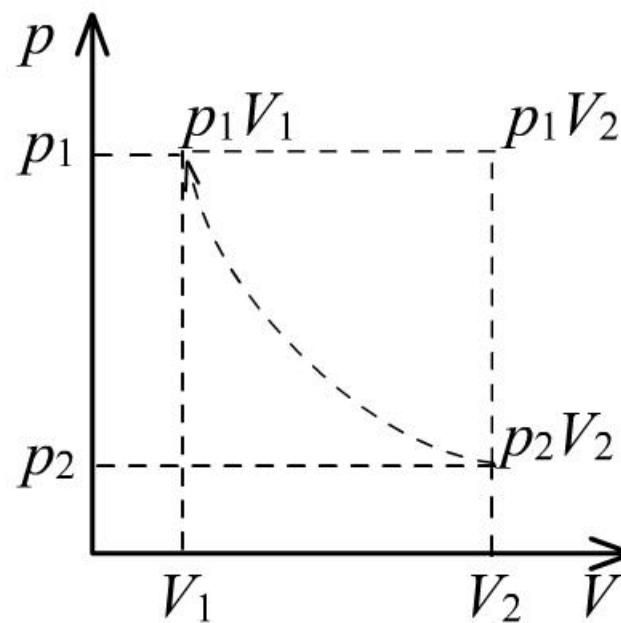
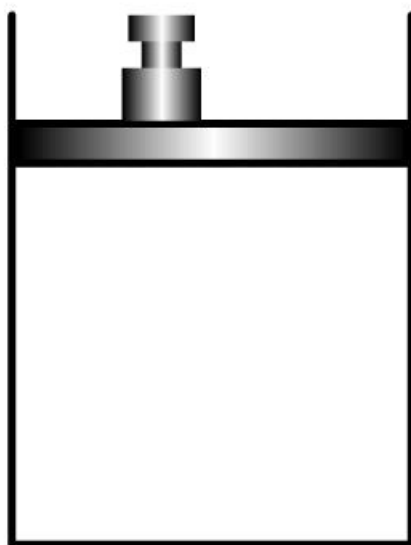
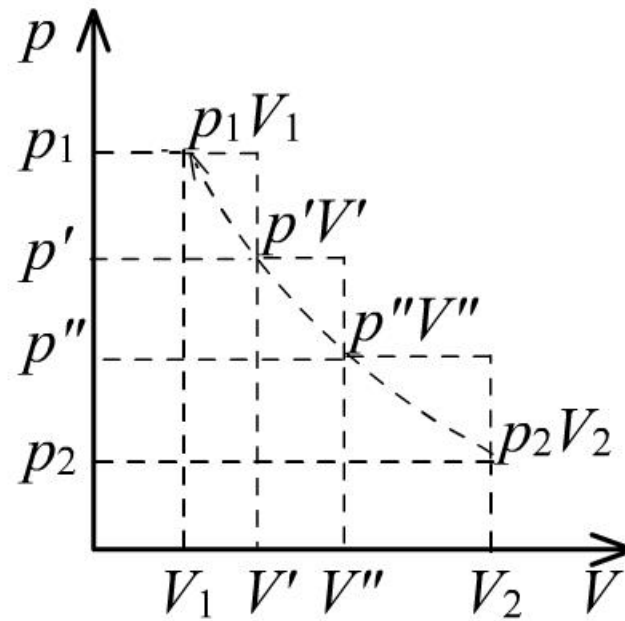
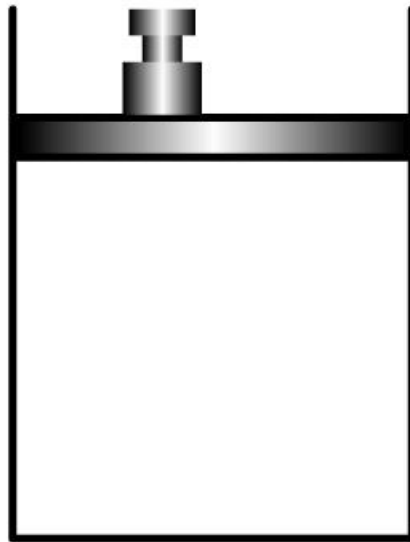


