{V, m}$ 与 $C_{P, m}$ 的关系

三、理想气体恒容、恒压过程

四、理想气体恒温过程

五、理想气体绝热过程

六、理想气体绝热过程

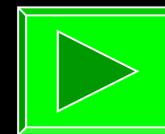
第二章

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

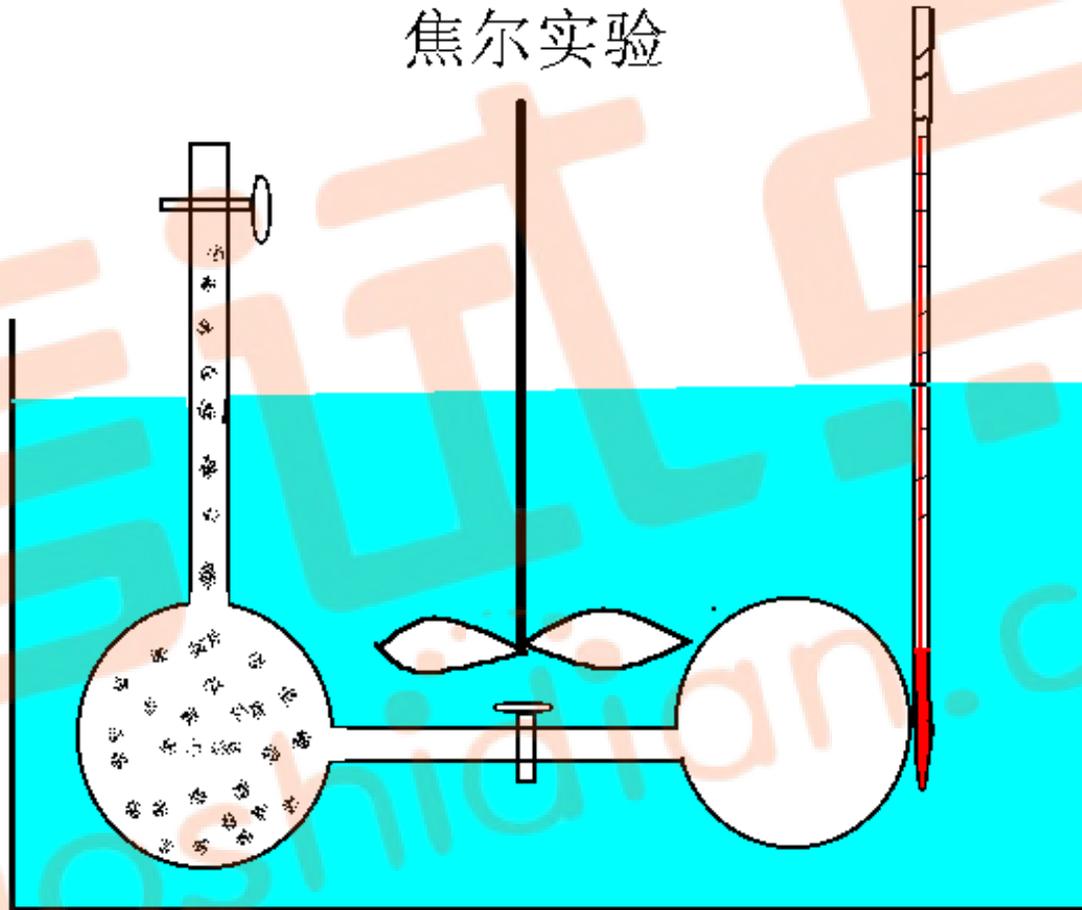


一、理想气体的内能和焓

1. 焦尔实验



焦尔实验

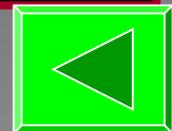


返回

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



一、理想气体的内能和焓



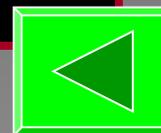
§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



一、理想气体的内能和焓

理想气体 $U=f(T)$, $(\partial U/\partial V)_T=0$, $(\partial U/\partial P)_T=0$,
 $dU = (\partial U/\partial T)_V dT = nC_{V,m} dT$

(此公式对理想气体不必恒容)



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



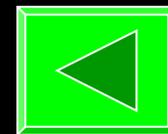
一、理想气体的内能和焓

$H=U+PV=U+nRT$, 所以 H 也只是温度的单一函数

理想气体 $H=g(T)$, $(\partial H/\partial P)_T=0$, $(\partial H/\partial V)_T=0$

$$dH = (\partial H/\partial T)_P dT = nC_{P,m} dT$$

(此公式对理想气体不必恒压)

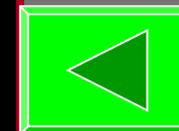


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



二、理想气体 $C_{V,m}$ 与 $C_{P,m}$ 的关系

- $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 即 $(\partial U_m / \partial V_m)_T = 0$
- $V_m = R T / P,$
- $(\partial V_m / \partial T)_P = R / P$
- 代入上式可得:
- 理想气体

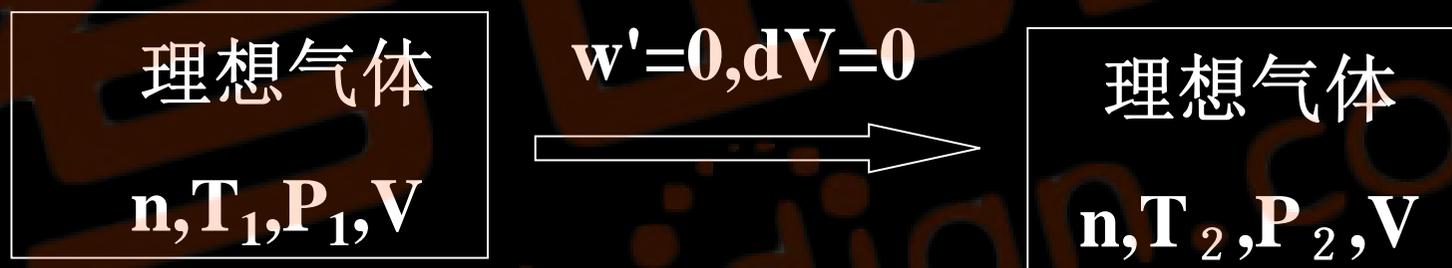


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



三、理想气体恒容、恒压过程

1. 恒容过程
理想气体恒容过程用匡图可表示为：



因为 $dV = 0, w' = 0$ 故 $W = 0, Q_V = \Delta U$



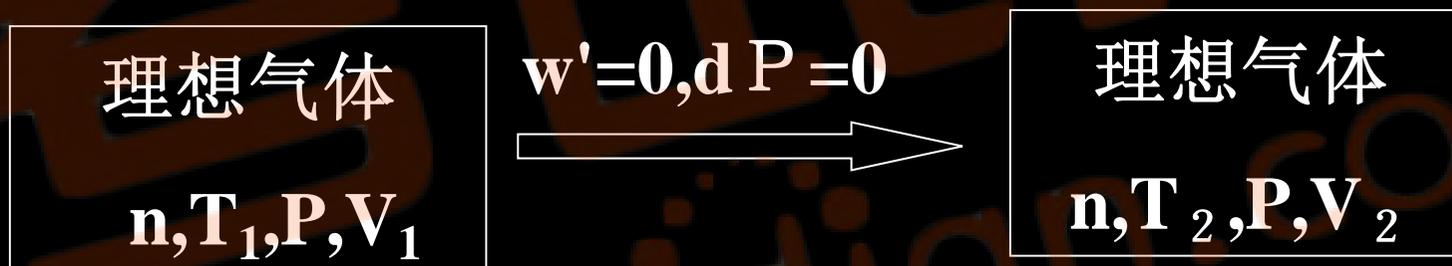
§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



三、理想气体恒容、恒压过程

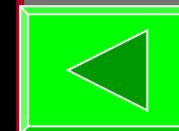
2. 恒压过程

理想气体恒压过程用匡图可表示为：



因为 $dP=0, w'=0$ 故 $W = -P(V_2 - V_1)$,

$$Q_p = \Delta H$$



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

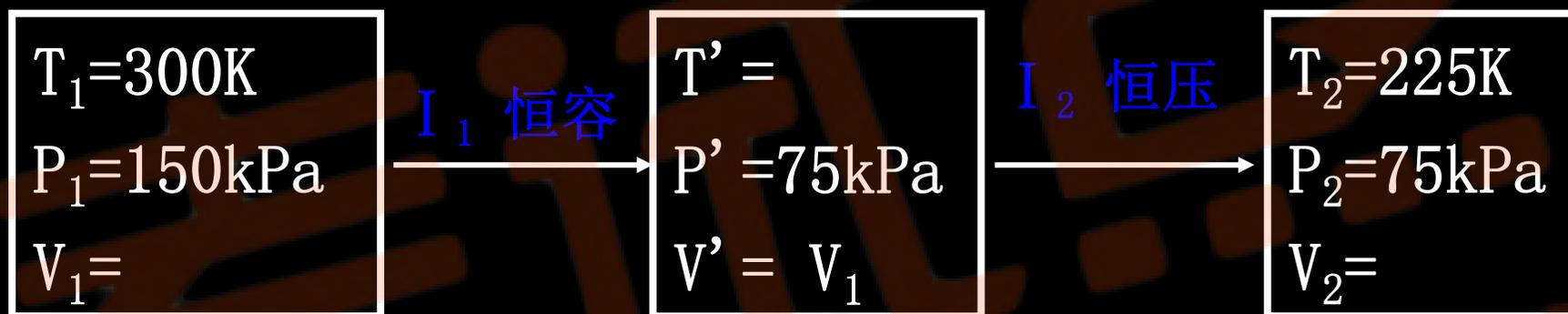
例： 5mol

• mol⁻¹ • K⁻¹

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

解:

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



I 过程第一步恒容: $P_1/T_1=P'/T'$ $T'=150\text{K}$

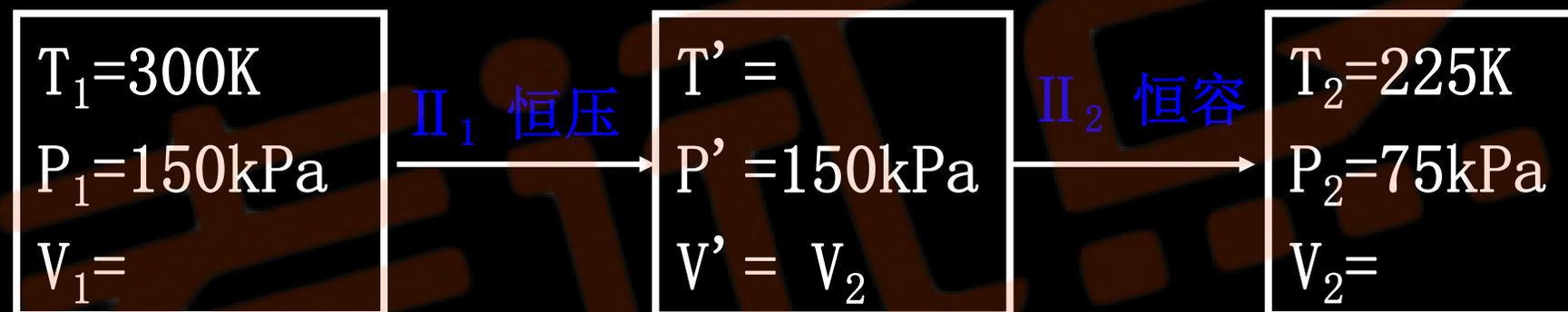
$$Q(I_1) = nC_{V,m}(T' - T_1) = 5 \times (29.10 - 8.315) \times (150 - 300) \text{ J} = -15591 \text{ J}$$

$$Q(I_2) = nC_{P,m}(T_2 - T') = 5 \times 29.10 \times (225 - 150) \text{ J} = 10913 \text{ J}$$

$$Q(I) = Q(I_1) + Q(I_2) = -15591 \text{ J} + 10913 \text{ J} = -4667 \text{ J}$$

$$W(I) = -Q(I) = 4667 \text{ J}$$

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



II 过程第二步恒容: $P_2/T_2=P'/T'$ $T' =450\text{K}$

$$W(\text{II}_1) = -P_1(V' - V_1) = -nR(T' - T_1) = -5 \times 8.315(450 - 300) \text{ J} = -6236 \text{ J}$$

$$W(\text{II}_2) = 0$$

$$W(\text{II}) = W(\text{II}_1) + W(\text{II}_2) = W(\text{II}_1) = -4667 \text{ J}$$

$$Q(\text{II}) = -W(\text{II}) = -1559 \text{ J}$$

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

本题思考：

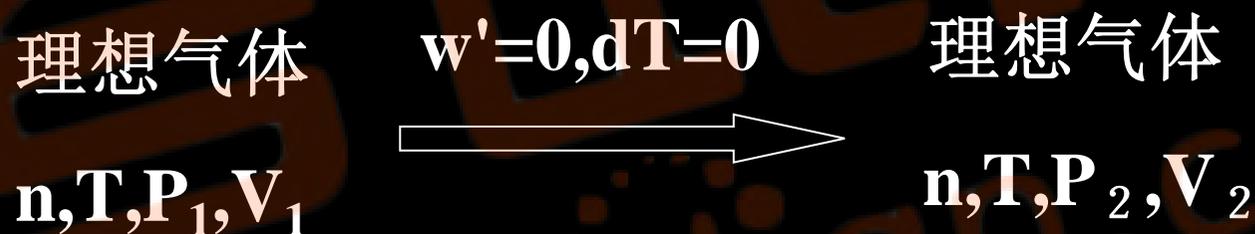
-
-
-

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



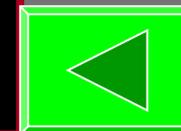
四、理想气体恒温过程

理想气体恒温过程用匡图可表示为：



因为 $dT=0$ $w'=0$ 所以 $\Delta U = \Delta H = 0$ $Q = -W$

只要 W 、 Q 求出一个就行，如何求？

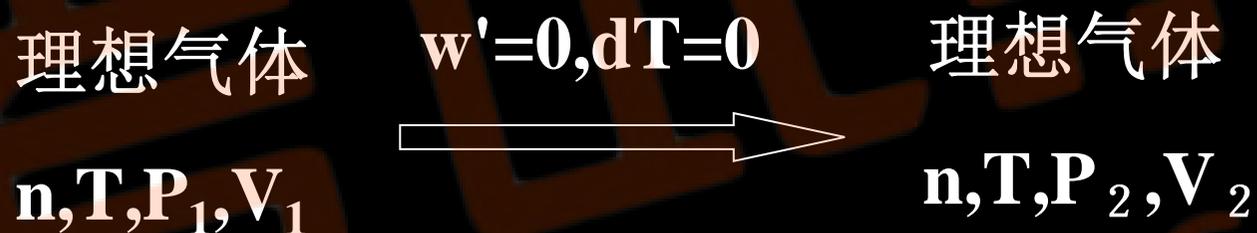


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



四、理想气体恒温过程

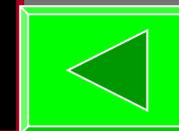
1. 恒温、恒外压过程



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

$$W = -P(\text{环})(V_2 - V_1)$$

$$Q = -W$$

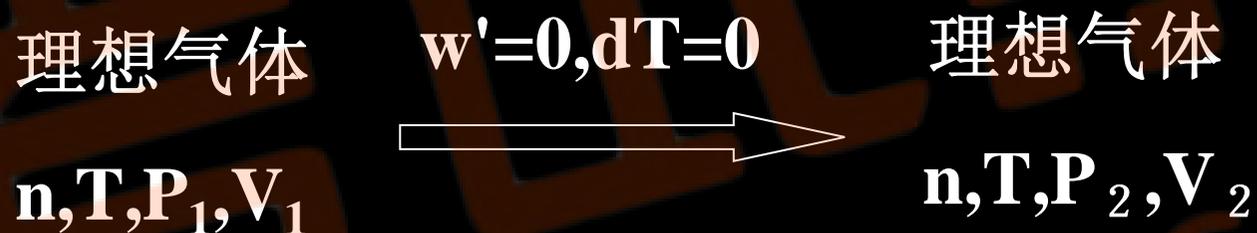


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



四、理想气体恒温过程

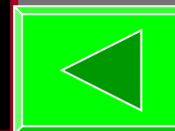
2. 恒温可逆过程



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

$$W_r = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_2/P_1)$$

$$Q_r = -W_r = nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_2/P_1)$$



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

例： 一个具有理想活塞的气缸放在298K恒温水浴中，
气缸中放入空气

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

- 4个过程始态和终态相同，且 $T_1=T_2$ ，
只计算W就行

- I 经一次恒温、恒外压膨胀

$$W(I) = [-100 \times 10^3 (1.2 - 0.3) \times 10^{-3}] \text{J} = -90 \text{J}$$

- II 经两次恒温、恒外压膨胀

$$\begin{aligned} W(II) &= W(II, 1) + W(II, 2) \\ &= [-200 \times 10^3 (0.6 - 0.3) \times 10^{-3} \\ &\quad - 100 \times 10^3 (1.2 - 0.6) \times 10^{-3}] \text{J} = -120 \text{J} \end{aligned}$$

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

● III 经三次恒温、恒外压膨胀

$$\begin{aligned}
 W(\text{III}) &= W(\text{III}, 1) + W(\text{III}, 2) + W(\text{III}, 3) \\
 &= [-300 \times 10^3 (0.4 - 0.3) \times 10^{-3} \\
 &\quad - 200 \times 10^3 (0.6 - 0.4) \times 10^{-3} \\
 &\quad - 100 \times 10^3 (1.2 - 0.6) \times 10^{-3}] \text{J} = -130 \text{J}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W(\text{IV}) &= nRT \ln(P_2/P_1) = P_1 V_1 \ln(P_2/P_1) \\
 &= [-400 \times 10^3 \cdot 0.3 \times 10^{-3} \ln(100/400)] \text{J} = -166 \text{J}
 \end{aligned}$$

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

- 本题计算结果表明：

$$|w(\text{IV})| > |w(\text{III})| > |w(\text{II})| > |w(\text{I})|$$

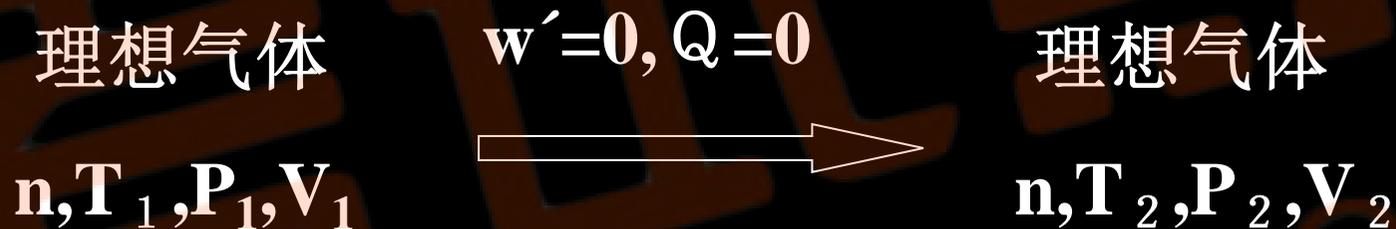
- 从同一个始态到达同一个终态，经不同途径过程函数的值不同。
- 气体恒温膨胀时，恒温可逆过程系统对环境做的功 $-W$ 最大。
- 气体恒温压缩时，恒温可逆过程系统从环境中得到的功 W 最小。

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

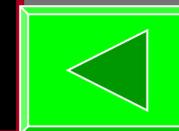


五、理想气体绝热过程

理想气体绝热过程用匡图可表示为：



如何求？

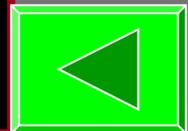


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



五、理想气体绝热过程

-
-
-

A large, dark redacted area covering most of the slide content. It features a large, faint watermark of the text '考试点' and 'kaoshidian.com' in a stylized font.

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



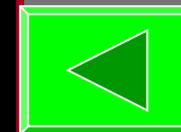
五、理想气体绝热过程

则： $-P(\text{环})(V_2 - V_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

三个方程连立可求 T_2 、 T_1



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



五、理想气体绝热过程

过程方程推导



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

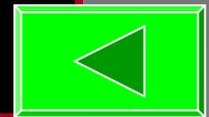


理想气体绝热过程过程方程推导

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



理想气体绝热过程过程方程推导



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

例子：64g

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

$$\text{O}_2 \quad 64\text{g}=2\text{mol} \quad C_{V,m}=C_{p,m}-R=2.5R$$



• 由过程方程

得:

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

(2) O_2 $64g=2mol$ $C_{V,m}=(5/2)R$

$t_1=25^\circ C$ $P_1=101.325kPa$ $V_1=$	$Q=0$, 不可逆 $P(\text{环})=50.662kPa$	$t'_2=$ $P'_2=50.662kPa$ $V'_2=$
\longrightarrow		

$$\left\{ \begin{array}{l} -P(\text{环})(V_2-V_1) = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \\ P_1 V_1 = n R T_1 \\ P_2 V_2 = n R T_2 \end{array} \right.$$

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用

$$\left\{ \begin{array}{l} 50662 (V_2 - V_1) / \text{m}^{-3} = 2 \times 2.5 \times 8.315 \times (T_2 / \text{K} - 298.15) \\ V_1 / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.315 \times 298.15 \\ V_2 / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.315 T'_2 / \text{K} \end{array} \right.$$

$$V_1 / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.315 \times 298.15$$

$$V_2 / \text{m}^{-3} = 2 \times 8.315 T'_2 / \text{K}$$

解之可得： $T'_2 = 255.56 \text{K}$

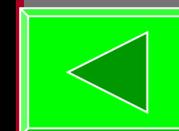
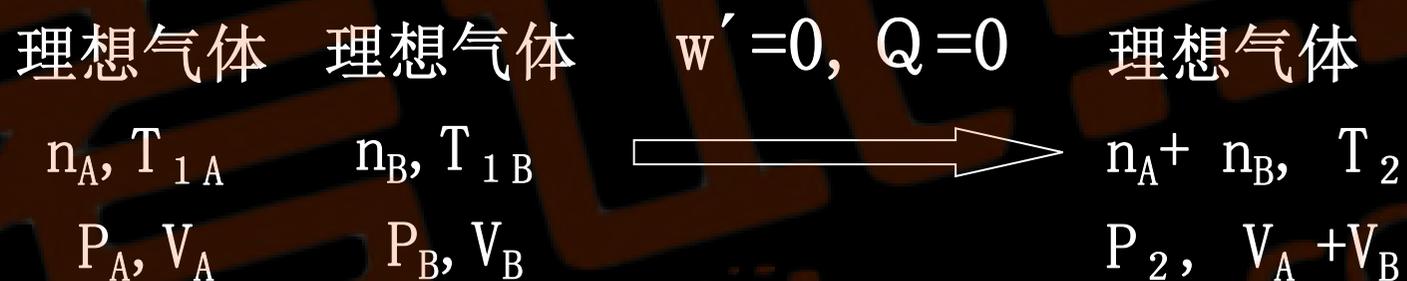
注意：绝热可逆与绝热不可逆过程的终态温度不同

§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



六、理想气体绝热混合过程

理想气体绝热恒容混合过程用匡图可表示为：

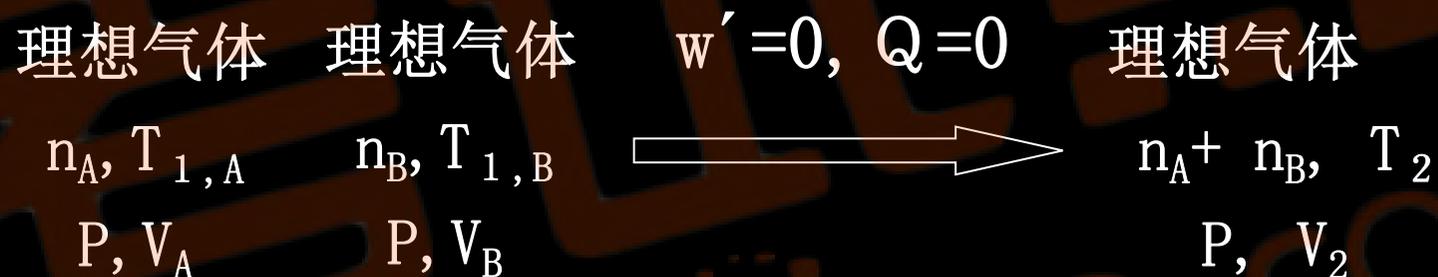


§ 2-5 热力学第一定律 对理想气体的应用



六、理想气体绝热混合过程

理想气体绝热恒压混合过程用匡图可表示为:



§ 2-6 热力学第一定律对一般

固、液体的应用

对一般固、液体的在纯 P V T 变化时：

- 忽略压力、体积变化对内能和焓的影响

$$(\partial U/\partial V)_T=0, (\partial U/\partial P)_T=0, (\partial H/\partial V)_T=0, (\partial H/\partial P)_T=0$$

- 忽略体积和体积变化, 即 $V \approx 0, dV \approx 0$

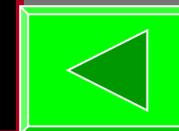
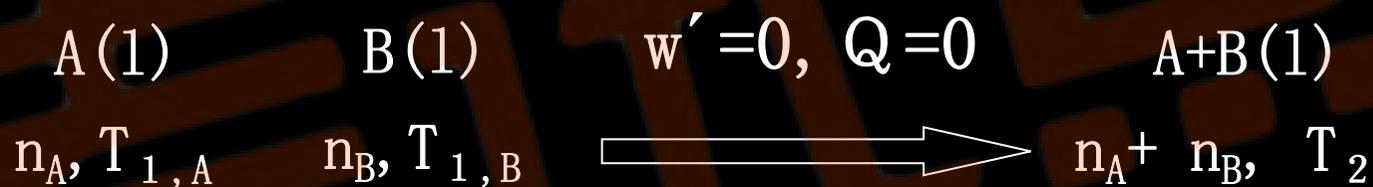
所以有：
$$C_{P,m} - C_{V,m} = [(\partial U_m/\partial V_m)_T + P](\partial V_m/\partial T)_P \approx 0$$

适用范围忽略压力、体积影响，忽略体积

第二章

§ 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用

一般液体绝热混合过程用匡图可表示为：



§ 2-6 热力学第一定律对一般 固、液体的应用

例：

§ 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用

解：

若将A与C混合， $Q=0$ 则有：

§ 2-6 热力学第一定律对一般固、液体的应用

将 (1)、(2) 式带入上式可得:

$$1.5n_A C_{P,m}(A)(t/^\circ\text{C} - 40) + 1.5n_A C_{P,m}(A)(t/^\circ\text{C} - 30) = 0$$

$$t = 35^\circ\text{C}$$

§ 2-7 热力学第一定律对 实际气体的应用

一、焦耳——汤姆生实验

二、实际气体的内能与焓

第二章

§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用



一、焦耳——汤姆生实验

1. 节流膨胀过程特征

焦耳—汤姆生实验

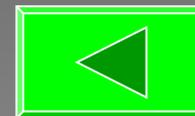
$$Q = 0, P_2 < P_1, \Delta U = W, W = W_1 + W_2$$

$$W_1 = -P_1(-V_1) = P_1V_1, W_2 = -P_2V_2, \Delta U = U_2 - U_1$$

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$(U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = 0, H_2 - H_1 = 0, \text{即 } \Delta H = 0$$

节流膨胀过程特征: $Q = 0, P_2 < P_1, \Delta H = 0$



§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用



一、焦耳——汤姆生实验

2. 节流效应

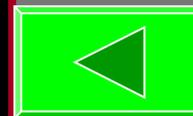
定义: $\mu_{J-T} = (\partial T / \partial P)_H$

叫节流膨胀系数或焦—汤系数

当 $\mu_{J-T} > 0$ 时, $\Delta P < 0, \Delta T < 0$ 致冷

当 $\mu_{J-T} < 0$ 时, $\Delta P < 0, \Delta T > 0$ 致热

当 $\mu_{J-T} = 0$ 时, $\Delta P < 0, \Delta T = 0$



§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用



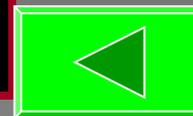
一、焦耳——汤姆生实验

3. 理想气体节流膨胀

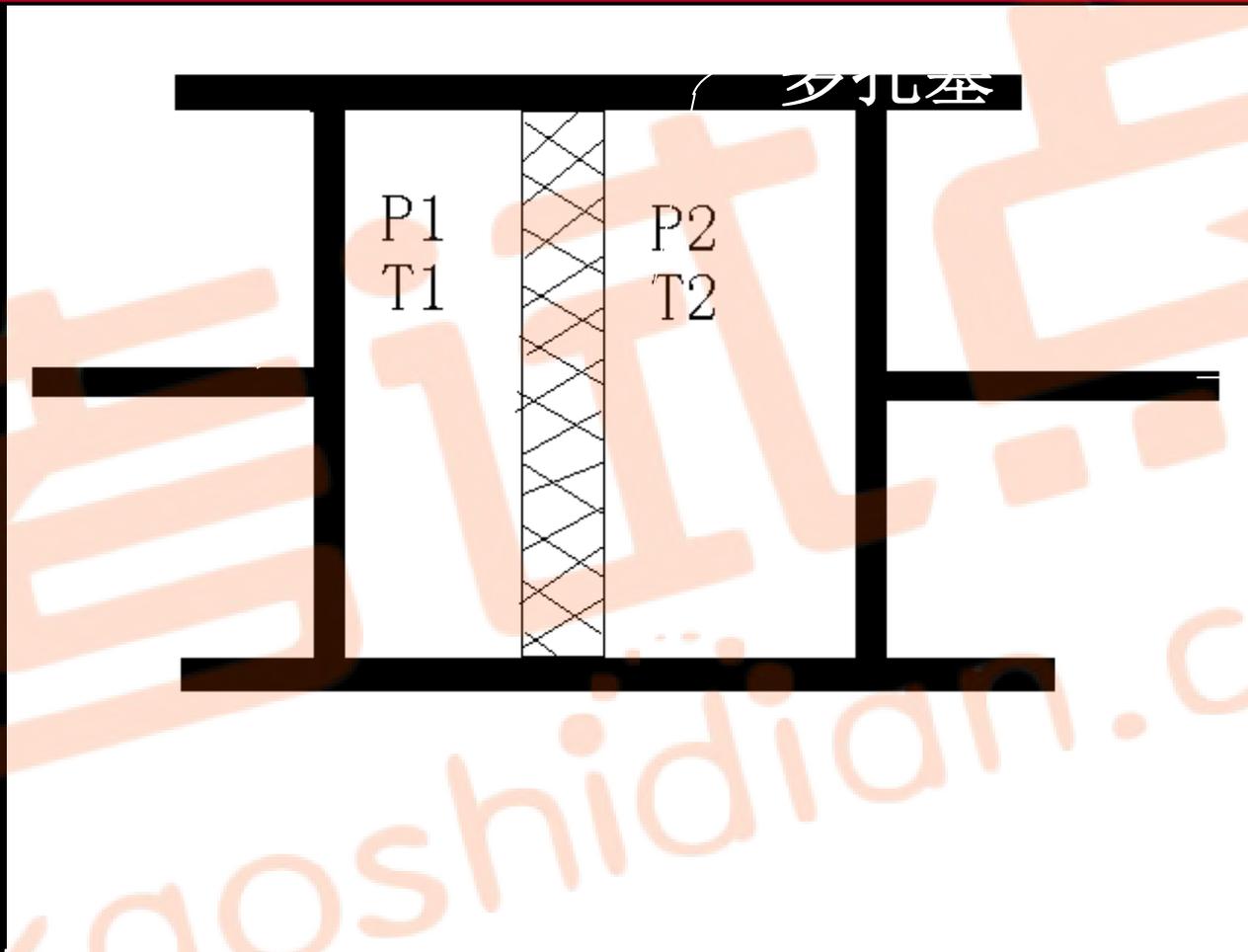
理想气体节流膨胀过程:

$$\Delta P < 0, \Delta V > 0, \Delta T = 0, Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$$

= 0



焦耳——汤姆生实验



左边恒压 P_1 ，右边恒压 P_2 ，左边 V_1 的气体经过多孔塞进入右边体积为 V_2



§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用



二、实际气体的内能与焓

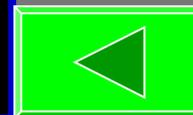
对实际气体节流膨胀过程

$$\Delta T \neq 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \neq 0$$

H不仅是T的函数，也是P或V的函数

$$\therefore H=f(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = nC_{p,m} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$



§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用



二、实际气体的内能与焓

可以证明：U不仅是T的函数，也是P或V的函数

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

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

$$dU = nC_{V,m} dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

$(\partial U/\partial V)_T$ 的计算方法将在热力学第二定律给出

ΔU 、 ΔH 的计算在学完热力学第二定律后给出

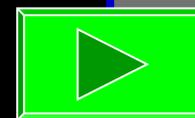
§ 2-7 热力学第一定律对 实际气体的应用

例：

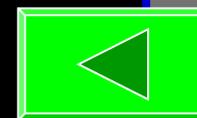
§ 2-7 热力学第一定律对实际气体的应用

解：

根据题意设计过程如下：



§ 2-7 热力学第一定律对 实际气体的应用



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

一、相变与相变焓定义

二、纯组分相变种类

三、可逆相变与不可逆相变

四、相变焓与温度关系

五、可逆相变过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q

六、不可逆相变过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q

第二章

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



一、相变与相变焓定义

1. 相：系统中性质完全相同的均匀部分
 - 完全相同是指化学性质与物理性质都完全相同
 - 均匀是指均匀到分子级
2. 相变：系统中物质在不同相之间的转变



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

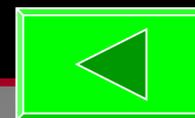


一、相变与相变焓定义

3. 相变焓：1mol纯物质于恒定温度T及该温度的平衡压力下，发生相变时对应的焓变或热，也称相变热。（或摩尔相变焓、摩尔相变热）

- 用 $\Delta_{\text{相变}}H_m(T)$ 表示
- 单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 例如：100℃、101.325kPa时水的蒸发焓为

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(373.15\text{K})=40.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



二、纯组分相变种类



$$\Delta_{\text{冷凝}} H_m = -\Delta_{\text{vap}} H_m$$

vap 蒸发



$$\Delta_{\text{凝华}} H_m = -\Delta_{\text{sub}} H_m$$

sub 升华



$$\Delta_{\text{凝固}} H_m = -\Delta_{\text{fus}} H_m$$

fus 熔化



$$\Delta_{\text{trs}} H_m$$

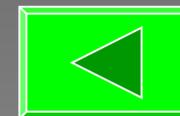
trs 转变

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



三、可逆相变与不可逆相变

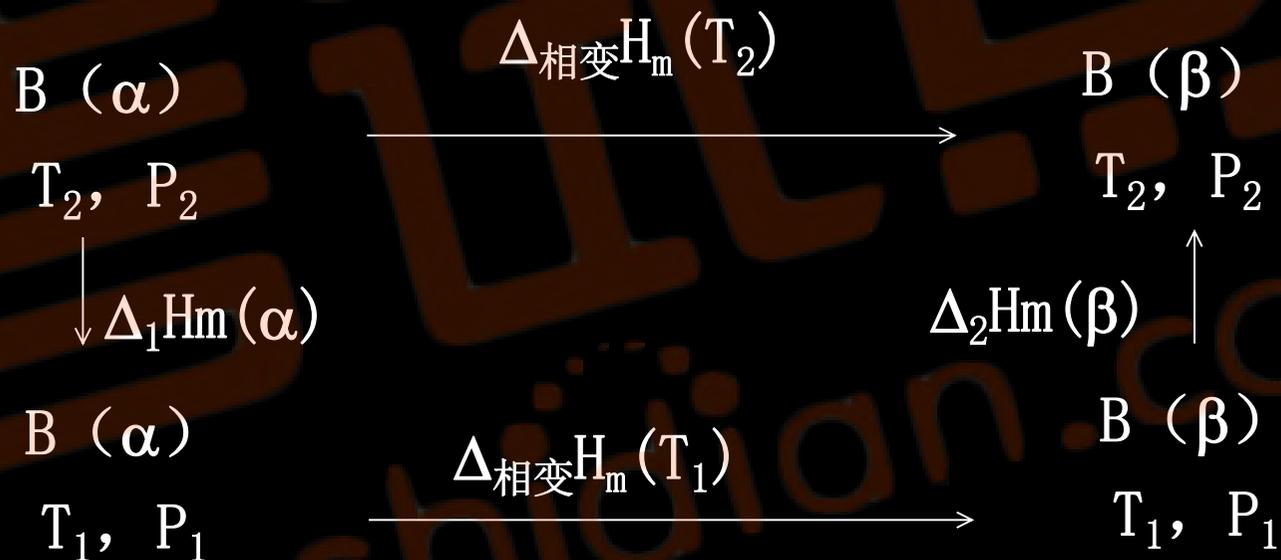
- 在无限接近相平衡条件下进行的相变化
- 对纯组分：
- 两相平衡条件下进行的相变化叫可逆相变
即恒温、恒压且压力等于平衡压力时的相变
如：水在 100°C 、 101.325kPa 时蒸发为水蒸气
- 1mol 纯组分可逆相变过程的焓变



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



四、相变焓与温度关系



$$\Delta_{\text{相变}}H_m (T_2) = \Delta_1 H_m (\alpha) + \Delta_{\text{相变}}H_m (T_1) + \Delta_2 H_m (\beta)$$



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



四、相变焓与温度关系

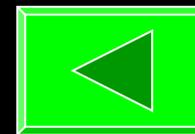
$$\Delta_{\text{相变}}H_m(T_2) = \Delta_1 H_m(\alpha) + \Delta_{\text{相变}}H_m(T_1) + \Delta_2 H_m(\beta)$$

若 α (或 β)为液、固态时体积随压力变化很小，焓随压力变化也很小则：

$$\Delta_1 H_m(\alpha) = \int_{T_2}^{T_1} C_{P,m}(\alpha) dT$$

若 α (或 β)为气态，压力不太大时，可视为理想气体，可视为焓不随压力变化则上式也成立。

$$\Delta_{\text{相变}}H_m(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{P,m}(\alpha) dT + \Delta_{\text{相变}}H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}(\beta) dT$$



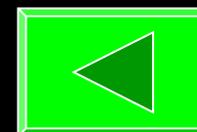
§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



四、相变焓与温度关系

$$\Delta_{\text{相变}} H_m(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{P,m}(\alpha) dT + \Delta_{\text{相变}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}(\beta) dT$$

$$\Delta_{\text{相变}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{相变}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{P,m}(\beta) - C_{P,m}(\alpha)] dT$$

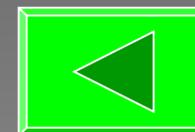


§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



五、可逆相变过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q

- $Q = \Delta H = n \Delta_{\text{相变}} H_m(T)$
- $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\Delta V$
- $W = -P\Delta V$
- ΔV 计算时:
- 对气体近似为理想气体 $V = nRT/P$
- 对液、固体 $V \approx 0$



