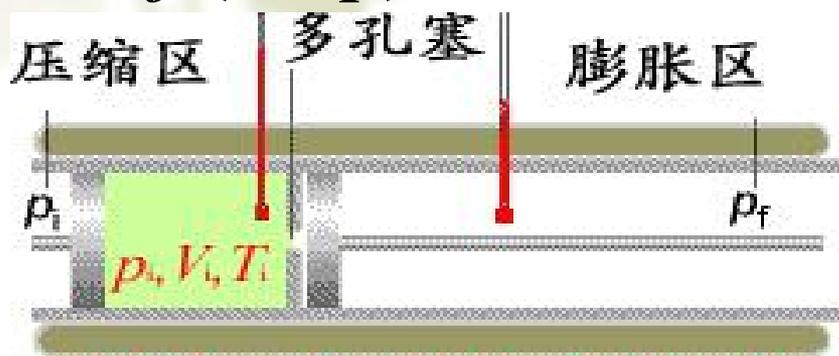


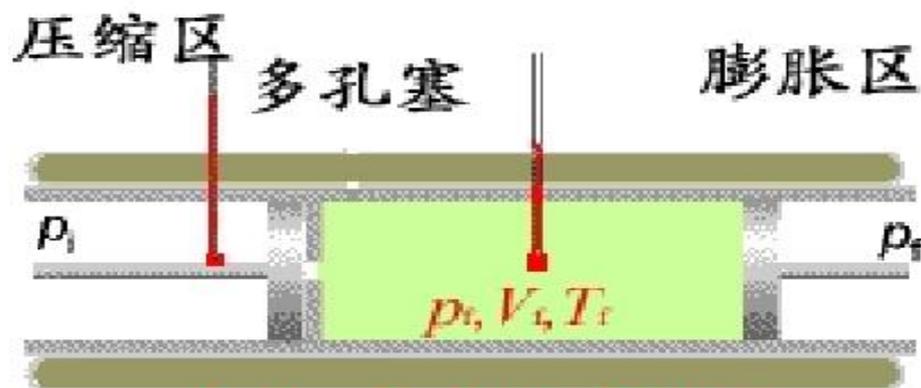
## § 2.11 节流膨胀

### 1. 焦耳-汤姆逊效应

实际气体不再有  $U=f(T)$  和  $H=f(T)$ , 而是:  $U=f(T, V)$  和  $H=f(T, p)$ 。焦耳—汤姆生实验对此给予了证明。



焦耳-汤姆逊实验(1)



焦耳-汤姆逊实验(2)

$$W_1 = -p_1 \Delta V = p_1 V_1 \quad (\Delta V = 0 - V_1 = -V_1)$$

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2 V_2 \quad (\Delta V = V_2 - 0 = V_2)$$

在压缩和膨胀时体系净功为:

$$W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$Q = 0 \quad W = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$


$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

**节流过程是一个恒焓过程**

## 2. 焦耳-汤姆逊系数 (Joule-Thomson coefficient)

$$H=f(T,p) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

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

$\mu_{JT} > 0$  节流膨胀后，温度降低

$\mu_{JT} < 0$  节流膨胀后，温度升高

$\mu_{JT} = 0$  温度不变

在常温下，一般气体的  $\mu_{J-T}$  均为正值。例如，空气的  $\mu_{J-T} = 0.4 \text{ K} / 101.325 \text{ kPa}$ ，即压力下降 101.325 kPa，气体温度下降 0.4 K。

但  $\text{H}_2$  和  $\text{He}$  等气体在常温下， $\mu_{J-T} < 0$ ，经节流过程，温度反而升高。若降低温度，可使它们的  $\mu_{J-T} > 0$ 。