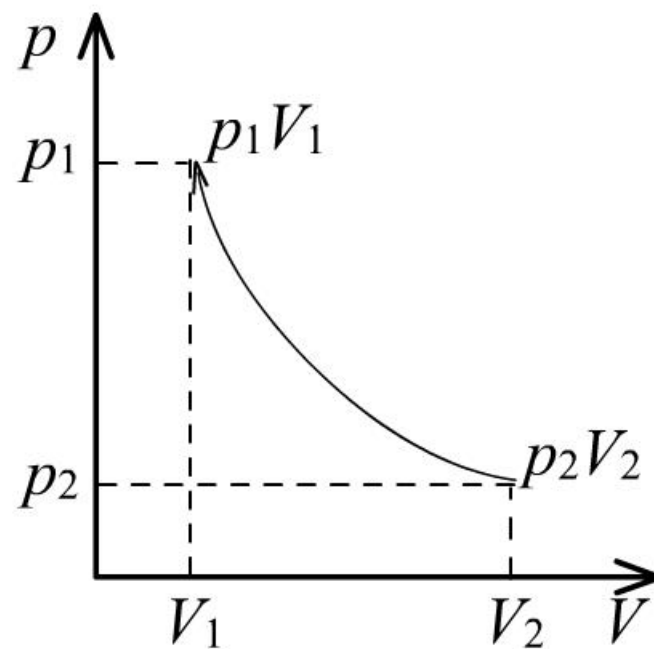
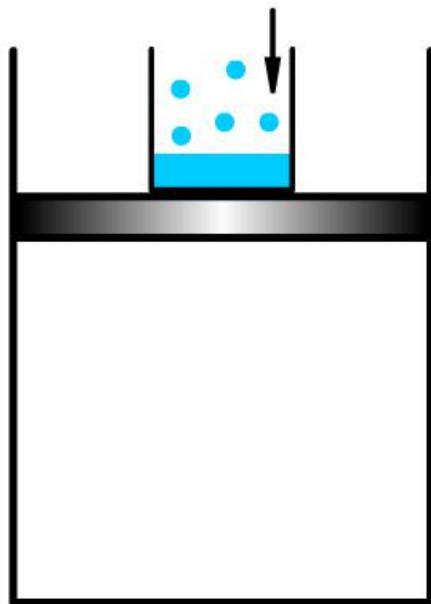
一次等外压压缩

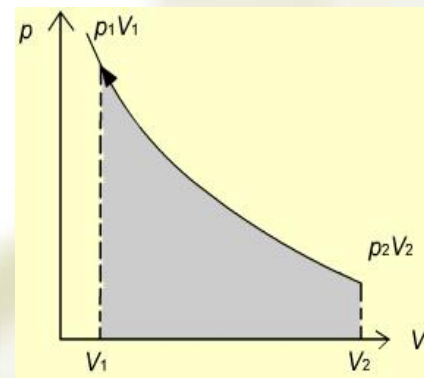
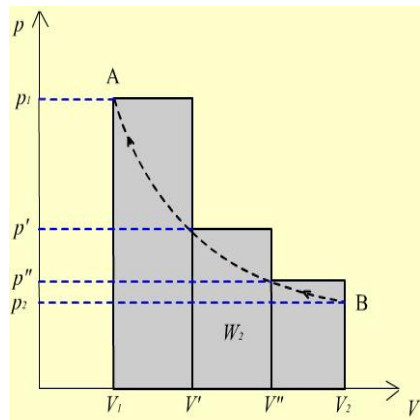
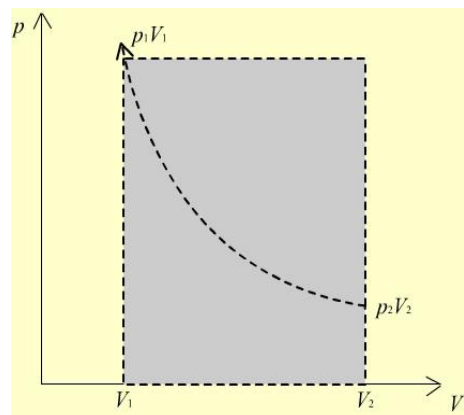
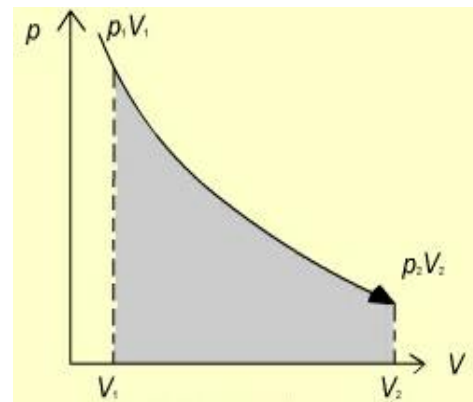
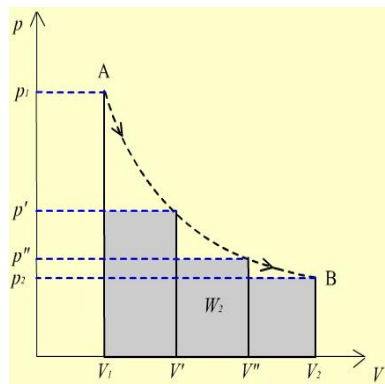
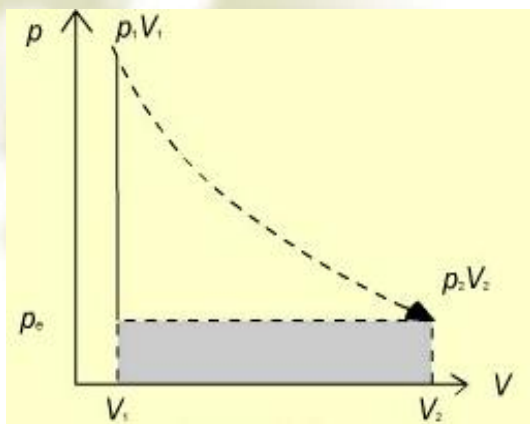


