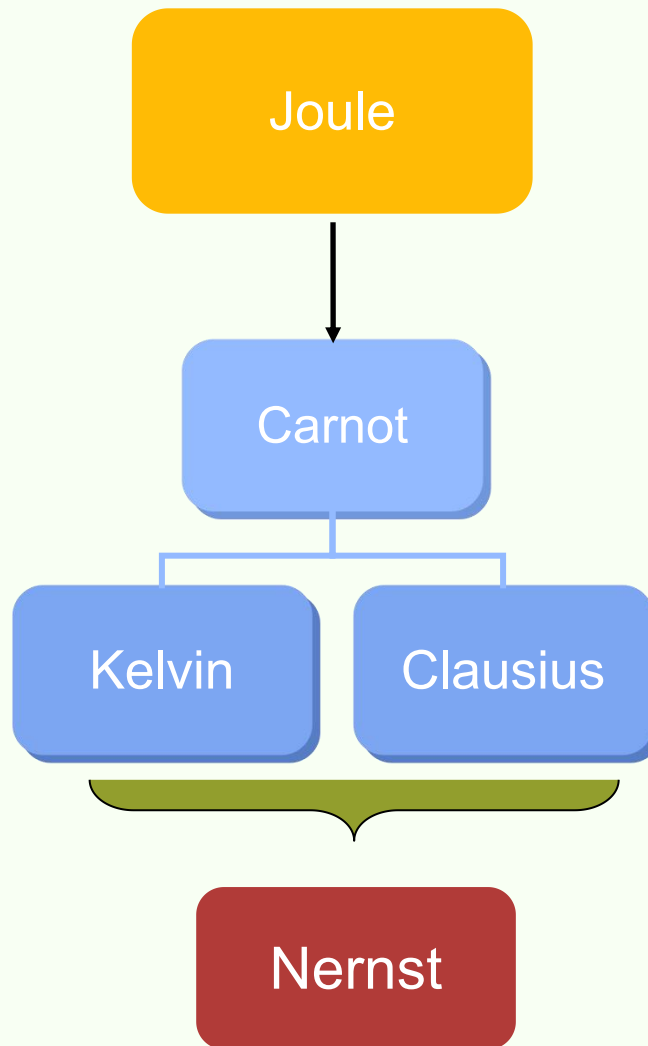




第二章 热力学第一定律

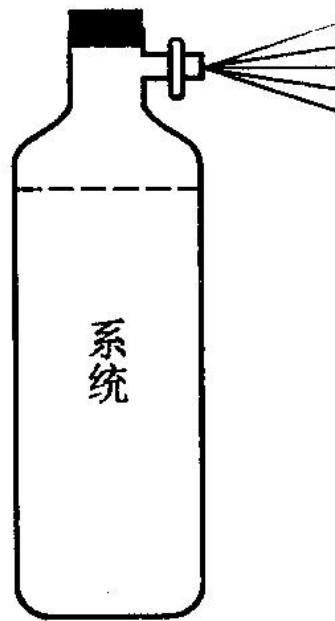
广东工业大学轻工化工学院



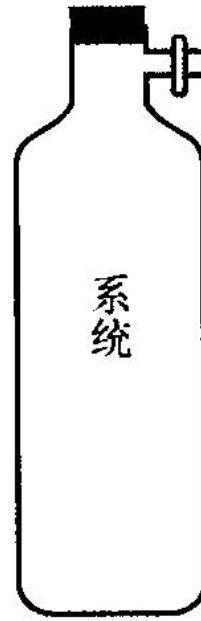




(a) 喷射开始前



(b) 喷射过程中



(c) 喷射结束后

图 2.1.1 喷射气体钢瓶中的系统

~ 虚线表示系统与环境间的假想界面



系统和环境

系统：我们把作为研究的对象的那部分物质或空间称为系统。

环境：与系统有系密切相关的其他物质或空间称为环境。

特点：系统和环境的划分完全是根据研究的需要而人为规定的。





系统分成三类

敞开系统：系统和环境之间既有物质的传递，又有能量的传递的系统。

封闭体系：体系和环境之间，仅有能量的传递，没有物质传递的体系。封闭系统中又可分出一类。体系和环境之间没有物质的交换，也没有热能的交换，只有功的交换这类体系称为**绝热体系**。

隔离系统：体系和环境之间既无物质交换，又无能量交换的体系。



状态和状态函数

体系的性质的总和称为体系的**状态**，描述状态性质的函数称为**状态函数**，也称状态变量、状态性质。

状态函数是状态的单值函数，反过来状态函数的总和也就确定了体系的**某一确定的状态**。

要描述气体体积样子(状态)，用V函数表达(V是状态函数)，
V函数可以用T，p变量表达，即状态方程： $V(T,p)=nRT/p$ 。



➤ 状态性质、状态变量、状态函数的含义是不是一回事？什么是状态方程？

答 状态性质、状态变量与状态函数的含义本质上是一回事。状态性质是体系的属性，描述体系状态的宏观物理量称为状态性质或热力学性质；同一个体系中的各个状态性质之间是相互关联和制约的，描述一个体系的状态（即说明体系的某个状态性质），要选用几个状态性质来说明。我们把选来描述体系状态的状态性质称为状态变量或状态参量；按数学概念，选用来描述的状态性质的变量称为状态变量（自变量），被描述的状态性质称为状态函数，例如，描述理想气体状态性质 V ，选用状态性质 n, T, p 来描述， n, T, p 称为状态变量， V 称为状态函数，用 $V=V(n, T, p)$ 的函数关系式来表示。由此可见，状态性质、状态变量与状态函数的含义本质上是一回事。由于状态性质之间可以互相描述，根据研究对象和方法可以轮换作为状态变量或状态函数，所以后来就都称为状态函数。

描述状态性质时，状态函数之间的定量关系方程式称为体系的状态方程，例如，理想气体的状态方程为 $V=nRT/p$ 。



状态函数可以分成两类

广度性质

又称容量性质，其特点是状态函数的数值与体系中物质的量成正比例，如体积 V 、热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、亥姆霍兹函数 A 、吉布斯函数 G 。

强度性质

其特点是状态函数的数值与体系中物质的量无关，例如温度 T 、压力 P 、摩尔体积 V_m 、摩尔熵 S_m

体系的某一广度性质除以另外一个广度性质，特别是除以体系物质的量 mol ，就转换成了强度性质。





热力学平衡态

必须同时满足4种平衡

 热平衡

体系内各部分温度均相等，且与环境温度相等。

 力学平衡

体系内各部分所受的压强均相等。且与环境的压强相等。

 相平衡

体系内各相的数目和组成不再随时间而变。

 化学平衡

体系内各物质的量不再随时间而变。





过程与途径

系统从一个状态A到另一个状态B的变化称为**过程**，完成过程的具体方式称为**途径**。过程可分成：

👉 **恒温过程** $dT=0$

体系的始态温度等于终态的温度，且一直等于环境的温度的过程。

👉 **恒压过程** $dP=0$

体系的始态压强等于终态的压强，且一直等于环境的压强的过程。



👉 恒容过程 $dV=0$

体系的始态体积等于终态的体积的过程。刚性密闭容器中发生的是这种过程。

👉 绝热过程 $Q=0$

绝热体系中进行的过程。

👉 循环过程

系统由某一状态出发经历一系列的变化又回到原状态的过程，由于在循环过程中系统的初、末态是同一状态，因此状态函数的增量为零。



热和功

功

体系和环境之间除了热以外的其他各种形式的能量传递均称为**功**。
系统得功为正值 $W>0$ ，即环境对系统做功为正（压缩功）；系统失功为负值 $W<0$ ，即系统对环境做功为负（膨胀功）。分为**体积功**和**非体积功**。

功的定义

$$\delta W = -F_{\text{外}} dl = - (F_{\text{外}}/A) A dl = - P_{\text{amb}} dV$$

注意：

当外压为零时， $\delta W=0$ ，即为真空中**自由膨胀**过程。

量纲： $P_a \cdot m^3 = N \cdot m = J$

途径函数：其微小过程用“ δ ”表示，以示与全微分符号“ d ”相区别。

积分：**不能写作** ΔW ，**只能写作** W 。

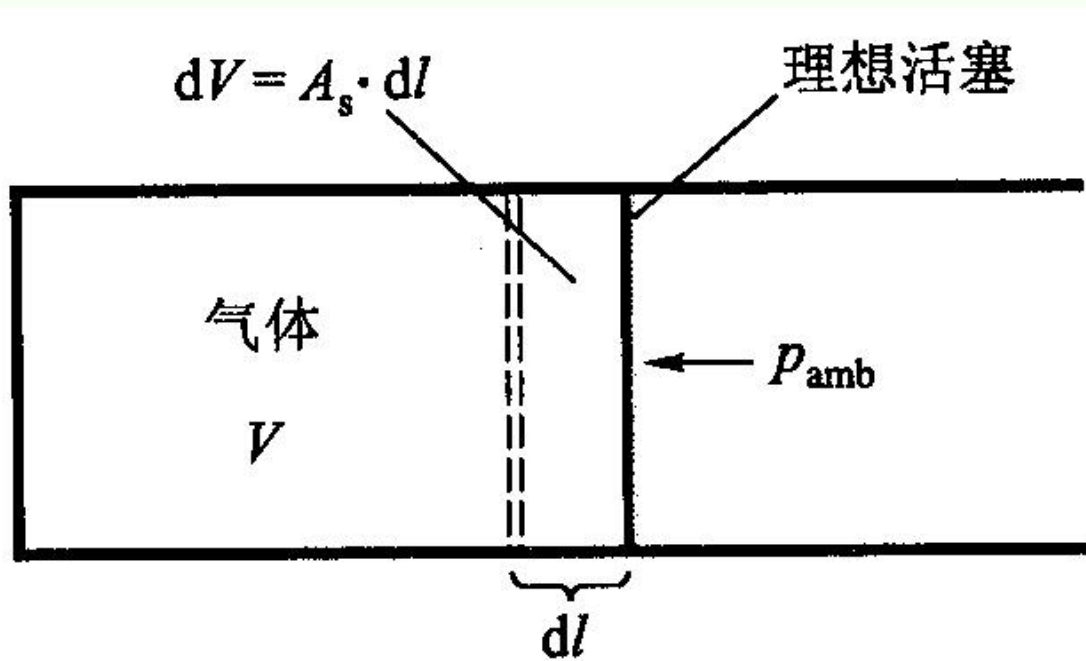


图 2.1.2 体积功示意图



热

 系统和环境之间，因**温度差**而引起的能量传递，称为热，也称热量，记作 Q 。体系吸热 $Q > 0$ (Q 为正)，体系放热 $Q < 0$ (Q 为负)。

 热不是状态函数，热是个**过程量**，没有过程就没有热量。体系从A态变化到B态，采取的途径不同，过程中传递的热量也不一定相同。非状态函数就没有全微分，微小的热量不记作 dQ 而记作 δQ 。

 常见的热有三种**显热、潜热、化学反应热**。





热力学能内能



系统具有一个反映内部能量的函数，该函数值只取决于始末状态，故是一个状态函数。这个函数就是热力学能。也称为内能， U ，单位J。



热力学能是系统内部能量的总和，其中包括分子运动的动能、分子之间相互作用的势能、以及分子内部各种粒子运动的动能及它们相互作用的势能等。





一切物质都具有能量，能量是物质固有的特性。通常，能量可分为两大类，一类是系统蓄积的能量，如动能、势能和热力学能，它们都是系统状态的函数。另一类是过程中系统和环境传递的能量，常见有功和热量，它们就不是状态函数，而与过程有关。热量是因为温度差别引起的能量传递，而做功是由势差引起的能量传递。

