

## 第2章 热力学第一定律

### 重点:

热力学第一定律, 功、体积功、热、热力学能和焓的概念, 计算理想气体在各种  $pVT$  变化过程中的  $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $W$  及  $Q$ , 热力学第一定律在相变过程中应用以及相变热的计算, 利用标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓, 并利用基尔霍夫公式计算不同温度下的反应焓。

### 难点:

可逆过程的概念, 标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓和标准摩尔反应焓概念及它们之间的计算

### 重要公式

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

1.

2. 简单  $p, V, T$  变化 (封闭、 $W' = 0$ )

$$\Delta H = \int nC_{p,m}dT, \quad \Delta U = \int nC_{V,m}dT$$

对气、液、固分别为定容、定压; 对理想气体适用于任何变化过程 (定温, 定容, 定压, 绝热)

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{封闭系统热力学第一定律})$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}}dV \quad (\text{体积功—过程量})$$

$$\Delta U = Q_V \quad (\text{封闭, 定容, } W' = 0)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{封闭, 定压, } W' = 0)$$

3. 相变化 (封闭、 $W' = 0$ )

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{定温, 定压})$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$W = -nRT \quad (\text{气相视为理想气体})$$

4. 化学反应  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$  及  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  的计算

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, 298.15\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, 298.15\text{K})$$

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

化学热力学是利用物理学的热力学原理来研究化学现象以及与化学变化过程中伴随着的物理现象的一门学科。在化学界，也简称热力学。它解决了化学变化的方向性问题。其研究基础是热力学三大定律。

利用热力学第一定律来计算变化过程中的能量转换问题；利用热力学第二定律来寻求变化的方向和限度问题以及相平衡、化学平衡等问题。由大量分子组成的宏观集合体，这是热力学的最大特点。这个特点也就决定了热力学方法的优点和缺点。

以大量粒子组成的宏观系统为研究对象，只讨论研究对象的宏观性质（P、V、T），不考虑系统的微观结构；只涉及物质系统变化前后状态的宏观性质，不考虑变化的时间、机理。优点（1）这种方法抓住了主要矛盾，简单，明了。（2）依据从宏观现象归纳得到的定律，以物理学原理和实验方法为基础，用严谨的数学方法演绎出许多有用的规律。因此结论可靠，有广泛的普遍性。局限性：只能给出变化前后的净结果（宏观性质的变量），而不能给出变化的细节（时间、机理等），因此，只能对现象之间的联系作宏观了解，而不能作微观说明或宏观性质的数值。

## §2-1 热力学的基本概念及术语

### 1. 系统（体系）和环境

系统即我们所研究的对象。环境与系统密切相关的外界部分。根据系统与环境之间能量和物质的交换情况，我们通常将系统分成三种类型：

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。【动画 2-1-1.swf】

封闭（密闭）系统：系统和环境之间，仅有能量的传递，没有物质传递的系统。【动画 2-1-2.swf】

隔离（孤立）系统：系统和环境之间，既无物质交换又无能量交换的系统。【动画 2-1-3.swf】

注意：

1. 系统和环境的界限即可以是实际存在的，也可以是假象的。如：一杯水（70℃，杯无盖），若以水为研究对象，则杯中的水+水蒸气——系统。

2. 由于对于同一研究内容，系统和环境的划分不同，其系统的性质也不同。因此，在研究过程中，系统范围一经划分，就不能更改，否则会引起混淆。如：

一杯水（70℃，杯无盖），

若以水为研究对象，则杯中的水+水蒸气——封闭系统。

若以液态水为研究对象——敞开系统

3. 由于世界上的一切事物都是有联系的，因此不可能有绝对的隔离系统。但在适当的条件下，可以近似将一个系统看成是隔离系统，如：

有塞子的保温瓶中的水+保温瓶——隔离系统

系统+环境——隔离系统

### 2. 系统的性质

系统的性质：系统中大量粒子表现出来的宏观性质。如： $p$ 、 $T$ 、 $V$ 、质量  $m$ 、密度  $\rho$ 、组成、折射率、热力学性质等

根据性质与系统中物质的量的关系，可分为两类：

广延性质（容量性质）：其特点是性质的数值与系统中物质的量（mol）成正比。具加和性，即每部分性质的加和为整个系统的总值。如：体积等。

强度性质：其特点是性质的数值与系统中物质的量无关。没有加和性，系统各处的强度性质的值一样。如：温度、压力等。  
但二者是有联系的——系统的某一广度性质，除以系统物质的量（mol），就转换成了强度性质。如：摩尔体积。

### 3. 状态和状态函数

状态：系统所有物理性质和化学性质的综合表现。

所有性质确定对应状态一定，状态一定对应性质确定，状态和系统性质具有一一对应关系，因此，引用数学上的函数概念，称性质为状态的函数——状态函数。

状态函数(state function)是状态的单值函数。

状态函数的特点：

单值性。即状态和系统性质是一一对应关系。

状态变化时，某一状态函数的变量仅与体系变化前后的状态有关，而与变化的具体细节无关。即  $\Delta Z = Z_2 - Z_1$

当系统恢复到原来状态时，状态函数的值也回到原来的值，即其变量为 0。

状态和状态函数之间可以互为自变量和因变量，具有数学上函数的性质：

若  $Z$  为系统的某一状态函数，它由其它两个状态函数  $x$  和  $y$  所决定，即  $Z = f(x, y)$

状态函数必然有性质 (1)。

则  $Z$  的微小变化可表示为全微分

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

若令  $M = \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y$ ,  $N = \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x$ , 则有

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$$

因此, 全微分积分与具体途径无关, 积分上下限, 应是始终态对应的状态函数  $Z$ 。即

$$\int_{Z_2}^{Z_1} dZ = Z_1 - Z_2 = \Delta Z$$

所以, 状态函数的变化值只由系统的始终态决定, 而与变化的具体途径无关。

$\oint dZ = 0$  体现了系统发生循环过程, 状态函数的变化值为 0。

系统的性质之间存在着各种联系, 其中某一性质发生变化, 另一些性质也会随之而变。这种关系式就称为状态方程。如:

理想气体的  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间就存在着一个状态方程  $pV = nRT$ , 因此, 只要确定  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  中的三个量, 第四个量就可以被确定。

也就是说, 只需要指定系统中的一些性质, 系统的状态就可以被确定, 而不需要列出所有状态函数的值。即只需用系统的几个性质就可以描述出系统所处的状态。

#### 4. 平衡态

热力学所指的状态一定是指热力学平衡态。处于热力学平衡态的系统, 必定同时满足 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（孤立体系和绝热体系除外）。 $\Delta T = 0$

力平衡——体系内各部分所受的压强均相等，且与环境的压强相等（刚性密闭容器除外）。 $\Delta p = 0$

相平衡——体系内相的数目和各相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。

热力学平衡在微观上是动态平衡。

## 5. 过程与途径

过程：系统从一个状态 A 成为另一个状态 B 的变化。

途径：完成过程的具体步骤。

根据途径的不同，可以分为以下几种过程：

(1) 等温过程 ( $)_T$  ——系统的始态温度等于终态的温度，且等于环境的温度的过程。

$$T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

(2) 等压过程 ( $)_p$  ——系统的始态压强等于终态的压强，且等于环境的压强的过程。 $P_{\text{始}} = P_{\text{终}} = P_{\text{环}} = \text{常数}$

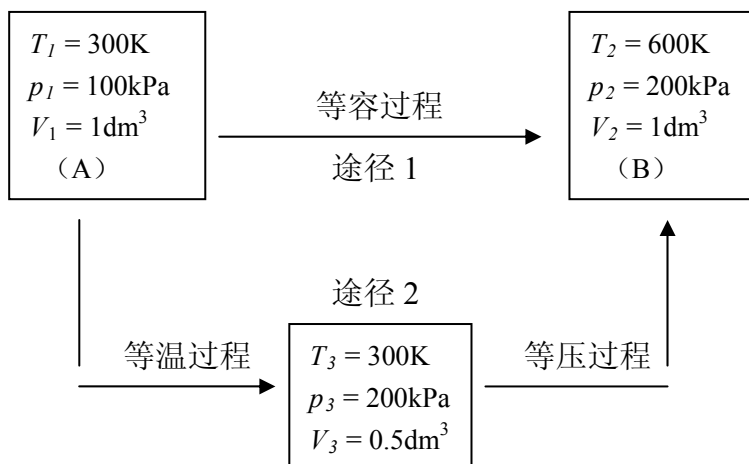
(3) 等容过程 ( $)_V$  ——系统的始态体积等于终态的体积的过程。 $V_{\text{始}} = V_{\text{终}} = \text{常数}$ 。刚性密闭容器中发生的是这种过程。

(4) 等外压过程——系统在环境压力恒定的状态下变化，最终系统压力等于外压的过程。 $P_{\text{终}} = P_{\text{环}} = \text{常数}$

(5) 绝热过程——系统与环境没有热交换，即  $Q = 0$ 。

(6) 循环过程——系统经过一系列变化，又回到初始态。此时，状态函数的变量为 0。

系统从一个状态 A 变化到另一个状态 B，可由不同的途径来完成。如：某一定量理想气体从状态 A 变化到状态 B，可通过两个途径完成：



由上图可以看出：尽管途径不同，但状态函数的变量不变， $\Delta T = 300\text{K}$ ， $\Delta p = 100\text{kPa}$ ， $\Delta V = 0$ 。

这是状态函数的重要性质，在热力学计算中有广泛的应用。

## §2-2 热力学第一定律

### 1. 热

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  $Q$ 。单位焦耳 (J) 和千焦 (kJ)，旧单位为卡或卡路里 (Cal)，1 卡 = 4.182 焦耳。在食品和医药行业 1 大卡 = 1000 卡。

本教程和大多数书规定，系统吸热  $Q > 0$ ，(Q 为正)；系统放热  $Q < 0$ ，(Q 为负)。例如系统放热 1 千焦， $Q = -1$  千焦，系统吸热 500 焦耳， $Q = 500$  焦耳。

热不是状态函数。热是个过程量。系统从 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  $\delta Q$ 。

### 2. 功

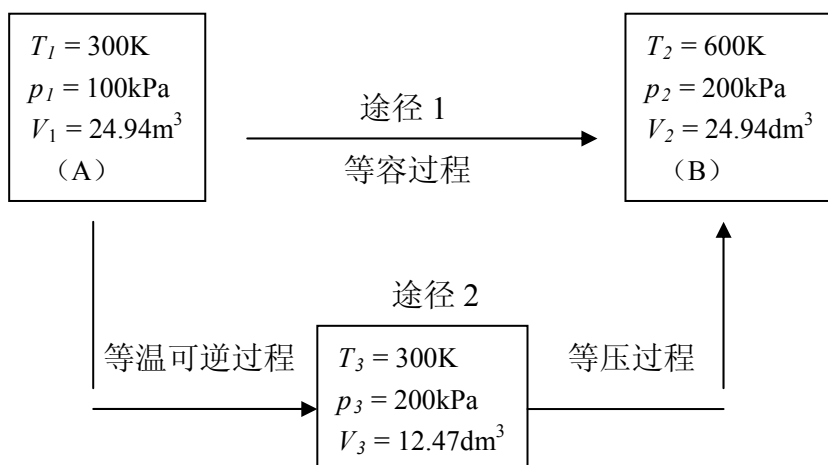
功：系统和环境之间除了热以外的其他各种形式的能量传递均称为功，记作  $W$ ，单位焦耳 (J) 和千焦 (kJ)。