多次等外压压缩



可逆压缩





2. 可逆过程 (*reversible process*)

(1) 可逆过程是在系统内部以及系统与环境之间都无限接近于平衡的条件下进行的。

(2) 在可逆过程进行的任一瞬间，如果将条件变化无穷小量，过程反向进行，且当系统循原途径返回到初始状态时，环境也同时完全复原。



图 2-5 可逆相变示意图

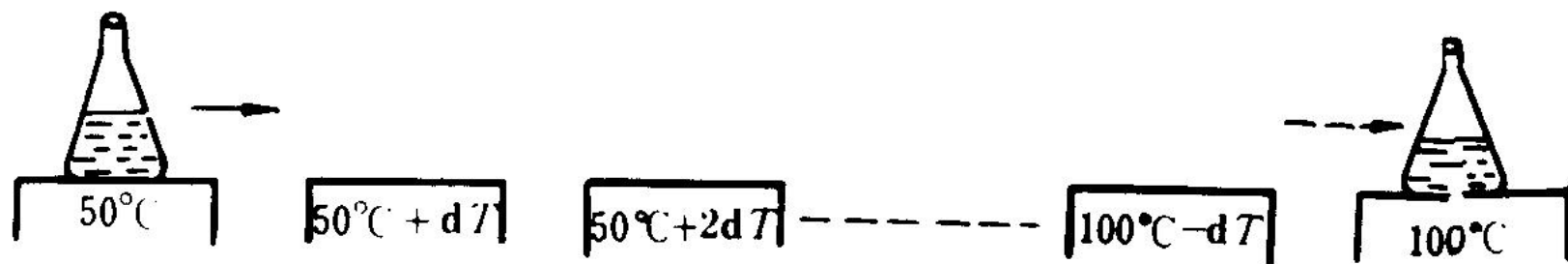


图 2-6 可逆升温过程示意图

3. 绝热过程 (*addiabatic process*)

绝热 $\delta Q_r = 0$ ，由第一定律： $dU = \delta Q_r + \delta W_r$
得： $dU = \delta W_r$

理想气体可逆有： $nC_{V,m}dT = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$

进一步整理得： $C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$

$$C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = -R \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

$$C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) = -R \ln(V_2 / V_1) = (C_{V,m} - C_{p,m}) \ln(V_2 / V_1)$$

$$T_2 / T_1 = (V_2 / V_1)^{1 - \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}}$$

令： $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$

$$T_2 / T_1 = (V_2 / V_1)^{1-\gamma}$$

即：

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

结合理想气体状态方程，可推出另外两个绝热可逆状态方程：

理想气体绝
热可逆方程

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_1 V_1^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$W = \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

由绝热可逆方程式求出终态温度 T_2 ,
就可求出相应的体积功:

$$W_r = \sum \delta W_r = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

对于不可逆绝热过程, 上式仍适用

例：在273.2K和1.0MPa压力下，10dm³理想气体，用下列几种不同方式膨胀到最后压力为1.0×10⁵Pa

(1) 等温可逆膨胀

(2) 绝热可逆膨胀

(3) 在外压恒定为1.0×10⁵Pa下绝热膨胀

试计算上述各过程的Q、W、ΔU、ΔH。假定C_{V,m}=12.47J·K⁻¹·mol⁻¹，且与温度无关

解

$$n = \frac{pV}{RT} = 4.403 \text{ mol}$$

$$(1) \Delta U_1 = \Delta H_1 = 0 \quad -Q_1 = W_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = -23.03 \text{ kJ}$$