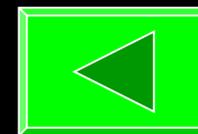
§ 2-8热力学第一定律 对相变化的应用



六、不可逆相变过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q

- 不可逆相变过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q 没有直接计算的公式
- 需要设计一个虚拟过程，该过程只含有可逆相变和纯PVT变化
- 用设计的虚拟过程计算 ΔU 、 ΔH
- 用原过程计算 W : $W = -P(\text{环})\Delta V$
- 用热力学第一定律计算 Q

$$Q = \Delta U - W$$

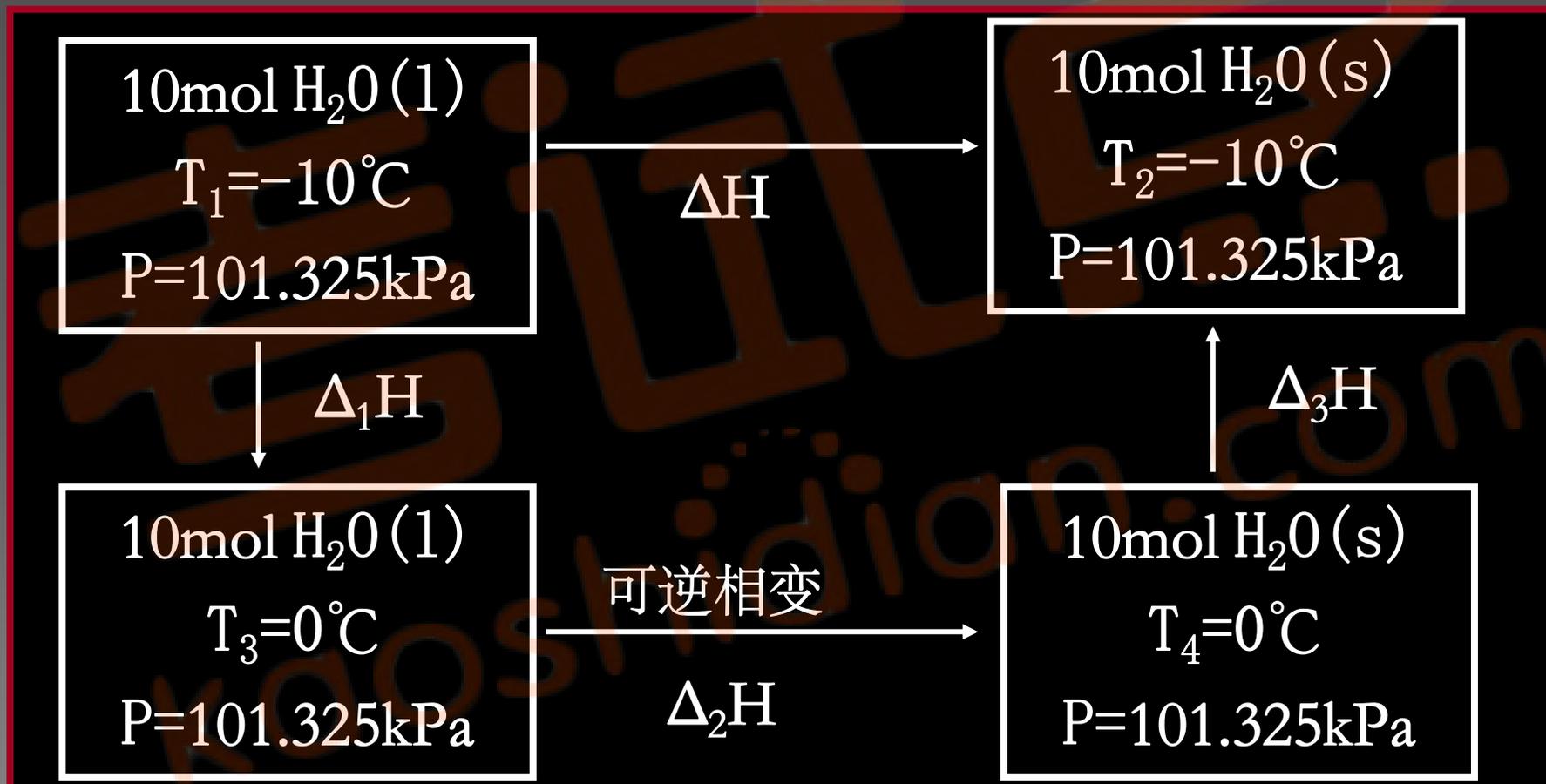


§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

例：在恒压 101.325kPa 、恒温 -10°C 下， 10mol 过冷水凝结成冰，求过程的 Q ， W ， ΔU ， ΔH 。

(已知水在 0°C 时的摩尔熔化焓为 $6.012\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在 $0\sim-10^\circ\text{C}$ 水的平均摩尔热容为 $75.75\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，冰的平均摩尔热容为 $36.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

$$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}})$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

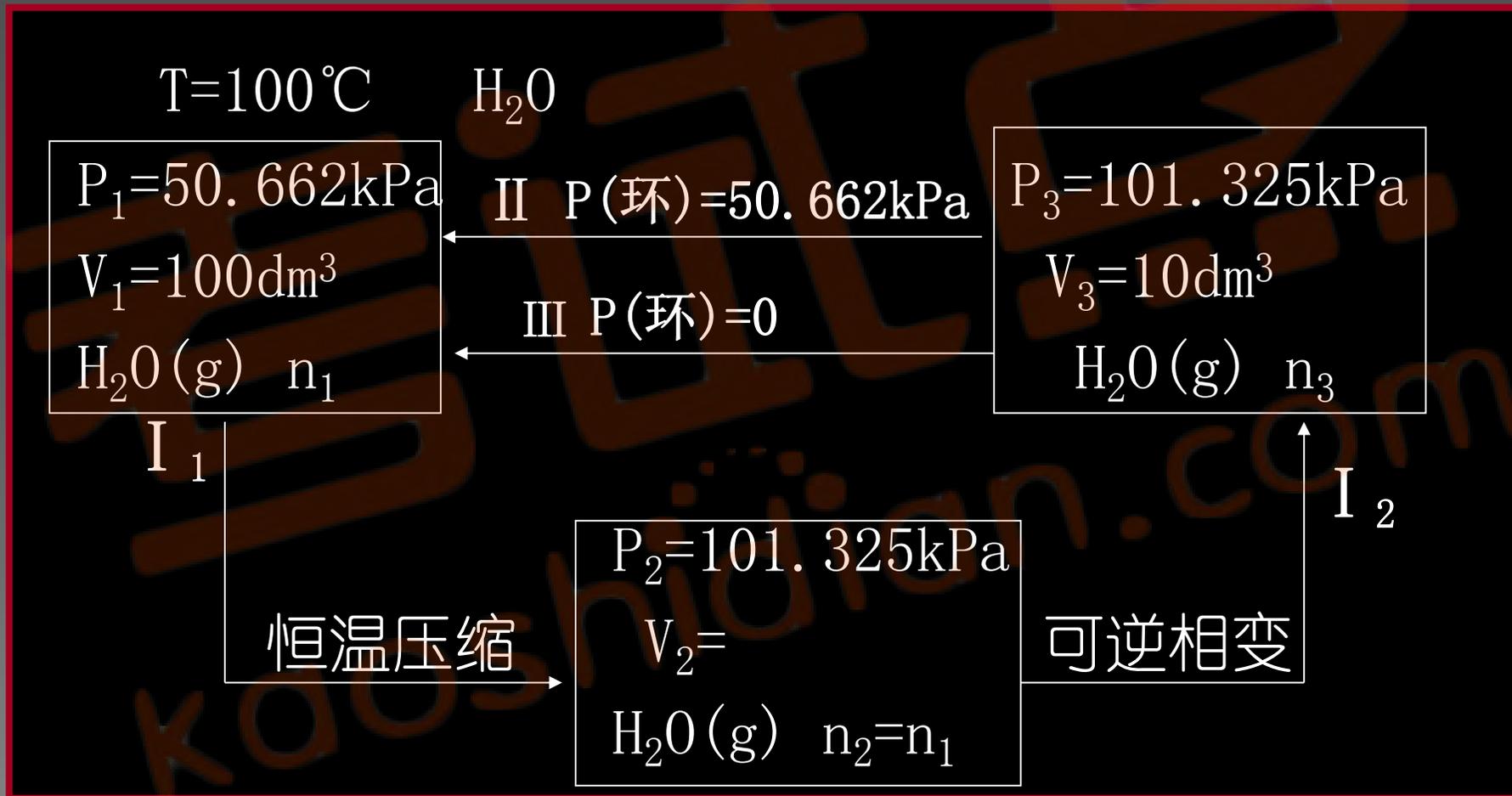
例：100℃, 50.662kPa的水蒸气100dm³, 等温可逆压缩至101.325kPa, 在101.325kPa下继续压缩至10dm³为止。

(1) 试计算此过程的 Q , W , ΔU , ΔH 。已知100℃, 101.325kPa, 水的蒸发热40.6 kJ·mol⁻¹。

(2) 若使终态物系恒温100℃, 反抗50.662kPa外压, 使其恢复到始态, 求此过程中的 Q , W , ΔU , ΔH 。

(3) 若使终态物系恒温100℃向真空蒸发, 并使其恢复至始态, 求 Q , W , ΔU , ΔH 。

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

过程 I 第一步:

T ① 无相变化、无化学变化、理想气体

$$\Delta_1 U = \Delta_1 H = 0 \quad Q_1 = \Delta_1 U - W_1 = -W_1$$

$$W_1 = -nRT \ln(V_2/V_1) = -P_1 V_1 \ln(P_1/P_2)$$

$$= -[50.662 \times 100 \ln(50.662/101.325)] \text{ J}$$

$$= 3512 \text{ J}$$

$$Q_1 = -W_1 = -3512 \text{ J}$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

过程 I 第二步：可逆相变

$$n(1) = -\Delta n(g) = n_2 - n_3 = n_1 - n_3 = (P_1 V_1 - P_3 V_3) / RT$$

$$n(1) = 1.3063 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} Q_2 = \Delta_2 H &= n(1) (-\Delta_{\text{vap}} H_m) = 1.3063 (-4.06 \times 10^4) \text{ J} \\ &= -5.304 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= -P_2 (V_3 - V_2) = -P_2 (V_3 - P_1 V_1 / P_2) \\ &= 4.053 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta_2 U = Q_2 + W_2 = -4.898 \times 10^4 \text{ J}$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

过程 I

$$\Delta_I H = \Delta_1 H + \Delta_2 H = \Delta_2 H = -5.304 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta_I U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = \Delta_2 U = -4.898 \times 10^4 \text{ J}$$

$$Q_I = Q_1 + Q_2 = -5.655 \times 10^4 \text{ J}$$

$$W_I = W_1 + W_2 = -7.565 \times 10^3 \text{ J}$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

过程 II:

始态就是过程 I 的终态, 终态就是过程 I 的始态

$$\therefore \Delta_{\text{II}} H = -\Delta_{\text{I}} H = 5.304 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta_{\text{II}} U = -\Delta_{\text{I}} U = 4.898 \times 10^4 \text{ J}$$

功、热要用实际过程重新计算 $W_{\text{II}} \neq -W_{\text{I}}$ 、 $Q_{\text{II}} \neq -Q_{\text{I}}$

$$W_{\text{II}} = -P(\text{环})(V_1 - V_3) = -4.560 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{\text{II}} = \Delta_{\text{II}} U - W_{\text{II}} = 5.354 \times 10^4 \text{ J}$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

过程III:

始态、终态与过程II相同

$$\therefore \Delta_{\text{III}}H = \Delta_{\text{II}}H = 5.304 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta_{\text{III}}U = \Delta_{\text{II}}U = 4.898 \times 10^4 \text{ J}$$

但W和Q不同

$$W_{\text{III}} = -P(\text{环})(V_1 - V_3) = 0$$

$$Q_{\text{III}} = \Delta_{\text{III}}U - W_{\text{III}} = 4.898 \times 10^4 \text{ J}$$

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

例：

邻二甲苯(l)

$$P_1 = 101.325 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 298.15 \text{ K}$$

$$n = 200 \text{ mol}$$

恒压

邻二甲苯(g)

$$P_2 = 101.325 \text{ kPa}$$

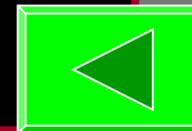
$$T_2 = 443.15 \text{ K}$$

$$n = 200 \text{ mol}$$

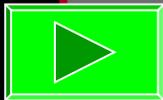
正常沸点为 144.4°C 、该温度 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 36.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$C_{\text{P,m}}(\text{l}) = 0.203 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{\text{P,m}}(\text{g}) = 0.160 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

求过程的 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



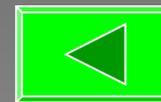
§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$$



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

注：状态函数可设计过程计算，过程函数必须用原过程计算



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

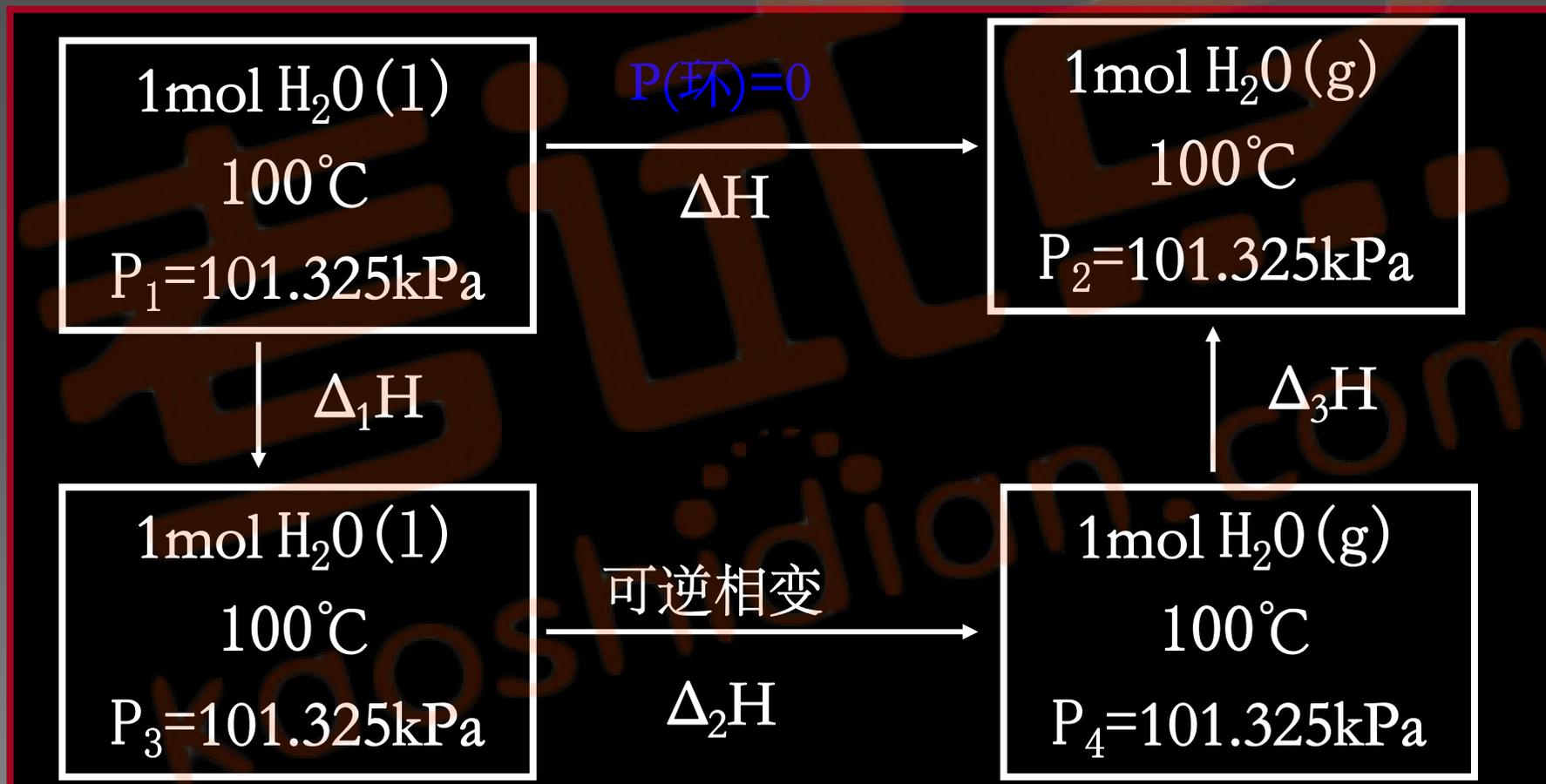
例：1mol、100℃、101.325kPa的水,恒温100℃向真空蒸发至100℃,101.325kPa水蒸气。

(已知100℃水的蒸发热40.6 kJ.mol⁻¹。)

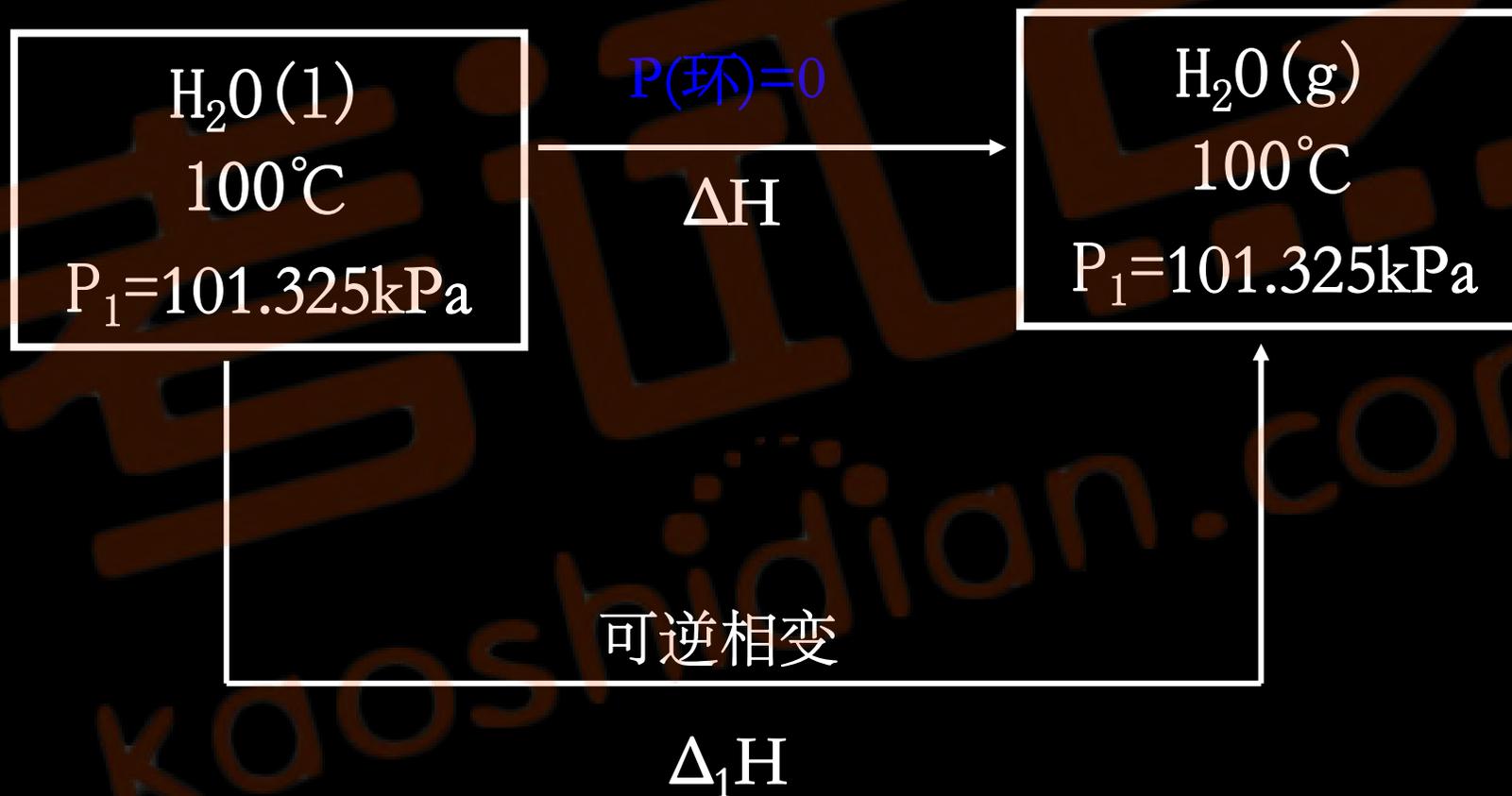
计算此过程的Q, W, ΔU, ΔH。

解：此过程不是恒压过程，不是可逆过程。

§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用



§ 2-8 热力学第一定律 对相变化的应用

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} \quad 40.6 \text{ kJ}$$

$$37.5 \text{ kJ}$$

$$37.5 \text{ kJ}$$



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

- 一、化学反应计量通式及反应进度
- 二、标准摩尔反应焓
- 三、标准摩尔生成焓
- 四、标准摩尔燃烧焓
- 五、标准摩尔反应焓与温度的关系
- 六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

第二章

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



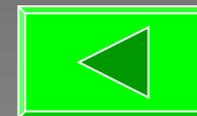
一、化学反应计量通式及反应进度

$$0 = \sum \nu_B B \quad \text{形式}$$

对 $aA + bB = lL + mM$ 化为: $0 = lL + mM - aA - bB$

如: $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ $0 = 2NH_3 - 3H_2 - N_2$

$$\nu(H_2) = -3, \quad \nu(N_2) = -1, \quad \nu(NH_3) = 2.$$



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



一、化学反应计量通式及反应进度

定义 $n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi$ 或 $dn_B = \nu_B d\xi$

$$\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B$$

单位: mol(反应), 简写为 mol

注意: 同一化学反应写法不同则 ξ 值不同

同一化学反应用不同反应物表示时, 其 ξ 值相同

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ $1.5\text{H}_2 + 0.5\text{N}_2 = \text{NH}_3$ 有 1mol N_2 反应时

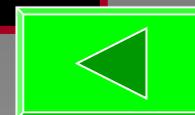


§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



二、标准摩尔反应焓

- 对 $0 = \sum \nu_B B$ 的反应，在 (T, P, y_c) 确定的状态下进行 $d\xi$ 微量的反应，引起的焓变 dH ，折合成 1 mol 反应引起的焓变， $dH/d\xi$ ，叫摩尔反应焓。
- 用 $\Delta_r H_m(T, P, y_c)$ 表示，简写成 $\Delta_r H_m^\circ$ 。
- 单位： $J \cdot mol^{-1}$ ， $kJ \cdot mol^{-1}$
- $dH = \sum H_m(B, T, P, y_c) dn_B = \sum \nu_B H_m(B, T, P, y_c) d\xi$
- $\Delta_r H_m(T, P, y_c) = dH/d\xi = \sum \nu_B H_m(B, T, P, y_c)$

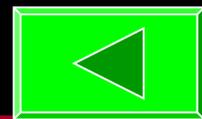


§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



二、标准摩尔反应焓

- 气体：纯物质的气体在标准压力 P^\ominus 下表现出理想气体行为的假想状态。
- 液体、固体：纯物质在标准压力 P^\ominus 下的液体或固体状态
- 上标“ \ominus ”表示“标准态”，取 $P^\ominus = 100\text{kPa}$
部分书上取 $P^\ominus = 101.325\text{kPa} = 1\text{atm}$ ，标准态： θ



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

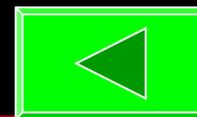


二、标准摩尔反应焓

对 $0 = \sum \nu_B B$ 的反应，在各组分均处于温度 T 的标准状态下反应的摩尔反应焓叫标准摩尔反应焓。

标准摩尔反应焓用 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 表示，下标“r”表示“反应”

单位： $J \cdot mol^{-1}$, $kJ \cdot mol^{-1}$



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



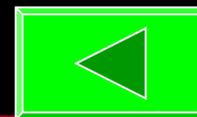
二、标准摩尔反应焓

先看 $\Delta_r H_m(T, P, y_c)$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 差别:

混合过程的焓变、压力对焓的影响

若系统中各物质的摩尔焓与压力无关, 各组分混合也不引起焓变, 则:

• 上式适用条件为理想气体, 纯质液、固体忽略压力影响、或形成理想混合物。



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

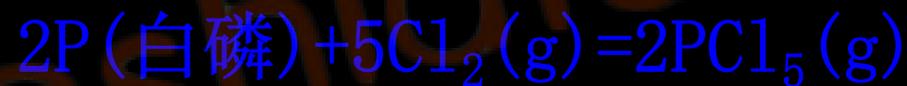
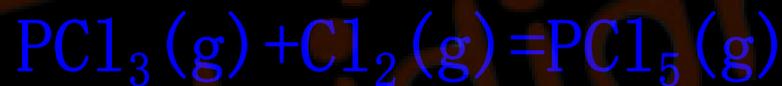


三、标准摩尔生成焓

由稳定单质生成1mol指定相态的化合物的反应。

例： $\text{PCl}_5(\text{g})$ 生成反应： $\text{P}(\text{白磷}) + 5/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$

而下列反应： $\text{P}(\text{红磷}) + 5/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$



都不是 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的生成反应

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

三、标准摩尔生成焓

在T温度标准状态下，由稳定单质生成1mol β相的化合物B的焓变。叫该化合物B(β)在T温度下的标准摩尔生成焓。

标准摩尔生成焓也就是生成反应的标准摩尔反应焓。

用 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 或 $\Delta_f H_B^\ominus(\beta, T)$ 表示，下标“f”表示生成单位： $J \cdot mol^{-1}$ ， $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



三、标准摩尔生成焓

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

或写成

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_B^\ominus(T)$$

例子: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, T) - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, T) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, T)$$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



四、标准摩尔燃烧焓

在T温度标准状态下，1mol β相的化合物B与氧进行完全氧化反应的焓变。叫该化合物B(β)在T温度下的标准摩尔燃烧焓。

用 $\Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \beta, T)$ 或 $\Delta_{\text{C}}H_{\text{B}}^{\ominus}(\beta, T)$ 表示

下标“C”表示“燃烧”

单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



四、标准摩尔燃烧焓

完全氧化反应是指：元素C与 O_2 生成 $CO_2(g)$ 的反应，元素H与 O_2 生成 $H_2O(l)$ 的反应。

元素S元素Cl元素N不同的书定义不一致。如有定义元素S生成 $SO_3(g)$ 的反应，如有定义元素S生成 $SO_2(g)$ 的反应。

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



四、标准摩尔燃烧焓

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -\sum \nu_B \Delta_C H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

或写成 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = -\sum \nu_B \Delta_C H_B^\ominus(T)$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



四、标准摩尔燃烧焓

注意：稳定单质的标准摩尔生成焓为0

如： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C, 石墨}, T) = 0$

注意：完全氧化产物的标准摩尔燃烧焓为0

如： $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ $\Delta_c H_m^\ominus$ 为0

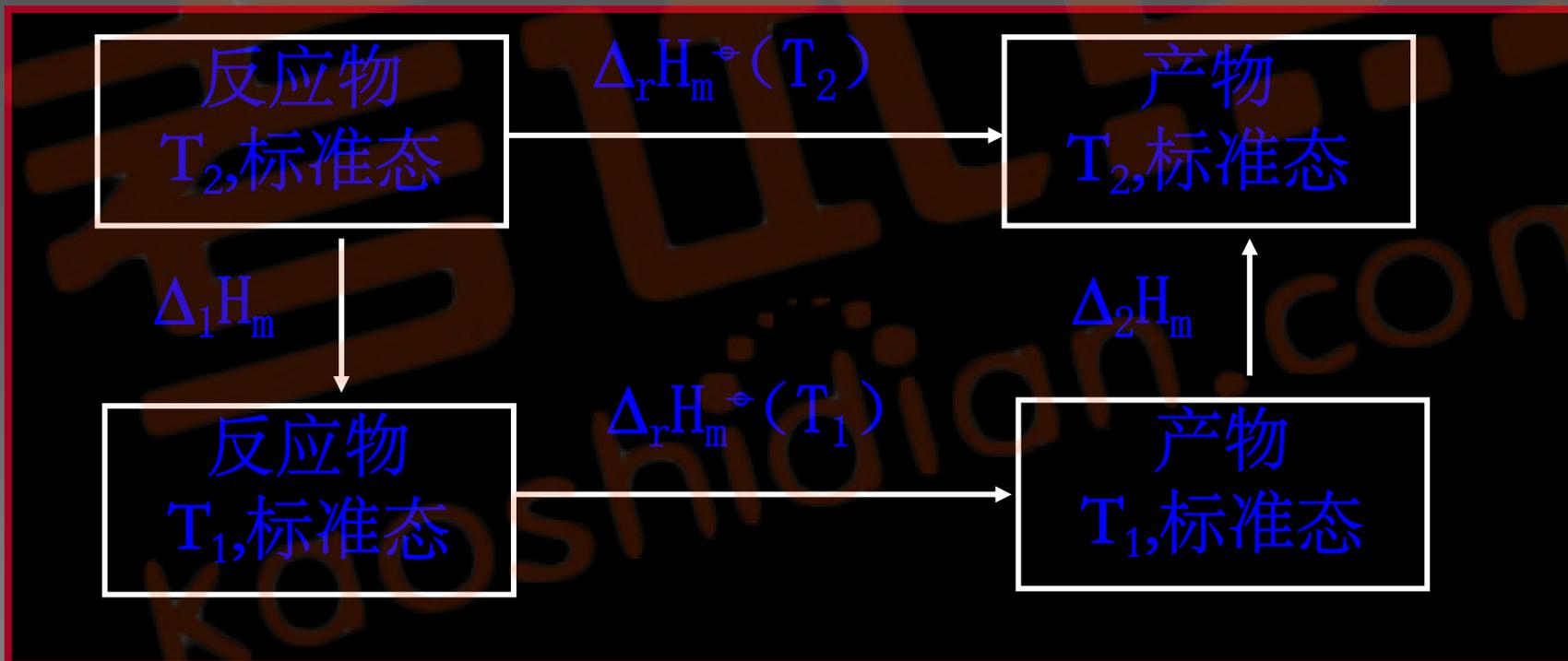
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 标准摩尔燃烧焓不为0

$\Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 石墨}, T) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, T)$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



五、标准摩尔反应焓与温度的关系



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



五、标准摩尔反应焓与温度的关系

$$d\{\Delta_r H_m^\ominus(T)\}/dT = \Delta_r C_{P,m} \quad \text{基尔霍夫公式}$$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

1. 恒压反应热：恒温、恒压 $W'=0$ 时，化学反应的热 $Q_P = \Delta_P H = \xi \Delta_r H_m$

2. 恒容反应热：恒温、恒容 $W'=0$ 时，化学反应的热 $Q_V = \Delta_V U = \xi \Delta_r U_m$

3. 恒压反应热与恒容反应热的关系

$$Q_P - Q_V = \Delta_P H - \Delta_V U = \Delta n(g) \cdot RT = \xi \sum \nu_B(g) \cdot RT$$

$$Q_{P,m} - Q_{V,m} = \Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum \nu_B(g) \cdot RT$$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



六、化学反应的恒压热和恒容热的计算

4.

$Q = \Delta H = 0$ 设计过程计算 ΔH ，求 $\Delta H = 0$ 的解可得。

5.

$Q = \Delta U = 0$ 设计过程计算 ΔU ，求 $\Delta U = 0$ 的解可得。

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

例： 25°C时：	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-110.52	0	-200.7
$C_{P,m} / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	29.12	28.82	43.89

计算400°C时合成甲醇反应的标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

计算400°C时，在恒温、恒容条件下生成1mol CH₃OH 反应的恒容热。

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

•解：反应式 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = \sum \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, 298\text{K})$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) &= [1(-200.7) - 1(-110.52) - 2 \times 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -90.18 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}C_{\text{P},\text{m}} &= (1 \times 43.89 - 1 \times 29.12 - 2 \times 28.82) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -42.87 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

⊖

⊖

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

$$\Delta_r U_m(673\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(673\text{K}) - \sum \nu_B(\text{g}) \cdot RT$$

$$\Delta_r U_m(673\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(673\text{K}) - (-2) \cdot RT$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m(673\text{K}) &= [-90.18 + 2 \times 8.315 \times 673 \times 10^{-3}] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -78.99 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\xi = 1 \text{mol}$$

$$Q_V = \Delta_V U = \xi \Delta_r U_m = 1(-78.99) \text{kJ} = -78.99 \text{kJ}$$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用

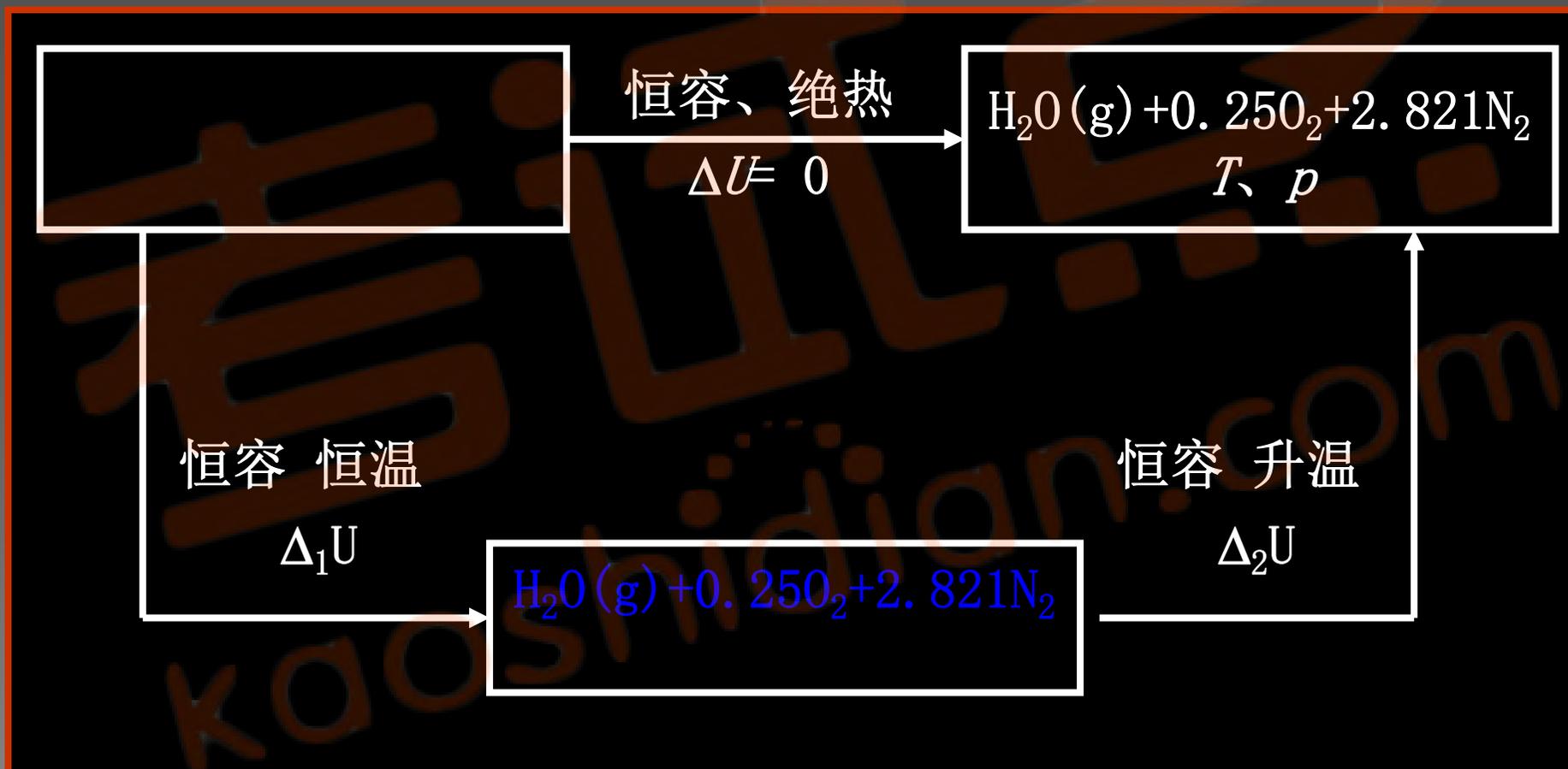
例:



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$$

§ 2-9 热力学第一定律对 化学变化的应用



本章小结与学习指导

本章介绍了许多热力学基本概念和基础数据，讨论了热力学第一定律在纯PVT变化、相变化及化学变化中的应用。

主要概念有：系统与环境、内能与焓、可逆过程、热与功、标准态与标准摩尔反应焓；

物质的基础数据有：定容摩尔热容、定压摩尔热容、（摩尔）相变焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓。

本章小结与学习指导

热力学第一定律就是能量守恒定律，在封闭系统中的数学表达式为 $\Delta U = Q + W$

内能 U 是系统所有微观粒子的能量总和。

焓 $H = U + P V$ 是为了热力学应用的方便人为定义的函数，没有明确的物理意义。

本章小结与学习指导

- 内能和焓均为状态函数、广延性质。
- 它们的改变量只取决于系统的始、末状态，与系统变化的途经无关。
- 可以通过在系统的始、末状态间虚拟一途经来计算。

本章小结与学习指导

- 热 Q 与功 W 是系统发生变化时与环境交换能量的两种形式，只有在系统发生变化时才存在。
- 它们是途径函数，其大小不仅取决于系统的始、末状态，还与系统变化的途径有关。
- 热 Q 和功 W 只能用真实过程计算，不能用虚拟途径计算。
- 区分状态函数与途径函数是学好化学热力学的关键

本章小结与学习指导

本章进一步讨论理想气体的特征。理想气体的内能和焓仅是温度的单一函数，与压力、体积无关。实际上温度、内能、焓三者一一对应

$$U=f(T), \quad (\partial U/\partial V)_T=0, \quad (\partial U/\partial P)_T=0$$

$$U=g(T), \quad (\partial H/\partial P)_T=0, \quad (\partial H/\partial V)_T=0$$

$$(\partial T/\partial P)_H=0, \quad (\partial T/\partial V)_U=0$$

本章小结与学习指导

- 化学反应计量通式为 $0 = \sum \nu_B B$ 形式。式中 ν_B 为物质 B 的化学计量数，对产物 $\nu_B > 0$ ，对反应物 $\nu_B < 0$ 。
- 反应进度定义为 $\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B$ ， $d\xi = dn_B / \nu_B$ ， $\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$ 。
- 化学反应计量通式和反应进度的引入，对掌握热力学理论在化学反应中的应用具有重要意义。它体现了状态函数在变化过程中的改变量等于末态减始态的性质。

本章小结与学习指导

- (1) 认真阅读习题, 明确题目的已知条件和所求物理量, 并确定哪是系统、哪是环境。
- (2) 画出框图, 标明系统始、末状态的物质种类、物质的量、相态及 P 、 V 、 T 等。

本章小结与学习指导

(3) 判断过程的特点。即：是PVT变化、还是相变化或是化学变化；是恒温、恒容、恒压，还是绝热过程；是可逆过程，还是不可逆过程

(4) 根据过程的特点，选择有关公式进行求解

- 对状态函数的变化量可以设计虚拟途径计算
- 尤其是不可逆相变，往往需要设计多步可逆过程

本章小结与学习指导

化学热力学中的公式很多，使用条件十分严格。要掌握公式的使用条件，首先应掌握一些基本的不需要什么条件的公式，再记住其他公式推导过程中加入的条件。一般来说，在推导过程中加入了什么条件，得到的公式也就在相应的条件下适用。