规定体系对环境做功,  $W < 0$ ; 体系获得功 (环境向体系做功),  $W > 0$ 。  
功与热一样, 也不是状态函数, 是个过程量, 微小功记作  $\delta W$ 。

注意:

- (1) 功和热都是表示系统在变化过程中与环境所交换的能量, 而不表示系统本身的能量, 不属于物质本身的性质, 因此, 不是状态函数, 而是与过程有关的物理量。即

系统 (1 mol 双原子理想气体) 从一个状态 A 变化到另一个状态 B 时, 只能说这个变化过程中, 系统得到了多少热, 失去多少功, 而不能说状态 A 有多少功, 多少热。



- (2) 功和热的数值与过程有关, 相同的始终态, 不同的过程, 产生的功和热可能不同。

如上图, 途径 1:  $Q = 6236\text{J}$   $W = 0$

途径 2:  $Q = 7001\text{J}$   $W = -765.2\text{J}$

- (3) 由于功和热不是状态函数, 所以不能用全微分, 微小变化只能用  $\delta Q$  和  $\delta W$  表示。

体积功: 在化学热力学中, 最常见的功是体积功  $W$ 。因系统体积变化



而引起的系统与环境间交换的功称为体积功  $W_e$ 。也称膨胀功。

非体积功  $W$  除体积功  $W$  以外的功称为非体积功  $W$

体积功的计算

广义功 = 强度性质×广延性质的变化量

机械功 =  $F dx$     电功 =  $E dQ$     表面功 =  $\sigma dA$

体积功是机械功的一种。如图，在一定温度下，将一定量的气体放入一汽缸中，设汽缸有一理想活塞（无重量、无摩擦力），截面积为  $A$ 。缸内气体压力为  $p_s$ ，活塞上环境压力为  $p_{ex}$ 。

若  $p_s > p_e$ ，则气体膨胀，直至  $p_s = p_e$ ，系统达平衡。此时，若活塞上移  $dl$ ，则系统体积增大  $dV$ ，设活塞所受的作用力为  $f_{ex}$ ，根据机械功定义知，系统对外所作的功为：【动画 2-2-1swf】

$$\delta W = -f_{ex} dl$$

$$f_{ex} = p_{ex} A$$

$$\because f_{ex} = p_{ex} A \quad dV = A dl$$

$$\therefore \delta W = - p_{ex} A \quad dV/A = - p_{ex} dV$$

$\delta W = -p_{ex} dV$ ——体积功计算公式

要计算整个过程的功，有：  $W = \sum \delta W = -\sum p_{ex} dV$

具体应用：

$$(1) \text{ 等压过程: } W = -\sum p_{ex} dV = -p_{ex} (V_2 - V_1) = -p_s (V_2 - V_1)$$

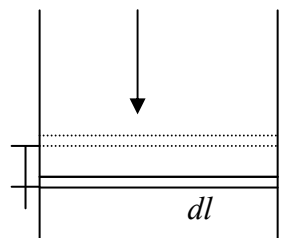
$$(2) \text{ 自由膨胀过程 } (p_{ex} = 0): W = 0$$

$$(3) \text{ 恒外压过程: } W = -\sum p_{ex} dV = -p_{ex} (V_2 - V_1) = -p_2 (V_2 - V_1)$$

$$(4) \text{ 相变过程: } W = -p_s (V_2 - V_1)$$

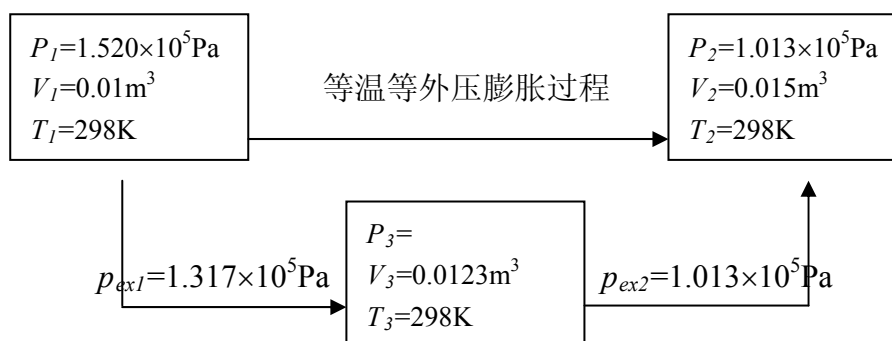
若 s 或 l  $\rightarrow$  g（理想气体），则  $W = -p_s (V_g - V_{lors}) \approx p_s V_g = -nRT$

【例题 1】 已知温度为 298K，压强为  $1.520 \times 10^5 \text{Pa}$ ，体积为 10 立方分米的气体，反抗  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  的恒外压等温膨胀至平衡态，问此过程体系做



了多少功？如果体系从同一始态出发，先反抗  $1.317 \times 10^5 \text{ Pa}$  恒外压等温膨胀至 12.3 立方分米，再反抗  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  恒外压等温膨胀至平衡态，体积一共做了多少功？

【解】本题中，气体是系统，属于封闭系统。 $P_{ex} = \text{常数}$ ，是恒外压过程。 $P_{\text{始}} \neq P_{\text{终}}$ ，不是等压过程。



先确定始态和终态。设气体为理想气体，据状态方程

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = 0.015 \text{ m}^3$$

第一问  $W = -\sum p_{ex} dV = -p_{ex} (V_2 - V_1) = 506.7 \text{ (J)}$

第二问，始态和终态与第一问相同，

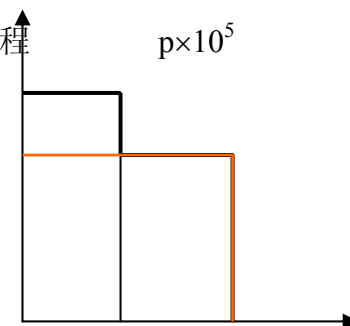
但多一个中间步骤：

$$W_1 = P_{ex1} (V_3 - V_1) = 1.317 \times 10^5 (0.0123 - 0.01) = 302.9 \text{ (J)}$$

$$W_2 = P_{ex2} (V_2 - V_3) = 1.013 \times 10^5 (0.015 - 0.0123) = 273.6 \text{ (J)}$$

$$W_{\text{总}} = W_1 + W_2 = 302.9 + 273.6 = 576.5 \text{ (J)}$$

比较第一问和第二问，可以看出，功不是状态函数，过程相同而途径不同，体系做功的数量不同，而且，分步膨胀做功比一步膨胀做功要多。



【例题 2】在一个标准大气压下，一摩尔水蒸发成水蒸气，体系做了多少功？

【解】  $V_1 = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3$        $V_2 = nRT/p = 373.2R/101325 = 0.0306 \text{ m}^3$   
恒外压蒸发， $W = P_{\text{ex}} (V_2 - V_1) \approx P_{\text{ex}} V_2 = 1.013 \times 10^5 \times 0.0306 = 3103 \text{ J}$

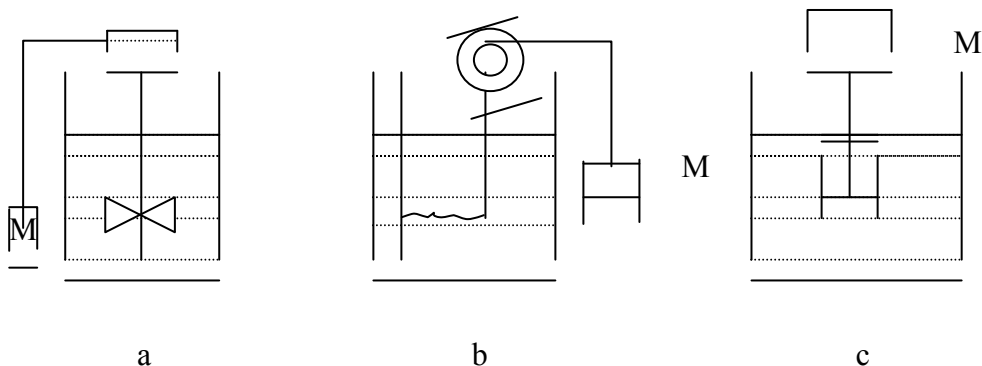
注意：

热力学理论是非常严密的，但在实际运算时，可作适当的近似。这从误差理论上是允许的，但不能说采取了近似方法，理论就不严密了。

### 3. 热力学能

1840~1848 年，焦耳 (J.P.Joule) 作了一系列实验：

在一个绝热箱中装入一定量的水，然后使箱外的一个重物 (M) 下坠，同时通过适当的装置搅拌水 (a)、或开动电机 (b)、或压缩气体 (c)，使水温升高。



结果发现：无论以何种方式，无论直接或分成几步，使一个封闭绝热系统从某一始态变化到某一终态，所需的功是一定的。——> 这个功只与系统的始终态有关。——> 系统存在一状态函数，在绝热过程中此状态函数的变量等于过程的功。

这个状态函数就是热力学能，用  $U$  表示。单位 J、kJ。

则上述实验结果可表示为：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad} \text{ (绝热, 封闭)}$$

上述实验结果还表明：使水温升高一度所需的绝热功与水的物质的量呈正比。即

$\Delta U \propto n$ ，所以，热力学能具有广延性质。

分析上述实验，重物下坠，对系统做功。按能量守恒定律，系统能量增加，而在整个过程中，系统是静止的，且在重力场的位置也没改变，即系统的整体动能和整体势能均没有改变，则系统增加的是系统内部的能量，所以，热力学能也称为内能。总之，热力学能是系统的状态函数，具有状态函数的性质。

对于单相、均匀的单组成系统，若物质的量一定，则热力学能可表示为两个变量的函数，即  $U=f(T, p)$ ，微小变化可用全微分表示：

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

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

热力学能是广延性质，具有加和性。目前无法知道热力学能的绝对值，但热力学感兴趣的不是系统在某个状态下的热力学能绝对值  $U$ ，而是该系统从状态 1 变到状态 2 这个过程中热力学能的改变量  $\Delta U$ 。热力学能的量纲是能量的量纲，即单位为 J 或 kJ。

#### 4. 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象领域中的特殊表现形式：

能量有各种不同的形式，可以从一种形式转变为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而在转化和传递中能量的总量总是保持不变。或：能量有各种不同的形式，可以从一种形式转变为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，但不能凭空创造，也不会自行消灭。或：第一类永动机是不可能造成的。（第一类永动机：不用消耗任何形式的能量，就