因此，热和功是两种本质不同且与过程传递方式有关的能量形式。





热力学第一定律

第一定律的文字表述：

(A) 能量不生不灭，能量守恒（第一定律本质）

(B) 第一类永动机不可能造成。

第一定律认为：体系由状态1经任意过程和任意途径变化到

状态2，若在过程中交换了 δQ 的热，并作了 δW 的功，则

体系的内能变化为 $dU = \delta Q + \delta W$ ；或者 $\Delta U = Q + W$ 。



焦耳实验

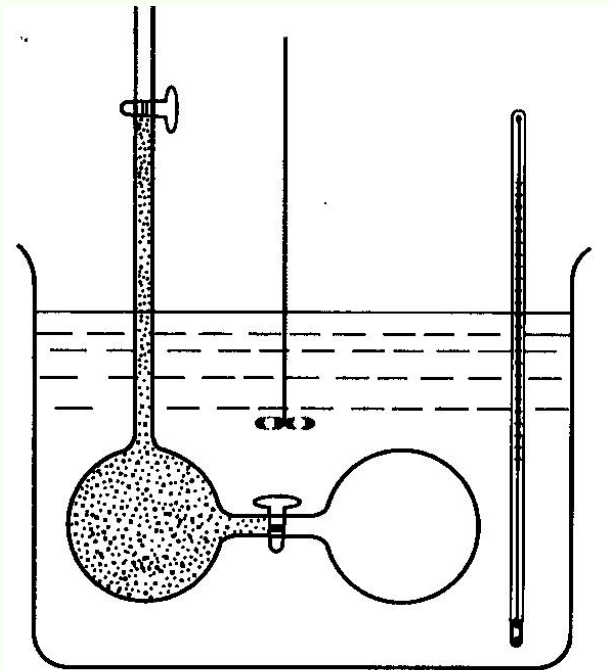
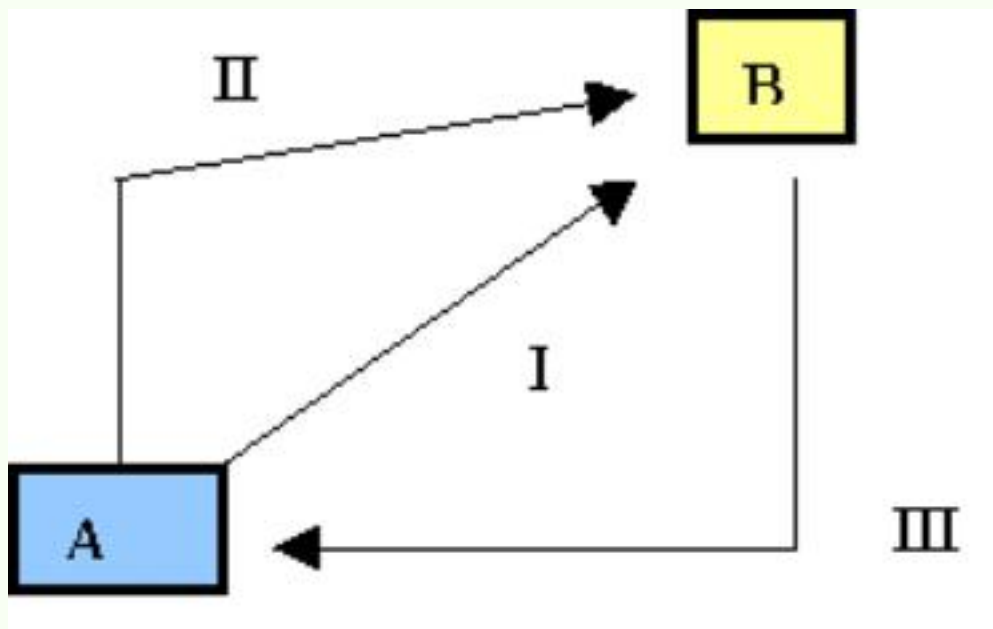


图 2.2.1 焦耳实验示意图

- 向真空膨胀，外压为零，故膨胀功为零；
- 过程水温未变，表明没有热交换， $Q=0$ ；

结论： 理想气体的热力学能 U 只是温度 T 的函数，即 $U=f(T)$ 。

例 一体系由A态变化到B态，沿途径I放热100J，对体系做功50J，问：**1.由A态沿途径II到B态，体系做功80J，则过程Q值为多少？2.如果体系再由B态沿途径III回到A态，得到50J的功，体系是吸热还是放热？Q值是多少？**





解： 途径 I, $Q = -100\text{J}$, $W = 50\text{J}$

$$(1) \quad \Delta U_{AB} = Q + W = -100 + 50 = -50\text{J}$$

$$\therefore Q = \Delta U + W = -50 - (-80) = 30\text{J}$$

$$(2) \quad \Delta U_{BA} = -\Delta U_{AB} = 50\text{J}$$

$$\therefore Q = \Delta U - W = 50 - 50 = 0$$




(2) Zn 与稀硫酸作用,消耗的 Zn 质量相同时,(a)在敞口的容器中进行;(b)在密闭的容器中进行.哪一种情况放热较多,为什么?

(3) 在一个用导热材料制成的圆筒中装有压缩空气,圆筒中的温度与环境达成平衡.如果突然打开筒盖,使气体冲出,当压力与外界相等时,立即盖上筒盖.过一段时间,筒中气体的压力有何变化?

答:(2) 在密闭的容器中进行时放出热较多.因为在发生反应的物质的量相同时,其化学能是一个定值.在敞口容器中进行时,产生的氢气要膨胀,一部分化学能用来克服大气的压力向外做功,另一部分才以热放出;而在密闭容器中进行时,不向外做功,化学能全部变为热,放出热多.

(3) 圆筒中气体的压力会变大.因为压缩空气冲出容器时,气体向环境做功.由于冲出的速度很快,来不及从环境吸热,相当于是个绝热过程,气体绝热不可逆膨胀,筒内气体的温度下降.当压力与外界相等时,立即盖上筒盖,又过了一段时间,筒内气体通过导热壁,从环境吸收热量使温度上升,筒内气体的压力就增大.





恒容热、恒压热、焓

恒容热是体系在恒容且非体积功为零的过程中与环境交换的热，其符号为 Q_v 。

$$\delta Q = dU + p_{amb}dV - \delta W'$$

$$\delta Q_v = dU \quad (dV = 0, \delta W' = 0)$$

$$Q_v = \Delta U \quad (dV = 0, W' = 0)$$




恒压热是系统在恒压且非体积功为零的过程中
与环境交换的热，其符号为 Q_p 。

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV)$$

$$\text{令} \quad H \xrightarrow{\text{def}} U + pV$$

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

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




焓

系统的焓等于系统的热力学能与系统的压力体积乘积之和（不是体积功）。

系统状态发生微变时，焓的微变为：

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

状态1 → 状态2

$$H_2 - H_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

即

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



$$Q_V = \Delta U, Q_p = \Delta H \text{ 的意义}$$

不同途径的恒容热相等，不同途径的恒压热相等，不再与途径有关。

盖斯定律：一确定的化学反应的恒容热或恒压热只取决于过程的始态与末态，而与中间经过的途径无关。





热容、恒容变温过程、恒压变温过程

热容由于加给系统一个微小的热量 δQ 而温度升高 dT 时， $\delta Q/dT$ 这个量即是**热容**。

$$\left. \begin{array}{l} C = \frac{\delta Q}{dT} \\ \text{定压热容} \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ \text{定容热容} \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{array} \right\}$$

条件：

无相变化，

无化学变化，

非体积功为零





摩尔定容热容

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

单位： $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

应用：单纯 pVT 变化过程的 ΔU 计算。

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$




理想气体的单纯pVT变化过程中，不论过程恒容与否，系统的热力学能增量均可由摩尔定容热容计算。

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

恒容与否的区别在于：恒容时过程的热与系统的热力学能变的量值相等，而不恒容时过程的热与热力学能变不相等。





摩尔定压热容

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

单位： $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

应用：单纯pVT变化过程的 ΔH 计算。

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$




理想气体的单纯pVT变化过程中，不论过程恒压与否，系统的焓变均可由摩尔定压热容计算。

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

恒压与否的区别在于：恒压时过程的热与系统焓变的量值相等，而不恒压时过程的热与焓变的量值不相等。





凝聚态物质

温度一定时，压力变化不大，则压力对焓变的影响可忽略。

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

由于

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

凝聚态系统

$$\Delta(pV) \approx 0$$

故

$$\Delta U \approx \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$


练习

1. 反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$, $\Delta_r H(298\text{K}) < 0$, 若将此反应放于一个恒容绝热容器中进行, 则系统的 ()。
- A. $\Delta T < 0$, $\Delta_r U < 0$, $\Delta_r H < 0$ B. $\Delta T > 0$, $\Delta_r U = 0$, $\Delta_r H > 0$
C. $\Delta T > 0$, $\Delta_r U > 0$, $\Delta_r H > 0$ D. $\Delta T > 0$, $\Delta_r U = 0$, $\Delta_r H = 0$
2. 1mol 理想气体在恒容情况下, 由 T_1 、 p_1 的状态变到 T_2 、 p_2 的状态, 下列表达式不正确的是 ()。
- A. $\Delta H = C_{p,m}(T_2 - T_1)$ B. $\Delta H = Q$
C. $Q = C_{V,m}(T_2 - T_1)$ D. $\Delta U = Q$
3. 100°C 、 101325Pa 下, 1mol 水恒温、恒压蒸发为水蒸气(视为理想气体), 则有 ()。
- A. $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ B. $\Delta U > 0$, $\Delta H = Q_p > \Delta U$
C. $Q < 0$, $W = RT$ D. $W < 0$, $\Delta U < 0$



答案：1.B； 2.B； 3.B





$$\begin{aligned}
 C_{p,m} - C_{V,m} &= \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \\
 &= \left[\frac{\partial (U_m + pV_m)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \\
 &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V
 \end{aligned}$$

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

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

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

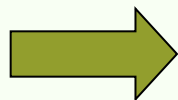



体积膨胀系数 α_V , $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

等温压缩率 κ_T , $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

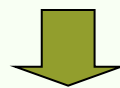
真实气体

$$C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T}$$



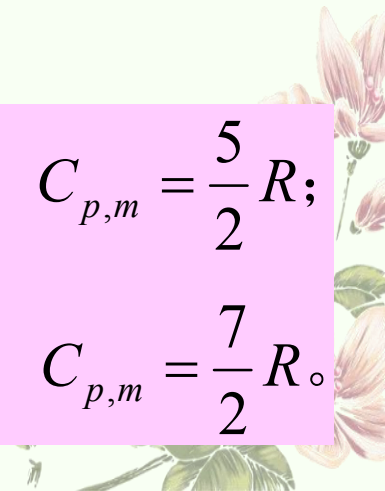
理想气体

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



单原子: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$;

双原子: $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。




$$\begin{aligned}C_{p,m} - C_{V,m} &= \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \\&= \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \\&= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p\end{aligned}$$

I 例题2.4.2 容积为 0.1m^3 的恒容容器中有 4mol Ar(g) 及 4mol Cu(s) ，始态温度为 0°C 。现将系统加热至 100°C ，求过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。