本章小结与学习指导

(1) 计算 ΔU 、 ΔH 及 Q 、 W 的通式

① 封闭系统热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$

② 当 $W' = 0$ 时，功为体积功：

可逆体积功为：

③ 利用焓的定义式： $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

本章小结与学习指导

④ 封闭系统、恒压且 $W'=0$ 时, $Q_p = \Delta H$, $W = -P(V_2 - V_1)$

封闭系统、恒容且 $W'=0$ 时, $Q_v = \Delta U$, $W = 0$

封闭系统、绝热过程 $Q = 0$, $\Delta U = W$

(2) 凝聚系统纯PVT变化

$$C_{P,m} \approx C_{V,m}$$

本章小结与学习指导

(3) 理想气体纯PVT变化

① ΔU 和 ΔH 的计算：

② 恒温可逆过程 Q 、 W 的计算：

$$-Q_r = W_r = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$$

③ 其它过程 Q 、 W 的计算可利用通式

④ 绝热可逆过程过程方程：

本章小结与学习指导

(4) 相变过程 ΔU 、 ΔH 及 Q 、 W 的计算

① 可逆相变

$$Q = \Delta H = n \Delta_{\text{相变}} H_m(T), \quad \Delta U = \Delta H - P \Delta V, \quad W = -P \Delta V$$

② 相变焓与温度关系

本章小结与学习指导

(5) 化学反应过程有关计算：

① $\Delta_r H_m (298.15\text{K})$ 的计算方法

$$\Delta_r H_m (298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m (B, 298.15\text{K})$$

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

② $\Delta_r H_m (T)$ 与 T 的关系

⊖

⊖

本章小结与学习指导

③ $\Delta_r H_m(T)$ 、 $\Delta_r U_m(T)$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 的关系

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T)$$

$$\Delta_r U_m(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \sum \nu_B(g) \cdot RT$$

$$Q_P = \Delta_P H = \xi \Delta_r H_m$$

$$Q_V = \Delta_V U = \xi \Delta_r U_m$$

最后强调：

- 本章计算各种过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W

物理化学

第二章就讲到这里
下次再见！

作业： 1、 2、 3、 4、 5、 6、 8、 9、
10、 11、 12、 22、 23、 24、 17、 27、
28、 31、 32、 **33、 34、 35、 38、**
40



第二章

第三章 热力学第二定律

The second law of thermodynamics

§ 3-1 本章基本要求

§ 3-1 卡诺循环

§ 3-2 自发过程的共同特征

§ 3-3 热力学第二定律

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

§ 3-5 热力学第二定律对理想气体的应用

§ 3-6 热力学第二定律对一般固、液体的应用

§ 3-7 热力学第二定律对相变化的应用

§ 3-8 热力学基本方程

§ 3-9 热力学第二定律对实际气体的应用

§ 3-10 单组分相平衡

§ 3-11 本章小结

序

总目录

第三章 热力学第二定律

序

第三章

第三章 热力学第二定律

序

- $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$
- 合成氨为什么加压

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$
- 轮船从海水中吸收能量航行

第三章

§ 3-! 本章基本要求

可逆过程

第三章

§ 3-1 卡诺循环

一、热机效率

二、卡诺循环

三、卡诺热机效率

第三章

§ 3-1 卡诺循环



一、热机效率

1. 热机

通过工作介质从高温热源吸热做功，然后向低温热源放热本身复原，如此循环操作，不断将热转化为功的机器。

§ 3-1 卡诺循环



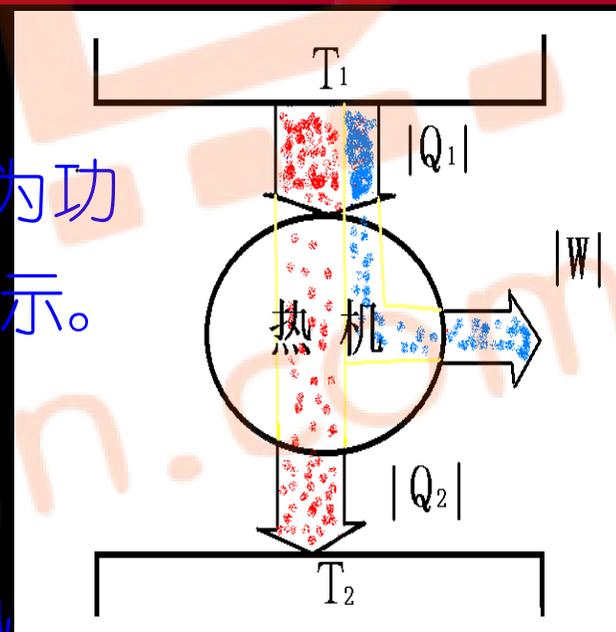
一、热机效率

2. 热机效率

热机从高温 T_1 热源吸热 Q_1 转化为功 $-W$ 的分数，就是热机效率，用 η 表示。

$$\eta = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1$$

$-W$ 是系统（在一个循环过程中）对外作的功， Q_1 是从高温热源吸热，热机除对外作的功还将部分热 Q_2 传给低温热源。



§ 3-1 卡诺循环



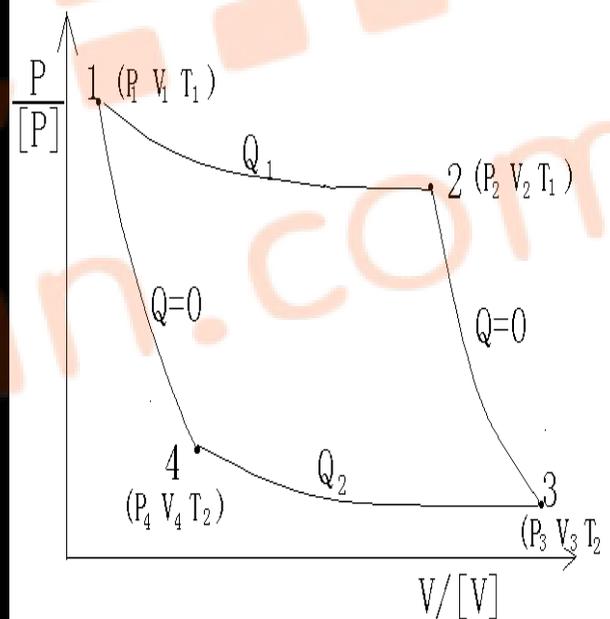
二、卡诺循环



卡诺为研究热机效率设计了四个可逆步骤组成的循环称为循环卡诺循环：

卡诺循环四个步骤：（理想气体）

1. 恒温可逆膨胀 $(P_1 V_1 T_1) \rightarrow (P_2 V_2 T_1)$
2. 绝热可逆膨胀 $(P_2 V_2 T_1) \rightarrow (P_3 V_3 T_2)$
3. 恒温可逆压缩 $(P_3 V_3 T_2) \rightarrow (P_4 V_4 T_2)$
4. 绝热可逆压缩 $(P_4 V_4 T_2) \rightarrow (P_1 V_1 T_1)$

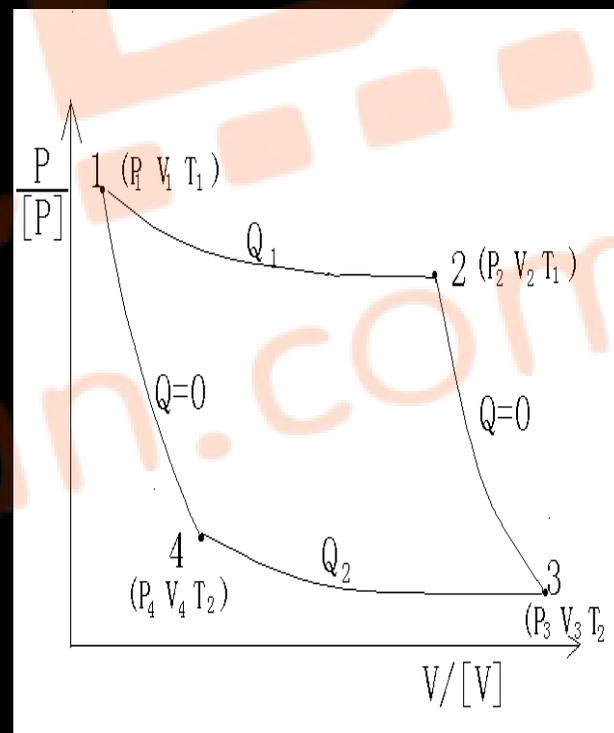


§ 3-1 卡诺循环



三、卡诺热机效率

- 因为是循环过程
所以 $\Delta U=0$, $-W=Q=Q_1+Q_2$
- 理想气体为工作介质:
- 恒温可逆膨胀 $(P_1V_1T_1) \rightarrow (P_2V_2T_1)$
 $Q_1 = -W(1 \rightarrow 2) = nRT_1 \ln(V_2/V_1)$
- 恒温可逆压缩 $(P_3V_3T_2) \rightarrow (P_4V_4T_2)$
 $Q_2 = -W(3 \rightarrow 4) = nRT_2 \ln(V_4/V_3)$



§ 3-1 卡诺循环



三、卡诺热机效率



第2, 3步为绝热过程, 理气绝热可逆过程方程:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\therefore T_1/T_2 = (V_3/V_2)^{\gamma-1}, \quad T_1/T_2 = (V_4/V_1)^{\gamma-1}$$

$$\therefore V_3/V_2 = V_4/V_1, \quad \therefore V_4/V_3 = V_1/V_2$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln(V_4/V_3) = nRT_2 \ln(V_1/V_2) = -nRT_2 \ln(V_2/V_1)$$

$$\eta_C = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1$$

$$= \{nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_2 \ln(V_2/V_1)\} / \{nRT_1 \ln(V_2/V_1)\}$$

§ 3-1 卡诺循环



三、卡诺热机效率

$$\eta_c = \{nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_2 \ln(V_2/V_1)\} / \{nRT_1 \ln(V_2/V_1)\}$$

$$\therefore \eta_c = (T_1 - T_2) / T_1 = 1 - T_2 / T_1$$

而 $\eta = 1 + Q_2/Q_1$ 对卡诺循环有: $\eta = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$

$$\therefore Q_2/Q_1 = -T_2/T_1 \quad T_2 > 0, Q_1 > 0 \quad \therefore Q_2/T_2 = -Q_1/T_1$$

$$\therefore \text{对卡诺循环有: } Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$$

对微小卡诺循环有: $\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0$

§ 3-1 卡诺循环



§ 3-1 卡诺循环

(2)

- 用热泵加热比电炉省电，因为可以从低温热源吸热，加上热泵作的功才是传给高温热源的热，就是损失的热。

§ 3-2 自发过程的共同特征

一、自发过程

二、自发过程的共同特征

三、自发过程判据

四、任意过程的判据

第三章

§ 3-2 自发过程的共同特征



一、自发过程

1. 自发过程定义:

不需要外功(不是热), 就能自动进行的变化过程。在指定条件下, 即使只是原则上能够进行的过程。

例。。。。。。

§ 3-2 自发过程的共同特征



一、自发过程

自发过程	自发方向	推动力	限度
热传导	$T_1 \rightarrow T_2, T_1 > T_2$	ΔT	$\Delta T \rightarrow 0$
流体流动	$P_1 \rightarrow P_2, P_1 > P_2$	ΔP	$\Delta P \rightarrow 0$
重物下落	$h_1 \rightarrow h_2, h_1 > h_2$	Δh	$\Delta h \rightarrow 0$
容质扩散	$C_1 \rightarrow C_2, C_1 > C_2$	ΔC	$\Delta C \rightarrow 0$
电流流动	$E_1 \rightarrow E_2, E_1 > E_2$	ΔE	$\Delta E \rightarrow 0$
相变化	?	$\Delta ?$	$\Delta ? \rightarrow 0$
化学变化	?	$\Delta ?$	$\Delta ? \rightarrow 0$

§ 3-2 自发过程的共同特征



二、自发过程的共同特征

1. 隔离系统内具有某种推动力;
 $\Delta T, \Delta P, \Delta C, \dots$
2. 过程的方向是使推动力减小;
3. 过程限度是推动力 $\rightarrow 0$
4. 是热力学不可逆过程; (其逆过程不可能使系统和环境都复原)
5. 具有作功能力。

§ 3-2 自发过程的共同特征



三、自发过程判据

自发过程使隔离系统的作功能力减小 $\Delta B < 0$

B 表示作功能力

过程推动力就是 $-\Delta B$,

过程限度是 $\Delta B \rightarrow 0$

§ 3-2 自发过程的共同特征



四、任意过程的判据

- 系统和环境看成是一个整体，这个大隔离系统内发生的任何过程都必然是自发过程 $\Delta B < 0$

$$\text{推动力} = -\Delta B(\text{系}) - \Delta B(\text{环}) = -\Delta B(\text{隔})$$

- $\Delta B(\text{隔}) > 0$ 可能进行， $\Delta B(\text{隔}) < 0$ 不可能进行

$$\Delta B(\text{隔}) = 0 \text{可逆进行}$$

自发过程有共同特征，所以只要知道一种过程的自发方向就可以判断任何自发方向过程的方向

§ 3-3 热力学第二定律



一、热力学第二定律文字表述

1. 克劳修斯说法:

热不能自动从低温(物体)流向 高温(物体)

2. 开尔文说法:

不能从单一热源吸热做功而无其它变化, 或第二类永动机不能实现。第二类永动机: 只从单一热源吸热就能不断做功的机器。

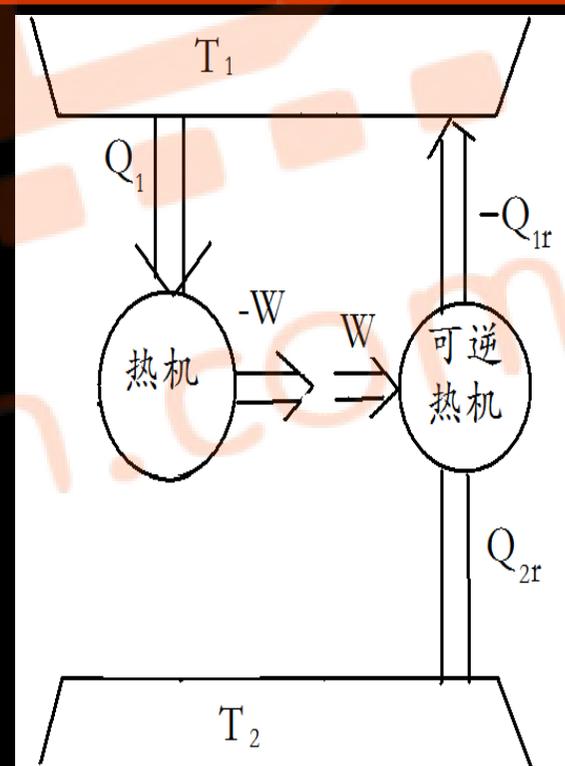
热力学第二定律的两种表述是等效的。一种正确另一种也正确, 违反一种必然违反另一种。

§ 3-3 热力学第二定律



一、热力学第二定律文字表述

热力学第二定律两种表述等效证明：
 开尔文说法可以违反，则一个热机从高温热源吸热全部转化为功，将此功转给另一个逆向可逆热机，该逆热机从低温热源吸收部分热，将得到的功和吸收的热一起传给高温热源。



§ 3-3 热力学第二定律

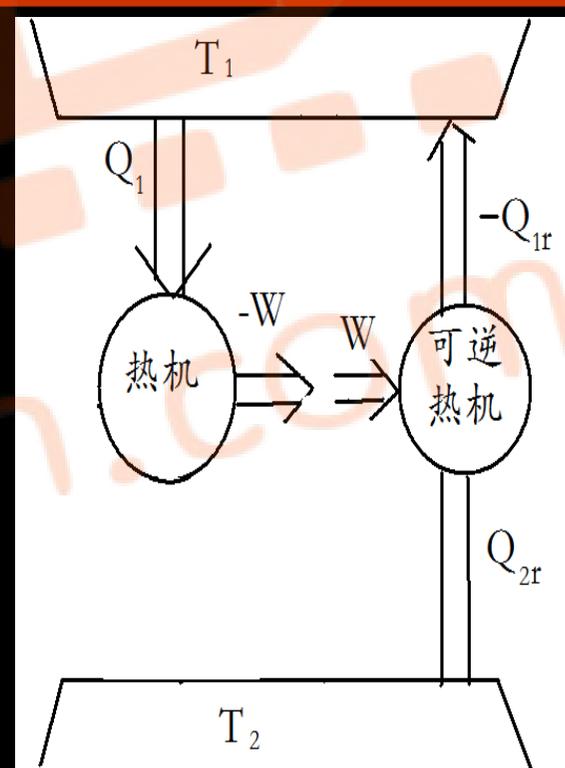


一、热力学第二定律文字表述

热力学第二定律两种表述等效证明：

总效果两个热机总的功为零，逆向热机从低温热源吸的热，传给了高温热源。
 $-Q_{1r} = Q_1 + (-Q_{2r})$

相当于热自动由低温热源传给了高温热源，这也违反了克劳修斯说法。

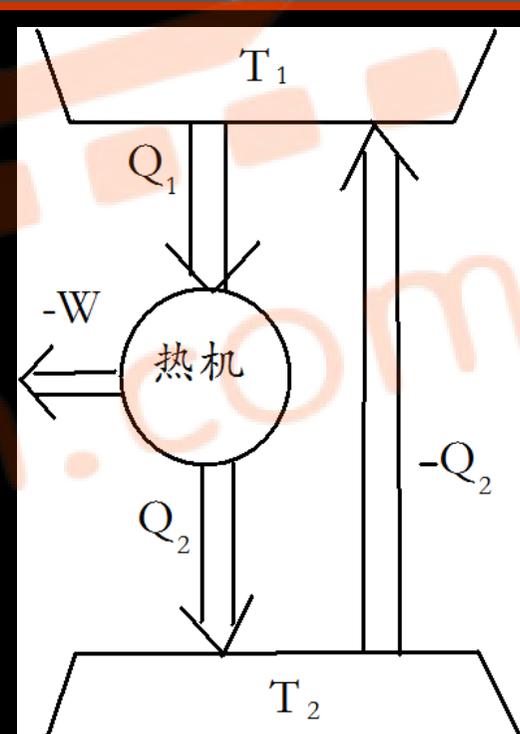


§ 3-3 热力学第二定律



一、热力学第二定律文字表述

热力学第二定律两种表述等效证明：
 若可以克劳修斯说法违反，则就可以
 从高温热源吸热向低温热源放热做功，
 克劳修斯说法可以违反，则放给低温
 热源的热能自动回到高温热源，低温
 热源复原没变化。相当于热机只从单
 一高温热源吸热做功，这也违反了开
 尔文说法。



§ 3-3 热力学第二定律



二、卡诺定理

卡诺定理：

在 T_1 和 T_2 两热源之间工作的所有热机中可逆热机（卡诺热机）效率最大。

§ 3-3 热力学第二定律

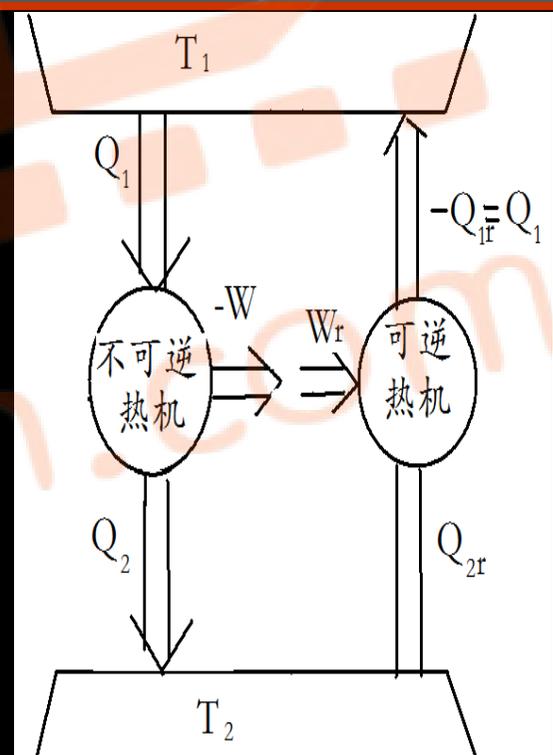


二、卡诺定理

卡诺定理证明

假设不可逆热机效率 $\eta_{ir} > \eta_r$

若使 $-Q_{1r} = Q_1$ 则: $Q_1 + Q_{1r} = 0$



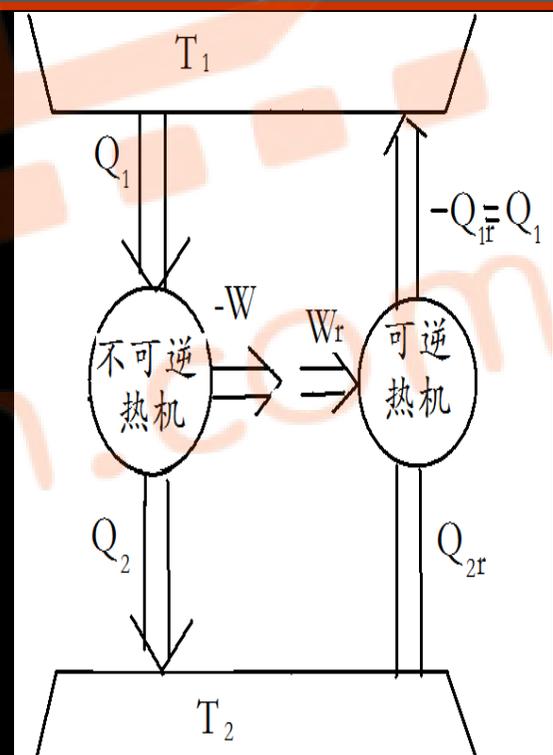
§ 3-3 热力学第二定律



二、卡诺定理

卡诺定理证明

相当于只从单一低温热源吸热 $Q_2 + Q_{2r}$ ，
转化为功 $-(W + W_r)$ ，违反开尔文说法



§ 3-3 热力学第二定律



三、卡诺定理推论

卡诺定理推论

在 T_1 和 T_2 两热源之间工作的所有可逆热机效率相等相等。

§ 3-3 热力学第二定律



四、由卡诺定理及推论得到的结论

$$\eta \leq \eta_r \quad \text{即: } -W/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1$$

$$\therefore Q_2/Q_1 \leq -T_2/T_1 \quad Q_2/T_2 = -Q_1/T_1$$

$$\therefore Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$$

$$\text{对微小循环 } \delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 \leq 0$$

上式中当 < 成立为不可逆，当 = 成立为可逆

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数

- 一、熵导出和定义
- 二、熵的特性和计算
- 三、热力学第二定律得数学表达式
- 四、亥姆霍兹函数及其判据
- 五、吉布斯函数及其判据
- 六、 ΔA 、 ΔG 的意义

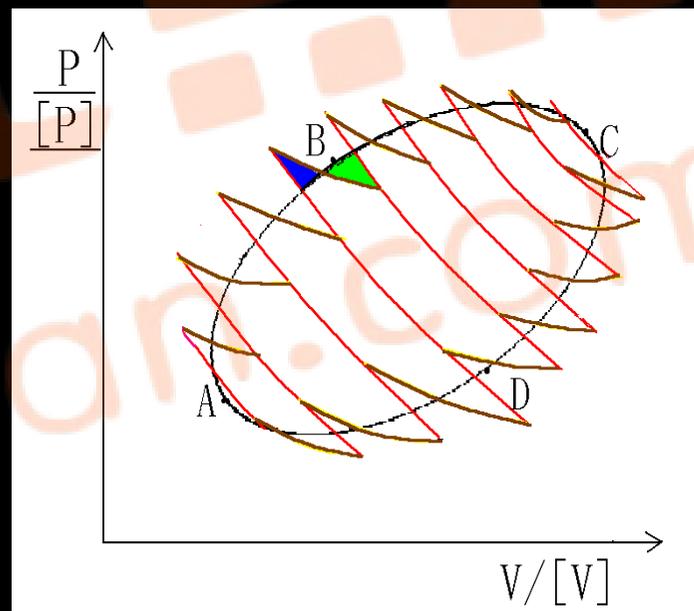
第三章

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



一、熵导出和定义

对任意可逆循环 $ABCD$ （光滑曲线）作许多绝热可逆（红色）线分割，再作等温可逆（棕色）线与相邻的两绝热可逆线相交，使许多小卡诺循环组成的面积与原 $ABCD$ 所围面积相等。（见右图）



§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



一、熵导出和定义

对每个小卡诺循环

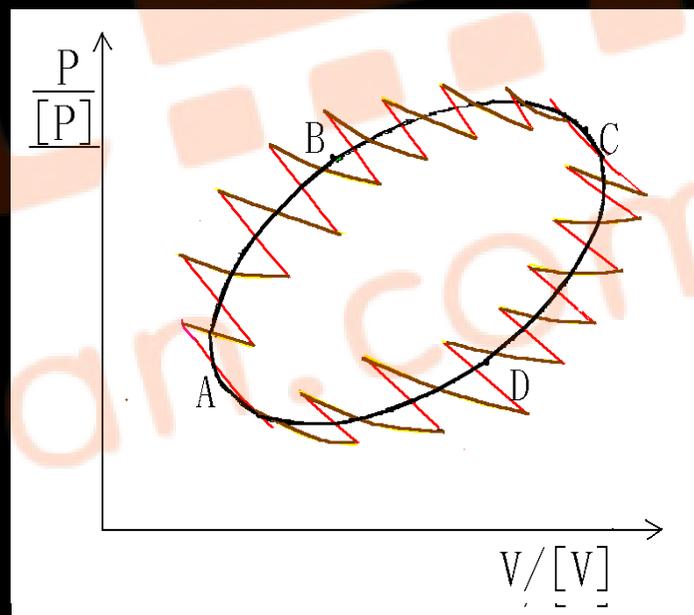
$$\delta Q_{i1}/T_1 + \delta Q_{i2}/T_2 = 0$$

$$\text{所以 } \sum \delta Q_{i1}/T_1 + \delta Q_{i2}/T_2 = 0$$

图中绝热线ab部分是两个相邻小卡诺循环公用线效果正好抵消。(见右图)

则折线ABCD

可代替原可逆循环ABCDA。



§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



一、熵导出和定义

对 $\sum \delta Q_{i1}/T_1 + \delta Q_{i2}/T_2 = 0$

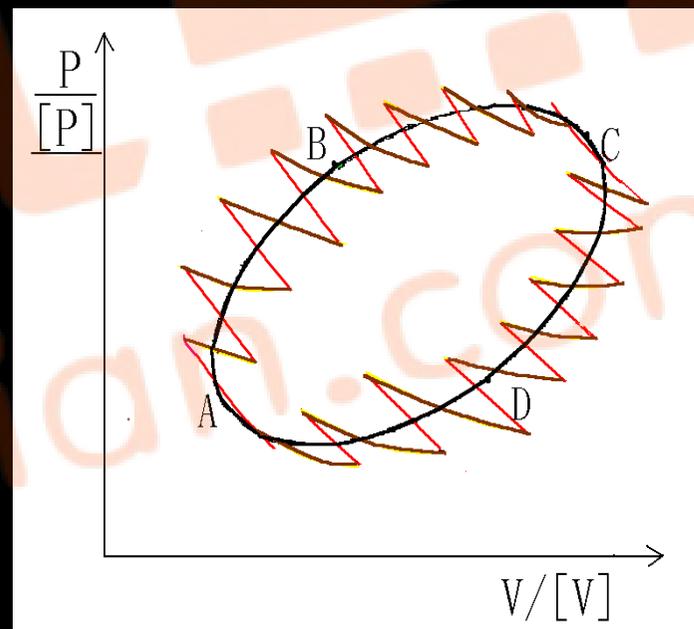
有 $\sum \delta Q_r/T = 0$

当取小卡诺循环无限多时

折线与光滑曲线重合

所以 $\oint \delta Q_r/T = 0$

沿闭合曲线环积分为零



§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



一、熵导出和定义

$\oint \delta Q_r / T = 0$ ，沿闭合曲线环积分为零

则：所积变量为状态函数

故： $\delta Q_r / T$ 为某状态函数的全微分。

定义： $dS = \delta Q_r / T$ （可逆过程的热温商）

命名这状态函数S为：熵

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



二、熵的特性和计算

- 熵是状态函数，广延性质
- 单位： $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
- 熵的物理意义：是无序度的函数

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



二、熵的特性和计算

定义式： $dS = \delta Q_r / T$ 两边积分：

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



二、熵的特性和计算

但在通常情况下，环境很大，与系统交换的热可视为可逆热且环境恒温。如：大气、海洋等……
则： $Q_r(\text{环})=Q(\text{环})=-Q(\text{系})$

∴对恒温大环境：

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

由卡诺定理及推论 $\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 \leq 0$ 得：

不可逆

不可逆

可逆

可逆

也就是热力学第二定律数学表达式 (T为热源温度)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

2. 熵增原理

当 $\delta Q=0$ 时:

不可逆

可逆

不可逆

可逆

上式只适用于绝热过程 (隔离系统一定是绝热的)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

2. 熵增原理

- 上一页的不等式表明：系统发生一个绝热过程，若是绝热可逆过程则熵不变，若是绝热不可逆过程则熵增大，系统发生一个绝热过程，熵不可能减小。
- 这就是熵增原理

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

- 由于隔离系统进行的任何过程必然是绝热的。
- 所以隔离系统一切可能发生的过程，均向着熵增大的方向进行，直至熵达到该条件下的极大值。任何可能的过程均不会使隔离系统的熵减小。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

- 隔离系统可能发生（不可逆）的过程就是自发过程，隔离系统的可逆过程就是平衡。
- 所以判断隔离系统是否可逆，就是判断是否自发。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

3. 熵判据

$$\Delta S(\text{隔}) \geq 0$$

不可逆 , 自发
可逆 , 平衡

微小过程: $dS(\text{隔}) \geq 0$

不可逆 , 自发
可逆 , 平衡

熵判据适用于绝热过程、或隔离系统

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



三、热力学第二定律的数学表达式

3. 熵判据

- 系统和环境合在一起可以看成一个大隔离系统

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

不可逆, 自发
可逆, 平衡

该判据要求要算出系统和环境的熵变。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数

例：●某理想气体经一个不可逆循环过程，问 $\Delta S(\text{系})$ 、 $\Delta S(\text{环})$ 和 $\Delta S(\text{总})$ 是大于0、小于0还是等于0。

解： $\Delta S(\text{系})=0$ ， $\Delta S(\text{总})>0$ ， $\Delta S(\text{环})>0$

系统经过一个循环，环境并没有经过一个循环

● -10°C 、 101.325kPa 过冷水结成同温度下冰，则该过程中 ΔS 是大于0、小于0还是等于0。

解： $\Delta S<0$ ，冰比水的无序度小，这不是绝热。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数及其判据

$A=U-TS$ 称为亥姆霍兹函数(自由能)

单位: J 或 kJ

状态函数, 广延性质。

亥姆霍兹函数是人为定义的函数本身没有明确的物理意义。亥姆霍兹函数无法得到绝对值, 只能计算变化过程的改变量。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数及其判据

由热力学第二定律数学表达式 (克劳修斯不等式)

$$\text{由 } dS \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \geq \\ \text{可逆} \end{matrix} \delta Q/T \text{ (环)} \quad \text{得: } T \text{ (环)} dS \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \geq \\ \text{可逆} \end{matrix} \delta Q$$

$$\because dU = \delta Q + \delta W \quad \therefore \delta Q = dU - \delta W = dU + P \text{ (环)} dV - \delta W'$$

$$\therefore T \text{ (环)} dS \geq dU + P \text{ (环)} dV - \delta W' \quad \text{即:}$$

$$\therefore dU + P \text{ (环)} dV - T \text{ (环)} dS \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \leq \\ \text{可逆} \end{matrix} \delta W'$$

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数及其判据

$$dU + P(\text{环})dV - T(\text{环})dS \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

对恒温、恒容过程：

$$P(\text{环})dV=0, T(\text{环})dS=d(TS)$$

$$\therefore dU - d(TS) \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\therefore dA = d(U - TS) \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数及其判据

对恒温、恒容过程：

$$d_{T, V} A \leq \delta W'$$

不可逆

可逆

$$\Delta_{T, V} A \leq W'$$

不可逆

可逆

(此判据适用条件恒温、恒容过程)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数及其判据

对恒温、恒容且 $W'=0$ 过程:

$$d_{T, V} A \leq 0$$

$$\Delta_{T, V} A \leq 0$$

不可逆

可逆

不可逆

可逆

(此判据适用条件恒温、恒容过程且 $W'=0$)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



五、吉布斯函数及其判据

1. 吉布斯函数

定义： $G=H-TS=U+PV-TS$ 称为吉布斯函数(自由焓)

单位：J 或 kJ

状态函数，广延性质。

吉布斯函数是人为定义的函数本身没有明确的物理意义。吉布斯函数无法得到绝对值，只能计算变化过程的改变量。

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



五、吉布斯函数及其判据

2. 吉布斯函数判据

$$dU + P(\text{环}) dV - T(\text{环}) dS \leq \delta W' \quad \text{不可逆}$$

可逆

对恒温、恒压过程: $P(\text{环}) dV = d(PV)$, $T(\text{环}) dS = d(TS)$

$$\therefore dU + d(PV) - d(TS) \leq \delta W' \quad \text{不可逆}$$

$$\therefore dG = d(U + PV - TS) \leq \delta W' \quad \text{可逆}$$

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



五、吉布斯函数及其判据

2. 吉布斯函数判据

对恒温、恒压过程：

$$d_{T,P}G \leq \delta W' \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

$$\Delta_{T,P}G \leq W' \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

(此判据适用条件恒温、恒压过程)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



五、吉布斯函数及其判据

2. 吉布斯函数判据

对恒温、恒压且 $W'=0$ 过程：

$$d_{T,P}G \leq 0$$

不可逆

可逆

$$\Delta_{T,P}G \leq 0$$

不可逆

可逆

(此判据适用条件恒温、恒压过程且 $W'=0$)

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



六、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

1. ΔA 的物理意义

A 是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔA 有物理意义

恒温时： $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q_r = W_r$

恒温恒容时： $\Delta A = W_r'$

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



六、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

2. ΔG 的物理意义

G 是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔG 有物理意义

恒温恒压时： $\Delta G = W_r$

§ 3-4 熵、亥姆霍兹函数 吉布斯函数



六、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

3. ΔH 的物理意义

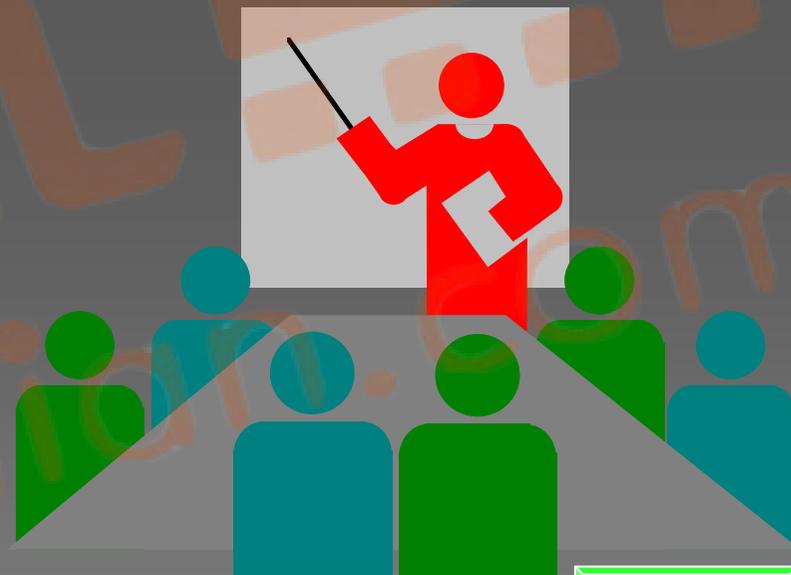
H也是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔH 有物理意义

恒压、 $W'=0$ 时： $\Delta H=Q$

物理化学

第三章先讲到这里
下次再见!



