

主题 2

热力学第一定律

燃料在焚烧炉中燃烧时所释放出来的能量可用于供热，在发动机中燃烧时释放的能量则可用于做机械功，化学反应释放的能量则可以通过驱动电子在电路中的有序运动而产生电功。化学反应既可用于供热，亦可用于做功，化学反应释放的能量即使不能用于供热或做功，也可以用来合成需要的产品，或用于维持生命系统的代谢过程。热力学是一门研究能量转化的学科，这门学科可以让我们对所有类似上述事物的变化过程进行定量探讨，并可据此得出一些有价值的预测结果。

2A 内能

本专题考察系统与环境之间的能量交换方式，包括系统对环境或环境对系统的做功方式，以及系统向环境放热或从环境中吸热的方式。通过对能量交换方式的探讨，引入系统总能量——“内能”的定义，得出热力学“第一定律”的数学表达式，热力学第一定律指出，隔离系统的内能是恒定不变的。

2A.1 功、热和能量；2A.2 内能的定义；2A.3 膨胀功；2A.4 热交换

2B 焓

本主题中第二个主要概念是“焓”，焓是一个非常有用的簿记性质，用此记录等压条件下发生的物理过程和化学反应的热输出（或需求）。在实验上，可以通过那些被统称为“量热法”的相关技术，测量出系统内能的变化量或焓变。

2B.1 焓的定义；2B.2 焓随温度的变化

2C 热化学

“热化学”研究化学反应过程中系统与环境之间热交换。本专题阐述了物理及化学变化过程中焓变的测定方法。

2C.1 标准焓变；2C.2 标准生成焓；2C.3 反应焓与温度的关系；2C.4 实验技术

2D 状态函数和全微分

通过建立系统不同性质之间的定量关系，可以让热力学解决问题的作用变得更加突出。热力学一个非常有用的方向，就是可以通过对某些相关性质的测量，并对测量结果进行组合，间接地测量出那些难以直接测量的热力学性质。本专题中导出的定量关系可用于讨论有关气体液化的问题，也可用于讨论不同条件下物质热容之间的关系。

2D.1 全微分和非全微分；2D.2 内能的变化；2D.3 焓变；2D.4 焦耳-汤姆孙效应

2E 绝热变化

“绝热过程”指的是没有热交换的变化过程。本专题描述了完美气体的绝热可逆过程，因为这个过程在热力学中占有重要地位。

2E.1 温度变化；2E.2 压力变化

网络资源 这部分内容有何应用？

热力学的一个重要应用，就是考察燃料物质及其在有机生命体中的对应物质——食物的热力学性质。本书网站中的“应用案例3”，描述了一些燃料和食物的热化学方面的性质。

内能

► 为何需要学习这部分内容？

热力学第一定律是讨论能量在化学中作用的基础。无论是物理变化，还是化学反应，能量的产生或使用都是人们感兴趣的问题，其基础背景是热力学第一定律的相关概念。

► 核心思想是什么？

隔离系统的总能量是恒定的。

► 需要哪些预备知识？

本专题要用到有关气体性质的讨论内容（专题1A），特别是要用到完美气体定律。本部分内容的基础是“化学家工具包6”中给出的有关功的定义。

根据热力学，自然界可分成两部分，一部分是系统，另一部分是与系统对应的环境。其中，**系统（system）**就是从自然界中划分出来的进行研究的那一部分，它可以是一个反应容器、一台发动机、一个化学电池，也可以是一个生物细胞，等等。**环境（surroundings）**是系统之外的区域，也是可以完成测量的地方。系统的类型取决于系统与环境之间的边界特征（图2A.1）。如果系统-环境间可以发生物质交换，则系统就是**敞开系统（open system）**；如果系统-环境间不能发生物质交换，则系统就是**封闭系统（closed system）**。敞开系统和封闭系统都可以与环境进行能量交换。

例如，封闭系统可以通过膨胀使环境中的重物升高；又如，温度较高的系统也可以向环境传递能量。**隔离系统（isolated system）**则是既不做功也不传热的封闭系统。