摩尔定压热容是温度和压力的函数。

标准摩尔定压热容 $C_{p,m}^{\ominus}$

摩尔定压热容是压力和温度的函数关系的经验式

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

$$C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

平均摩尔定压热容

$$\overline{C}_{p,m} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT}{T_2 - T_1}$$




气体恒容变温过程

$$\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$$

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p = \Delta U + nR\Delta T$$

气体恒压变温过程

$$\delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - nR\Delta T$$

凝聚态物质变温过程

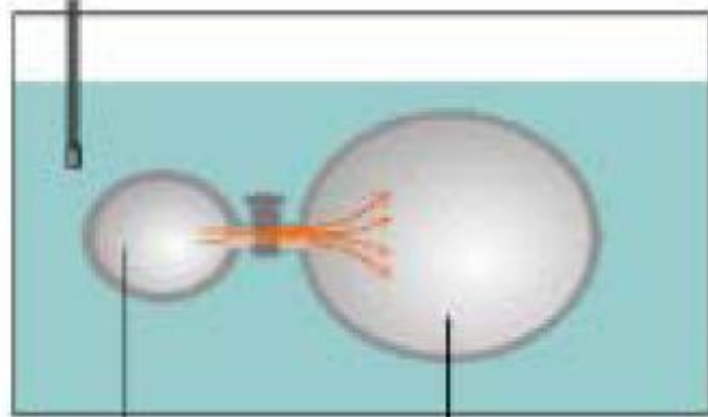
$$\delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT$$

$$W = -p\Delta V \approx 0 \quad \Delta U \approx Q$$


总结：理想气体的热力学能、焓

气体向真空膨胀
(自由膨胀)



气体

真空

温度未变化，自由
膨胀不做功，



理想气体的**内能**
与焓是温度的函
数，与压力体积
无关。



理想气体的热力学能

热力学能选 T, V 为变量, 则 $U = U(T, V)$

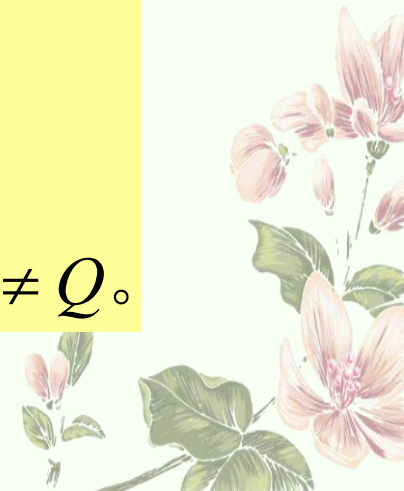
全微分为:
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = C_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right\} dV$$

$$U = f(T)$$

$$dU = nC_{V,m} dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

注意: 上式在非恒容条件下用, 则 $\Delta U \neq Q$ 。



理想气体的焓

焓选 T, P 为变量, 则 $H = H(T, P)$

焓的全微分为: $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

$$dH = C_p dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} dP$$

理想气体的焓只是温度的函数, 与压力体积无关。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad H = f(T)$$

$$\text{故 } dH = nC_{p,m} dT, \text{ 或 } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

注意: 过程不恒压 $\Delta H \neq Q$ 。



相变化过程

纯物质的相变化过程是在恒定温度和压力的条件下进行的。因此相变热为恒压热，即相变热在量值上等于相变焓。

$$B(\alpha) \rightarrow B(\beta), H(\alpha) \rightarrow H(\beta)$$

过程的焓变， $\Delta_{\alpha}^{\beta} H = H(\beta) - H(\alpha)$

摩尔焓， $\Delta_{\alpha}^{\beta} H = n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$





摩尔相变焓

-  相变过程恒压且无非体积功，摩尔相变焓量值上等于摩尔相变热。
-  摩尔相变焓仅是温度的函数。
-  同一物质、相同条件下互为相反的相变过程，其摩尔相变焓量值相等。

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = -\Delta_{\beta}^{\alpha} H_m$$




摩尔凝固焓, $\Delta_l^s H_m = -\Delta_s^l H_m = -\Delta_{fus} H_m$

摩尔凝结焓, $\Delta_g^l H_m = -\Delta_l^g H_m = -\Delta_{vap} H_m$

摩尔凝华焓, $\Delta_g^s H_m = -\Delta_s^g H_m = -\Delta_{sub} H_m$

摩尔转变焓, $\Delta_{trs} H_m (\alpha \rightarrow \beta)$

✍ 物质的熔点和转变点受压力的影响很小, 故一般不注明压力。

✍ 蒸发过程, 压力影响大, 要在平衡温度和平衡压力下测量, 故是可逆相变焓。





可逆相变

——平衡温度和平衡压力下的相变化

101325Pa下:

水 $\leftrightarrow$ 冰 相变温度 0°C 或 273.15K

水 $\leftrightarrow$ 水蒸气 相变温度 100°C 或 373.15K

这两个过程均是可逆相变

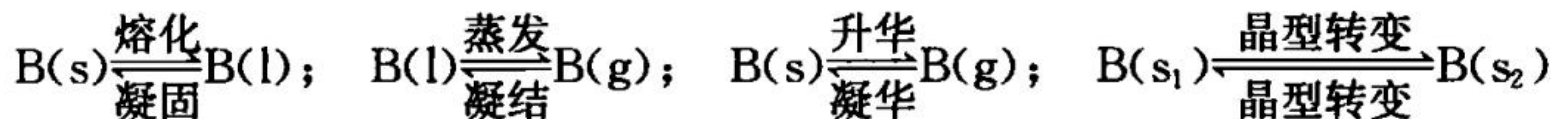
101325Pa下的相变温度-----正常相变点





通常的相变有哪几种情况？什么是可逆相变与不可逆相变？

答 相变按一般状态变换分为四种：熔化、蒸发、升华、晶型转变。



按热力学分为两种：可逆相变与不可逆相变。

物质处于热力学平衡条件下发生的相变成为**可逆相变**，例如液态水在1个大气压(101.325 kPa)、100℃时蒸发成水蒸气的过程。

物质处于亚稳状态或非平衡状态发生的相变称为**不可逆相变**，如在1个大气压(101.325 kPa)、-5℃时过冷水凝结为-5℃冰的过程。

可逆相变与不可逆相变的区别，在于相变时两相的温度、饱和蒸气压是否相等，若相等就是可逆相变，否则是不可逆相变。





凝聚态



熔化和晶型转变，恒温恒压

$$Q_p = \Delta H, W = -p\Delta V \approx 0, \Delta U \approx \Delta H$$

恒温，压力有所变化

$$Q = \Delta U, W = -p\Delta V \approx 0, \Delta U \approx \Delta H$$

蒸发和升华，恒温恒压

$$Q_p = \Delta H, W = -p\Delta V \approx -pV(g) \approx -nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - pV(g) \approx \Delta H - nRT$$

$$\text{或 } \Delta U = Q + W \approx \Delta H - nRT$$




注意计算过程中的近似处理：

※ 冰融化时： $\Delta V_1 \approx 0$ ，则 $\Delta U_1 \approx \Delta H_1$

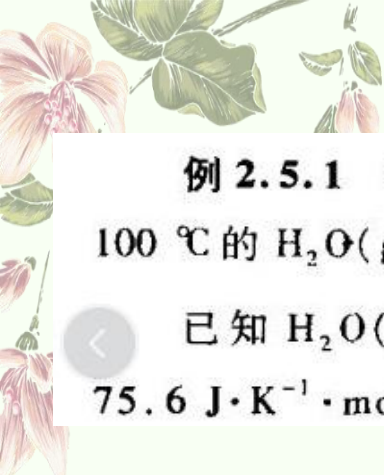
※ 水升温时： $\Delta V_2 \approx 0$ ，则 $\Delta U_2 \approx \Delta H_2$

※ 水蒸发时： $V_{\text{气}} \gg V_{\text{液}}$ ，

则

$$\Delta V = V_{\text{气}} - V_{\text{液}} \approx V_{\text{气}} ,$$

$$W = -p\Delta V \approx -pV_{\text{气}} = -nRT$$

例 2.5.1 3.5 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 于恒定 101.325 kPa 下由 $t_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温并全部蒸发成为 $t_2 = 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。求过程的热 Q 及系统的 ΔU 。

< 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(100\text{ }^\circ\text{C}) = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 25 ~ 100 $^\circ\text{C}$ 范围内水的 $\bar{C}_{p,\text{m}} = 75.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