当  $\mu_{J-T} = 0$  时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。

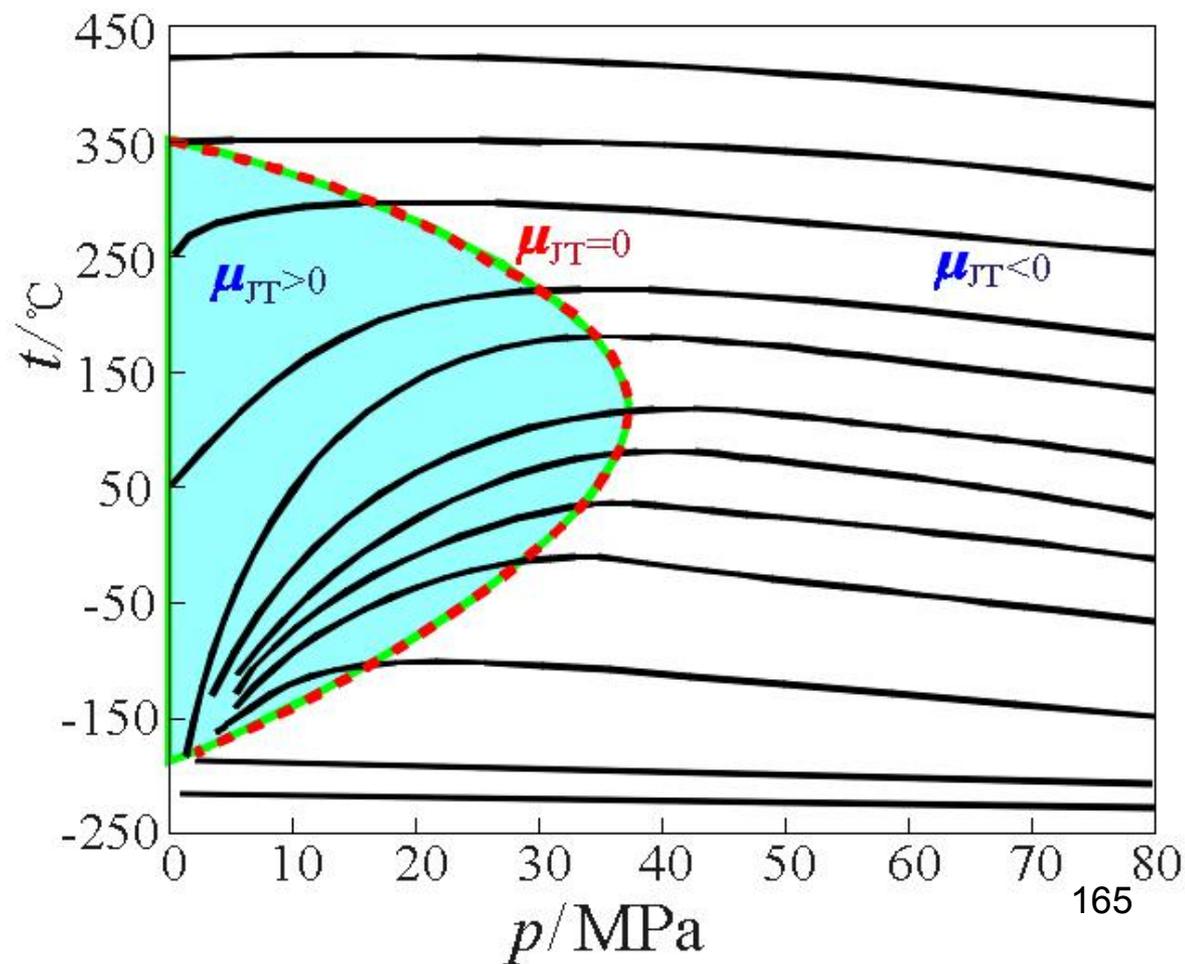
### 3. 转变曲线

选择不同的起始状态  $p_1, T_1$ ，作若干条等焓线。