能不断对外作功的机器。)

上述实验是在封闭系统中发生的绝热过程,  $\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad}$ 。但通常变化过程不是绝热的, 则系统与环境之间的能量交换除了功, 还有热, 因此, 必须将热考虑进来, 即:

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{封闭系统})$$

也就是说, 系统由状态 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  $\delta Q$  的热, 并作了  $\delta W$  的功, 则体系的热力学能变化为二者之和。此二式就是热力学第一定律的数学表达式。

据第一定律, 可知, 热和功虽然是过程量, 不是状态函数, 但它们的和却是状态函数。等容过程:  $\Delta V = 0, W = 0$ , 所以  $\Delta U = Q_V$  式子的物理意义是等容过程热等于过程的热力学能变化。 $Q_V$  是特定意义的热。

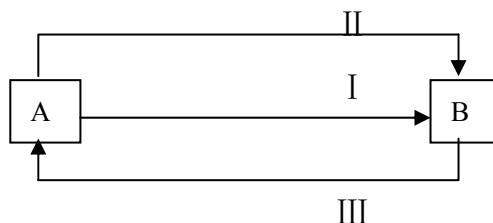
循环过程:  $\Delta U = 0, Q = -W$

绝热过程:  $Q = 0, \Delta U = W$

隔离系统:  $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$

【例题 3】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,  $Q = -100\text{J}, W = -50\text{J}$

$$(1) \Delta U_{A \rightarrow B} = Q - W = -100 - (-50) = -50\text{J}$$

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

$$(2) \Delta U_{B \rightarrow A} = -\Delta U_{A \rightarrow B} = 50\text{J}$$

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

## §2-3 恒容热、恒压热、焓

### 1. 恒容热

对于不做非体积功的封闭系统进行一个等容过程（没有体积功）， $\Delta V=0$ ， $W=0$ 。由热力学第一定律有

$$\Delta U = Q_V + W = Q_V \quad (\Delta V=0, W=0, \text{封闭系统})$$

$$\text{或 } dU = \delta Q_V + \delta W = \delta Q_V \quad (dV=0, W=0, \text{封闭系统})$$

即 对于不做非体积功的封闭系统，其恒容热的值等于内能的变量。这个公式告诉我们，一般来说，热是一个过程量，不是状态函数。但是在限定了某些条件之后，热就与状态函数相等，只与过程的始态和终态有关。

### 2. 恒压热

对于等压过程，由于  $p_2 = p_1 = p_{ex}$ ，若  $W=0$ ，据第一定律，有

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q_p + W = Q_p - p_{ex} \Delta V = Q_p - p_{ex} (V_2 - V_1) = Q_p - p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$Q_p = U_2 + p_2 V_2 - U_1 - p_1 V_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = \Delta (U + p V)$$

$$Q_p = \Delta (U + p V)$$

### 3. 焓

$U$ 、 $p$ 、 $V$  均为体系的状态函数，它们的组合也成为一个新的状态函数，

定义  $H = U + pV$ ， $H$  称为焓，单位焦耳、千焦。因为  $U$  的绝对值不知道，故  $H$  的绝对值也不知道， $H$  也是一个相对量，热力学感兴趣的是焓的增量  $\Delta H$ ，称为“焓变”。

对于单相、均匀的单组成系统，若物质的量一定，则焓可表示为两个变量的函数，即  $H=f(T, p)$ ，微小变化可用全微分表示：

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

$$\text{或 } H=f(T, V), dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

据焓的定义式，有

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\Delta p=0, W'=0, \text{封闭系统})$$

$$\text{或 } \delta Q_p = dH \quad (dp=0, W'=0, \text{封闭系统})$$

此式的物理意义为，等压过程热等于过程的焓变。

理想气体的焓

因为  $H = U + pV$ ,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right]_T = 0$$

式中，等式右边第一项已经被证明为 0，第二项，对于理想气体  $pV =$

$nRT$ ，恒温时， $pV$  对  $V$  的微商为 0。同理可证， $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

这样，可以得出：理想气体的焓仅为温度的函数，即  $H=f(T)$ 。

我们在计算理想气体的内能变和焓变时，只需要考虑温度这一个参数。若理想气体体系的温度不变，则  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  均为零。

#### 4. $\Delta U = Q_V$ 与 $\Delta H = Q_p$ 两关系式的意义

一般来说，热是一个过程量，不是状态函数。但是在限定了某些条件之后，热就与状态函数相等，只与过程的始态和终态有关。如： $\Delta U = Q_V$  与  $\Delta H = Q_p$ 。

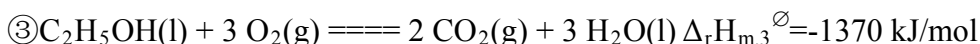
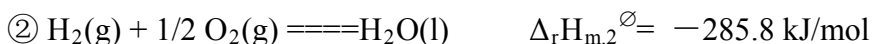
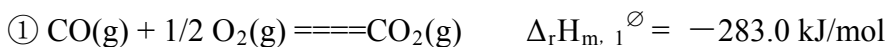
并且，将热与不能确定绝对值的  $U$  和  $H$  的变量相联系，成为热力学中计算  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的重要基础数据。

盖斯定律(赫斯定律)——不管化学反应是一步完成还是分几步完成,该反应的焓变或反应的热力学能变相同。

盖斯定律是在热力学第一定律之前发现的,实际上是热力学第一定律在化学反应中的具体体现,是状态函数的性质。

盖斯定律奠定了热化学计算的基础,使化学方程式像普通代数方程那样进行运算,从而可以根据已经准确测定的热力学数据计算难以测定的反应热。

【例题 8】: 已知 25℃ 和  $p^\ominus$  时



试计算  $\textcircled{4} 2\text{CO(g)} + 4 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$  的  $\Delta_r H_{m,4}^\ominus$

【解】: 根据盖斯定律, 反应 $\textcircled{4}$ 不论是一步完成还是分几步完成, 其反应热效应都是相同的。下面就看看反应 $\textcircled{4}$ 能不能由 $\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}$ 三个反应通过加减乘除组合而成, 也就是说, 看看反应 $\textcircled{4}$ 能不能分成 $\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}$ 几步完成。

$$\textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2} \times 4 - \textcircled{3} = \textcircled{4}$$

$$\begin{aligned} \text{所以, } \Delta_r H_{m,4}^\ominus &= \Delta_r H_{m,1}^\ominus \times 2 + \Delta_r H_{m,2}^\ominus \times 4 - \Delta_r H_{m,3}^\ominus \\ &= -283.2 \times 2 - 285.8 \times 4 + 1370 = -339.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

从这个例子可知, 解这类题目, 首先要找出用已知反应组合成新的反应的步骤, 然后在计算新反应热效应时, 要遵守组合反应式时的加减乘除。

## §2-4 热容, 恒容变温过程、恒压变温过程

### 1. 热容的定义和分类

系统温度升高 1℃ 所需要的热量, 记作  $C$ , 单位 J/K。热容是体系的状态函数之一, 为广延性质。



由于热容随温度的不同而不同，所以，又分为平均热容和真热容：

$$\text{平均热容: } \langle C \rangle = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$\text{真热容: } C = \delta Q / dT$$

摩尔热容——1 摩尔物质温度升高 1℃ 所需要的热量称为“摩尔热容”，记作  $C_m$ ，单位 J/(K·mol)，

摩尔热容具有强度性质。

$$C = n C_m$$

由于热是过程量，所以热容也是过程量。因此，又有定容热容  $C_V$  和定压热容  $C_p$ 。它们分别定义为

$$\begin{aligned} C_V &= \delta Q_V / dT & C_p &= \delta Q_p / dT \\ &= (\partial U / \partial T)_V & &= (\partial H / \partial T)_p \end{aligned}$$

及定容摩尔热容  $C_{V,m}$  和定压摩尔热容  $C_{p,m}$ 。

$$C_V = n C_{V,m} \qquad C_p = n C_{p,m}$$

定压热容应用得多一些，常用数据见 P395。

根据气体分子运动论和能量按自由度均分原理，可知：

单原子分子理想气体：  $C_{V,m} = 3R/2$

双原子分子理想气体：  $C_{V,m} = 5R/2$

多原子分子理想气体：  $C_{V,m} \geq 3R$

对于混合系统：  $C_{p,m, \text{混}} = \sum x_B C_{p,m, B}$

$C_p$  与  $C_V$  的关系

$U$  和  $H$  之间有联系， $H = U + pV$ ， $C_p$  与  $C_V$  之间也有联系。

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V \\ &= [\partial(U + pV) / \partial T]_p - (\partial U / \partial T)_V \\ &= (\partial U / \partial T)_p + p(\partial V / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V \end{aligned}$$

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

在压力恒定时有

$$(\partial U/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p$$

$$\therefore C_p - C_V = (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p + p(\partial V/\partial T)_p = [(\partial U/\partial V)_T + p] (\partial V/\partial T)_p$$

热容与温度的关系

一般说来，热容是温度的函数， $C=f(T)$ 。常见的函数形式有两种：

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad \text{或} \quad C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

式中， $a, b, c, c'$  均为常数，可查阅物理化学手册。

【例题 5】5mol  $O_2$  在标准大气压下等压从 298K 加热到 800K，试求此过程的焓变。

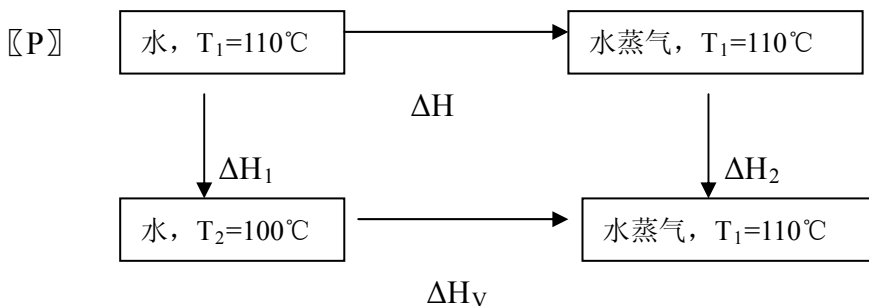
【解】温度变化大，需要用复杂公式。查表，

氧气： $a=36.162$   $b=0.845E-3$   $c'=-4.31E5$ ，代入公式

$$\Delta H = \int n (a + bT + c'T^{-2}) dT = 8.738E4J$$

【例题 6】已知水在正常沸点（100℃，1 p $\oplus$ ）的摩尔蒸发热  $\Delta H_{v,m} = 40.67\text{kJ/mol}$ 。试求 1kg 110℃过热水在 1 p $\oplus$  下蒸发为 110℃、1 p $\oplus$  的水蒸气所需要的热量。