$$(2) \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1.667$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = 108.7 \text{ K}$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m} \Delta T = -9.032 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m} \Delta T = -15.05 \text{ kJ}$$

$$W_2 = \Delta U_2; \quad Q_2 = 0$$

$$\because Q = 0 \therefore W = \Delta U$$

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

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{环}}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$\Rightarrow T_2 = 174.8\text{K}$$

$$\Delta U_3 = nC_{V,m}\Delta T = -5.403\text{kJ}$$

$$\Delta H_3 = nC_{p,m}\Delta T = -9.003\text{kJ}$$

$$W_3 = \Delta U_3; \quad Q_3 = 0$$

当系统从同一初态出发，经过绝热过程膨胀到相同压力的末态时，可逆过程末态的温度低于不可逆过程末态的温度，可逆过程系统对环境作的功大于不可逆过程系统对环境作的功。

两种功的投影图

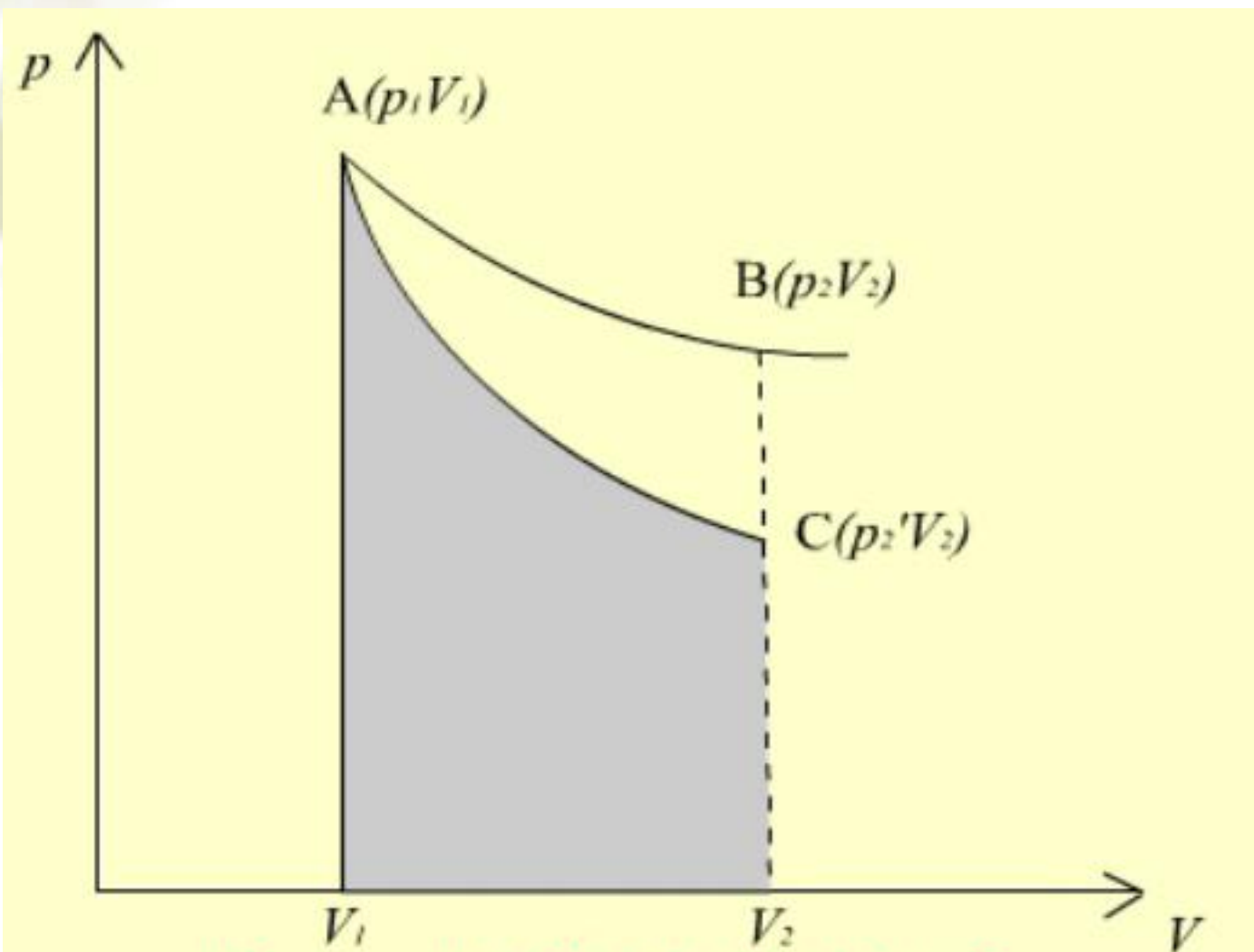


图1.6 绝热可逆过程 (AC) 与
等温可逆过程 (AB) 功的图解 (示意图)