将各条等焓线的极大值相连，就得到一条虚线，将  $T$ - $p$  图分成两个区域。

在虚线以左是致冷区，在这个区内，可以把气体液化；

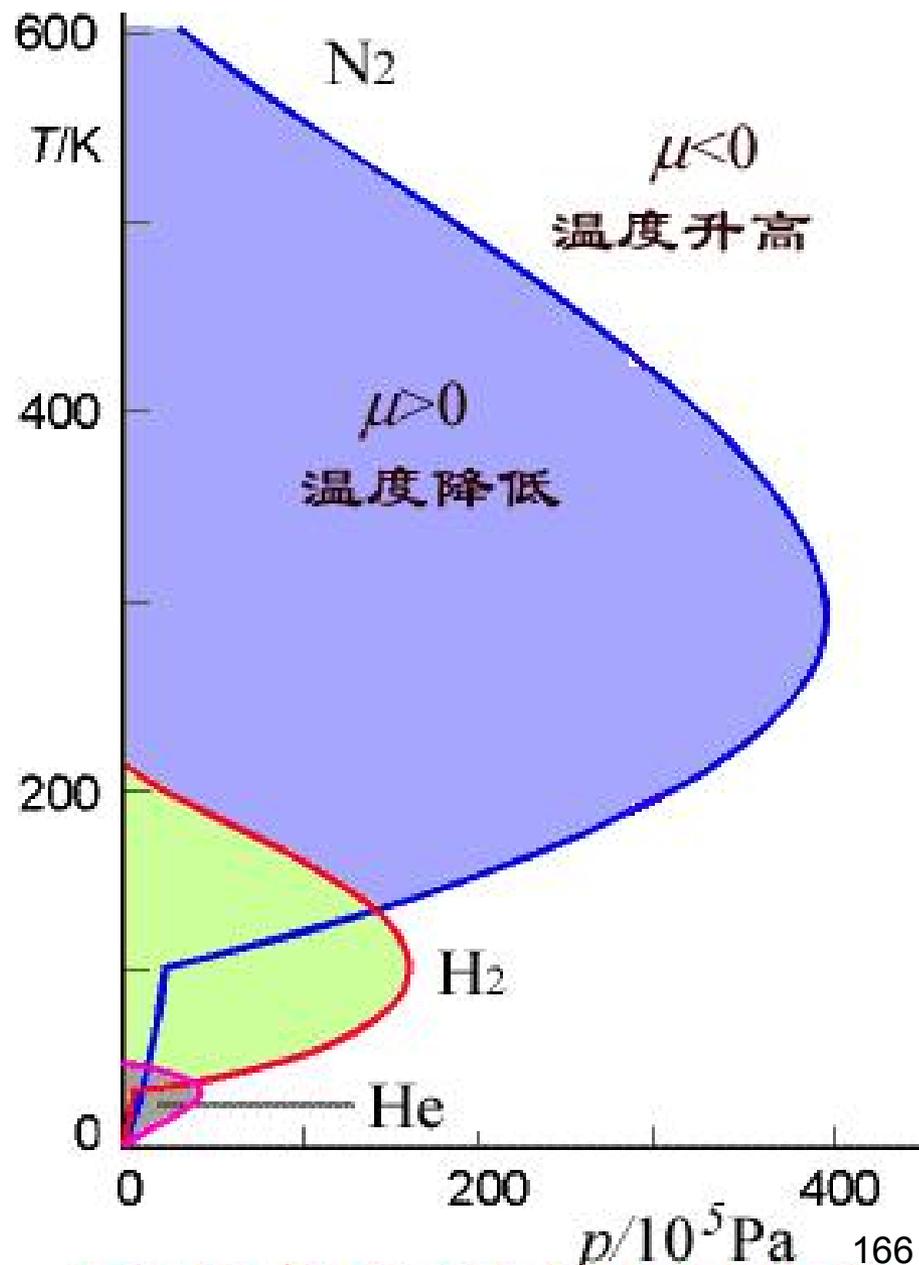
虚线以右  $\mu_{J-T} < 0$ ，是致热区，气体通过节流过程温度反而升高。