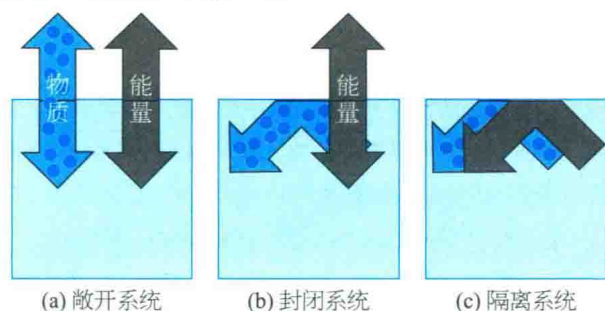


图2A.1 (a) 敞开系统可以与环境交换物质和能量；(b) 封闭系统可以与环境交换能量，但不能交换物质；(c) 隔离系统与环境既不能交换能量也不能交换物质

2A.1 功、热和能量

虽然热力学主要是通过对系统宏观性质的测量来讨论和解决问题，但是，仍然可以在分子水平上理解系统的宏观测量结果，这极大地丰富了热力学的内容。

(a) 定义

热力学中的基本物理量是功，在对抗外力情况下产生运动的过程就会做功（work）（“化学家工具包6”）。抵抗重力提升重物的过程就是一个简单的做功实例。原则上，如果某过程可以用来提升环境中的重物，该过程就可以做功。例如，气体推动活塞向外膨胀过程就是一个做功过程，从原理上讲，活塞的运动可以用来提升重物。另一个做功实例是电池中的化学反应，电池反应形成的电流可以驱动电动机提升重物。

系统的**能量（energy）**就是系统的做功能力（更多详情见“化学家工具包6”）。当对一个原本是隔离系统的系统做功时（如压缩气体或弹簧），该系统的做功能力就会增强，换句话说，系统的能量也就增加了。当某系统对环境做功时（当活塞外移或弹簧松开时），系统的能量就会减少，与做功前相比，做功后系统的做功能力会减弱。

实验表明,非做功方式也可以改变系统的能量。如果系统的能量变化是由于系统-环境间的温差造成的,所传递的能量被称为**热 (heat)**。把加热器浸入烧杯里的水(系统)中时,系统的做功能力就会增强,因为热水比等量的冷水能够做更多的功。即使系统-环境间存在温差,也不是任何系统-环境界面都可发生传热现象。可以发生传热的系统-环境界面称为**导热界面 (diathermic boundary)**,而不能发生传热的界面则称为**绝热界面 (adiabatic boundary)**。

放热过程 (exothermic process) 是释放热量的过程。例如,燃烧过程就是某物质与氧气发生的化学反应过程,燃烧反应通常会形成火焰。甲烷 (CH_4) 气体的燃烧反应可以写成:



所有燃烧过程都是放热的。尽管系统的温度在燃烧过程中会升高,但只要时间足够长,处于导热容器中的系统的温度都可以恢复到与环境一致的温度。因此,对于一个燃烧反应,可以将其表述为在某一温度下,如在 25°C 下进行的燃烧反应。

如果某燃烧反应是在绝热容器中发生的,反应释放出来的热量被截留在反应容器中,就会使系统一直处于较高的温度。

吸热过程 (endothermic process) 是吸收热量的过程。水的蒸发过程就是一个吸热过程实例。为了便于表述,常常将向环境释放热量的过程称为放热过程,将系统从环境中吸收热量的过程称为吸热过程。但需要指出的是,热是过程发生时才会出现的量(因温差引起的能量转移),而不存在一个实实在在的“热实体”。在导热容器中发生的吸热过程可使热从环境流入系统,从而使系统温度与环境温度一样,而在导热容器中发生的放热过程会使热从系统流出到环境。如果某吸热过程发生在绝热容器中,该过程会使系统的温度降低,而绝热容器中发生放热过程时,则系统的温度会升高。图 2A.2 概括了这些传热特征。

(b) 热和功的分子诠释

从分子角度来说,加热是利用环境中分子的无序运动传递能量。分子的无序运动称为**热运动**

化学家工具包6

功与能量

当对抗一个反作用力移动一个物体时就要做 (work) 功 w 。当位移的变化为无穷小量 $\text{d}s$ (位移是向量) 时,作用在物体上的功为

$$\text{d}w_{\text{物体}} = -\boldsymbol{F} \cdot \text{d}\boldsymbol{s}$$

作用在物体上的功
[定义]