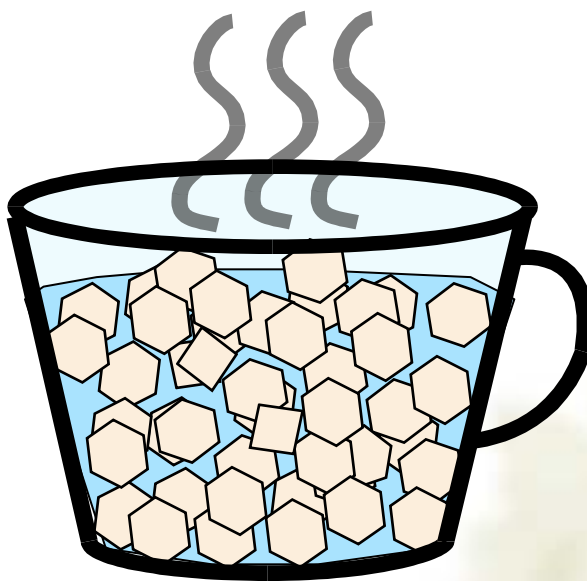
§ 2.7 相变化过程

1、相变焓

相：系统中性质完全相同的均匀部分。



物质从一个相转移至另一相的过程，称为相变化过程。



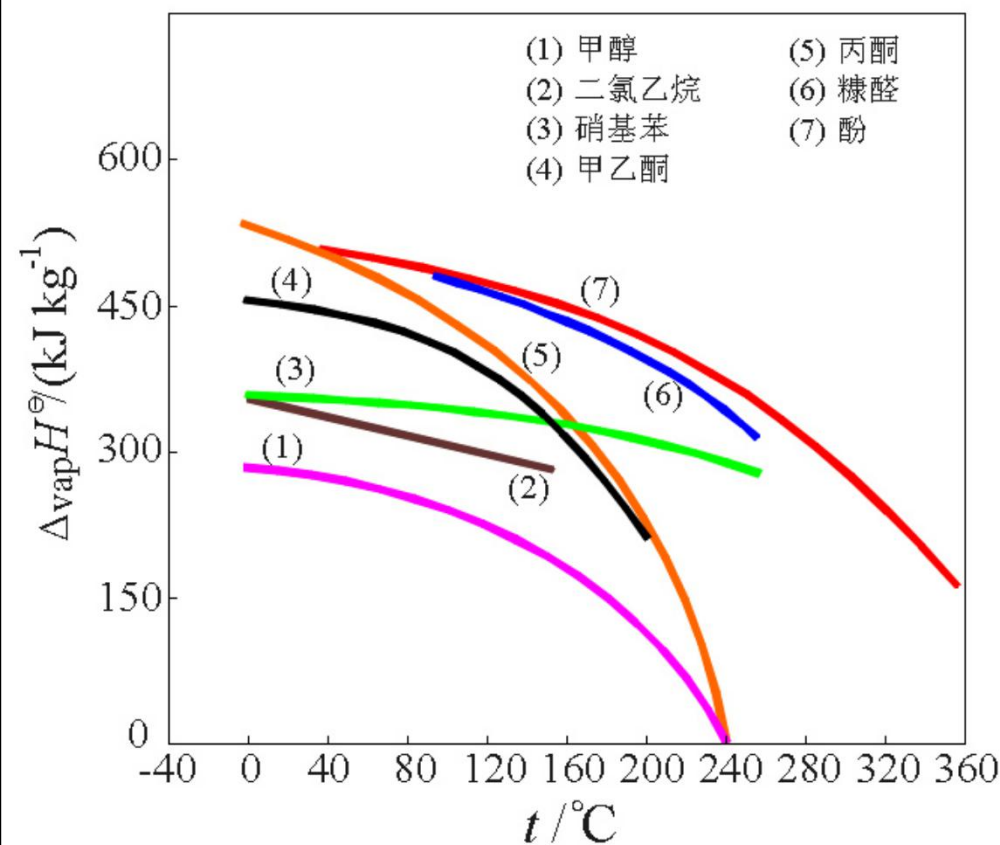
相变化过程中系统吸收或放出的热称相变热或相变焓

例如： $\Delta_{vap}H$ 、 $\Delta_{fus}H$ 、 $\Delta_{sub}H$ 、 $\Delta_{tru}H$ 等，

也可以 $\Delta_i^g H$ 、 $\Delta_s^l H$ 、 $\Delta_s^g H$ 、 $\Delta_\alpha^\beta H$ 表示