工作物质（即筒内的气体）不同，转化曲线的  $T, p$  区间也不同。

例如， $N_2$  的转化曲线温度高，能液化的范围大；

而  $H_2$  和 He 则很难液化。



不同气体的转化曲线

**例：**理想气体恒压下进行下列反应



298K      398K      498K

试计算：

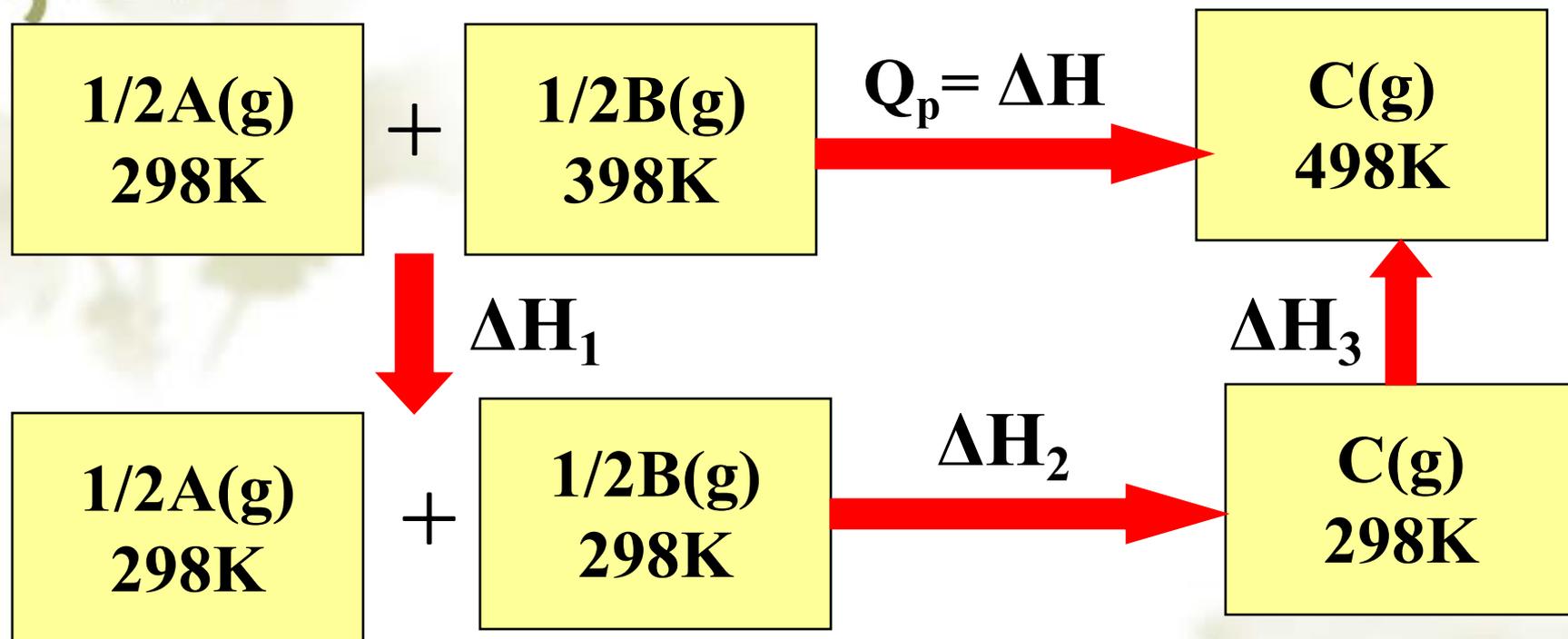
**(1)**.在上述条件下生成1molC时过程的Q、W、 $\Delta U$ 和 $\Delta H$

**(2)**.上述反应在400K恒温恒压下进行,生成1molC时过程的Q、W、 $\Delta U$ 和 $\Delta H$

已知各物质在298K时 $\Delta_f H_m(298\text{K})$ 及 $C_{p,m}$ 分别为

	A	B	C
$\Delta_f H_m(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-15	30	35

# 解:(1)



$$\Delta H_1 = \frac{1}{2} \int_{398K}^{298K} C_{p,m}(B) dT = -1.5 \times 10^3 J$$

$$\Delta H_2 = \sum \nu_B \Delta_f H_m(B) = 27.5 \times 10^3 J$$

$$\Delta H_3 = \int_{298K}^{498K} C_{p,m}(C) dT = 4 \times 10^3 J$$

$$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 30 kJ$$

$$W = -p\Delta V = -p(V_{\text{产}} - V_{\text{反}}) = -R(n_C T_C - n_A T_A - n_B T_B) = 1.247 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 28.75 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad Q_p &= \Delta H(400 \text{ K}) = \Delta H(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{400 \text{ K}} \Delta C_{p,m} dT \\ &= \Delta H(298 \text{ K}) + 0 = 27.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = -p\Delta V = -\Delta(nRT) = \Delta nRT = 0$$

$$\Delta U = Q + W = Q = \Delta H$$

**例:** 已知 $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) = -241.818\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{v,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 4.5R$ , 参加下列反应的气体为理想气体:



该反应系统始态的温度为 $298.15\text{K}$ , 压力为 $101.325\text{kPa}$ , 试分别计算在下列条件下进行反应时, 反应系统末态的温度及过程的 $W$ 、 $\Delta_r U$ 、 $\Delta_r H$

(1) 绝热、恒压反应; (2) 绝热恒容反应。

**解:** (1)  $Q=0$ ,  $dp=0$ ,  $W'=0$

$$Q = \Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

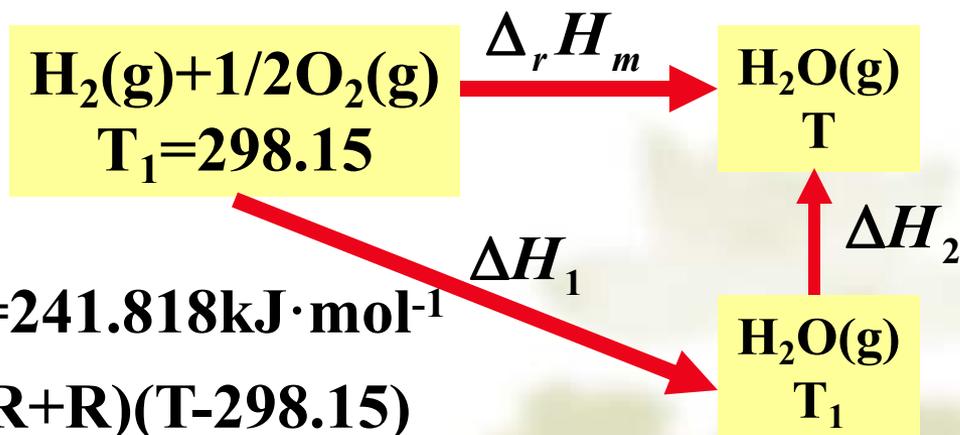
$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) = -241.818\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})(T - T_1) = (4.5R + R)(T - 298.15)$$

$$T = \frac{-\Delta_f H_m^\theta}{5.5R} + 298.15\text{K} = 5586.49\text{K}$$

$$\Delta_r U = W = -p(V - V_1) = -\sum \nu_B(\text{g})RT_B$$

$$= -8.314(1 \times 5586.49 - 1.5 \times 298.15)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -42.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(2)解一:  $Q=0, W=0$

$$\Delta_r U_m = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = C_{V,m}(\text{H}_2\text{O},g)(T-T_1)$$

$$\Delta U_1 = \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O},g,298.15\text{K}) - \sum \nu_B(g)RT_1$$

$$T = \frac{-\Delta_f H_m^\theta + 4RT_1}{4.5R} = 6728.55\text{K}$$

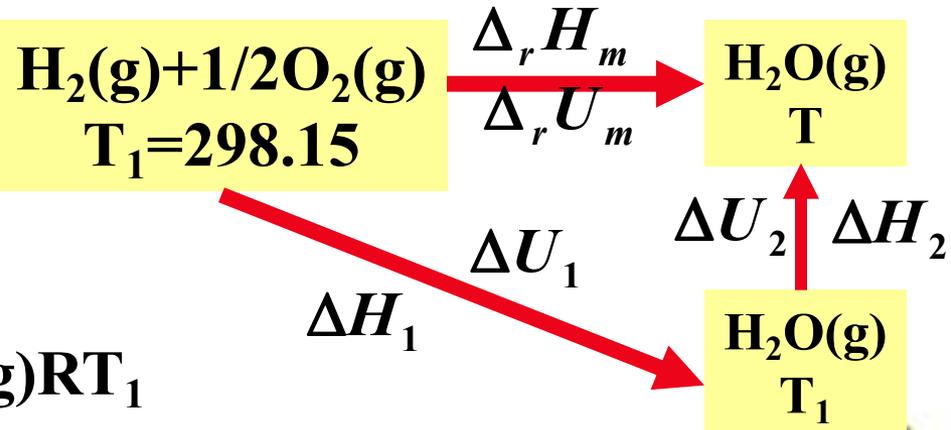
$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B RT = 0 + \sum \nu_B RT = R(T - 1.5T_1) = 52.223\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)解二:  $\Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2$        $\Delta_r H_m = R(T - 1.5T_1)$