式中 $\boldsymbol{F} \cdot \text{d}\boldsymbol{s}$ 为向量 $\boldsymbol{F}$ 和 $\text{d}\boldsymbol{s}$ 的标量积:

$$\boldsymbol{F} \cdot \text{d}\boldsymbol{s} = F_x \text{d}x + F_y \text{d}y + F_z \text{d}z$$

标量积
[定义]

系统做功过程中损失的能量 $\text{d}w$ 为系统对环境 (物体) 所做功的负值,于是有

$$\text{d}w = \boldsymbol{F} \cdot \text{d}\boldsymbol{s}$$

作用于系统上的功
[定义]

对于一维运动,有 $\text{d}w = F_x \text{d}x$, 如果外力的作用方向与运动方向相反,则 $F_x < 0$ (因此 $F_x = -|F_x|$)。外力 F 的大小和方向在运动途径中可以随运动过程的变化而变化,整个过程中做的总功就是上式沿运动途径的积分值。力的单位取牛顿 (N),距离的单位取米 (m),功的单位就是焦耳 (J):

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

能量 (energy) 就是做功的潜力,能量的 SI 单位与功是一样的,都是焦耳 (J)。能量输出的速率称为**功率 (power)** P , 单位为瓦 (W):

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$$

一个粒子可以有动能和势能两种形式的能量。物体的**动能 (kinetic energy)** E_k 是因物体运动而具有的能量,对于速率为 v 、质量为 m 的物体,有

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

动能
[定义]

因为 $p = mv$ (专题 1B 中“化学家工具包 3”), 式中 p 是线性动量的大小,于是有

$$E_k = \frac{p^2}{2m}$$

动能
[定义]

物体的**势能 (potential energy)** E_p (通常用符号 V 表示,但不要将其与体积混淆!) 是与其位置有关的那部分能量。在没有能量损失的情况下,静止粒子的势能等于将该粒子移到当前位置的过程中需要做的功。因为 $\text{d}w_{\text{物体}} = -F_x \text{d}x$, 于是就得到 $\text{d}E_p = -F_x \text{d}x$, 因此有

$$F_x = -\frac{\text{d}E_p}{\text{d}x}$$

势能
[与力相关]

如果 E_p 随 x 的增加而增加,则 F_x 为负 (指向负 x 方向,示意图 1)。因此,梯度越陡 (势能随位置变化的速率更大),相应的力就越大。

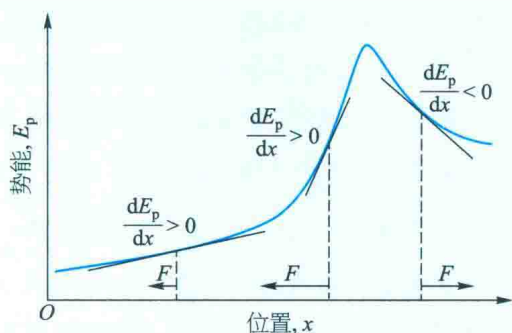


示意图 1

因为势能与物体受力的具体类型有关，所以无法写出势能的通用表达式。对于距离地面高度为 h 、质量为 m 的粒子来说，重力势能为

$$E_p(h) = E_p(0) + mgh$$

重力势能

式中 g 是自由落体的加速度 (acceleration of free fall) (g 与物体的具体位置有关，但其“标准值”约为 $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)。势能的零点是任意的，对于地面附近的粒子，通常设定 $E_p(0) = 0$ 。

两个相距 r 的电荷 Q_1 和 Q_2 的库仑势能 (Coulomb potential energy) 为

$$E_p = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

库仑势能

式中 ϵ 是介电常数 (permittivity)，其值与电荷间介质的性质有关。如果电荷之间为真空，则这个常数称为真空介电常数 (vacuum permittivity) ϵ_0 或电常数 (electric constant)，其值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ 。对于空气、水或油这样的介质，介电常数更大，这些介质的介电常数通常表示为真空介电常数的倍数：

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$$

介电常数
[定义]

式中 ϵ_r 是量纲为 1 的相对介电常数 (relative permittivity)。

粒子的总能量 (total energy) 是其动能和势能之和：

$$E = E_k + E_p$$

总能量
[定义]