第二章

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

- 一、理想气体 ΔS 的计算
- 二、理想气体混合过程熵变计算
- 三、理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算
- 四、综合例题

第三章

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

1. 理想气体纯PVT变化任意过程

对理想气体可逆纯PVT变化： $dU = \delta Q_r + \delta W_r = \delta Q_r - PdV$

$$\therefore \delta Q_r = dU + PdV = nC_{V,m}dT + (nRT/V)dV$$

态1 ($P_1V_1T_1$) —— 态2 ($P_2V_2T_2$)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

1. 理想气体纯PVT变化任意过程

在公式推倒过程中加入了可逆的条件，但 ΔS 是状态函数的改变量，与途径无关。

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

1. 理想气体纯PVT变化任意过程

将 $PV=nRT$ 及 $C_{P,m}=C_{V,m}+R$ 代入前面的公式, 则:

Δ

当 C

还可

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

1. 理想气体纯PVT变化任意过程
对理想气体当

$$\Delta_1^2 S = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

2. 理想气体恒温过程

用定义式推导, 恒温可逆过程:

(理想气体, 恒温)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

2. 理想气体恒温过程

$$\Delta_1^2 S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{恒温时}$$

$$\Delta_1^2 S = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{恒温时}$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

3. 理想气体恒容过程

用定义式推导, 恒容过程:

ΔS

ΔS

(理想气体, 恒容)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

3. 理想气体恒容过程

$$\Delta_f S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{恒容时}$$

$$\Delta_f S = nC_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{恒容时}$$

ΔS

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

4. 理想气体恒压过程

用定义式推导, 恒压过程:

ΔS

ΔS

(理想气体、恒压)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

3. 理想气体恒压过程

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{恒压时}$$

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{恒压时}$$

ΔS

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

4. 理想气体绝热可逆过程: $\Delta S=0$

所以绝热可逆过程的过程方程可以写成

ΔS

$$\Delta S_m = C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0, T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

ΔS

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



一、理想气体 ΔS 的计算

5. 理想气体绝热横外压过程: $\Delta S \neq 0$

用热力学第一定律学的方法计算始终态参数

$$\left\{ \begin{array}{l} P(\text{环}) (V_2 - V_1) = n C_{V, m} (T_2 - T_1) \\ P_1 V_1 = n R T_1 \\ P_2 V_2 = n R T_2 \end{array} \right.$$

再代入 ΔS 的三个计算式之一

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

$$\Delta S = n\bar{C}_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$\bar{C}_{P,m} \ln \frac{273}{298} - R \ln \frac{303}{404} = 0$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

1mol、298K、1013.25kPa理想气体，用348K的恒温热源，在506.625kPa恒定外压下加热至与外界平衡，判断该过程是否可以进行。

求 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 $\Delta S(\text{隔})$ 。

(已知 $\nu_{,m} = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

$$\begin{aligned} T_1 &= 298\text{K} \\ P_1 &= 1013.25\text{kPa} \\ n &= 1\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(\text{环}) &= 506.625\text{kPa} \\ T(\text{环}) &= 348\text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= 348\text{K} \\ P_2 &= 506.625\text{kPa} \\ n &= 1\text{mol} \end{aligned}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

$\Delta S(\text{环}) = -Q/T(\text{环})$, 要先求 Q , $Q = \Delta U - W$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1039.5 \text{ J}$$

$$W = -P(\text{环})(V_2 - V_1) = -P(\text{环})(nRT_2/P_2 - nRT_1/P_1) = -1654.5 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 2694 \text{ J}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q/T(\text{环}) = -2694 \text{ J} / 348 \text{ K} = -7.741 \text{ J/K}$$

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = 2.536 \text{ J/K} > 0$$

\therefore 隔离系统自发过程

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

1. 不同种气体恒温混合



Δ_r

$$\Delta_r S(\text{混合}) = nR \ln(V_2/V_{A1}) + nR \ln(V_2/V_{B1})$$

不同种气体混合, 每种气体都可以充满终态体积

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

2. 同种气体恒温混合



$$\Delta_T S(\text{混合}) = -nR \ln(P_2/P'_1) - nR \ln(P_2/P''_1)$$

同种气体恒温混合, 分别将 n'_B 和 n''_B 的 B 物质由始态变到态终, 它们的熵变之和就是总熵变

同种气体混合, 每部分气体不是都可以充满终态体积

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

*3. 不同种气体不同恒温混合



ΔS

$C_{V,m}$

$C_{V,m}$

也可以设计过程：先恒容传热，再恒温混合计算

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

*4. 同种气体不同温混合



$$\Delta S(\text{混合}) = C_{P,m} \left[n'_1 \ln \frac{T_2}{T'_1} - nR \ln(P_2/P'_1) \right] + C_{P,m} \left[n''_1 \ln \frac{T_2}{T''_1} - nR \ln(P_2/P''_1) \right]$$

也可以设计过程：先恒压传热、再恒温混合计算

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

1mol	1mol
N₂ (g)	Ar (g)
200kPa	100kPa
320K	360K

ΔS 。

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

混合过程 $\Delta V=0$, $Q=0$, $W=0$, 所以 $\Delta U=0$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

不同种气体不同温度混合：用 T ， V 的公式

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



三、理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算举例

1. 一般情况利用定义式

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S$$

2. 恒温过程:

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S = -nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_1/P_2)$$

3. 恒温混合过程:

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用



四、理想气体 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算举例

例：5mol某理想气体由298K、100kPa经一决热可逆和一恒容过程变化至终态为596K，300kPa，求整个过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

(已知298K、100kPa时 $S_m(298K)=191.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， $C_{P,m}=29.12\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

$$\begin{aligned} T_1 &= 298\text{K} \\ P_1 &= 100\text{kPa} \\ n &= 5\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= 596\text{K} \\ P_2 &= 300\text{kPa} \\ n &= 5\text{mol} \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n(C_{P,m} - R)(T_2 - T_1) = 31.00\text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{P,m}(T_2 - T_1) = 43.39\text{J}$$

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln(T_2/T_1) - nR \ln(P_2/P_1)$$

$$= \{5 \times 29.121 \ln(596/298) - 5 \times 8.314 \ln(300/100)\} \text{J}$$

$$= -45.67\text{J/K}$$

§ 3-5 热力学第二定律 对理想气体的应用

$$S_1 = nS_m = 958 \text{ J/K}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 912.33 \text{ J/K}$$

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 = 2.583 \times 10^{-3}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -2.273 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -2.149 \times 10^{-3}$$

§ 3-6 热力学第二定律 对一般液、固体的应用

对一般固、液体，当忽略压力影响，忽略体积及
体积变化时：

当 $C_{P,m}$ 为常数时：

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln(T_2/T_1) \quad \text{或} \quad \Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1)$$

第三章

§ 3-6 热力学第二定律 对一般液、固体的应用

当 $C_{p,m}$ 为常数时:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) \quad \text{或} \quad \Delta S = nC_{v,m} \ln(T_2/T_1)$$

讨论: ①恒温过程: $\Delta_T S = 0$

②恒容过程: $\Delta_v S = nC_{v,m} \ln(T_2/T_1)$

③恒压过程: $\Delta_p S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1)$

传热过程: 先利用 $Q \approx 0$, 计算出终态温度, 分别计算两个物体的熵变, 再求和。

第三章

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用



一、可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

因为可逆相变是恒温、恒压、可逆过程

所以: $Q_r = \Delta H = n\Delta_{\text{相变}}H_m(T)$

$$\Delta S = Q_r / T = \Delta H / T = n\Delta_{\text{相变}}H_m(T) / T$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(PV) = -P\Delta V$$

第三章

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用



二、不可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

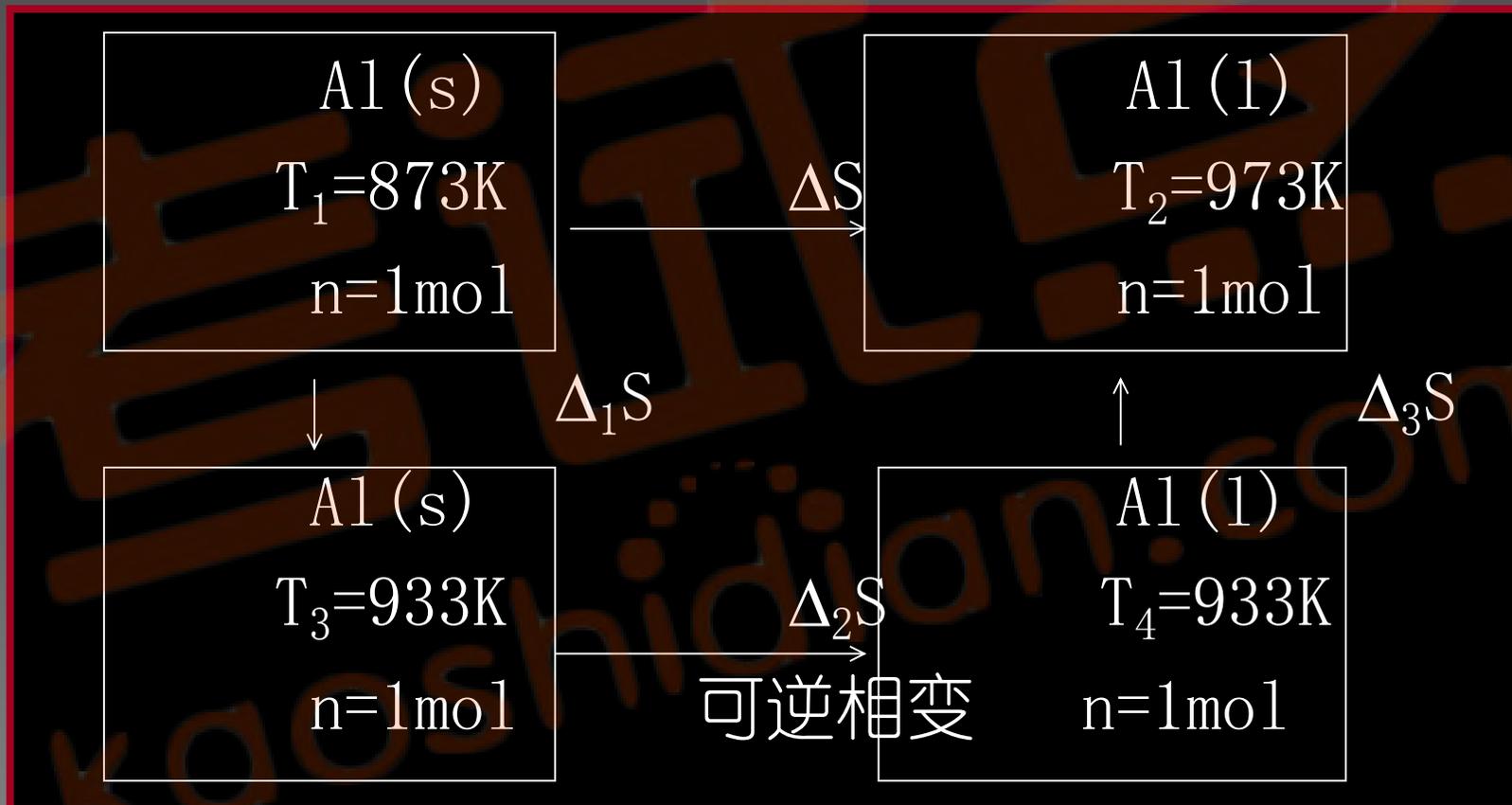
- 不可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算，要用设计过程的方法。
- 设计一个过程多步的可逆过程。
- 该过程由纯PVT变化和可逆相变组成。

第三章

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

已知金属铝的熔点 T_f 为933K，熔化热 $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 为10619 J·mol⁻¹，若其固态和液态时的摩尔恒压热容 $C_{p,m}(s)$ 和 $C_{p,m}(l)$ 分别为32.8 J·K⁻¹·mol⁻¹和 34.3 J·K⁻¹·mol⁻¹，则1mol铝从873K加热到973K时，求其熵变 ΔS 。

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用



§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

$$\Delta S = \Delta$$

$$\Delta_1 S =$$

$$\Delta_2 H = \Delta_{\text{fus}} H_m / T$$

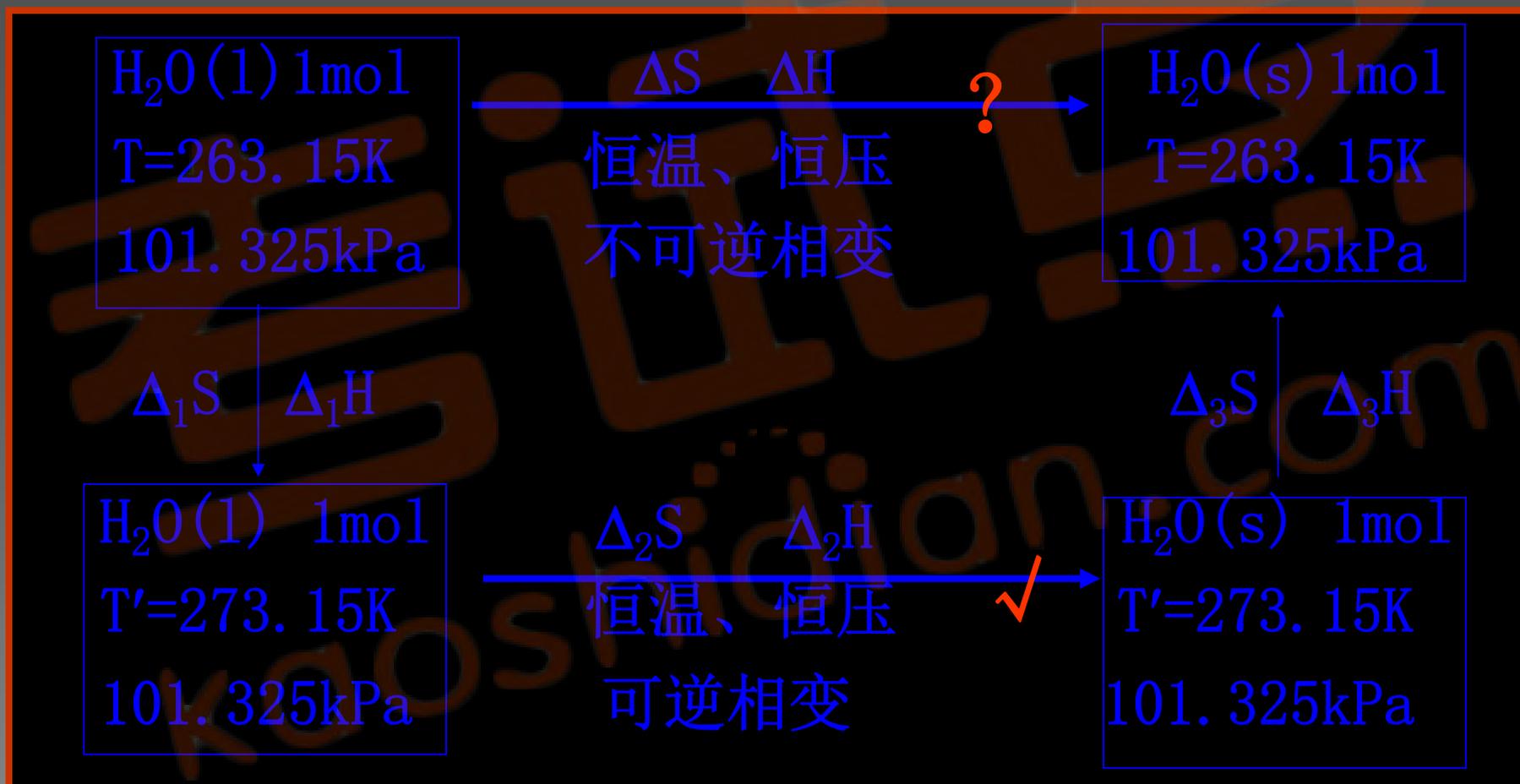
$$\Delta_3 H =$$

$$\Delta S = \Delta$$

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

例：1mol、 -10°C 、101.325kPa的过冷水在、 -10°C 、101.325kPa条件下结为冰，求此过程系统的 ΔS 、 ΔG 、环境的 ΔS (环) 及整个隔离系统的 ΔS (隔离)。已知冰在 0°C 时的熔化焓为 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(273.15\text{K})=6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，冰的摩尔热容为 $C_{\text{P,m}}(\text{s})=37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，水的摩尔热容为 $C_{\text{P,m}}(\text{l})=75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用



§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

$$\begin{aligned}\Delta_1 S &= nC_{p,m}(s) \ln(T'/T) \\ &= \{1 \times 75.31 \ln(273.15/373.15)\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.81 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_2 S &= \Delta H/T = n(-\Delta_{\text{fus}}H_m)/T \\ &= \{1 \times (-6020)/273.15\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.04 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_3 S = nC_{p,m}(l) \ln(T/T') = -1.40 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S = -20.63 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

$$Q_p = \Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = -5643 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta S (\text{环}) &= -Q/T (\text{环}) = \{-(-5643)/263.15\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 21.44 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S (\text{隔离}) = \Delta S + \Delta S (\text{环}) = 0.81 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0 \quad \therefore \text{自发}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \{-5643 - 263.15 \times (-20.63)\} \text{ J} = -214.2 \text{ J}$$

恒温、恒压、 $W' = 0$, $\Delta G < 0$ \therefore 自发

§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

例：

已知 -5°C 固态苯的饱和蒸气压为 2.28kPa ，
 1mol 、 -5°C 过冷液态苯在 $P=101.325\text{kPa}$ 下凝固
时 $\Delta S_{\text{m}}=-35.46\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，放热 $9860\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

求 -5°C 液态苯的饱和蒸气压。

(设苯蒸气为理想气体。)

例题分

析

未知:

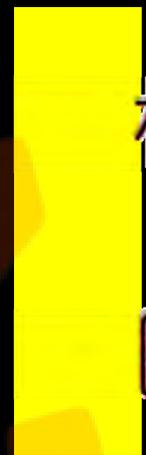


已知:

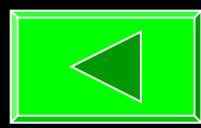


已知:





下页



§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用



§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

9860J

$$-35.46 = 9860/268 + 8.315 \ln \left(\frac{2.28 \text{ kPa}}{2.67 \text{ kPa}} \right)$$

2.67kPa

方法



§ 3-7 热力学第二定律 对相变过程的应用

§ 3-8 热力学基本方程

一、热力学基本方程

二、麦克斯韦关系式

三、其它基本公式

四、证明热力学公式的一般方法

第三章

§ 3-8 热力学基本方程



一、热力学基本方程

热理学第一定律： $dU = \delta Q + \delta W$

对可逆、 $W' = 0$ 的过程： $dU = \delta Q_r + \delta W_r(\text{体})$

又： $\delta Q_r = TdS$ $\delta W_r = \delta W_r(\text{体}) = -PdV$

\therefore

(此公式适用于可逆、 $W' = 0$ 的过程)

(此公式适用于封闭系统纯PVT变化任意过程)

§ 3-8 热力学基本方程



一、热力学基本方程

$$H=U+PV, dH=dU+PdV+VdP$$

$$A=U-TS, dA=dU-SdT-TdS$$

$$G=A+PV, dG=dA+PdV+VdP$$

这四个公式被称为热力学基本方程

适用条件可逆、 $W'=0$ 的过程

或封闭系统纯PVT变化任意过程

§ 3-8 热力学基本方程



二、麦克斯韦关系式

若 $dZ=NdX+MdY$ 为全微分, 则 $(\partial N/\partial Y)_X=(\partial M/\partial X)_Y$

由: $dU=TdS-PdV$ 可得: $(\partial T/\partial V)_S=-(\partial P/\partial S)_V$

$dH=TdS+VdP$ $(\partial T/\partial P)_S=(\partial V/\partial S)_P$

$dA=-SdT-PdV$ $(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V$

$dG=-SdT+VdP$ $(\partial S/\partial P)_T=-(\partial V/\partial T)_P$

§ 3-8 热力学基本方程



三、其它基本公式

由 $dU=TdS-PdV$ 可得： $(\partial U/\partial S)_V=T$ ， $(\partial U/\partial V)_S=-P$

由 $dH=TdS+VdP$ 可得： $(\partial H/\partial S)_P=T$ ， $(\partial H/\partial P)_S=V$

由 $dA=-SdT-PdV$ 可得： $(\partial A/\partial T)_V=-S$ ， $(\partial A/\partial V)_T=-P$

由 $dG=-SdT+VdP$ 可得： $(\partial G/\partial T)_P=-S$ ， $(\partial G/\partial P)_T=V$

§ 3-8 热力学基本方程



三、其它基本公式

热容定义: $nC_{V,m} = (\partial U / \partial T)_V = T (\partial S / \partial T)_V$

$$nC_{P,m} = (\partial H / \partial T)_P = T (\partial S / \partial T)_P$$

对 $Z=f(X, Y)$ 有: $dZ = (\partial Z / \partial X)_Y dX + (\partial Z / \partial Y)_X dY$

$$(\partial Z / \partial Y)_X (\partial Y / \partial X)_Z (\partial X / \partial Z)_Y = -1$$

$$(\partial Y / \partial X)_Z = -(\partial Z / \partial X)_Y / (\partial Z / \partial Y)_X$$

§ 3-8 热力学基本方程



四、证明热力学公式的一般方法

- 先将含有 U 、 H 、 A 、 G 等式转化为只含 P 、 V 、 T 、 S 的等式
- 再将含有 P 、 V 、 T 、 S 转化为只含 P 、 V 、 T 的等式
- 转化时利用：热力学基本方程、麦克斯韦关系式以及其它基本关系式

§ 3-8 热力学基本方程



四、证明热力学公式的一般方法

● 消去U、H、A、G一般用热力学基本方程。

● 消去S有三种情况：

用麦克斯韦关系式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$$

用热容定义 $(\partial S/\partial T)_V = nC_{V,m}/T$, $(\partial H/\partial T)_P = nC_{P,m}/T$

加中间变量T

§ 3-8 热力学基本方程

例：证明理想气体 $\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$

设 $S = f(T, V)$

则： $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$

$\because nC_{V,m} = (\partial S / \partial T)_T$, $nC_{V,m} / T = (\partial S / \partial T)$

$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$

$\therefore dS = nC_{V,m} dT + (\partial P / \partial T)_V dV$

§ 3-8 热力学基本方程

$$dS = nC_{V,m}dT + (\partial P / \partial T)_V dV$$

对理想气体： $P = nRT/V$, $(\partial P / \partial T)_V = nR/V$

§ 3-8 热力学基本方程

例：证明理想气体

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln(P_2/P_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1)$$

§ 3-8 热力学基本方程



§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用



一、实际气体纯PVT变化的 ΔU 、 ΔH 计算

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad dU = nC_{V,m}dT + [T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P]dV$$

第三章

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用



一、实际气体纯PVT变化的 ΔU 、 ΔH 计算

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad dH = nC_{P,m}dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用



二、实际气体纯PVT变化的 ΔS 计算

设： $S=f(T, V)$ 则：

还可得出：

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

例：若某气体状态方程为 $PV_m = RT + \alpha P$ 其中 α 为常数。

1. 判断该气体向绝热真空膨胀时 T 、 U 、 H 、 S 、 A 、 G 变大、变小还是不变。
2. 求该气体节流膨胀、绝热可逆膨胀时 ΔT 的表达式。
3. 求该气体恒温可逆膨胀时 W 的表达式。

(设 $C_{P,m}$ = 常数)

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

解：1绝热真空膨胀时： $Q=0$ ， $W=0$ ， $\Delta U=0$ 。∴U不变

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1 = n\alpha(P_2 - P_1) < 0$$

∴ H 变小

自发过程: $\Delta S(\text{总}) > 0$, $\Delta S(\text{环}) = 0$, $\Delta S > 0$

∴ S 变大

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta H < 0, \quad -T\Delta S < 0,$$

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S < 0$$

∴ A、G 变小

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

解：节流膨胀时：

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta T > 0$$

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

解：绝热可逆膨胀时： $\Delta S=0$

$$\text{由 } dS = (\partial S / \partial V)_T dV + (\partial S / \partial T)_V dT = 0$$

$$dS = (\partial P / \partial T)_V dV + nC_{V,m} dT = 0$$

$$PV_m = RT + \alpha P, \quad PV = nRT + n\alpha P, \quad P = nRT / (V - n\alpha)$$

$$(\partial P / \partial T)_V = R / (V - n\alpha), \quad dS = R / (V - n\alpha) dV + nC_{V,m} dT = 0$$

$$d\{R \ln(V - n\alpha) + nC_{V,m} \ln T\} = 0, \quad (d \ln \{T(V - n\alpha)^{R/C_{V,m}}\} = 0$$

可得： $T(V - n\alpha)^{R/C_{V,m}} = \text{常数}$

§ 3-9 热力学第二定律 对实际气体的应用

3. 恒温可逆膨胀时:

§ 3-10 单组分相平衡

一、克拉佩龙方程

二、固液平衡、固固平衡积分式

三、克劳修斯——克拉佩龙方程

*四、外压对液体蒸汽压的影响

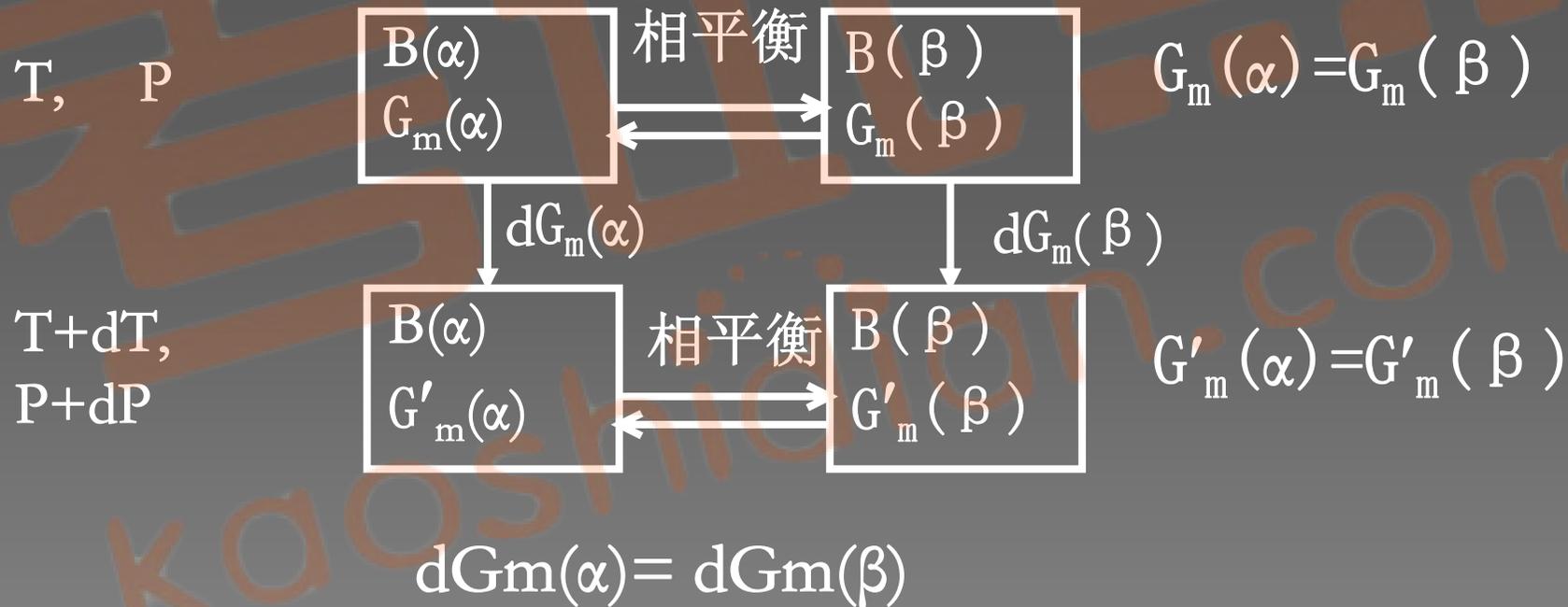
第三章

§ 3-10 单组分相平衡



一、克拉佩龙方程

克拉佩龙方程推导



§ 3-10 单组分相平衡



一、克拉佩龙方程

当 α 相或 β 相由 T, P 变化到 $T+dT, P+dP$ 时:

$$dG_m(\alpha) = -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dP$$

$$dG_m(\beta) = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dP$$

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dP = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dP$$

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dP$$

§ 3-10 单组分相平衡



一、克拉佩龙方程

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_m(\beta) - V_m(\alpha)}{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m}$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m / T$$

克拉佩龙方程

(适用条件：单组分任意两相平衡)

§ 3-10 单组分相平衡



二、固—液或固—固平衡积分式

克拉佩龙方程

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_c V_m}{\Delta_c H_m} dP \quad \therefore d \ln T = \frac{\Delta_c V_m}{\Delta_c H_m} dP$$

(适用条件：单组分固—液或固—固平衡)

若温度变化不大时

$$\therefore \Delta T = \frac{T \Delta_c V_m}{\Delta_c H_m} \Delta P$$

(适用条件：单组分固—液或固—固平衡温度变化不大)

§ 3-10 单组分相平衡



三、克劳修斯——克拉佩龙方程

液—气或固—气平衡时： $V_m = RT/P$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{RT^2 / P}$$

克拉佩龙方程

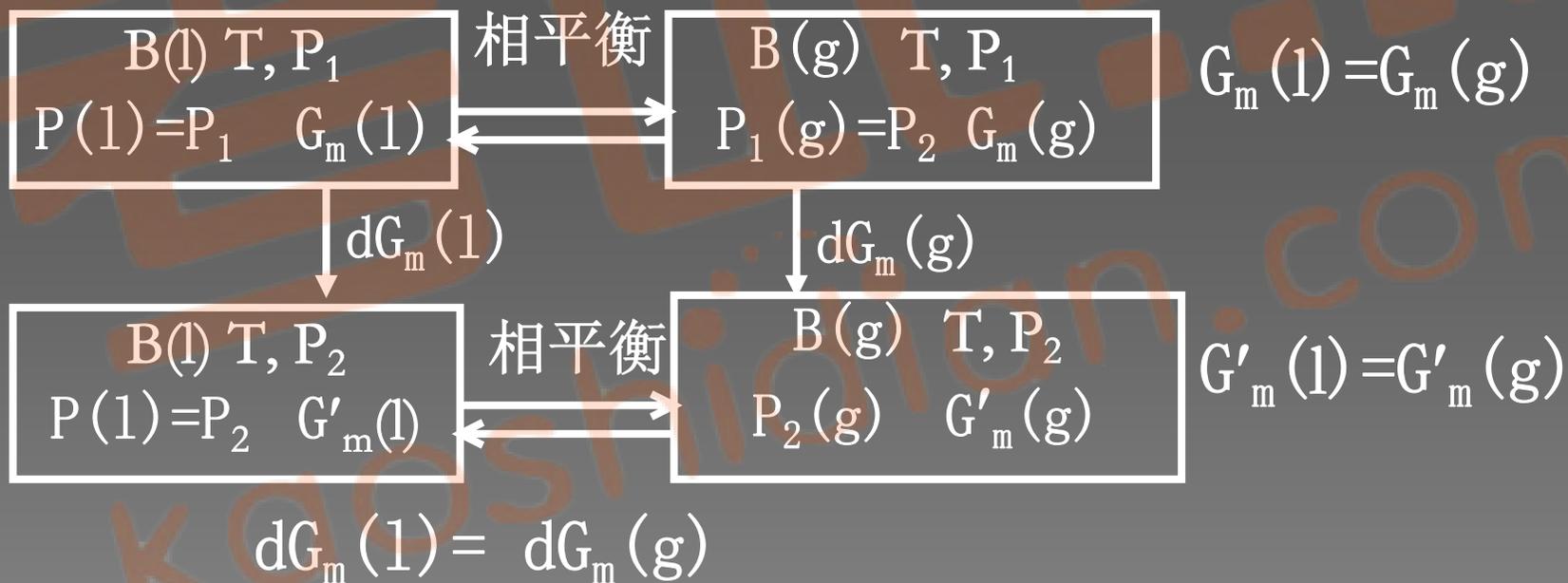
(适用条件：单组分任意两相平衡)

§ 3-10 单组分相平衡



*四、外压对液体蒸汽压的影响

外压对液体蒸汽压的影响推导



§ 3-10 单组分相平衡



*四、外压对液体蒸汽压的影响

恒温T外压变化dP时:

$$dG_m(l) = V_m(l) dP(l) \quad dG_m(g) = V_m(g) dP(g)$$

$$V_m(l) dP(l) = V_m(g) dP(g)$$

$$dP(g)/dP(l) \approx 0$$

$$\therefore dP(g)/dP(l) = V_m(l)/V_m(g) \approx 0$$

一般液体体积相对气体体积可以忽略

(一般外压对液体蒸汽压的影响可以忽略)

§ 3-10 单组分相平衡



*四、外压对液体蒸汽压的影响

若气体可视为理想气体、液体体积不变，则：

$$dP(g)/dP(l) = V_m(l)/V_m(g)$$

$$dP(g)/dP(l) = V_m(l)/[RT/P(g)] = P(g)V_m(l)/(RT)$$

$$\frac{dP(g)}{P(g)} \bigg/ dP(l) = V_m(l)/(RT) \qquad \frac{d \ln P(g)}{dP(l)} = V_m(l)/(RT)$$

积分可得：

$$\ln \frac{P_2(g)}{P_1(g)} = \frac{V_m [P_2(l) - P_1(l)]}{RT}$$

本章小结与学习指导

- 本章介绍了热力学第二定律的文字表述和数学表达式；讨论了熵变、亥姆霍兹函数变、吉布斯函数变的计算及其在判断热力学过程方向和限度的作用；重点研究了热力学第二定律在纯 PVT 变化和纯组分相变化过程中的应用；继续深入讨论可逆过程特征。

第三章

本章小结与学习指导

热力学第二定律

- 本章从自发过程的共同特征讨论了热力学第二定律的通用性。克劳修斯说法和开尔文说法是热力学第二定律的经典表述，用它能证明卡诺定理。由卡诺热机效率、卡诺定理及其推论引出了状态函数熵，建立了热力学第二定律数学表达式，即克劳修斯不等式。该式直接能判断过程是否可逆。

本章小结与学习指导

2. 熵、亥姆霍兹函数和吉布斯函数

- 熵是最基本的热力学函数之一，是系统混乱度的函数。
- 亥姆霍兹函数和吉布斯函数是人为定义的、没有明确的物理意义，完全是为了应用上的方便。
- 它们的定义式分别为：

$$dS = \delta Q_r / T, \quad A = U - TS, \quad G = H - TS = A + PV = U + PV - TS$$

本章小结与学习指导

2. 熵、亥姆霍兹函数和吉布斯函数

- 在特定条件下，系统从始态变化到终态时，它们的变化量与热和功的关系为：

本章小结与学习指导

3. 自发过程与可逆过程

- 自然界中一切宏观自发过程均为热力学不可逆过程。在没有外界影响的条件下，不可逆过程总是向着平衡态方向进行。
- 在无限接近平衡态下系统发生的变化过程为可逆过程。判断过程方向和限度，与确定过程是否可逆是一致的。
- 有了可逆过程的概念，才能讨论过程的最大功和热机最大效率问题，才能计算系统的熵变。

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(1) 计算 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 的通式

$$\Delta S = \int (\delta Q_r / T)$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

其中： $T_2 S_2 - T_1 S_1$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(2) 理想气体纯PVT变化过程

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(2) 理想气体纯PVT变化过程

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(2) 理想气体纯PVT变化过程

理想气体绝热可逆过程方程为： $\Delta S=0$

$$\Delta S_m = C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(3) 理想气体恒温过程

$$\Delta U=0, \quad \Delta H=0$$

$$\Delta_{\text{T}}S=nR\ln(V_2/V_1)=-nR\ln(P_2/P_1)$$

$$\Delta A=-T\Delta S=-nRT\ln(V_2/V_1)=nRT\ln(P_2/P_1)$$

$$\Delta G=-T\Delta S=-nRT\ln(V_2/V_1)=nRT\ln(P_2/P_1)$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(4) 理想气体恒温混合过程

- 不同种气体:

- 同种气体:

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(5) 凝聚相纯PTV变化过程

忽略压力影响、忽略体积和体积影响

恒温过程：

$$\Delta A = \int -P dV \approx 0$$

$$\Delta G = \int V dP \approx V (P_2 - P_1) \approx 0$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(6) 利用热力学基本方程式计算纯PVT变化过程

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(7) 可逆相变过程:

$$\Delta S = n \Delta_{\text{相变}} H_m(T) / T$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(PV) = -P\Delta V$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(6) 利用热力学基本方程式计算纯PVT变化过程

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(8) 不可逆相变过程

- 不可逆相变过程 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算, 要用设计过程的方法。
- 设计一个过程多步的可逆过程, 该过程由纯PVT变化和可逆相变组成。

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(9) 克拉佩龙方程:

(适用于纯组分任意两相平衡)

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(9) 克拉佩龙方程:

(适用于纯组分任意两相平衡)

固—液或固—固平衡积分式

本章小结与学习指导

4. 本章有关计算

(10) 克劳修斯—克拉佩龙方程:

(适用于纯组分气液平衡或气固平衡)

本章小结与学习指导

5. 系统变化过程的方向和限度

(1) 克劳修斯不等式:

$$\Delta S \geq \int \delta Q / T \text{ (环)}$$

不可逆
可逆

(2) 熵判据:

$$\Delta S \text{ (隔离)} \geq 0$$

不可逆、自发
可逆、平衡

本章小结与学习指导

5. 系统变化过程的方向和限度

(3) 亥姆霍兹函数判据:

对恒温、恒容过程:

$$\Delta_{T, V} A \leq W'$$

不可逆、自发

可逆、平衡

对恒温、恒容且 $W'=0$ 过程:

$$\Delta_{T, V} A \leq 0$$

不可逆、自发

可逆、平衡

本章小结与学习指导

5. 系统变化过程的方向和限度

(4) 吉布斯函数判据:

对恒温、恒压过程:

$$\Delta_{T, V} G \leq W'$$

不可逆、自发

可逆、平衡

对恒温、恒压且 $W'=0$ 过程:

$$\Delta_{T, V} G \leq 0$$

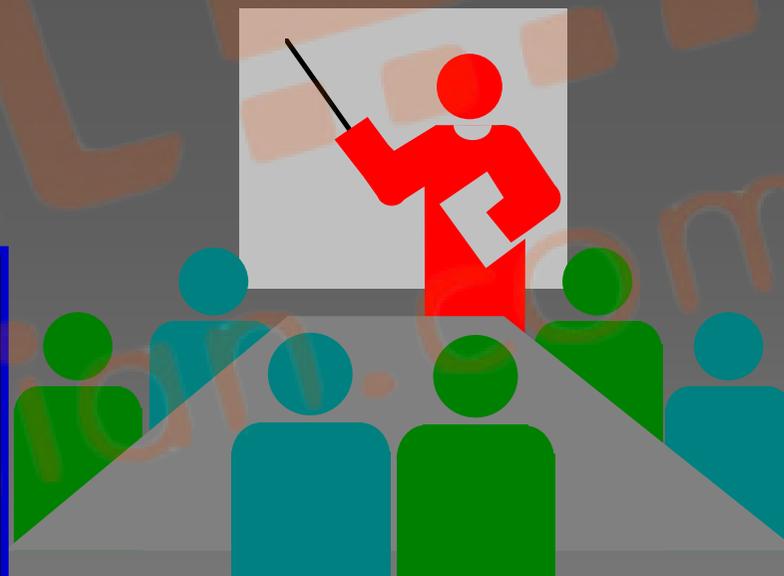
不可逆、自发

可逆、平衡

物理化学

第三章先讲到这里
下次再见!