焓是广度量，通常将1摩尔的物质相变称为**摩尔相变焓**

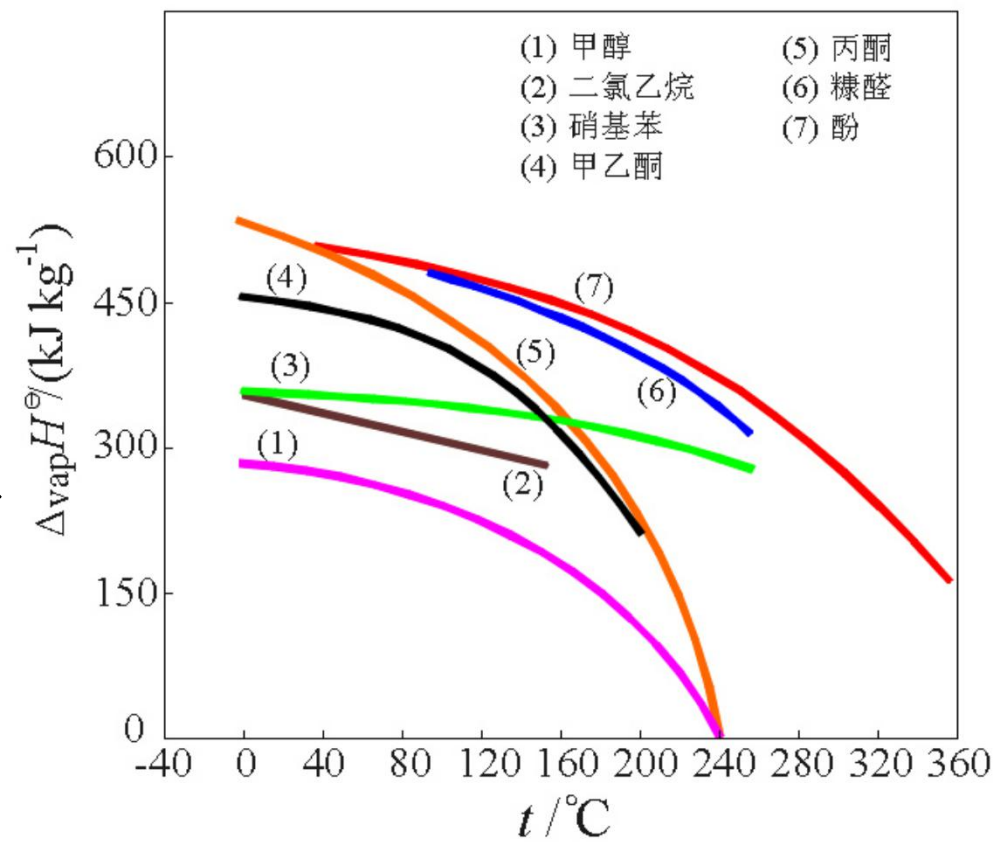
以 $\Delta_i^g H_m$ 表示，单位为 $J \cdot mol^{-1}$