如果没有外力作用于物体，物体的总能量就保持不变，这个物理学的核心思想就是能量守恒定律 (law of the conservation of energy)。势能和动能可以自由转化，但在没有外界影响的情况下，两者之和保持不变。

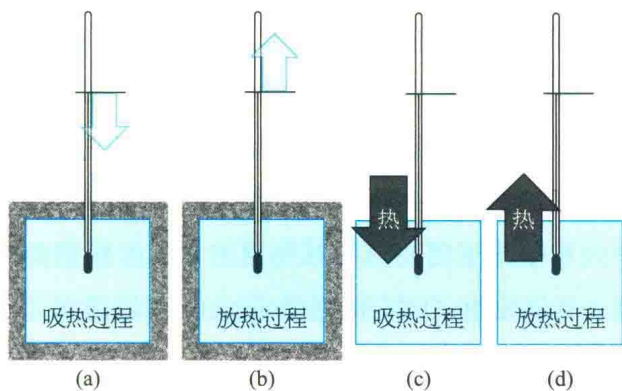


图 2A.2 (a) 绝热系统中发生吸热过程时，温度会下降；(b) 如果绝热系统中发生的过程是放热的，温度上升；(c) 当吸热过程发生在导热容器中时，系统从环境中吸热 (环境的温度不变)，系统的温度不变；(d) 如果过程是放热的，那么系统就向环境放热，过程是等温过程

(thermal motion)，高温环境中分子的热运动可促进低温系统中分子更剧烈地运动，低温系统的能量就随之升高。若是系统对环境加热，则是系统中分子的热运动促进环境中分子的热运动 (图 2A.3)。

相反地，做功则是利用环境中分子的有序运动 (图 2A.4)。一个重物升高或降低时，重物中的原子做定向运动 (上升或下降)。弹簧被压缩时，弹簧中的原子就会做有序运动；形成电流时，电流中的电子都会沿同一方向运动。如果

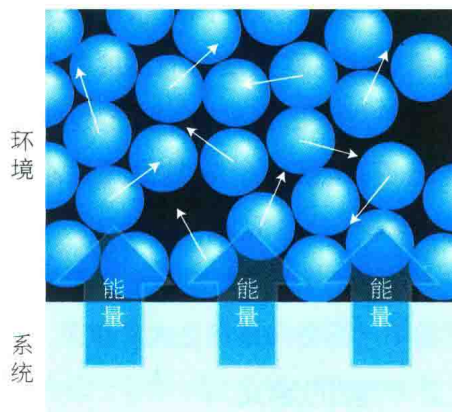


图 2A.3 当系统向环境放热时，这种热量传递会使环境中原子的无序运动程度增大。环境向系统传递能量则利用的是环境中的无序运动 (热运动)

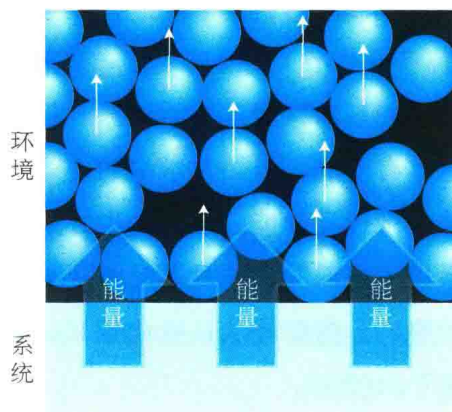


图 2A.4 系统做功驱动环境中分子的有序运动 (例如，图中显示的原子可能是正在上升的重物中的一部分原子。原子在下落重物中的有序运动会系统做功)

是系统做功，系统就会使环境中的原子或电子做有序运动。类似地，如果环境对系统做功，则环境就会通过有序运动方式，如重物中原子的高度下降或电流中电子的有序流动，向系统传递能量。

若要对热和功进行区分，只有从环境的角度看才有可能。环境中重物的下降可以促进系统中分子的热运动，但这个事实却与热和功的区分无关：功是利用环境中原子的有序运动传递的能量，而热则是利用环境中原子的热运动传递的能量。例如，在对一个绝热气体系统进行压缩的过程中，相应的重物会以有序运动方式降低高度，过程中环境对系统做功，但由重物下降引起的活塞推进过程所产生的直接结果是使气体分子的平均运动速率增大，气体分子间的碰撞可迅速导致分子运动方向的无序化，因而重物中原子的有序运动产生的实际后果是使气体分子的无序运动程度增强，这样在环境中就观察到重物的高度降低，重物中的原子有序下降。尽管重物下降过程促进的是系统中气体分子的热运动，但这是通过有序运动的做功方式实现的。