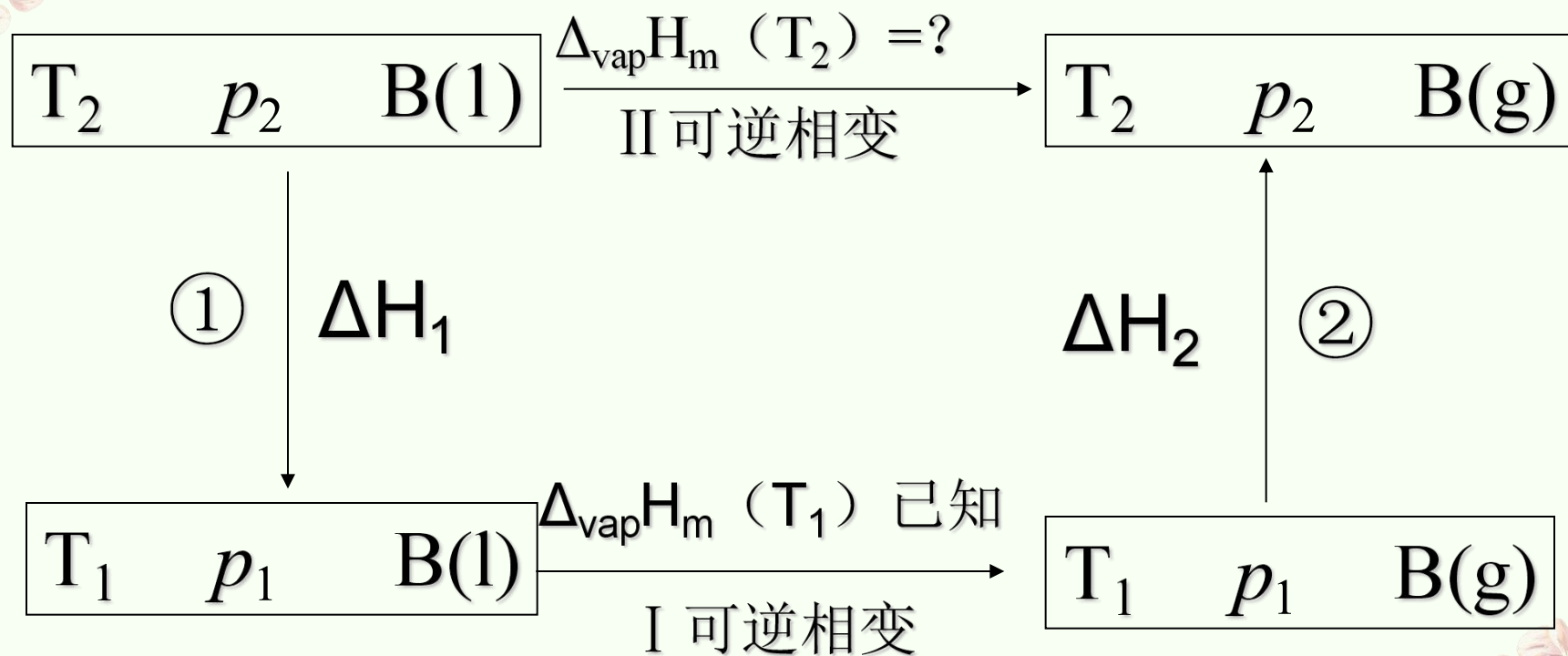


相变焓与温度的关系

相变焓随温度的变化关系，有两种情况：

- ① 可逆相变时，相变焓与温度的关系；
 - ② 不可逆相变时，相变焓与温度的关系。
- 

可逆相变时，相变焓与温度的关系



293.15K, 2.338kPa, $\text{H}_2\text{O}(l)$

$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T_2) = ?$

II 可逆相变

293.15K, 2.338kPa, $\text{H}_2\text{O}(g)$

① ΔH_1

ΔH_2 ②

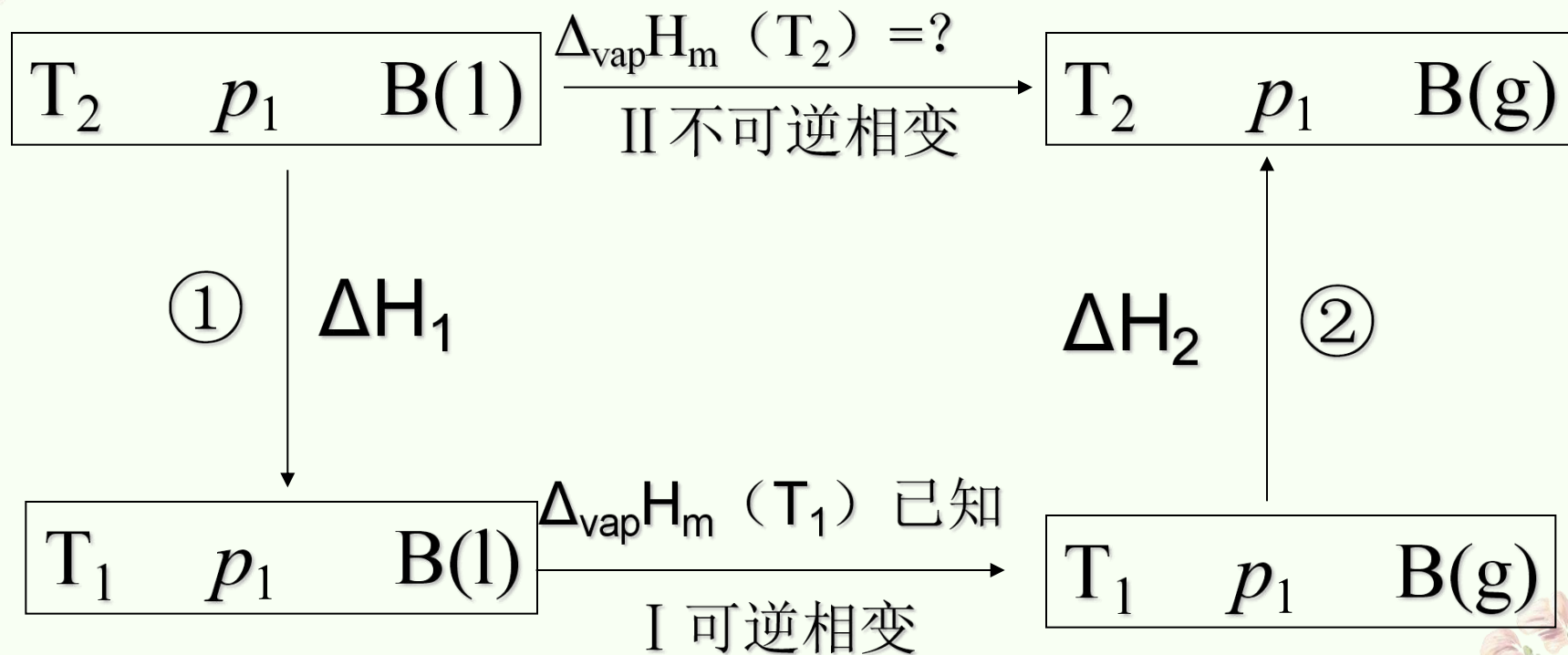
373.15K, 101.325kPa, $\text{H}_2\text{O}(l)$

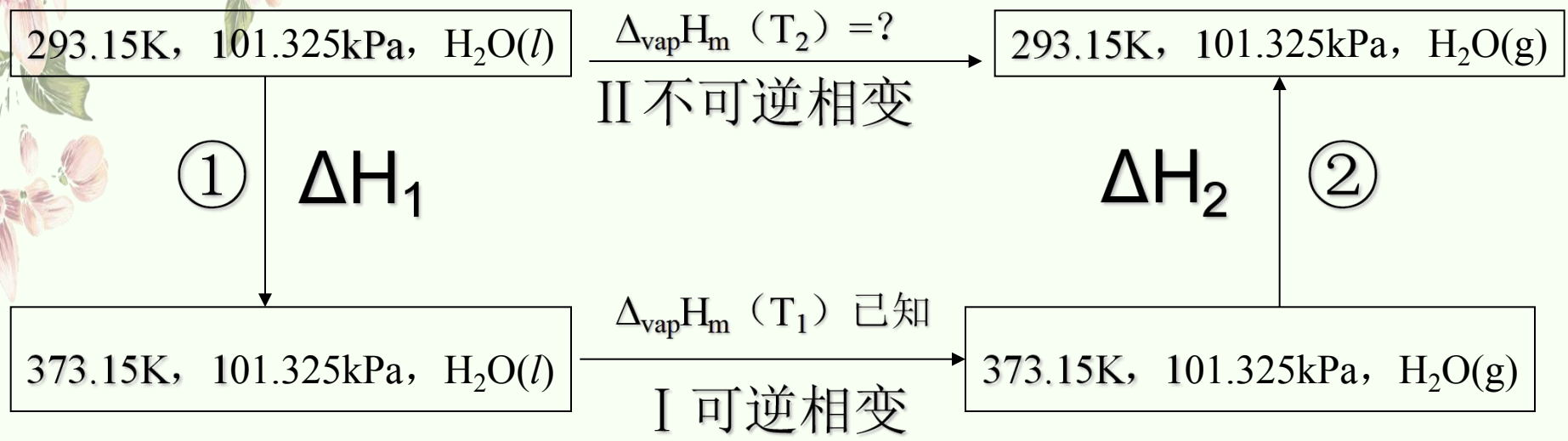
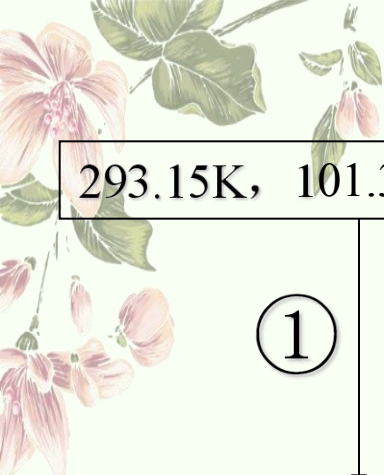
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(T_1)$ 已知

I 可逆相变

373.15K, 101.325kPa, $\text{H}_2\text{O}(g)$

不可逆相变时，相变焓与温度的关系






$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta H_m(\alpha) + \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \Delta H_m(\beta)$$

$$\Delta H_m(\alpha) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\alpha) dT, \Delta H_m(\beta) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)$$

$$\therefore \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

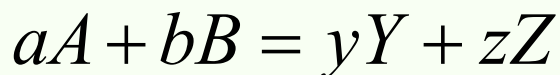
由一个相平衡温度压力的摩尔蒸发焓计算另一相平衡温度压力下的摩尔蒸发焓时，**温度压力都不相同**，在压力影响很小时，上述公式依然可用。





化学计量数、反应进度和标准摩尔反应焓

化学计量数



$$0 = -aA - bB + yY + zZ$$

表示为, $0 = \sum_B \nu_B B$, B 为反应中的原子、分子或离子

ν_B 为化学计量数, 为数字或简分数, 量纲为一。

反应物化学计量数为负, 产物为正, 与反应物减少、产物增加相对应。





化学计量数由反应方程式的写法而定，因此，同一反应可以有不同的化学计量数。

2. 反应进度

化学反应的程度可用反应进度 ξ 表示。其定义式为

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

n_B 为反应方程式中任一物质 B 的物质的量， ν_B 为化学计量数。




$$\int_{\xi_0}^{\xi} d\xi = \int_{n_B(\xi_0)}^{n_B(\xi)} \frac{dn_B}{\nu_B}$$

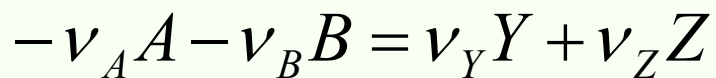
$$\Delta\xi = \xi - \xi_0 = \frac{\{n_B(\xi) - n_B(\xi_0)\}}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

应用反应进度时要指明化学反应方程式。

3. 摩尔反应焓

反应焓 $\Delta_r H$ 是指在一定温度压力下，化学反应中生成的产物的焓与反应掉的反应物的焓之差。





$$\Delta_r H = -n_A H_m^*(A) - n_B H_m^*(B) + n_Y H_m^*(Y) + n_Z H_m^*(Z)$$

反应焓与反应进度之比，即为摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi$$

$$\therefore \Delta_r H_m = \nu_A H_m^*(A) + \nu_B H_m^*(B) + \nu_Y H_m^*(Y) + \nu_Z H_m^*(Z)$$

