

“热力学第一定律”作业解答提示：

热力学第一定律，为能量守恒定律，将其应用于化学现象及与之相关的物理现象，可用于研究化学反应过程中的能量变化、计算化学反应中的热效应。请结合此章所学内容，回答如下问题：

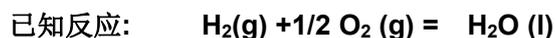
1.在热力学第一定律的学习中，通常将变化过程划分为物理变化过程、相变化过程和化学变化过程，并以此分类进行变化过程中热、功的求算，进而研究变化过程中的能量转换，计算热效应的大小。

请举两个例子，说明物理变化过程或相变化过程中热、功的求算在计算化学反应热效应中的运用（包括需要查阅的数据、使用公式、过程设计等。）

解题提示：

爆炸反应终态温度的求算；从某一温度下的反应热求算另一温度之下的反应热等例子均需用到物理变化过程、相变化过程热、功的求算，以求化学变化过程的 ΔU 、 ΔH 。

需要查阅反应体系各物质的热容、某一温度、标准压力下燃烧焓或生成焓等热力学数据，如果温度变化中涉及体系中物质的相变，需要相变热数据，例如：



在 101.325KPa、298.15K 时，摩尔反应焓变为-285.84 KJ/mol。请计算 101.325KPa、800K 时的反应焓变、热力学能变。

解决上述问题、需要 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 等压热容、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298K 的标准摩尔生成焓、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 蒸发焓、反应过程所做的功，通过过程设计或应用基尔霍夫定律， $\Delta U=Q+w$ ，可计算 101.325KPa、800K 时的反应焓变、热力学能变。

2. “化学反应与能量”是高中化学教材必修（2）和选修（4）所涉及的内容，而“化学反应与热能”与《物理化学》课程中《热力学第一定律》课程内容相关。试从高中教材中尽可能多的列出与物化课程《热力学第一定律》中相同的概念或知识点。并结合《热力学第一定律》的学习，选出两组概念进行辨析，比较他们的呈现方式和异同点。

解题提示：

高中教材中有许多与物化课程《热力学第一定律》中相同的概念或知识点，如化学反应与热能、热化学方程式、吸热反应、放热反应与键能的关系、通过键焓估算反应中的能量变化、通过赫斯定律计算反应热效应、燃烧热概念等。对概念进行辨析，比较他们的呈现方式和异同点，可从科学本源加深对中学相关概念的理解。

3.Joule-Thomson 实验表明实际气体的节流膨胀过程为等焓过程。依据实验结果，结合焓的状态函数的全微分性质可以导出影响焦-汤系数的因素。试结合理想气体的模型说明理想气体的焦-汤系数等于零；并简单说明 **Joule-Thomson** 实验可证明焦耳实验推论的正确性，即理想气体的热力学能和焓只是温度的函数。

解题提示：

1.试结合理想气体的模型说明理想气体的焦-汤系数等于零；

Joule-Thomson 实验研究实际气体的节流膨胀过程。实验在绝热条件下进行，实验过程中控制终态压力小于始态压力。研究表明，节流过程为等焓程，气体经节流膨胀后，气体温度升高或降低取决于气体的性质与行为，气体越接近于理想气体行为，经节流膨胀后温度不变。

焦耳-汤姆孙系数表示经过 **Joule-Thomson** 实验后气体的温度随压力的变化率。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J-T},$$

$$\mu_{J-T} = \left\{ -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \right\} + \left\{ -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T \right\}$$

气体经节流膨胀后，气体温度升高或降低受上述公式各因素的影响。

已知理想气体模型将分子看作是没有体积的自由运动的弹性质点，即

- (1) 相对于分子或分子间的距离以及整个容器的体积而言，气体分子本身的体积忽略，将气体分子当作没有体积的质点；
- (2) 气体分子做无规则的热运动，分子彼此的碰撞以及与器壁的碰撞是完全弹性的，气体分子碰撞前后没有能量的损失。

在通常温度下，气体的热力学能是分子的动能和相互作用的位能之和。对于理想气体而言，在节流膨胀过程中气体的压力发生变化，体积发生变化，但由于理想气体不考虑分子间相互作用的位能，因此，

公式中第一项 $\left\{-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right\}$ 等于零。

第二项 因为理想气体等温时 $pV=\text{常数}$ ，所以，第二项也为零。

第二项 $\left\{-\frac{1}{C_p}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T\right\}$ 等于零

所以，理想气体的 $\mu_{JT}=0$ 焦-汤系数等于零，表示理想气体经节流膨胀温度不会变化，与实验事实相符。

2.简单说明 Joule-Thomson 实验可证明焦耳实验推论的正确性，即理想气体的热力学能和焓只是温度的函数。

Joule-Thomson 研究实际气体的节流膨胀，结果表明理想气体的焦-汤系数等于零，即

$$\mu_{J-T} = \left\{-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right\} + \left\{-\frac{1}{C_p}\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T\right\} \text{ 等于零。}$$

可见，上式中 $\left\{-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right\}$ 等于零。说明在温度恒定时，理想气体的热力学能不随压

力、或体积变化，即理想气体的热力学能和焓只是温度的函数。上述结果与焦耳实验结果推论一致。

Joule-Thomson 与焦耳实验有着不同的实验设计，与焦耳实验相比更为精确，不但研究了实际气体的的行为，也得到与焦耳实验推论相同的结论。