【解】：需要求 110℃、1 p $\oplus$  下的蒸发热。定压热就是  $\Delta H$ 。但题目只给出 100℃下的  $\Delta H$ 。我们说过，状态函数是状态的单值函数，100℃与 110℃，状态不同，故  $\Delta H(100^\circ\text{C}) \neq \Delta H(110^\circ\text{C})$ ，如何解决这个问题呢？可以利用状态函数的性质，设计一个途径来求解。



根据状态函数的性质,  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_v + \Delta H_2$ ,  $\Delta H_v$  是  $100^\circ\text{C}$  和  $1\text{ p}^\oplus$  下的蒸发热, 题目已经给出, 而  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  分别是水和汽的变温热, 可以用热容数据来计算。

$\Delta T$  不大,  $C_{p,m}$  可以看成常数, 查表,  $C_{p,m\text{水}} = 75.3\text{ J/(K.mol)}$ ,  $C_{p,m\text{汽}} = 33.6\text{ J/(K.mol)}$

$$\Delta H_{1,m} = C_{p,m\text{水}} (T_2 - T_1) = 75.3(100 - 110) = -753\text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{2,m} = C_{p,m\text{汽}} (T_1 - T_2) = 33.6(110 - 100) = 336\text{ J/mol}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta H_m &= \Delta H_{1,m} + \Delta H_{v,m} + \Delta H_{2,m} \\ &= -0.75 + 40.67 + 0.34 = 40.26\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$n = m/M = 1000/18 = 55.56\text{ mol}$$

$$\therefore \Delta H = n \cdot \Delta H_m = 55.56 \cdot 40.26 = 2237\text{ kJ}$$

## 2. 气体恒容变温过程

气体恒容由  $T_1$  变到  $T_2$ , 由式

$$\text{定容热容 } C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{可得 } \delta Q_V = dU = n C_{V,m} dT$$

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

$$\begin{aligned}\text{对于此过程的 } H, \text{ 因为 } \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) \\ &= \Delta U + nR\Delta T\end{aligned}$$

或可以说, 因为对理想气体,  $H$  (及  $U$ ) 仅是  $T$  的函数, (这也可作为理想气体的一种定义), 所以:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_V \\ &= n(C_{V,m} + R) = nC_{p,m} \\ \therefore \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT\end{aligned}$$

3. 气体恒压变温过程

$$\begin{aligned}\therefore C_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ \therefore \delta Q_p &= dH = nC_{p,m} dT \\ Q_p = \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT\end{aligned}$$

对于这个过程, 由于理想气体的  $U$  仅是温度的函数

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nC_{V,m} dT \\ \therefore \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{或说 } \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(nRT) \\ &= \Delta H - nR\Delta T\end{aligned}$$

对于固体及液体, 当然要复杂一些。

4. 凝聚态物质变温过程

$$\begin{aligned}\Delta U - W &= \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H \\ \text{恒压变温 } \therefore Q_p &= \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT\end{aligned}$$

若认为  $V$  极小,  $p$   $V$  可忽略不计, 则  $U$   $H = Q_p$ 。

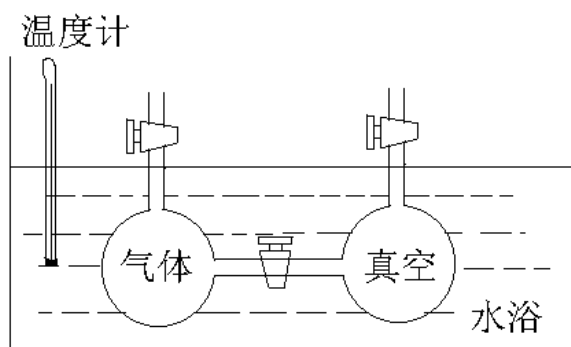
$$\begin{aligned}\text{恒容变温 } Q &= \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \\ \Delta H &= \Delta U - V\Delta p\end{aligned}$$

这里的  $p$  指为了保持体积不变而所需增加压力，实际上要恒容，难度不小。

## §2-5 焦耳实验，理想气体的热力学能、焓

### 1. 焦耳实验

取两个有活塞开关的连通容器，置于水浴中，如下图所示。



开始时，关闭活塞，左边装低压气体，右边抽真空，并测出水浴温度。然后，打开活塞，左边气体向右边膨胀，膨胀达平衡后，再测水浴温度，温度不变，即  $\Delta T=0$ 。【动画 2.3.swf】

### 2. 焦耳实验的讨论，理想气体的热力学能

$\Delta T=0$ ，说明无热量的交换（热的定义），即  $Q=0$ 。

系统向真空膨胀，即  $W=0$ 。

据热力学第一定律，应该有  $\Delta U=0$ ，或  $dU=0$

$$\text{设 } U=f(T, V), \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$\therefore$  现在  $dU=0$  和  $dT=0$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0, \text{ 但 } dV \neq 0, \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

该式物理意义为：恒温下，系统的热力学能不随气体体积而变，不是体积

的函数。

$$\text{同样, 设 } U=f(T, p), \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{可得到: } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

说明: 恒温下, 系统的热力学能不随气体压力而变, 不是压力的函数。

进而推论: 体系的内能仅仅是温度的函数。  $U=f(T)$ 。——焦耳定律 (理想气体)

∴焦耳汤姆逊实验中 A 球气体的压强越低则实验结果越准确,

∴焦耳定律仅适用于理想气体。

### 3. 理想气体的焓

物质的量的总数一定, 组成不变的单相系统的焓  $H$ , 与热力学能  $U$  一样, 可以表示为两个热力学性质的函数。例如, 表示为  $T$  和  $p$  的函数:

$$H = H(T, p)$$

$$\text{或其全微分为 } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{以后可以证明 } dH = C_p dT + \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$$

此式是严格的, 对气、液、固三态均适用。

而理想气体  $U = U(T)$ ,  $pV = nRT$ , 所以  $H = U(T) + nRT = H(T)$

$$\text{由此可知, 对于理想气体 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2.5.10)$$

同样, 对于理想气体非恒压变温过程:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

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

但请注意，此时  $Q \neq \Delta H$ 。

低压下真实气体，若无特殊要求，一般也按理想气体处理。

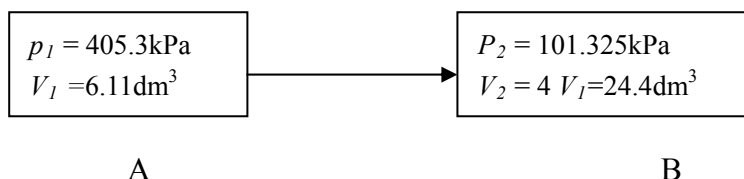
## §2-6 气体可逆膨胀压缩过程，理想气体绝热可逆过程方程式

### 1. 可逆过程

准静态过程：

从例题中，我们还看到，若膨胀的次数分得越多，体系所作的功也就越多，现在要问，什么样的途径，可以使在同样始态和终态之间作出最大的功呢？看看这个例题。

【例题 4】设一封闭体系内有 1 摩尔理想气体，在等温 298K 下以不同途径膨胀至终态，试求过程的功。



参见汽缸图，始态的平衡外压用 4 个砝码维持。

【途径 1】恒外压  $P_{ex} = 100 \text{ kPa}$ ，一次性膨胀至终态，即一次性拿去 3 个砝码。

$$W = -P_{ex}(V_2 - V_1) = -101.325 \times (4V_1 - V_1) = -1.013E5 \times 3 \times 6.11E-3 = -1857 \text{ J}$$

【途径 2】分三次恒外压膨胀，即每次拿去 1 个砝码，膨胀至平衡态后再拿去 1 个砝码，一共拿去 3 个。

(i)  $p_{ex1} = 3 P_2$ ，则  $V_i = P_1 V_1 / P = (4/3) V_1$

$$W_i = -p_{ex1}(V_i - V_1) = -3p_2(4/3V_1 - V_1) = -p_2 \cdot 1/3V_1 = -p_2V_1 \text{ (暂不算出结果)}$$

$$(ii) \quad p_{ex2} = 2P_2, \quad V_{ii} = p_1V_1/p_{ii} = 2V_1$$

$$W_{ii} = -p_{ex2}(V_{ii} - V_i) = -2p_2(2V_1 - 4/3V_1) = -2p_2 \cdot 2/3V_1 = -4/3p_2V_1$$

$$(iii) \quad p_{ex3} = 1p_2, \quad V_{iii} = V_2 = 4V_1$$

$$W_{iii} = -p_{iii}(V_{iii} - V_{ii}) = -p_2(4V_1 - 2V_1) = -2p_2V_1$$

整个过程作的功

$$W = W_i + W_{ii} + W_{iii} = -(1 + 4/3 + 2)p_2V_1 = -13/3 \cdot 1.013E5 \cdot 6.11E-3 = -2683J$$

从这里, 可以看出一个趋势: 若膨胀过程分成无穷多个步骤, 每个步骤中的外压只比体系内部的压强小一个极小的量  $dp$ 。也就是说将 4 个砝码换成相同质量但体积极小的一堆砂子, 每个步骤只减去一个砂子,  $p_{外} = P_{体} - dp$ , 让体系膨胀至平衡。这样的步骤要进行无穷多次, 让整个过程的每一步都处于近似力学平衡的状态下极缓慢地等温进行, 最后到达终态。这样, 体系膨胀可以作出最大功  $W_{max}$ 。

〔途径 3〕将 4 个砝码换成相同质量但体积极小的一堆砂子, 每个步骤只减去一个砂子,  $p_{ex} = p_s - dp$ , 让体系膨胀至平衡。

$$W = \sum \delta W = -\sum p_{ex} dV = -\int p_{ex} dV = -\int (p_s - dp) dV = -\int p_s dV + \int dp dV = -\int p_s dV$$

$$\because \text{对于理想气体, } p = nRT/V$$

$$\therefore W = -\int p_s dV = -\int (nRT/V) dV = nRT \ln(V_1/V_2)$$

$$= -1 \cdot 8.314 \cdot 298 \ln(4V_1/V_1) = -3435J$$

由于这种过程是由无限多个极其接近平衡态（静态）的步骤组成, 所以称为“准静态过程”。准静态过程是理想化的了的过程, 但是这种理想化并不影响热力学的严密性, 因为我们可以预见到, 假如花足够长的的时间（一年, 十年, 一百年, 热力学不考虑时间), 我们总可以完成一个准静态过程。



## 可逆过程与不可逆过程

借用准静态过程，我们可以导出热力学中一个重要概念——可逆过程。下面继续看刚才的例子。

刚才是从始态（A 态）膨胀到终态（B 态），接下来进行逆过程，从 B 态回到 A 态。这是个压缩过程，压缩需要环境提供能量，或者说体系获得功。压缩过程，也可以以不同的条件来进行，例如

〔途径 1〕一次性压缩

$p_{\text{ex}} = 4 p_2$ ，即一次加 4 个砝码

$$W = -p_{\text{ex}} (V_1 - V_2) = -4 p_2 (V_1 - 4V_1) = 12 p_2 V_1 = 12 \times 1.013 \text{E}5 \times 6.11 \text{E}-3 = 7417 \text{J}$$