作业：1、2、3、*4
5、6、7、10、11、12、13、
14、15、16、20、21、23、
28、29、35、46、47、48、
50、42、43、44



第四章 多组分系统热力学

The thermodynamics of mixtures

§ 4-! 本章基本要求

§ 4-1多组分系统

§ 4-2拉乌尔定律与亨利定律

§ 4-3偏摩尔量

§ 4-4化学势

§ 4-5理想液态混合物

§ 4-6理想稀溶液

§ 4-7稀溶液的依数性

§ 4-8逸度逸度系数

§ 4-9活度活度系数

§ 4-10化学势小节

§ 4-\$小结与学习指导

总目录

§ 4-! 本章基本要求

- 理解拉乌尔定律、亨利定律，掌握其有关计算
- 理解偏摩尔量及化学势的概念，了解化学势判别式的使用
- 理解理想液态混合物的定义，理解混合性质
- 了解稀溶液的依数性，并理解其应用
- 了解理想气体、真实气体、理想液态混合物、理想稀溶液中各组分化学势的表达式
- 理解逸度的定义，了解逸度的计算
- 理解活度及活度系数的概念，了解真实理想液态混合物、真实溶液中各组分化学势的表达式

§ 4-1 多组分系统

一、多组分系统

二、混合物和溶液

三、组成表示法

第四章

§ 4-1 多组分系统



一、多组分系统

- 前三章研究的都是简单系统：一种物质的系统，或几种物质组成不变的系统。
- 分散系统：由两个或两个以上物质均匀分散的混合系统。
- 分散系统分散均匀程度：多组分系统、胶体系统、粗分散系统

§ 4-1 多组分系统



一、多组分系统

- 多组分系统：本章研究的是由两个或两个以上物质以分子大小相互均匀分散而成的混合系统。
- 多组分系统按相数分类：单相多组分、多相多组分
- 多组分系统按集聚状态分类：气态、液态、固态
- 多组分系统按电解质分类：电解质、非电解质
- 多组分系统按规律分类：理想混合、真实混合

§ 4-1 多组分系统



二、混合物和溶液

1. 混合物:

2. 溶液: 对均匀混合系统研究中, 各组分选用不同的标准, 用不同的方法研究时称为溶液。

§ 4-1 多组分系统



三、组成表示法

1、物质B的物质的量分数(或摩尔分数): X_B
(对气体有时用 Y_B 表示)

$$X_B = n_B / \sum n_B$$

对二组分系统: $X_B = n_B / (n_A + n_B)$

§ 4-1 多组分系统



三、组成表示法

2、物质B的质量分数： W_B

$$W_B = m_B / \sum m_B$$

对二组分系统： $W_B = m_B / (m_A + m_B)$

§ 4-1 多组分系统



三、组成表示法

§ 4-1 多组分系统



三、组成表示法

§ 4-2 拉乌尔定律与亨利定律

一、拉乌尔定律

二、拉乌尔定律的微观解释

三、亨利定律

四、亨利定律的微观解释

五、亨利定律的其它表示

六、拉乌尔定律与亨利定律的关系

七、几点说明

第四章

§ 4-2 拉乌尔定律与亨利定律



一、拉乌尔定律

- 稀溶液



(为了学习方便: 溶剂—A, 溶质—B)

§ 4-2拉乌尔定律与亨利定律



二、拉乌尔定律的微观解释

- A—B两种物质组成的稀溶液中（A为溶剂）
- A的饱和蒸汽压与液体中A分子受力和在表面A分子含量有关。
- 由于溶质B的浓度很小，每个A分子周围几乎都是A分子，A分子受力与纯A液体中的受力相似，A分子含量与组成成正比，所以A的饱和蒸汽压与组成成正比，比例系数为纯A饱和蒸汽压。

§ 4-2拉乌尔定律与亨利定律



三、亨利定律

稀溶液



§ 4-2拉乌尔定律与亨利定律



四、亨利定律的微观解释

- A—B两种物质组成的稀溶液中（B为溶质）
- B的饱和蒸汽压与液体中B分子受力，和表面A分子含量有关。
- 由于溶质B的浓度很小，每个B分子周围几乎都是A分子，所以B分子受力是一个常数，B分子含量与组成成正比，所以B的饱和蒸汽压与组成成正比，比例系数为常数。（常数不一定等于纯B饱和蒸汽压）

§ 4-2 拉乌尔定律与亨利定律



五、亨利定律的其它表示

$$x_B = \frac{C_B}{\frac{\rho - M_B C_B}{M_A} + C_B} \approx \frac{M_A}{\rho} C_B$$

$$P_B = k_{x,B} X_B = k_{x,B} (M_A / \rho) C_B$$

§ 4-2 拉乌尔定律与亨利定律



五、亨利定律的其它表示

$$x_B = b_B / \left(\frac{1}{M_A} + b_B \right) \approx M_A b_B$$

$$P_B = k_{x,B} X_B = k_{x,B} M_A b_B$$

§ 4-2 拉乌尔定律与亨利定律



六、拉乌尔定律与亨利定律的关系

- 对溶剂符合拉乌尔定律的溶液，对溶质符合亨利定律
- 对溶质符合亨利定律的溶液，对溶剂符合拉乌尔定律
- 对溶剂不符合拉乌尔定律的溶液，对溶质也不符合亨利定律
- 对溶质不符合亨利定律的溶液，对溶剂也不符合拉乌尔定律

§ 4-2拉乌尔定律与亨利定律



七、几点说明

§ 4-3 偏摩尔量

§ 4-3 偏摩尔量



一、偏摩尔量定义

偏摩尔量是等温等压下广延量随某一组分的物质的量的变化率。

§ 4-3 偏摩尔量



二、偏摩尔量与摩尔量的差别

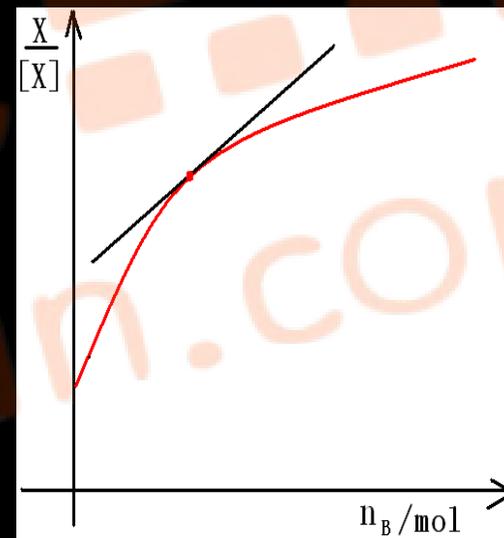
- 区分： X_B 偏摩尔量
 X_B^* 纯物质的摩尔量
 X_m 混合物的摩尔量
如： V_B , V_B^* , V_m 。

§ 4-3 偏摩尔量



三、偏摩尔量的测定

在温度、压力一定条件下，保持除B物质外其他物质的量均保持不变，不断加入B物质测定广度性质，作X随 n_B 的变化图， $X-n_B$ 曲线上切线的斜率为



§ 4-3 偏摩尔量



*四、吉布斯—杜亥母方程

§ 4-3 偏摩尔量



五、偏摩尔量之间的关系

§ 4-3 化学势

§ 4-3 化学势



一、化学势定义

化学势定义:

-
-

§ 4-3 化学势



二、多组分系统热力学基本关系式

多组分系统热力学基本关系式

§ 4-3 化学势



三、化学势判据

$$dA = -SdT - PdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

(此判据适用条件恒温、恒压下对单相多组分
或恒温、恒容下对单相多组分)

三、化学势判据



多相多组分化学势判据：

恒温、恒压下对多相多组分系统 $dG = \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$

所以恒温、恒压下对多相多组分系统：

四、化学势广义定义：

$$\begin{aligned} \mu_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n'_C \neq n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, P, n'_C \neq n_B} \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n'_C \neq n_B} \end{aligned}$$

五、理想气体化学势



六、真实气体化学势



七、纯组分液体的化学势

§ 4-6 理想液态混合物

一、宏观定义：



二、微观模型：



三、理想液态混合物中任意组分的化学势

• 标准态：T、 P^{\ominus} 下纯物质的液体

可简写为： $\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln x_B$

◎ 四、混合性质

◎ (在恒温、恒压下混合)

◎ 1. $\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum n_B \ln \chi_B < 0$

◎ 2. $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

◎ 3. $\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_B \ln \chi_B > 0$

◎ 4. $\Delta_{\text{mix}}H = 0$

◎ 5. $\Delta_{\text{mix}}A = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta(PV) = \Delta_{\text{mix}}G = RT \sum n_B \ln \chi_B < 0$

◎ 6. $\Delta_{\text{mix}}U = 0$

§ 4-7 理想稀溶

一、定义

二、溶剂的化学势

-
-

-

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \chi_A = \mu_A^* - RT \ln (1 + M_A b_B) \approx \mu_A^* - RT M_A b_B$$

■ 三、溶质的化学势：

■ 1. 组成用 χ_B 表示：

$$\begin{aligned}\mu_B(l, T, P, x_B) &= \mu_B^\ominus(g, T, P, y_B) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln(P_B / P^\ominus) \\ &= \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln(k_{x,B} / P^\ominus) + RT \ln x_B\end{aligned}$$

■ 标准态：T, P^\ominus 下当 $\chi_B \rightarrow 1$ ，且符合亨利定律($\chi_B \rightarrow 0$)的假想状态。

■ 化学势： $\mu_B(l, T, P, x_B) = \mu_{x,B}^\ominus(l, T) + RT \ln x_B$

• 组成用 χ_B 表示时溶质的化学势可简写为：

$$\mu_B = \mu_{\chi, B}^\ominus + RT \ln \chi_B$$

■ 2. 组成用 C_B 表示时

■ 标准态: T, P 下当 $C_B = C_B^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 且符合亨利定律 ($C_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

■ 化学势:

■ 可简写为: $\mu_B = \mu_{C, B}^\ominus + RT \ln(C_B / C_B^\ominus)$

◎ 3. 组成用 b_B 表示时

◎ 标准态: T, P 下当 $b_B = b_B^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-3}$, 且符合亨利定律 ($b_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

◎ 化学势:

◎ 可简写为: $\mu_B = \mu_{b, B}^\ominus + RT \ln(b_B / b_B^\ominus)$

◎ 4. 几点说明：

◎ ①由挥发性溶质推出的化学势表示也适用于非挥发性溶质。如：糖水糖中的糖。

◎ ②溶质化学势三种表示的标准态不同，标准化学势也不同，但同一物质的化学势相同。

◎ 四、分配定律

◎ 在T、P一定的条件下，溶质B在共存的个互不相溶的液相中的浓度之比为一常数。

◎ 物质B在 α 相中的浓度为 C_B^α ，在 β 相中的浓度为 C_B^β ，则： $K_C = C_B^\alpha / C_B^\beta$ ，称为分配系数。

◎ 如： I_2 在 H_2O 和 CCl_4 中

◎ 若： $2B(\alpha) = B_2(\beta)$ 则： $K_C = (C_B^\alpha)^2 / C_B^\beta = \text{常数}$

◎ 这是因为相平衡时： $\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha = 0$

◎

§ 4-8 稀溶液的依数性

一、蒸气压下降

由 $P_A = P_A^* \chi_A \therefore \Delta P_A = P_A^* - P_A = P_A^* \chi_B$ ΔP_A 与 B 的性质无关

二、凝固点降低

对稀溶液析出固体，s—l—g 三相处于平衡时：

由 $\mu_A^*(s) = \mu_A(g) = \mu_A(\text{溶液})$ 得： $\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f b_B$

三、沸点升高（溶质不挥发时）

对稀溶液溶质不挥发时沸点升高：

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = k_b b_B$$

其中：

$$k_f = \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^\ominus} \quad k_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_{vap} H_{m,A}^\ominus}$$

四、渗透压：

$$\pi = C_B RT$$

§ 4-9 The fugacity

coefficient

一、定义

- 1. 逸度: 用 f_B 表示:
• (也称有效压力)
- 2. 逸度系数: 定义 $\phi_B = f_B / P_B = f_B / (y_B P)$ 则: $f_B = \phi_B P_B$
- 对理想气体 $\phi_B = 1$

二、计算

*三、路易斯——兰德尔规则:

- 对实际气体符合:

§ 4-10 The activity

The activity coefficient

一、真实液态混合物

活度亦称有效浓度，用 a 表示。

标准态：温度 T （标准压力）下纯组分液体

化学势：

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln f_B x_B$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln f_B x_B$$

$$\text{且 } \lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = \lim_{x_B \rightarrow 1} \frac{a_B}{x_B} = 1$$

f_B 叫活度系数。

二、真实溶液中的溶剂

同真实液态混合物处理方法。

二、真实溶液中的溶剂

标准态：温度T（标准压力）下纯溶剂液体

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A = \mu_A^\ominus + RT \ln f_A x_A$$

且 $\lim_{x_A \rightarrow 1} f_A = \lim_{x_A \rightarrow 1} (a_A/x_A) = 1$

$f_A = a_A/x_A$ 叫活度系数

三、真实溶液中的溶质

1. 组成用 χ_B 表示时

标准态：T, P $^\ominus$ 下当 $\chi_B \rightarrow 1$ ，且符合亨利定律

($\chi_B \rightarrow 0$)的假想状态。

化学势： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_{x,B}$ 其中 $a_{x,B} = \gamma_{x,B} \chi_B$

且 $\lim_{x_B \rightarrow 0} f_B = \lim_{x_B \rightarrow 0} (a_{x,B}/x_B) = 1$

$a_{x,B}$ 称为活度， $\gamma_{x,B} = a_{x,B}/x_B$ 叫活度系数

2. 组成用 C_B 表示:

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} y_{C,B} = \lim_{C_B \rightarrow 0} (a_{C,B} / C_B / C^{\ominus}) = 1$$

3. 组成用 b_B 表示:

$$\lim_{b_B \rightarrow 0} y_{b,B} = \lim_{b_B \rightarrow 0} [a_{b,B} / (b_B / b^{\ominus})] = 1$$

化学势小节



第四章

本章小结与学习指导





考试点
kaoshidian.com



考试点
kaoshidian.com



$$\begin{cases} P_A = Py_A = P_A^* (1 - \chi_B) \\ P_B = Py_B = P_B^* \chi_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_A = Py_A = P_A^* (1 - \chi_B) \\ P_B = Py_B = k_{x,B}^* \chi_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_A = Py_A = P_A^* (1 - a_B) \\ P_B = Py_B = P_B^* a_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_A = Py_A = P_A^* (1 - a_B) \\ P_B = Py_B = k_{x,B}^* a_{x,B} \end{cases}$$

第四章

《物理化学》

作业： 1、 2、 3、 4、 5
6、 7、 8、 10、 13、 14
16、 17、 19、 21、 23
24、 25、 27、 28

第四章

Chapter 5 Chemical equilibrium

本章基本要求

§ 5-1 热力学第三定律

§ 5-2 化学反应的吉布斯函数变化

§ 5-3 理想气体反应等温方程及标准平衡常数

§ 5-4 理想气体反应平衡常数与平衡组成

§ 5-5 标准摩尔反应吉布斯函数计算

§ 5-6 温度对标准平衡常数的影响

§ 5-7 压力和反应物组成对平衡的影响

* § 5-8 同时平衡反应

* § 5-9 真实气体反应平衡

* § 5-10 混合物溶液反应平衡

本章小结与学习指导

习题

总目录

本章基本要求

- ◎ 了解热力学第三定律，规定熵、标准熵，理解标准摩尔反应熵定义及计算。
- ◎ 理解摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔生成吉布斯函数定义及应用。
- ◎ 了解化学反应过程的推动力。
- ◎ 掌握标准平衡常数的定义。理解等温方程和范特霍夫方程的推导及应用。
- ◎ 掌握用热力学数据计算平衡常数及平衡组成的方法，判断在一定条件下化学反应可能进行的方向，会分析温度、压力、组成等因素对平衡的影响。
- ◎ 了解真实气体化学平衡，混合物及溶液中的化学平衡。

§ 5-1 热力学第三定

一、熵的物理意义

- 熵是度量系统无序度的函数。
- $S = k \ln \Omega$, Ω 是系统的总微态数。

二、热力学第三定律

1. 能斯特热定理：“凝聚系统恒温反应过程的熵变，随温度趋于0K而趋于零。”即：

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta_T S(\text{反应}) = 0, \text{ 或 } \Delta_T S(0K, \text{凝聚系统反应}) = 0$$

2. 普朗克的热力学第三定律：“0K时纯物质凝聚相的熵为零。” $S^*(0K, \text{凝聚相}) = 0$

3. 热力学第三定律：“纯物质完美晶体的熵，0K时规定为零。”即： $S^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$

其他说法：“经有限步骤不可能达到绝对零度。”

三、规定熵与标准熵

考试点
kaoshidian.com

四、标准摩尔反应熵（简称：标准反应熵）

1. 定义：对反应 $0 = \sum \nu_B B$ 中各组分均处于 T 温度的标准状态下进行 1 mol 反应的熵变。

用 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 表示。单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 计算

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, T)$$

3. $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 与温度的关系

例题

第五章

例

题

已知 25°C 时:

	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	197.56	130.57	239.70
$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	29.12	28.82	43.89

计算 400°C 时合成甲醇反应的标准反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

§ 5-2 化学反应的吉布斯函数变

一、摩尔反应吉布斯函数变

对反应 $0 = \sum \nu_B B$ 在恒温、恒压下，进行 $d\xi$ 反应引起吉布斯函数变化为：

$$dG_{T,P} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots = \sum \mu_B dn_B$$

$$= \mu_A \nu_A d\xi + \mu_B \nu_B d\xi + \mu_C \nu_C d\xi + \dots = \sum \nu_B \mu_B d\xi$$

$$dG_{T,P} = \sum \nu_B \mu_B d\xi$$

$$\therefore (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \sum \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m$$

定义： $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G_m$ 为摩尔反应吉布斯函数变。

化学亲和势： $A = -\Delta_r G_m$ 为化学反应的净推动力。

二、化学反应的平衡条件

G 达到最小值， $A = -\Delta_r G_m = 0$

化学反应的平衡条件： $\Delta_r G_m = 0$

§ 5-3 等温方程及标准平衡常

一、理想气体等温方程

对理想气体: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln P_B / P^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum \nu_B \mu_B = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + \sum \nu_B (RT \ln P_B / P^\ominus) \\ &= \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \prod (P_B / P^\ominus)^{\nu_B} \end{aligned}$$

$\sum \nu_B \mu_B^\ominus$ 是各组分均处于标准态时的摩尔反应吉布斯函数变。即: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$

二、理想气体反应的标准平衡常数

1. 化学反应平衡 $\Delta_r G_m = 0$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_P = 0$$







例题：理想气体反应： $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ ，
 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -16.467\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

求：① $n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2$ ，的混合气体在 $P = 101.325\text{kPa}$ 下的 J_P 及 $\Delta_r G_m$ 并判断反应方向。
 ② 298K 时的 K^\ominus 并判断反应方向。

解答： $\sum \nu_B = -1$ ， $y(\text{N}_2) = 1/6 = 0.1667$ ，
 $y(\text{H}_2) = 0.5$ ， $y(\text{NH}_3) = 1/3 = 0.3333$

四、理想气体反应的 K^\ominus 与 K_C^\ominus 、 K_y 、 K_n 的关系

讨论：① K_p 、 K_C^\ominus 只与 T 有关，与 P 无关

② K_y 、 K_n 与 T 、 P 均有关

③ $\sum \nu_B = 0$ 时， $K = K_p^\ominus = K_C^\ominus = K_y = K_n$

五、有纯物质凝聚相参加的理想气体反应

对液、固体纯组分 $\mu_B = \mu_B^\ominus$ 所以：

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_P$ 式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$ 中包含液、固相， $J_P = \prod (P_B/P^\ominus)^{\nu_B}$ 中及 $K^\ominus = \prod (P_B/P^\ominus)^{\nu_B}$ 平衡计算中不包含液、固相。

(推导略)

注意：当凝聚相中不是纯物质时不能用上述公式。

§ 5-4理想气体反应平衡常数与平衡组成

一、由平衡组成测定计算 K^\ominus

计算 K^\ominus 通常有两种方法:

①由平衡组成计算 $K^\ominus = \prod (P_B/P^\ominus)^{\nu_{B, \text{平衡}}}$

②由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 $K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$

由平衡组成测定计算 K^\ominus 时应注意:

①保持温度不变,且必须在平衡态下进行;

②同一温度计算出的 K^\ominus 要一致,即:

$$K^\ominus(\text{正}) = 1/K^\ominus(\text{逆})$$

③改变压力或原料配比所计算的 K^\ominus 不变

二、 K^\ominus 与平衡组成关系的计算

二、 K^\ominus 与平衡组成关系的计算

转化率=某反应物的消耗量/该反应物的始量确
用 α 表示。

产率= $\frac{\text{转化为指定产物的某反应物的消耗量}}{\text{该反应物的始量}}$

没有副反应时两者相等，计算单个反应只计算 α

• K^\ominus 与平衡组成关系的计算典型情况有两种：

①恒温、恒压下的反应

②恒温、恒容下的反应

例题

例题

•例一：1000K时生成水煤气反应：

$C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$ 在101.325kPa时的平衡转化率 $\alpha_{平} = 0.844$ 。求① K^\ominus

•②111.48kPa时的 $\alpha_{平}$

解答

■ 例二：将一个容积为 1.0547dm^3 的石英容器抽空，在温度为297.0K时导入NO气直到压力为24136Pa，然后再引入0.7040g Br_2 ，并升温到323.7K时达平衡时压力为30823Pa，求323.7K时反应 $2NOBr(g) = 2NO(g) + Br_2(g)$ 的 K^\ominus 解答

例一解答

•对恒温恒压反应 K^\ominus 与平衡组成关系的计算步骤为:

•①写出反应式 $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$

•② $t=0$ 时: $n_{B,0}/mol$ / 1 0 0

•③ $t=t_{平}$ 时: $n_{B,e}/mol$ / $1-\alpha$ α α

•④ $\sum n_{B,e}/mol = 1-\alpha + \alpha + \alpha = 1+\alpha$

•⑤ $t=t_{平}$ 时: $P_{B,e}$ / $\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha}$ $\frac{\alpha P}{1+\alpha}$ $\frac{\alpha P}{1+\alpha}$

•⑥ $K^\ominus = f(\text{平衡组})$

•或⑤ $K_n = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ ⑥ $K^\ominus = K_n \left(\frac{P}{P^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\ominus}$

•⑦代入数据计算 $K^\ominus = \frac{0.844^2}{1-0.844^2} \frac{101.325}{100} = 2.51$

•⑧结果: $K^\ominus = 2.51$, $P = 111.48 \text{ kPa}$ 时 $\alpha_{平} = 0.832$



例二解

答

对恒温恒容反应 K^\ominus 与平衡组成关系的计算步骤为:



② $t=0$ 时: $P_{\text{B},0}$ 0 $P_0(\text{NO})$ $P_0(\text{Br}_2)$

③ $t=t_{\text{平}}$ 时: $P_{\text{B},e}$ $2X$ $P_0(\text{NO}) - 2X$ $P_0(\text{Br}_2) - X$

④ $K^\ominus = f(\text{平衡组})$

⑤ 代入数据计算

$$P_0(\text{NO}) = P' T / T' = 24136 \text{ Pa} \times 323.7 / 297.0 = 26306 \text{ Pa}$$

$$P_0(\text{Br}_2) = \frac{mRT}{MV} = \frac{0.7040 \times 8.314 \times 323.7}{159.8 \times 1.10547 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 11241 \text{ Pa}$$

$$P = \sum P_{\text{B},e} = 2X + [P_0(\text{NO}) - 2X] + [P_0(\text{Br}_2) - X] = 37547 \text{ Pa} - X$$

$$P = 30823 \text{ Pa} = 37547 \text{ Pa} - X \quad \therefore X = 6724 \text{ Pa}$$

$$P(\text{NOBr}) = 13448 \text{ Pa}, \quad P(\text{NO}) = 12858 \text{ Pa}, \quad P(\text{Br}_2) = 4517 \text{ Pa}$$

⑥ 结果: $K^\ominus = 0.04129$



§ 5-5 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算

一、由平衡组成计算

先由平衡组成计算 K^\ominus ,

二、又标准摩尔生成吉布斯函数计算

1. 标准摩尔生成吉布斯函数定义

在T温度标准状态下, 由稳定单质生成1mol指定相态 β 相的化合物B的吉布斯函数变。叫该化合物B(β)在T温度下的标准摩尔生成吉布斯函数。用 $\Delta_f G_m^\ominus(B, \beta, T)$ 或 $\Delta_f G_B^\ominus(\beta, T)$ 表示, 单位: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. $\Delta_f G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系

或

三、由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算

四、由相关反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算

$\Delta_r G_m^\ominus$ 与反应计量式有相同的计量关系。

•若有“反应式① $\times n_1$ +反应式② $\times n_2$ =反应式③”。

则有：

•而 K^\ominus 之间的关系高一个计算等级。

反应计量式之间“+、-” K^\ominus 之间变为“ \times 、 \div ”关系，

反应计量式之间“ \times 、 \div ” K^\ominus 之间变为“乘方、开方”关系。

第五章

- 例：① $C(\text{石墨}) + O_2 = CO_2$ $\Delta_r G_m^\ominus(1)$ 、 $K^\ominus(1)$ 已知
- ② $CO + 0.5O_2 = CO_2$ $\Delta_r G_m^\ominus(2)$ 、 $K^\ominus(2)$ 已知
- ③ $C(\text{石墨}) + 0.5O_2 = CO$ $\Delta_r G_m^\ominus(3)$ 、 $K^\ominus(3)$ 未知
- ④ $C(\text{石墨}) + CO_2 = 2CO$ $\Delta_r G_m^\ominus(4)$ 、 $K^\ominus(4)$ 未知

因为：③式=①式-②式 ， ④式=①式-2②式 所以：

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2), \quad K^\ominus(3) = K^\ominus(1) / K^\ominus(2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(4) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - 2\Delta_r G_m^\ominus(2), \quad K^\ominus(4) = K^\ominus(1) / K^\ominus(2)^2$$

*五、由标准电池电动势计算

*六、反应速度常数计算

第五章

§ 5-6 温度对标准平衡常数的影响

一、吉布斯—亥姆霍兹方程

• 组成不变时： $dG = -SdT + VdP$ $(\partial G / \partial T)_P = -S$

• $(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_{P, X} = (\partial \sum \nu_B \mu_B / \partial T)_{P, X} = -\sum \nu_B S_B = -\Delta_r S_m$

①

②

• ①、②称为吉布斯—亥姆霍兹方程

二、 K^\ominus 与T之间的关系微分式

——化学反应等压方程（范特霍夫方程）



• 1. $\Delta_r H_m$ 为常数时:

• $\Delta_r C_{p,m} = 0$, $\Delta_r S_m$

• 适用条件 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数, 既 $\Delta_r C_{p,m} \approx 0$ 或 ΔT 不大, 可近似为视为 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数。显然 $\Delta_r H_m$ 为常数时也 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为常数, 但 $\Delta_r G_m$ 不为常数。

第五章

第五章

三、 K^\ominus 与T之间的关系积分式

•2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 不为常数时

、先求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与T之间的关系，再利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 再求出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与T之间的关系。

、先求 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与T之间的关系，代入微分式中，然后积分可得K 与T之间的关系积分式。

例题

	-501.7	-29.08	-393.46
	167.36	121.75	213.80
	109.6	68.6	40.2

考试点
kaoshidian.com

考试点
kaoshidian.com

：空气中 O_2 的分压应大于1194 Pa。

第五章

§ 5-7 压力和原料组成对平衡的影响

温度改变时影响 K^\ominus 改变，所以平衡组成改变。温度不变时 K^\ominus 不改变，但平衡组成改变却可能改变。

一、压力对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响

- 对 $\sum \nu_B(g) \neq 0$ 的反应，温度不变 P 改变时 K^\ominus 不变，但 K_y 、 K_n 改变。 $K_y^\ominus = K^\ominus \cdot (\hat{P}/P) ^{-\sum \nu_B(g)}$
- 对 $\sum \nu_B(g) > 0$ 反应：当 $P \nearrow$ K^\ominus 不改变 $K_y \searrow$ ， $\alpha_{\text{平}} \searrow$
- 当 $P \searrow$ K^\ominus 不改变 $K_y \nearrow$ ， $\alpha_{\text{平}} \nearrow$ 。反之亦然。

二、加入惰性气体对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响

①、② 加入惰性气体对各组分平衡分压无影响。

$P_{e,B}$ 、 $K_n = K^\ominus (RT/VP^\ominus)^{-\sum v_B(g)}$ 不变

③、④ 加入惰性气体 $K_n = K^\ominus [P/\sum n_B(g)P^\ominus]^{-\sum v_B(g)}$ 改变。

对 $\sum v_B(g) > 0$ 反应：加入惰性气体 K^\ominus 不改变， $K_n \uparrow$ ， $\alpha_{\text{平}} \uparrow$ ，反之亦然。③、④ 加入惰性气体相当于减压效果。

三、反应物配比对 $\alpha_{\text{平}}$ 的影响 (略)

* § 5-8 同时平衡反

- 应
- 反应系统中同时存在两个以上的独立反应，称为同时反应。反应系统中每个独立的化学反应有独立的反应进度。一种反应组成在不同反应中的浓度（或压力）只有一个。解题思路与单个反应平衡的计算类似。
 - ① 写出反应式， ② 写出 $t=0$ 时 $n_{B,0}$ ， ③ 写出 $t=0$ 时 $n_{B,e}$
 - ④ $\sum n_{B,e}$ ， ⑤ $P_{B,e}$ 或 K_n ， ⑥ $K_i^\ominus = f(\text{平衡组成})$
 - ⑦ 解联立方程组。

解答

第五章

解



② $n_{B,0} / \text{mol}$ 1 5 0 0 0 5 0 0

③ $n_{B,e} / \text{mol}$ $1-X$ $5-X-Y$ $X-Y$ $3X+Y$ $3X+Y$ $5-X-Y$ Y $X-Y$

④ $\sum n_{B,e} / \text{mol} = 1-X+5-X-Y+X-Y+3X+Y+Y = 6+2X$

⑤ $K_{n,i}$ ⑥ $K_i = f(\text{平衡组})$

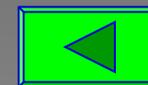
$$K_1^\ominus = K_{n,1} \left(\frac{P}{\sum n_B P^\ominus} \right)^2 = \frac{(3X+Y)^3 (X-Y)}{(1-X)(5-X-Y)} \left[\frac{101.325}{(6+X)100} \right]^2 = 0.589$$

$$K_2^\ominus = K_{n,2} \left(\frac{P}{\sum n_B P^\ominus} \right)^0 = \frac{Y(3X+Y)}{(X-Y)(5-X-Y)} = 2.21$$

⑦ 解联立方程得: $X=0.900$, $Y=0.628$ 可算出平衡组成

CH_4 为 1.12% H_2O 为 44.16% CO 为 3.57%

H_2 为 43.06% CO_2 为 8.09%



* § 5-9 真实气体反应平

一、真实气体等温方程

- 对真实气体： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \tilde{P}_B / P^\ominus$
- $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_f$ $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$ $J_f = \prod (\tilde{P}_B / P^\ominus)^{\nu_B}$

二、标准平衡常数

- $K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$ $K^\ominus = (J_{\tilde{P}})_{\text{平衡}} = K_{\tilde{P}}^\ominus \neq K_P^\ominus$
- $K^\ominus = K_P^\ominus K_\phi^\ominus$ $K_\phi^\ominus = \prod \phi_B^{\nu_B}$
- K_P^\ominus 不仅是温度的函数而且与压力有关， K_ϕ^\ominus 与压力有关。

三、平衡组成计算：

- $\Delta_r G_m^\ominus \rightleftharpoons K^\ominus \rightleftharpoons K_P^\ominus = K^\ominus / K_\phi^\ominus \rightleftharpoons (\text{平衡组成})$

第五章

* § 5-10 混合系统反应平衡

一、常压下的中的等温方程

$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$ $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_a$ $J_a = \prod a_B^{\nu_B}$

气体: $a_B = \tilde{P}_B / P^\ominus$ 理想气体 $a_B = P_B / P^\ominus$

纯物质液、固相 $a_B = 1$

液、固相混合物或溶液中溶剂 $a_B = f_B \mathbf{X}_B$, $a_A = f_A \mathbf{X}_A$

液、固相溶液中溶质 $a_B = \gamma_{x,B} \mathbf{X}_B$ 或 $a_B = \gamma_{b,B} b_B / b$

二、标准平衡常数

$K = K_a = (J_a)_{\text{平衡}}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a$ \Rightarrow (平衡组成)

第五章

本章小结与学习指

导

本章把热力学判断过程方向和限度的普遍规律应用于化学反应系统中。介绍了热力学第三定律，讨论了化学反应平衡与热力学函数的关系、化学反应的方向、化学平衡条件以及影响化学平衡的因素。着重分析了理想气体反应和有纯物质凝聚相参加的理想气体反应(以下简称“理想气体”反应)系统的化学平衡。

•1. 化学反应的等温方程

$$\bullet \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_a = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_a \quad J_a = \prod a_B^{\nu_B}$$

对理想气体反应 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p \quad J_p = \prod (P_B/P^\ominus)^{\nu_B(g)}$

式中 $\Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \sum \nu_B \mu_B$ 是摩尔反应吉布斯函数变，化学亲和势 $A = -\Delta_r G_m$ 为化学反应的净推动力。

•2. 平衡常数

•①标准平衡常数定义 $K^{\ominus} = (J_a)_{\text{平衡}} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus} / RT)$

对理想气体反应 $K^{\ominus} = K_p^{\ominus} = (J_p)_{\text{平衡}} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus} / RT)$

•②用比较 K 与 (J_a) 、理想气体 K 与 (J_p) 的大小判断化学反应的方向和限度。

$J_p < K^{\ominus}$ 时 $\Delta_r G_m < 0$ 自发 (向右进行)

$J_p = K^{\ominus}$ 时 $\Delta_r G_m = 0$ 平衡

$J_p > K^{\ominus}$ 时 $\Delta_r G_m > 0$ 反自发 (向左进行)

• ③其它平衡常数

• $K_p = \prod (P_B^{v_B})_{\text{平}}$ 、 $K_C^{\ominus} = \prod (C_B / C^{\ominus})^{v_B}_{\text{平}}$ 、 $K_C = \prod (C_B^{v_B})_{\text{平}}$
 $K_y = \prod (y_B^{v_B})_{\text{平}}$ 、 $K_n = \prod (n_B^{v_B})_{\text{平}}$ 、 $K_f^{\ominus} = \prod (f_B / P^{\ominus})^{v_B}_{\text{平}}$ 、
 $K_{\phi} = \prod (\phi_B^{v_B})_{\text{平}}$ 、 $K_f = \prod (f_B^{v_B})_{\text{平}}$ 、

• 对理想气体反应 $K^{\ominus} = K_p^{\ominus} = K_p (P^{\ominus})^{-\sum v_B} = K_C (RT / P^{\ominus})^{-\sum v_B}$

• $K^{\ominus} = K_C (C^{\ominus} RT / P^{\ominus})^{-\sum v_B} = K_y (P / P^{\ominus})^{-\sum v_B} = K_n (P / \sum n_B P^{\ominus})^{-\sum v_B}$ 其中
 K^{\ominus} 、 K_p^{\ominus} 、 K_C^{\ominus} 、 K_C 仅与温度有关与压力无关，当
 $\sum v_B(g) \neq 0$ 时 K_y 、 K_n 与温度、压力均有关。

• 对真实气体反应 $K^{\ominus} = K_p^{\ominus} = K_{\phi} K_f^{\ominus}$ 其中 K^{\ominus} 、 K_f^{\ominus} 仅与温度有
 关与压力无关， K_{ϕ} 、 K_p 、 K_C 与温度、压力均有关。

• ④平衡常数与反应式写法有关。

• 3. 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的方法:

• ①平衡组成计算: $K^\ominus = (J_a)_{\text{平}} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

• ②由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta) = -\sum \Delta_c H_m^\ominus(B), \quad \Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus(B, \beta)$$

• ③由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus(B, \beta)$

• ④由相关反应计算: $\Delta_r G_m^\ominus$ 与反应计量式有相同的运算关系, K^\ominus 之间的关系高一个运算等级。

- 4. 理想气体平衡常数与平衡组成以及压力、原料组成之间的计算
- 恒温、恒压（有无惰性气体）可以用“物质的量”导出平衡分压进而得到 K^\ominus 与平衡组成的方程式。
- 恒温、恒容（有无惰性气体）可以直接用压力导出平衡分压进而得到 K^\ominus 与平衡组成的方程式。
- 5. 温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的影响
- $d\Delta_r G_m^\ominus / dT = -\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r G_m^\ominus - \Delta_r H_m^\ominus) / T$
- $d \ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$
- $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数时 $\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + C$ 其中 $C = \Delta_r S_m^\ominus / R$
 $\ln K_2^\ominus / \ln K_1^\ominus = (-\Delta_r H_m^\ominus / R) (1/T_2 - 1/T_1)$
- $\Delta_r H_m^\ominus$ 不为常数时 $d \ln K^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus / RT^2) dT$ 积分，或先计算不同温度的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 再计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus

•6. 理想气体反应中温度、压力、惰性气体、反应物配比对化学平衡的影响

•①温度: $d\ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$

•对 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 的吸热反应, 升温平衡向正方向移动。

对 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 的放热反应, 升温平衡向反方向移动。

•②压力: $K_y = K^\ominus (P/P^\ominus)^{-\sum \nu_B(g)}$

•对 $\sum \nu_B(g) > 0$ 反应加压 K_y 变小, 平衡向反方向移动。

对 $\sum \nu_B(g) < 0$ 反应加压 K_y 变大, 平衡向正方向移动。

③惰性气体:

$K_n = K^\ominus [P / \sum n_B(g) P^\ominus]^{-\sum \nu_B(g)}$, 恒温恒压加入惰性气体相当于减压, 对 $\sum \nu_B(g) > 0$ 反应平衡向正方向移动。

$K_n = K^\ominus (RT / VP^\ominus)^{-\sum \nu_B(g)}$, 恒温恒容加入惰性气体对反应平衡系统无影响。

④反应物配比: 增加某种反应物的相对含量, 会使其它反应物的平衡转化率提高。加入产物, 会使反应物的平衡转化率降低。

7. 本章涉及的基本概念:

热力学第三定律表述, 规定熵、标准熵, 标准摩尔反应熵, 标准摩尔反应吉布斯函数, 标准摩尔生成吉布斯函数, 标准平衡常数。

《物理化学》

今天就讲到这里
下次课再见!



