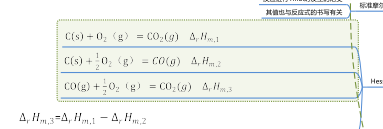


$p_{j \rightarrow i}$ 系数: $= 0$ 时, 气体为理想气体
 > 0 时, 气体节流膨胀时温度降低
 < 0 时, 气体节流膨胀时温度升高

某一气体在某温度下, $p_{j \rightarrow i} = 0$ 改温度为气体的转化温度
 可用于气体液化

$\Delta U = \frac{m}{M} \cdot \Delta u = c_v \cdot m \cdot \Delta T$, 反例进行了 1min
 数值与反应热的不可比



某物质在标准状态下由最稳定单质生成 1mol 时的焓变称为该物质的标准焓

标准焓的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$
 最稳定单质生成焓为 0 kJ/mol
 $\Delta_f H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$
 最稳定单质生成焓为 0 kJ/mol

在标准状态下, 单位物质的量的物质 B 完全氧化为同温下稳定产物的标准焓变称为, 用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示

反应物的标准焓生成焓的焓变 自然焓变焓变
 生成物标准焓生成焓的焓变 自然焓变焓变

Kirchoff定律
 焓变随温度
 用反应焓变进行焓变的计算

等温过程: 热力学第一定律, 从热力学第二定律得出熵变及熵的计算方法
 $\Delta U_1 = Q_1 - W_1$

系统与环境热交换, 作等温可逆膨胀
 $W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $Q_1 = 0$
 系统与外界热力学平衡, 温度由 T_1 到 T_2

系统对外做功, 作绝热可逆膨胀
 $W_2 = \Delta U_2 = - \int_{V_1}^{V_2} nC_{v,m} dT$
 $Q_2 = 0$
 系统与温度为 T_1 的恒温热源接触, 温度由 T_1 到 T_2

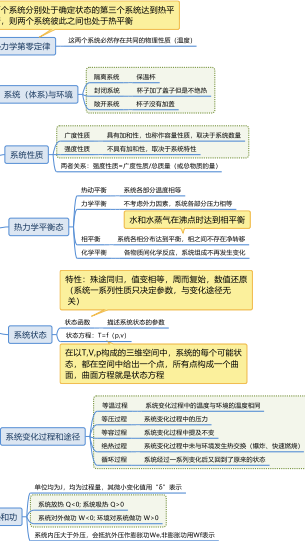
系统对外做功, 作等温可逆压缩
 $W_3 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $Q_3 = 0$
 系统向外界放热, 温度由 T_1 到 T_2

系统对外做功, 作绝热可逆压缩
 $W_4 = \Delta U_4 = - \int_{V_1}^{V_2} nC_{v,m} dT$
 $Q_4 = 0$
 系统与温度为 T_2 的恒温热源接触, 温度由 T_1 到 T_2

热机效率
 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} (Q_2 < 0)$

万有常数
 $\beta = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{T_2}{T_1}$

热力学



H, U 是状态与温度有关的函数
 对于封闭体系, 无相变, 无化学变化, 不做非体积功的情况下
 $C_p - C_v = nR, C_{p,m} - C_{v,m} = R$

应用
 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$, 若 C_v 为常数, $W = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$

绝热过程的功
 绝热过程的功 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = C_v(T_2 - T_1)$
 $TV^{\gamma-1}, pV^\gamma, p^{1/\gamma} T^\gamma$ 均为常数
 对于实际气体, $pV^\gamma = \text{常数}$ ($\gamma > 1$)
 α 接近于 1 时, 变化过程接近于等温过程
 α 接近于 γ 时, 变化过程接近于绝热过程

热力学第一定律
 $\Delta U = Q + W$
 在等温条件下, $\Delta H = \Delta U + Q_p$, 即等压热
 在没有其他功的条件下, 系统对等温过程中吸收的热量全部用于系统的做功
 在绝热过程中吸收的热量, 全部用于做功

状态函数
 焓变 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
 焓变 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
 焓变 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

热容
 等压热容 $C_p(T) = \frac{\partial H}{\partial T} = Q_p = \int C_p dT$
 等容热容 $C_v(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = Q_v = \int C_v dT$
 对单原子分子, $C_{v,m} = \frac{3}{2}R, C_{p,m} = \frac{5}{2}R$
 定压热容与定容热容
 $C_{v,m}(T) = a + bT + cT^2$
 $C_{p,m}(T) = a + bT + cT^2 + R$

自由能: 系统不对外做功
 特征函数 $W = -PdV = -VdP$
 $W = -P\epsilon - V1 - P\epsilon = -V2$
 多次各内任函数 (用能差两次函数)
 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 多次函数 (如水蒸发) 过程时体积功最大
 上述的无限膨胀过程即是准静态过程
 准静态过程: 每个微小过程, 都接近于平衡态
 无限膨胀过程, 无限接近于平衡态

液体在沸点时的蒸发, 液体凝固, 系统与环境在压力相等时的相变过程
 系统经过某一过程, 定态状态后, 若系统和环境可完全复原, 即可认为该过程为可逆过程
 可逆过程: 准静态过程特有的可逆过程, 其他如下
 (1) 通过过程且无限小的变化进行的, 每个过程都接近于平衡态
 (2) 逆向过程进行, 可使系统与外界环境无任何差别
 (3) 系统与外界环境无能量交换