〔途径 2〕分三次压缩。

先加两个砝码  $W_i = -2 p_2 (2V_1 - 4V_1) = 4 p_2 V_1$

再加一个砝码  $W_{ii} = -3 p_2 (4/3 V_1 - 2V_1) = 2 p_2 V_1$

再加一个，现在一共 4 个。  $W_{iii} = -4 p_2 (V_1 - 4/3 V_1) = 4/3 p_2 V_1$

$W_{\text{总}} = W_i + W_{ii} + W_{iii} = (4 + 2 + 4/3) p_2 V_1 = 22/3 p_2 V_1 = 4533 \text{J}$

与途径 1 比较，环境消耗的功要少一些。

〔途径 2〕同样，用砂子代替砝码，每一次只加一粒砂子，使得外压只比体系的压强大一个极小值  $dp$ ， $p_{\text{ex}} = p_s + dp$ ，即用准静态压缩过程来完成 B $\rightarrow$ A，这样，环境所消耗的功最少。

$$\begin{aligned} W = \sum \delta W &= -\sum p_{\text{ex}} dV = -\int p_{\text{ex}} dV = -\int (p_s + dp) dV = -\int p_s dV - \int dp dV = -\int p_s dV \\ &= -\int (nRT/V) dV = nRT \ln(V_2/V_1) = 3435 \text{J} \end{aligned}$$

系统从 A 态出发，通过某一过程等温膨胀到 B 态，又沿原来途径等温压缩回到 A 态，完成一个循环。在这个循环过程中， $\Delta U = 0$

〔途径 1〕  $W = -1857 + 7417 = 5560 \text{J}$     $Q = -5560 \text{J}$

〔途径 2〕  $W = -2683 + 4533 = 1850 \text{J}$     $Q = -1850 \text{J}$

〔途径 3〕  $W = -3435 + 3435 = 0\text{J}$        $Q = 0\text{J}$

系统从 A 态出发，分别通过三个途径等温膨胀到 B 态，又沿原来途径等温压缩回到 A 态，完成一个循环后，系统复原，但途径 1 和途径 2 均在环境中留下功变热的痕迹，只有途径 3，系统经历一个由准静态过程构成的循环过程之后，系统与环境之间，既无功的交换，又无热的交换，系统复原，环境也复原，没有留下任何痕迹。这就引出了热力学中一个重要的概念——可逆过程。

可逆过程——系统籍某种途径经过某一过程发生了状态变化，如果能以相反方向，经过与原来相同的途径回到其原始状态，而且环境也同时恢复其原始状态，则任一方向的状态变化都是可逆的，相应的过程称为可逆过程。

或：某过程进行之后，若系统恢复原状的同时，环境也恢复原状而未留下任何永久性的变化，则该过程称为“热力学可逆过程”。

除此之外的都是不可逆过程。

可逆过程具有 3 个特征：

- (1) 可逆过程是以无限小的过程进行的，系统始终无限接近平衡态，过程进行无限缓慢。系统的温度、压力与环境的温度、压力相差无穷小，即  $T_{ex} = T_s \pm dT$ ， $p_{ex} = p_s \pm dp$ 。
- (2) 若可逆过程的逆过程沿原来途径返回时，系统和环境都完全恢复到原来状态，而不会留下任何痕迹。
- (3) 在等温的可逆过程中，系统对环境所作的功为最大功；环境对体系所作的功为最小功。

注意：

- (1) 可逆过程只是热力学上的一种理想过程，在现实中是不存在的，

只能无限接近，而无法达到，如上述的准静态过程。但可逆过程在热力学研究中是非常重要的概念，首先，它是变化过程的一种极限，为实际研究提供了基准；其次，在计算状态函数变量时，可选择可逆过程进行计算。

- (2) 热力学上的可逆过程与可逆反应是不一样的。可逆反应只指系统恢复到原来状态，而没有考虑环境。

## 2. 可逆体积功的计算

体积功计算公式：

$$\delta W = -p_{ex} dV$$

要计算整个过程的功，有：

$$W = \sum \delta W = -\sum p_{ex} dV$$

而对于可逆过程，由于过程是以无限小的过程进行的，

$$W_r = -\int p_{ex} dV = -\int (p_s \pm dp) dV = -\int p_s dV \pm \int dp dV = -\int p_s dV$$

只要找出  $p$  与  $V$  的关系式，则可求出  $W_r$ 。

如：

恒温可逆过程中，

$$p = nRT/V = C/V \text{——过程方程式}$$

$$W = -\int p_s dV = -\int (nRT/V) dV = nRT \ln(V_1/V_2)$$

## 3. 理想气体可逆绝热体积功的计算

理想气体绝热过程的过程方程式

绝热过程——若体系在变化过程中与环境不发生热量传递，这种过程称为“绝热过程”。

$$\because \text{绝热, } Q=0, \Delta U = W$$

$$dU = \delta W \quad (\text{这是绝热过程的特征})$$

$$\therefore nC_{v,m}dT = -p_{ex} dV = -(nRT/V) dV$$

$$dT/T + (R/C_{v,m}) dV/V = 0$$

令  $\gamma = C_p/C_v = C_{p,m}/C_{v,m}$ ——绝热指数（或热容商）。则有

$$dT/T + (\gamma - 1) dV/V = 0$$

积分得,  $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数}$  或  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ ——理想气体绝热可逆过程方程式

再利用理想气体状态方程作变化, 得

$$pV^\gamma = \text{常数} \text{——理想气体绝热可逆过程方程式}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数} \text{——理想气体绝热可逆过程方程式}$$

此三式都是理想气体可逆绝热过程方程式, 具体应用时, 按已知条件, 哪一个方便就用哪一个。

理想气体可逆绝热体积功的计算

$$\begin{aligned} W &= -\int p_s dV = -\int \frac{C}{V^\gamma} dV = -C \cdot \frac{1}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= -\frac{pV^\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{1}{\gamma-1} \left( \frac{p_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

或由过程方程式求出  $T_1$  和  $T_2$ , 由

$$\Delta U = W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \text{ 计算。}$$

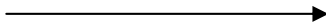
【例题 7】设在 273.2K 和  $10 \text{ p}^\ominus$  时, 取 10 立升理想气体。今用下列几种不同过程膨胀到最后压力为  $1 \text{ p}^\ominus$ 。(1) 定温可逆膨胀。(2) 绝热可逆膨胀。(3) 在恒外压  $1 \text{ p}^\ominus$  下绝热膨胀。试计算气体最后的体积和所做的功, 以及过程的  $\Delta U$  和热。

【解】题目给出  $C_{v,m} = 3/2R$ , 是单原子理想气体。所以  $C_{p,m} = 2.5R$ ,

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = 5/3 = 1.67, \quad n = 4.461 \text{ mol}$$

$T_1 = 273.2\text{K}$ $p_1 = 1013.25\text{kPa}$ $V_1 = 10\text{dm}^3$
---

$T_2 =$ $p_2 = 101.325\text{kPa}$ $V_2 =$
---



(1)等温可逆膨胀  $\Delta U=0$

$$W = nRT \ln(V_1/V_2) = nRT \ln(p_2/p_1) = 23.33 \text{ kJ} = -Q$$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2 = 0.1 \text{ m}^3$$

(2)绝热可逆膨胀

首先要计算终态温度  $T_2$ ，这要用到绝热过程方程式  $p^{1/\gamma} T^\gamma = \text{常数}$

$$T_2 = 108.5 \text{ K} \longrightarrow V_2 = nRT_2/p_2 = 0.0397 \text{ m}^3$$

$$W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 9163 \text{ J}$$

(3) 恒外压绝热膨胀是不可逆过程，要用另外的公式来求  $T_2$

$$[Q=0] \quad \Delta U = W$$

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{ex}} (nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1)$$

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

$$W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 5474 \text{ J}$$

$$V_2 = nRT_2/p_2 = 0.0640 \text{ m}^3$$

通过这个例子，可以知道，

1. 气体从同一终态出发进行膨胀过程，做功大小是：

等温过程 > 绝热过程；可逆过程 > 不可逆过程。

2. 由同一始态出发，绝热可逆到达的终态与绝热不可逆到达的终态不同。

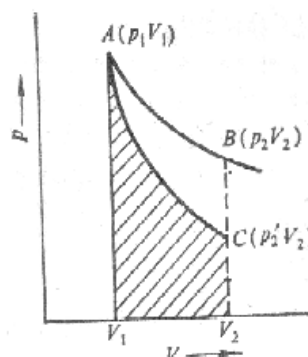
3. 计算绝热不可逆过程的终态温度时，不能用绝热可逆过程方程式。

绝热可逆过程和等温可逆过程的功可示意

地用 p-V 图来表示。

如图，

同样从容积  $V_1$  变到  $V_2$ ，



绝热可逆过程(AC)与等温可逆过程(AB)功的图解(示意图)

1. 在绝热膨胀过程中，气体压力的降低要比在等温膨胀过程中更为显著。
2. 在绝热膨胀过程中，所作的功也要比在等温膨胀过程中的要小。
3. 代表绝热可逆过程的 AC 线的坡度要比等温可逆过程的 AB 线的坡度要陡。

这也可从过程方程式上看出：

分别对绝热可逆过程和等温可逆过程的过程方程式偏微分：

绝热过程	等温过程
$pV^\gamma = \text{常数}$	$pV = \text{常数}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad,r} = \left[\frac{\partial\left(\frac{K}{V^\gamma}\right)}{\partial V}\right]_{ad,r}$ $= K(-\gamma)V^{-\gamma-1}$ $= pV^\gamma(-\gamma)V^{-\gamma-1}$ $= -\gamma\frac{p}{V}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{t,r} = \left[\frac{\partial\left(\frac{K'}{V}\right)}{\partial V}\right]_{t,r}$ $= K'(-1)V^{-2}$ $= pV(-1)V^{-2}$ $= -\frac{p}{V}$