作业： 3-31,3-32, 3-40, 5-1,5-2,5-3
5-4,5-6,5-8,5-9,5-10,5-11, 5-12, 5-15
5-21,5-22,5-24,5-26,5-27

第五章

Chapter 6 Phase equilibrium

Basic requirement

§ 6-1 The phase rule

§ 6-2 The phase diagram of one-component system

§ 6-3 the liquid-vapour phase diagram of two-component ideal mixture

§ 6-4 the liquid-vapour phase diagram of two-component real mixture

* § 6-5 精馏原理

§ 6-6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统 气——液平衡相图

总目录

Chapter 6 Phase equilibrium

§ 6-7 二组分液态完全互溶、固态完全不互溶
凝聚系统相图

§ 6-8 二组分液态完全互溶、固态完全互溶或
部分互溶凝聚系统相图

* § 6-9 二组分凝聚系统复杂相图举例

* § 6-10 三组分系统相图简介

本章小结与学习指导

讨论题

习题

总目录

Basic requirement

- 理解相律的意义、推导，掌握其应用。
- 掌握单组分系统、二组分气—液平衡系统和二组分凝聚系统典型相图的分析和应用。
- 掌握用杠杆规则进行分析与计算。
- 了解由实验数据绘制简单相图的方法。

第六章

§ 6-1 The phase rule

- ◎ 一、基本概念和术语
- ◎ 1. 自由度: 自由度是用来确定相平衡系统中独立变化的变量; 能维持系统原有相种而可以独立改变的变量。自由度是这个变量的数目, 用 F 表示。
- ◎ 2. 物种数: 化合物的种类数, 用 S 表示。
- ◎ 3. 独立化学反应数: 系统中独立化学反应平衡的数目, 用 R 表示。
- ◎ 4. 组分数: 用 C 表示。定义: $C = S - R - R'$, R' 是浓度等限定条件。
- ◎ 5. 相数: 相是指系统中性质完全相同的均匀部分, 化学性质与物理性质都完全相同, 均匀到分子级。相数是系统中相的数目, 用 P 表示。

• 二、相率推导

- 自由度 = 总变量数 - 总独立方程个数
- 假设：S种物质存在于P相的每一相中。
- 变量：组成不变时有两个独立变量 $n=2$ ；每一相中有S-1个相对组成。所以总变量数 = $P(S-1)+2$ 。
- 方程：每一种物质在个相中的化学势相等，即 $\mu_B(1) = \mu_B(2) = \mu_B(3) = \dots = \mu_B(P)$ ，共 $S(P-1)$ 个；每一个化学反应有一个 $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = 0$ ，共R个；还有R'个独立的浓度等限定条件。
- 总独立方程个数 = $S(P-1) + R + R'$
- 自由度：
- $F = [P(S-1) + 2] - [S(P-1) + R + R'] = S - R - R' - P + 2$
- $F = C - P + n \quad (n=2)$

◎ 三、几点说明：

- ◎ 1. 相率只适用于相平衡系统，未达到相平衡的系统不适用。
- ◎ 2. 推导过程假设S种物质存在于P相的每一相中，若实际情况不符和仍可适用。
- ◎ 3. $F=C-P+n$ $n=2$ 中的“2”通常表示温度、压力，若整体温度、压力不是都相同，如渗透压 n 中需增大。若除受温度、压力影响外还有其它影响，如电场、磁场 n 中需增大。若温度、压力中有已经为确定量时 n 需减小。
- ◎ 4. 对只有液、固相的凝聚系统，忽略压力影响。 n 需减一。
- ◎ 相率表示为： $F=C-P+n$ (一般 $n=2$ $C=S-R-R'$)
- ◎ 5. 相率的意义：利用相率来确定描述一个相平衡系统所需要的独立变量个数。

§ 6-2 The phase diagram of one-component system

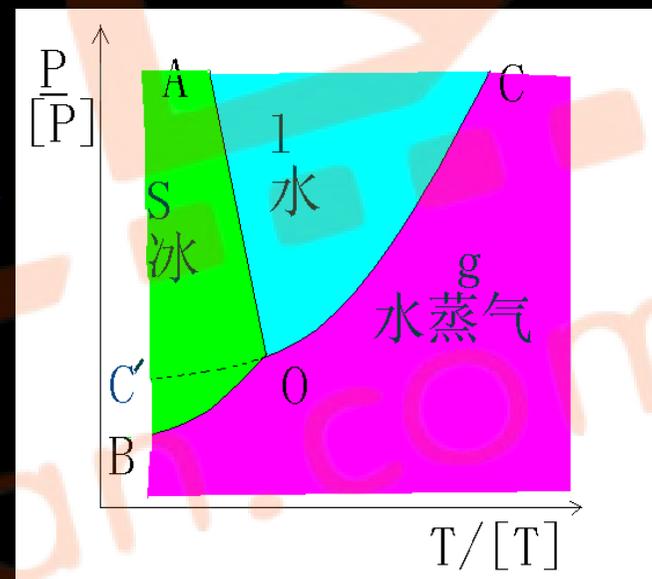
一、单组分相率分析: $C=1$

最大 F : 至少 $P=1$, $F=1-1+2=2$, 所以描述单组分系统需要的两个独立变量, 可以用二维坐标表示。最大 P : 最小 $F=0$, $1-P+2=0$, $P=3$, 单组分系最多可三相共存。

二、水的相平衡数据(略)

三、绘制水的相(见图)

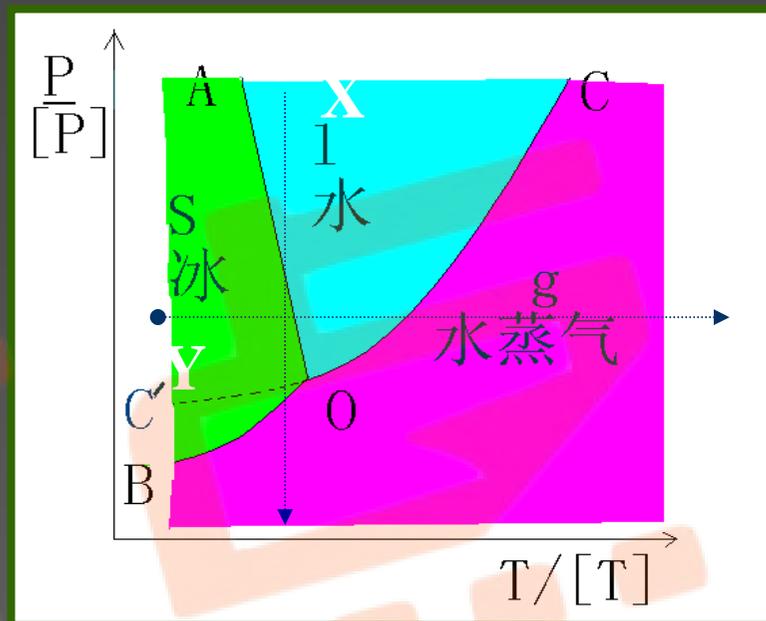
四、水的相图静分析



- ⊙ 区: AOC 区 l 相区, AOB 区 S 相区, AOC 区 g 相区 $F=2$
- ⊙ 线: AO 线 l-S 共存, BO 线 g-S 共存, CO 线 g-l 共存 $F=1$
- ⊙ 点: 0 点 g-l-S 三相共存, $F=0$, C 点是临界点 $F=0$

五、水的相的动分析

- 温度一定时改变压力 (略)
- 压力一定时改变温度 (略)



六、几点说明:

- 1. 水的相图是反常的, 1-S线随温度下降压力增大
- 其它单组分相图, 1-S线随温度下降压力下降。
- 2. 单组分相图不一定非用P~T图, 亦可用其它形式, 如S~T图、H~T图等。
- 3. 三相点与冰点不同, 冰点是两相, 且受外压影响

§ 6-3 the liquid-vapour phase diagram of two-component——ideal mixing

一、二组分相率分析

二、压力——组成图 (P—X图)

三、温度——组成图 (T—X图)

四、杠杆规则 (物料衡算)

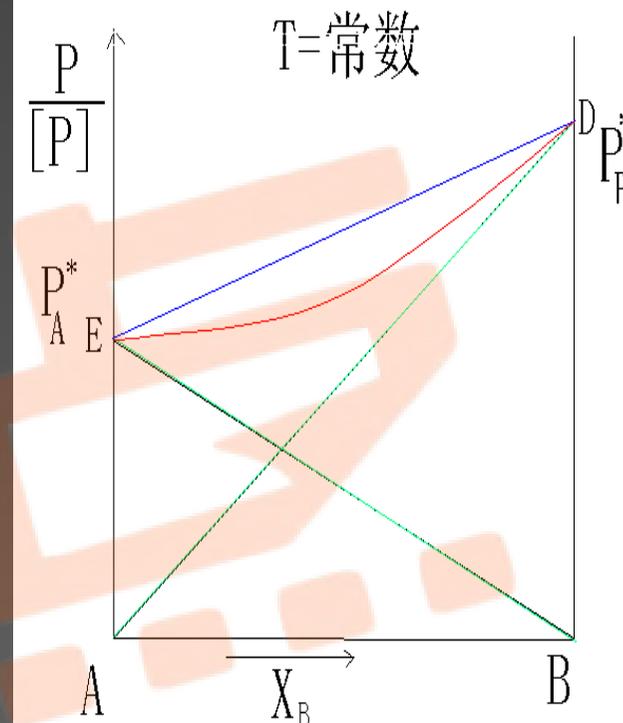
一、二组分相率分 析

- $C=2$ $F=C-P+n=2-P+2=4-P$
- 最大 F : 至少 $P=1$, $F=2-1+2=3$, 所以描述二组分系统需要的三个独立变量, 要用三维坐标表示。
- 最大 P : 最小 $F=0$, $F=2-P+2=0$, $P=4$, 二组分系最多可四相共存。
- 要在平面坐标上描述二组分系统需要的先固定一个变量, 如: 压力、温度、组成。
- 当有一个变量固定时 $F=2-P+1$, 最大 $F=2$, 最大 $P=3$ 可以用二维坐标表示, 最多可三相共存。
- 我们主要讨论定温或定压系统。定组成系统不讨论。



二、压力—组成

- 1. 液相线
- 在一定温度下:
- $P_A = P_A^* X_A = P_A^* (1 - X_B)$, $P_B = P_B^* X_B$
- $P = P_A + P_B = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) X_B$
- $P \sim X_B$ 作图 (蓝色直线)
- 2. 气相线
- $Y_B = P_B / P$ $P \sim Y_B$ 作图 (红色曲线)
- 对图中系统 $P_B^* > P > P_A^*$ $Y_B > X_B$



• 两理想液态混合物成气—液平衡时，易挥发性组分在气相的组成大于它在液相的组成，反之亦然。

• 列表:

X_B	0.0	0.1	0.2	0.9	1.0
P_A	P_A^*	$P_{A,1}$	$P_{A,2}$		$P_{A,9}$	0
P_B	0	$P_{B,1}$	$P_{B,2}$		$P_{B,9}$	P_B^*
P	P_0	P_1	P_2		P_9	P_{10}
Y_B	0.0	Y_1	Y_2		Y_9	1.0

3. 相图静分析

①区：上线上边（浅蓝色区）：

$P=1$ 、液相、 $F=2$ ，

下线下边（灰色区）：

$P=1$ 、气相、 $F=2$ ，

两线之间（黄色区）：

$P=2$ 、气、液共存 $F=1$

系统所处状态M点称为系统点

它液相所处状态L点、气相所处状态G点称为相点

②线：上边的一条线称为液相线，

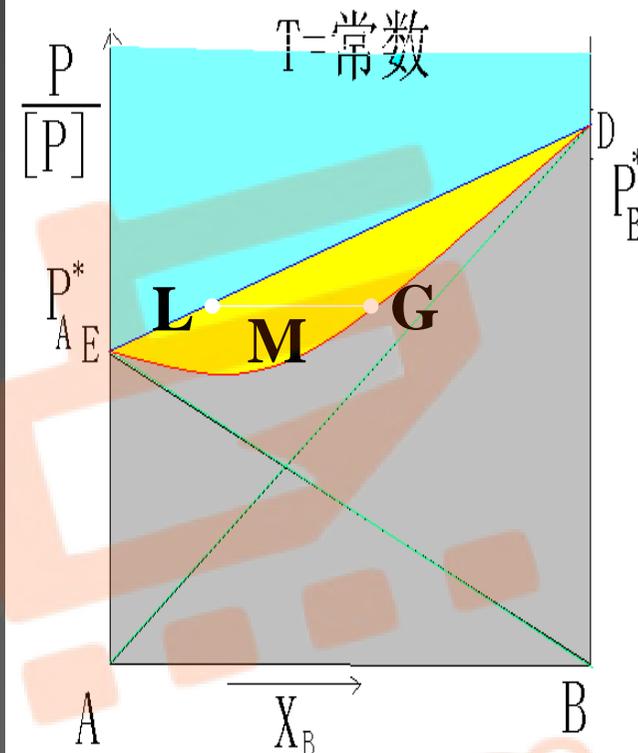
下边的一条线称为气相线。

③点：E点纯A饱和蒸气压，D点纯B饱和蒸气压

4. 相图动分析

①压力不变往液体A中加入B气体（略）

②组成不变加压（略）



三、温度——组成



- 1. 绘制相图
- 测定指定压力纯A、纯B的沸点
- 在 T_A 、 T_B 之间不同温度下测定纯A、纯B的饱和蒸气压 P_A^* 、 P_B^*

- $X_B = (P - P_A^*) / (P_B^* - P_A^*)$
- $Y_B = (P - P_A^*) / (P_B^* - P_A^*) = P_B^* X_B / P$

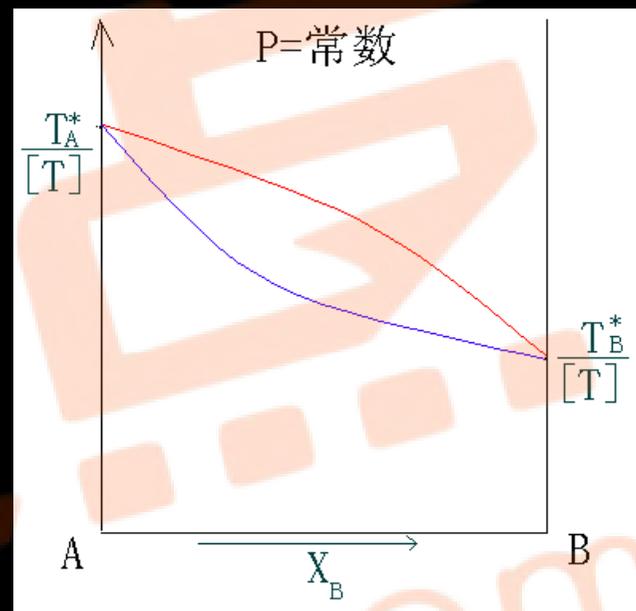
• 列表 T: T_A 、 T_2 、 T_3 、..... T_B

• P_A^* : P_{A1}^* 、 P_{A2}^* 、 P_{A3}^* 、..... P_{As}^*

• P_B^* : P_{B1}^* 、 P_{B2}^* 、 P_{B3}^* 、..... P_{Bs}^*

• X_B : 0 X_{B2} 1.0

• Y_B : 0 Y_{B2} 1.0



◎ 2. 相图静分析

◎ ①区: 下线下边 (浅蓝色区):

◎ $P=1$ 、液相、 $F=2$,

◎ 上线上边 (灰色区):

◎ $P=1$ 、气相、 $F=2$,

◎ 两线之间 (黄色区):

◎ $P=2$ 、气—液共存 $F=1$

◎ ②线: 上边的一条线称为液相线或泡点线,

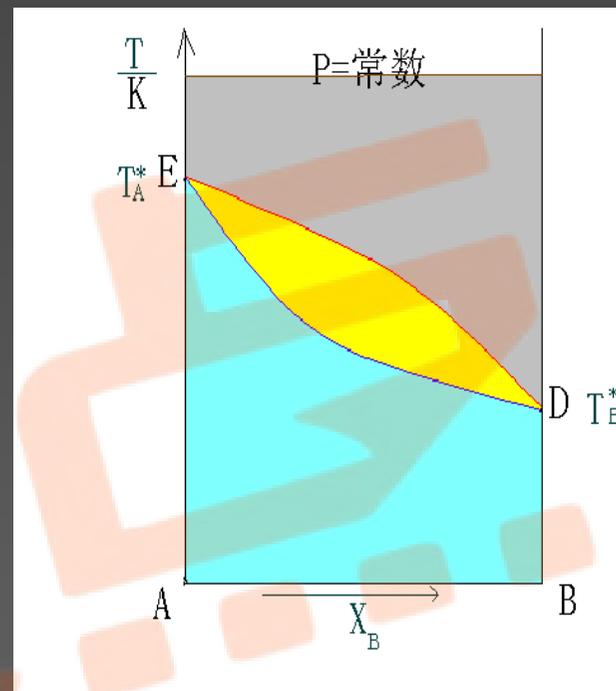
◎ 下边的一条线称为气相线或露点线。

◎ ③点: E点纯A饱和温度, D点纯B饱和温度。(或沸点)

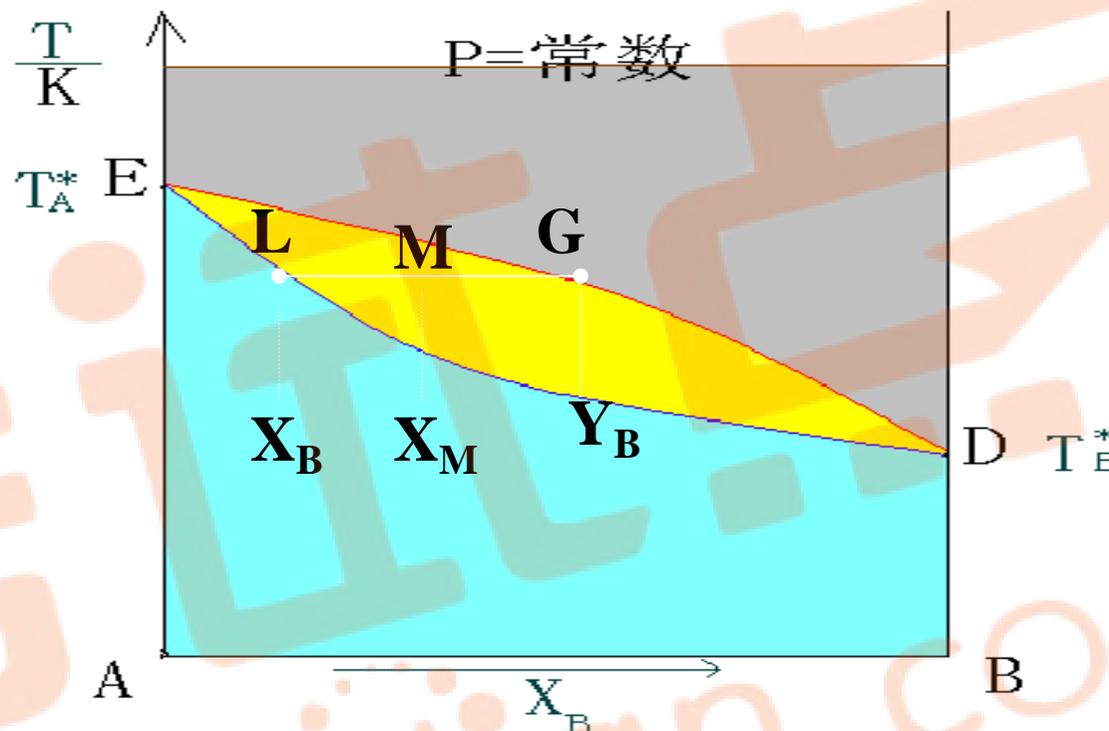
◎ 3. 动图静分析

◎ ①温度不变往液体A中加入B气体 (略)

◎ ②组成不变加温 (略)



四、杠杆规则



- 对系统M点组成 X_M ，两个相点：L点组成 X_L 、G点组成 X_G

由物料衡算得

$$n = n_L + n_G$$

$$n_B = n_L X_L + n_G Y_G$$

整理可得：

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{X_G - X_M}{X_M - X_L} = \frac{Y_B - X_M}{X_M - X_B} = \frac{\overline{MG}}{\overline{LM}}$$

- 即： $n_L \times \overline{LM} = n_G \times \overline{MG}$ 称为杠杆规则 (适用任意两相平衡)

§ 6-4 二组分真实液态混合物气 ——液平衡相图

一、真实液态混合物分类

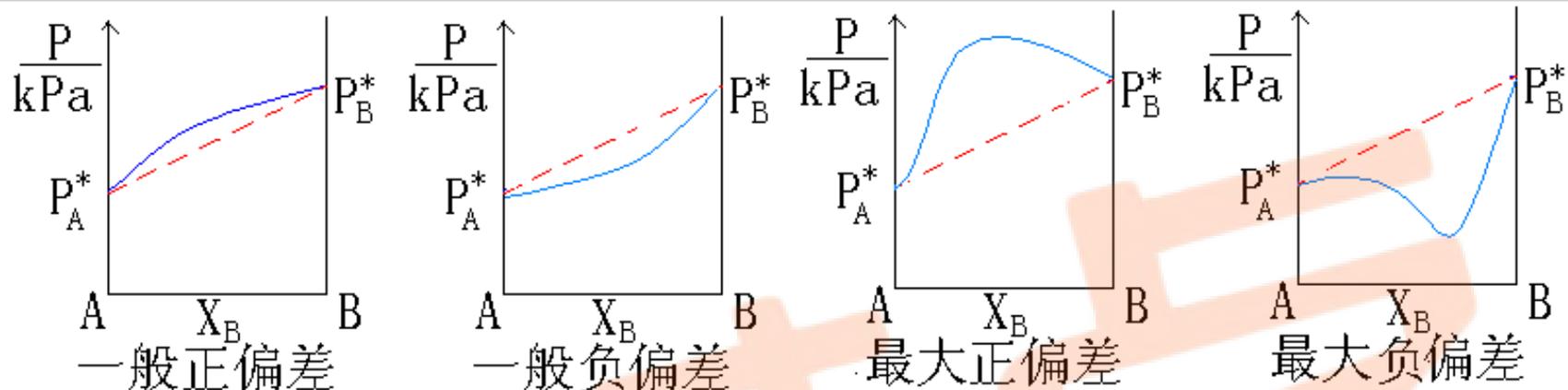
二、压力——组成图 (P—X图)

三、温度——组成图 (T—X图)

一、真实液态混合物分

- 对真实液态混合物 $P_A = P_A^* a_A$, $P_B = P_B^* a_B$
- 若 $P_A = P_A^* a_A = P_A^* f_A X_A > P_A^* X_A$ 即 $f_A > 0$ 称为正偏差, 反之称为负偏差。通常情况下真实液态混合物两组分均为正偏差或均为负偏差。
- 根据蒸气总压对理想情况的偏差程度真实液态混合物可以分为四种类型。
 - 1. 一般正偏差 (正偏差、偏差不太大)
 - 2. 一般负偏差 (负偏差、偏差不太大)
 - 3. 具有最大正偏差 (正偏差、偏差特别大)
 - 4. 具有最大负偏差 (负偏差、偏差特别大)



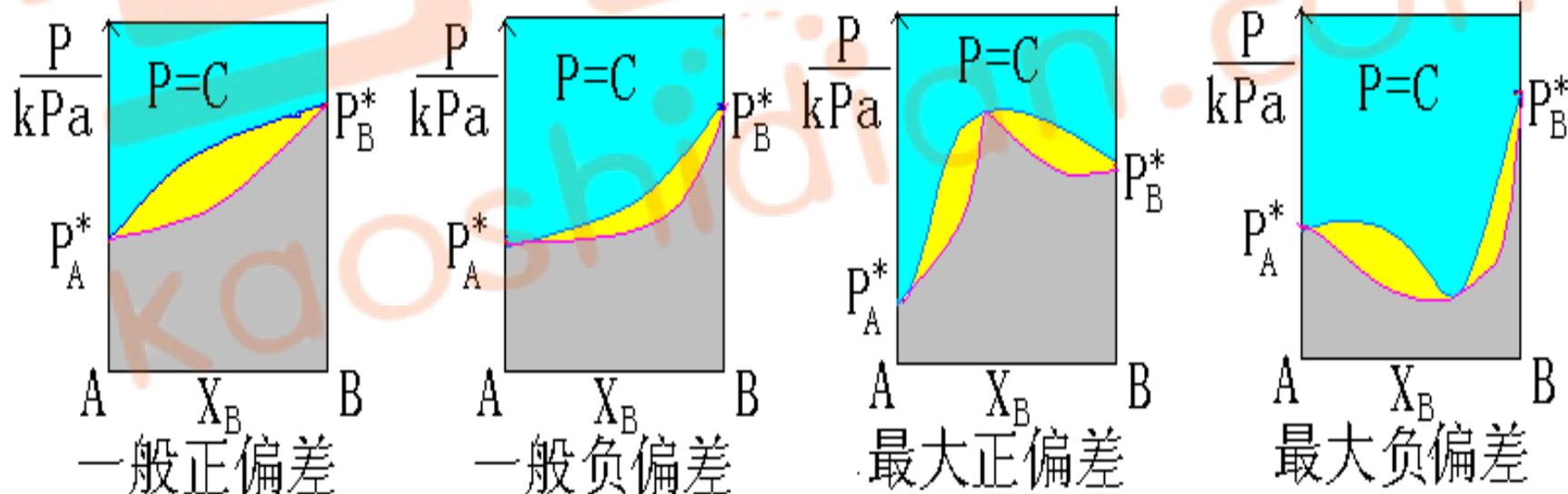


- 一般正偏差和一般负偏差时，在整个浓度范围 P 介于 P_A^* 和 P_B^* 之间。
- 具有最大正偏差时，部分浓度范围 P 大于 P_A^* 和 P_B^* 中较大的。
- 具有最大负偏差时，部分浓度范围 P 小于 P_A^* 和 P_B^* 中较小的。
- 产生正偏差主要原因是 AB 分子间的引力小于纯 A、纯 B 分子间的引力，或有缔合物解离等。
- 产生正负差主要原因是 AB 分子间的引力大于纯 A、纯 B 分子间的引力，或产生缔合、或产生氢键等。



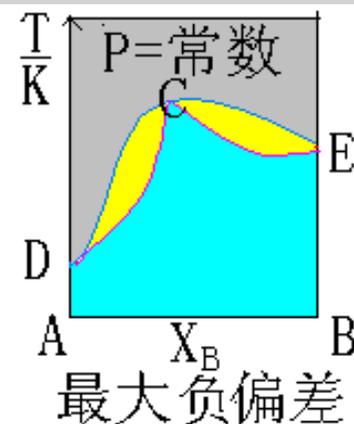
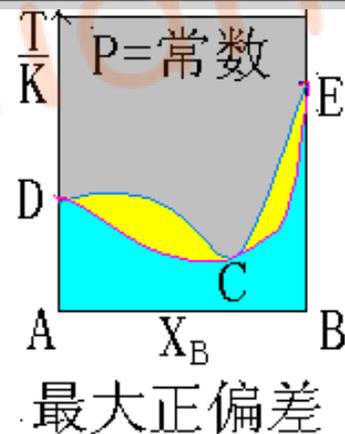
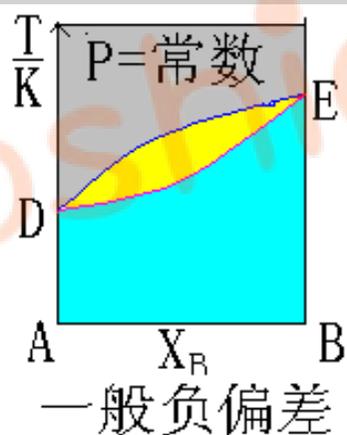
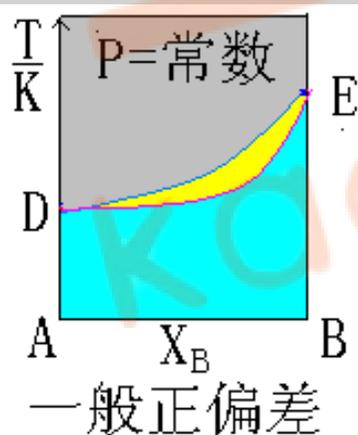
二、压力—组成图 (P—X图)

- 1. 绘制相图由实验数据绘制 (略)
- 2. 相图静分析
 - 在最大正偏差处或最大负偏差处 是恒组成点
 - 该点 $F=0$ ($\because R'=1, C=2-1=1$)
 - 其它分析同二组分理想液态混合物相图
- 3. 相图动分析 (略)

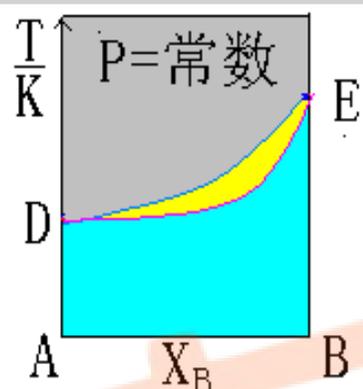


三、温度—组成图 (T—X图)

- 1. 绘制相图由实验数据绘制 (略)
- 2. 相图静分析
 - 在最大正偏差处C点 (最低点) 称为最低恒沸点, 该点 $F=0$ ($R'=1, C=2-1=1$)
 - 在最大负偏差处C点 (最高点) 称为最高恒沸点, 该点 $F=0$ ($R'=1, C=2-1=1$)
- 其它分析同二组分理想液态混合物相图
- 3. 相图动分析
- 在恒沸点 (C点) 蒸发时温度和组成保持不变。

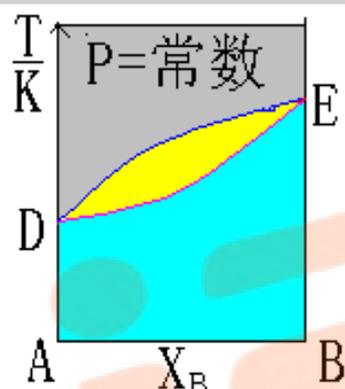


* § 6-5 精馏原理



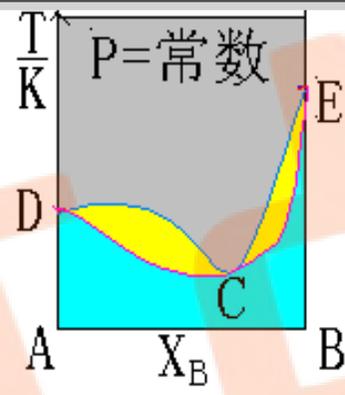
一般正偏差

图 (1)



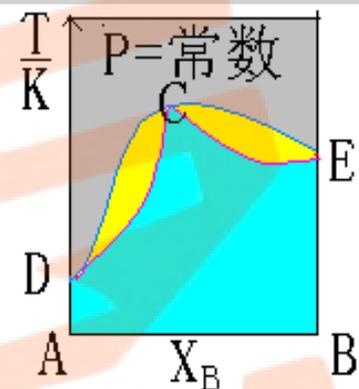
一般负偏差

图 (2)



最大正偏差

图 (3)



最大负偏差

图 (4)

- 下面四图中精馏结果:
- 图 (1)、图 (2) 塔顶出纯A气体, 塔底出纯B液体
- 图 (3) C点左边塔顶出恒沸混合物, 塔底出纯A液体
- 图 (4) C点左边塔顶出纯A气体, 塔底出恒沸混合物
- 图 (3)、图 (4) C点右边情况类似。

§ 6-6 二组分液态部分互溶及完全

不互溶系统气—液平衡相图

◎ 这一部分内容只要求 $T\sim X$ 图，不要求 $P\sim X$ 图

一、二组分部分互溶系统液—液平衡相图

二、共扼溶液的饱和蒸气压

三、二组分液态部分互溶系统气—液平衡相图

四、二组分液态完全不互溶系统气—液平衡相图

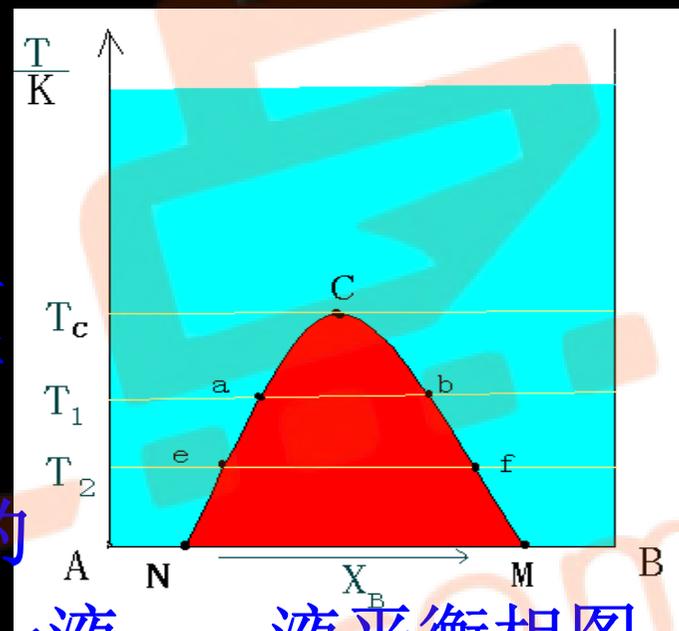
补充思考题

一、二组部分互溶系统液——液平衡相图

• 1. 绘制相图由实验数据绘制

• 当两种液体的性质相差较大时，彼此间引力很小，它们只能相互部分溶解，称为部分互溶。两共存的溶液共扼溶液。

• 我们把不同温度的相互部分溶解的溶解度数据描在 $T \sim X$ 图上，可得一液——液平衡相图



• 2. 相图静分析

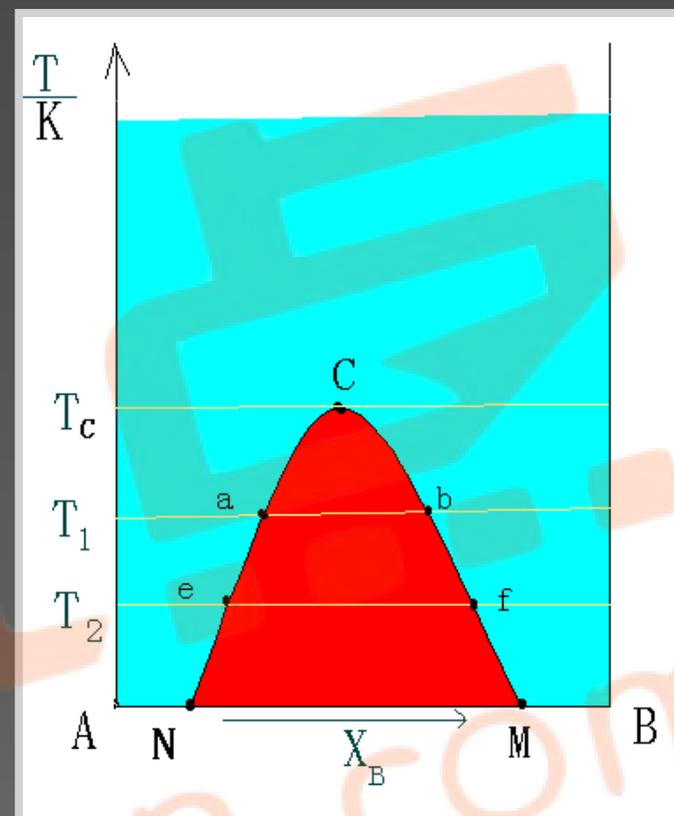
- 区：在 NCM 线以外： $P=1$ ，完全互溶的液相， $F=2$ ；
在 NCM 线以内： $P=2$ ，两个液相 (l_1, l_2)， $F=1$ 。
- 线： NCM 线：称为饱和溶液曲线。 $F=1$
- 点： C 点会溶点，对应温度称为会溶温度。 $F=0$

•3. 相图动分析

- 定温往A液体中加入B液体
- 系统组成不变升温或降温

温

- (略) 共扼溶液的饱和蒸气压



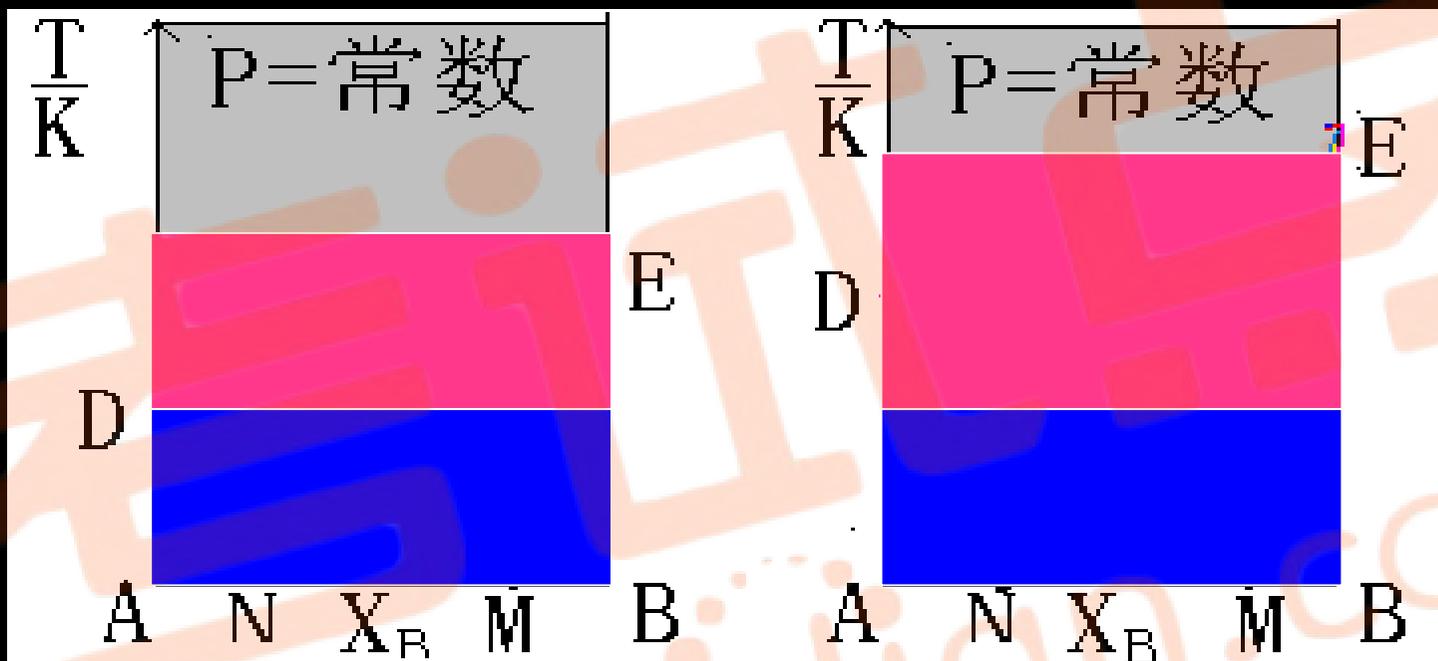
- 在一定温度下：当系统内两共扼溶液与其蒸气压成气、液、液三相平衡时 $F=0$
- 气相分别与两个液相都平衡。气相压力是两个液相共同的饱和蒸气压。



三、二组分液态部分互溶系统气—液平衡相图

相图

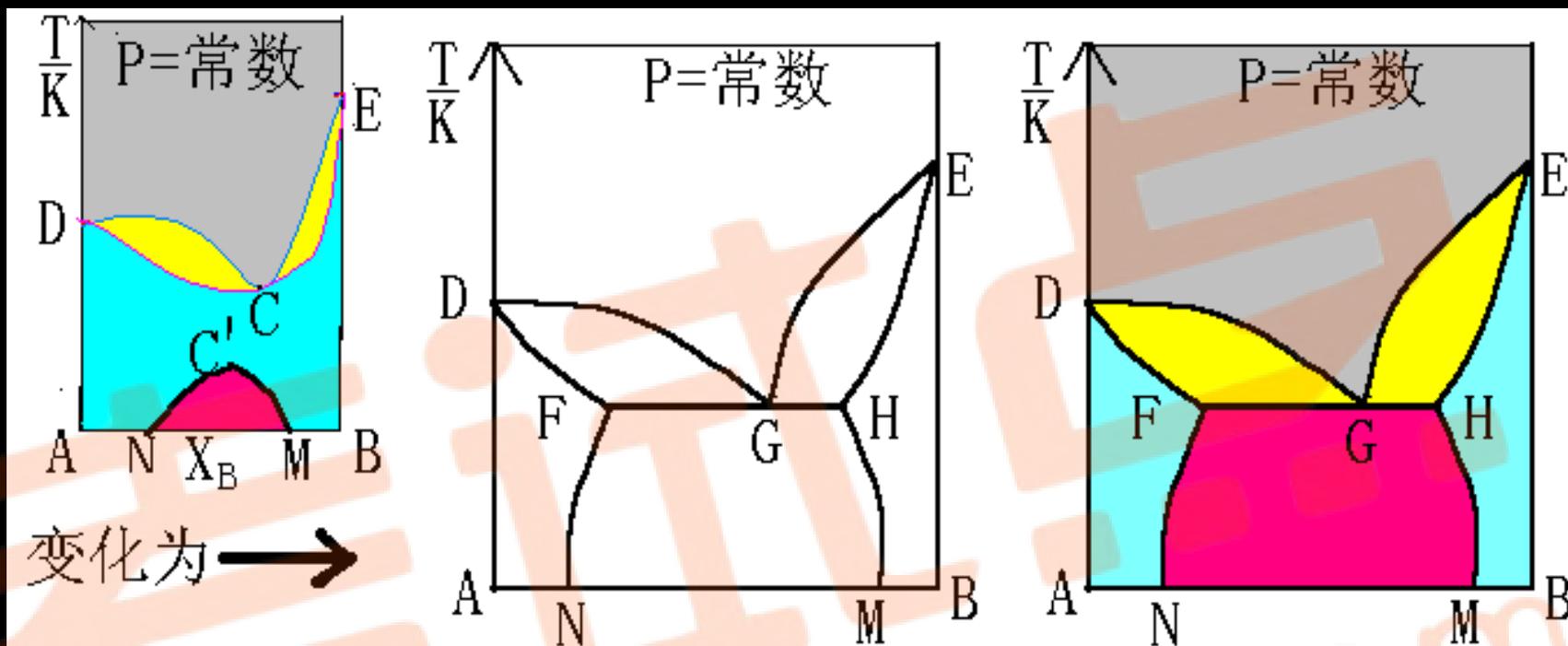
- ◎ 1. 泡点线高于会溶点相图及分析



泡点线高于会溶点有两种情况，见上图。图的上半部分是完全互溶的气液平衡相图，下半部分是溶液共扼溶液相图。图的静分析与动分析如前所述（略）。



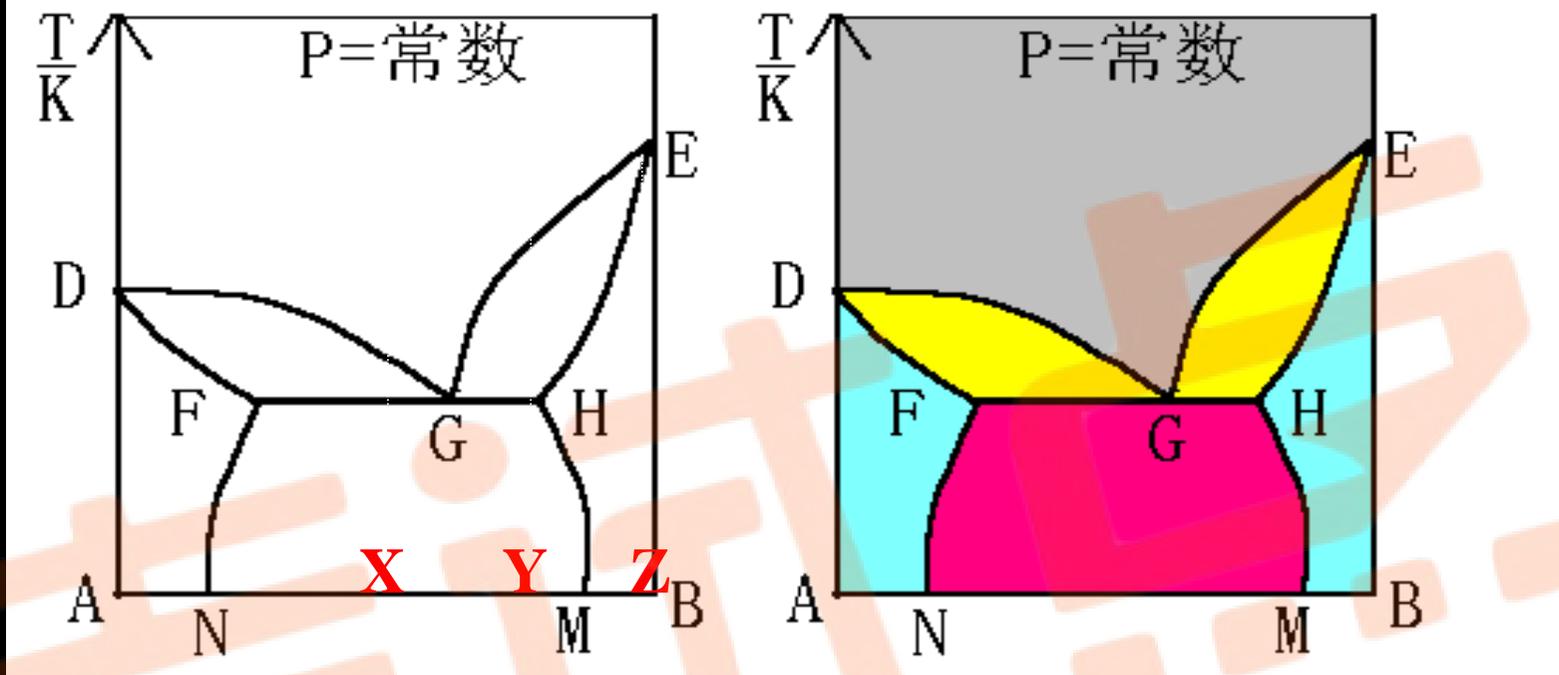
◎ 2. 气相介于两液相之间相图



静分析:

- DGE以上 () $P=1$, 气相(g), $F=2$;
- DFN以左 () $P=1$, 液相(l_1), $F=2$;
- EHM以右 () $P=1$, 液相(l_2), $F=2$;
- NFGHM之间 () $P=2$, 两液相共存(l_1 、 l_2), $F=1$;
- DFGD之间 () $P=2$, 气液共存(g、 l_1), $F=1$;
- EGHE之间 () $P=2$, 气液共存(g、 l_2), $F=1$



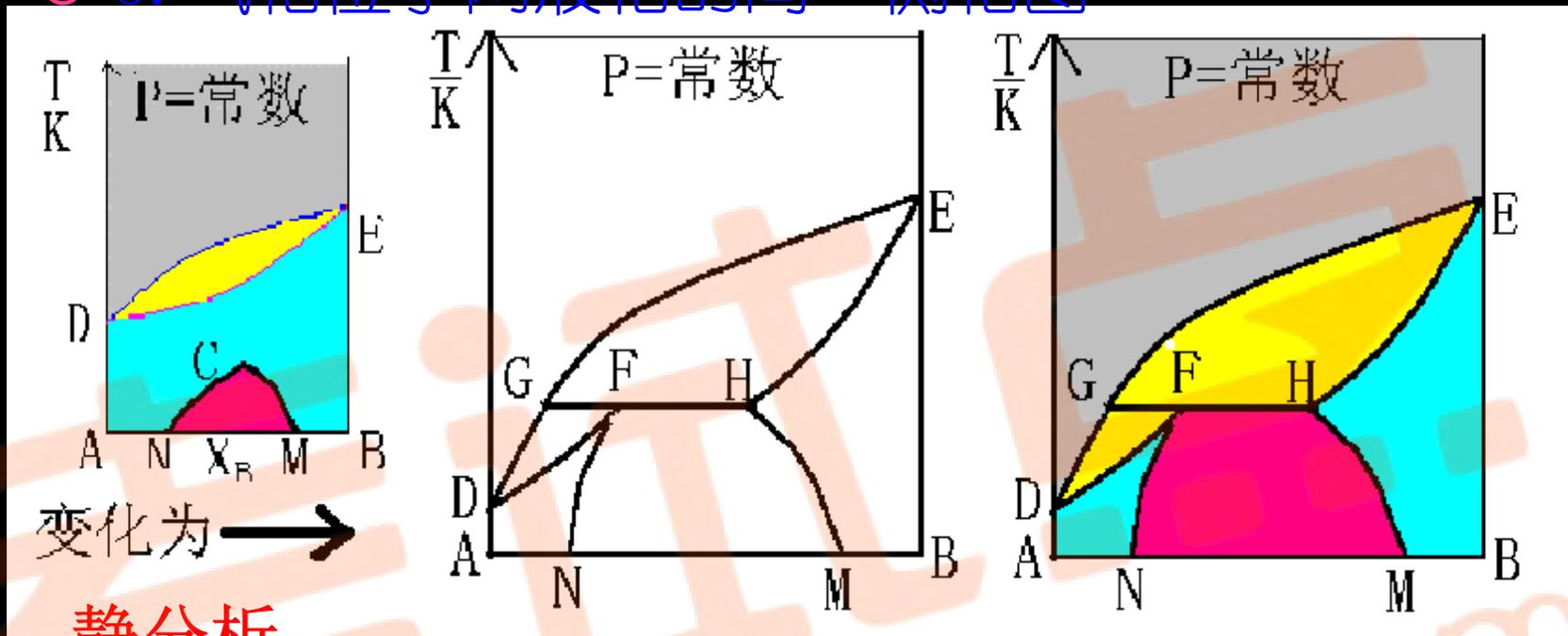


线: DG、GE是气相线 $F=1$; DF、HE是液相线 $F=1$;
 FN、HM是相互部分溶解度曲线或饱和溶液曲线 $F=1$;
 FGH线是三相线 $P=3$, 气相和两个液相 (g 、 l_1 、 l_2)
 三个相点分别为G (气)、F (液)、H (液) $F=0$

G两共存溶液的共沸点, 对应温度称为共沸温度。

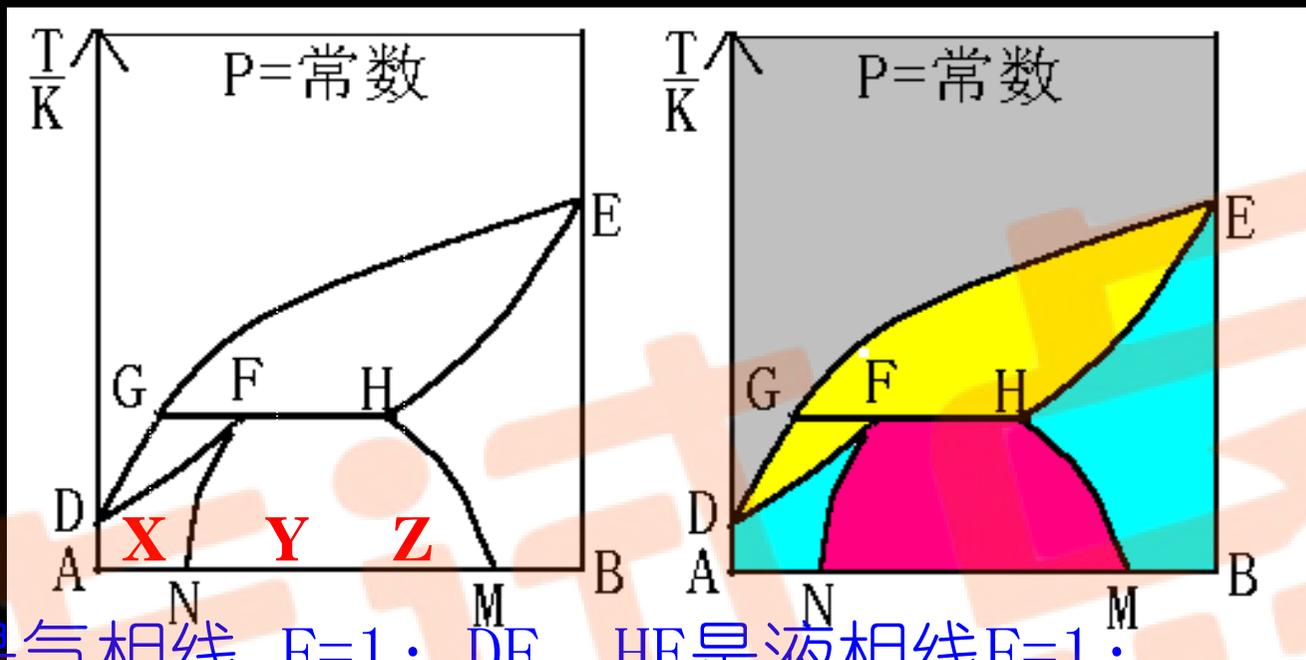
动分析: X点加热至FGH线时, 两溶液 (l_1 、 l_2) 同时
 并按一定比例组成沸腾, 保持一段时间, 当某一液体
 (l_2) 消失时, 开始另一液体 (l_1) 单独气化同时温
 度升高。

◎ 3. 气相位于两液相的同一侧相图



静分析:

- DGE以上 () $P=1$, 气相 (g), $F=2$;
- DFN以左 () $P=1$, 液相 (l_1), $F=2$;
- EHM以右 () $P=1$, 液相 (l_2), $F=2$;
- NFHM之间 () $P=2$, 两液相共存 (l_1 、 l_2), $F=1$;
- DFGD之间 () $P=2$, 气液共存 (g、 l_1), $F=1$;
- EGFHE之间 () $P=2$, 气液共存 (g、 l_2), $F=1$



(略)



DGE是气相线 $F=1$ ；DF、HE是液相线 $F=1$ ；
 FN、HM是相互部分溶解度曲线或饱和溶液曲线 $F=1$ ；
 GFH线是三相线 $P=3$ ，气相和两个液相 (g 、 l_1 、 l_2)
 三个相点分别为G (气)、F (液)、H (液) $F=0$
 GFH线对应温度称为转变温度。

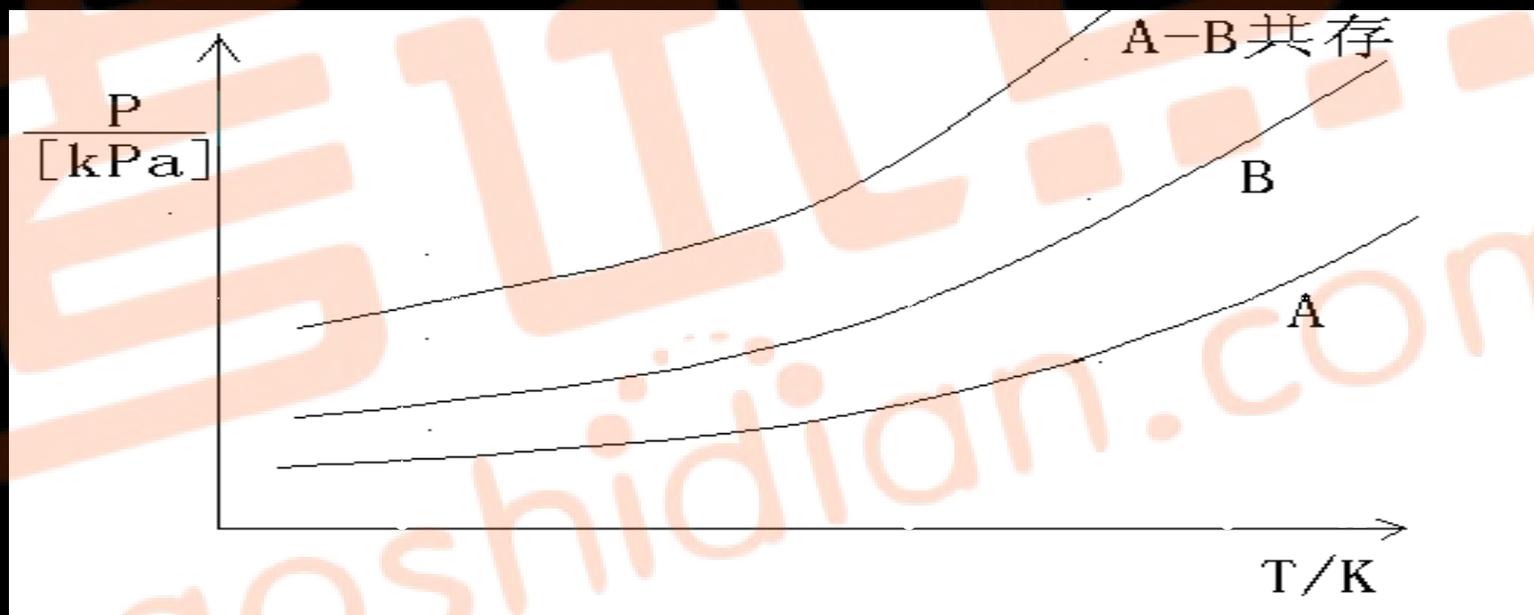
动分析： X点加热至DF线时液相 (l_1) 气化同时温度升高，
 当到达GFH线时，保持一段时间，原来的液相 (l_1) 逐
 渐减少并按一定比例组转化为气体和另一个液相 (g 、
 l_2)，当原来的液相消失后，另一个液相继续气化同
 时温度升高。

四、二组分液态完全不互溶系统气—液平衡相

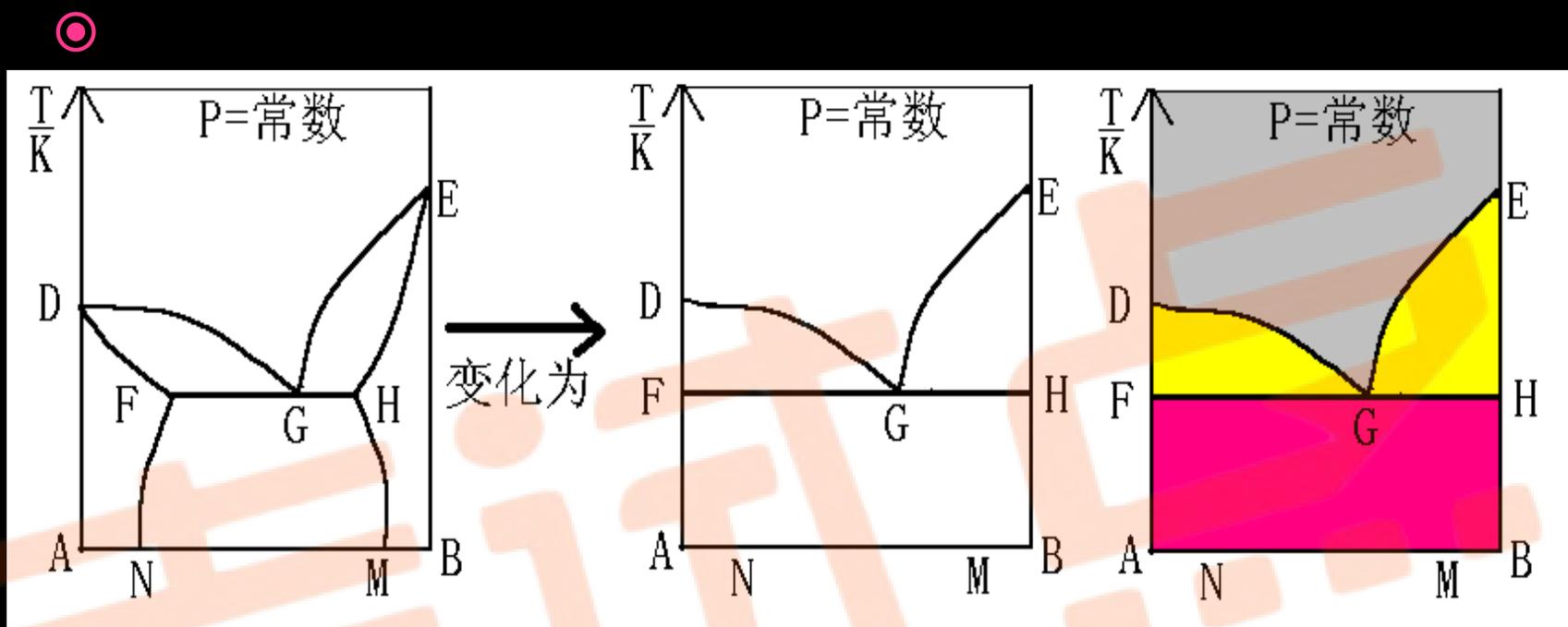


• 1. P~T图:

完全不互溶的两中液体A、B共存时它们的饱和蒸气压不受影响，即 $P_A = P_A^*$ ， $P_B = P_B^*$ ， $P = P_A + P_B = P_A^* + P_B^*$



完全不互溶的两中液体A、B沸点低于较低物质的沸点

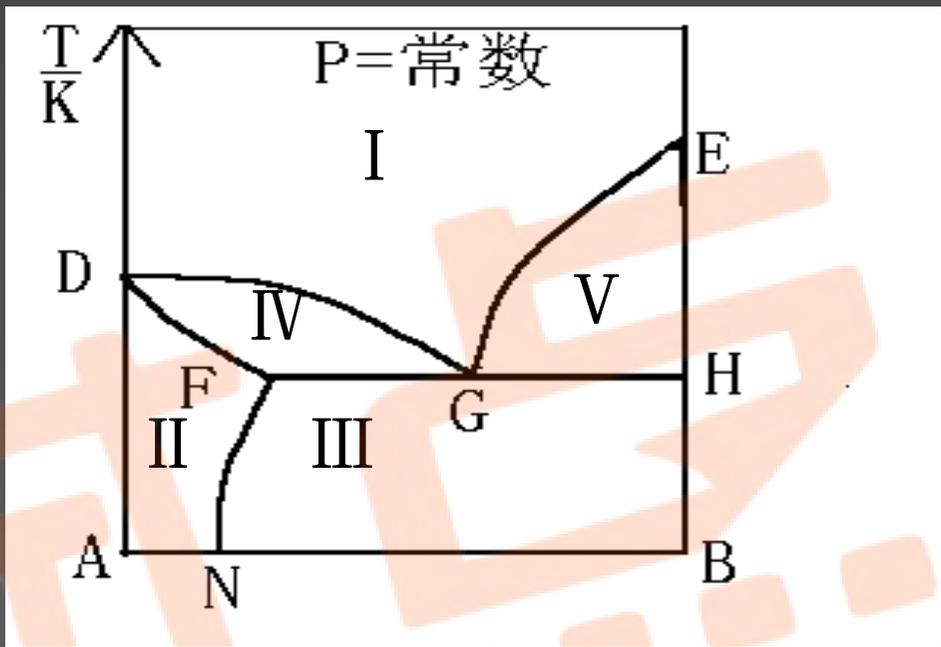


静分析:

- DGE以上 () $P=1$, 气相 (g), $F=2$;
- FGH以下 () $P=2$, 两纯组分液相 (l_A 、 l_B), $F=1$;
- DFGD之间 () $P=2$, 气体、纯A液体 (g、 l_A), $F=1$;
- EGHE之间 () $P=2$, 气体、纯B液体 (g、 l_B), $F=1$;
- DG、GE是气相线 $F=1$; DG又称纯A的饱和蒸压曲线, GE又称纯B的饱和蒸压曲线; FGH线是三相线 $P=3$, 气相和纯A、纯B液相 (g、 l_A 、 l_B) $F=0$
- G纯A、纯B液体的共沸点, 对应温度称为共沸温度



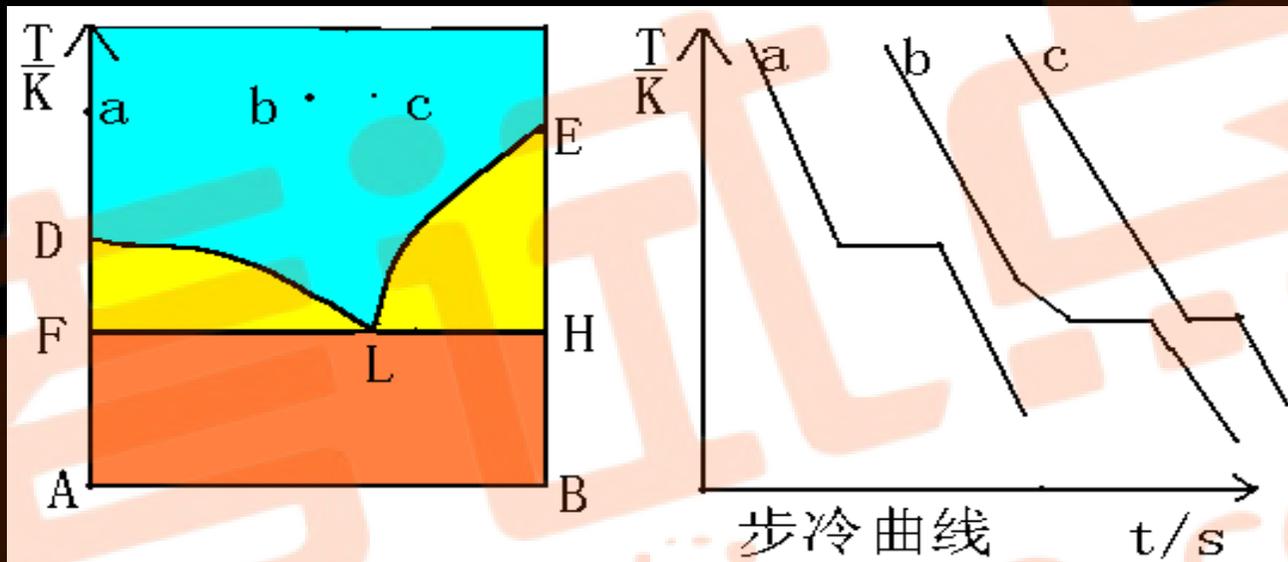
思考题:



相区线	相数	具体相态	F
I	1	$g(A+B)$	2
II	1	$l(A+B)$	2
III	2	$l(A+B) + l(B)$	1
IV	2	$g(A+B) + l(A+B)$	1
V	2	$g(A+B) + l(B)$	1
FGH 线	3	$l(A+B) + g(A+B) + l(B)$	0



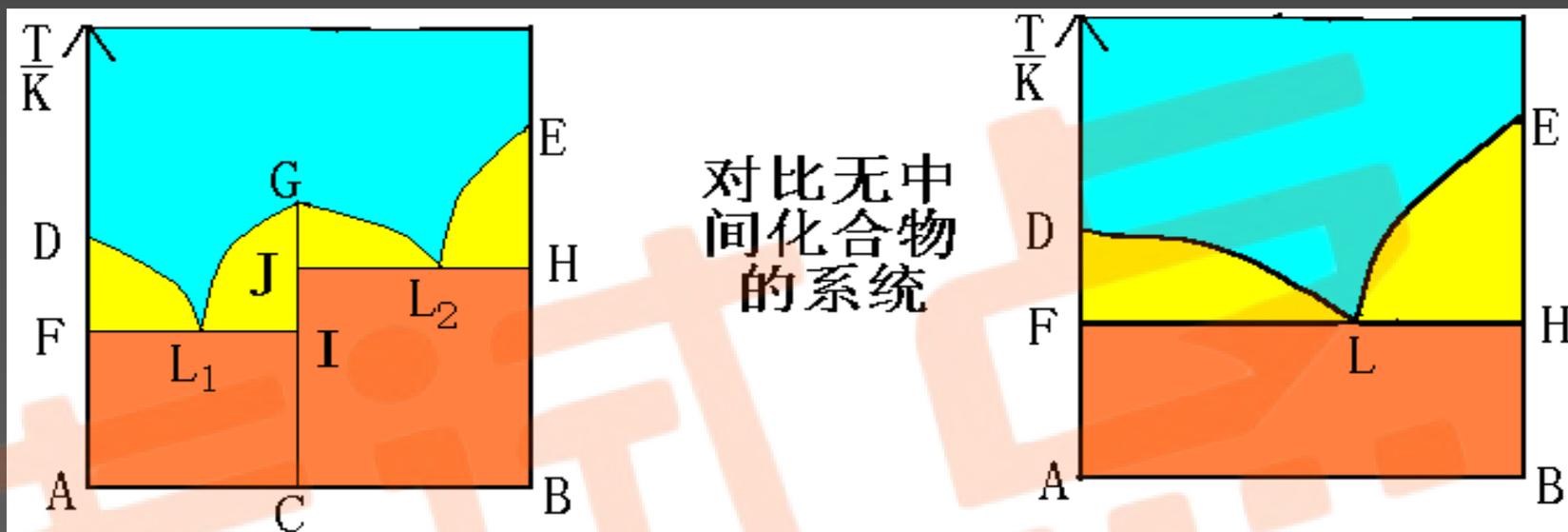
§ 6-7 二组分液态完全互溶、固态完全不互溶凝聚系统相图



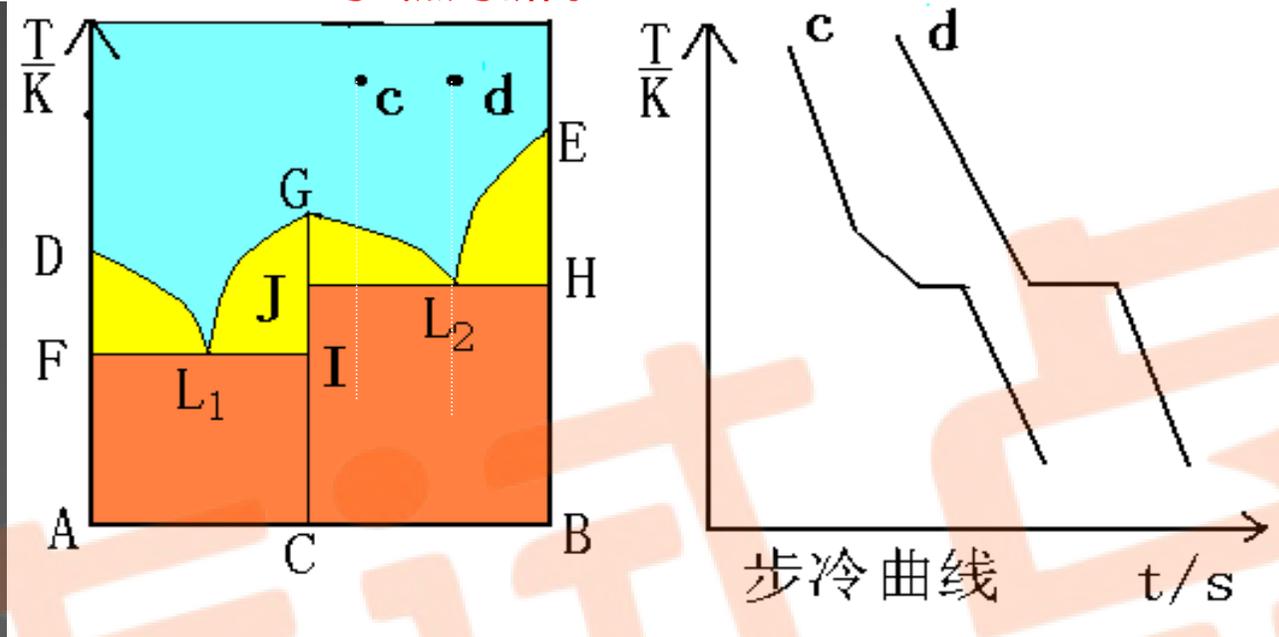
动分析
见图

- **静分析：** DLE以上 () $P=1$, 液相 (1) $F=2$;
 FLH以下 () $P=2$, 两纯组分固相 (S_A 、 S_B), $F=1$;
 DFLD之间 () $P=2$, 液体、纯A固体 (1、 S_A), $F=1$;
- DL、LE是液相线 $F=1$; DL又称纯A的饱和溶液曲线
 FLH是三相线 $P=3$, 液相和纯A、纯B固相 (1、 S_A 、 S_B) $F=0$
- L纯A、纯B固体的共熔点, 对应温度称为共熔温度

2. 生成稳定中间化合物的系统



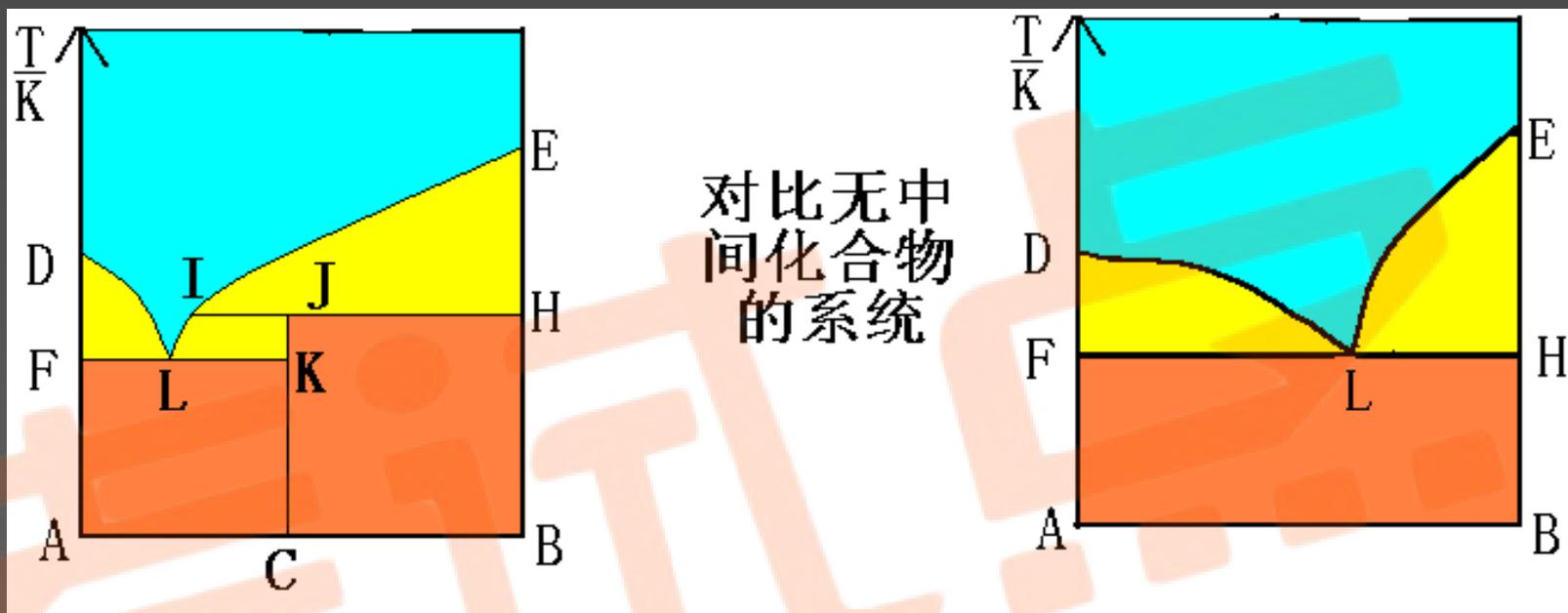
- 静分析: 区: DL_1GL_2E 以上 (蓝色区) $P=1$, 液相 (1) $F=2$;
- FL_1I 以下 (左桔色区) $P=2$, 两纯组分固相 (S_A 、 S_C), $F=1$;
- JL_2H 以下 (右桔色区) $P=2$, 两纯组分固相 (S_C 、 S_B), $F=1$;
- DL_1FD 之间 (左黄色区) $P=2$, 液体、纯A固体 (1、 S_A), $F=1$
- GL_1IG 之间 (左中黄色区) $P=2$, 液体、纯C固体 (1、 S_C), $F=1$
- GJL_2G 之间 (右中黄色区) $P=2$, 液体、纯C固体 (1、 S_C), $F=1$
- EL_2HE 之间 (右黄色区) $P=2$, 液体、纯B固体 (1、 S_B), $F=1$



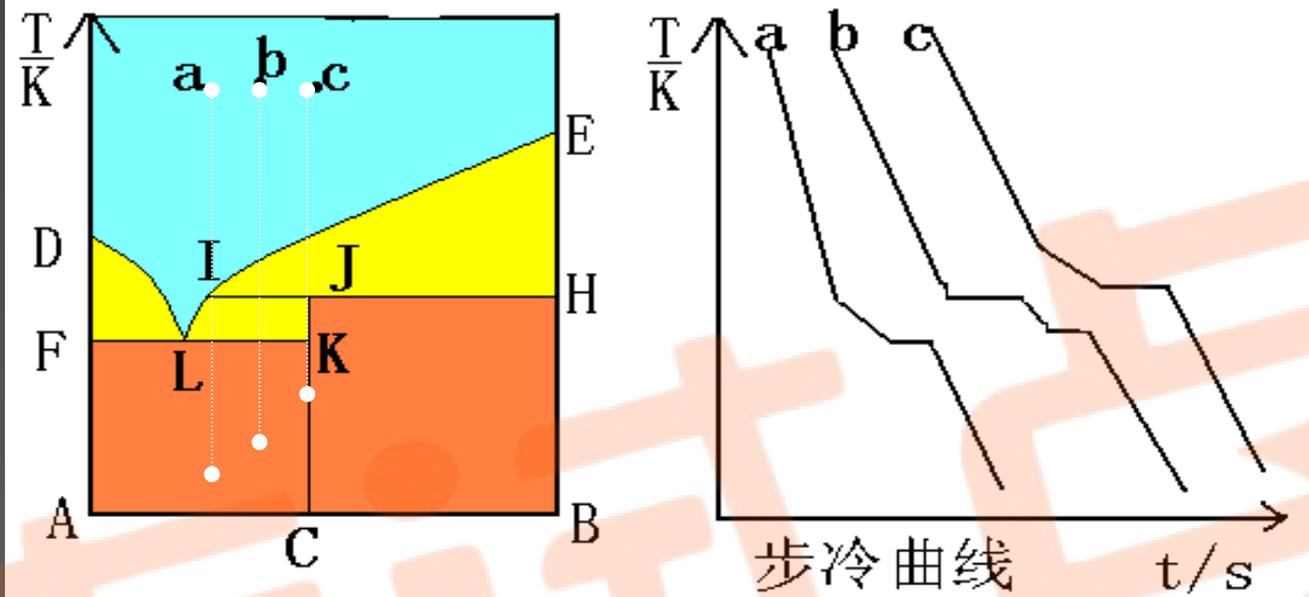
动分析
步冷曲线

- 线： DL_1 是液相线 $F=1$ ，也又称纯A的饱和溶液曲线
 L_1G 、 GL_2 是液相线 $F=1$ ，也又称纯C的饱和溶液曲线
 L_2E 是液相线 $F=1$ ，也又称纯B的饱和溶液曲线
 FL_1I 是三相线 $P=3$ ，液相、纯A、纯C固相， $F=0$
 JL_2H 是三相线 $P=3$ ，液相、纯C、纯B固相， $F=0$
- 点： G 纯C凝固点，或称纯C熔点。由于C有熔点，在熔化前不分解，所以称C为稳定中间化合物。
 L_1 纯A、纯C固体的共熔点， L_2 纯C、纯B固体的共熔点

3. 生成不稳定中间化合物的系统



- ⊙ 静分析: 区: DLIE以上(蓝色区) $P=1$, 液相(1) $F=2$;
- ⊙ FLK以下(左桔色区) $P=2$, 两纯组分固相(S_A 、 S_C), $F=1$
- ⊙ JH以下(右桔色区) $P=2$, 两纯组分固相(S_C 、 S_B), $F=1$
- ⊙ DLFD之间(左黄色区) $P=2$, 液体、纯A固体(1、 S_A), $F=1$
- ⊙ IJKL之间(中黄色区) $P=2$, 液体、纯C固体(1、 S_C), $F=1$
- ⊙ EIJHE之间(右黄色区) $P=2$, 液体、纯B固体(1、 S_B), $F=1$



动力学分析
步冷曲线

○线：DL是液相线 $F=1$ ，也又称纯A的饱和溶液曲线

LI是液相线 $F=1$ ，也又称纯C的饱和溶液曲线

IE是液相线 $F=1$ ，也又称纯B的饱和溶液曲线

FLK是三相线 $P=3$ ，液相、纯A、纯C固相， $F=0$

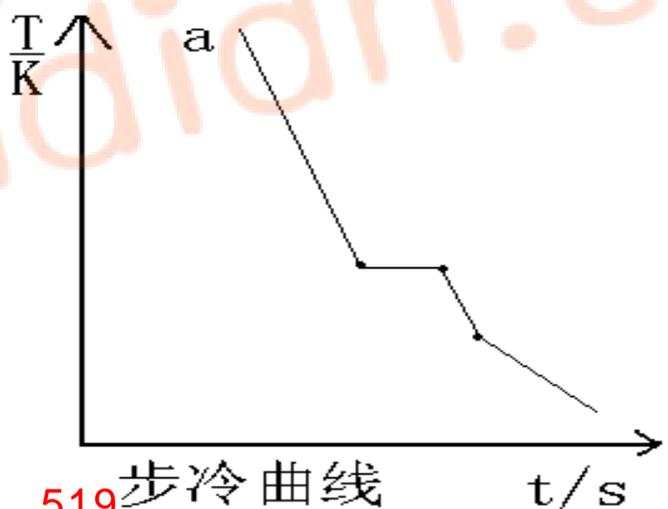
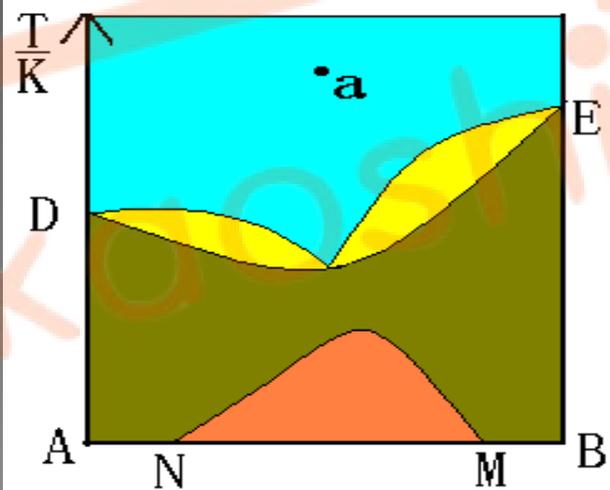
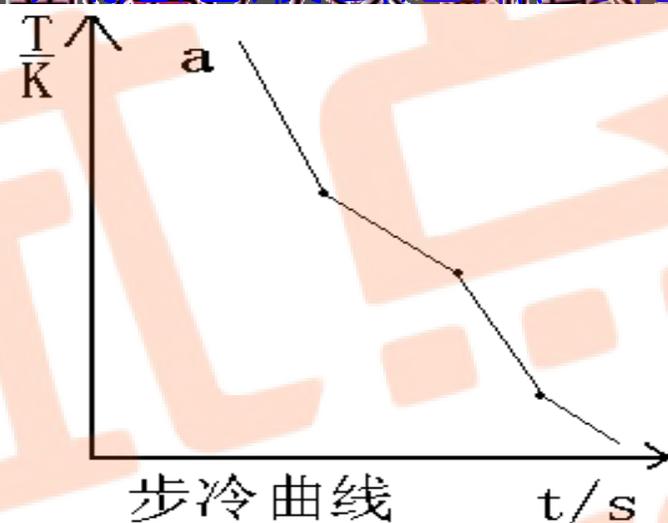
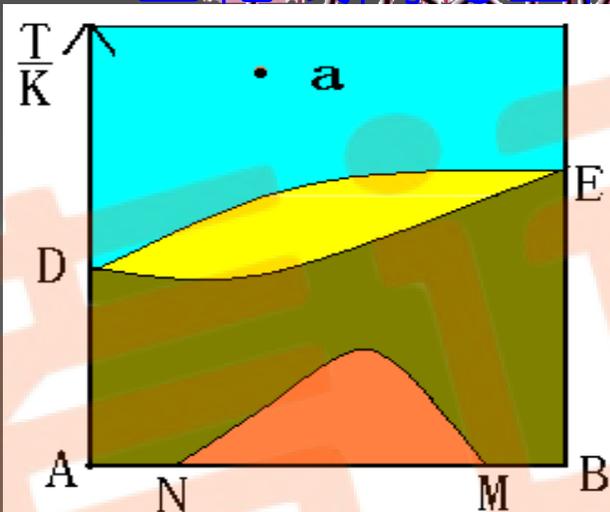
IJH是三相线 $P=3$ ，液相、纯C、纯B固相， $F=0$