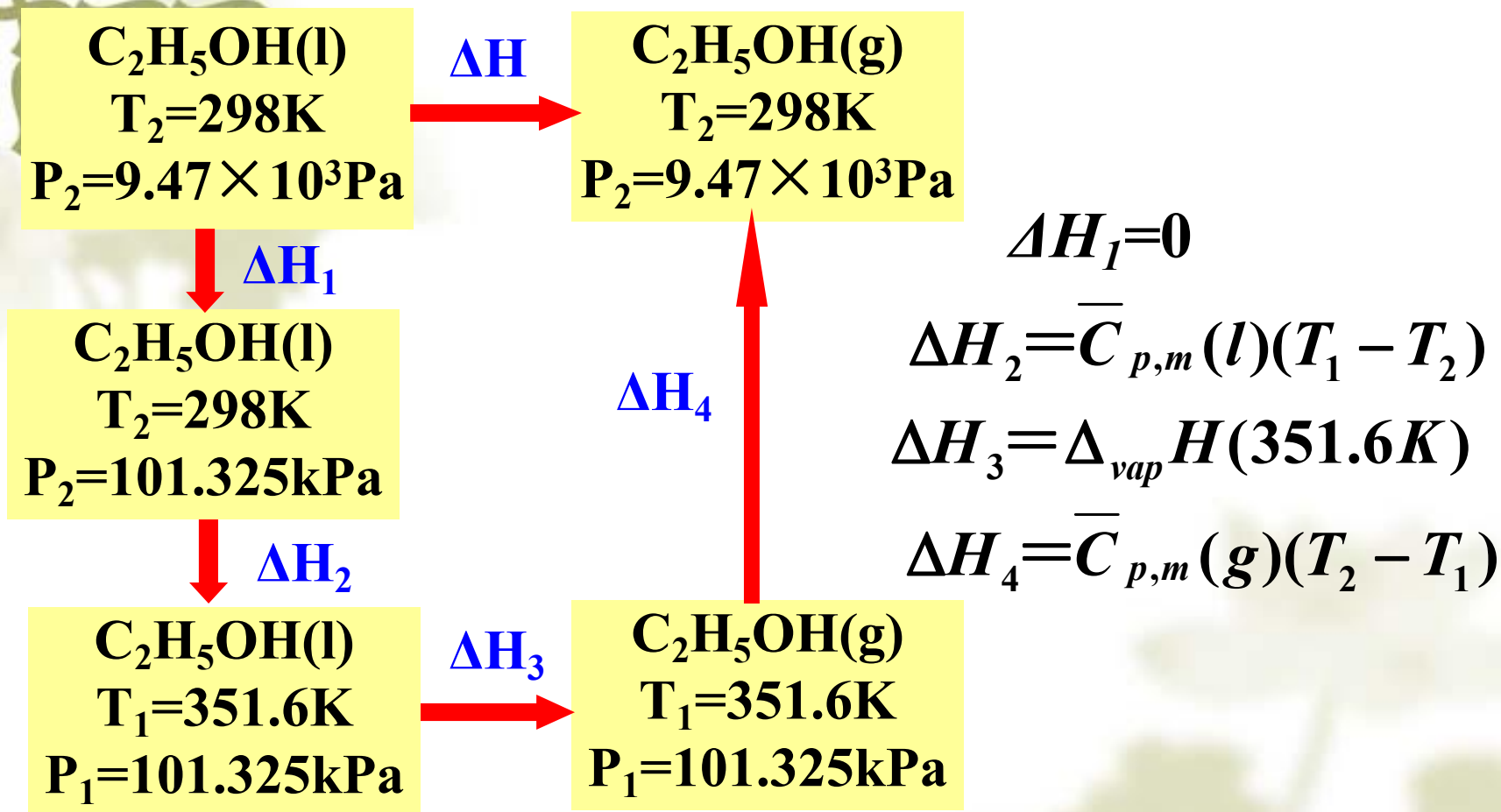
- ◆ 相变焓是物质的特性
- ◆ 相变焓是温度的函数，在临界点相变焓为零

2. 相变焓与温度之间的关系

从手册上查到的是正常相变（101.325kPa下平衡温度）的相变焓。

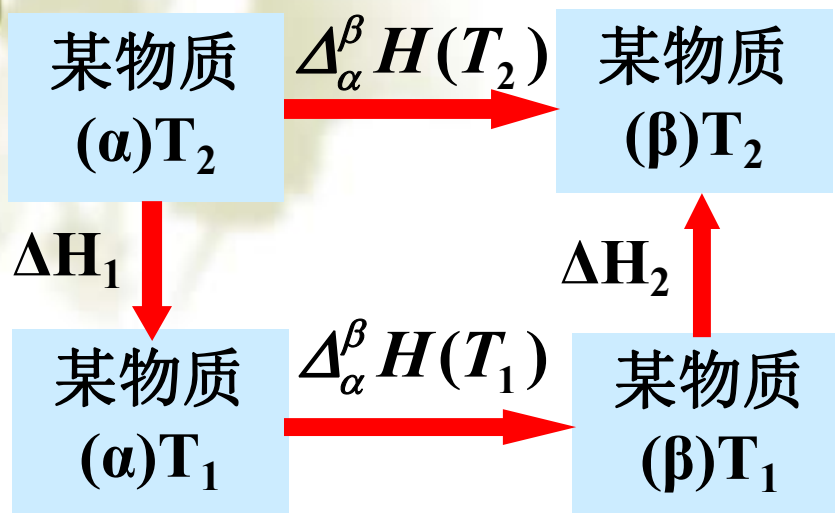


例：乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的正常沸点为 78.4°C ，在此温度下 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 38.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算 25°C 时乙醇的 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 。已知 25°C 乙醇的饱和蒸气压约为 $9.47 \times 10^3\text{Pa}$ 。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ 的平均定压摩尔热容分别为 111.46 和 $78.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 40.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