$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O},g,298.15\text{K}) \quad \Delta H_2 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},g)(T-T_1) = 5.5R(T-T_1)$$

$$R(T - 1.5T_1) = \Delta_r H_m^\theta(\text{H}_2\text{O},g,298.15\text{K}) + 5.5R(T - T_1)$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\theta + 4RT_1}{4.5R} = 6728.55\text{K}$$



# 基本要求

理解热力学概念：平衡态、状态函数、可逆过程、反应进度、热力学标准态；

理解热力学第一定律的叙述和数学表达式；

掌握热力学能、焓、标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等概念；

掌握 $pVT$ 变化、相变化和化学变化过程中， $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 的计算方法，会用状态方程（理想气体状态方程）和有关物性数据（摩尔热容、相变焓、饱和蒸气压等）。

# 第三章

## 热力学第二定律

*The Second Law of Thermodynamics*

# 不违反热力学第一定律的过程是否能够实现？

- 第二类永动机
- 25°C、101.325kPa下：



自然界中发生的一切变化过程，在一定的环境条件下总是朝着一定的方向进行的。

例如：水往低处流；  
热从高温物体传向低温物体；  
扩散是从高浓度向低浓度进行；  
在0 °C,101.325kPa下，水会自动结冰。

以上过程，如不改变环境条件，它们是不会自动逆向进行的。

## § 3.2 热力学第二定律

### 1. 宏观实际过程的不可逆性

- 在绝热容器中两金属之间的传热
- 焦尔实验中，气体的自由膨胀
- 在100°C的恒温抽空的容器中水的气化
- 在673K、400kPa，在催化剂作用下：



当 $x(\text{NH}_3) = 0.0385$ 时，反应停止。

宏观过程的单向性并不意味着过程不能逆向进行

例如： $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$      $Q = -285.838\text{kJ/mol}$

电解  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$      $W' = 237.2\text{kJ}$ ,  $Q = 48.6\text{kJ/mol}$