在等温可逆过程中，系统做功并维持恒温，是需要从环境吸热的；而在绝热膨胀过程中，系统做功是消耗了系统内部的能量（内能），所以，温度下降。

温度下降和体积增大，都会引起系统压力下降。在绝热膨胀过程中，两个因素都有，而在等温可逆过程中，只有体积增大一项，所以，下降坡度要小。

完全理想的等温可逆膨胀过程和绝热可逆膨胀过程在现实中是不存在的，

实际过程介于两者之间，其过程方程式可用  $pV^n = \text{常数}$  来表示，其中， $1 < n < \gamma$ 。

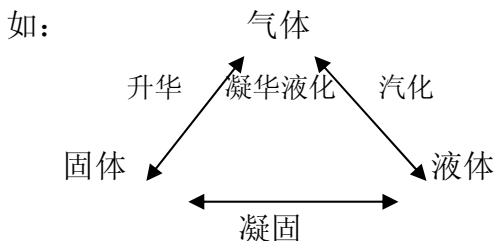
当  $n$  接近于 1 时，过程接近于等温过程；

当  $n$  接近于  $\gamma$  时，过程接近于绝热过程。

## §2-7 相变化过程

相——系统中性质完全相同的均匀的部分。

相变过程——系统中物质在不同相之间的转变过程。一般为恒温恒压过程。



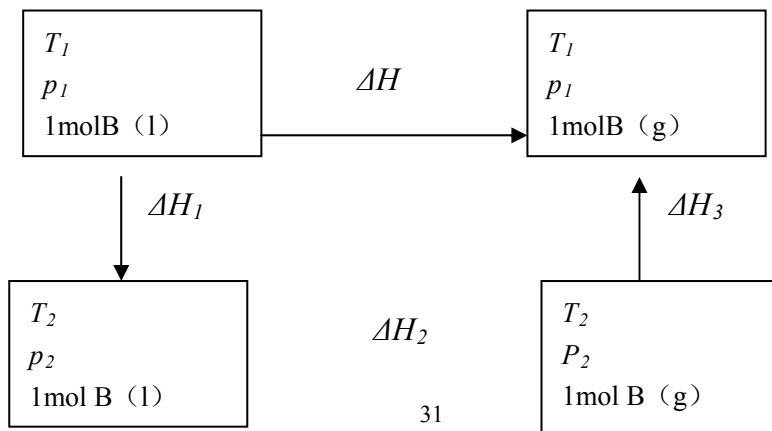
### 1. 摩尔相变焓

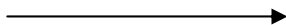
摩尔相变焓——1mol 纯物质在恒定温度  $T$  及该温度的平衡压力下(相平衡) 发生相变时对应的焓变。该过程为可逆过程。

记作： $\Delta_{\text{相变}} H_m$ 。可查表。

### 2. 相变焓随温度的变化

$$\Delta_{\text{相变}} H_m = f(T)$$





$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int C_{p,m,l} dT + \Delta_{\text{vap}} H_m + \int C_{p,m,g} dT$$

热力学第一定律对相变过程的应用

### 1. 可逆相变过程

$$W = -p_s (V_2 - V_1)$$

若 s 或 l  $\rightarrow$  g (理想气体), 则

$$W = -p_s (V_g - V_{\text{fors}}) \approx p_s V_g = -nRT$$

$$Q_p = \Delta H = n \Delta_{\text{相变}} H_m$$

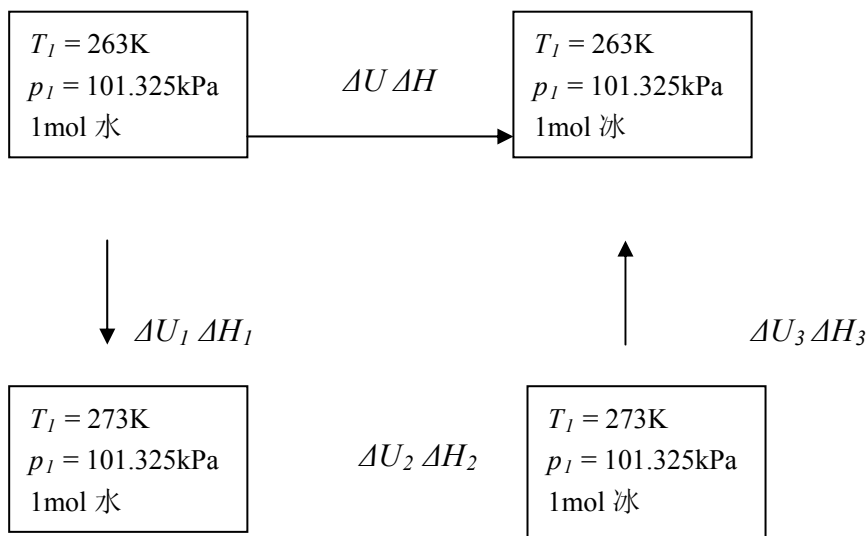
$$\Delta U = Q_p + W$$

### 2. 不可逆相变过程

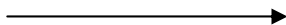
可设计为可逆过程计算  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

【例题 8】在 101325Pa 下, 263K 过冷水凝结成冰, 试计算此过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。已知水在正常凝固点时的凝固焓为  $\Delta_{\text{sol}} H_m = -6020 \text{ J/mol}$ , 冰的  $C_{p,m,\text{冰}} = 37.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , 水的  $C_{p,m,\text{水}} = 75.3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , 并设热容不随温度而变。

【解】这是一个不可逆相变过程, 可设计一可逆过程







$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = nC_{p,m, \text{水}}(T_2 - T_1) + n\Delta_{\text{sol}}H_m + nC_{p,m, \text{冰}}(T_2 - T_1) = -5643\text{J}$$

∵水和冰是凝聚态，体积相差不大，∴ $W=0$ 。

∵是等压过程，∴ $Q = \Delta H$

$$\Delta U = Q_p + W = -5643\text{J}$$

## §2-8 标准摩尔反应焓

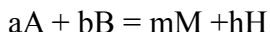
在化学变化过程中，经常伴随着放热和吸热的现象。

化学反应的热效应——不作非体积功，且 反应物与产物温度相同 时，化学反应吸收或放出的热。通常表示为焓或热力学能。

热化学——将热力学第一定律用于研究化学变化过程的能量变化的科学，为热化学。

### 1. 化学反应计量方程与反应进度

设有化学反应



$$\xi=0 \quad n_B(0)$$

$$\xi \quad n_B(\xi)$$

化学反应计量方程不仅表明了参加化学反应的物质种类，而且表明了发生 1mol 反应时反应组分物质的量的变化，即，发生 1mol 反应时，应有 amol 的 A 和 b mol 的 B 反应，生成 mmol 的 M 和 h mol 的 H。

按热力学表达方式，应有：

$$mM + hH - aA - bB = 0$$

$$\text{或} \quad \sum \nu_B B = 0$$

式中， $\nu_B$  表示计量方程中任意物质 B 的化学计量系数，对于反应物为负值，对于生成物为正值，即  $\nu_A = -a$ ， $\nu_B = -b$ ， $\nu_M = m$ ， $\nu_H = h$ 。

化学反应进行的进程可用反应进度  $\xi$  来衡量。对任一反应来说，反应进度  $\xi$  的定义式为：

$$n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi$$

$$\text{或 } \xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B$$

式中  $n_B(0)$  和  $n_B(\xi)$  分别为系统系统中任一物质 B 在反应开始时  $\xi=0$  及反应进行到  $\xi$  时的物质的量。

由于  $n_B(0)$  为定值，对上式微分，得

$$d\xi = dn_B(\xi) / \nu_B$$

$\xi$  值的大小代表了化学反应进行的程度，其单位为 mol。当  $\xi=1\text{mol}$  时，可认为反应进行了 1mol。

## 2. 反应的标准摩尔焓

物质的标准态：纯固体：压力为  $p^\ominus$  的纯固体， $p^\ominus=100\text{kPa}$ ；纯液体：压力为  $p^\ominus$  的纯液体；气体：压力为  $p^\ominus$  的纯理想气体。

反应的标准摩尔焓

标准摩尔反应焓  $[\Delta_r H_m^\ominus(T)]$ ——处于温度 T 下，未混合的、各自处于标准态的、能发生 1mol 反应的生成物与反应物的焓差。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= [h H_m^\ominus(H, T) + m H_m^\ominus(M, T)] - [a H_m^\ominus(A, T) + b H_m^\ominus(B, T)] \\ &= \sum \nu_B H_m^\ominus(B, T)\end{aligned}$$

## 3. 热化学方程式

热化学方程式——表示化学反应及其反应焓变关系的方程式。

注意：

- ①要注明反应条件（温度和压力）。如不注明，一般指 298K 时的标准态。
- ②要注明反应系统中各物质的状态。

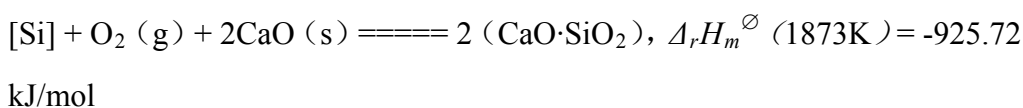
气体 (g)、液体 (l)、固体 (s) 或晶型，冶金书上用方括号 [ ] 表示物质溶解于金属熔体中，用圆括号 ( ) 表示物质存在于熔渣中。

③热效应的值与热化学方程式严格对应。

④在热化学方程式中，各物质前的系数为计量系数，表示参加反应的物质的量之间的关系，可以为分数或小数。

⑤正反应的热效应与逆反应热效应数值相等，符号相反。

例如，在氧气顶吹转炉中，硅的氧化和成渣反应的热化学方程式为：

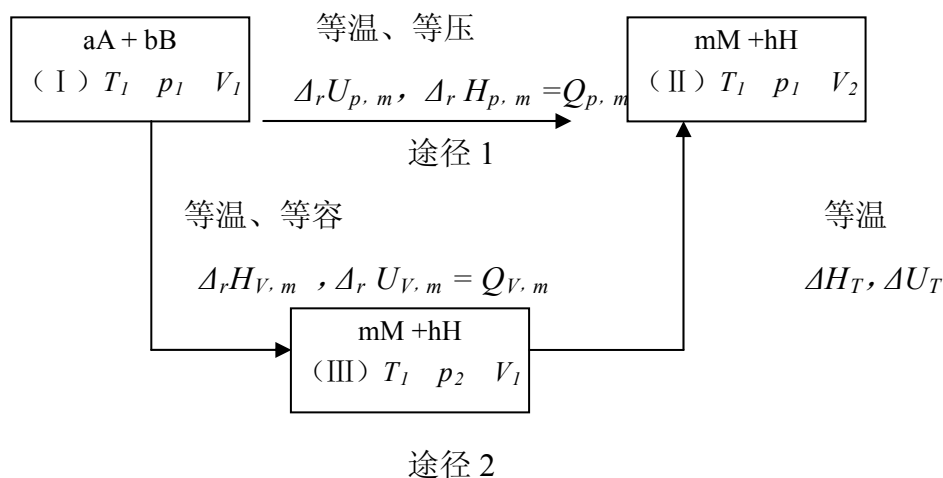


101.325kPa

#### 4. 化学反应的摩尔内能和摩尔焓

大多数化学反应是在等压过程中进行的，需要的是反应的摩尔焓，而量热测定一般在等容条件下进行，得到的是反应的内能变，因此，为便于换算，有必要找出二者的关系。

设任一化学反应



$$\Delta_r U_{p,m} = \Delta_r U_{V,m} + \Delta U_T$$

∴ 状态 (II) 和 (III) 物质相同，温度相等，

∴若物质均为理想气体，则  $\Delta U_T = 0$ ；若为凝聚相物质，则压力变化对其影响很小，有  $\Delta U_T = 0$

$$\therefore \Delta_r U_{p,m} = \Delta_r U_{V,m}$$

$$\text{在等压反应中, } \Delta_r H_{p,m} = \Delta_r U_{p,m} + p\Delta V = \Delta_r U_{V,m} + p\Delta V$$

$\Delta V$  为反应前后物质体积的变化，一般情况下，凝聚态物质体积变化不大，可以忽略，只需考虑气体体积的变化，再设气体为理想气体，则有

$$p\Delta V = \Delta n(g) RT = \sum v_B(g) RT$$

$$\therefore \Delta_r H_{p,m} = \Delta_r U_{V,m} + p\Delta V = \Delta_r U_{V,m} + \sum v_B(g) RT$$

$$\text{或 } Q_{p,m} = Q_{V,m} + \sum v_B(g) RT$$

## §2-9 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓

### 1. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$

标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$  ——在温度  $T$  和标准态下，由稳定相态的单质生成 1mol 指定相态的物质  $B$  时的焓变。

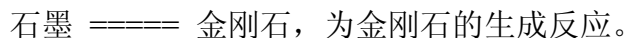
注意：

(1) 必须是生成反应，即单质——化合物。



(2) 单质为稳定相态的单质。

C: 无定形碳，金刚石，石墨（常温下最稳定）

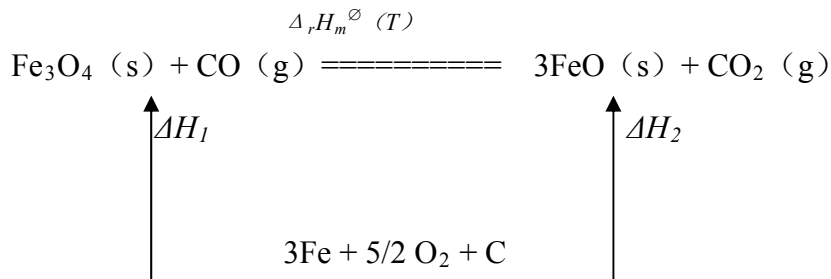


(3) 生成的物质为 1mol。

(4)  $\Delta_f H_m^\ominus(B, 298K)$  可查表。

(5) 稳定相态的单质的  $\Delta_f H_m^\ominus(B, T) = 0$ 。

2. 标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus (B, T)$  ——标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus (T)$



$$\Delta_r H_m^\ominus (T) + \Delta H_1 = \Delta H_2$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$= \Delta_f H_m^\ominus (\text{Fe}_3\text{O}_4, T) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}, T) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{FeO}, T) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2, T)$$

$$= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B, T)$$

2. 标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus (B, T)$

标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus (B, T)$  ——在温度 T 和标准态下, 1mol 物质与氧气完全燃烧并生成指定产物时的焓变。

注意:

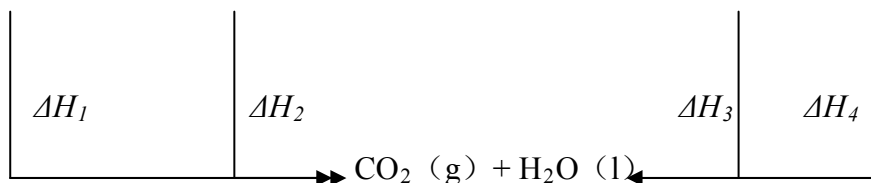
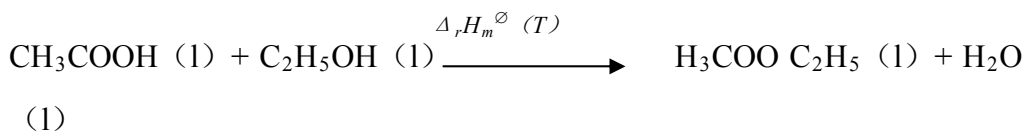
(1) 指定产物是指最稳定的氧化物或单质。

C—— $\text{CO}_2(\text{g})$ , H—— $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , S—— $\text{SO}_2(\text{g})$ , N—— $\text{N}_2(\text{g})$ , Cl—— $\text{HCl}$

(2) 最稳定的氧化物或单质的  $\Delta_c H_m^\ominus (B, T) = 0$ 。

(3)  $\Delta_c H_m^\ominus (B, 298\text{K})$  可查表。

1. 标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus (B, T)$  ——标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus (T)$



$$\Delta_r H_m^\ominus (T) + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$= \Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{COOH}, T) + \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, T) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5, T) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, T)$$

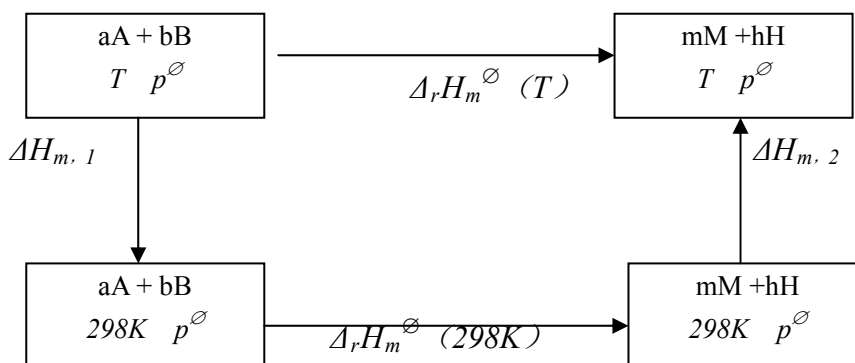
$$= -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (B, T)$$

### 3. 基尔霍夫定律

基尔霍夫方程的导出

一般手册上只有 298K 时的数据，但反应常常在非 298K 下进行，由于反应热效应  $\Delta_r H$  是温度和压强的函数，所以不同温度的反应热有不同的数值，求非 298K 的反应热是必须的。解决这个问题，正是利用  $\Delta H$  是状态函数这一性质，设计一个途径。

设任一化学反应



即让反应物经过一个变温过程到达 298K，过程的热效应为  $\Delta H_{m,1}$ ，

$$\Delta H_{m,1} = \int_t^{298} [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]dT$$

接着在 298K 下反应，反应热为  $\Delta_r H_m^\ominus (298K)$ ，

生成产物，再将产物从 298K 变温到 TK，过程热为  $\Delta H_{m,2}$ ，

$$\Delta H_{m,2} = \int_{298}^T [mC_{p,m}(M) + hC_{p,m}(H)]dT$$

据状态函数的性质，原过程的焓变等于现在三个分过程的焓变的代数和：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus (T) &= \Delta H_{m,1} + \Delta_r H_m^\ominus (298K) + \Delta H_{m,2} \\ &= \Delta_r H_m^\ominus (298K) + \int_{298}^T [mC_{p,m}(M) + hC_{p,m}(H) - aC_{p,m}(A) - bC_{p,m}(B)]dT \\ &= \Delta_r H_m^\ominus (298K) + \int_{298}^T \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT\end{aligned}$$

令  $\Delta C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$  称为热容差。则

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (298K) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT$$

此式称为基尔霍夫方程，是定积分式，可以用来求非 298K 下的反应热，最常用。298K 也可用  $T_1$  取代，

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{p,m} dT \quad (1)$$

将 (1) 式微分，可得基尔霍夫方程微分式

$$\left[ \frac{\partial(\Delta_r H_m)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_{p,m} \quad (2)$$

由微分式可看出， $|\Delta C_{p,m}|$  值越大，表明温度对  $\Delta_r H_m^\ominus (T)$  的影响越大。

$\Delta C_{p,m}=0$ ，表明  $\Delta_r H_m^\ominus (T)$  与温度无关；

$\Delta C_{p,m}>0$ ，表明  $\Delta_r H_m^\ominus (T)$  随温度升高而增大；

$\Delta C_{p,m} < 0$ , 表明  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  随温度升高而降低。

对 (2) 式进行不定积分, 有基尔霍夫方程不定积分式

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_0 + \int \Delta C_{p,m} dT$$

若知道  $\Delta_r H_0$ , 可以求出任意温度下的  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 。

基尔霍夫方程的应用

(1) 若各  $C_{p,m}$  不是温度的函数, 或者变温区间不大, 可将  $C_{p,m}$  看成常数, 则计算就比较简单。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta C_{p,m}(T - T_1)$$

【例题 9】试求 1 千克石墨在 333K 和 1 p $\ominus$  下与过量 CO<sub>2</sub>(g) 反应, 完全生成 CO(g) 的反应热。

【解】 
$$\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$$

查表  $\Delta_r H_m^\ominus(298)$       0      393.5      -110.5 kJ/mol

$C_{p,m}(298)$       8.6      37.1      29.1 J/(K·mol)

$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = -110.5 \times 2 + 395 = 172.5 \text{ kJ/mol} = 172500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta C_{p,m} = 29.1 \times 2 - 8.6 - 37.1 = 12.5 \text{ J/(K·mol)}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(333) = \Delta_r H_m^\ominus(298) + \Delta C_{p,m}(333 - 298) = 172900 \text{ J/mol}$$

题目是求 1 千克, 所以

$$\Delta_r H^\ominus(333) = n \Delta_r H_m^\ominus(333) = 1.44 \times 10^7 \text{ J}$$

(2) 若反应温度离 298K 较大, 则  $C_p$  不能看成常数, 基尔戈夫定积分公式要复杂一些。

$C_p$  与  $T$  的函数关系式有两种:

$$\textcircled{1} C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

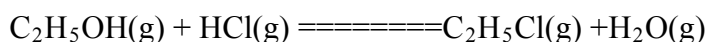


$$\int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT = \Delta a (T-298) + \Delta b (T^2 - 298^2) / 2 + \Delta c (T^3 - 298^3) / 3$$

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

$$\int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT = \Delta a (T-298) + \Delta b (T^2 - 298^2) / 2 + \Delta c' (1/T - 1/298)$$

【例题 10】试求下面反应在 400K 和  $1p^\ominus$  的反应热



【解】:  $\Delta_f H_m^\ominus (298)$       -235.3      -92.3      -112.3      -241.8

kJ/mol

a	19.07	26.53	13.07	30.00
b*1E3	212.7	4.6	188.5	10.71
c*1E6	-108.6	1.09	-71.94	0.33

$$\Delta_r H_m^\ominus (298) = -112.3 - 241.8 + 235.3 + 92.3 = -26.5 \text{ kJ/mol} = -26500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta a = 13.07 + 30 - 19.07 - 26.53 = -2.53$$

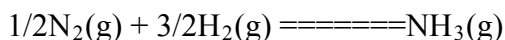
$$\Delta b = (188.5 + 10.71 - 212.7 - 4.6) \times 10^{-3} = -18.1 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-71.94 + 0.33 + 108.6 - 1.09) \times 10^{-6} = 35.9 \times 10^{-6}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (400) &= -26500 - 2.53(400 - 298) - (18.1 \times 10^{-3})/2(400^2 - 298^2) + \\ &\quad (35.9 \times 10^{-6})/3(400^3 - 298^3) \\ &= -26950 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

【例题 11】试求下面反应在 773K 和  $1p^\ominus$  时的反应热



$$\Delta_f H_m^\ominus (298) \quad 0 \quad 0 \quad -46.19 \text{ kJ/mol}$$

$$a \quad 28.58 \quad 27.28 \quad 29.75$$

$b \cdot 10^3$	3.76	3.26	25.10
$c' \cdot 10^{-5}$	-0.5	0.5	-1.55

【解】用第二个公式

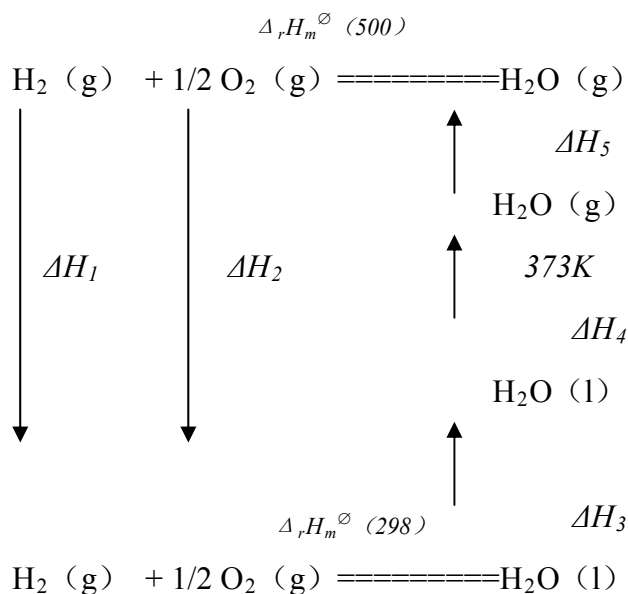
$$\begin{aligned}
 & \Delta_r H_m^\ominus (773\text{K}) \\
 = & -46190 + [(29.75 - 0.5 \cdot 28.58 - 1.5 \cdot 27.28)(773 - 298)] + [0.5(25.1 - \\
 & 0.5 \cdot 3.76 - 1.5 \cdot 3.26) \cdot 10^{-3}(773^2 - 298^2)] - \left[ \left( -1.55 + 0.5 \cdot 0.5 - \right. \right. \\
 & \left. \left. 1.5 \cdot 0.5 \right) \cdot 10^5 \left( \frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) \right] \\
 = & -54.04 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

注意：

在反应物和产物变温过程中，假如有相变过程，

1. 要考虑相变焓，将相变焓加进代数和中。
2. 有相变过程发生，物质的热容也要发生变化，应分段计算。

如：反应



#### 4. 绝热反应（最高反应温度的计算）

绝热反应——反应过程中，系统与环境没有热交换，即  $Q = 0$ 。是非恒温反应的一种极限，

一般是将反应放在绝热反应器中进行，或反应速度很快，热量来不及散发出去。此时反应产生的热量全部用于系统温度的升高，因此，反应的最终温度不与初始温度一致，达到最高反应温度。

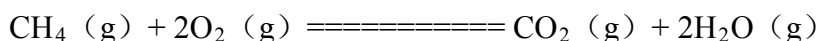
根据反应条件不同，最高反应温度分为两种：

最高火焰温度：等压绝热， $\Delta_r H = Q_p = 0$

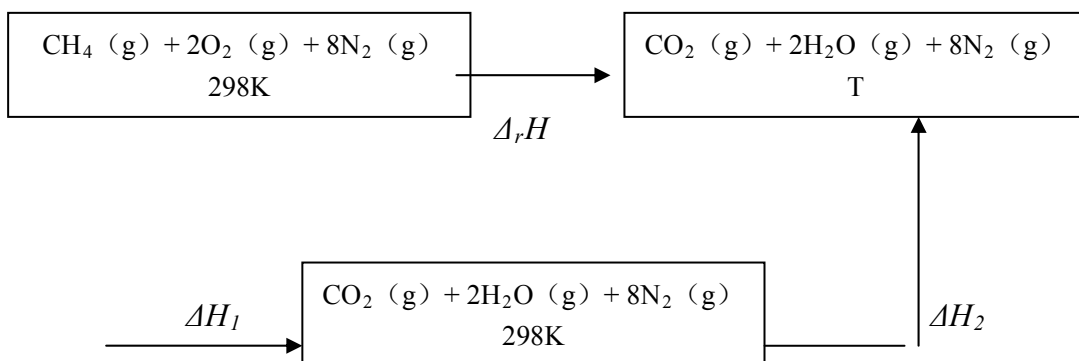
最高爆炸温度：等容绝热  $\Delta_r U = Q_V = 0$

【例题 12】100kPa，298K 时把甲烷与理论量的空气（ $O_2/N_2=1/4$ ）混合后，在等压下燃烧，求系统能达到的最高火焰温度。

【解】甲烷燃烧的反应式为



由反应式看出，1mol 的甲烷燃烧时，需要 2mol 的  $O_2$ ，即需 10mol 的空气（2mol 的  $O_2$  和 8mol 的  $N_2$ ）。则



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

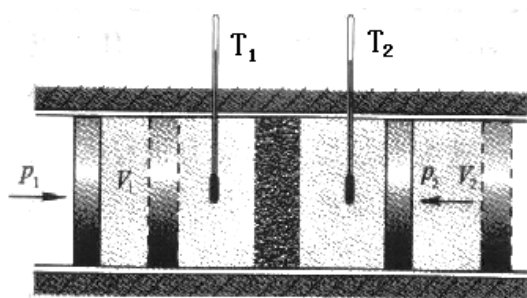
$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m^\ominus(298) = -802.33 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^T \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT = \int_{298}^T [C_{p,m}(CO_2) + 2C_{p,m}(H_2O, g) + 8C_{p,m}(N_2)] dT$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{298}^T (440.04 + 0.0425T + 8.5 \times 10^{-6} T^2) dT \\
&= -133027 + 440.04T + 0.02125T^2 + 2.8333 \times 10^{-6} T^3 \\
&-802.33 - 133027 + 440.04T + 0.02125T^2 + 2.8333 \times 10^{-6} T^3 = 0
\end{aligned}$$

解方程，得  $T = 1909\text{K}$

## §2-10 节流膨胀——焦耳-汤姆生效应



### 1. 焦耳-汤姆生实验

在一绝热圆筒中，有一多孔塞将圆筒中气体分为两部分，左侧气体压力为  $p_1$ ，右侧气体压力为  $p_2$ ，且  $p_1 > p_2$ ，两边均用理想活塞封住，将左侧活塞慢慢推进，并使左侧气体温度和压力保持为  $T_1$  和  $p_1$ ，则有体积为  $V_1$  的气体进入右侧，变成体积为  $V_2$ 、压力为  $p_2$  的状态，此时，可测右侧气体温度为  $T_2$ 。温度发生了改变。（多孔塞的作用是使气体流过后不至于引起强烈的湍动。）

实验结果：

在室温和常压下，稳定后，

大多数气体  $T_2 < T_1$

少数气体(如  $\text{H}_2, \text{He}$ )  $T_2 > T_1$

这种在绝热条件下流体的始末态分别保持恒定压力的膨胀过程——节流膨胀。也称焦耳-汤姆生效应。

## 2. 节流膨胀的热力学特征

热：在绝热筒中进行—— $Q = 0$ ,

功：左边气体压缩了  $V_1$ ,  $W_1 = p_1 V_1$ ,

右边气体膨胀了  $V_2$ ,  $W_2 = -p_2 V_2$ ,

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

内能：  $U_2 - U_1 = \Delta U = Q + W = p_1 V_1 - p_2 V_2$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

即  $H_2 = H_1$ ,  $\Delta H = 0$

所以，节流膨胀过程为等焓过程。

由上述讨论可以看出，

当气体温度发生变化时，气体的焓却没有变化，

说明：

气体的焓不仅是温度的函数，也是压力或体积的函数。

即

实际气体的  $H = f(T, p)$

用  $\mu_{JT}$  来表示节流膨胀过程中温度随压力的变化率：

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{—— 节流膨胀系数或焦耳-汤姆生系数}$$

讨论：

在节流膨胀过程中， $\Delta p < 0$ ，则

$\mu_{JT} > 0$  时， $\Delta T > 0$ ，温度升高，表明节流膨胀过程引起致热效应；

$\mu_{JT} < 0$  时， $\Delta T < 0$ ，温度降低，表明节流膨胀过程引起致冷效应；

$\mu_{JT} = 0$  时， $\Delta T = 0$ ，温度不变，表明不引起节流膨胀过程。

$\mu_{JT}$ 的性质

1.  $\mu_{J-T}$  是温度与压力的函数，随温度、压力的变化， $\mu_{J-T}$  的值可由正变负，或由负变正。
2. 室温下，大多数气体  $\mu_{J-T} > 0$ 。
3.  $\mu_{J-T} = 0$  的温度称为转换温度  $T_{inv}$  (inversion temperature)，气体的  $T_{inv}$  与气体的性质和压力有关

设想从一定温度和压力的气体 ( $T_1$  和  $p_1$ ) 开始，节流膨胀到了  $T_2$  和  $p_2$ ，再进一步节流膨胀到了  $T_3$  和  $p_3$ ，这样在  $T$ - $p$  图上得到一系列的点，将这些点连成一条光滑的曲线，——恒焓线。

恒焓线上任一点的切线斜率即为该状态的节流膨胀系数。

改变起始压力和温度，可得另一条恒焓线。

如

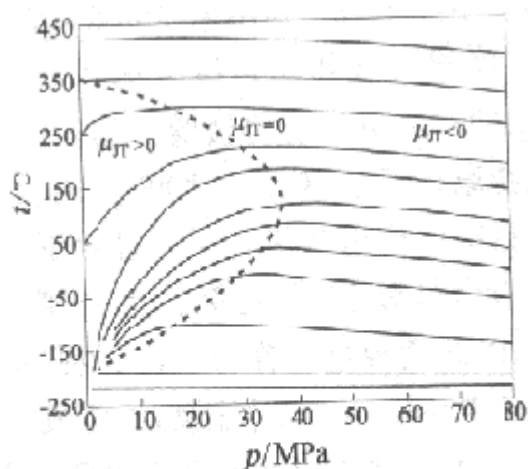


图 2-15  $N_2$  的恒焓线(实线)和焦耳-汤姆逊转变曲线(虚线)

$N_2$ :

节流膨胀在工业上重要的应用就是致冷效应。

在  $\mu_{JT} > 0$  的区域，将高温气体通过减压阀迅速降低压力，可使气体冷却，甚至液化。（液化烃、液化空气、液氢与液氮）。

#### 专业英语词汇

体系、环境	System	Surroundings
过程、途径	Process	path
状态、状态函数	State	State function
热、功	Heat	Work
热力学能（内能）	Thermodynamical energy	Internal energy
焓	Enthalpy	
节流过程	Throttling process	

盖斯定律	Hess's law	
热化学	Thermochemistry	
热力学第一定律	First law of thermodynamics	
基尔霍夫定律	Kirchhoff's law	
标准生成焓	Standard enthalpies of formation	