推广至一般



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

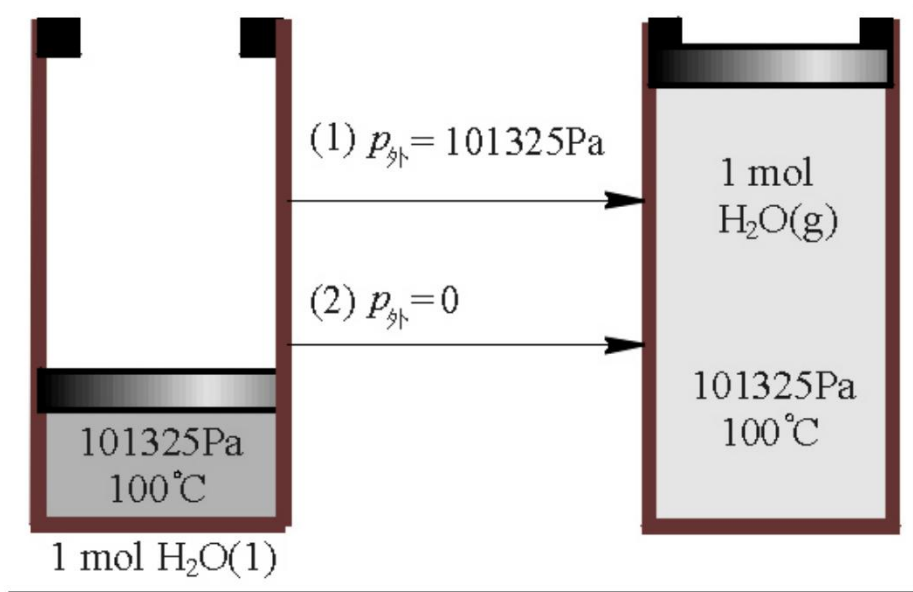
$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\alpha}^{\beta} H(T_2) &= \Delta H_1 + \Delta_{\alpha}^{\beta} H(T_1) + \Delta H_2 \\ &= \Delta_{\alpha}^{\beta} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)] dT\end{aligned}$$

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

◆ 特鲁顿规则 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} / T_{\text{b}} = 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

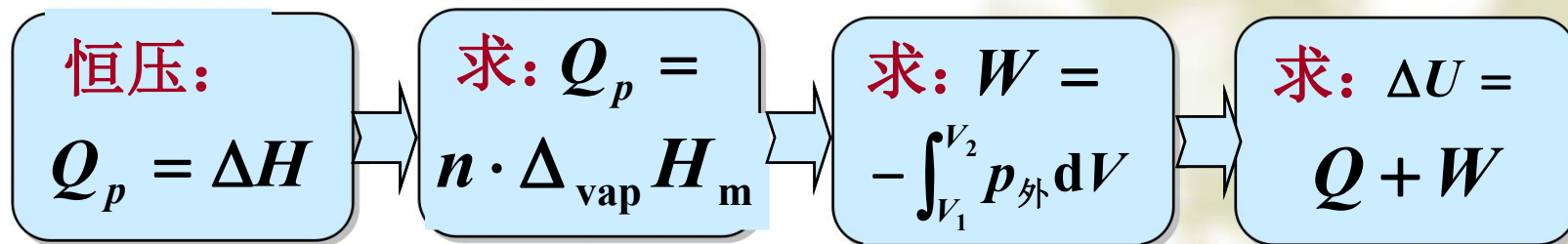
例 已知在正常沸点时 H_2O 的摩尔蒸发焓为 40.66kJmol^{-1} , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔体积分别为 $18.80\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ 和 $3.014\times 10^4\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ 。求正常沸点 100°C 下 1mol



$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化为 101325Pa 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

(1) $p_{\text{外}}=101325\text{Pa}$; (2) $p_{\text{外}}=0$ 。

解:



$$(1) Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = (1 \times 40.66)\text{kJ} = 40.66\text{kJ}$$

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -[101325 \times (3.014 \times 10^4 - 18.80) \times 10^{-6}] \text{J} = -3.052\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = (40.66 - 3.052)\text{kJ} = 37.61\text{kJ}$$

$$(2) \Delta U = 37.61 \text{ kJ}, \quad \Delta H = 40.66 \text{ kJ}$$

$$W=0$$

$$Q = \Delta U - W = (37.61 - 0)\text{kJ} = 37.61\text{kJ}$$

上节课主要内容

1. 可逆体积功

(1) 恒温可逆过程

$$W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(2) 绝热可逆过程

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$$

$$W = \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

$$W_r = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

2. 相变焓

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