$$\text{即 } \Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_m^*(B)$$




反应物和产物不处于纯态，则有

$$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_B$$

H_B 为反应式中任一物质的偏摩尔焓。

$$H_B = \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n\}_{\neq i}}$$




标准摩尔反应焓

☞ 标准压力和一个大气压

$$1\text{atm}=101.325\text{kPa}$$

$$p^\theta=100\text{kPa}$$

☞ 气、液、固的标准态

标准压力下的理想气体、纯液体和固体。温度未规定，但常选 **25°C** 。



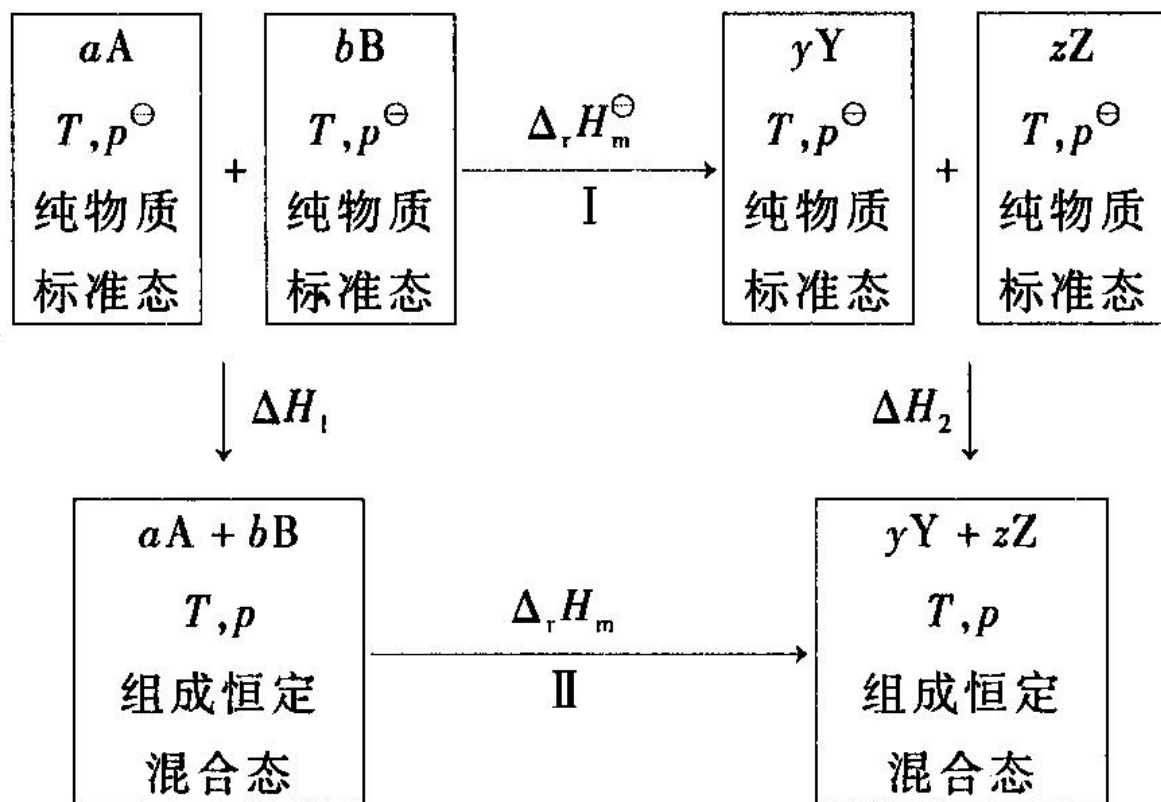


反应中的各个组分均处在温度T的标准态下，
其摩尔反应焓即**标准摩尔反应焓**

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_B \nu_B H_m^\theta(B)$$

- 在**常压**下，化学反应的摩尔反应焓可以认为近似等于**同温度**下该反应的标准摩尔反应焓。
- 反应物和产物**不为纯态**时，在混合焓可以忽略时，仍可以认为摩尔反应焓近似等于**标准**摩尔反应焓。



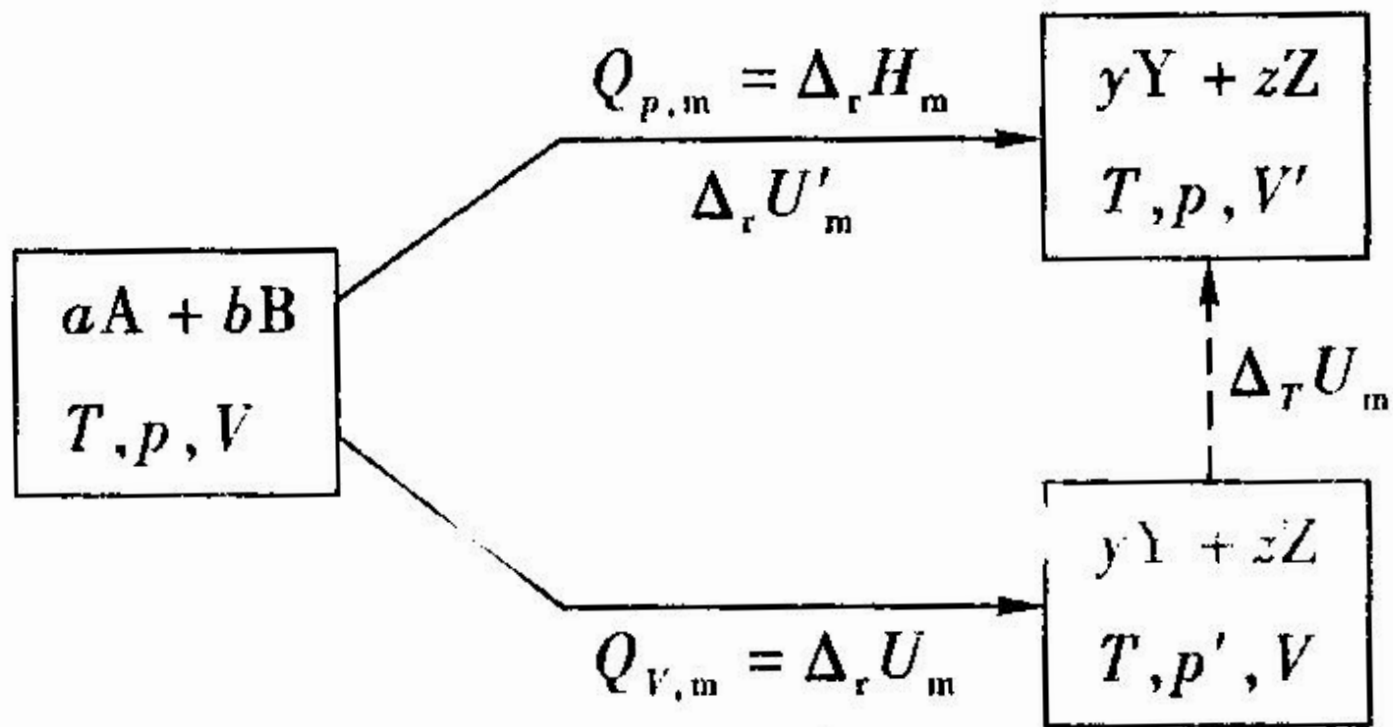


由状态函数法,有

$$\Delta_r H_m^\ominus + \Delta H_2 = \Delta_r H_m + \Delta H_1$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m + \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系




$$\Delta_r U_m = \Delta_r U'_m - \Delta_T U_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U'_m + p\Delta V$$

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = p\Delta V + \Delta_T U_m$$

理想气体与
凝聚态物质

$$\xrightarrow{\Delta_T U_m = 0}$$

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = p\Delta V$$

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = p\Delta V$$

反应前后只考虑气态物质引起的体积变化，按理想气体处理，则

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_{B(g)} RT$$




由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓

计算标准摩尔反应焓

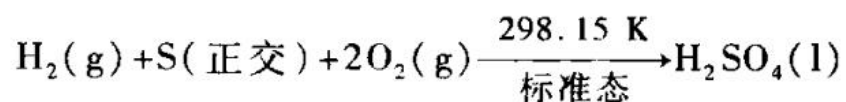
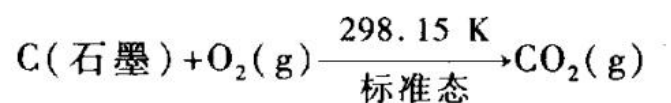
标准摩尔生成焓：一定温度下由热力学**稳定单质**生成化学计量数为1的物质B的标准摩尔反应焓，称为物质B在该温度下的标准摩尔生成焓。符号为 $\Delta_f H_m^\theta$ 。

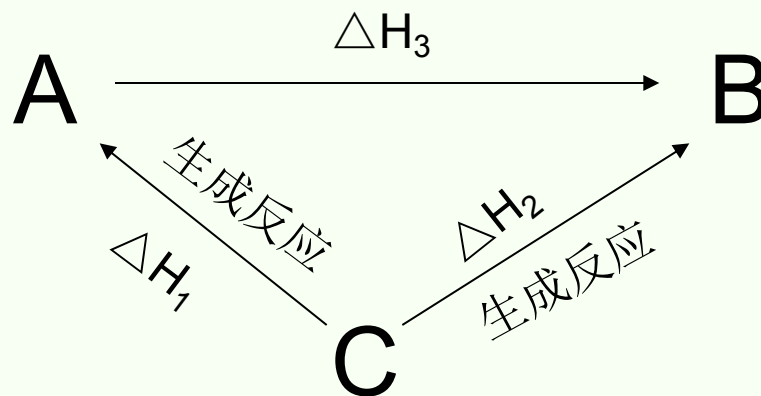
稳定单质的标准摩尔生成焓等于零。





在标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义中,强调生成反应的单质必须是相应条件下稳定的相态。如 298.15 K、 $p^\ominus$ 下碳有石墨、金刚石、无定形碳等几种相态,其中石墨从热力学上是最稳定的,因而在定义含碳元素化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 时以 C(石墨)为准。同理,因 298.15 K、 $p^\ominus$ 下硫的热力学稳定态为正交硫而非单斜硫,故定义含硫元素化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 时以 S(正交)为准。据此,CO₂(g)和 H₂SO₄(l)在 298.15 K 的标准摩尔生成焓分别对应如下生成反应的焓变:





单质集合体

A反应生成B的反应热

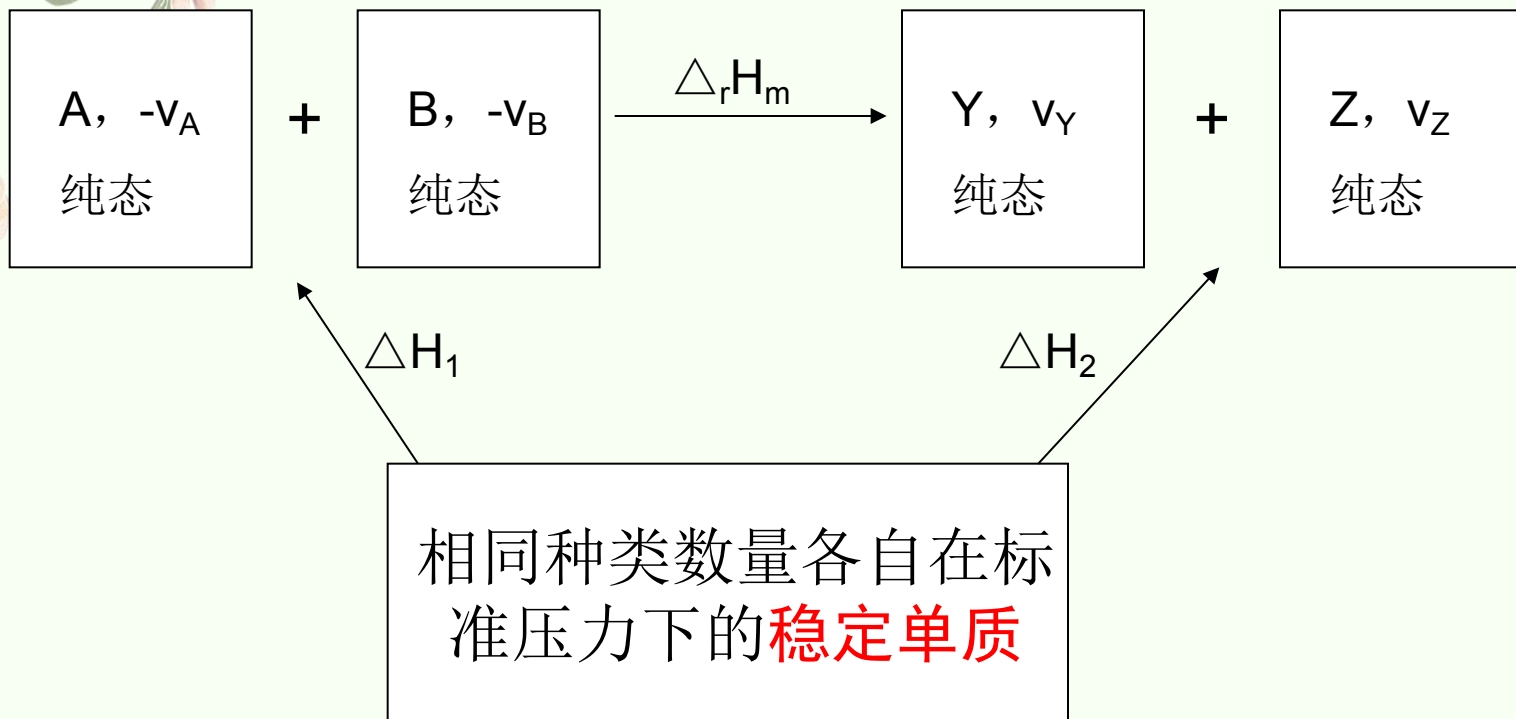
$$\Delta H_3 = \Delta H_2(\text{B生成焓}) - \Delta H_1(\text{A生成焓})$$





反应物

产物



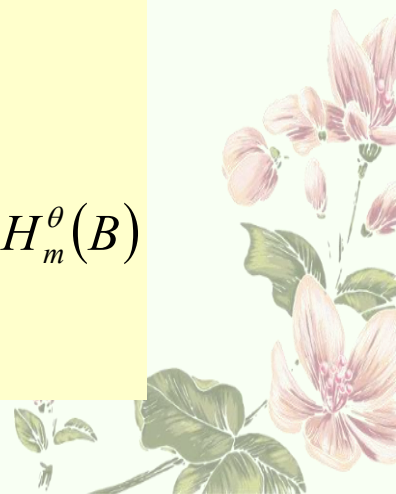
$$\Delta H_1 = -v_A \Delta_f H_m^\theta(A) - v_B \Delta_f H_m^\theta(B)$$

$$\Delta H_2 = v_Y \Delta_f H_m^\theta(Y) + v_Z \Delta_f H_m^\theta(Z)$$

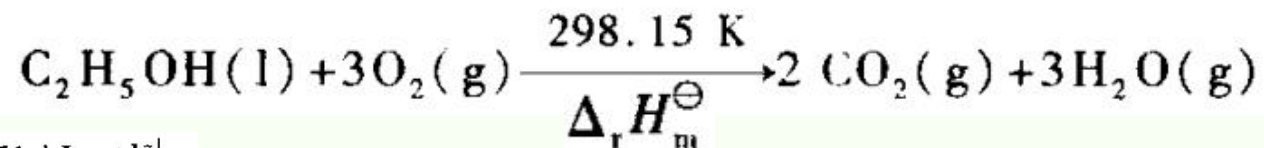
$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= v_Y \Delta_f H_m^\theta(Y) + v_Z \Delta_f H_m^\theta(Z) + v_A \Delta_f H_m^\theta(A) + v_B \Delta_f H_m^\theta(B)$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = \sum_B v_B \Delta_f H_m^\theta(B)$$



例 2.7.1 试计算如下反应在 298.15 K 下的 $\Delta_r H_m^\ominus$:



$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



标准摩尔燃烧焓和由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

标准摩尔燃烧焓：一定温度下化学计量数为-1的物质**B**与氧气进行完全燃烧反应，生成规定的燃烧产物时，标准摩尔反应焓称为**B**在该温度下的标准摩尔燃烧焓。符号为 $\Delta_c H_m^\theta$ 。

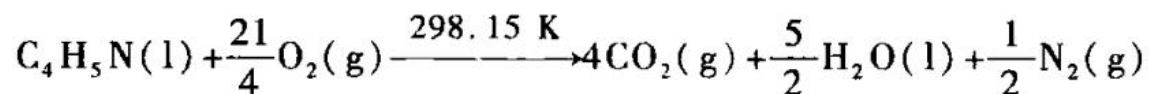
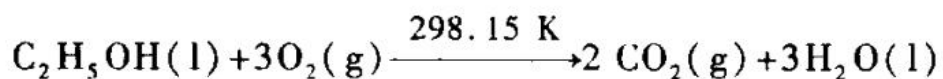
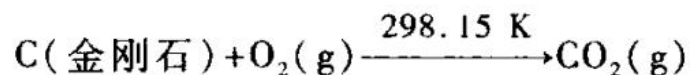
各元素完全氧化物的燃烧焓为零。

燃烧产物的规定：48页



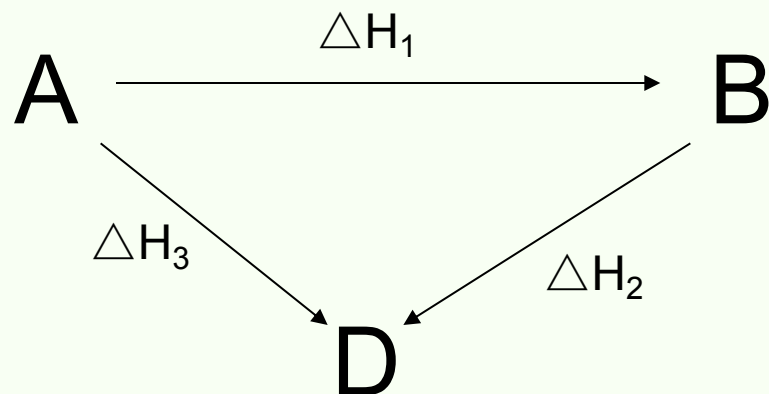


上述定义中,“完全氧化”是指在没有催化剂作用下的自然燃烧。如物质中含 C 元素,完全氧化后的最终产物为 $\text{CO}_2(\text{g})$,而不是 $\text{CO}(\text{g})$;若含 H 元素,其完全氧化物规定为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,而非 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;若含 S 元素,其完全氧化物规定为 $\text{SO}_2(\text{g})$,不是 $\text{SO}_3(\text{g})$;若含 N 元素,完全氧化后规定生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 。如 298.15 K、各反应组分均处在标准态下如下反应



的标准摩尔反应焓分别为 298.15 K 下 $\text{C}(\text{金刚石})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 、 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l})$ (液态吡啶)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。





燃烧标准
产物集体

A反应生成**B**的反应热：

$$\Delta H_1 = \Delta H_3(\text{A燃烧热}) - \Delta H_2(\text{B燃烧热})$$

相同数量各自在标准压
力下的规定**燃烧产物**

ΔH_1

$xO_2(g)$, 纯
态

ΔH_2

$xO_2(g)$, 纯
态

+

+

A, $-v_A$
纯态

+

B, $-v_B$
纯态

$\Delta_r H_m^\theta$

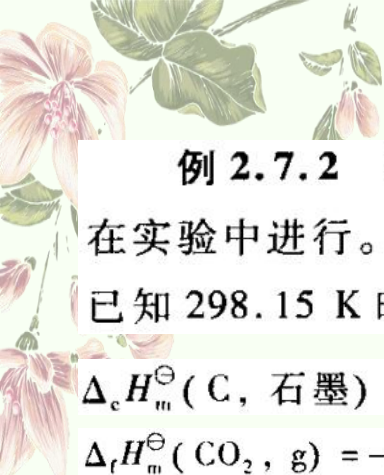
Y, v_Y
纯态

+

Z, v_Z
纯态

反应物

产物



例 2.7.2 许多有机化合物与氧进行完全氧化反应很容易,而要由单质直接合成却难以在实验中进行。因此,有些化合物的标准摩尔生成焓是可以由标准摩尔燃烧焓转算得出的。已知 298.15 K 时苯乙烯(g)的 $\Delta_c H_m^\ominus = -4\,437\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求其同温度下的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

$\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨})$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$ 分别与 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 相等

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_1 = -\nu_A \Delta_c H_m^\theta(A) - \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$

$$\Delta H_2 = \nu_Y \Delta_c H_m^\theta(Y) + \nu_Z \Delta_c H_m^\theta(Z)$$

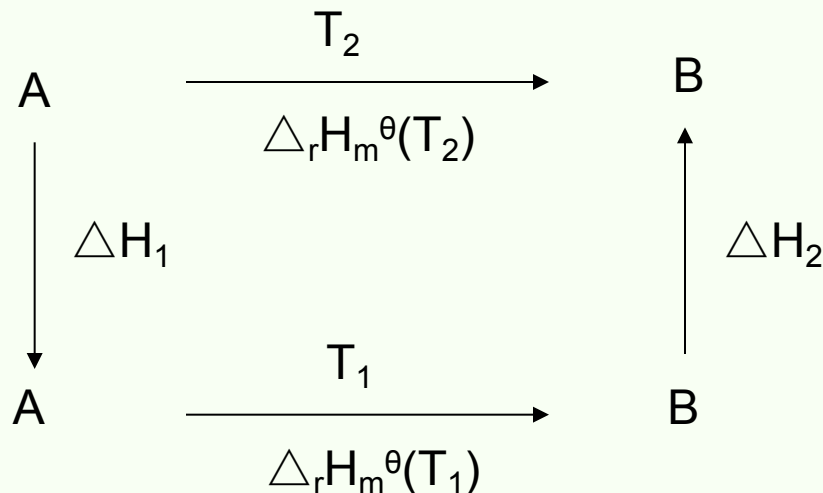
$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m^\theta + \Delta H_2$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$

上述表明：一定温度下有机化学反应的标准摩尔反应焓，等于同样温度下反应前后各物质的标准摩尔燃烧焓与其化学计量数的乘积之和的负值。



标准摩尔反应焓随温度的变化——基希霍夫公式



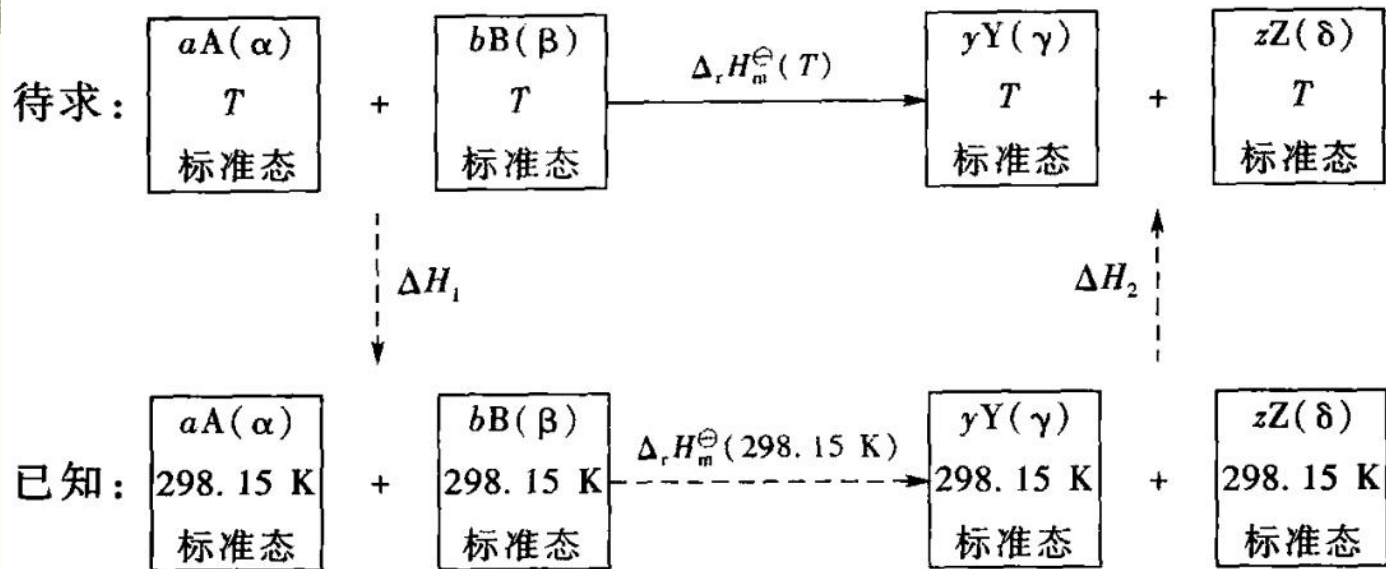
$$\Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\theta(T_1)$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}^\theta(A) \cdot dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^\theta(B) \cdot dT$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}^\theta(A) \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^\theta(B) \cdot dT$$

$$= \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}^\theta(B) - C_{p,m}^\theta(A)] \cdot dT = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} \cdot dT$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_T^{298.15\text{ K}} [aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)] dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15\text{ K}}^T [yC_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)] dT$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \int_{298.15\text{ K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m} &= [yC_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)] - [aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)] \\ &= \sum \nu_B C_{p,m}(B, \beta) \end{aligned}$$



基希霍夫公式： 化学反应的标准摩尔反应焓随温度的变化率等于反应物及产物的标准摩尔定压热容与其化学计量数的乘积之和。

反应的温度区间，反应物和产物不发生相变化

$$\Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\theta dT$$

$$C_{p,m}^\theta = a + bT + cT^2$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\theta = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3$$





非恒温反应过程热的计算

✂ 爆炸反应瞬时完成，可认为系统与环境间是**绝热的**，产物的温度可达到最高。

✂ 恒压绝热燃烧反应所能达到的最高温度称为**最高火焰温度**，恒容绝热爆炸反应在产物达到最高温度时，系统内的压力也最大。

✂ 恒压燃烧最高火焰温度的依据： $Q_p = \Delta H = 0$

✂ 恒容爆炸最高温度的依据： $Q_v = \Delta U = 0$



例 2.7.5 甲烷与过量 100% 的空气混合,于始态 25 ℃、101.325 kPa 条件下燃烧,求燃烧产物能达到的最高温度。假设空气中仅有 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$,且两者物质的量之比为 21/79,所需热容及燃烧焓数据见附录。

以 1 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 作计算基准,过程始态各物质的量为

甲烷:1 mol

理论需 $\text{O}_2(\text{g})$ 量: $2 \times 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$

过量 $\text{O}_2(\text{g})$ 量: $2 \times 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$

始态中 $\text{O}_2(\text{g})$ 总量:4 mol

始态中 $\text{N}_2(\text{g})$ 量: $4 \text{ mol} \times \frac{0.79}{0.21} = 15.05 \text{ mol}$

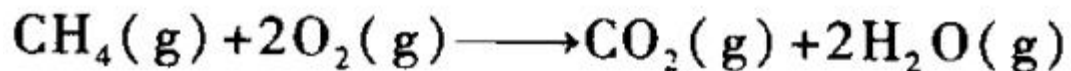
过程末态各物质的量为

生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 量:1 mol

生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 量:2 mol

过量 $\text{O}_2(\text{g})$ 量:2 mol

$\text{N}_2(\text{g})$ 量:15.05 mol





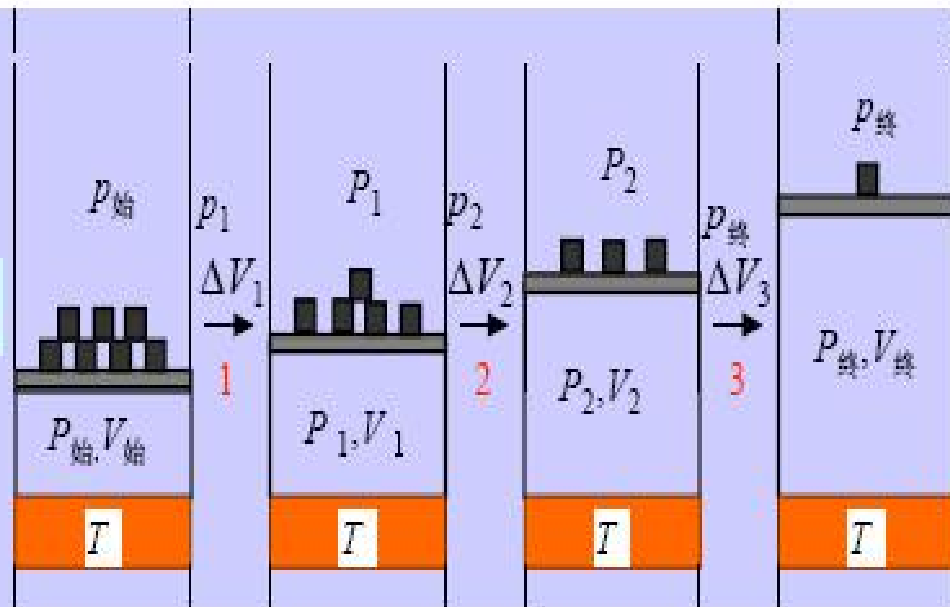
可逆过程与可逆过程体积功

可逆过程：将推动力无限小、系统内部及系统与环境间在无限接近平衡条件下进行的过程。

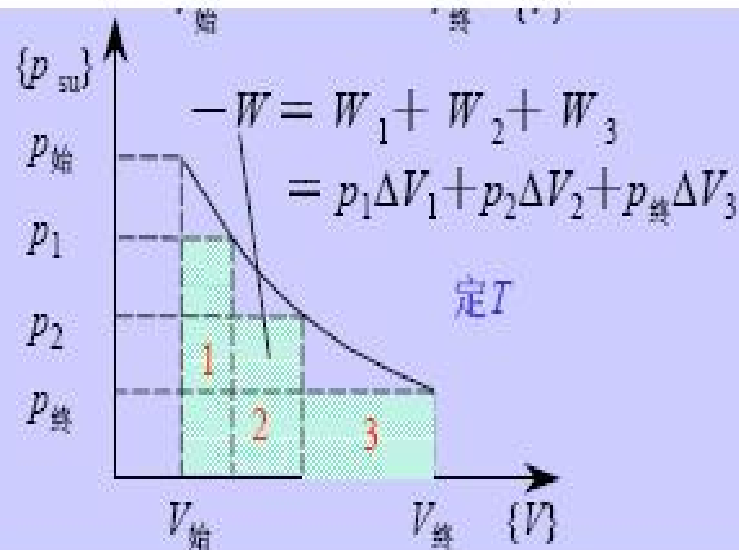
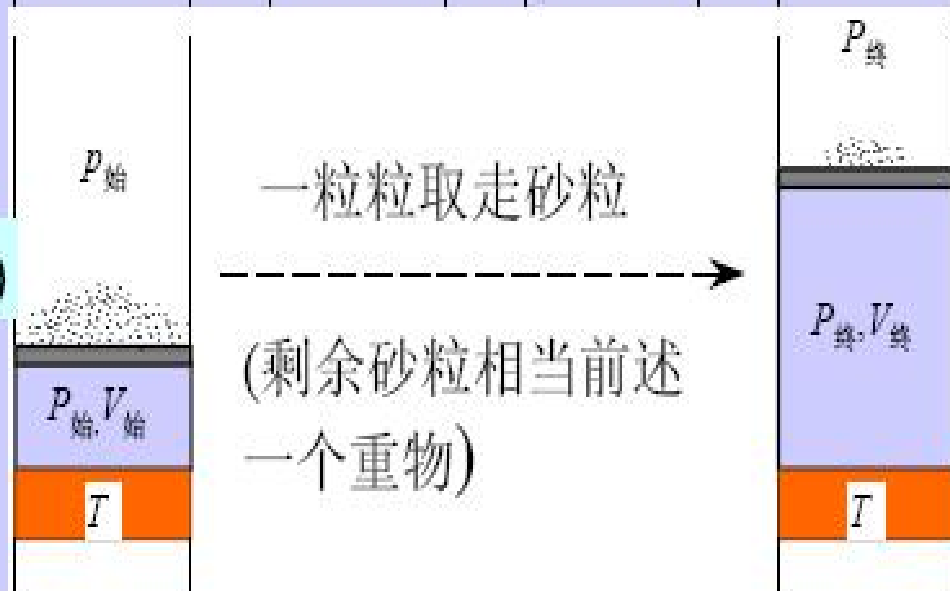
$$T_{\text{环}} = T \pm dT \quad (dT \text{ 为无限小值})$$

$$P_{\text{环}} = P \pm dP$$

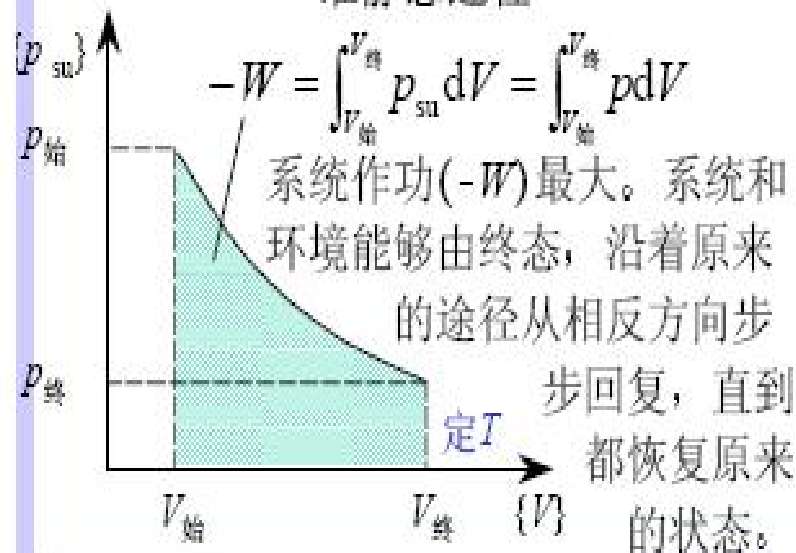

(ii)



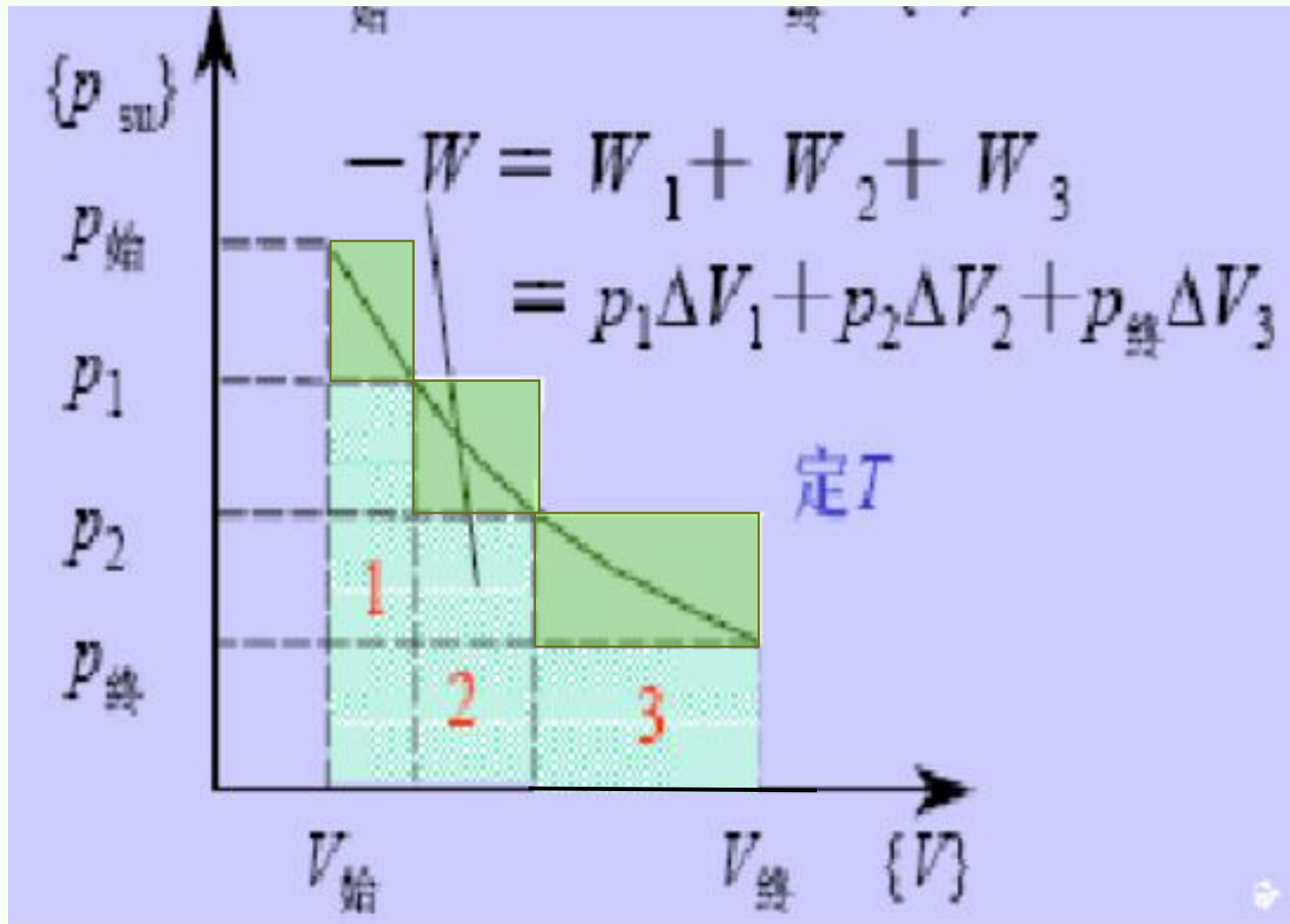
(iii)



准静态过程



压缩过程





可逆过程特点：

 **过程的推动力无限小，经过一系列的平衡态，过程进行得无限缓慢。**

 **过程结束后，系统沿原途径逆向进行回复到原状态，则环境也同时回复到原状态。**

 **返回时，系统与环境完全复原，没有留下任何“能量痕迹”，这正是“可逆”的含义。**

 **可逆过程系统对环境作最大功；环境对系统作最小功。**





可逆与不可逆的瞬间分析

- 不可逆过程：状态变化由一平衡态开始，经历一系列无法描述的非平衡的瞬间“状态”而最终达到另一个平衡状态。
 - 可逆过程：从平衡的始态出发，经历一系列平衡状态，沿固定路径到达平衡末态的过程。
 - 若令过程逆向进行，逆向可逆过程一定经历原可逆过程所经历的所有平衡状态点而沿原路径回到始态。而逆向不可逆过程，因不存在明确的中间状态，可逆状态无从谈起。
- 

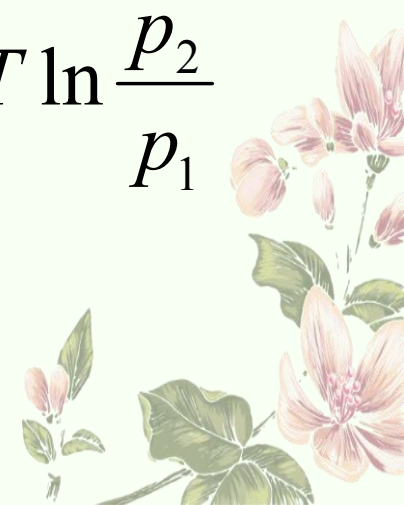


理想气体恒温可逆过程

恒温： $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = -W$

$$\delta W_r = -pdV \text{ 或者 } W_r = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

把 $p = \frac{nRT}{V}$ 代入，

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$




理想气体绝热可逆过程

$$\delta Q_r = 0, dU = \delta W_r = -pdV$$

$$dU = nC_{V,m}dT, p = \frac{nRT}{V}$$

$$\therefore nC_{V,m}dT = -\frac{nRT}{V}dV \Rightarrow C_{V,m}d \ln T + R d \ln V = 0$$

$$\therefore \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^R = 1$$



$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{p,m}} \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-R} = 1 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{C_{V,m}} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{C_{p,m}} = 1 \Rightarrow \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = 1$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^R = 1 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1$$




理想气体绝热可逆体积功

$$\begin{aligned} W_{a,r} &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \\ &= \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

$$W_{a,r} = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

思考：绝热不可逆体积功如何计算？





节流膨胀与焦耳—汤姆逊效应

理想气体 U 与 H 是温度的函数，即恒温下， P 、 V 变化时， U 、 H 不变；或 U 、 H 不变， P 、 V 变化时， T 不变。而实验表明真实气体 U 、 H 是 P 、 V 的函数。



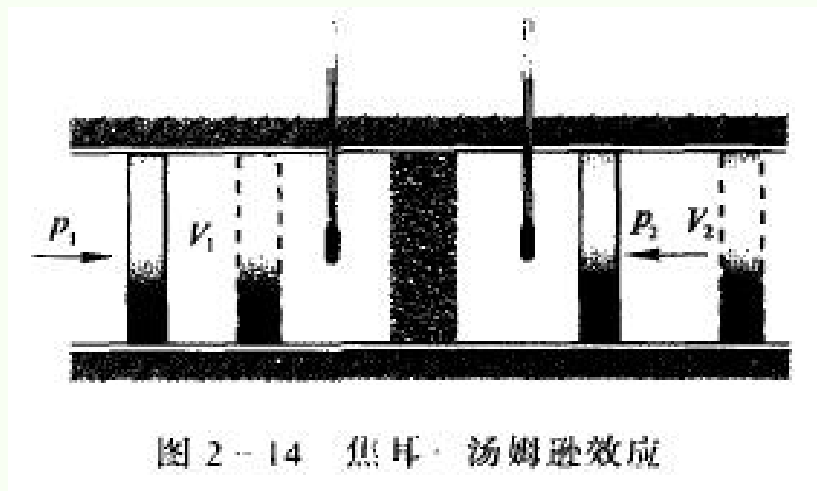


图 2-14 焦耳·汤姆逊效应

➤ **绝热**圆桶中的气体用一个**多孔塞**分成两部分，左面压力 $P_1 >$ 右面压力 P_2 。将左方活塞徐徐推进，使 V_1 体积的气体**在恒压下**流入右方，同时右方活塞将缓缓推出，并维持原来压力，推出的体积为 V_2 。

➤ 多孔塞的作用是使气体流过后不致于引起强烈湍流，保持恒定压差，因此这种过程称为**节流过程**。实验中直接测定气体温度，结果发现，温度改变了，这种现象称**焦耳-汤姆逊效应**，又叫**节流效应**。



➤绝热过程 $Q=0$ 。

➤系统左面从环境得到功 P_1V_1 ;右面系统对环境做功 P_2V_2 , 系统所得净功为 $P_1V_1-P_2V_2$,

➤代入第一定律

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2,$$

➤所以

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 \text{ 或 } H_2 = H_1$$

➤说明节流过程是个等焓过程。



* Joule-Thomson系数

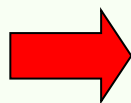
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

等焓过程中,温度随压力的变化。可与 p - V - T + C_p^{ig} 的关系联系起来, 如下:

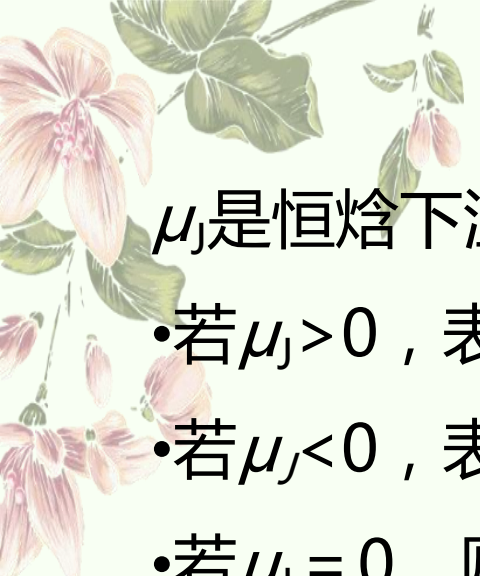
$$dH = \left(\partial H / \partial T \right)_p dT + \left(\partial H / \partial p \right)_T dp = 0$$

$$dH = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp = 0$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$



$$\mu_J = \frac{\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]}{C_p}$$



μ_J 是恒焓下温度对压力的变化率。

- 若 $\mu_J > 0$ ，表示节流后，气体的温度降低；
- 若 $\mu_J < 0$ ，表示温度上升；
- 若 $\mu_J = 0$ ，则温度不变。

可联系公式考虑

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

焦耳 - 汤姆逊效应在工业上的重要应用就是致冷。

在 $\mu_J > 0$ 的区域，将高温气体通过节流阀（减压阀）迅速降低压力，可使气体冷却。

各条恒焓线（实线部分）上，

- 左边的 $\mu_J > 0$ ，
- 右边的 $\mu_J < 0$ ，
- 中间有一点 $\mu_J = 0$ ，称为转变点。

把各恒焓线上的转变点联结起来，就成为转变曲线（虚线部分）

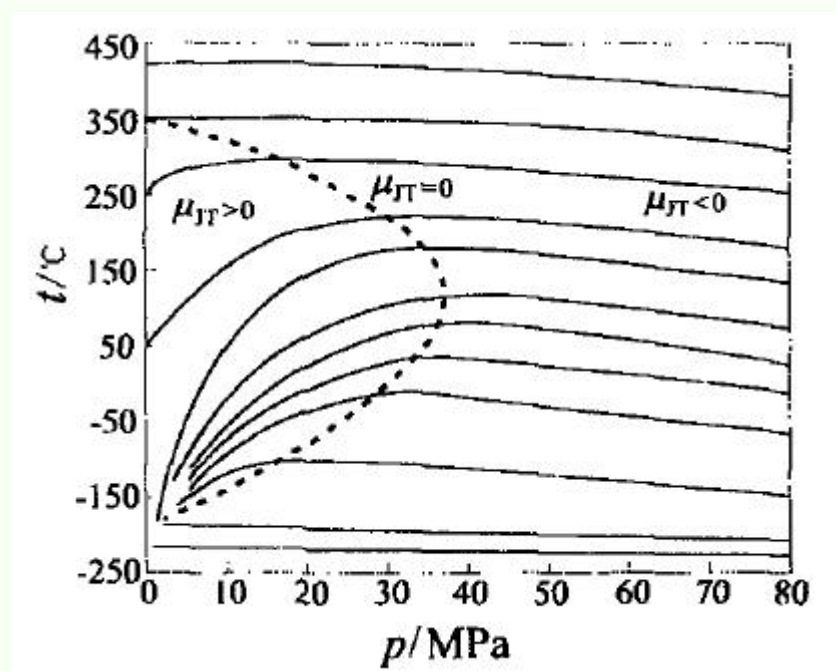


图 2 15 N_2 的恒焓线(实线)和焦耳 - 汤姆逊转变曲线(虚线)
引自 Roebuck J R, Osterberg H.
Phys Rev, 1935, 48:450.



1. 1mol 理想气体经历绝热可逆过程，下列过程功的计算式中，错误的是（ ）。

- A. $C_V(T_2 - T_1)$ B. $C_p(T_2 - T_1)$ C. $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ D. $\frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$



谢谢观赏

