

物理化学备课笔记

绪论 (INTRODUCTION)

§ 0—1 物理化学的内容与任务

一、什么是物理化学：

物理化学是研究化学运动(物质的原子、分子之间重新排列和反应变化等运动形式)普遍规律的科学，是化学学科理论的一部分。

物理化学(physical chemistry)是应用物理学原理与方法，研究有关物质的物理变化与化学运动普遍规律的一门科学，也可以说，物理化学是从物质的物理现象与化学现象的联系入手，来探讨化学基本规律的一门科学，是整个化学科学与化学艺术的理论指导，又叫理论化学，又是物理学与化学最早相互渗透的一门边缘学科，实验手段上采用物理学的方法。

二、物理化学的主要内容

1.化学热力学——研究化学反应的方向与限度。

例如：合成氨、人造金刚石、人造饼干等等。

2.统计热力学——是经典统计力学用于化学而形成的，它最重要的核心是配分函数，统计力学是宏观与微观的桥梁。

3.化学动力学——研究化学速率与反应机理，例 H_2 与 O_2 混合。鞭炮。

4.电化学、表面化学、胶体化学。

5.物质结构——研究物质结构与性质之间内在联系。这部分内部已从物理化学中分出去，单独成为一门学科——结构化学(量子化学)。

三、物理化学的任务。

1.物理化学任务就是把化学领域中各个现象联系起来，对于其中的一般规律性予以更深刻，更本质地探讨。

印永嘉教授说：“无机化学是化学的四肢，有机化学是化学的躯干，分析化学是化学的眼睛，而物理化学是化学的灵魂。”“没有物理化学知识的人，不能说懂化学。”

例如：学习无机化学时，元素周期律起很大作用，但只有在学习了物质结构之后，才能对周期律的本质和内在规律给出更深刻的揭示。同样，我们学习了化学热力学、化学动力学、统计热力学之后，才能对无机化学、有机化学、分析化学、化工原理等学科的内在联系，一般规律性给予更深刻、更本质地探讨。

2.用物理化学理论指导、改进化学工业与化工生产。物理化学的任务，不仅要正确地反映客观世界，还要通过对客观规律的认识来改造世界。要运用物理化学的理论定量数据，来指导、改进化学工业与化工生产。

例： NH_4HCO_3 的生产，人造金刚石，电镀陶瓷，酒的陈化。

§0-2 物理化学的形成、发展和前景

一、物理化学的形成

十七世纪前期，欧洲发生了产业革命，手工业开始向机械工业过渡，化学也逐渐由在古代化学时期进入近代化学时期。

1661年，英国的化学家波义耳，把化学确立为一门科学，给元素下了一个科学的定义，把实验引入化学。1773年，法国的化学家拉瓦锡建立了科学的燃烧氧化理论，推动了近代化学的发展。1804年英国的化学家道尔顿建立了科学原子论。以后法国的盖·吕萨克研究了气体反应规律，出现了“半个原子”的困难。1891年意大利的化学家阿佛加德罗(Avogadro)提出了分子论。化学界经过了长达50年的争论，才使原子-分子论得到公认，成为近代化学的基本指导理论。

十九世纪中叶，化学已经积累了大量的知识，这些知识急待进行归纳、总结、提高，上升为理论，使化学由经验科学上升为理论科学，在这样历史条件下，产生了物理化学这个重要的学科。“物理化学”这个名词最早是俄国伟大的科学家罗蒙诺索夫在十九世纪中叶提出的。后来，1887年，法国的化学家奥斯特瓦德(Ostwald)首先在德国的莱比锡大学开设物理化学讲座，并且与荷兰的化学家范特荷夫创办《物理化学》杂志，这样，物理化学这门学科就诞生了，普遍传开了。

二、物理化学的发展：

1.化学热力学来自物理学。19世纪初，由于工业的发展，广泛地使用蒸气机，要提高效率，促使人们对热、功转换问题进行深入研究，建立了热力学第一定律、第二定律，这两上定律是人们失败教训的总结，第一类、第二类永动机做不出来的。20世纪初，低温工作的发展导致了热力学第三定律的发现。19世纪中叶，把热力学定律应用到化学中，形成了化学热力学。

2.1840年，盖斯(Hess)建立了热化学定律。

3.1869年，门捷列夫发现了元素周期律，促进了物理化学发展。

4.1876年，美国的化学家吉布斯(Gibbs)，对化学热力学贡献最大，引出了吉布斯自由能，定义了化学势，形成一套完整的处理方法，对相平衡、化学平衡等进行了严密地数学处理。

5.1884年范特荷夫(Van't Hoff),创立了稀溶液理论，推导出化学平衡的等温方程式。(1901年，第一个获得诺贝尔化学奖的人)

6.1886年，阿仑尼乌斯(S.Arehenius)建立电离理论，揭示了电解质水溶液的本性。在化学动力学上作出很大贡献。提出了阿仑尼乌斯方程式。

7.1906年能斯特(W.Nernst)发现了热定律，建立了热力学第三定律，他还对电化学作出很大的贡献，提出了能斯特方程。

8.本世纪初，物理学的三大发现， α -射线、电子、放射性元素发现，打开了原

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

子的大门，创立了量子力学，建立了现代原子结构模型，把量子力学应用于化学，建立了量子化学，使物理化学由宏观进入微观领域，推动了物理化学的发展。

40年代以后，由于原子能的发现，激光的发现，微微秒技术，电子计算机应用，使化学动力学，催化化学不断深入发展，大大促进物理化学飞速发展。

三、物理化学的前景：

1.化学热力学——统计热力学——非平衡态统计热力学。

非平衡态热力学又叫不可逆过程热力学，其发展标志是70年代，普里高津(Prigogine)建立了非平衡态热力学，获得了诺贝尔奖金，另一个是威尔逊(Wilson)，建立了相转变理论，1982年获得诺贝尔奖金。这说明非平衡态热力学，非平衡态统计热力学已经相当完善。但这方面的人才我们国家还是很少。自然界发生的现象，生物学，气象学，天体物理学中，发生的过程都是非平衡态的，是不可逆的，因此非平衡态热力学有极其广泛的用途。

2.化学动力学——微观反应动力学(又叫态——态反应)

└──────────┬──表面化学

微观反应动力学从70年代初开始的，运用分子交叉束，激光光解，微微秒技术，电子计算机等实验手段，用量子化学计算位能面，定量地研究具有确定的初态(某一个量子态)的原子、分子、离子在单次碰撞反应中，能量传递、跃迁等态——态反应过程的速率与规律。这样对化学反应速度机理研究有了新的突破，有助于控制，改造反应的进行。我国台湾学者李远哲教授，用分子交叉束研究态——态反应，获得1986年诺贝尔奖学金。

化学动力学的另一个发展方向是表面化学。研究催化要研究表面化学。多相催化是在表面层几个原子区域中进行的。胶体化学也是表面化学。真正的研究表面化学是70年代开始的，因为70年代后才发明俄歇、低能电子衍射，光电子能谱等，实验从三维化学到二维化学。

3.物质结构——结构化学——量子化学——分子设计化学

结构化学使用包括x射线衍射方法，电子衍射方法，原子光谱、分子光谱、核磁共振、顺磁共振、莫斯波尔谱，激光等，使分子光谱法达到很高水平，很容易测定晶体结构，一些大分子，复杂反应中间体的空间结构都能测出来。

量子化学，是量子力学在化学中的应用，近几年发展了量子计算化学，从头计算。并且量子化学对其他化学学科渗透很厉害，例如，向无机、有机、分析化学渗透很快，许多量子化学的概念、计算方法都用上去，形成了量子无机化学，量子有机化学，量子高分子化学，量子分析化学等等。

4.物理化学与化学物理关系。

(1)化学物理学科的产生。

20世纪初，物理学的三大发现(电子、x射线、放射线元素)，又建立了相对论、量子力学、原子物理学、核物理学、基本粒子物理学等，物理学的革命，导致化学也发生革命，用物理学的新概念、新理论来改造化学，发展化学，产生了化学物理这门学科。

苏联学者，把电子学与化学联系起来，建立电子化学，这是化学物理的前身，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

量子力学与化学结合，产生量子化学，1928年，法国创办了第二种物理化学杂志，1930年，苏联学者首先提出化学物理名词，并创立了世界上第一个化学物理研究所，1933年，英国创立了化学物理杂志，诞生了化学物理学科。

(2)化学物理的内容：

关于原子、分子波函理论，原子光谱，分子光谱，化学动力学与碰撞，液体结构，高聚物，分子晶体，激光研究物理性质……，总之，量子化学是化学物理研究的中心。

(3)物理化学与化学物理的关系：

化学物理的理论与内容向传统的物理化学的各个分支积极渗透、结果，传统的物理化学被化学物理改造，物理化学不断地向微观发展，形成了现代物理化学，这样物理化学与化学物理的界限已经薄融了，现代物理化学是以量子化学为研究中心，发展极快。

我们现在学习的物理化学，内容包括传统(经典)的物理化学与现代物理化学。

5.未来的物理化学：

量子化学近些年来发展极快，1965年，量子化学发展有一个重大的突破，提出了分子轨道对称守恒原则，使量子化学研究由分子静态，进入研究分子动态。过去用量子化学研究动力学，不能准确地求解动力学微分方程组，现在有大型高速计算机，这个问题基本解决，这样，可以根据准确的实验动力学数据和反应规律，抽象出数学模型，再用计算机设计，推算出新材料的合成路线，摆脱“配方炒菜”的传统筛选方法，“定做”出具有指定性能的新材料、新化合物，实现分子设计的宏伟战略目标。

总之，物理化学前程似锦，将越来越显出通过实践提高到理论，理论再转过来，指导实践。

§ 0—3 物理化学的研究方法

一、自然科学的研究方法

物理化学是一门自然科学，一般的自然科学的研究方法在物理化学研究上是完全适用的。自然科学的研究方法大致分为以下步骤：

收集资料——观察客观现象，有计划进行实验，集中有关资料。

提出经验定律——整理资料，分析、总结出普遍规律。

提出假说(或模型)——为了解释经验定律的内在原因，依据已知的实验知识，进行创造性思维。

实践检验——用假说预测客观事物新的现象和规律，并用多方面的实践验证假说是否正确。

提出理论或学说(相对真理)

发现新的问题，新的现象发现(实践)与旧理论产生矛盾。

修正旧理论或创立新理论。

再实践检验。实践是第一位的。

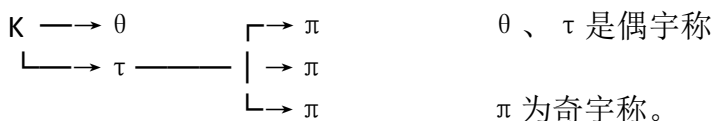
总之，自然科学的研究方法是实践——理论——再实践——再理论的过程。

例一：关于原子结构理论。

二十世纪前，原子认为不可分的。1892年 J·J·汤姆生发现电子——1903年提出“葡萄干蛋糕”模型；——1911年他学生卢瑟福依据 粒子散射现象，提出“行星式”模型；——不能解释氢光谱，玻尔结合量子理论，提出“有轨电车”模型；——不能解释He光谱与光谱的精细结构——产生现代原子结构模型，电子云代替了轨道。

例二：“ $\pi - \theta$ ”之谜。

1927年魏纳在基子粒子衰变中，提出宇称守恒定律。但在介子 K 衰变中，



事实证明 θ 、 π 是同类粒子，都是偶宇称。

1956年国际会议上，两个中国人李政道、杨振宇提出了在弱作用下宇称的不守恒的假说。后来中国同胞吴健雄用实验证实。李政道、杨振宇获得1956年诺贝尔物理奖。

二、物理化学的特殊研究方法：

- 1、热力学方法。以热力学二个定律为基础，研究宏观体系。
 - 2、统计力学方法。以几率定律为基础，核心是配分函数，是微观方法。
 - 3、量子力学方法。以薛定谔方程为基础，是微观方法。
- (这些方法与我们过去学习无机、有机、分析的研究方法不同)

§0—4 怎样学习物理化学

同学们学习了无机化学、有机化学、分析化学，一般讨论的方法是研究分子的破坏与原子的重新组合，写出化学反应方程式，有了化学方程式，就介决了大问题。而讨论物理化学，就不是这样。

$\Gamma \rightarrow$ 原子之间作用力——化学键(有机、无机)

物质之间为什么能反应—— |

(化学亲合力) $\downarrow \rightarrow$ 化学反应推动力——能量(物理化学)

因此，物理化学的学习方法不同于无机化学，有机化学，不是只用化学反应方程式，而是主要用状态函数来描述反应物系的物理变化和化学变化。这是大家不熟悉的方法。物理化学中有多少状态函数呢？用一句英文：

Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teacher

一共八个状态函数，大家已在普通物理中学习了 T 、 p 、 V 。

“物理化学是化学的灵魂”，它是一门比较难学的学科，因此要学好它，必须要下一番苦功夫。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、物理化学有许多基本概念、基础理论，有些概念非常抽象，不好理解。我们在学习时，对各章节的基本概念和基础理论，了解产生的根源，正确的含义，弄清适用范围，超过范围就会产生错误的结果。

2、学习物理化学，数学工具是不可缺少的。哪一门科学，数学运用越多，这就越成熟，越完善。希望大家要学习一下高等数学，微分，积分，全微分等知识。在理化学习中要求掌握必要的数学推导。

3.学习物理化学，不做大量习题是不行的。希望大家要多做习题，多多益善，持之以恒，做习题是巩固所学，加深理解，掌握规律，是不可缺少的环节。

4.要求大家做到课前预习，课堂认真听讲，认真做笔记，课后认真复习，按时做作业，遇到困难，反复思考，不断提高，要不惜花时间。

5.理论联系实际，要认真做好物化实验。

§ 0—5 物理化学和中学化学教育

化学学科发展到今天，既有现代实验基础为依据，又具有一定高度和系统的理论作为指导的一门学科，而传授化学学科的有关知识的任务，是分别由各门课程从不同角度来承担的。无机化学与有机化学，侧重介绍化学反应进行的具体条件，元素化合物性质。而化学反应的原理、规律、内存原因是物理化学课程讨论范围。各门课程分工的任务是不同的。

1、有人讲：“学习过了无机化学、有机化学、当一个中学化学教师没有问题了，物理化学可以不学。”这样的人，只能当一名一般的中学化学教师，不能成为一个合格的中学化学教师，更不能成为一个优秀中学化学教师。

2.中学化学教学中，经常接触到一些实际问题，仅有无机化学有机化学知识是不能说明其道理的。例如：

①要有NaCl与浓H₂SO₄制备HCl(g),现在要问这是不是离子反应？是离子反应为什么用浓H₂SO₄；浓到什么程度？

②100ml水与20ml乙醇，混合后体积是不是120ml，为什么？

③60%的乙二醇凝固点为什么降到224.K(-49℃)

3.作为一名中学教师，要教好化学，必须对教材内容有比较全面、比较深刻的理解，一定要有居高临下的水平，不但要知其然，而且要知其所以然。因为只有做到这点才有可能在传授知识的同时，启发学生思维，发展学生智能，培养学生分析问题与解决问题的能力。而要做到这一点，只有学习好物理化学才行。

因此，不管将来是当一名中学化学教师，还是成为一名化学工作者，努力学好物理化学是完全必要的，也是应该的。

主要参考资料：

1、主要教材是上海师大等五校编：《物理化学(第三版)》，简称高师物化。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

- 2、主要参考书是傅献彩、陈瑞华编：《物理化学》第四版，简称南大物化。
- 3、许海涵主编《物理化学学习指导书》上册。
- 4、孙德坤、沈文霞：《物理化学解题指导》
- 5、天津大学《物理化学(第二版)》
- 6、北大：《物理化学习题解答》上、下册
- 7、李国珍：《物理化学练习500例》(第四版)
- 8、朱传征：《物理化学学习指导》
- 9、刘士荣：《大学化学模拟标准化试题丛书.物理化学》
- 10、潘国新、孙仁义：《物理化学思考题解》河南大学。
- 11、中国科大：《物理化学疑难解析267》

三、关于全国高师物理化学标准化考试情况：

1.什么是标准化考试？

我国考试开始于商朝，到公元606年(隋炀帝时)为止，方式主要是面试。孔子考学生的方法包括简讯、比武、操练、表演。

公元606年后，创立科举制，从面试过渡到笔试，考试方式上出现的第一个飞跃，这种科举考试在我国使用了1300多年，我国目前的考试大多数形式与方法仍是沿袭于这种科举考试。这就是我们常说的传统考试。

日本效仿中国于公元709年才进行科举式考试，而欧洲更迟，到公元十七世纪，教育家夸美纽斯才第一次提出用考试选拔学生和评定学生成绩的观点，并得到社会承认。随后，东西方国家借鉴中国的考试经验，逐步兴起了传统的考试形式。

二十世纪初，西方产生了标准化考试，这是考试方式出现的第二个飞跃。什么是标准化考试，就是按照系统的科学程序组织，具有统一的标准，并对误差作了严格控制的考试。它的形成有三个来源(1)德国的实践心理研究；(2)英国关于心理个别差异的研究；(3)法国关于诊断异常儿童智力的研究。

标准化考试要求很高，其条件：

- (1)编制科学的、统一的考试大纲；
- (2)命题标准化；
- (3)答案标准化；
- (4)施测标准化；
- (5)评分标准化；
- (6)计分标准化；
- (7)分数解释标准化。

2.标准化考试的优点：

(1)标准稳定。在一定时期内，同类考试的试卷标准一致，同类考试多次试测所得的分数能等值。传统考试凭经验命题，试卷内容、份量、重点、难点等随意变更，每次考试的标准不同，各次考试的分数不等值，无法比较。

(2)考试内容广泛。考题多，考核面宽。如美国的SAT(高校入学学能考试)，通常有220—240道题，考试时间180分钟。我们物理化学标准化，一般有36个题，考试时间120分钟，考核的知识点有80多个。

(3) 考试结果可靠。

(4) 考试内容开放。不受某教材限制，如托福(TOFEL)考试。

(5) 实施独立。社会承认，不受政界干扰。

3. 我国为什么要尽快实行标准化考试。

(1) 经济发展的需要。我国经济现状要求和任用大量各类高质量的人才。我国目前的招生、招工、选拔干部的考试或考核并不科学，加上不正之风的干扰，真正的人才难以脱颖凝而出，有的人才受到冷迂和压制。实行标准化考试，才能排除外界干扰，选拔出优秀人才。

(2) 教育事业的发展需要。我国目前的教育质量到底如何？无法评价，是提高还是下降了，拿不出科学的依据，只凭感性认识，得不出正确结论。

(3) 国际交流的需要。我国目前的考试方法是落后的，考试成绩得不到承认，无权威性。如留学美国的学生，即使国内英语成绩分数很高，人家也不承认，非经托福考试合格才行。对于我国的教育质量，由于只进行定性分析，得不出定量结果，在国际上没有什么发言权，所以标准化考试在我国势在必行。

(4) 建立中国特色的标准化考试。

我国的标准化考试并不能照搬外国的现成经验，更不能照搬“托福”考试的模式，而是在总结我国传统考试经验的基础上，不丢掉我国在考试方面的有用传统经验，吸收消化外国的成功经验，创造出具有中国特色的标准化考试。其主要特点之一，是采用客观题与主观题搭配的方法。

4. 目前我国标准化考试进行情况。

(4) 高校系统。

高等数学，已经建了一个题库。

普通物理，已经过了一个题库。

高师物化，有考试大纲，双项细目表，建了题库，微机管理系统。综合性大学已建立物化题库(北大 5 科题库)。

(2) 中等教育的高考题库。

5. 高师物化标准化考试进行情况的在我校校参加情况。

(1) 1986 的内蒙古会议确立全国高师物化进行标准化考试研究，并成立中心组，由河北师大、上海师大、华东师大、河南师大、华南师大、北京师大、南京师大、湖南师大、陕西师大组成，制定了考试大纲，双项细目表，编制试卷，1987 年首先在十所师大中进行测试。

(2) 1988 年黄山会议，修改考试大纲，成立协作组。我校参加协作组，参加出题、测试，研制题库等工作。

(3) 1989 年，天子山会议，交流经验，建设题库，定向征题。

(4) 1989 年 10 月，安庆会议，确定微机管理软件、定向征题。

(5) 1990 年，基本建成题库。计算机输入 4400 多题。1990 年 7 月，西安会议，交流经验，编出论文汇集。准备通过国家鉴立文件。我们承担用户文件。

(6) 1991 年 5 月，石家庄召开了鉴定会。由国家教委师范司、高教司主持，鉴立会委员会由韩德刚、傅献彩、屈松生、印永嘉等国内著名物理化学家 11 人组成。我代

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
表使用单位作了“实行标准化考试是提高教学质量的好方法——进行物理化学标准化考试情况报告”发言。

鉴定结果：国内先进水平。

(7)目前我们正在进行高师物理化学题库升级工作，在Windows98下运行，用FOXPRO数据库软件，试题数将增加到9000多题，预计到1999年底基本完成。

复习知识 气体

物质的聚集状态，在一般条件下，主要是气态、液态、固态，其中以气态最为简单。关于气体的性质及其变化规律的研究，具有重要的物理意义与实际意义。

气体这方面内容，过去物理化学教材中作为第一章的，讨论气体的目的，有两个：

(1)为物理化学提供一个简单又重要的物系。(2)为以后学习气相化学反应准备一些基础。

一、理想气体：

1、状态方程： $pV=nRT$ (一定量理想气体)

p 是压力(实为压强)， V 为一定质量理想气体的体积(即容器的容积)， T 是绝对温标， $T=273.15+t^{\circ}\text{C}\approx 273+t^{\circ}\text{C}$

这三个物理量叫做状态的参变量(描述状态的变量)，又叫状态函数，因为其中任何一个都可以表示为其他二个的函数。 $p=f(T,V)$ ； $V=f(p,T)$ ； $T=f(p,V)$

2.理想气体定义：

能在一切情况下(p, T)符合上述方程的气体，称为理想气体，理想气体实际上是不存在，实际气体只能近似为理想气体。

3.理想气体常数 R

由方程可知，若 $n = 1 \text{ mol}$ $pV_m = RT$

$R = pV_m/T$ 理想气体实际上不存在，我们用实际气体来计算，再用作图外推到 p 为零，可以求出 R 。

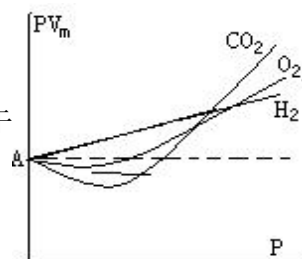
分别用 Ne 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 等气体，在 273.15K 时，求出不同压力下 pV_m ，再以 pV_m 为纵坐标， p 为横坐标，作出图形：

由图上可知：

(1)实际气体 H_2 、 O_2 、 CO_2 都不是在任何条件下($T=273.15\text{K}$,任何 p 下)符合 $pV_m = RT$ (常数)方程的。

注意： $T=273.15\text{K}$ 时， H_2 压力 p 由 $0 \rightarrow \infty$ 的变化， $pV_m > RT$ ，在水平虚线之上， O_2 、 CO_2 在低压下， $pV_m < RT$ ，而在高压下， $pV_m > RT$ 。

(2)由图上，高压 $p \rightarrow 0$ 时，各种气体 pV_m ，趋向一个定值 A ， $\text{Lim}(pV_m) = A = RT$ 。
这说明一切实际气体，在 $p \rightarrow 0$ 的极限条件下， p 、 V 、 T 之间存在一个共同的关系。理想气体是实际气体在极限条件下的科学抽象，具有一切



气体的共性，因此，研究理想气体极其重要。

(3) 气体常数 R 的数值。

用外推法求出： $RT = 22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$R = 22.414 / 273.15 = 0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 理想气体状态方程其他形式：

$$pV = nRT, \quad n = 1 \text{ mol}, \quad pV_m = RT$$

$$pV = (W/M)RT, \quad p = (W/MV)RT = \rho \cdot RT/M, \quad p = (n/V)RT = cRT$$

二、理想气体的微观模型

1. 引入理想气体概念的意义：

理想气体是不存在，是实际气体极限情况一种近似，是科学的抽象。

引入这个概念有三个意义：

(1) 理想气体反映了一切实际气体在低压的共性。

(2) 理想气体状态方程简单。研究它，就是抓主要矛盾，忽略次要矛盾。

(3) 由理想气体状态导出的一些结果，加以适当修改，就可以适用于真实气体。

2. 理想气体的微观模型：

(1) 理想气体分子是没有体积的质点。理想气体的体积就是容器的体积，也就是理想气体分子自由活动的空间。

(2) 理想气体分子之间无作用力，既无吸引力，又无排斥力，理想气体分子之间、分子与器壁之间碰撞都是弹性碰撞。

三、混合理想气体

1. 道尔顿(Dalton)分压定律：

一般情况下，各种气体都能以任何比例完全混合。

(1) 分压 p_i 的定义：混合气体中某一组分 i 的分压，是指该组分气体 i 与混合气体具有相同的温度和相同体积时，单独存在时所具有的压力。

(2) 分压定律： $p = \sum p_i$

$$p_i / p = \frac{\frac{n_i}{V} RT}{\sum \frac{n_i}{V} RT} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i \quad p_i = x_i p$$

(3) 微观解释：分压定律原是从道尔顿从实验中总结出来的。现从理想气体微观模型上很容易得到，分子之间无作用力，一种气体存在不影响其他气体分子运动状态，因此，混合气体的总压是各种气体分压之和。

2. 阿马格(Amagat)分体积定律：

(1) 分体积定义：混合气体中，某一组分的分体积是指该组分在与混合气体具有相同温度与相同压力下，单独存在时的体积。用 V_i 表示：

(2) 分体积定律：

$$V = \sum V_i \quad V_i = x_i V \quad V_i / V = x_i$$

3. 平均分子量 $M_R(M)$ 计算(混合气体平均分子量计算)。

$$M_R = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots = x_i M_i$$

四、实际气体的状态方程。

1、范德华气体方程：(详细见p90)

考虑了实际气体分子本身具有体积，那么分子自由活动的范围比体积 V_m 要小一些，为 $(V_m - b)$ ；考虑分子之间有作用力，存在引力，当一个分子向间器壁碰撞时，后边的分子会拉它，使其碰撞轻一点，表现的压力要小一点：

$$p = RT/(V_m - b) - p_i$$

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

$$\text{变形：}(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

2、刚球模型气体状态方程，又叫Bude方程。

$$p(V_m - b) = RT \text{ 或 } pV_m = pT + \alpha p$$

这种气体微观模型是：气体分子，本身有体积，但分子之间无作用力。

3、维里方程：

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots)$$

$$\text{或 } pV_m = RT(1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots)$$

B、C、D.....分别叫第二、三、四维里系数。

第一章 热力学第一定律

前言

在化工生产中存在各种各样的物理变化和化学变化，例如物质的加热、冷却、膨胀、压缩、气化、凝结以及化学反应等，物质经历了这变化时，一般都要与外界交换能量，也就是热的交换与功的交换，从本质上讲，能量交换就是能形式的转化。

热力学就是研究各种形式的能量相互转化过程中所应遵循规律的科学。用热力学来分析物质进行的各种变化，一般反映在两个问题上：(1)物质按指定要求发生变化时，必须与外界交换多少各种形式的能？(2)物质在指定条件下能否自动发生所指定的变化、变化的限度是多少？

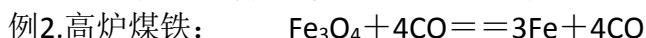
一、热力学的基础是热力学第一定律和第二定律。

这两个定律都是人类经验的总结，具有牢固的实验基础，是完全正确的，到目前为止，还没有发现哪一个实验事实违反热力学定律。热力学第一定律是能量守恒与转化定律，第二定律是研究热与功相互转化的方向，功可以无条件转化的热，热不能无条件地转化为功，也就是熵定律。本世纪又建立了热力学第三定律，关于绝对熵的概念。

二、化学热力学。把热力学的基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象，就形成了化学热力学。化学热力学主要讨论介决两大问题：

- 1、化学过程中能量转化的衡算。
- 2、判断化学反应进行的方向和限度。

例1.石墨转化成金刚石。从上个世纪开始，人们就进行无数次的实验，但均失败了。以后通过热力学计算，才找到正确的途径。



发现在高炉出口处的气体中，还有大量的CO，过去认为是还原不完全，可能是CO与铁矿石接触时间不够，为此，花费大量资金修建更高的炉，但出口处CO的含量并未减少。后来，根据热力学计算才知道，这个反应不能进行到底，含有很多CO是不可避免的。

三、热力学的局限性。

虽然热力学可以解决许多问题，但也存在一定的局限性。

1、热力学只研究体系的宏观性质之间的关系，这些性质是体系中大量分子所表现出来的集体行为，而不能说明体系中个别粒子的单独行为，也就是说热力学无法解答物质的结构、反应的机理等涉及到微观质点的问题。

2、热力学只能指出化学向某方向进行的可能性，但不能给出现实性。不能指出完成这个反应需要多少时间，反应的历程如何。热力学没有时间的概念。尽量热力学有这样的局限性，但它仍是一个非常有用的理论工具，因为三大基本定律是实践经验的总结，非常可靠。热力学可以为实验指定方向。如果一个化学反应，热力指出在某种条件不能发生，你就不用费力去做这个实验；如果热力学指出是可以进行，你再去想办法实现这个实验，这样可以减少盲目性。因此，热力学是指导生产实践

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
的重要工具。

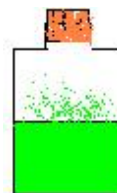
§ 1-1 热力学基本概念

一、体系与环境：

在热力学中为了明确研究的对象，常常将所研究的这部分物质或空间，从周围其他的物质或空间中划分出来，而称之为体系(system),也称物系。

与体系相联系的其他部分物质与空间称为环境(surrounding)。

体系与环境之间可以存在真实界面，也可以是虚拟界面。例如：一个瓶子中盛半瓶水。如果我们把水作为物系，那么瓶子，瓶子中的空气就是环境。瓶子，水面是物系与环境之间的真实界面。如果我们把瓶子中的空气里的 N_2 作为物系，那么空气中 O_2 、水气、水、瓶子都是环境， O_2 与 N_2 没有真实的界面，仅有虚拟的界面。



物系与环境之间按能量、物质有无交换，将物系分为三类：

1、**敞开体系(open system)**，又叫开放体系。物系与环境之间既可有物质交换，又可有能量交换。

2、**封闭体系(closed system)**，又叫关闭体系。物系与环境之间只有能量交换，而没有物质交换。

3、**孤立体系(isolated system)**，又叫隔离体系。体系与环境之间既无物质交换，也无能量交换。

严格地讲，自然界并不存在孤立体系，地球上的物质受地心引力，绝热箱也不是绝对一点不散热，我们忽略了微小影响，近似当成孤立体系。

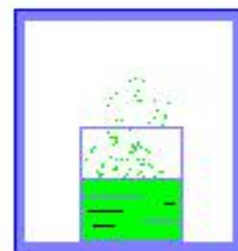
例子：判断下列情况下属于什么体系？

一杯水放在一下绝热箱中。

(1)把水作为体系。(敞开体系)

(2)把水与水蒸气作为体系(封闭体系)

(3)把绝热箱中的水、水气、空气作为一个体系。(孤立体系)



注意点：

A、体系与环境都必须是由大量分子组成的，少数几个粒子，不能组成体系或环境；真空不能作为体系或环境。

B、环境对体系的作用、影响，是通过能量传递或物质传递来进行的。在以后讨论中，只去研究体系的变化情况，不去讨论环境的变化情况，就是说把环境当为成巨大的热库、功库、物质库，环境得到一点，消耗少一点都保持不变化。

二、体系的性质与状态。

1、热力学平衡态

经典热力学研究的是处于热力学平衡态的体系。热力学平衡态时体系中各种物质的状态性质不随时间而改变，什么样状态是热力学平衡态呢？具体地说：

(1)机械平衡(或称力平衡)：体系内部各处压力相等，体系与环境之间压力相等，体系的界面不发生移动。如果体系与环境之间是刚性壁隔开，可是不考虑环境的压力。

(2)热平衡：体系内部各处温度相等。

(3)化学平衡：体系内部的各种物质组成不随时间而改变。

(4)相平衡：各相的组成与数量不随时间而变化。

上述四个平衡中任何一个得不到满足，则体系就不是处于热力学平衡态。没有达到机械平衡的体系，各部分压力不同，因而不能用统一的压力 p 来描述体系的状态。没有达到热平衡，不能统一的温度 T 来描述体系的状态。只有对热力学平衡体系才可能用不含时间的体系宏观性质(例如 p 、 T 等)来描述体系的状态。我们的后讨论的体系都是热力学平衡体系。

2.广度性质和强度性质。

当体系处于热力学平衡状态，体系的宏观性质，又叫体系性质(如 p 、 T 、 V ……)都具有确定的数值，体系的这些宏观性质，又叫体系的热力学性质。因此，我们首先来认识一下体系的宏观热力学性质，宏观热力学性质分成两类：

(1)广度性质(extensive properties),又叫容量性质。

这类性质与体系中物质的数量成正比，例如：质量、体积、热容量等，体系的质量等于组成该体系的各部分质量之和，体系的体积等于各部分体积之和。所以体系的广度性质在一定的条件下具有加和性。

(2)强度性质(intensive properties)。

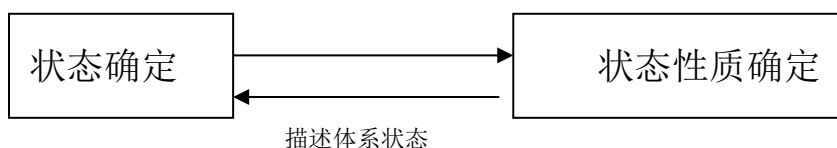
体系的这类性质是由体系的本性决定的，不具有加和性。例如：温度、压力、粘度等。在一定条件下，体系中各物质的量增、减，强度性质不发生改变。

当然，体系的广度性质不是永不改变的，有时可以改变，某些广度性质除以其质量(或物质的量)会变为强度性质。例如：体积除以物质的量：

$V_m = V/n$ ，得到摩尔体积，变成强度性质了。

3.状态与状态函数

(1)状态描述



体系状态确立(热力学平衡态)——→体系状态性质(p 、 T 、 V ...)大小就确定，体系状态性质(p 、 V 、 T ...)用来描述体系的状态(平衡态)。如果状态性质变化，状态就发生变化，因此可用状态性质可以描述(说明)体系状态。

状态描述就是用状态性质(即状态函数)的数学方程式来表达。

(2)如何描述状态——多变量公理。

A、选用强度性质来描述。我们知道体系的状态性质很多，(p 、 V 、 T 、 U 、 H 、 p ...)，有的是强度性质，有的是容量性质，选用什么类型的状态性质来描述体系状态呢？实践证明，主要选用强度性质来描述比较好，因强度性质与体系中物质的数量多少无关，是体系本性的体现。

B、用多少个状态性质来描述。是不是要知道所有状态性质才能描述状态呢？非也。因状态性质之间不是孤立的，是相互之间有联系的。

例如：一定量的理想气体，其状态性质有 p 、 V 、 T 、 ρ 、 \dots ，不需要知道每一个状态性质的大小数值，因为它们之间有一定联系，如： $pV=nRT$ ， $p=nRT/V$ ， $V=nRT/p$ 。 p 、 T 、 V 三者中，知道其中二个，第三个也就确定。

C、多变量公理。对于一个体系，究竟要选用几个状态性质就能描述体系的状态呢？人们总结出一个叫“多变量公理”：

①均相组成不变的体系，只选用二个状态性质就可以描述。

用 p 、 T 或 T 、 V 既可。被选用的状态性质叫状态参变量。状态 Z 的描述， $Z=f(p, T)$ 即 Z 是 p 、 T 或 T 、 V 的函数。

②对于均相多组分体系(均相组成可变的体系)

除了选用 p 、 T 外，还必须知道物质的组成(各组分的含量或浓度)。

例如： A 、 B 、 C 三种物质溶于水，体系中共有4种物质，它们浓度分别 x_A 、 x_B 、 x_C 、 x_E ，但 $x_A+x_B+x_C+x_E=1$ ，4个变量中，知道3个即可。

因此，对体系状态描述要用5个状态性质。 $Z=f(p, T, x_A, x_B, x_C)$

③对于多相多组分组成可变体系的状态描述，就要用较多的状态性质才能描述，如何描述，我们将在以后讨论。

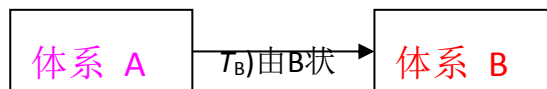
说明：热力学第一定律、第二定律这二章中，我们讨论的体系绝大多数是均相组成不变体系，用两个状态性质就可描述。

(3)状态函数：

A、状态函数定义。

前面讲了，当一个体系处于热学平衡状态，体系的状态性质大小数值就确定了，反过来，可以用体系的性质来描述体系的状态，也就是说体系状态性质可决定体系当前所处的状态。体系的状态变化了，体系的状态性质也可以发生变化。

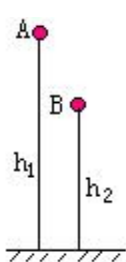
例如： A 状态时：状态性质(p_A 、 V_A 、 T_A)由 A 状态确定。 B 状态时：状态性质(p_B 、 V_B 、 T_B)由 B 状态确定。



体系在 B 状态的状态性质只由 B 状态决定，而与 A 状态无关，也与 A 态如何变化到 B 的历史过程无关。

由此可知，状态性质的变化值 Δp 、 ΔT 、 $\Delta V\dots$ 的大小，只决定于始态(A 态)、终态(B 态)， $\Delta p=p_B-p_A$ ， $\Delta T=T_B-T_A\dots$ ，而与变化的历史过程无关。类似于物理学中的物体势能。

物体在 A 处势能 $E_A=mgh_1$ ，在 B 处势能 $E_B=mgh_2$ ，



两处势能差 $\Delta E=E_B-E_A$ ，只由 A 、 B 两处高度决定，与 A 物体如何由 A 处变化到 B 的历史过程无关。

热力学中，把具有这种特性的物理量叫状态函数。

这种特性就是：大小由状态确定，变化值大小由始、态决定与变化的历史过程无关。

B、状态性质，状态参变量，状态函数的关系。

由状态函数的定义可知，状态函数就是体系的状态性质。前面讲了用状态性质描述体系的状态，也就是用状态函数来描述体系的状态。选用来描述

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

状态的状态函数叫状态参变量，可以用实验直接测量的状态函数，(例如： p 、 T 、 V_m)作为状态参变量，(相当于代数中的自变量)，其他的状态函数当作是它们的函数。

例如：一定量理想气体体系。如选 p 、 T 为参变量，那么 V 是 p 、 T 的函数。 $V=f(p, T)$ ；同样选 T 、 V 作参变量， p 为函数， $p=f(T, V)$ ；选用 p 、 V 作参变量， T 为函数， $T=f(p, V)$ 。这样， p 、 V 、 T 既可作参变量，又可作函数，我们以后都把它们叫状态函数。

由此可知：状态性质=状态参变量=状态函数，是一回事。

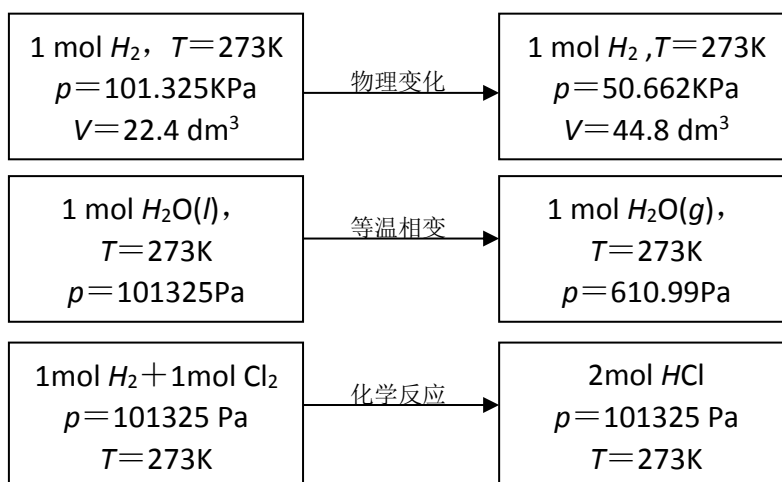
三、过程与途径：

1、过程。定义是：体系状态发生的任何变化称为过程(process)。即体系从一个热力学平衡态到另一个热力学平衡态的变化，叫过程。例如：气体的压缩，冰的熔融、水升温、化学反应等等，都是不同的过程。

依据过程发生的条件不同，依据某个状态函数或某个物理量在过程中保持不变来划分，过程可分为：

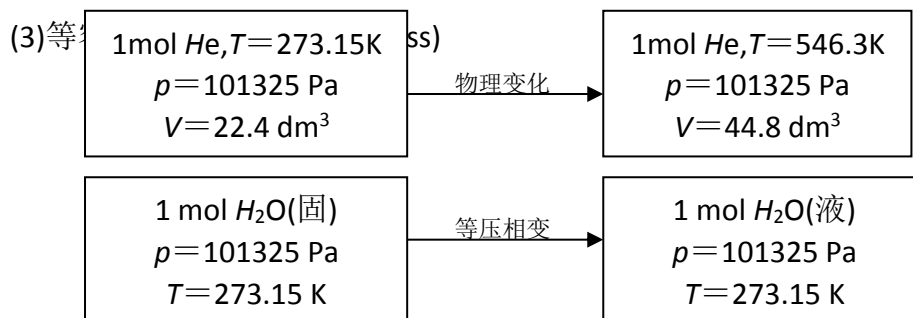
(1)等温过程(isothermal process)特点： $T_{始}=T_{终}=T_{环}$

例如： p_9 上。



(2)等压过程：体系的初态与终态压力相同，并等于环境压力的过程。

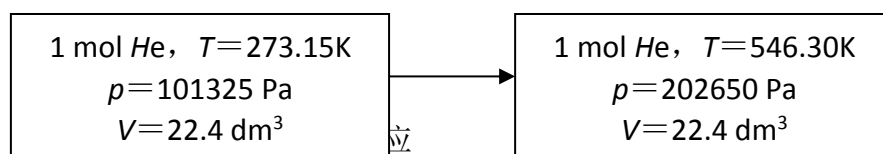
特点： $p_{始}=p_{终}=p_{环}$ ($p_{环}$ 是不变的)



体系的体积不发生变化的过程，称为等容过程(恒容过程)。物理化学中可作恒容过程的有：

- A、在刚性容器中发生的过程。
- B、分子数不变的等温、等压反应。
- C、液相中的反应。(凝聚相中反应)

例如：在 22.4dm^3 容器， 1mol He ，温度由 273.15K ，变化到 546.30K ；



(4)绝热过程(adiabatic process)。过程中体系与环境没有热交换。下列当成绝热过程：

- A、体系与环境之间有绝热壁隔开。
- B、某些反应极快的反应，环境与体系之间不及交换热量。如爆炸反应，也认为是绝热的。

(5)循环过程(cyclic process)

如果一个体系由某一状态出发，经过一系列的变化，又回到原来的状态，这样的过程叫循环过程。

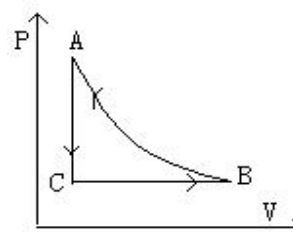
例如： 1mol He 的循环过程。

A点($p=101325\text{Pa}, T=273\text{K}, V=22.4\text{dm}^3$)

B点($p=50362\text{Pa}, T=273\text{K}, V=44.8\text{dm}^3$)

C点($p=50662\text{Pa}, T=136.58\text{K}, V=22.4\text{m}^3$)

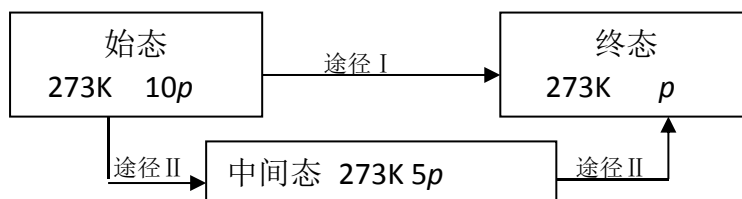
我们物理化学中，主要讨论这五种过程。



2、途径(path)

定义：完成一个过程的具体步骤，叫途径。

例如：一定量的理想气体。

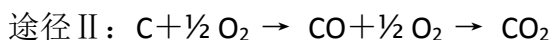


途径 1，反抗 p 膨胀，一次膨胀。

途径 2，先反抗 $5p$ 膨胀到中间态，再反抗 p 膨胀

又如： C 与 O_2 反应生成 CO_2

途径 I： $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$



3、过程与途径的关系：

如同过河与船、桥的关系。一个人从河的一边到河的另一边，这个变化叫过程。坐船过去是一种途径，从桥上走过去是一种途径，从水中游过去又是一种途径…

途径是完成过程的具体步聚，具体手法。

四、状态函数与全微分性质：

物理化学中，主要是用状态函数来描述体系的状态，也就是通过定量数学方程式，计算状态函数的变化值 ΔZ (改变值)，来确定体系变化的规律，判断化学反应进行的方向与限度。因此，对状态函数的性质，我们要作进一步讨论。

1、状态函数 Z 的值只决定于体系的状态。

体系在A状态时，状态函数有数值 Z_A

体系在B状态时，状态函数有数值 Z_B

当体系由A状态变化到B状态，状态函数 Z 的变化值： $\Delta Z = Z_B - Z_A = \int_{Z_A}^{Z_B} dZ$

状态函数的变化值 ΔZ ，仅有A、B状态确定与状态变化的途径无关。

如果一个体系经过一个循环过程，则 $\Delta Z = 0$ ，即体系的状态函数 Z 值不变。 $\oint dZ = 0$

2、状态函数具有单值、连续、可微分的特点。

3、状态函数具有全微分性质。

对于单组分均相体系(组成不变的均相体系)，可任选两个状态函数作为参变量，用来描述体系的状态，也就是通过数学函数讨论其他状态函数的变化情况。

如果选取 p 、 T 或 p 、 V 等作为参变量，其他状态函数用 Z 表示。 $Z = f(T, p)$, Z 是二元函数，由数学的全微分知识，可以写出 Z 的全微分表达式：

$$dZ = (\partial Z / \partial T)_p dT + (\partial Z / \partial p)_T dp$$

偏微分的物理意义： $(\partial Z / \partial T)_p$ 表示当体系的压力 p 保持不变时， T 变化时引起 Z 的变化率。又叫 Z 对 T 的偏变化率。 $(\partial Z / \partial p)_T$ 是温度不变时， Z 对 p 的偏变化率。

由物理学知道，状态函数，都具有全微分性质。

4、状态函数的数学判断。——状态函数二价偏导数与求导的顺序无关。

$$Z = f(T, p); \quad dZ = (\partial Z / \partial T)_p dT + (\partial Z / \partial p)_T dp$$

$$\text{那么, } [\partial(\partial Z / \partial T)_p / \partial p]_T = [\partial(\partial Z / \partial p)_T / \partial T]_p$$

这个性质又叫对易关系，又称为尤拉关系式。

是状态函数都有这样的性质，不是状态函数，则不具有这样的性质。这是确定一个状态函数的充分、必要条件，因此，用对易关系式判断一个函数是不是状态函数。

例如：判断理想气体的摩尔体积 V_m 是状态函数。

解：选用 T 、 p 为参变量： $V_m = f(T, p)$

$$\text{写成全微分: } dV_m = (\partial V_m / \partial T)_p dT + (\partial V_m / \partial p)_T dp$$

因为： $V_m = RT/p$

那么： $(\partial V_m / \partial T)_p = R/p$ $(\partial V_m / \partial p)_T = -RT/p^2$

求二阶偏微分：

$[\partial / (\partial V_m / \partial T)_p / \partial p]_T = [\partial (R/p) / \partial p]_T = -R/p^2$

$[\partial (\partial V_m / \partial p)_T / \partial T]_p = [\partial (-RT/p^2) / \partial T]_p = -R/p^2$

相等，符合对易关系式，所以 V_m 是状态函数。

5、常用的偏微商关系式：

化学热力学中，涉及到的数学几乎都是多元函数的全微分关系式，常用的偏微商有以下几个关系式：

① 已知状态函数 Z 是 T 、 p 的函数，即 $Z = f(T, p)$ 。又知道该简单体系的状态方程式 $f(T, p, V) = 0$

那么，则可以求知在 V 不变时， Z 随 T 的偏变化率 $(\partial Z / \partial T)_V$ 。

求法： $Z = f(T, p)$ $dZ = (\partial Z / \partial T)_p dT + (\partial Z / \partial p)_T dp$

在 V 不变下，两边除以 dT ：

$(\partial Z / \partial T)_V = (\partial Z / \partial T)_p + (\partial Z / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V$

该式表明：在恒容条件下，体系的状态函数已随 T 的变化率可以看成两部分之和，右端第一项是恒压条件下， Z 随温度 T 的变化率，第二项是在恒容条件下，改变温度引起把压力的改变以及由于温度不变时压力的改变引起 Z 的变化。

如果已知了状态方程式，就可以求出右边的各个偏微商之值，从而求出 $(\partial Z / \partial T)_p$ 的值。

同理，也可以求出 $(\partial Z / \partial p)_V = (\partial Z / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V + (\partial Z / \partial p)_T$

我们把这个重要关系式，写更一般形式：

Z 是 x, y 函数， $Z = f(x, y)$ ，并且 x, y 又是 W 的函数。

$dZ = (\partial Z / \partial x)_y dx + (\partial Z / \partial y)_x dy$

在 W 不变时，两边同除 dx ：

$(\partial Z / \partial x)_W = (\partial Z / \partial x)_y + (\partial Z / \partial y)_x (\partial y / \partial x)_W$

在 W 不变时，两边同除 dy ：

$(\partial Z / \partial y)_W = (\partial Z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_W + (\partial Z / \partial y)_x$

在 x 不变时，两边同除 dW ：

$(\partial Z / \partial W)_x = 0 + (\partial Z / \partial y)_x (\partial y / \partial W)_x$

② 连续关系式： $(\partial A / \partial B)_x = (\partial A / \partial C)_x (\partial C / \partial B)_x$

③ 倒数关系式： $(\partial p / \partial T)_x = 1 / (\partial T / \partial p)_x$

④ 循环关系式： $(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p (\partial V / \partial p)_T = -1$

这两个关系式的证明在教材 p_{12} 下部。

证明如下：在简单体系中。

$p = f(T, V)$

$dp = (\partial p / \partial T)_V dT + (\partial p / \partial V)_T dV$ (1)式

$dT = (\partial T / \partial p)_V dp + (\partial T / \partial V)_p dV$ (2)式

(2)式代入(1)式

$$\begin{aligned} dp &= (\partial p / \partial T)_V [(\partial T / \partial p)_V dp + (\partial T / \partial V)_p dV] + (\partial p / \partial V)_T dV \\ &= (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V dp + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p dV + (\partial p / \partial V)_T dV \\ &= (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V dp + [(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p + (\partial p / \partial V)_T] dV \end{aligned}$$

得： $[(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V - 1] dp + [(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p + (\partial p / \partial V)_T] dV = 0$

由于 p, V 是独立变量， $dp \neq 0, dV \neq 0$

所以 $(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V - 1 = 0$ (3)

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p + (\partial p / \partial V)_T = 0 \quad (4)$$

由(3)式： $(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial p)_V = 1$

$$(\partial p / \partial T)_V = 1 / (\partial T / \partial p)_V \quad (\text{倒数关系式})$$

由(4)式： $(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -(\partial p / \partial V)_T = -1 / (\partial V / \partial p)_T$

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p (\partial V / \partial p)_T = -1 \quad (\text{循环关系式})$$

说明：任意的其他三个状态函数之间都存在这种关系。如 H, S, p

$$(\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_H (\partial p / \partial H)_S = -1$$

§ 1—2 热与功

当封闭体系的状态发生变化时，体系与环境之间会发生能量交换。能量交换的方式的两种：一种是热，另一种是功。

一、热(heat)

1、热的定义：由于体系与环境之间存在温度差而使体系与环境之间传递的能量，称为热(heat)。

由定义，可知热是一种传递中的能量，它总是和过程相联系的，热不是体系的性质，也不是体系的状态函数。为此，我们不能讲体系中含多少热，只能说体系在某一过程中放出或收吸收多少热？

有人说：“物体温度越高，含热越多。”“煤炭中含有很多的热。”这些说法均是不对的。物体温度高，冷却到室温，放出的热量多，而物体没有被冷却，没有同环境交换能量时，说它热量是多少是不对的，毫无意义的。热不能以固定形式存于物体之中，说煤炭中含有多少热是无意义的。

热是体系与环境因温度不同交换的能量，无交换，则无热，热是一个过程量，途径函数。

举一个例子：

水与雨的关系，雨是一个过程量(途径函数)，水从天上落下来的时候称之为“雨”，落下过程结束，在地上、河中称之为“水”，不能叫“雨”，也不能讲河中有多少雨？

另一个例子：

空气与风的关系。空气定向流动，即发生过程，才产生风，流动停止了，也就没有风。

2、热的微观本质

从微观上分析一下。温度高的物质中，分子的热运动激烈，分子的动能大。温度低的物质中，分子的动能小。当温度高的物质与温度低的物质相互接触时，分子之间发生无规则的碰撞，动能大的分子把能量传给动能小的分子，宏观上表现出来的是热。因此，从微观上看，热是分子无序形式(相互碰撞)而表现出来的能量交换形式。

3、热力学中的“热”与我们生活中物体冷热的“热”，含义是不同的。生活中物体的冷热的“热”，是描述物体温度的高低，说物体热，佛其温度高。不要与热力学中热的概念、含义混为一谈。

4、热的符号 Q

热力学中用 Q 来表示热。因为能量传递有方向性。热力学中以 Q 的正或负来表示热的传递方向。习惯上以体系为基准，体系吸热(即能量由环境传递给体系)， Q 为正；体系放热(即能量由体系传给环境)， Q 为负值。

5、热的名称

两种：

显热——体系与环境间交换热时，有温度变化。

潜热——体系与环境间交换热时，温度保持不变。

如：气化、熔融、凝结、化学变化，这时热叫气化热、熔融热、凝结热、化学反应热，而气化热、熔融热等又叫相变热，或潜热。

6、热的单位

卡(calorie)、大卡(千卡)、焦耳(Joule)、尔格(erg)

$$1\text{cal}=4.184\text{J} \quad 1\text{J}=10^7\text{erg}$$

SI 制用 J、kJ(焦耳、千焦)。

二、功(work)

1. 功的定义

体系发生过程变化时，体系与环境之间除热以外其它各种形式传递的能量，都称为功(work)。由定义可知，与热一样，功与过程相联系的，是过程量，途径函数。

物理学中，我们学习过机械功、电功：

$$\text{机械功} = F \cdot S \quad (\text{力} \times \text{位移})$$

$$\text{电功} = E \cdot q \quad (\text{电压} \times \text{电量})$$

功是由两相因素的乘积，一个是广义的力，强度因素，另一个是广义的位移，是容量因素。

2、功的微观本质

当体系发生功的传递时，它必定发生一个广义的位移，这时，体系与环境的粒子同时发生有序的运动。象气体的膨胀、电子的流动，因此，从微观上看，功是分子有序运动时表现出来的，宏观上交换的能量。

3、功的符号与单位

热力学中，功的符号是 W ，为表示能量传递的方向，也是以体系为基准，规定：当体系对环境做功(即能量由体系传给环境)， W 为负；环境对体系做功(即能量由环境传给体系)， W 为正。

功的单位与热的单位一样。SI 制中用 J、kJ。

由于热和功是过程量，途径函数，不是体系的状态函数，因此，不具有全微分性质。

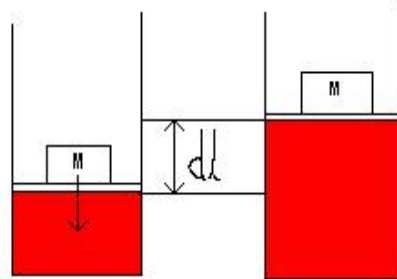
对微小量用 δQ ， δW (dQ ， dW)；而不能用 dQ ， dW 表示。

4、体积功

化学热力学中，主要是体积功。在以后的内容中，体积功用 W 表示，其他非体积功(电功、表面功)用 W' 表示。

(1)体积功的定义式

假设有一圆筒，内盛气体，圆筒上方有一个无摩擦、无质量的活塞，其截面积为 A ，在 F 外力作用下，使活塞向上移动 dl 的距离，气体的体积发生了 dV 的变化。



$$\text{体系做功: } \delta W = -F_{\text{外}} dl$$

$$\text{气体受到的压强: } P_{\text{外}} = \frac{F_{\text{外}}}{A} \quad F_{\text{外}} = P_{\text{外}} \cdot A$$

$$\therefore \delta W = -P_{\text{外}} Adl = -P_{\text{外}} d(Al) = -P_{\text{外}} dV$$

$$\text{那么体积功的定义式为: } \delta W = -P_{\text{外}} dV$$

当体系膨胀时，体系对环境做功， $dV > 0$ ， $\therefore \delta W < 0$ ，反之，当环境压力大于体系压力，体系体积减小， $dV < 0$ ， $\delta W > 0$ 。

$$\text{对于整个有限过程，体系的体积功为: } W = -\sum_i P_{\text{外},i} dV_i$$

(2) 做体积功的条件下、与体积功大小决定因素：

体积向外作体积功的条件是，气体本身压强 p 大于外压强 $p_{\text{外}}$ ，环境向体系做体积功的条件是，外压强 $p_{\text{外}}$ 大于气体本身的压强。

体积功大小，由 $p_{\text{外}}$ 与 dV 大小两项来决定，如 $p_{\text{外}} = 0$ 或 $dV = 0$ ，则无体积功， $\delta W = 0$ 。

A、气体自由膨胀(或向真空膨胀) $p_{\text{外}} = 0$ ， $W = 0$

B、恒外压时膨胀或压缩， $\delta W = -p_{\text{外}} \Delta V$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V$$

C、等压过程，这样 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}} = p$ ，这些可用气体本身 p 代替 $p_{\text{外}}$ ，

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1) = -p \Delta V$$

注意：①有人说，等压过程 $p_{\text{气}} = p_{\text{外}}$ ，这样，气体不能膨胀或压缩，没有体积功。这是绝对静止的观点，而等压过程不是 $p_{\text{气}}$ 与 $p_{\text{外}}$ 绝对相等，允许波动，若这时，气体压力与外压在一个无穷小量 dP 。

$$p_{\text{外}} = P + dP$$

$$\delta W = -P_{\text{外}} dV = -(P + dP)dV = -PdV + dPdV \approx -PdV$$

$$W = -P\Delta V$$

只有在等压条件下，才能用 P 代替 $P_{\text{外}}$ 。

②另外一个等压相变： $l \leftrightarrow g$

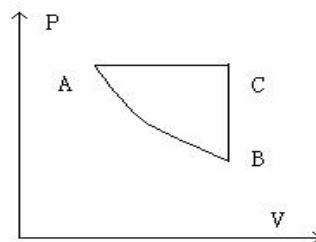
D、连续变化过程(可逆过程)体积功计算：

$$\delta W = -P_{\text{外}} dV = -PdV \quad (\text{可逆过程 } P = P_{\text{外}})$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$$

(3) 体积功在 $p-V$ 图上的表示：

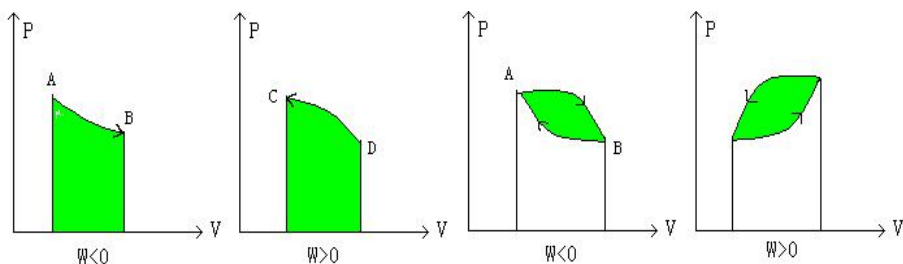
A、 $p-V$ 图上的点，表示体系的状态，不是热力学平衡态，则在 $p-V$ 图上不能



用点表示。

B、 $p-V$ 图上实线，是体系可逆变化的途径(连续变化的)，实践上任一点是热力学平衡态。

C、 $p-V$ 上虚线是不可逆变化途径，不是热力学平衡态。



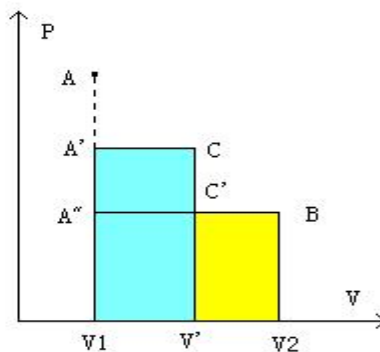
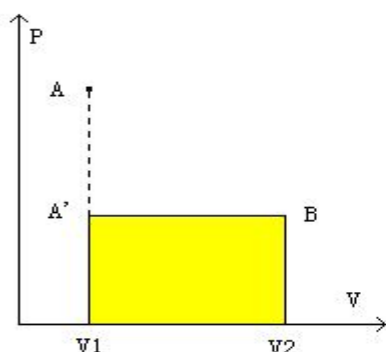
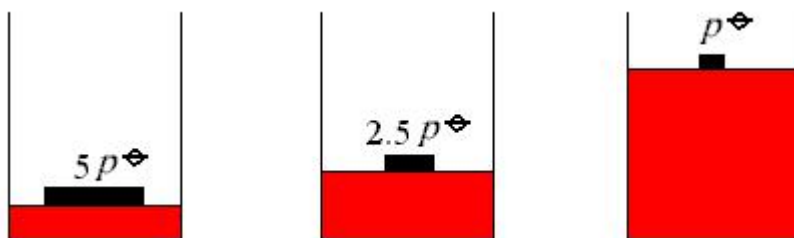
D、实线包围的面积是功的大小。顺时针循环，功为负值，逆时针循环，功为正值。

例：已知一定量气体为 $298.2K$ ， $2.0m^3$ ，反抗外压 $1.00 \times 10^5 Pa$ ，等温膨胀至最终体积为 $10.0m^3$ ，计算体系所作的功，如从初态出发先反抗外压 $2.50 \times 10^5 Pa$ 等温膨胀至一中间状态，再反抗 $1.00 \times 10^5 Pa$ 的外压膨胀到 $298.2K$ ， $10.0m^3$ 的终态，则体系又做功多少？

解：(1)一次性膨胀：

$$A(298.2K, 2.0m^3) \xrightarrow{p_{\text{外}}=1.00 \times 10^5 Pa} B(298.2K, 10.0m^3)$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -1.00 \times 10^5 \times (10.0 - 2.0) = -8.0 \times 10^5 J$$



$p-V$ 图为 $A'BV_2V_1$ 表示。

$$\text{始态 A 点的压力 } p_A = \frac{p_B V_2}{V_1} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 10}{2} = 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$(2) \text{ A态}(298.2\text{K}, 2\text{m}^3) \xrightarrow{P_{\text{外}}=2.5 \times 10^5} \text{C态}(298.2\text{K}, V') \xrightarrow{P_{\text{外}}=1.0 \times 10^5} \text{B态}(298.2\text{K}, 10\text{m}^3)$$

先求出 $V' = ?$

$$p' = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \quad p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V' = \frac{p_2 V_2}{p'} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 10.0}{2.5 \times 10^5} = 4.0 \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 \\ &= -p'(V' - V_1) - p_2(V_2 - V_1) \\ &= -2.5 \times 10^5 \times (4.0 - 2.0) - 1.0 \times 10^5 \times (10.0 - 4.0) \\ &= 5.0 \times 10^5 - 6.0 \times 10^5 = -11.0 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

在 $p-V$ 图上表示为两个矩形面积之和。

说明：由该例子可知，气体变化始终态相同，但所经过的途径不同，体系所做的功的大小也不同，功与途径有关不是状态函数。

例 2：在标准压力 p 和 373.2K 下， $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$ 变化为 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的过程所做的体积功为多少？设水蒸汽为理想气体，由于水的摩尔体积小得多，可以忽略不计。

解：体系为 $1\text{mol A态}[P, 373.2\text{K}, \text{H}_2\text{O(l)}] \longrightarrow \text{B态}[373.2\text{K}, P, \text{H}_2\text{O(g)}]$

这是一个等压、等温的相变过程。

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P[V_m(\text{g}) - V_m(\text{l})] = -PV_m(\text{g}) = -RT = -8.314 \times 373.2 = -3103\text{J}$$

说明： $W = -PV_g$ 形式，只有相变过程，并且液态/固态体积可以忽略条件下，体积功才具有这种形式，其真正意义， $W = -P\Delta V$ 。

例 3： p 、 298.2K 下， $1\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 完全燃烧时所做的功是多少？设体系中气体服从理想气体行为。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(l)}$

$$\text{解： } A \left[\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \\ p, 298.2\text{K} \end{array} \right] \longrightarrow B \left[\begin{array}{l} 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(l)} \\ p, 298.2\text{K} \end{array} \right]$$

这是等温、等压下的化学反应：

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

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p} = \frac{3RT}{p} \quad V_2 = \frac{n_2 RT}{p} = \frac{2RT}{p}$$

$$W = -p \left(\frac{2RT}{p} - \frac{3RT}{p} \right) = -(2-3) \times RT = RT = 8.314 \times 298.2 = 2479 J$$

说明： 恒温恒压下化学反应体系的体积功计算公式：

$$W = -(n_2 - n_1)RT = -\Delta n_g RT$$

其中，忽略了液态、固态物质的体积。

作业：

p12, 练习 1, 2;

p15, 练习 3, 4。

§ 1—3 热力学第一定律

一、热力学第一定律与内能

1、实验基础

17世纪到19世纪期间，由于资本主义的发展，使用大机器生产，有许多人想制造出一种机器，它不需要外界供给能量，却能不断的对外做功，这就是所谓的第一类永动机，但人们经过千百次的实践，说明这类永动机是造不出来的。从失败的经验教训中，人们认识到能量是守恒的，不能无中生有，建立了能量守恒与转化定律。

2、第一定律的表述

热力学第一定律是人们实践经验的总结，它有许多种表述，一种是：“不能制造出第一类永动机。”另一种说法是：“热现象领域中能量守恒与转化定律。”

对能量守恒与转化定律作出较大贡献的主要有二个人，一是迈尔，他在海轮上当医生，船上水手告诉他，暴风雨时，海水的温度会升高。他做了一个实验，让一块金属从高处落入水中，发现水的温度上升了。他提出能量守恒定律，但他的论文拿去发表时，被人家讥笑，他受不了，自杀差一点死了，后来得了神经病，治疗了两年才好。另一个是焦耳，他做了大量实验，用实验定量地证明了能量守恒定律，得出了热功当量： $1\text{卡}=4.184\text{焦}$ 。

热力学第一定律告诉我们：在任何过程中，能量既不能创造，也不能被消灭，能量只能从一种形式转化为另一种形式，而不同形式的能量在相互转化时，数量是不变的，也就是说宇宙之中，能量是一个常数，这一定律也直接证明了物质不灭定律。恩格斯把能量守恒定律、细胞学说、进化论称为十九世纪自然科学的三大发现。

3、内能(Internal energy)用 U 表示

在力学中，我们研究物体的机械运动时，讨论过物体的动能和势能。动能 $E_{\text{动}} = \frac{1}{2}mv^2$ ，与 m 、 v 有关，位能是物体在某一场(如重力场)中所具有的能量。

在化学热力学中，研究的是相对静止的体系，速度 $v=0$ ，并且不考虑重力场、磁场等对物系的作用，物系的位能也当成零，化学热力学不考虑体系宏观动能和位能，主要着眼于物系的内能以及内能与环境之间的热、功转化。

(1)内能的定义

体系的内能就是体系内部所包括的一切能量，它包括体系内分子运动的动能，分子之间的相互作用的位能，以及分子内部各种基本粒子(原子、电子、原子核)相互作用的能量。

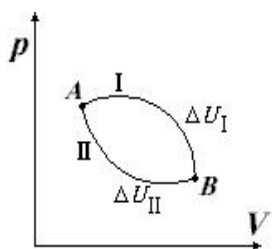
(2)内能的绝对值无法求出

一个体系的状态确定了，其内能的大小也就确定了，但目前这个内能数值的绝对值无法求出。但可求体系从一个状态变化到另一个状态的内能改变值 ΔU 。

(3)内能(U)是体系的状态函数

内能是体系的状态函数是热力学第一定律的直接结论。

下面我们用反证法来证明 U 是体系的状态函数。



如图：A、B 是体系的两个状态，假设体系从 A 态沿途径 I 变化到 B 态，内能改变值为 ΔU_I ，体系从 A 态沿途径 II 变化到 B 态，内能改变值为 ΔU_{II} 。假设 $\Delta U_I > \Delta U_{II}$ ，那么，让体系从状态 A 沿途径 I 到达状态 B，然后从 B 态沿途径 II 回到状态 A，体系经过了一个循环过程，恢复原状，这个循环的结果。

$$\Delta U_I + (-\Delta U_{II}) = \Delta U_I - \Delta U_{II} > 0$$

这意味着体系经过一个循环，回到原始状态，创造出的能量 ($\Delta U_I - \Delta U_{II}$)，利用这个循环，可以制造出第一类永动机，这是违反热力学第一定律，是不可能的。因此开始假设 $\Delta U_I > \Delta U_{II}$ 是错误的。同理，可以证明 $\Delta U_I < \Delta U_{II}$ 也是不能成立的，只有 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 是正确的。

途径 I、II 是我们任意指定的两条途径，由此可知，体系从状态 A 不论经过什么途径到达状态 B，其内能的改变值 ΔU 是完全相同的，也就是说 ΔU 只决定于体系的始、终态，而与变化的途径没有关系，所以内能是状态函数。

数学表达式：

$$\Delta U = \int_A^B dU = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

U 是状态函数，对于均相组成不变体系，可以选取两个状态函数作参变量，如 $U = f(T, V)$ (多变量公理)， $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

这样，依据热力学第一定律。又得到一个状态函数内能 U ，因此，又有人把热力学第一定律表达为：内能是状态函数。

二、热力学第一定律的数学表达式

任何封闭体系内能变化都是由于体系与环境之间有热、功的能量传递引起状态变化的结果。依据热力学第一定律，能量守恒，封闭体系增加的内能，一定等于环境失去的能量，体系失去的内能，也一定等于环境得到的能量。

$$\text{对一个封闭体系：} \Delta U = Q + W$$

体系内能的增加，等于环境以热的形式与以功的形式传递的能量。对于微小的变化：

$$dU = \delta Q + \delta W。 \text{这就是热力学第一定律数学表达式。}$$

讨论：

①对于孤立体系， $Q=0$ ， $W=0$ ， $\Delta U=0$ ，即孤立体系内能不变。

②对于绝热体系， $Q=0$ ， $dU = \delta W$ ，即 $\Delta U = W$

③对于一般的封闭体系： $dU = \delta Q + \delta W$

这里的 W 是总功，包括体积功和非体积功。

④如果只有体积功的封闭体系：

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV$$

$$\therefore dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV \quad \text{OR} \quad \delta Q = dU + p_{\text{外}} dV$$

⑤某些教材上，热力学第一定律数学表达式为：

$$\Delta U = Q - W \quad \text{OR} \quad dU = \delta Q - \delta W$$

这是定义功的符号时不同，认为体系向环境做功为正值。

三、热力学第一定律的应用

1、对理想气体应用

对于一定量的纯物质体系，其内能可表示为： $U = f(T, V)$ ，全微分：

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

对于理想气体，根据其微观模型，分子之间无相互作用力，分子之间不存在相互作用而产生的势能。所以在一定温度下，当理想气体的体积发生变化而引起分子间距离变化时，并不会引起势能的变化。也就是说，在定温下理想气体体积的变化，不会引起其内能的改变。

即： $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ，温度一定时，理想气体内能与体积无关。

体积与压力相关，理想气体的内能与压力也无关。 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

$$\therefore dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{即} \quad U = f(T)$$

结论：理想气体的内能只是温度的函数。

①理想气体的内能仅是温度的函数，最早是由焦耳实验得到的。

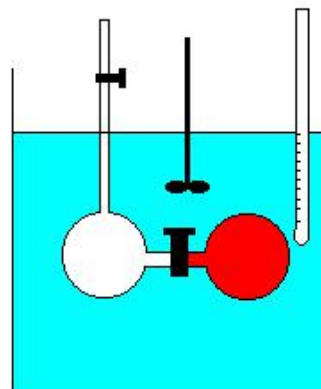
天津大学《物理化学》、南京大学《物理化学》都有介绍，我们简介一下。

两个相通的容器中，放入水中一边抽成真空，然后打开中间阀，右边气体膨胀，体积增大，但温度计读数不变。

向真空膨胀， $p_{\text{外}} = 0$ ， $W = 0$

温度不变， $Q = 0$

$\Delta U = Q + W = 0$ ，内能不变。



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

因 $dU=0$, $dT=0$, 因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

说明理想气体自由膨胀时，内能不变。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，从而得到内能仅是温度的

函数， $U=f(T)$ 。

② $U=f(T)$ 给我们计算理想气体内能变化值 ΔU 带来极大方便。等温过程， $\Delta U = 0$ 。

③分子间无作用的刚球模型气体，也具有这个性质，但范德华气体不具有这个性质。

p18 例4 学生自己看

例5 1mol 理想气体由 473.2K, 20dm³ 反抗外压 p 迅速膨胀到温度为 407.5K, 试计算 W 、 Q 、 ΔU 。

解：迅速膨胀，看成绝热过程， $Q=0$

$$\Delta U = W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1)$$

$$V_2 = \frac{RT_2}{p} = \frac{8.314 \times 407.5}{101.325} = 33.44 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U = -101.325 \times (33.44 - 20.0) = -1362 \text{ J}$$

$$W = -1362 \text{ J}$$

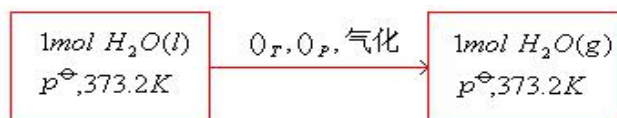
说明：气体绝热膨胀，体系向环境做功，消耗内能，体系温度降低。

2、对相变过程的应用

以例子说明：

例6 在 p ，373.2K 下，当 1mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 变成 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 时需吸热 40.65J。若将 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 作为理想气体，试求体系的 ΔU 。

解： $Q=40.65\text{J}$



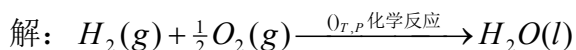
$$W = -p_{\text{外}}\Delta V = -p[V_m(g) - V_m(l)] = -pV_m = -RT = -8.314 \times 373.2 = -3103 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.65 - 3.1 = 37.55 \text{ kJ}$$

说明：从环境吸热 40.65kJ，用于两个方面，一方面增加内能 37.55kJ，另外又以功的形式传给环境 3.10kJ。

3、对化学过程的应用

例 7 在 298K, p 下, 1mol $H_2(g)$ 与 $\frac{1}{2}$ mol $O_2(g)$ 生成 1mol $H_2O(l)$ 时能放热 285.90kJ, 计算体系的 ΔU (H_2, O_2 为理想气体)

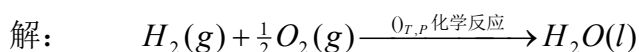


$$Q = -285.90 \text{ kJ}$$

$$W = -\Delta n_g RT = -(0 - 1.5) \times 8.314 \times 298 = 3719 \text{ J} = 3.719 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = -285.90 + 3.719 = -282.18 \text{ kJ}$$

例 8 如上题的反应在 298K, p 下的原电池中进行时, 能作电功 187.82kJ, 求 ΔU 、 Q 、 W 。



$$W = -\Delta n_g RT = -(0 - 1.5) \times 8.314 \times 298 = 3719 \text{ J} = 3.719 \text{ kJ}$$

$$W' (\text{电功}) = -187.82 \text{ kJ}$$

$$W (\text{总}) = W + W' = -187.82 + 3.72 = -184.10 \text{ kJ}$$

由于始、终态与例 7 相同, $\Delta U = -282.18 \text{ kJ}$

$$\therefore Q = \Delta U - W = -282.18 - 184.10 = -98.08 \text{ kJ}$$

说明: 始、终态相同, 但途径不同, 热与功不同, 但内能变化值相同。

作业:

p48 习题 2、3。

§ 1—3 焓

对于只有体积功而无其他功(非体积功)的封闭体系，其变化过程，热力学第一定律可表示为：

$$\delta W(\text{体}) = -p_{\text{外}} dV$$

$$\therefore dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV \quad \delta Q = dU + p_{\text{外}} dV$$

一、等容热(Q_V)

$$dV=0 \quad dU = \delta Q_V$$

$$Q_V = \Delta U$$

意义：在不作非体积功的封闭体系中，等容过程中，热等于体系内能改变值。

二、等压热(Q_p)——焓 H 的引出

等压过程： $p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = p$

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV = -pdV = -p(dV)$$

那么， $\delta Q_p = dU - \delta W = dU + pdV = d(U + pV)$

$$\begin{aligned} \text{即：} \quad Q_p &= \Delta(U + pV) \\ &= \Delta U + \Delta(pV) = U_2 - U_1 + (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned}$$

由于 U 、 p 、 V 都是体系的状态函数，那么它们的组合 $(U + pV)$ 也是体系的状态函数，也就是说体系中存在一个状态函数，令这个状态函数为 H ，

$$H \equiv U + pV$$

叫做焓(enthalpy)，又称之为热焓。

那么过程变化中， H 的增加量 $\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = Q_p$

\therefore 对于无非体积功，等压过程 $Q_p = \Delta H$

意义：封闭体系、无非体积功、等压过程，体系变化过程的热，等于体系的焓改变值。

三、焓(H)的意义

1、焓是体系的状态函数

焓与 U 、 p 、 T 、 V_m 等一样，是体系的宏观性质，是状态函数，体系状态发生变化，焓值可能发生变化。

上面引出过程，是在等压过程中引出来的，但不能认为只有等压过程才有焓变，焓是体系的固有性质，只有状态发生变化，均有焓变 ΔH 存在。

可以比拟。通过显微镜，看到了生物体中存在细胞(包括细胞壁、细胞质、细胞核)，细胞是生物体中固有的，我们就不能说，只有通过显微镜才有细胞，不通过显微镜就不存在细胞。

2、 H 是辅助函数，没有对应的微观意义，其单位与内能 U 相同。

3、 H 的物理意义不明确，只能用定义式说明：

$H=U+pV$ ，等于内能加上体积、压强乘积。

pV 是能量因子，不是功。

4、 H 是容量性质，具有加和性。

5、 H 与 U 一样，绝对值不知道，但可以计算出状态变化过程的改变值 ΔH ，但体系 H 大于其 U 的值。

6、为什么引入焓这个函数

封闭体系，无非体积功的等压过程， $Q_p = \Delta H$ 。对于等压 Q_p ，无法用实验直接测定，可以利用状态函数 H ，设计任一途径来计算 ΔH ，从而知 Q_p 。而 H 是状态函数，由体系的始、终态决定，其 ΔH 与变化的途径无关，这样，我们可以通过 ΔH 来计算出体系与环境之间交换的热，给计算带来极大的方便。

7、关于 ΔH 的计算

H 是状态函数，均相组成不变的体系，选任二个参变量，如：

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

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

ΔH 的计算，一般从定义式出发：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) = \begin{cases} ()_V \text{下}, \Delta U + V\Delta p \\ ()_p \text{下}, \Delta U + p\Delta V \\ \text{一般条件下}, \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \end{cases}$$

四、 $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 两式的意义

前面我们讨论热与功时，定义了热，是由于体系与环境之间存在温度差而传递的能量， Q 与途径有关，不是体系的状态函数。一个体系发生变化时，虽然始、终态相同，但具体的途径千万条，因此给热(Q)的计算带来了麻烦与困难，但有了上面两个关系式，可以知道，在某些特定条件下， Q 与体系的某一个状态函数的改变值相等。可以通过某些状态函数的改变值来计算。

1、封闭体系，无非体积功的等容过程： $Q_V = \Delta U$

2、封闭体系，无非体积功的等压过程： $Q_p = \Delta H$

由于 U 、 H 是体系的状态函数，其变化值 ΔU 、 ΔH 只与始、终态有关，与变化的具体途径无关，因此，在这个特定条件下， Q_V 、 Q_p 计算就简单多了。

最后说明一下：

$Q_V = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H$ ，仅是数值上相等，物理意义上无联系。虽然，在这两个特定条件下， Q_V 、 Q_p 数值也与途径无关，由始、终态确定，但是，不能改变 Q 是途径函数的本质，不能义为 Q_V 、 Q_p 也是状态函数。

五、理想气体的焓值仅是温度的函数

例 9 证明这一点

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad dH = dU + d(pV)$$

对于理想气体，等温过程： $\Delta U = 0$ ， $pV = nRT$

$$\Delta(pV) = -\Delta(nRT) = 0 \quad \therefore \Delta H = 0$$

$$\text{即：} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

\therefore 理想气体的 H 仅是温度的函数， $H = f(T)$ ，但刚球模型气体 H 就不是这样的。

p20 例题 10, 11, 12, 同学们自己看。

作业：

p47, 习题 1, 4

§ 1—5 热 容

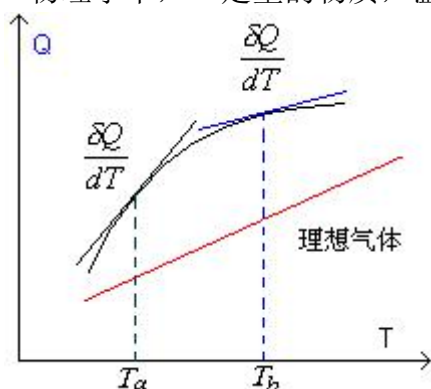
在物理学中我们已经了解，可以通过体系的热容量来计算放热。体系从始态变化到终态，往往有温度的变化，存在 ΔT ，如果知道了该体系的热容量，就可以很容易地计算出 Q 。

一、热容(heat capacity)

1、一定量的物质，若不发生相变或化学变化的情况下，吸热 δQ 后，其温度由 T 升到 $T+dT$ ，那么 δQ 与 dT 的比值，称为该物质的热容 C (heat capacity)。

$$C = \delta Q/dT$$

物理学中，一定量的物质，温度升高 1°C 吸收的热，就是该物质的热容量。



2、由于大多数物质的 Q 与温度的关系式，不是直线而是曲线，那么曲线上任一点的斜率 $\delta Q/dT$ ，则为该温度下的热容，不同温度时的热容是不同的。

这样体系发生微小变化时： $\delta Q = CdT$

$$\text{连续变化： } Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT$$

3、平均热容： \bar{C} (Q 与 C 成直线)

在一定的温度范围内，可以求其平均热容 \bar{C} ： $\bar{C} = \frac{Q}{T_b - T_a} = \frac{Q}{\Delta T}$

4、热容大小与物质质量有关

(1) 比热(以 1g 物质为标准)：一克物质的热容，用 c 表示，

单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ；

(2) 摩尔热容： 1mol 物质的热容，用 C_m 表示，单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5、热容与途径有关的量，不是体系的状态函数。因为 Q 是途径函数，因此热容也是途径函数。

我们化学热力学主要讨论是恒压过程的摩尔热容 $C_{p,m}$ 和恒容过程的摩尔热容 $C_{v,m}$ ，但在一定条件下， $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 是状态函数。

二、等压热容与等容热容

物质在等压变化过程的热容，叫等压热容，用 C_p 表示，1mol 物质的等压热容，叫摩尔等压热容，用 $C_{p,m}$ 表示。

物质在等容变化过程的热容，叫等容热容，用 C_V 表示，1mol 物质的等容热容，叫摩尔等容热容，用 $C_{V,m}$ 表示。

$$1、n \text{ mol 物质的等压热容 } C_p = nC_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

$$\text{那么： } \delta Q_p = C_p dT \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} dT$$

又因为封闭体系，($)_p$ 过程中，无非体积功时， $Q_p = \Delta H$

$$\therefore \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad , \quad dH = C_p dT$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

此定义式的条件是 $W' = 0$ ，($)_p$ 过程，封闭体系。

因此，对于无非体积功、无相变、无化学反应的封闭体系，恒压条件下：

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

2、n mol 物质恒容条件下的恒容热容

$$C_V = nC_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad \therefore Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

又因此，无非体积功、恒容封闭体系， $\Delta U = Q_V$

$$\therefore \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \therefore C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

此定义式的条件是 $W' = 0$ ，($)_V$ 过程，封闭体系。

因此，对于无非体积功、无相变、无化学反应的封闭体系，恒容条件下：

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

三、热容与温度的关系

大量的实验事实说明：在不同的温度下， $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 不是固定不变的，而是随温度变化而变化的，也就是说 $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 都是温度的函数，我们主要讨论 $C_{p,m}$ 与 T 的关系：

$$C_{p,m} = f(T)$$

有两种经验公式：

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

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

一般使用时，仅取前三项，经验常数 a 、 b 、 c (或 c')，在物理化学书上可以查到。但使用时，要注意适用的温度范围， c 与 c' 是不同经验公式中的常数，不要混淆。

在要求不高时，有时平均 $C_{p,m}$ ，看成温度无关系的常数。理想气体热容与温度无关。

例 13(p23) 将 100g Fe_2O_3 在等压条件下从 300K 加热到 900K 时所吸收热是多少？已知 Fe_2O_3 的 $C_{p,m} = 97.74 + 72.13 \times 10^{-3}T - 12.9 \times 10^5 T^{-2}$ 。

解：这是在等压条件下：

$$n = \frac{100}{160} = 0.625 \text{ mol}$$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{300}^{900} 0.625 \times (97.74 + 72.13 \times 10^{-3}T - 12.9 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$= 0.625 \times \left[97.74T \Big|_{300}^{900} + \frac{1}{2} \times 72.13 \times 10^{-3} T^2 \Big|_{300}^{900} + \frac{12.9 \times 10^5}{T} \Big|_{300}^{900} \right]$$

$$= 0.625 \times (58640 + 25970 - 2870) = 51100 \text{ J}$$

例 14 计算 1mol 理想气体 ($C_{p,m} = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{v,m} = 10.475 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)，由 293K 等压加热到 473K 时的 Q ， ΔU 、 ΔH 与 W 。

解：等压条件下： $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = 20.79 \times (473 - 293) = 3742 \text{ J}$

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT = 10.475 \times (473 - 293) = 2245 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_p \quad \Delta U = Q_v$$

$$W = \Delta U - Q = 2245 - 3742 = -1497 \text{ J}$$

四、 C_p 与 C_v 的关系

1mol 物质的物质 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ ，在数值上一般是不相等的，这是因为等容、无非体积功过程中，体系从环境吸收的热全部转化为体系的内能，而等压、无非体积功的过程中，体系从环境吸收的热，除增加体系内能外，还要向环境做功。

对于气体物质， $C_{p,m}$ 大于 $C_{v,m}$ ，下面我们来讨论 C_p 与 C_v 的关系：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$\because H = U + pV$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

把 U 表示成 T, V 函数， $U = f(T, V)$

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

恒压条件下，两边除以 dT ：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式，得：

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

$$\text{同样，对于 } C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

讨论：

1、 $C_p - C_v$ 的其他关系式：

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (\text{习题 7})$$

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (\text{第二定律学后})$$

2、理想气体的热容：

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = (0 + p) \frac{R}{p} = R$$

那么 $C_p - C_v = nR$

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

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

3、刚球模型气体($pV_m = RT + \alpha p$)

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = (0 + p) \frac{R}{p} = R$$

4、范德华气体

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = R + \frac{2\alpha p}{RT^2}$$

5、 C_p 与 C_v 的大小讨论

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \text{ 其中 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \geq 0, p > 0。$$

$$C_p - C_v \text{ 的正负取决于 } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p。 \text{ 一般物质 } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0。$$

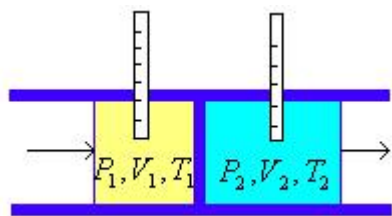
$$\therefore C_p - C_v > 0。 \text{ 特殊情况, 水在 } 0 \sim 4^\circ\text{C} \text{ 时, } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0, \text{ 这时 } C_p - C_v < 0。$$

§ 1—6 焦耳—汤姆逊效应

一、焦耳—汤姆逊实验(Jole—Thomson)

前面讲了，理想气体的内能仅是温度的函数 $U = f(T)$ ，但对于实际气体，分子间有相互作用，因此其内能就不仅是温度的函数，而且与体积(或压力)有关。

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



1852年焦耳—汤姆逊(即 Lord Kelvin)设计了一个实验，来测定实际气体由于压力、体积变化所引起的温度改变。

实验装置如图：良好绝缘壁的管中，中间是棉花类物质做成的多孔塞，使气体不能畅通，因此，多孔塞两端有一定的压力差。

使左边的气体维持较高的压力 p_1 ，右边的气体维持较低的压力 p_2 ，把气体连续地由左边经过多孔塞通向右边。经过多孔塞的气体减压到 p_2 ，进行膨胀，这一过程又叫节流膨胀过程。气体经过节流膨胀后，测得气体的温度由左边的 T_1 变化到右边的 T_2 。 ($p_1 > p_2$)

1、下面我们讨论节流膨胀过程中，实际气体的状态函数 H 的变化情况。

假设一定量的实际气体压力 p_1 、体积 V_1 ，经过节流膨胀后，压力降到 p_2 ，体积膨胀到 V_2 。

在左边，环境对体系做功 $p_1 V_1$ ，右边气体对环境做功为 $-p_2 V_2$ ，那么体积做的净功 $W = -p_2 V_2 + p_1 V_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ 。因为是绝热过程 $Q = 0$ ，气体节流膨胀过程中， $\Delta U = Q + W = W = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2$

$$\because \Delta U = U_2 - U_1$$

$$\therefore U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad \text{即 } H_2 = H_1, \quad \Delta H = 0$$

所以实际气体的节流膨胀为等焓过程，理想气体进行节流膨胀，当然也是一个等焓过程。

2、焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} ，或叫节流系数。

实际气体在焦耳—汤姆逊的节流膨胀过程中，温度随压力的变化率：

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{称为焦耳—汤姆逊系数。}$$

实验测定，在常温下，大多数气体的 $\mu_{J-T} > 0$ 的，空气的 $\mu_{J-T} = 0.4$ ，但 H_2 ，He 等 $\mu_{J-T} < 0$ 。

$$\text{可以这样看待：} \mu_{J-T} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} \right)_H$$

由节流过程： $p_2 < p_1$ ， $\therefore \Delta p < 0$ ， $dp < 0$

若需 $\mu_{J-T} < 0$ ，则 $\Delta T > 0$ ， $T_2 > T_1$ ， H_2 ，He 等节流后升温。

若需 $\mu_{J-T} > 0$ ，则 $\Delta T < 0$ ， $T_2 < T_1$ ，大多数气体节流后降温。

二、焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} 与焦耳—汤姆逊倒转温度

为什么有的气体 $\mu_{J-T} > 0$ ，有的气体 $\mu_{J-T} < 0$ ， μ_{J-T} 与哪些因素有关呢？

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

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

$$\text{节流膨胀中，} dH = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

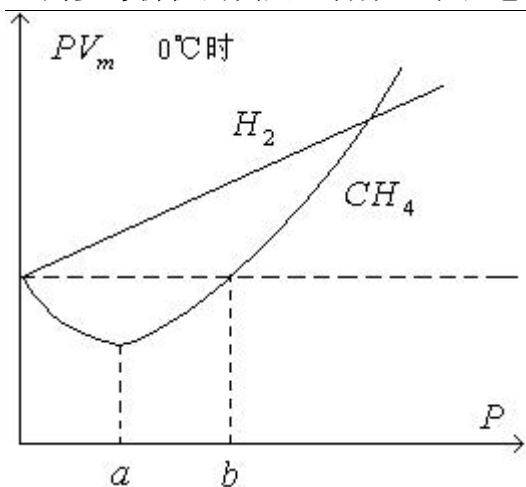
$$\text{那么：} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (W' = 0)$$

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

由这个式子可见， μ 的正负由这两项来决定。

1、对于理想气体



$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial(nRT)}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\therefore \mu_{J-T} = 0$$

理想气体在节流膨胀中，温度不变。

2、对于实际气体

U 不但与 T 有关，而且与 V (或 p) 有关。

定温下， pV 也不是常数，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \neq 0, \quad \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \neq 0$$

因此， μ 不一定为零，正、负由这两项来确定。

① 第一项， $-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ ，对于实际气体，分子之间有吸引力，在一定温度下，

压力减小， $dP < 0$ ，体积增大，分子之间距离增大，分子之间位能增加。

\therefore 实际气体内能随压力减小而增大。

$$dU = U_2 - U_1 > 0$$

$$\text{又 } \because dp = p_2 - p_1 < 0$$

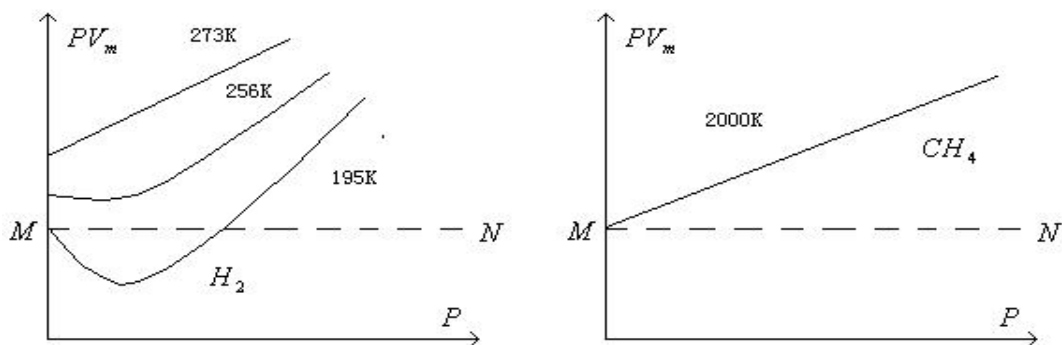
$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T < 0, \quad \left[-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right] > 0$$

第一项，对于任何气体都是正值，这项称为致冷因子。

② 第二项， $\left[-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T\right]$ 可正，可负，可为零。

$$\text{对于 } \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \text{ 写成这样 } \left[\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_2 - p_1}\right]_T$$

对于不同的实际气体，看等温线 $pV_m \sim p$ 图：



理想气体， $pV=nRT$ ， $pV_m=RT$ ，恒温下， $pV_m \sim p$ 是一条水平直线，而实际气体就不是一条水平直线。在常温(273.2K)下， $CH_4(g)$ 与 $H_2(g)$ 等温线如图。

讨论 CH_4 气体类实际气体的 μ 情况。

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

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \longrightarrow \begin{cases} p < a, & \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T < 0, & -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T > 0, & \mu > 0 \\ p = a, & \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0, & -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0, & \mu > 0 \\ p > a, & \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T > 0, & -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T < 0, & \mu \text{ 或正或负} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{当 } a < p < b, & |\text{正}| > |\text{负}|, & \mu > 0 \\ \text{当 } p = b, & |\text{正}| = |\text{负}|, & \mu = 0 \\ \text{当 } p > b, & |\text{正}| < |\text{负}|, & \mu < 0 \end{cases}$$

总之，象 CH_4 类实际气体，当 $p < b$ 时， $\mu > 0$ ；当 $p = b$ 时， $\mu = 0$ ；当 $p > b$ 时， $\mu < 0$ ，即随压力增大， $\mu \rightarrow +, 0, -$ 。

B、讨论象 H_2 类实际气体的 μ 情况。

在全部的压力范围内，随压力的减小， pV 也减小。

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \left[-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right] < 0$$

$\mu = [\text{正} + \text{负}]$ ，并且 $|\text{正}| < |\text{负}|$ ，所以 $\mu < 0$ 。

C、实际气体的等温线 $pV_m \sim p$ 随温度的不同而改变的。

例如 H_2 ，当温度下降到 195K 之下， $pV \sim p$ 等温线象 CH_4 一样。

$CH_4(g)$ ，当温度上升到 2000K(1723°C)，等温线也变成了 0°C 时 H_2 的样子。

在不同温度下，实际气体， μ_{J-T} 变化，可正、可负、可为零。

③ μ 的正负，决定了该气体节流膨胀后温度升训，还是降低。 $\mu > 0$ 的气体：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \Rightarrow dT = \mu dp$$

随 p 的降低，则 T 也降低。节流膨胀后，温度下降。

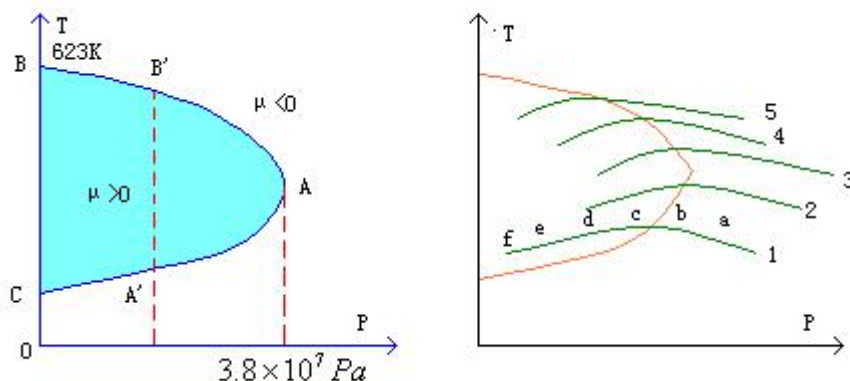
$\mu < 0$ 的气体，节流膨胀后，温度上升。

$\mu = 0$ 的气体(理想气体)，某特定条件下的实际气体，节流膨胀后，温度不变。

3、倒转温度

在某个条件下， μ_{J-T} 与 p 关系分析可以看出，随着压力 p 的增加， μ_{J-T} 的变化 $\mu_{J-T} > 0 \rightarrow \mu_{J-T} = 0 \rightarrow \mu_{J-T} < 0$ 。

下面是由实验测定而绘制的 N_2 的倒转温度与压力 p 的关系曲线，叫倒转曲线。



曲线上任一点， $\mu_{J-T} = 0$

曲线左边(包围的范围内) $\mu_{J-T} > 0$ ，该区域的条件下进行节流膨胀，气体温度下降，故称为致冷区。

曲线的右边 $\mu_{J-T} < 0$ ，在该区域的条件下进行节流膨胀，气体温度上升，故称为

致热区。

由图上或知，在任一指定压力下，有两个倒转温度，在这两个倒转温度之间 $\mu_{J-T} > 0$ ，随着压力 p 的增加，两个倒转温度逐渐靠近，并在 A 点重合。对于 N_2 的温度是多少，节流膨胀后，温度总是升高的。对于温度，当 N_2 温度高于 B 点温度(N_2 为 623K, 350°C)，则不论气体压力为多少，则节流膨胀后，温度总是升高的，也就是说，任何气体在高温下， $pV \sim p$ 图上均有类似于 H_2 在 273K 的曲线，在水平虚线之上，通常把 B 的温度称为最高倒转温度(the maximum inversion temperature)。

表 1—1 不同气体的最高倒转温度

CO_2	1500 K
空气	603 K
H_2	202 K
He	25~60 K

*4、倒转温度是如何测绘的

参看姚生斌、朱志昂《物理化学教程》上册 p122 或南京大学傅献彩的《物理化学》。

用气体节流膨胀，在 $T-p$ 图上，作等焓曲线。

(1) 以 T_1, p_1 为始态的气体，选取比 p_1 低一些的压力 p_{12} 为节流膨胀生压力，经节流后，温度变到 T_{12} ，在 $T-p$ 图上作出 $a(T_1, p_1), b(T_{12}, p_{12})$ 。仍是 T_1, p_1 为始态，选取 p_{13} (比 p_{12} 要小一点)为节流膨胀后的压力，经节流膨胀后，温度到 T_{13} ，在 $T-p$ 图上作出 $c(T_{13}, p_{13})$ ，仍然以 T_1, p_1 为始态，选取节流后的压力 p_{1i} 逐渐降低，通过节流后，温度变为 T_{1i} ，作出点 (T_{1i}, p_{1i}) 。

这样在 $T-p$ 图上可得到一条弧形线。其弧形线最高点即极值点， $\mu_{J-T} = 0$ 。

(2) 选取 T_2, p_2 为始态，逐次作节流膨胀，可得到第二条弧形线，找出其 $\mu_{J-T} = 0$ 的点。

(3) 逐次做下去，可以得到若干条弧形线，分别找出其极点 $\mu_{J-T} = 0$ ，这些极点连接起来，就可以得到倒转曲线。

讨论：

1、实际气体节流膨胀是一个等焓过程。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0, \text{ 温度变化对焓值的影响与压力变化对焓值的影}$$

响相互抵销。

2、节流膨胀是一个绝热非等压过程。不能认为 $Q=0$, $\Delta H=Q=0$, 这里 ΔH 、 Q 的关系不是 $\Delta H=Q$ 。

3、 μ_{J-T} 是气体的特殊性质，主要用途是判断气体经节流膨胀后，温度是否降低，从而能否被液化。

4、任何气体在温度足够低时，低于它的最高倒转温度。在适当的压力下， $\mu > 0$ ，在温度足够高下，存在 $\mu < 0$ ，因此任何气体均存在 $\mu = 0$ 的倒转温度。

5、理想气体的 $\mu_{J-T}=0$ 。

6、刚球模型气体， $pVm = RT + \alpha p$

$\alpha > 0$, $\mu_{J-T} < 0$, 一般是这样，节流后 $T_2 > T_1$ 。

$\alpha < 0$, $\mu_{J-T} > 0$, 一般是这样，节流后 $T_2 < T_1$ 。

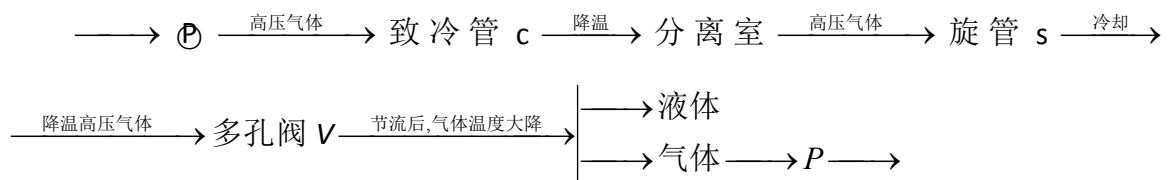
三、气体的液化

气体的 μ_{J-T} 正负，在工业应用上具有实际意义。当 $\mu > 0$ 时，通过节流膨胀，气体温度下降，从而使气体液化，因此，要使气体液化的必要条件，就是要把气体温度降低到最高倒转温度 B 之下，才能通过节流膨胀使气体液化。

大多数气体的最高倒转温度高于室温，因此不要事先冷却，直接用来节流膨胀，就可以液化。例如 H_2 , He 最高倒转温度远远低于室温，不能直接节流膨胀来降温液化。而必经事先冷却到最高倒转温度之下，才能进行。 H_2 要事先用液氨冷却到 200K 以下， He 要用液 H_2 冷却才行。

一旦气体的温度在最高倒转温度以下，调节节流膨胀最适宜压力(也就是 $pV \sim p$ 图的 $p = a$ 的左边)，这样可以使进行节流后，气体温度降低最多，降到气体沸点之下，达到液化的目的。

$p60$ 是林德液化空气装置示意图。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

电冰箱中的致冷剂(氟利昂 CF_4)沸点 30°C ，加压冷却后成高压液体，节流后，压力骤降，迅速气化，从环境中吸收大量的热，从而使环境温度下降。

§ 1-7 化学反应的热效应

化学反应热效应定义：体系在不作非体积功条件下，等温反应过程中所放出或吸收的热量，叫化学反应热效应，简称反应热。注意条件是等温、没有非体积功。

热化学概念：研究化学反应热效应的科学，叫热化学。

绝大多数化学反应都有热效应，因此热化学的研究对充分利用燃料及工业上合理地控制化学反应具有重要的实际意义。本节开始，我们讨论热化学的一些基本定律，利用热化学数据计算反应热以及其他热力学量。

一、化学反应进度(ξ)

化学反应热效应多少显然与体系中已发生反应的物质的量多少有关，为了确切地描述化学反应过程中体系热力学量的变化，引入一个状态参变量——反应进度(ξ)。

1. 反应进度的定义式：

任一个化学反应计量方程式： $aA + dD = gG + rR$

可改写为 $0 = gG + rR - aA - dD = \sum \nu_B B$ ，这里 B 表示任何物质， ν_B 是计量系数，反应物取负号，产物取正号。

用我们熟悉的方法：

任一反应： $aA + dD = gG + rR$

开始： $n_A \quad n_D \quad n_G \quad n_R$

反应某时刻： $n'_A \quad n'_D \quad n'_G \quad n'_R$

改变的摩尔量： $\Delta n_A \quad \Delta n_D \quad \Delta n_G \quad \Delta n_R$

$\Delta n_A = n'_A - n_A$; $\Delta n_D = n'_D - n_D$; $\Delta n_G = n'_G - n_G$; $\Delta n_R = n'_R - n_R$

反应进度定义式： $\xi = \Delta n_A / (-a) = \Delta n_D / (-d) = \Delta n_G / g = \Delta n_R / r$

通式： $\xi = \Delta n_B / \nu_B$

对微小变化 $d\xi = dn_B / \nu_B$

注意： ξ 是大于零的。 $\xi > 0$

2. 反应进度与反应组分摩尔数的关系

任一反应中，组分 B ，如在反应某时刻 t_1 ，反应进度(ξ_1)时摩尔数为 $n_B(\xi_1)$ ，而在另一个时刻 t_2 ，即反应进度 ξ_2 时，摩尔数为 $n'_B(\xi_2)$ ，那么由 t_1 时刻，反应进度改变 $\Delta\xi$ ，

$$\Delta\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi = \int_{n_B}^{n'_B} \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{n'_B(\xi_2) - n_B(\xi_1)}{\nu_B}$$

所以 $n'_B(\xi_2) = n_B(\xi_1) + \nu_B \Delta\xi$

又：如果在 t_1 时刻，是反应的始态，还未反应， $\xi_1 = 0$ ， $\Delta\xi = \xi_2 - 0 = \xi_2$ ， Δ

$\xi = \xi_2$ 。如果 t_1 时刻为反应前 $\xi_1 = 0$ ， t_2 时刻反应进度为 ξ ，那么 $\Delta \xi = \xi$ ，这时

$$n'_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \Delta \xi$$

3、反应进度的量纲与取值范围

ξ 的单位是 mol， ν_B 是无量纲的。

它的取值范围，如反应物计量系数相同，由体系中物质的量(摩尔)最少的反应物所决定。如参加反应的物质的摩尔数相同，则 ξ 取值由计量系数最大的反应物决定。范围是：

$$\xi = 0 \sim \xi_{\max} = \frac{n_B(0)}{\nu_B(\max)}$$

例如： $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

如果开始时， Fe_2O_3 与 CO 均为 1mol。那么 ξ 取值由 CO 决定， ξ 的最大取值

$$\xi_{\max} = \frac{-1}{-3} = \frac{1}{3}$$

ξ 的范围 $0 \sim 1/3 \text{mol}$ 。

如果开始时， Fe_2O_3 与 $CO(g)$ 均是 3mol，则 ξ 的取值范围 $0 \sim 3/3 \text{mol}$ 。

4、 ξ 的物理意义

任一反应： $aA + dD = gG + rR$

A、当 $\xi = 1 \text{mol}$ 意义： $a \text{mol}$ 的 A 与 $d \text{mol}$ 的 D 反应，生成了 $g \text{mol}$ 的 G 与 $r \text{mol}$ 的 R。又称为按计量方程式进行一个单位的反应。

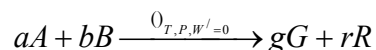
B、当 $\xi = 0.01 \text{mol}$ 意义： $0.01a \text{mol}$ A 与 $0.01b \text{mol}$ B 反应，生成 $0.01g \text{mol}$ G 与 $0.01r \text{mol}$ R。

C、当 $\xi = 5 \text{mol}$ 意义： $5a \text{mol}$ A 与 $5b \text{mol}$ B 反应，生成 $5g \text{mol}$ G 与 $5r \text{mol}$ R。

二、摩尔等压热效应与等容热效应

1、摩尔等压热效应 $Q_{p,m}$ OR ΔH_m

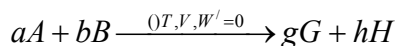
在等压条件下发生一个单位的反应的热效应，称为摩尔等压热效应，又叫等压热。 $Q_{p,m}$ 也就是 ΔH_m



$$\xi = 1 \text{mol}, \quad Q_{p,m} = \Delta H_m, \quad \Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

2、摩尔等容热效应 $Q_{V,m}$ OR ΔU_m

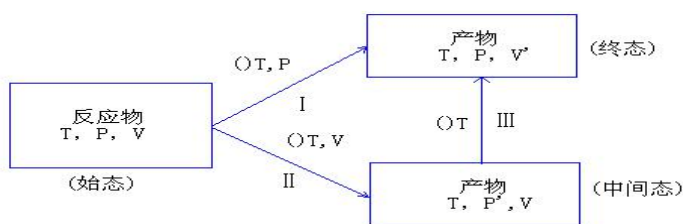
在等容条件下发生一个单位的反应的热效应，称为摩尔等容热效应，又叫等容热。 $Q_{V,m}$ OR ΔU_m



$$\xi = 1\text{mol}, \quad Q_{V,m} = \Delta U_m, \quad \Delta_r U_m = \frac{\Delta_r U}{\xi}$$

3、摩尔等压热效应与摩尔等容热效应的关系

我们假设这样的反应过程：



本来等温、等压与等温、等容所达到的终态不一样(p 、 V 不同)，但等容过程后，再经过一个等温过程，就可得到与等压过程相同状态的产物。

$$\text{由 } H \text{ 是状态函数, } \Delta H_I = \Delta H_{II} + \Delta H_{III} \quad (1)$$

$$\text{对于 } \Delta H_{II} = \Delta(U + pV) = \Delta U_{II} + \Delta(pV) = \Delta U_{II} + (p'V - pV)$$

$$\Delta H_{III} = \Delta U_{III} + (pV' - p'V)$$

$$\therefore \Delta H_I = \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + (pV' - pV) \quad (2)$$

$$\text{又 } \because \Delta H_{I,m} = Q_{P,m} \quad Q_{V,m} = \Delta U_{II,m}$$

$$\therefore Q_{P,m} = Q_{V,m} + \Delta U_{III} + (pV' - pV)$$

讨论(3)式：

①对于理想气体，III是($)_T$ 过程， $\Delta U_{III} = 0$

$$Q_{P,m} = Q_{V,m} + (n_2 RT - n_1 RT) = Q_{V,m} + \Delta n RT$$

②如果反应物都是凝聚物(液、固)，并且压力变化不大， $\Delta U_{III} \ll \Delta U_{II}$ ， $\Delta U_{III} \approx 0$
液、固物质的体积变化极小， $V' = V$ 。

$$\therefore Q_{P,m} = Q_{V,m}$$

对于液体、固体之间反应热， $Q_{p,m} = Q_{v,m}$ 无什么差别。

③反应物与产物中有凝聚相，又有气体，并设气体是理想气体。(凝聚相体积忽略)

$$\Delta U_{III} \approx 0$$

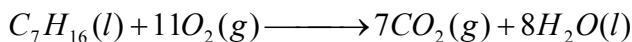
$$Q_{p,m} = Q_{v,m} + (pV' - pV) = Q_{v,m} + (n_{\text{反},g}RT - n_{\text{反},g}RT) = Q_{v,m} + \Delta n_g RT$$

Δn_g 为反应前后的气体物质摩尔数之差，凝聚物不考虑。

总的 $Q_{p,m}$ 与 $Q_{v,m}$ 的关系式(气体是理想气体):

$$\begin{aligned} Q_{p,m} &= Q_{v,m} + \Delta n_g RT \\ \Delta H_{p,m} &= \Delta U_{v,m} + \Delta n_g RT \end{aligned}$$

例 15 实验测得下述反应:



在 25°C 时的 $Q_{v,m} = -4804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求该反应的 $Q_{p,m}$ 。

解: $\Delta n_g = 7 - 11 = -4$

$$Q_{p,m} = Q_{v,m} + \Delta n_g RT = -4804 + (-4) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -4814 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、化学反应热效应的表示法:

——热化学方程式的写法

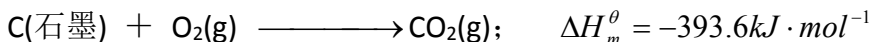
一个化学反应的热效应的正确表示方法如下:

1、写出化学反应的计量方程，即我们以前写的化学反应方程。

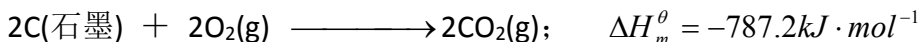
2、标明各物质的相态，如存在不同的结晶，应标明晶型。

3、以 ΔH_m 表示反应的摩尔等压热效应，并注明温度，例如 $\Delta H_m(500\text{K})$ ，表示反应在 500K 进行的热效应。(298.2K 可忽略)由于压力对热效应影响不大，一般不标明压力。如果反应在标准态下进行，(压力 p^\ominus)，在右上方标明 $^\ominus$ 。 ΔH^\ominus ($\Delta_r H^\ominus$)

4、在化学反应计量方程后加“;”然后写下 ΔH_m 数值与单位。例如:



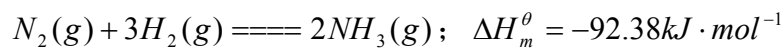
表示体系中各物质均处于标准状态下，发生 1 个单位反应体系的焓变，即摩尔等压热效应为 $-393.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

表示在标准状态下，发生 1 个单位的反应， $\xi = 1\text{mol}$ ，(2C 与 2O_2 反应生成 2CO_2 时)，体系焓变 $\Delta H_m^\theta = -787.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

说明：热化学方程式(或化学反应热效应表示)是表示发生 1 个单位反应 $\xi = 1\text{mol}$ ，体系等压热效应即焓变，而不考虑反应是如何进行的，能否进行到底。化学热力学研究始、终态的过程。



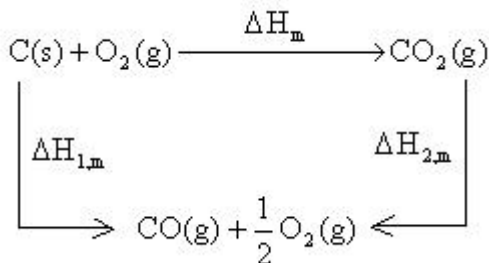
§ 1—8 热化学基本定律及反应热效应的计算

一、盖斯定律

俄国科学家盖斯在 1840 年从大量的化学实验数据中总结归纳一个经验定律：在等压或等容条件下，任一化学反应不管是一步完成，还是分几步完成，其热效应总是相同的。(热效应定义中，已有了等温反应，不作非体积功的限制)

盖斯定律是热力学第一定律建立之前得出的，而在热力学第一定律建立后，就是热力学第一定律运用于化学反应过程的必然结果。因为对于封闭体系，不作非体积功的等压热效应、等容热效应： $Q_{P,m} = \Delta H_m$ ， $Q_{V,m} = \Delta U_m$

ΔH_m 、 ΔU_m 是状态函数的改变值，只决定于体系的初、终态，与具体途径无关。例如：固体碳生成 CO_2



$$\Delta H_m = \Delta H_{1,m} + \Delta H_{2,m}$$

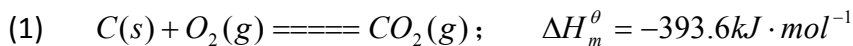
一步完成与二步完成的热效应均为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

讨论：

- 1、盖斯定律奠定了热化学的基础，是热力学最基本定律。
- 2、盖斯定律的意义，使得热化学方程式象普通代数方程一样进行运算。但要注意，各个化学反应式的反应条件必须相同。
- 3、对于一些难于直接测量的热效应化学反应，其热应可以用已知化学反应的热效应来推算。无机化学中，有“玻恩——哈伯循环法”，就是这个定律的运用。

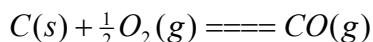
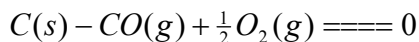
例如：求反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的 ΔH_m^θ 。

这个反应的热效应，不好直接测量。无法控制 C 燃烧只生成 CO(g) 。但 C(g) 燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的热效应易测量，而 CO(g) 燃烧成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 热效应也易测量。





(1)-(2):



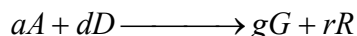
$$\therefore \Delta H_m^\theta = \Delta H_m^\theta(1) - \Delta H_m^\theta(2) = -393.6 - (-282.9) = -110.7 kJ \cdot mol^{-1}$$

二、由热化学数据计算反应热效应:

化学反应的热效应 ΔH_m ，是化工设计中一个极其重要的数据，因此，了解各种物质之间相互反应热效应是多少是非常重要的。由于世界上物质是很多很多的，要想对每一个化学反应都通过实验来测定是困难的，也是没有必要的。盖斯告诉我们，可以把热化学方程式像代数方程式一样进行运算，来计算出一些反应的热效应，但这种方法是有限的，只能计算出少部分化学反应热应，不能把所有化学反应热效应都计算出来。那么怎么办呢？有没有多、快、好、省的办法呢？

用热力学第一定律分析一下化学反应。

对于反应:



$$(\)_{T,P} \quad Q_{P,m} = \Delta H_m = H_2 - H_1 = \sum_i n_i H_i(\text{产}) - \sum_j n_j H_j(\text{反})$$

如果能知道产物、反应物(也就是任一种物质)的摩尔焓值 H_m ，那么可以用上式计算化学反应的热效应 ΔH_m 。

但是，目前我们还不能测定出物质的 H 值的绝对值，方法有了，但遇到困难。“正面攻不上去，可以采用迂回方法，从侧面攻上去。”我们要计算的 ΔH_m 是一个体系在始、终态之间的焓值的改变值，这是一个相对变化值。如果我们能确定各物质的相对焓值，就可以用物质的相对焓值来计算出反应的 ΔH_m 。

相对数值法，物理学中已学过。例如物体位能的确定，位能就是相对值。

规定基线(零点): 海水平面处物体的位能为零。高 h_1 处的位能 $E_A = mgh_1$ ，高度为 h_2 处位能 $E_B = mgh_2$ ，当物体由 $A \rightarrow B$ ，其位能变化值 $\Delta E = mgh_2 - mgh_1$ 。

这个方法也可以用来确定各种物质的焓值的相对值。物理化学中，我们的前人已为我们准备了两套各种物质的相对焓值：一种是标准燃烧热；另一种是标准生成

热(焓)，用它们可以计算出各种化学反应的热效应。

下面分别给予介绍：

1、燃烧热(heat of combustion)

(1)燃烧热的定义

绝大多数有机物都可以燃烧，并且可以直接在量热计中测量其热效应。(例如用弹式量热计测量物质的燃烧热)

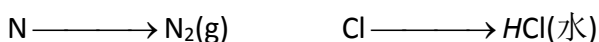
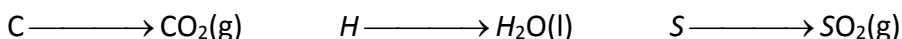
A、摩尔燃烧热的定义

一摩尔物质 B 完全氧化时的热效应称为该物质的燃烧热。

如在定压下燃烧的，叫摩尔定压燃烧热，用 $\Delta H_{m,c}(B)$ 表示。在定容下燃烧的叫摩尔定容燃烧热，用 $\Delta U_{m,c}(B)$ 。

B、完全氧化的含义

指物质中含有的元素，在燃烧过程中转化为不能再燃烧的物质。具体地说：



C、规定了燃烧热的相对基点(即零点)：完全氧化的产物 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(l)$ 、 $SO_2(g)$ 、 $N_2(g)$ 、 $O_2(g)$ 的燃烧热为零。

(2)标准燃烧热 $\Delta H_{m,c}^\theta(B)$

实验证明：燃烧随参加反应物质的聚集状态、燃烧时的温度和压力的不同的数值。为了计算物质的焓 H 值的相对大小，需要统一规定一个状态作为比较的标准，这样才不会引起混乱，也就是人为地规定一个标准。

所谓标准态，是指在温度 T 和标准压力 p (1atm, 760mmHg) 下的物质的状态。注意：这个标准态定义中，没有规定温度，只是规定了压力是标准压力 p 。当温度变化时，每种物质有很多标准态。“IUPAC”推荐选择 298.15K(25℃)作为参考温度。因此，一般我们常说 298.15K, p 为物质的标准态。

标准态时 1mol 物质的燃烧热，称为物质的标准摩尔燃烧热，用 $\Delta H_{m,c}^\theta(500K)$ ， $\Delta H_{m,c}^\theta(298.15K)$ 。对于 298.15K 时燃烧热可以省去温度，表示为 $\Delta H_{m,c}^\theta$ 。

一些物质的标准燃烧热值见附录 III, Page257.

注意：①物质聚集状态不同，其标准燃烧热的数值不同。如 $CH_3CH_2OH(g)$ 与

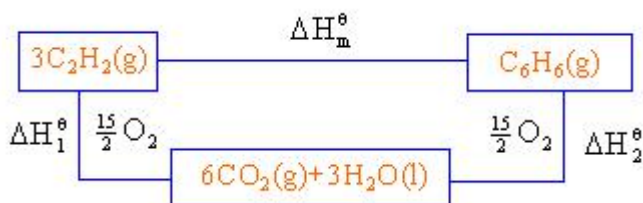
CH₃CH₂OH(l)的标准燃烧热数值是不同的。

②反应物、产物均处于标准态下。

(3)利用标准燃烧热计算化学反应的热效应

例 已知 C₂H₂(g)的 $\Delta H_{m,c}^\theta = -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，C₆H₆(g)的 $\Delta H_{m,c}^\theta = -3302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求由乙炔合成苯的的反应的热效应 ΔH_m^θ (298.15K)。

解：由盖斯定律：



$$\Delta H_m^\theta = \Delta H_1^\theta + \Delta H_2^\theta$$

$$\Delta H_1^\theta = 3\Delta H_{m,c}^\theta(\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta H_2^\theta = \Delta H_{m,c}^\theta(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$\Delta H_m^\theta = 3\Delta H_{m,c}^\theta(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta H_{m,c}^\theta(\text{C}_6\text{H}_6) = 3 \times (-1300) - (-3302) = -598 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由燃烧热计算化学反应热效应一般公式如下：



$$\Delta H_1^\theta = \left[-\sum_B \nu_B \Delta H_{m,c}^\theta(B) \right]_{\text{反应物}}$$

$$\Delta H_2^\theta = \left[\sum_B \nu_B \Delta H_{m,c}^\theta(B) \right]_{\text{产物}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_m^\theta &= \Delta H_1^\theta - \Delta H_2^\theta = \left[-\sum_B \nu_B \Delta H_{m,c}^\theta(B) \right]_{\text{反应物}} - \left[\sum_B \nu_B \Delta H_{m,c}^\theta(B) \right]_{\text{产物}} \\ &= -\sum_B \nu_B \Delta H_{m,c}^\theta(B) \end{aligned}$$

化学反应的热效应等于诸反应物的燃烧热之和减去诸产物的燃烧热之和。

2、生成热(heat of formation)

是物质焓值的另一种相对数值。

(1)生成热(焓)的定义

化合物的生成热是反映从稳定单质直接生成该化合物时所产生的摩尔等压热效应。

同样，化合物的生成热，也与物质的聚集状态、温度和压力有关，为了统一，规定了标准生成热。

(2)标准生成热定义

由标准状态下(T K, 一般指 298.15K, 标准压力 p^\ominus)的单质生成 1mol 标准状态下的该化合物的热效应，称为该化合物的摩尔标准生成热，以 $\Delta H_{m,f}^\ominus$ 表示。

§ 1-10 可逆过程

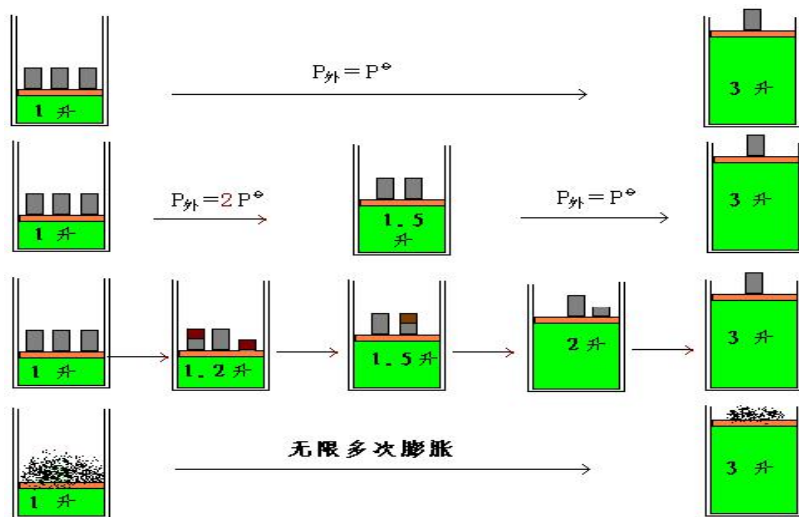
一、可逆过程(reversible process)

体系从同一始态变化到相同的终态，由于途径不同，体系所做的功也不同。

1、最大功

例如一个假想的无摩擦、无重量的活塞气缸，其中放置 $nmol$ 的理想气体 B，在活塞上放置相当于 $p_{外} = 3p$ 的三个砝码。当达到平衡时，气体的压力 $p = 3p$ ($3atm$)。现将气缸放置在一恒温箱内，使气体进行等温过程。若气体最初的体积为 $1dm^3$ ，现使其经过不同的途径而成为温度下 $3dm^3$ 的体积。

始态($3p$, $1dm^3$) $\xrightarrow{O_r}$ 终态(p , $3dm^3$)

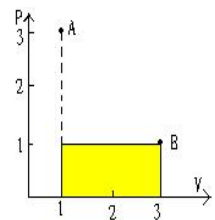


(1) 一次膨胀:

把二个砝码同时移去， $p_{外} = p$ ，气体压力大于外压膨胀。

一次膨胀到 $p = p$ 的终态 (p , $3dm^3$)

$$W_1 = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p(3 - 1) = -2p = -202.7J$$

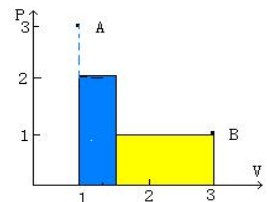


(2) 二次膨胀:

先拿去一个砝码， $p_{外} = 2p$ ，气体反抗 $2p$ 的外压膨胀到中间态，再移去一个砝码，反抗 p 的外压膨胀到终态:

$$V' = (3 \times 1) / 2 = 1.5 \text{ 升}$$

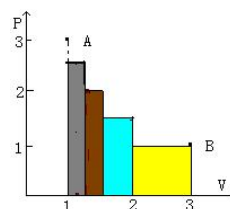
$$W = -2p(1.5 - 1.0) - p(3.0 - 1.5) = -2.5p = -253.5J$$



(3) 多次膨胀 (4 次膨胀):

把两个大砝码换成 4 个小砝码，每次拿去一个小砝码，气体膨胀到平衡态，经 4 次膨胀达到终态。

$$W = -2.5p(1.2-1.0) - 2p(1.5-1.2) - 1.5p(2.0-1.5) - p(3.0-2.0) = -2.85p = -288.8 \text{ J}$$

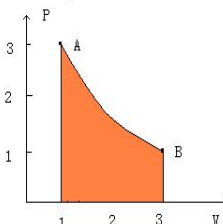


(4) 无限多次膨胀:

上面的三个砝码换上一堆细砂。每粒砂子重量为无穷小量。每次取去一粒砂子，外压减少一个无穷小量 dP ，由于体系的压力 P 比 $P_{\text{外}}$ 大一个无穷小量而膨胀做功。

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV = -(p - dp)dV = -pdV + dpdV \approx -pdV$$

$$\text{积分: } W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -3.296 p = -334.0 \text{ J}$$



通过上述四种途径的计算可知，气体变化，虽然始终态相同，但途径不同，做功大小不一样。 $|W_1| < |W_2| < |W_3| < |W_4|$ ，其中第四种途径，气体经过无限多次膨胀，体系向环境做功最多，这个功叫最大功。

2、可逆过程

如果把上述第四种途径进行倒转，在终态 (p , 3dm^3) 时，每次增加一粒细砂，则外压 $p_{\text{外}} = p_{\text{气}} + dp$ ，外压比气体压力大，气体受到压缩，环境向体系做功。

$$\delta W' = -p_{\text{外}} dV = -(p_{\text{气}} + dp)dV = -p_{\text{气}} dV - dpdV \approx -p_{\text{气}} dV$$

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} p_{\text{气}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = -p \times 3 \times \ln \frac{1}{3} = 334.0 \text{ J}$$

经过不断地，用无限长的时间，把沙子一粒粒地放在活塞上，经过一系列无限接近平衡的步骤，体系恢复到初态。

上述可见，气体经过无限多次的膨胀，从始态变化到终态，又经过无限多次地压缩，从终态回到始态。体系恢复到始态的同时，环境也将它在正过程中从体系得到的功，不多不少地交还给体系，环境也恢复到原始状态，而未留下任何痕迹。上述过程之所以会有这样的特征，其实质是体系与环境在逆向途径中，所经历的每一个状态都是正向途径的逆向重演。

在热力学中，将这种由一系列无限接近平衡的状态所组成，中间每一步都可以向相反方向进行而不在环境中留下任何其它痕迹的过程称为可逆过程。上面的第五条等温膨胀途径便是等温膨胀过程，其逆过程是等温可逆压缩过程。

3、不可逆过程

我们来研究一下上述几条途径的逆过程，对气体进行压缩使体系恢复始态。

① 一次压缩

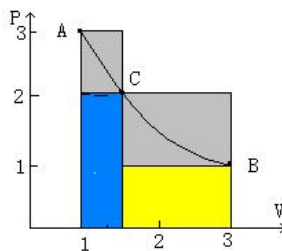
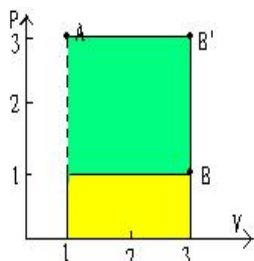
以外压 ($3p$) 即再加上两个砝码，气体被压缩到 (1dm^3 , $3p$)。环境做功:

$$W'_1 = -p_{\text{外}} \Delta V = -3p \times (1-3) = 607.95 \text{ J}$$

② 二次压缩

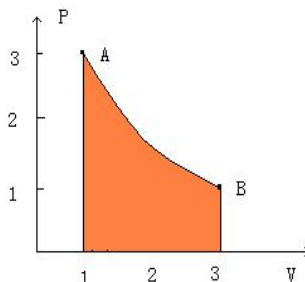
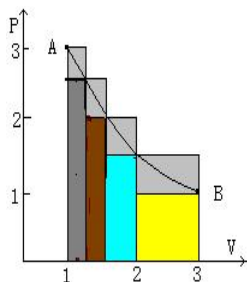
先以 $2p$ 的外压（放上两个砝码）压缩到达中间态（ $2p$ ， $V'=1.5\text{dm}^3$ ）后再用 $3p$ 的外压（放上三个砝码）压缩到原始状态（ $3p$ ， 1dm^3 ）。

$$W_2' = -2p \times (1.5 - 3) - 3p \times (1 - 1.5) = 4.5p = 456.0J$$



③ 多次压缩（4次压缩）

$$W_3' = -1.5p \times (2 - 3) - 2p \times (1.5 - 2.0) - 2.5p \times (1.2 - 1.5) - 3p(1.0 - 1.2) = 3.85p = 300.1J$$



④ 可逆压缩： $W_4' = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{RT}{V} dV = 3.296p = 334.0J$

比较一下： $W_4' < W_3' < W_2' < W_1'$

可见，一次压缩，环境对体系做功最多。可逆压缩环境对体系做功最少。

分析一下不可逆程度大小：

A、一次膨胀，再一次压缩，使体系恢复原状，看看环境有什么变化？

$$W_1 = -2p = -202.7J, W_2 = 6p = 607.95J$$

$$W = W_1 + W_2 = 4p = 405.3J$$

循环一次，环境对体系做功 405.3 J。根据能量守恒，体系 $\Delta U=0$ ， $Q=-W=-405.3J$ 。环境从体系中得到热 405.3 J，即环境付出了功，换回了热。

B、对于二次膨胀与二次压缩使体系恢复。

$$W_2 = -2.5p = -253.5J, W_2' = 4.5p = 456.0J$$

$$W = W_2 + W_2' = 2p = 202.7J, Q = -W = 202.7J$$

体系恢复后，环境付出 202.7 J 的功，得回了 202.7 J 的热。

C、对于四次膨胀，四次压缩，体系恢复原状。

$$W = W_3 + W_3' = -2.85p + 3.85p = p = 101.3J$$

体系恢复后，环境都是失去功，而换回了热。也就是环境没有恢复原状，留下了功变成热的痕迹，这个痕迹是无法消除的，因此这样的过程叫做不可逆过程。也就是说，这样过程发生后，体系与环境不能同时恢复原状，这样的过程是不可逆过程。并且环境付出功越多，不可逆程度越大。

D、对于可逆膨胀，可逆压缩，体系恢复。 $W = W_4 + W_4' = -3.296p + 3.296p = 0$

体系恢复后，环境中没有留下功变成热的痕迹，环境也恢复了。因此这是可逆过程。

4、可逆过程的特点：

- ① 可逆过程是以无限小的变化进行，状态变化的推动力与阻力相差无限小，进行的速度无限慢，是由一系列无限接近平衡的状态所组成，即体系与环境之间在任何时刻都是无限接近平衡的状态——“似动非动”“准静态”
- ② 将可逆过程倒转，使其向反方向进行，则体系与环境都沿着途径反方向进行，而各自恢复。体系与环境均不留下任何痕迹。也就是过程不产生任何耗散效应，无功的损失。
- ③ 在等温可逆过程中，体系对痕迹做最大功（绝对值），而环境对体系做最小功。正逆两个过程所做的功数值相等，符号相反。

5、讨论：

- ① 在一些其它物理化学教材中介绍“准静态”过程。准静态过程是由一系列无限接近平衡的状态所组成的热力学过程。准静态过程中，可能有能量耗散存在，有摩擦、电阻等。而没有能量耗散的准静态过程，就是可逆过程，这是严格的分析，但一般把准静态过程与可逆过程当成一回事。
- ② 对于可逆过程中的体积功计算： $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 才可以用体系的压力 p 代替 $p_{\text{外}}$ 。
- ③ 可逆过程是一种理想化的理论抽象。同理想气体模型一样，可逆过程也是一种理想化的极限过程，是一种科学的抽象。自然界中进行的实际过程只能无限接近它，但不可能完全达到。也就是说，自然界中进行的一切实际过程都是不可逆过程。但是，在热力学中，可逆过程却是一个极其重要的概念，这不仅是因为可逆过程与热力学平衡态密切相关，而且因为一些重要的状态函数变化只有通过可逆过程才能求得。例如第二定律中的熵函数计算，没有可逆过程就寸步难行。
- ④ 热力学中，可以被当做可逆过程的过程。
理想气体在无摩擦下准静态膨胀，压缩；物质在正常的相变温度、压力下发生相变；原电池的放电、充电等。
- ⑤ 引入可逆过程的重要意义
A、只有在可逆过程中，体系无限接近热力学平衡态，体系在变化中， H 、 p 、 V 、 T 等状态函数才具有确定的单值函数，才可以计算。如不可逆压缩时，活塞附近处气体密度大，压力大。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

B、可逆过程，体系做功最大，其它任何过程做的功都不会超过它，只能接近它，这样给出了一个功的上限，给实际过程提供了一个目标，可逆过程最经济。

可逆过程是热力学中最基本、最重要的概念之一。可以毫不夸张地说：不懂得可逆过程，就不懂得热力学。

二、理想气体的可逆膨胀与压缩

1、等温可逆膨胀(体积功的计算)

$$()_T, \Delta U = 0$$

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

2、绝热过程， $Q=0$ ， $dU = \delta W$ 。气体膨胀向环境做功，其内能降低，温度下降。相反，气体压缩，环境向体系做功，内能增加，温度上升。那么体积功计算：

$W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$ ，这里 $p = f(T, V)$ ，由于绝热过程中，气体的温度 T 是随 V 变化而变化的，因此，不能用等温过程的公式计算绝热可逆过程 p 与 V 的变化关系式——绝热可逆方程式。

(1)绝热可逆过程方程式

对于理想气体，无体积功的绝热可逆过程：

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$$

$$\because \delta Q = 0 \quad \therefore dU = -pdV$$

又因理想气体： $dU = C_V dT$

$$\text{所以： } C_V dT = -pdV \quad (1)$$

由定义： $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$$

$$\text{又 } dH = C_p dT$$

$$\text{所以 } C_p dT = Vdp \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{C_p}{C_V} = \frac{Vdp}{pdV}$$

令 $\frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \gamma$ ， γ 叫热容熵，又叫绝热指数。

$$\therefore -\frac{Vdp}{pdV} = \gamma \quad \frac{-dp}{p} = \gamma \frac{dV}{V}$$

不定积分： $\gamma \ln V = -\ln p + \ln K(\text{Const})$

$$\ln V^\gamma + \ln p = \ln K \quad \ln pV^\gamma = \ln K$$

$$\therefore pV^\gamma = K(\text{Const}) \quad \text{OR} \quad p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

另外： $pV^\gamma = pV \cdot V^{\gamma-1} = nRT \cdot V^{\gamma-1} = K$

那么： $TV^{\gamma-1} = K/nR = K'(\text{Const})$

$$\therefore TV^{\gamma-1} = K' \quad \text{OR} \quad T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$$

再变形， $V = \frac{nRT}{p}$ 代入

$$T \left(\frac{nRT}{p} \right)^{\gamma-1} = K' \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \frac{K'}{(nR)^{\gamma-1}} = K''(\text{Const})$$

$$\therefore T^\gamma p^{1-\gamma} = K'' \quad \text{OR} \quad T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

这三种关系式，叫做理想气体绝热可逆过程方程式。其适用范围：理想气体，非体积功为零，绝热可逆过程。缺一不可。

(2)理想气体绝热可逆过程体积功的计算。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = -\int_{V_1}^{V_2} KV^{-\gamma} dV = \frac{-K}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{K}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

由于 $K = p_1V_1^\gamma$ ，所以也可表示为： $W = \frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$ 。另一种计算体积功的方法

是先用绝热方程式求出终态温度 T_2 ，那么 $\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ ，

$$W = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T$$

(3)理想气体绝热可逆过程的焓变计算

$$\Delta H = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) = C_V(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1)$$

$$= (C_V + nR) \times (T_2 - T_1) = C_P(T_2 - T_1) = nC_{P,m}\Delta T$$

(4)等温可逆过程和绝热可逆过程比较

理想气体等温可逆过程： $pV = \text{Const}$

$$\text{微分： } p dV + V dp = 0 \quad (1)$$

理想气体绝热可逆过程： $pV^\gamma = \text{Const}$

$$\text{微分： } p \cdot \gamma \cdot V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0 \quad (2)$$

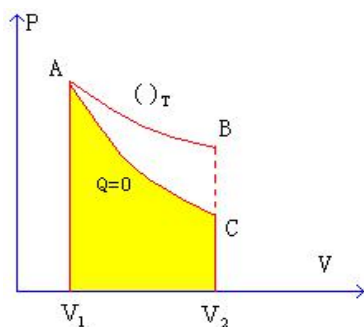
$$p \cdot \gamma \cdot dV + V dp = 0$$

设一定量的理想气体由同一始态 A，分别经过等温可逆过程与绝热可逆过程膨胀到相同体积的终态，在 $p-V$ 图上画出等温线和绝热线。

由于是可逆过程， $p-V$ 图以实线表示，实线上任一点均是热力学平衡点。符合 $pV = nRT$ 方程。比较一下等温线、绝热线在 A 点的斜率：

$$\text{由①式，A 点 } \left(\frac{dp}{dV} \right)_T = -\frac{p_1}{V_1}$$

$$\text{由②式，A 点 } \left(\frac{dp}{dV} \right)_{Q=0} = -\gamma \frac{p_1}{V_1}$$



具体分析一下：

A、两条线在 A 点的斜率无均为负值。说明气体的压力随体积增加而下降。

$$\text{B、} \because \gamma > 1 (\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}), \text{ 所以 } \left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_{Q=0} \right| > \left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_T \right|,$$

在绝热可逆过程中，压力随体积的增加而下降的更快，因为除了体积增大下降外，还因为气体绝热过程中向外做功，消耗气体的内能，气体温度降低又使压力下降。这两个原因共同作用，使气体绝热可逆过程的下降变化率大于等温过程。

C、从同一始态出发，经等温可逆膨胀与绝热可逆膨胀到相同体积(或相同压力)气体所做功大小不同。等温可逆膨胀做得功多。

D、绝热线与等温线不能有第二重合点。如果重合，则违反了热力学第二定律。

3、绝热不可逆过程

理想气体绝热不可逆膨胀与压缩，绝热不可逆膨胀气体向外做功，内能降低，

温度下降。气体被绝热不可逆压缩，内能增加，温度上升。

绝热不可逆过程，一般是恒外压的，气体反抗某一数值恒外压膨胀。膨胀到气体压力与外压相等。

$$Q = 0 \quad \Delta U = W \quad W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$\text{即而：} \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

$$\therefore C_{V,m}(T_2 - T_1) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

题设一般给之 T_1 与 p_1 , p_2 , 则可以求出 T_2 , 从而计算出 ΔU 、 W 。

注意点：绝热不可逆过程不能用绝热可逆过程的公式来计算。

例题 设有单原子分子理想气体在 0°C 和 p 下的体积为 1000dm^3 , 分别用下列不同过程膨胀到最后压力为 p , (a) 等温可逆膨胀; (b) 绝热可逆膨胀; (c) 绝热不可逆膨胀(外压 p)。

解：(a) 等温可逆膨胀

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1000 \times 10}{1} = 10000 \text{dm}^3$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{1000 \times 10}{0.08206 \times 273} = 446 \text{mol}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2.303nRT \lg \frac{V_2}{V_1} = -2.303 \times 446 \times 8.314 \times 273 \times \lg 10 = -2333.5 \text{KJ}$$

(b) 绝热可逆过程

$$\text{用过程方程式, } \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$V_2 = \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 10^{\frac{3}{5}} \times 1000 = 3981 \text{dm}^3$$

$$p_2V_2 = nRT_2$$

$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \frac{1 \times 3981}{446 \times 0.08206} = 108.8K$$

$$W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 446 \times \frac{3}{2} \times (108.8 - 273) = -914KJ$$

(c) 绝热不可逆过程

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

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = n \times \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

$$\frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

$$1.5(T_2 - T_1) = - \left(T_2 - \frac{1}{10} T_1 \right)$$

$$\therefore 1.5T_2 - 1.5T_1 = -T_2 + 0.1T_1$$

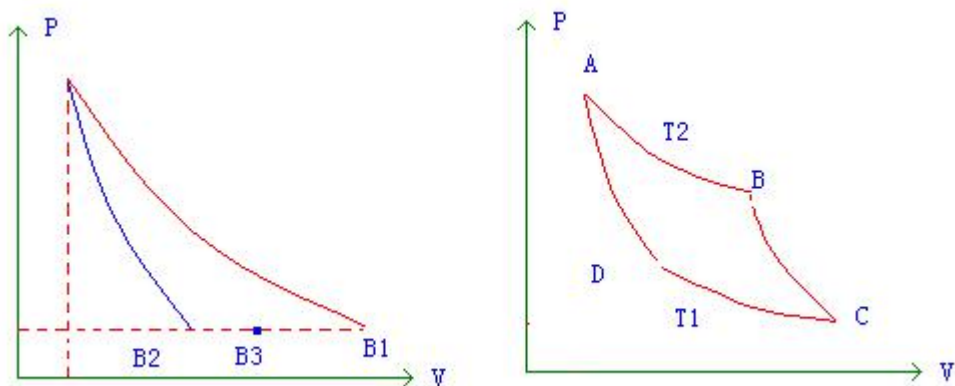
$$2.5T_2 = 1.6T_1$$

$$T_2 = \frac{1.6 \times 273}{2.5} = 174.7K$$

$$\therefore V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{446 \times 0.08206 \times 174.7}{1} = 6398dm^3$$

$$W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -446 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (273 - 174.7) = -547.5J$$

我们把几种结果画在 $p-V$ 图上。理想气体从同始态出发，经过三种过程，终态不同。终态体积不同，温度不同，三种过程，做的功不一样。



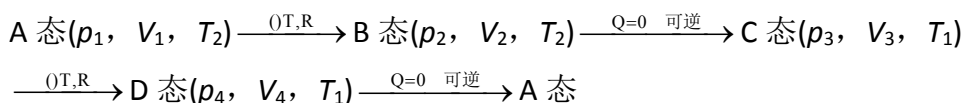
三、可逆过程的体积功——卡诺循环

当体系从初态 A 出发，经过一系列的变化，最后又回到状态 A 的过程称为循环过程。对于状态函数， $\oint dZ=0$ ，内能 $\oint dU=0$ ， $\Delta U=0$ ，由热力学第一定律： $Q=-W$ ，因此，循环过程，体系既可能自环境吸热 Q ，全部变成传给环境的热 W ，也可能从环境得到 W ，全部变为传给环境的热。

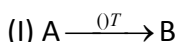
在热转变为功的循环过程中，以卡诺循环具有重要的理论意义：

1、卡诺循环(carnot cycle)

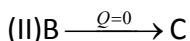
使理想气体在二个不同温度下发生膨胀与压缩，每个循环可分为四个步骤。



克拉伯龙用几何图形表示出卡诺循环，下面分步计算 Q 与 W ：



$$W_I = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta U_I = 0 \quad Q_I = -W_I = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$W_{II} = \Delta U_{II} = nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$



$$\Delta U_{III} = 0 \quad W_{III} = -Q_{III} = -nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_{III} = -nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

(IV)绝热压缩 D → A

$$Q_{IV} = 0 \quad W_{IV} = \Delta U_{IV} = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

因此循环过程中，体系所做的总功：

$$\begin{aligned} W &= W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} \\ &= -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m}(T_1 - T_2) + nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} + nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \end{aligned}$$

又由于 V_2 、 V_3 在同一绝热可逆线上： $T_2 V_2^{r-1} = T_1 V_3^{r-1}$ (1)

V_1 、 V_4 在同一绝热线上： $T_2 V_1^{r-1} = T_1 V_4^{r-1}$ (2)

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \text{ 代入}$$

$$W = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

循环过程的热：

$$Q = Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV} = Q_I + Q_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

其中， Q_1 是从高温热源 T_2 吸收热，热力学中用 Q_2 表示， Q_{III} 是气体在等温压缩过程中，传给低温热源 T_1 的热。热力学中用 Q_1 表示。

$$Q = Q_1 + Q_2 = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

因为 $T_2 > T_1$ ， $V_2 > V_1$ ，所以 $-W = Q > 0$ 。

卡诺循环是由两个绝热过程与两个等温过程所构成的循环过程。循环一周，气体从 T_2 的高温热源吸收热 Q_2 ，并将 Q_1 的热传给 T_1 的低温热源。每一个循环只是将

$Q_2 + Q_1 (Q_1 < 0)$ 的热转变为功。这种把热转变为功的装置(机器)称为热机。根据卡诺循环运转的热机称为卡诺热机，又叫可逆热机。

热机在循环过程中作的功 W 与它从高温热源所吸收的热 Q_2 的比值称为热机的工作效率 η 。

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

卡诺可逆热机的效率：
$$\eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

讨论：

①热机从高温热源吸热 Q_2 ，其中只有一部分转变为功 W ，而把另一部分 Q_1 放给低温热源，热机不能把全部 Q_2 都转变为功。

②卡诺热机的效率 η 只与两个热源温度有关，与工作物质无关。如果两个热源温度一样，则效率为 0，热一点也不能转变为功。

要提高效率，只有增加两个热源的温差，就是提高高温热源温度和降低低温热源温度，但提高、降低温度都受到一定的限制，因此 η 永远小于 100%。

有人讲，把 T_1 变成绝对 0K， $\eta = 100\%$ 。这只是幻想，绝对 0K 是达不到的。如果达到 $\eta = 100\%$ ，就是从单一热源吸热，全部变为功，违反了热力学第二定律。

③虽然卡诺循环实施后，体系恢复了原态，环境留下了放出热 $|Q_2 + Q_1|$ ，得到 W ，但不能认为卡诺循环是不可逆过程。

因为是使其逆向倒转，体系和环境均恢复原态的。

④在两个不同温度的热源之间工作的任意热机的效率均可表示为 $\eta = \frac{|W|}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2}$ ，但只有卡诺热机的效率才为 $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ 。

2、致冷机(冰机)

如果把卡诺热机倒开，就成了致冷机。

按 $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ 循环，此时环境向体系做功，体系从低温热源吸收 Q_1' ，放热

给高温热源 Q_2' 。则致冷机的效率，又叫致冷系数。

$$\beta = \frac{Q_1'}{W} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}}{nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

相当于每消耗单位功，从低温热源吸收多少能量。

例题 要使 1000g，273.2K 的水变成冰，至少要对体系做功多少？致冷机向环境放热多少？设室温 298.2K，冰的融化热 $334.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解：当作可逆冷机。

$$\beta = \frac{Q_1'}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$
$$\frac{334.7 \times 1000}{W} = \frac{273.2}{298.2 - 273.2}$$

$$\therefore W = 30607 \text{ J}$$

$$\text{放热 } Q_2' = -(W + Q_1') = (-30607 + 334.7 \times 1000) = -367.3 \times 10^3 \text{ kJ}$$

3、热温商

$$\text{卡诺热机 } \eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

都是可逆过程的卡诺循环

$$\frac{Q_{IR}}{T_1} + \frac{Q_{IR}}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ 叫做热温商。这个关系，第二定律要用。