○点：J点：纯C的分解点，该点温度称为C的分解温度。
由于C没有熔点，在熔化前分解，所以称C为不稳定中间化合物；

L点：纯A、纯C固体的共熔点。

§ 6-8 二组分液态完全互溶、固态完

1. 固相线高与固体共扼溶液会溶点的相图

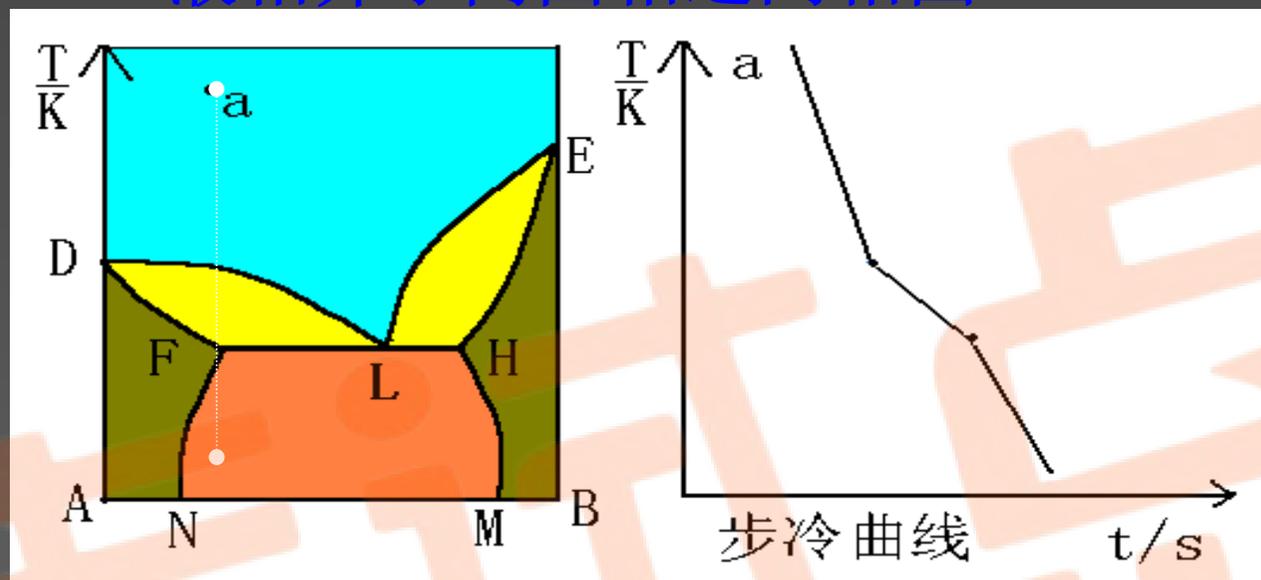


系统相

静分析
(略)

动分析
见图

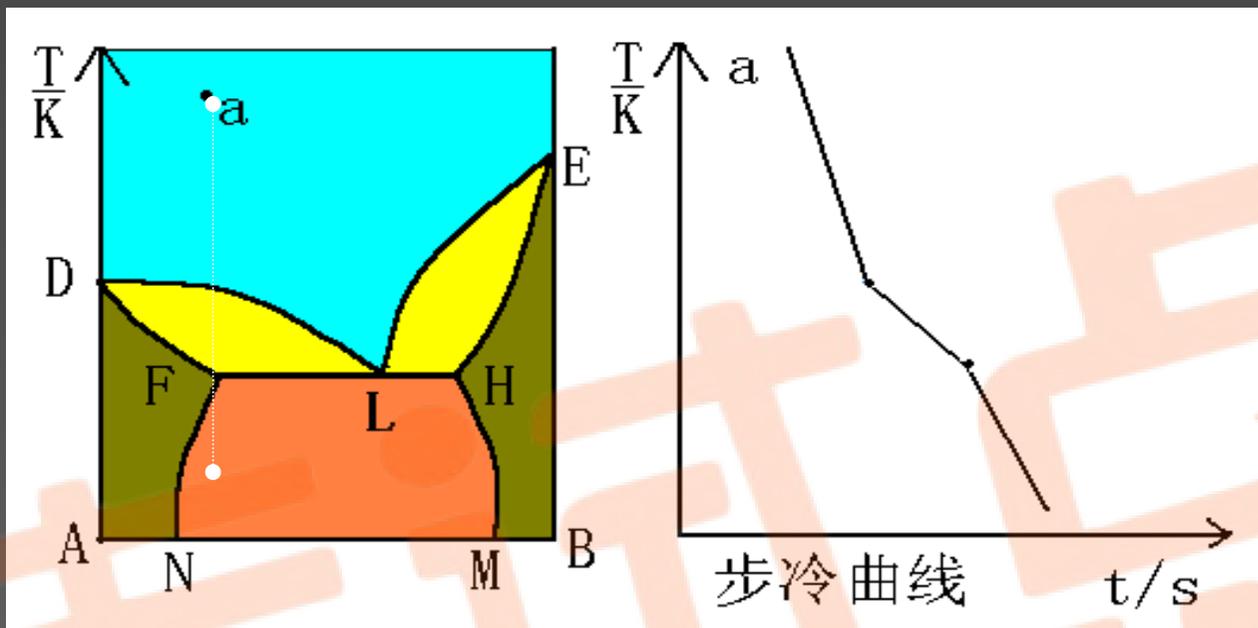
2. 液相介于两固相之间相图



动分析
步冷曲线

- 静分析：区：DLE以上（蓝色区） $P=1$ ，液相(1)， $F=2$ ；
 DFN以左（左草绿色区） $P=1$ ，固体溶液(S_1)， $F=2$ ；
 EHM以右（右草绿色区） $P=1$ ，固体溶液(S_2)， $F=2$ ；
 NFLHM之间（桔色区） $P=2$ ，两固体溶液(S_1 、 S_2)， $F=1$ ；
 DFLD之间（黄色区） $P=2$ ，液固共存(1、 S_1)， $F=1$ ；
 ELHE之间（黄色区） $P=2$ ，液固共存(1、 S_2)， $F=1$
- 线：DL、LE是液相线 $F=1$ ；DF、HE是固相线 $F=1$ ；
 FN

HM是固休相互溶解度曲线或固休饱和溶液曲线 $F=1$



动分析
步冷曲线

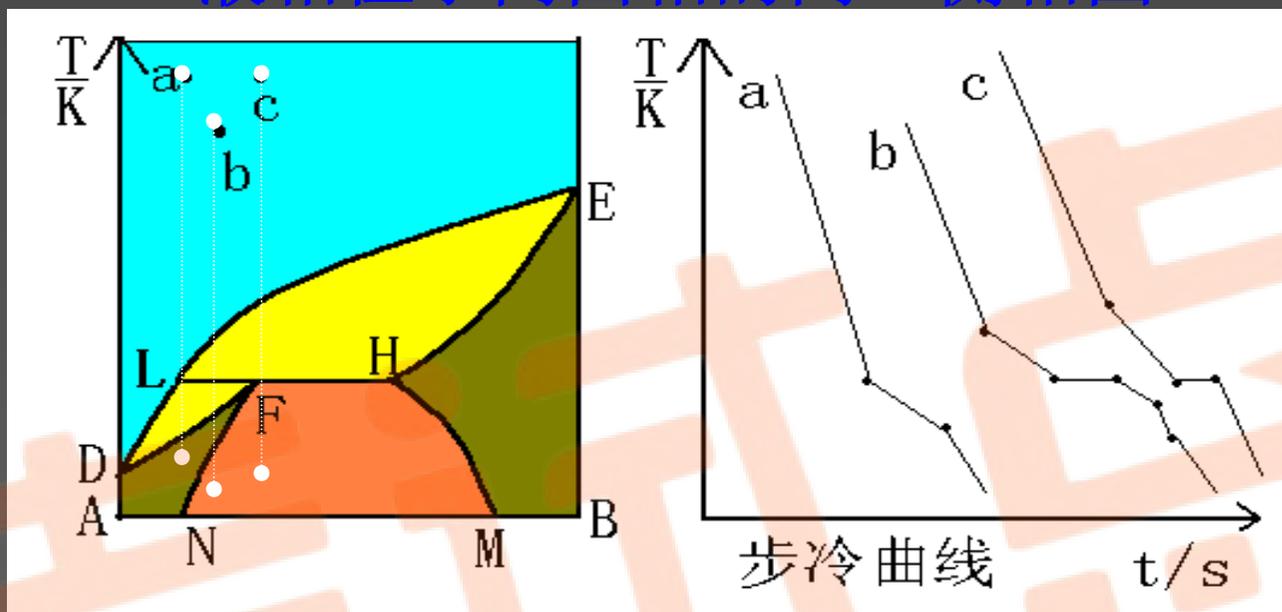
◎ 线：

FLH线是三相线 $P=3$ ，液相和两个固相 (L, S_1, S_2)
三个相点分别为L (液)、F (固)、H (固) $F=0$

◎ 点：L两固体溶液的共熔点，对应温度称为共熔温度，
D纯A的熔点，E纯B的熔点。

◎ 动分析：a点冷却到三相线时由于系统中液相的量为零（或无穷小），不需要在此温度保持一段时间进行相转变，所以步冷曲线中没有横线。

3. 液相位于两固相的同一侧相图

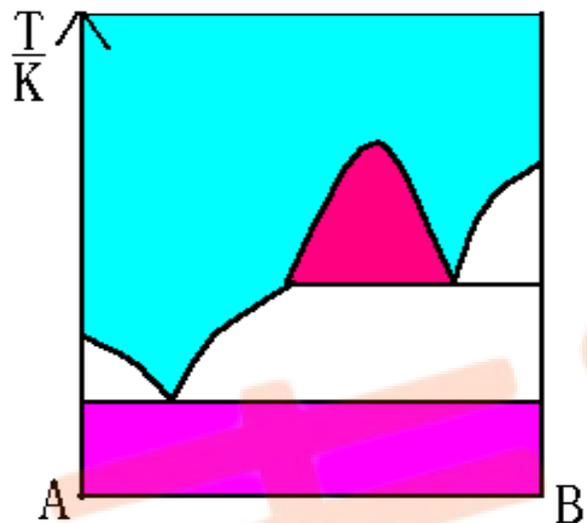


动分析
步冷曲线

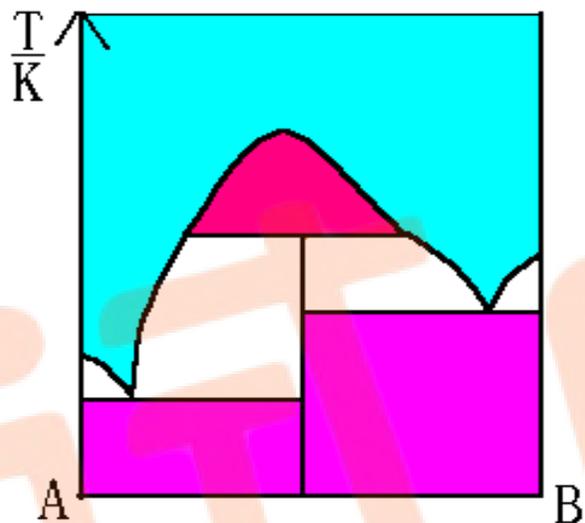
第六章

- 静分析：区： DLE 以上（蓝色区） $P=1$ ，液相(1)， $F=2$ ；
 DFN 以左（左草绿色区） $P=1$ ，固相(S_1)， $F=2$ ；
 EHM 以右（右草绿色区） $P=1$ ，固相(S_2)， $F=2$ ；
 $NFHM$ 之间（桔红色区） $P=2$ ，两固相共存(S_1 、 S_2)， $F=1$ ；
 $DFLD$ 之间（下黄色区） $P=2$ ，液固共存(1、 S_1)， $F=1$ ；
 $ELFHE$ 之间（上黄色区） $P=2$ ，液固共存(1、 S_2)， $F=1$
- 线： DLE 是液相线 $F=1$ ； DF 、 HE 是固相线 $F=1$ ； FN 、 HM 是固体相互溶解度曲线 $F=1$ ； LFH 线是三相线， $P=3$ ，(1、 S_1 、 S_2)， LFH 线对应温度称为转变温度。

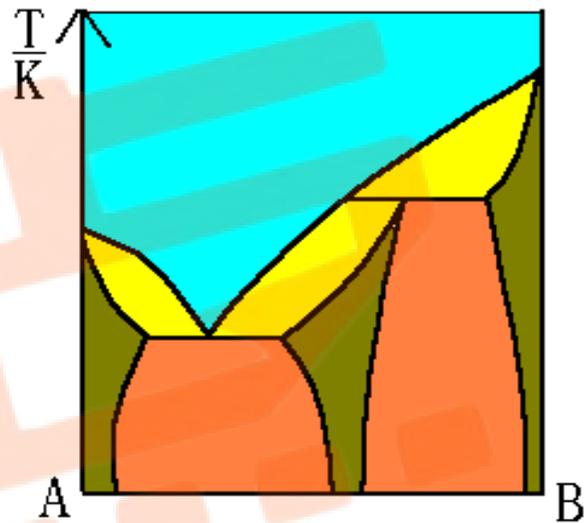
* § 6-9 二组分凝聚系统复杂相图举



6-10



6-13



6-16

○ 蓝色区

砖红色区

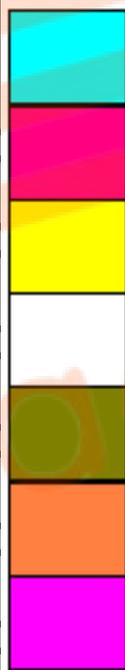
黄色区

白色区

草绿色区

桔红色区

紫色区



$P=1$, 液相混合物(1), $F=2$

$P=2$, 两液相混合物 (l_1 、 l_2), $F=1$

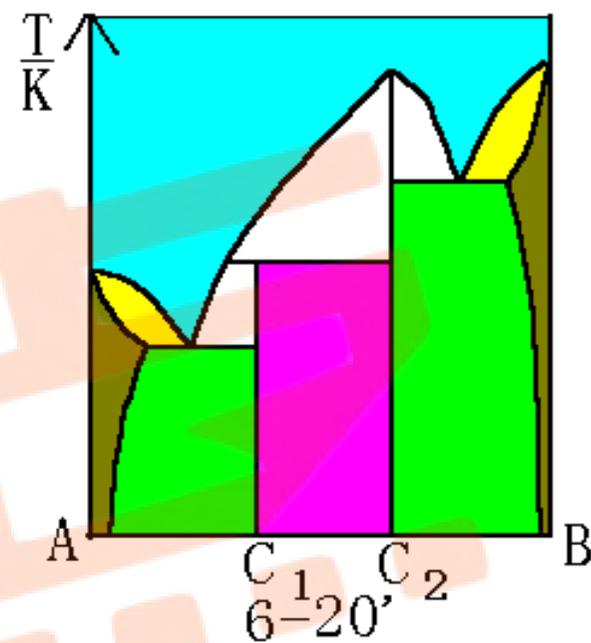
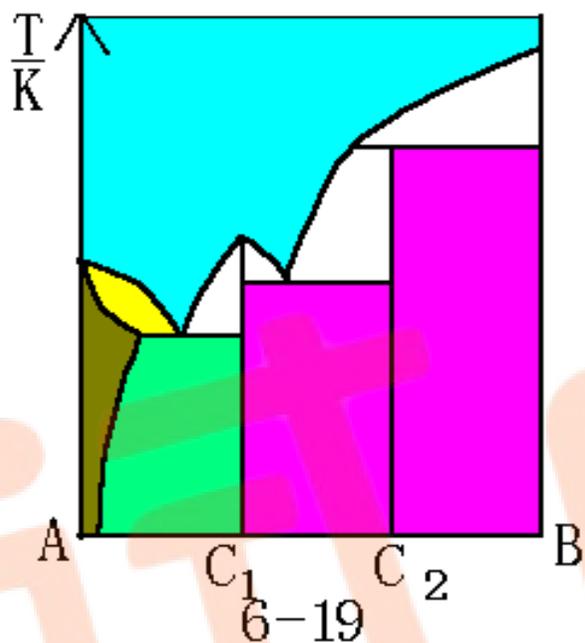
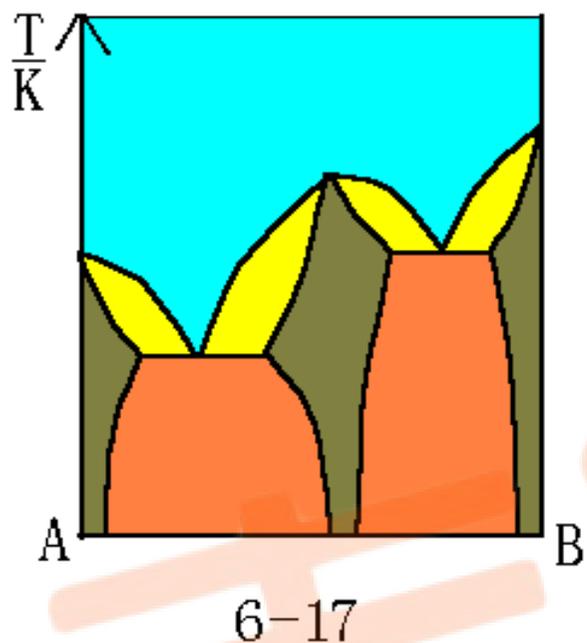
$P=2$, 液相混合物和固相混合物(1、S), $F=1$

$P=2$, 液相混合物和纯物质固相(1、 S_x), $F=1$

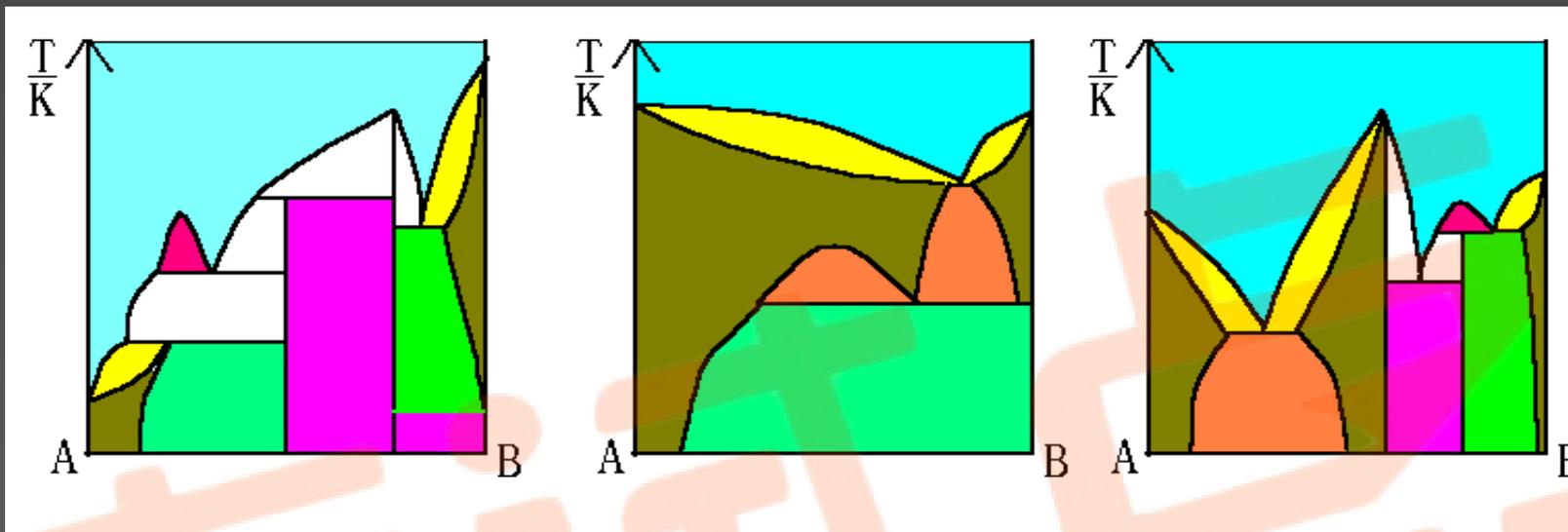
$P=1$, 固相混合物(S), $F=2$

$P=2$, 两相混合物(S_1 、 S_2), $F=1$

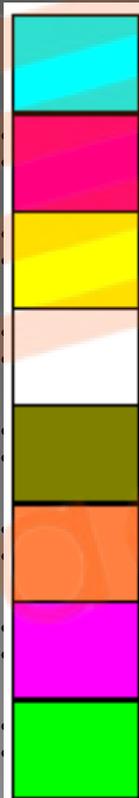
$P=2$, 两纯物质固相(S_x 、 S_y), $F=1$



○ 蓝色区		$P=1$, 液相混合物(1), $F=2$
黄色区		$P=2$, 液相混合物和固相混合物(1、S), $F=1$
白色区		$P=2$, 液相混合物和纯物质固相(1、 S_x), $F=1$
草绿色区		$P=1$, 固相混合物(S), $F=2$
桔红色区		$P=2$, 两相混合物(S_1 、 S_2), $F=1$
紫色区		$P=2$, 两纯物质固相(S_x 、 S_y), $F=1$
绿色区		$P=2$, 固相混合物和纯物质固相(S、 S_x), $F=1$



- 蓝色区
- 砖红色区
- 黄色区
- 白色区
- 草绿色区
- 桔红色区
- 紫色区
- 绿色区



- P=1, 液相混合物(1), F=2
- P=2, 两液相混合物 (l_1 、 l_2), F=1
- P=2, 液相混合物和固相混合物(1、S), F=1
- P=2, 液相混合物和纯物质固相(1、 S_x), F=1
- P=1, 固相混合物(S), F=2
- P=2, 两相混合物(S_1 、 S_2), F=1
- P=2, 两纯物质固相(S_x 、 S_y), F=1
- P=2, 固相混合物和纯物质固相(S、 S_x), F=1

本页不要
求掌握

第六章

* § 6-10 三组分系统相图简介

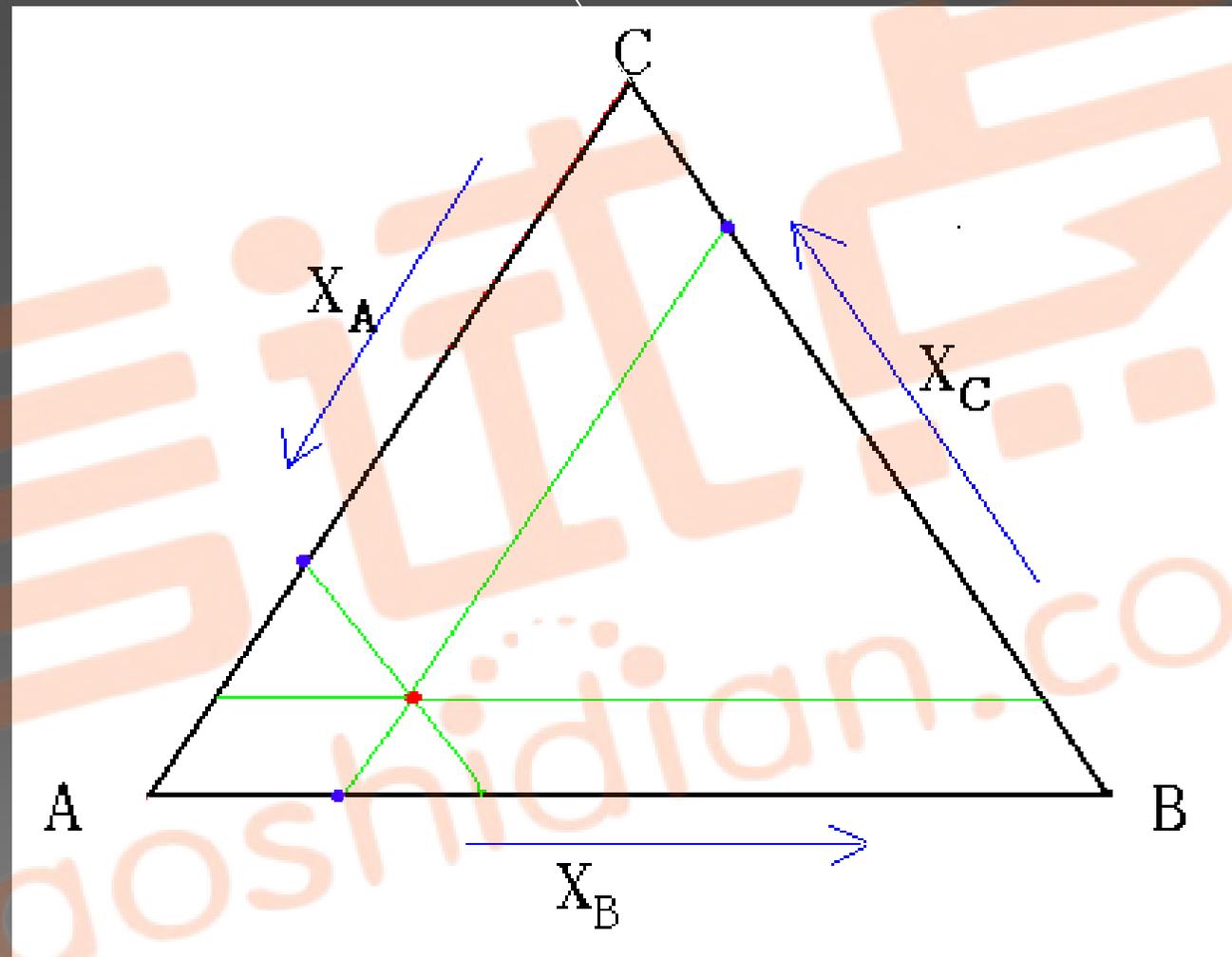
- ① 一、三组分相率分析
- ② 二、相图表示
- ③ 三、三组分相图举例分析

一、三组分相率分析

- ◎ 三组分相率分析：
- ◎ $C=3$ $F=C-P+n=3-P+2=5-P$
- ◎ 至少 $P=1$ ，最大 $F=5-1=4$ ，所以描述三组分系统需要的四个独立变量，要用四维坐标表示。
- ◎ 至少 $F=0$ ， $F=5-P=0$ ，最大 $P=5$ ，三组分系最多可五相共存。
- ◎ 要在平面坐标上描述三组分系统需要的先固定两个变量，如：压力、温度。当有两个变量固定时 $F=3-P+0$ ，最大 $F=2$ ，最大 $P=3$ 可以用二维坐标表示，最多可三相共存。
- ◎ 我们只介绍定温、定压系统。

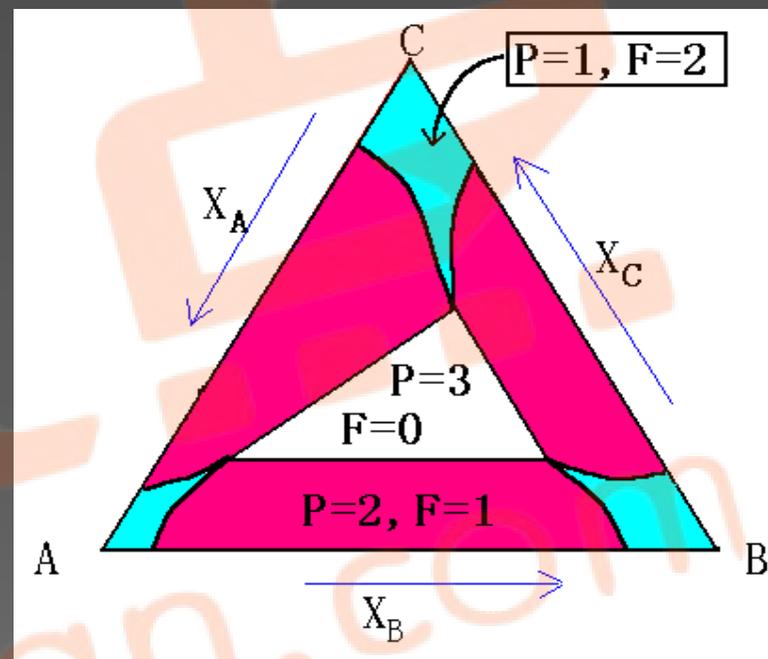
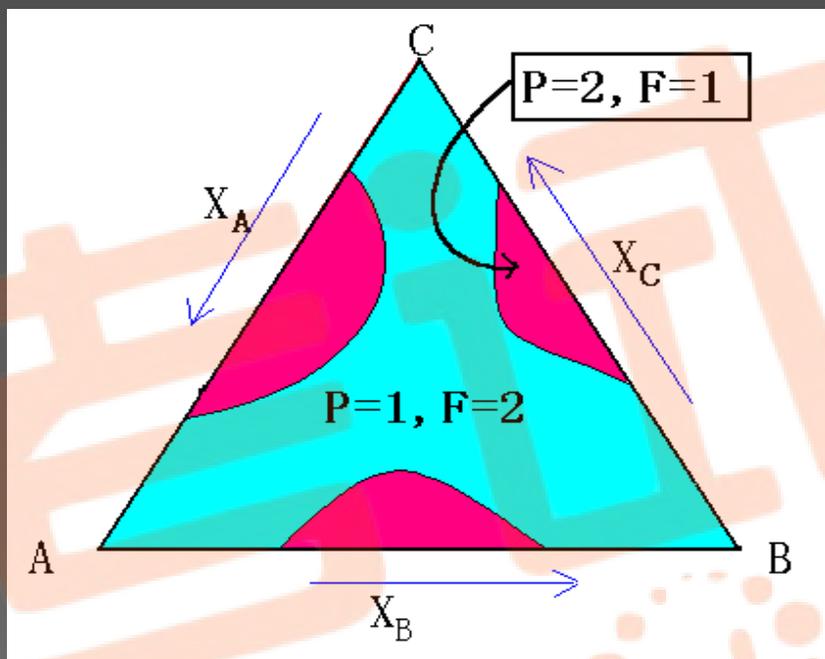


二、相图表示



三、三组分相图举例分析

■ 三组液相部分互溶相图举例



- 蓝色区  $P=1$, 一个液相混合物 (1), $F=2$
- 砖红色区  $P=2$, 两液相混合物 (l_1, l_2), $F=1$
- 白色区  $P=3$, 三液相混合物 (l_1, l_2, l_2), $F=0$



本章小结与学习指导

- ◎ 本章把热力学的基本定律应用于相平衡系统中，推导出相平衡系统的基本规律——相律。根据相律，利用相图讨论了单组分相平衡系统压力与温度的关系，二组分相平衡系统温度或压力与组成的关系。
- ◎ 1. 相律： $C=S-R-R'$
- ◎ $F=C-P+n$ （一般 $n=2$ ）
- ◎ 2. 单组分系统水的相图（绘制、静分析、动分析）
- ◎ ① 水的相图（液—固线反常，随温度降低压力反而升高）
- ◎ ② 一般物质的相图（随温度降低压力降低）

- ◎ 3. 二组分气—液平衡系统
- ◎ (1) 液态完全互溶系统压力—组成图、温度—组成图(绘制、静分析、动分析、物料衡算)
- ◎ ①理想液态混合物
- ◎ ②一般正偏差(正偏差、偏差不太大)
- ◎ ③一般负偏差(负偏差、偏差不太大)
- ◎ ④具有最大正偏差(正偏差、偏差特别大)
- ◎ ⑤具有最大负偏差(负偏差、偏差特别大)

- (2) 液态部分或完全不互溶系统温度—组成图
成本(绘制、静分析、动分析、物料衡算)
- ①泡点线高于会溶点相图及分析
- ②气相介于两液相之间相图
- ③气相位于两液相的同一侧相图
- ④液态完全不互溶系统相图
- 4. 二组分液—固平衡系统温度—组成图(绘制、静
分析、步冷曲线、物料衡算)
- (1) 固态完全不互溶、液态完全互溶系统
- ①不生成中间化合物的系统
- ②生成稳定中间化合物的系统
- ③生成不稳定中间化合物的系统

- ◎ (2) 固态部分或完全互溶、液态完全互溶系统
- ◎ ①液相线高于固态会溶点相图及分析
- ◎ ②液相介于两固相之间相图
- ◎ ③液相位于两固相的同一侧相图
- ◎ ④有中间化合物生成的复杂系统相图
- ◎ 5. 三组分系统相图 (组成图) 简介
- ◎ 6. 杠杆规则 (物料衡算)
- ◎ *7精馏原理

讨论题一解答：

◎ 解： $Y(\text{C}_6\text{H}_6)=0.3$ ， $Y(\text{C}_7\text{H}_8)=0.2$ ， $Y(\text{H}_2\text{O})=0.5$

1. 开始有液相出现时可能是纯水，也可能是 C_6H_6 — C_7H_8 的混合物，或二者同时产生。

若先出现的是纯水，则： $P(\text{H}_2\text{O})=P^*(\text{H}_2\text{O})=PY(\text{H}_2\text{O})$

$$P=P^*(\text{H}_2\text{O})/Y(\text{H}_2\text{O})=40.00\text{kPa}$$

若先出现的是 C_6H_6 — C_7H_8 的混合物，则：

$$P(\text{C}_6\text{H}_6)=PY(\text{C}_6\text{H}_6)=P^*(\text{C}_6\text{H}_6)X(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$P(\text{C}_7\text{H}_8)=PY(\text{C}_7\text{H}_8)=P^*(\text{C}_7\text{H}_8)X(\text{C}_7\text{H}_8)$$

$$X(\text{C}_6\text{H}_6)+X(\text{C}_7\text{H}_8)=1$$

将数据代入上述三式，联立求解可得： $P=61.19\text{kPa}$ ，

$$X(\text{C}_6\text{H}_6)=0.3443 \quad , \quad X(\text{C}_7\text{H}_8)=0.6557$$

全部液化时液体有两相，纯水、 C_6H_6 — C_7H_8 的混合物
并且 C_6H_6 — C_7H_8 的组成为：

$$X(C_6H_6) = 3 \div (2+3) = 0.6, \quad X(C_7H_8) = 2 \div (2+3) = 0.4,$$

$$\text{纯水压力 } P(H_2O) = P^*(H_2O) = 20.00 \text{ kPa}$$

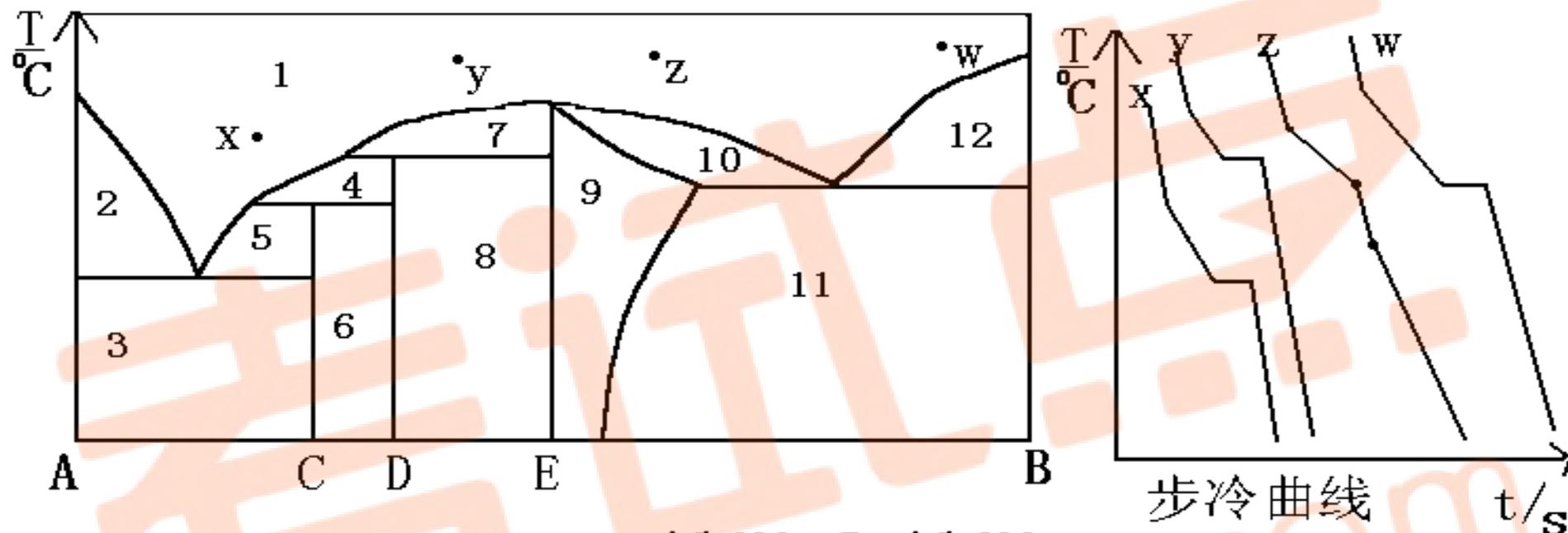
$$P(C_6H_6) = P^*(C_6H_6) X(C_6H_6) = 32.00 \text{ kPa}$$

$$P(C_7H_8) = P^*(C_7H_8) X(C_7H_8) = 7.47 \text{ kPa}$$

$$P = P(H_2O) + P(C_6H_6) + P(C_7H_8) = 59.47 \text{ kPa}$$

当压力加到59.47kPa时，全部液化；液体有两相，纯水和组成为 $X(C_6H_6) = 0.6$, $X(C_7H_8) = 0.4$ 的 C_6H_6 — C_7H_8 的混合物。

讨论题二解答



A:Al, B:Ni, E:AlNi, D:Al₂Ni, C:Al₃Ni

1: 2: 3: 4:
 5: 6: 7: 8:
 9: 10: 11: 12: