

# 第一章 热力学第一定律及其应用

教学目的：

使学生初步了解热力学的方法、建立内能和焓是状态函数的概念，并了解状态函数的性质、理解热力学第一定律，掌握理想气体在各种过程中  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  与  $W$  的计算。

教学要求：

使学生弄清热力学的一些基本概念；掌握热、功与内能这三者的区别和联系；充分理解状态函数的意义及数学性质；明确焓的定义，它和内能一样都是状态函数。

教学重点和难点

可逆过程和各种变化过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  与  $W$  的计算是本章的重点和难点。

## § 1.1 热力学基本概论

一、 热力学的研究对象

1. 热力学：热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。研究在一定条件下变化的方向和限度。

主要内容是热力学第一定律和第二定律。这两个定律都是上一世纪建立起来的，是人类经验的总结，有着牢固的实验基础。本世纪初又建立了热力学第三定律。

2. 化学热力学：用热力学原理来研究化学过程及与化学有关的物理过程就形成了化学热力学。化学热力学的主要内容：

(1) 热力学第一定律----解决化学变化的热效应问题。

(2) 热力学第二定律----解决化学及物理变化的方向和限度问题。

(3) 热力学第三定律----利用热力学的的数据解决有关化学平衡的计算问题。

二、热力学的方法及局限性

1. 特点

(1) 适用于大量质点构成的宏观体系，不适用于分子的个别行为。

(2) 不考虑物质的微观结构和反应机理，只知道始终态即可。

2. 局限性：

(1) 只考虑平衡问题，只计算变化前后总账，无需知道物质微观结构的知识。即只能对现象之间联系作宏观了解，不能作微观说明。结果导致知其然而不知其所以然。

(2) 只能告诉我们在某种条件下，变化能否发生，进行的程度如何，而不能说明所需的时间、经过的历程、变化发生的根本原因。

三、热力学基本概念

(一) 体系与环境

1. 体系：用热力学方法研究问题时，首先要确定研究的对象，将所研究的一部分物质或空间，从其余的物质或空间中划分出来，这种划定的研究对象叫体系或系统。

2. 环境：与体系密切相关的其它部分称环境。

根据体系与环境的关系体系区分为三种：

(1) 孤立体系（隔离体系）：体系与环境之间既无能量交换，又无物质交换的体系。体系完全不受环境的影响，其中能量包括：热、功、其它能量。

(2) 封闭体系：与环境之间只有能量交换，没有物质交换。

(3) 敞开体系：与环境之间既有能量交换，又有物质交换。

## (二) 体系的性质

通常用体系的宏观可测性质来描述体系的热力学状态。这些性质称热力学变量。如：体积、压力、温度、粘度、密度等。

体系的性质分两类：广度性质和强度性质。

1. 广度性质（容量性质）：其数值的大小与体系中所含物质的数量成正比，具有加和性。广度性质在数学上是一次奇函数。如：质量、体积、内能。

2. 强度性质：其数值的大小与体系中所含物质的量无关，而取决于体系自身的特性，不具有加和性。强度性质在数学上是零次齐函数。如：温度、压力、密度、粘度等。

二者之间的联系：某种广度性质除以质量或物质的量就成为强度性质。如：体积是广度性质，它除以物质的量得到摩尔体积  $V_m = V/n$ ， $V_m$  是强度性质，它不随体系中所含物质的量而变。

## (三) 热力学平衡态

经典热力学所研究的体系必须是热力学平衡态的体系。也就是其体系必须同时满足下面几个条件（几个平衡）。

1. 热平衡：体系的各个部分温度相等。

2. 力学平衡（机械平衡）：体系各部分之间及体系与环境之间没有不平衡的力存在。即在不考虑重力场的影响下，体系内部各处的压力相等，且也等于环境的压力。宏观地看，体系的界面不发生相对移动。如果两个均匀体系被一个固定的器壁隔开，即使双方压力不等，也能保持力学平衡。

3. 相平衡：当体系不止一相时，各相组成不随时间而变化。相平衡是物质在各相之间分布的平衡。如：水—乙醚共轭溶液；研究一对平衡共存的饱和溶液。

4. 化学平衡：当各物质之间有化学反应时，达到平衡后，体系的组成不随时间而变。

只有同时满足以上四个条件的体系才是热力学平衡体系，否则为非平衡态体系，热力学中所研究的是热力学平衡体系，简称热力学体系。

## (四) 状态和状态函数

1. 状态：热力学平衡体系的状态是体系性质的综合表现。体系的状态是由许多宏观热力学变量（物理量），如温度、压力等来描述和规定的。用于描述和规定体系状态的宏观性质，称状态函数或状态性质，也称热力学函数，热力学性质。

2. 状态与状态函数关系：当体系的所有状态函数都不随时间发生变化而处于定值时，体系就处于一定的状态。其状态函数中只要有一个发生变化，则体系的状态也就改变了。

3. 状态函数的几点说明：

(1) 状态函数可分两类：（广度性质、强度性质）

(2) 同一热力学体系的许多状态函数（性质）之间，并不是相互独立无关的，而是有关联的。如果体系的某一性质发生了变化，至少会影响另外一个，甚至好几个性质变化。

#### 4. 确定体系的状态所需状态函数的个数

(1) 对一定量单相纯物质的封闭体系，只需两个强度性质就能确定体系状态，多采用  $T, p$  为独立变量，而把体系其它强度性质只表示为  $T, p$  的函数。即

$$Z = f(T, p)$$

(2) 对含有几种物质的均相多组分体系的性质，还与组成有关。

即： $Z = f(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ ，式中  $x_i$  为各组分的摩尔分数。

说明两点：

(1) 对不同的体系，上式中函数的具体关系不同。

(2) 独立参变量的选择，不一定选  $T, p$ ，可视具体需要而定，也可选  $(p, V_m)$ ，

$(T, V_m)$ 。

#### 5. 状态函数有两个特征：

(1) 体系的状态确定之后，每一状态函数都具有单一确定的值，而不会具有多个不等的值。例：体系状态确定后，温度只能具有单一确定的值。

(2) 体系发生一个过程的前后，状态发生变化，状态函数的值也可能发生变化，其改变的数值只取决于体系的始、终状态，而与变化时体系所经历的具体途径无关。

凡是状态函数必然具备上述两个特征，反之，体系的某一个物理量如果具有上述两个特征，它一定是状态函数，也就是说状态函数具有全微分性质，即其微小改变量是全微分。

#### 6. 状态方程

(1) 对一定量单相纯物质的封闭体系

$$T = f(p, V)$$

(2) 多组分体系

$$T = f(p, V, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

(3) 常用的状态方程

理想气体

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

实际气体的范德华方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

#### (五) 热和功

热和功是体系状态变化时，与环境交换能量的两种不同形式。

##### 1. 热

定义：由于体系和环境温度不同而使体系与环境间传递的能量称为热。如：相变热、溶解热、化学反应热等。

特点：热是一过程量，是传递中的能量，而不是体系的性质，即不是体系的状态函数，也就是说，体系处于某一状态不能说热为多少。

规定：体系吸热  $Q$  为正， $Q > 0$ ；反之  $Q$  为负， $Q < 0$ 。

## 2. 功

定义：在体系与环境间除热外以其它各种形式传递的能量，通称为功。在物理化学中常遇到有：体积功、电功、表面功。

特点：功也是一过程量，它不是体系的状态函数（即体系并不包含功），即对始、终态相同的变化过程，途径不同，功值不同。因此，功不是体系能量的形式，而是能量传递或转化的一种宏观表现方式。

规定：体系对环境作功（体系发生膨胀）， $\delta W_e$ 为正值， $\delta W_e > 0$ ；环境对体系作功（体系发生压缩）， $\delta W_e$ 为负值， $\delta W_e < 0$ 。

### § 1.2 热力学第一定律

#### 一、热力学第一定律

##### 1. 热力学第一定律

文字表述：

(1) 能量既不能创造，也不能消灭，它只能从一种形式转变为另一种形式，在转化中，能量的总量不变，即能量守恒与转化定律。热力学第一定律是在热现象领域内的能量守恒与转化定律。它是自然界的普通定律。不以人的意志为转移，不能无中生有，也不能自行消失。

(2) 第一类永动机是不能实现的。所谓第一类永动机是一种循环作功的机器，它不消耗任何能量或燃料而能不断对外作功。这就意味着能量可以凭空产生，这就违背了能量守恒定律。

热力学第一定律是人类长期经验的总结，其基础极为广泛，再不用别的原理来证明，

体系的能量通常是由三部分组成：

- ① 体系整体运动（机械运动）的动能；
- ② 体系在外力场中的位能(电磁场、重力场等)；
- ③ 内能（U）。

在化学热力学中，通常是研究宏观静止的体系，无整体运动。并且一般没有特殊的外力场存在，所以只考虑内能即可。

##### 2. 内能

(1) 内能是体系内部一切形式的能量的总和，包括组成体系所有粒子的各种运动能及相互作用能，即包括：分子的平动能，转动能，分子中原子的振动能，原子内电子与核，电子与电子，核与核之间的作用能，以及体系内分子间的相互作用的位能等。

(2) 内能是状态函数，这是热力学第一定律的直接结论。

由于是状态函数进而得出：

- ① 体系的状态一定时，热力学能有一单确定值，即热力学能是单值函数。
- ② 体系状态发生变化时，其热力学能的改变值只决定于体系的初、终态，与变化的途径无关。即体系由不同途径从始至终，其热力学能改变值相同。

(3) 由于体系内部质点运动及相互作用的复杂性，所以内能的绝对值是无法确定的。

#### 二、热力学第一定律的数学表达式

根据热力学第一定律，体系内能的增加一定等于环境所失去的能量。即：U一定等于体系所吸收的热加上外界对体系作的功。用数学式表示为：

$$\Delta U = Q - W$$

或  $dU = \delta Q - \delta W$

适用条件：适用于封闭体系的任何过程

注意：Q、W 不是状态函数，不能用微分符号表示。热力学第一定律中的 W 指的是总功，而并非只是体积功。

从热力学第一定律可以得出

(1) 体系由始态变到终态，所经历途径不同，Q、W 都不同，但 Q - W 值却是相同的，与途径无关，因为  $U = Q - W$ 。而 U 与途径无关。

(2) 对于隔离体系， $Q = 0$ ， $W = 0$ ，则  $U = 0$ 。即隔离（孤立）体系的内能是不变的，即内能守恒。

### § 1.3 准静态过程与可逆过程

#### 一、功与过程

因为功不是状态函数，而是与途径有关的量。

设在定温下，一定量理想气体在活塞筒中克服外压  $p_e$  经 4 种不同途径，体积从  $V_1$  膨胀到  $V_2$  所作的功。

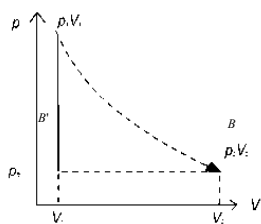


图 1.3.1 等外压膨胀

1. 自由膨胀

$$W_{e,1} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = 0$$

2. 等外压膨胀 ( $p_e$  保持不变)

$$W_{e,2} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = p_2(V_2 - V_1) = BV_2V_1B'B \text{ 的面积}$$

3. 多次等外压膨胀

$$W_{e,3} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = p'(V' - V_1) + p''(V'' - V') + p_2(V_2 - V'')$$

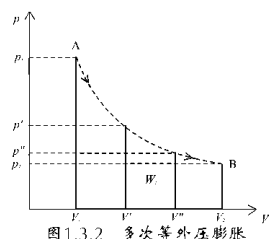


图 1.3.2 多次等外压膨胀

可见，外压差距越小，膨胀次数越多，做的功也越多。

4. 外压比内压小一个无穷小的值

$$W_{e,4} = \sum p_e dV = \sum (p_i - dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} (p_i - dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV \quad \text{对于理想气体}$$

$$pV = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

如图所示，功的绝对值相当于连续曲线下阴影的面积。看出：  $|W_4| > |W_3| >$

$|W_2| > |W_1|$ ，所以体系所做的功最大，这是一种特殊的过程，只能通过无限慢的连续变化实现，接近于平衡态，这就引出了准静态过程。

## 二、准静态过程和可逆过程

### 1. 准静态过程

整个过程可看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。

它是一种理想的过程。当一个过程进行得非常慢，速度趋于零时，这个过程就趋于准静态过程。这种过程的理想化就是热力学中一个极其重要的过程，称可逆过程。

### 2. 可逆过程

热力学可逆过程定义：当体系经过某一过程。由状态 I 变化到状态 II 之后，如果能使体系和环境都完全复原（即体系回到原来的状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响，环境也复原）。则这样的过程就称为可逆过程。反之，如果用任何方法都不可能使体系和环境完全复原。则称为不可逆过程。上述理想气体等温膨胀的几种过程中，只有准静态过程才符合可逆过程的条件。

对上述膨胀过程进行压缩：

可逆过程的特点：

(1) 可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程是由一连串非常接近于平衡状态所构成。

(2) 在反向的过程中，用同样的手续，循着原来过程的逆过程可以使体系和环境都完全恢复到原来的状态。

(3) 在等温可逆膨胀过程中体系做最大功，在等温可逆压缩过程中环境对体系做最小功。说明：可逆过程是一种理想的极限过程，客观世界中并不真正存在可逆过程，实际过程只能无限地趋近于它，可举出许多接近可逆情况的实际变化。如：液体在沸点时蒸发，固体在熔点时熔化，可逆电池在  $E_{\text{外}} \approx E_{\text{电池}}$  情况下的充电放电等均可认为是可逆过程。

(4) 可逆过程中，完成有限量的变化需要无限长的时间。

可逆过程与理想气体等概念一样有着重大理论意义和实际意义。

(1) 由于它是在体系接近于平衡的状态下发生的，因此它和平衡态密切相关，下一章中讨论的一些重要热力学函数的增量  $S, G$  等。只有通过可逆过程才能求得。

(2) 由于可逆过程体系能做最大功，所以从实用的观点看，这种过程最经济，效率最高，因此，将实际过程与理想的可逆过程比较，就可以确定提高实际过程效率的可能性和途径。

## § 1.4 焓

### 一、对于不做非体积功的恒容过程

$$\Delta U = Q_V - W_e = Q_V$$

所以，恒容热效应等于体系内能的变化。

适用条件：不做非体积功的恒容封闭体系

### 二、对于不做非体积功的恒压过程

$$\Delta U = Q_p - W_e = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_2V_2 + p_1V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

上式中，由于  $U$ 、 $p$ 、 $V$  都是体系的状态函数，那么它们的组合  $(U + pV)$  也一定具有状态函数的性质，把体系的  $(U + pV)$  定义成一个新的状态函数叫焓，用符号  $H$  表示， $H$  也称为热焓，即：

$$H = U + pV$$

说明：

(1) 由于  $U$  的绝对值不能确定，所以  $H$  的绝对值也不能确定， $H$  是状态函数，具有能量的量纲，但没有确切的物理意义。

(2) 等压热（只有体积功时） $Q_p$  在数值上等于焓变，体系在等压过程中所吸收的热量全部用于使焓增加，此条件下  $Q_p$  值只由始终态决定，而与途径无关。

$$Q_p = H_2 - H_1$$

(3)  $H$  是体系的状态函数，对任何状态变化过程都应有  $H$  存在，而不是说只有等压过程才有  $H$ 。对只有体积功的等压过程  $H$  在数值上等于  $Q_p$ 。对非等压过程计算  $H$  则用定义式  $H = U + pV$

## § 1.5 热容

### 一、热容的概念

定义：在无相变和化学变化的情况下，一定量均匀物质的温度升高 1 K 时所吸收的热量称体系的热容。

1. 平均热容：
$$\bar{C} = \frac{Q_2 - Q_1}{T}$$

2. 热容的定义式为：
$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

3. 比热容：规定物质的数量为 1 g（或 1 kg）的热容。

4. 摩尔热容  $C_m$  规定物质的数量为 1 mol 的热容。

### 5. 等压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

### 6. 等容热容

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

### 二、热容与温度的关系

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

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

式中,  $a, b, c, c'$  是经验常数, 由各物质本身的特性决定。

## § 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用

### 一、理想气体的热力学能和焓

#### 1. 盖·吕萨克—焦耳实验

盖·吕萨克在 1807 年, 焦耳在 1843 年设计了如下实验:

装置: 一连通器, 一侧装有气体, 另一侧抽成真空, 整个连通器放在有绝热壁的水浴中, 水中插有温度计, 视气体为体系, 水为环境。

实验: 打开活塞, 观察水温有无变化。

结果:  $T$  无变化,  $dT=0$ , 即体系与环境间无热交换,  $Q=0$ , 多次实验发现, 用来作膨胀实验的气体越接近理想气体,  $dT=0$  的结论越准确。推测: 如果用理想气体,  $dT=0$  的结论就完全准确了。因为  $dT=0, Q=0$ , 又因为  $p_e=0, W=0$ , 由热力学第一定律得  $\Delta U=0$ 。说明理想气体向真空膨胀后, 内能不变。

#### 2. 结论

(1) 理想气体的内能和焓仅是温度的函数, 用数学表示为:

$$H = H(T) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad U = U(T) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{理想气体的恒温过程中,} \\ \Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

(2) 理想气体的热容也只是温度的函数

### 二、 $C_p$ 与 $C_v$ 的一般关系

#### 1. $C_p$ 与 $C_v$ 之差

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (\text{代入 } H \text{ 定义式}) \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ \text{令 } U = f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

根据复合函数的偏微商公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

上式推导中没引进任何条件, 所以它适用于纯物质的均匀体系。

对理想气体

$$= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{任意单相}$$



$$C_p - C_v = nR$$

## 2. 理想气体的 $C_{p,m}$ 、 $C_{v,m}$

$C_{v,m}$ : 热力学能包括体系内分子的平均动能、转动能、分子中原子的振动能、电子运动能、原子核能及分子间位能。由分子间能级图可知能级间距大小次序为:

电子能级 > 振动能级 > 转动能级 > 平动能级

对理想气体的等容升温过程, 体系的热力学能增加, 其中, 原子核能不变。

由于理想气体分子间位能也不存在, 又由于一般加热不会引起理想分子内电子能级和振动能级的跃迁 (因为能级间距大), 故理想气体的热力学能是平动能与转动能之和。

由气体分子运动论知, 不论何种分子, 其平动自由度为 3, 而转动自由度随分子形式不同而异, 单原子分子转动自由度为 0, 双原子或线型多原子分子转动自由度为 2, 非线型多原子分子转动自由度为 3。又据能量均分原理, 对 1mol 理想气体, 每一运动自由度的平均能量

$$E = \frac{1}{2}RT$$

所以:

对单原子理想气体:  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$        $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

双原子理想气体:  $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$        $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

## 三、绝热过程的功和过程方程式

### 1. 理想气体绝热可逆过程

对于绝热过程, 体系与环境间无热交换

$$\delta Q = 0, \quad \delta W = dU$$

当绝热膨胀时, 体系对外作功, 其热力学能一定减小,  $T$  下降。当绝热压缩时, 环境对体系作功, 其热力学能一定增大,  $T$  上升。这就是说绝热过程中, 温度一定变化, 不为常数。

### 2. 理想气体的绝热可逆过程方程式

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$pT^{1-\gamma} = \text{常数}$$

### 3. 绝热可逆的体积功

$$W = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \frac{1}{1-\gamma}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{1}{1-\gamma}\left(\frac{p_2V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$

$$W = \frac{nRT_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

$$W = \frac{nR}{1-\gamma}(T_2 - T_1)$$

### 4. 等温可逆与绝热可逆的比较

#### (1) 可逆过程方程

对等温可逆过程:  $pV = K$

对绝热可逆过程:  $pV^\gamma = K'$

(2)等温可逆过程与绝热可逆过程比较  
从两线斜率看: 绝热斜率 > 等温斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V} \quad \text{AB 线斜率:}$$

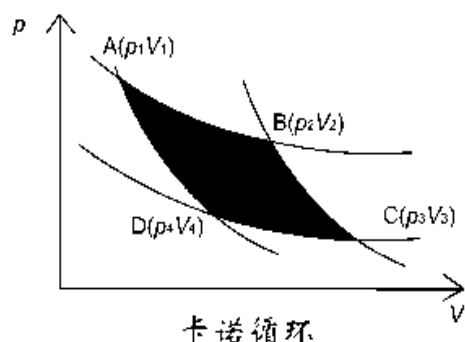
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V} \quad \text{AC 线斜率:}$$

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|$$

#### 四. 理想气体的卡诺循环

把热转变为功的装置称为热机, 即热→膨胀功→机械功(蒸汽机), 而功转变为热的装置称为致冷机。其中, 在热机中一种理想热机是卡诺热机, 它是 1824 年法国工程师卡诺(N. L. S. Carnot)设计的, 具有重大意义, 而卡诺热机所进行的循环称为卡诺循环, 它是热力学基本循环。

卡诺循环: 由两个等温可逆过程和两个绝热可逆过程所组成的循环过程称卡诺循环, 它是两个热源之间的可逆循环。



具体四个步骤是:

A 态 ( $p_1V_1T_2$ ) →

第一步

等温可逆膨胀 B( $p_2V_2T_2$ ) →

第二步

绝热可逆膨胀 C 态 ( $p_3V_3T_1$ ) →

第三步

等温可逆压缩 D 态 ( $p_4V_4T_1$ ) →

第四步

绝热可逆压缩 A 态

其中,  $T_2 > T_1$  为两热源温度, 由于可逆也是体系热源温度, 两热源热容量无限大, 即吸热放热时 T 不变。

(1) 计算每一步的功和热: 设循环气体为 n mol 理想气体

I. 等温可逆膨胀 A→B

$$\Delta U_1 = 0 \quad W_1 = Q_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

即从环境(热源  $T_2$ ) 所吸收的热全部转化为传给环境的功, 体系所做的功在 p-V 图中等于 AB 曲线下的面积。

II. 绝热可逆膨胀过程 B→C

$$Q_2 = 0 \quad W_2 = -\Delta U_2 = -C_V(T_1 - T_2) \quad \text{体系消耗内能对外做功, 此功等于 p-V 图上 BC 曲线下的面积.}$$

III. 等温可逆压缩过程 C → D

$$\Delta U_3 = 0 \quad W_3 = Q_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

即体系得到的功全部转化为传给环境（低温热源下  $T_1$ ）的热，此功等于 p-V 图上 CD 曲线下的面积。

IV. 绝热可逆压缩过程 D→A

$$Q_4 = 0 \quad W_4 = -\Delta U_4 = -C_V(T_2 - T_1)$$

(2) 计算整个过程的功和热

$$W = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(3) 热机效率

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

(4) 致冷系数

$$\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

## § 1.7 实际气体

一、焦耳-汤姆逊效应

理想气体的热力学能只是  $T$  的函数，焦耳实验的自由膨胀中  $T$  不变，而实际气体由于分子间的相互作用，其热力学能不仅与  $T$  有关而且与  $V, p$  有关。1852 年焦耳和汤姆逊（W. Thomson）设计了一个装置，用来做实际气体的膨胀实验，装置如下：

1. 装置：在一个具有绝热壁的管中，其中部放置一个用棉花或软木之类的物质制成的多孔塞。在塞子两侧装有温度计，棉花的作用使气体不能畅通，并在塞子两侧能维持一定的压力差  $p_1 > p_2$
2. 实验：把压力和温度恒定在  $p_1, T_1$  的某气体，连续压过多孔塞，使气体在塞右边的压力恒定在  $p_2$ ，由于  $p_2 < p_1$ ，所以气体膨胀，这一特殊的绝热膨胀过程称为节流膨胀。
3. 现象：观察节流膨胀后，气体的温度变为  $T_2$ ，由此实验可测出实际气体由于压力、体积所引起的温度变化。

下面对节流膨胀作一热力学分析：

设某一定量的气体，在塞左侧处于压力  $p_1$ ，温度  $T_1$  的条件时，所占体积为  $V_1$ ，经节流膨胀达塞右侧之后，处于压力  $p_2$ 、温度  $T_2$  的条件时，所占体积为  $V_2$ ，则这一定量的气体被压过多孔塞的过程中，接受了环境施加的功为：

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

$$\because Q = 0$$

$$\therefore \Delta U = U_2 - U_1 = -W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Omega^S + b^S K^S = \Omega^I + b^I K^I$$

$$H_2 = H_1$$

结论：实际气体的节流膨胀是一个等焓过程，也可以说是绝热等焓过程。

二、焦耳—汤姆逊系数及转化温度

1. 焦耳-汤姆逊系数

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

$\mu_{J-T} > 0$ , 经节流膨胀后, 温度降低;

$\mu_{J-T} < 0$ , 经节流膨胀后, 温度升高;

$\mu_{J-T} = 0$ , 经节流膨胀后, 温度不变。 转化温度

2. 等焓线

在等焓下, 作一系列 T-p 图, 即等焓线。把等焓线上的最高点 ( $\mu = 0$ ) 连接起来, 得转化曲线。曲线上各点  $\mu = 0$ ,  $\mu = 0$  时所对应的温度称转化温度。

曲线左边  $\mu > 0$ , 即节流膨胀后 T 降低, 称致冷区。

曲线右边  $\mu < 0$ , 即节流膨胀后 T 升高, 称致热区。

焦耳-汤姆逊效应最重要的用途是降温及气体的液化, 林德法液化空气就是基于上述原理。要使气体降温, 温度可在 B 点以下, 到达致冷区。这样经过反复节流, 温度下降达到气体液化的目的。

三、实际气体的 H 和 U

对理想气体:  $dT = 0$ , 而实际气体, 由焦耳—汤姆逊实验知, 对实际气体节流膨胀前后, 温度不相等, 因为实际气体的热力学能不仅是温度的函数, 而且与压力或体积有关。由气体分子运动论知, 等温体积增大, 分子间距增大, 必须克服分子间的引力而作功, 而引起热力学能的变化,

$$dU = p_{\text{内}} dV \quad p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

对于范德华气体

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV$$

$$dH = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV + \Delta(pV_m)$$

因此, 与理想气体的 U、H 比较, 实际气体多了一个与内压有关的一个积分项。

## § 1.8 热化学

### 一、化学反应的热效应

1、定义：指体系在不作其它功的等温反应过程中所放出或吸收的热量。

抓住两点：①不作其它功，②等温：产物 T 与反应物 T 相同。

等容热效应  $Q_V$ —等容条件下的反应热效应，

等压热效应  $Q_p$ —等压条件下的反应热效应。

由热力学第一定律知：

$$Q_V = \Delta U \text{ (无其它功, 等容条件)}$$

$$Q_p = \Delta H \text{ (无其它功, 等压条件)}$$

从上面关系可看出：虽然热是过程的属性，而化学反应热效应  $Q_V$ 、 $Q_p$  的数值正好分别等于  $U$ 、 $H$  这两个状态函数的改变量。因此  $Q_V$ 、 $Q_p$  表现了只由始、终态决定而与具体途径无关的性质，这为讨论化学反应热效应带来了极大方便。

### 2、等压热效应与等容热效应的关系

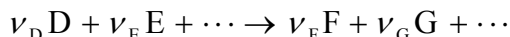
对一化学反应，它既可以在等压条件下进行，也可以在等容条件下进行，而二者反应后的状态不同，则这二种过程的反应热效应  $Q_p$ 、 $Q_V$  不同。但可找到  $Q_p$  与  $Q_V$  的关系。

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$$

$\Delta n$  是生成物与反应物气体物质的量之差值。

### 二、反应进度

从上讨论知，对一定条件下发生化学反应的热效应，与参加反应了的物质的量有关。也就是与反应进行的程度有关。为此讨论反应进度。



$$\xi = \frac{n_D - n_{D,0}}{\nu_D} = \frac{n_E - n_{E,0}}{\nu_E} = \frac{n_F - n_{F,0}}{\nu_F} = \frac{n_G - n_{G,0}}{\nu_G} = \cdots$$

$$\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$$

这样，用任一物质的改变量除以其化学计量系数的比值都可表示反应进行的程度。再不用指明是用哪种物质表示了。这个比值就称为反应进度。

### 三、热化学方程式

热化学方程式是表示化学反应与热效应关系的方程式。规定写法一般是：

1. 写出该反应的计量方程式，注明各反应物、产物的聚集态 (g、l、s)，固体还应标明晶型，因为  $U$ 、 $H$  值均与体系的状态有关。

2. 常以  $H$  表示反应的等压热效应，在其右边用括号标明反应温度；一般都是  $T=298.15K$  时的数据。由于反应压力对热效应影响很小，所以一般不注明反应压力。如果反应是由标准态的反应物生成标准态下的产物，则在  $H$  的右上角加<sup>0</sup>。热力学中将纯物质的标准态规定为：

(1)对纯气体，某标准态是压力  $p=101.325kPa$ ，温度为任意指定的温度，并且有理想气体性质的纯气体状态；因实际气体压力为  $101.325kPa$  是不具有理想气体性质，所以其标准态是一个客观上不存在的假想态。

(2)对纯液体和纯固态，其标态是  $p=101.325\text{kPa}$ ，温度为任意指定的温度  $T$  的纯态。

注意：热效应的数值与反应方式的写法有关。在热化学中书写的方程式都是表示一个已经完成了的反应。

### § 1.9 赫斯定律

1840年赫斯从大量实验中总结出—条规律叫赫斯定律，它是在热力学第一定律之前。内容：在等压或等容条件下，任意反应不管是一步完成还是分几步完成，其热效应总是相同。

解释：热力学第一定律成立之后，给赫斯定律作出了圆满的理论解释。因为赫斯所作测定反应热的实验，不是在等压无其它功就是等容无其它功下进行的。由热力学第一定律知  $Q_p=\Delta H$ ， $Q_v=\Delta U$ 。

虽然热效应是一过程量，但在上述条件下  $Q_p$ 、 $Q_v$  就成了只由始终态决定，满足指定条件下的与各个不同途径无关的量。因此，一个反应不论是一步完成还是几步完成，其热效应均为定值，故此定律是热力学第一定律的必然结果。

作用和意义：

- (1) 能使热化学方程式像普通代数一样运算，即可以相加减。
- (2) 可根据已经准确测定的反应热效应来计算另一难于测量的  $\Delta_r H_m$
- (3) 同理还能预言尚不能实现的反应热效应。

故赫斯定律是进行热化学运算的根据。

### § 1.10 几种热效应

#### 一、化合物的生成焓

1. 定义：指定温度下，在标准压力下，由最稳定单质生成标准状态下  $1\text{mol}$  物质的等压热效应称该化合物的标准生成焓。以  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示。

从生成焓的定义知，各种稳定单质在任意温度下的  $\Delta_f H_m^\ominus$  等于 0，这里注意是稳定单质。例如：在  $P^\ominus$ 、 $298\text{K}$  下碳由金刚石、石墨、无定形碳等几种相态，石墨是该条件下的稳定态。

#### 2. $\Delta_f H_m^\ominus$ 的求算

反应的热效应等于产物的生成焓总和减去反应物生成焓总和。

#### 二、由键焓估计反应热效应

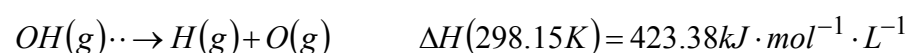
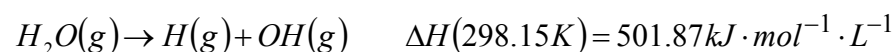
一切化学反应实际上都是原子或原子团的重新排列组合，反应的全过程就是旧键的断裂和新键的形成过程，由于拆散旧键和形成新键都有能量的变化，所以从本质上说，这就是出现反应热效应的根本原因。这样由分子中各原子之间的化学键能的数据可计算出反应热。

#### 1. 键焓

键解离焓：断裂—气态分子或原子团中某一特定的化学键所需的能量称键解离焓。可由光谱数据得到。

例如：

由光谱数据知：



看出：

- (1) 产物也为气态。
- (2) 不同分子或原子团中，同种键的键解离能不同，且键解离能很难准确测出，

由此计算  $\Delta_r H_m^\ominus$  还有困难，为此定义键焓。

键焓：某种键的键解离焓的平均值称为该键的键焓。

例如： $\varepsilon_{OH} = (501.87+423.38)/2 = 462.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

看出：

- (1) 键焓只是作为计算使用的一种平均数据而不是直接实验结果。
- (2) 选取作为平均值的基准物质不同，键焓的数值会有差异，所以从键焓数据估算  $\Delta_r H_m$ 。

## 2. 由键焓估算反应热效应

由于到目前为止，各种有关键焓的数据很不完善，而且不够准确所以只能是估算。鲍林 (Pauling) 假定：一个分子的总键焓是其中各个单键的键焓之和，也就是认为一个分子的总键焓就是该气态分子全部解离为气态原子所需的能量。

$$\Delta_r H_m = \sum_B \varepsilon_{(\text{反应物})} - \sum_B \varepsilon_{(\text{产物})}$$

## 三、燃烧焓

1. 定义：指定温度下 1mol 的有机化合物在标准状态下完全燃烧所产生的热效应称标准摩尔燃烧焓，用  $\Delta_c H_m^\ominus$  表示。

## 2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 的求算

反应热效应等于反应物燃烧焓总和减去产物燃烧热总和。

## 四、离子生成焓

对于有离子参加的反应，如果能知道每种离子的生成焓同样可以计算离子反应的热效应  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

离子生成焓：指从稳定单质生成溶于大量水中的 1mol 离子时所产生的热效应称离子生成焓，以  $\Delta_f H_m(\infty \text{aq})$  表示，标准离子生成焓以  $\Delta_f H_m^\ominus(\infty \text{aq})$  表示。由于溶液中正负离子同时存在，总是电中性的，因此测不到单独一种离子的生成焓。

一般规定：氢离子的生成焓为零，依次类推可求出许多离子的生成焓。

## § 1.11 反应热与温度的关系—基尔霍夫定律

### 一、基尔霍夫方程 1、微分式

$$\left[ \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right]_p = \Delta_r C_p$$

### 2、积分式

$$\int_{\Delta_r H_m(T_1)}^{\Delta_r H_m(T_2)} d\Delta_r H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad \Delta C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

### 3、积分式的应用

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_p (T_2 - T_1) \quad (1) \text{若 } \Delta_r C_p \text{ 为常数}$$

(2) 若  $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$= \Delta_r H_m(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

#### 4、不定积分式的应用

(1) 若  $\Delta_r C_p$  为常数

$$\Delta_r H_m(T) = \int \Delta_r C_p dT + I \quad (2) \text{ 若}$$

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

$$\Delta_r H_m(T) = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT + I$$

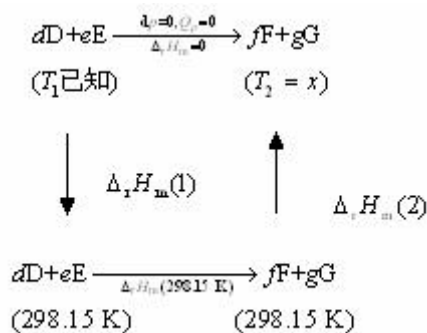
$$= \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots + I$$

#### § 1.12 绝热反应——非等温反应

以上讨论的都是等温反应，即反应过程所释放（或吸收）的热量及时逸散（或供给），与环境有热量交换，始终态处于相同的温度才有反应热效应而言。

如果反应在绝热情况下进行，与环境无热量交换，则始末态温度不相同。这类反应即为绝热反应或非等温反应，如在绝热容器内进行的反应或快速反应，这类反应的特点是  $\Delta_r H_m = 0$ ，一般是求终态温度。

$$\Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_m(2) = 0$$





- 注意事项：(1)不参与反应的物质的热效应也应考虑；  
(2)恒压绝热反应的焓变为 0；  
(3)在  $T_1$ 、 $T_2$  之间设计另外一条可逆途径（即绕圈子），列出  $f(T) = 0$  的方程。