2A.2 内能的定义

热力学中，系统的总能量称为**内能**（internal energy） U 。系统的内能是系统中所有构成粒子（原子、离子或分子）的全部动能和势能之和。系统整体的宏观运动，如系统随地球一起进行的绕日运动也具有动能，但热力学中的内能不包括系统整体的宏观运动动能，也就是说，系统的内能只是指系统“内部”的能量。系统从某一始态变化到某一终态，内能就从 U_i 变化到 U_f ，相应的内能变化量用 ΔU 表示：

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (2A.1)$$

热力学中有一个惯例，就是 $\Delta X = X_f - X_i$ ，这里 X 指的是系统的某种性质（某种状态函数）。

内能是**状态函数**（state function）。状态函数

的数值大小只取决于系统的当前状态，而与系统如何变化到当前这个状态的方式没有关系。换句话说，内能是确定系统当前状态的那些状态变量的函数。系统任一状态变量（如压力）的变化，可能会引起内能的变化。内能是状态函数，这一点具有非常重要的意义（专题 2D）。

内能是系统的广度性质（与系统中物质的量有关的性质，参见专题 1A 中“化学家工具包 2”），单位为焦耳（ $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ）。内能除以系统中物质的量， $U_m = U/n$ ，得到系统的摩尔内能 U_m 。摩尔内能是强度性质（与系统中物质的量无关的性质），常用的单位是千焦每摩尔（ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

（a）内能的分子诠释

一个分子具有一定数目的运动自由度，如平动自由度、转动自由度或振动自由度。许多物理性质或化学性质与这些运动形式有关。如果某个化学键上集中了很高的能量，如强烈振动，化学键就可能会断裂。系统温度升高，系统的内能就增大，分子就会分布到更高的能级。

对于分子间没有相互作用的系统（即完美气体，且假设量子效应可忽略不计），可以用“化学家工具包 7”中介绍的经典力学的“均分定理”来预测分子的每种运动方式对系统总能量的贡献。

简要说明 2A.1

气体中的原子可以进行三维运动，其平动能为三个平方项之和：

$$E_{\text{平动}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

均分定理告诉我们，每个平方项的平均能量为 $\frac{1}{2}kT$ ，于是平均动能为 $E_{\text{平动}} = 3 \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$ ，摩尔平动能为 $E_{\text{平动}, m} = \frac{3}{2}kT \times N_A = \frac{3}{2}RT$ 。25°C 时， $RT = 2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以，完美气体摩尔内能中的平动能为 $3.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

完美气体的体积对内能没有影响：完美气体分子间没有相互作用，因此分子间的距离对气体系统的能量没有影响，也就是说：

化学家工具包 7

均分定理

可以根据玻耳兹曼分布 (参见前言) 计算给定温度下系统中原子或分子的每种运动方式具有的平均能量。但是, 如果温度很高, 则很多能级都被占据, 对于这种情况, 可用一种更简单的方法得到平均能量, 即**均分定理** (equipartition theorem):

处于热平衡的系统, 每个平方项对能量贡献的平均值为 $\frac{1}{2}kT$ 。

“平方项贡献”表示的是这部分能量要么与动量的平方

完美气体的内能与体积无关。

凝聚相中分子间的作用势能对系统的内能有贡献, 但是对此尚没有一个简单的表达式可表示出这种贡献的大小。但仍然有一个正确的结论, 即当系统温度升高时, 由于各种运动形式都会被激发到更高的能级, 系统的内能增大。

(b) 热力学第一定律的数学表达式

实验发现, 对系统做功或加热都可以改变系统的内能。尽管可以弄清楚能量传递是如何发生的 (若环境中某重物升高了或降低了, 即表示能量传递是通过做功完成的; 如果环境中的冰融化了, 就表示能量是通过传热完成的), 但能量传递到底是以何种方式完成的, 对于系统而言并没有差别, 也就是说:

功和热是改变系统内能的两种等价方式。

系统就像一个银行, 它能以任何流通形式接收存款 (功或热), 但这些存款都是以内能的形式进行保存的。实验还发现, 如果一个系统与环境是隔离的, 也就是说, 如果系统与环境既不能发生物质交换, 也不能发生能量交换的话, 系统的内能就不会发生变化。由这些实验观测得到的总结性结论被称为**热力学第一定律** (first law of thermodynamics)。热力学第一定律表述如下:

隔离系统的内能是守恒的。

隔离系统不可能对环境做功, 被隔离的系统一旦发生了状态变化, 也不可能自己恢复到做功能力不变的初始状态。这些经验观察结果的正确

(就像动能表示式 $E_k = p^2/2m$ 中那样, 参见“化学家工具包 6”) 成正比, 要么与距离平衡位置的位移的平方成正比 (像描述谐振子势能 $E_p = \frac{1}{2}k_f x^2$ 时那样)。该定理是根据经典力学得到的结论。而针对量子化的系统, 该定理仅在能级差与 kT 相比很小时适用。此时, 很多能级都是被占据的。通常条件下, 对于平动和转动, 均分定理对平均能量的估算可以得到较好的结果。但是, 振动和电子态能级差通常比转动和平动能级差大很多, 因此均分定理对此类运动不适用。

性之所以可靠, 是因为到目前为止, 还没有制造出真正的不消耗任何燃料, 或不利用其他能源即可做功的“永动机”。

可以利用符号在表达式中表述这些思想。如果 w 表示环境对系统做的功, q 表示环境向系统传递的热, ΔU 是系统内能的变化量, 于是有

$$\Delta U = q + w \quad \text{热力学第一定律的数学形式} \quad (2A.2)$$

式 (2A.2) 归纳总结了两方面的观察结果, 一是做功和传热在改变系统内能方面是等价的, 二是隔离系统的内能守恒 (对于隔离系统 $q = 0$, $w = 0$)。该式表明了, 封闭系统内能的变化量等于系统和环境间通过做功和传热交换的能量之和。式 (2A.2) 采用了大家熟知的惯例, 即环境对系统做功或传热时, q 和 w 取正值, 系统失去能量时, q 和 w 则取负值¹。换句话说, 做功或传热产生的能量流的方向都是从系统的角度来考虑的。

简要说明 2A.2

如果电动机每秒产生 15 kJ 的机械功, 并向环境释放 2 kJ 的热, 则每秒电动机内能的变化量为 $\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$ 。弹簧被压缩时, 对弹簧做了 100 J 的功, 但同时向环境释放了 15 J 的热, 则弹簧内能的变化量为 $\Delta U = 100 \text{ J} - 15 \text{ J} = +85 \text{ J}$ 。

实用小贴士 总是写出 ΔU (或一般地 ΔX) 的正、负号, 即便其是正值。

1 许多工科教材采用了不同的惯例: 系统对环境做功时, $w > 0$ 。

2A.3 膨胀功

系统的状态是通过状态变量描述的, 通过考虑状态变量的无穷小变化(如温度的无穷小变化)和内能的无穷小变化 dU , 可发展出有效的计算方法。考虑无穷小变化过程, 若环境对系统做的微小功用 dw 表示, 系统吸收的热用 dq 表示, 式(2A.2)可以重写为:

$$dU = dq + dw \quad (2A.3)$$

利用该式能将问题解决到什么程度, 主要取决于是否能够将 dw 和 dq 与环境中发生的具体事件有效地关联起来。

为展开讨论这个问题, 可以从讨论**膨胀功**(expansion work)开始, 即由体积变化所引起的功。膨胀功包括气体对抗大气压力的膨胀过程产生的功。许多化学反应会产生气体(如碳酸钙的热分解反应和烃类物质的燃烧反应), 反应过程中系统需要为产生的气体提供空间, 系统体积就要发生变化, 因而就要做功, 这些反应的热力学特征也就与过程中做功的多少有关。“膨胀功”一词的意思还包括系统体积变化为负值的情况, 也就是压缩过程产生的功也称为膨胀功。