当系统还原时，环境消耗了237.2kJ功，得到了237.2kJ热

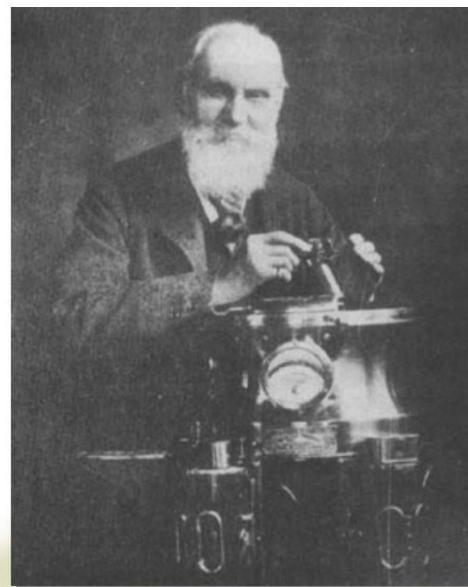
经验证明：热不能不留痕迹地全部转变为功

## 2. 热力学第二定律的经典表述



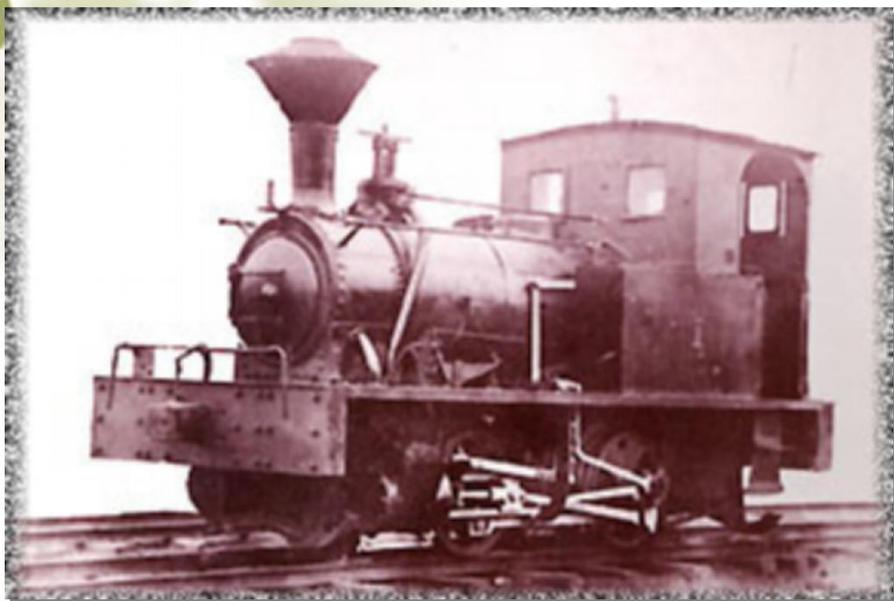
**克劳修斯(R.Clausius)：**热从低温物体传给高温物体而不产生其它变化是不可能的。

**开尔文(L.Kelvin)：**从单一热源吸热，使之完全转化为功，而不产生其它变化是不可能的。



尽管热力学第二定律的种种叙述形式表面上不同，但都反映了实际宏观过程的单向性，即不可逆性这一自然界的普遍规律。

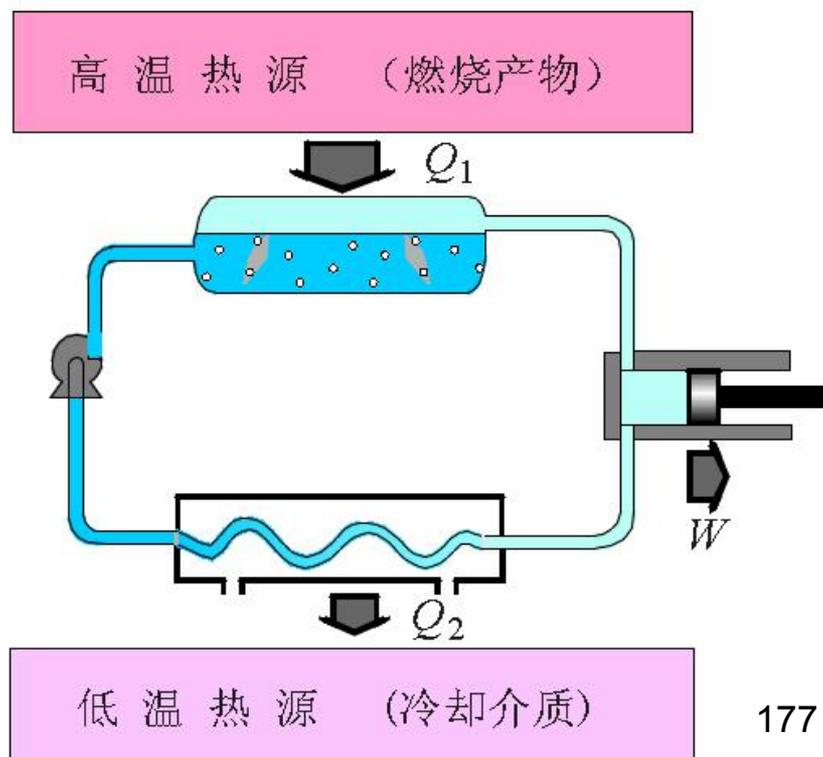
### 3. 卡诺循环及卡诺定理



$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

**热机效率**



# (1) 卡诺循环 (Carnot, Sadi)

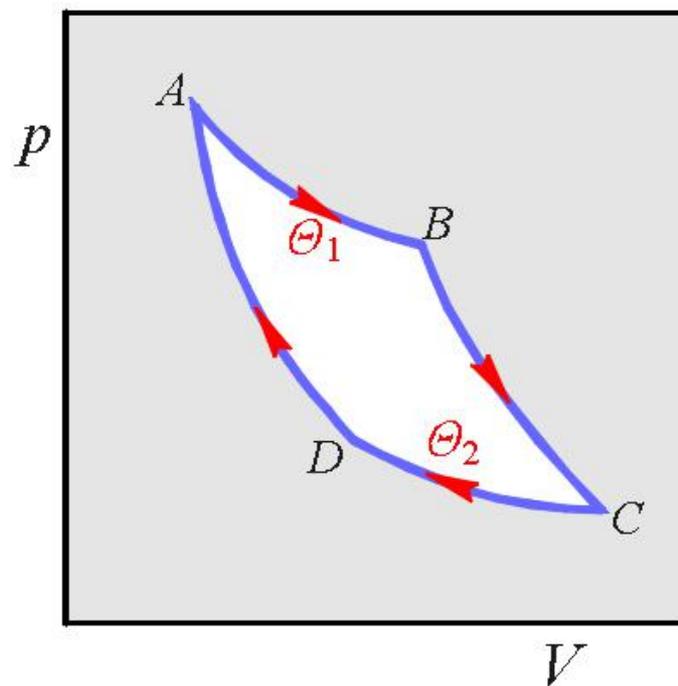


$A \rightarrow B$ : 恒温可逆膨胀

$B \rightarrow C$ : 绝热可逆膨胀

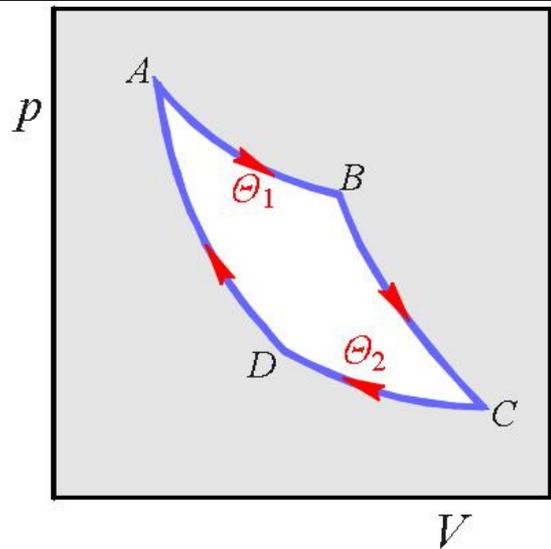
$C \rightarrow D$ : 恒温可逆压缩

$D \rightarrow A$ : 绝热可逆压缩



$$W_r + Q_{r1} + Q_{r2} = 0$$

$$\eta_R = -\frac{W_r}{Q_{r1}} = \frac{Q_{r1} + Q_{r2}}{Q_{r1}}$$



1. 等温可逆膨胀:  $W_1 = nRT_1 \ln(V_A/V_B)$

$$\Delta U = 0 \quad Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln(V_B/V_A)$$

2. 绝热可逆膨胀:  $W_2 = \Delta U_2 = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$

3. 等温可逆压缩:  $W_3 = nRT_2 \ln(V_C/V_D)$

4. 绝热可逆压缩:  $W_4 = \Delta U_4 = nC_{v,m}(T_1 - T_2)$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= nRT_1 \ln(V_A/V_B) + nRT_2 \ln(V_C/V_D)$$

$$T_1/T_2 = (V_C/V_B)^{\gamma-1} \quad T_2/T_1 = (V_A/V_D)^{\gamma-1}$$

$$V_C/V_B = V_D/V_A \quad V_A/V_B = V_D/V_C$$

$$V_A/V_B = V_D/V_C$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= nRT_1 \ln(V_A/V_B) + nRT_2 \ln(V_C/V_D)$$

$$= nR(T_1 - T_2) \ln(V_A/V_B)$$

$$\eta_R = -\frac{W}{Q_1} = -\frac{nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta_R = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$