(a) 功的一般表达式

可以根据“化学家工具包6”中的定义来计算膨胀功, 计算式中为了表示对抗外力的情况, 需要使用负号, 相应计算公式可简洁地表示为

$$dw = -|F|dz \quad \text{做功} \quad \text{[定义]} \quad (2A.4)$$

式中使用了负号, 这表示在没有其他变化的情况下, 当系统克服外力 $|F|$ 并使某物体发生移动时, 系统中能够做功的内能就会减小。如果 dz 为正(向 z 正方向移动), 则 dw 为负值, 系统内能就减小[在 $dq = 0$ 的情况下, 式(2A.3)中 dU 为负]。

现在来考虑图2A.5中的情况。在图2A.5中, 系统的上方是质量为零、无摩擦、刚性、面积为 A 的活塞。若 p_{ex} 表示外压, 则作用在活塞外侧的力 $|F| = p_{\text{ex}}A$, 系统对抗外压 p_{ex} 膨胀距离 dz 时做的功

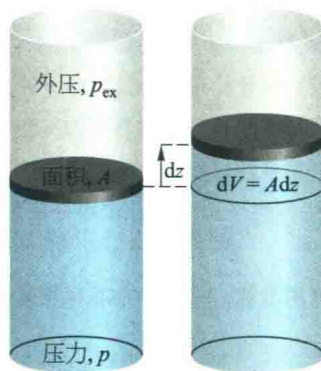


图2A.5 面积为 A 的活塞移动距离 dz 时会扫过体积 $dV = Adz$ 。外压 p_{ex} 等价于在活塞上的重力, 抵抗膨胀的力的大小为 $p_{\text{ex}}A$

为 $dw = -p_{\text{ex}}Adz$, 这里 Adz 就是在膨胀过程中的体积变化 dV 。因此, 系统在对抗外压 p_{ex} , 体积膨胀 dV 的过程中, 所做的功为

$$dw = -p_{\text{ex}}dV \quad \text{膨胀功} \quad (2A.5a)$$

要得到系统从始态体积 V_i 变到终态体积 V_f 过程中的总功, 就需要在始态体积和终态体积之间对式(2A.5a)进行积分:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}}dV \quad (2A.5b)$$

系统膨胀时, 作用于活塞上的力($p_{\text{ex}}A$)就等于膨胀过程举起的重物的重力。如果系统被压缩, 则相当于环境中同样的重物在下降, 式(2A.5b)仍然适用, 但这种情况下, $V_f < V_i$ 。需要重点指出的是, 这种情况下做功的大小仍然是只与外压有关。这个结论有些令人困惑, 似乎与容器内的气体对抗压缩过程的事实不一致。然而, 当气体被压缩时, 环境中的重物下降, 下降的程度就是环境做功能力的减小量, 过程中传递到系统中的能量实际就是环境中能量的减小量。

其他类型的功(如电功)称为**非膨胀功**(non-expansion work)或**额外功**(additional work), 这些非膨胀功或额外功的计算用到的也是类似公式, 都是强度因子(如压力)和广度因子(如体积变化)的乘积。表2A.1列出了一些不同类型功的表达式。这一小节主要讨论的是如何根据式(2A.5b)计算体积变化过程中的膨胀功。

表 2A.1 功的类型*

功的类型	dw	说明	单位**
膨胀功	$-p_{\text{ex}}dV$	p_{ex} 外压 dV 体积变化	Pa m^3
表面功	$\gamma d\sigma$	γ 表面张力 $d\sigma$ 表面积变化	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ m^2
弹性功	$f dl$	f 弹力 dl 长度变化	N m
电功	ϕdQ	ϕ 电势 dQ 电荷量变化	V C
	$Q d\phi$	$d\phi$ 电势差	V
	$Q d\phi$	Q 流过的电荷量	C

*一般来说, 对系统所做的功可表示为 $dw = -|F|dz$, 式中 $|F|$ 是“广义力”的大小, dz 是“广义位移”。

** 功的单位为 J。注意: $1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ J}$, $1 \text{ V} \cdot \text{C} = 1 \text{ J}$ 。

(b) 等外压膨胀

现在考虑在整个膨胀过程中外压保持不变的情况。例如, 大气压力作用于活塞的情况下发生的膨胀过程就是这样的膨胀过程。在这样的膨胀过程中, 外界的大气作用于活塞上的力始终是一个恒定不变的力。一个等外压膨胀的实际例子就是等压条件下发生的化学反应系统的膨胀过程, 反应过程中, 反应容器中产生的气体对抗等外压发生膨胀。这种情况下, 可以将式 (2A.5b) 中的等外压 p_{ex} 提到积分符号外面进行计算:

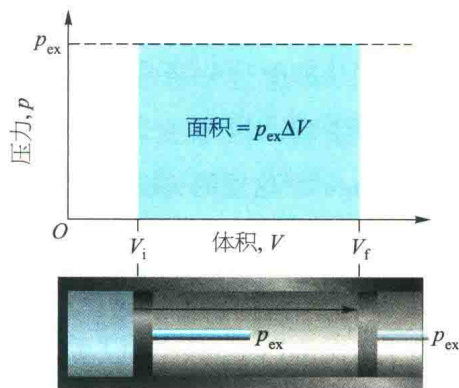
$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

因此, 如果把体积变化写成 $\Delta V = V_f - V_i$, 则有

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad \text{膨胀功 [等外压]} \quad (2A.6)$$

图 2A.6 表示了这个积分结果, 其表示方法基于一个事实, 即一个积分式的积分结果实际上就是图形中相应积分曲线下面的面积。 $|w|$ 表示的是功 w 的大小, 等于 $p = p_{\text{ex}}$ 水平线下方位于始态体积和终态体积之间的区域面积。用来显示膨胀功大小的 $p-V$ 图又称为示功图 (indicator diagram), James Watt 最先使用这样的图描述其蒸汽机的运行过程。

对抗零外压的膨胀过程是自由膨胀 (free expansion), 自由膨胀发生在 $p_{\text{ex}} = 0$ 的条件下, 根据式 (2A.6), 这种情况下有

图 2A.6 气体在等外压 p_{ex} 下膨胀时做的功等于图中的阴影区面积

$$w = 0$$

$$\text{自由膨胀功} \quad (2A.7)$$

也就是说, 自由膨胀时系统不做功。气体向真空中进行的膨胀, 发生的就是这种自由膨胀。

例题 2A.1 计算气体产生过程中的功

25 °C 下, 50 g 铁与盐酸分别按下列两种方式反应生成 $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ 和氢气, (a) 在体积恒定的密封容器中反应; (b) 在敞口烧杯中反应。计算各反应过程中做的功。

整理思路 首先需要弄清楚反应过程中系统的体积变化, 确定反应是如何发生的。若体积没有变化, 则不论反应如何进行都不会产生功。如果系统进行的是等外压膨胀, 可以根据式 (2A.6) 计算功的大小。一般情况下, 对于凝聚相变为气体的过程, 凝聚相的体积相对生成的气体体积来说可以忽略不计。

解: (a) 系统体积不变, 体积功为零, 因此 $w = 0$ 。

(b) 生成的气体对抗大气压力, 因此有 $w = -p_{\text{ex}} \Delta V$ 。由于终态体积足够大 (在气体生成后), 始态体积可以忽略, 故 $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, 这里 n 是生成氢气的物质的量, 于是有

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \approx -p_{\text{ex}} \frac{nRT}{p_{\text{ex}}} = -nRT$$

因为反应是 $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, 消耗 1 mol Fe 生成 1 mol H_2 , n 可以根据 Fe 原子的量算出, Fe 的摩尔质量为 $55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 于是就得到

$$w = -\frac{50 \text{ g}}{55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ \approx -2.2 \text{ kJ}$$

即系统 (反应混合物) 在推动大气的过程中做了 2.2 kJ 的功。

说明 外压的大小对最终的结果没有影响: 外压越小, 生成气体的体积越大, 可以抵消因外压小产生的后果。

自测题 2A.1 25 °C, 等压条件下电解 50 g 水, 计算此过程中的膨胀功。

(c) 可逆膨胀

热力学中, 若通过一个变量的无穷小改变, 可使变化逆转, 则该变化称为**可逆变化** (reversible change)。这里的关键词“无穷小”, 将“可逆”这个词的一般意义凝练为可以改变方向, 强调的是方向变化的可逆。温度相同的两个系统间的**热平衡** (thermal equilibrium) 就是一个可逆性实例, 这样的两个系统之间发生的传热过程是可逆的, 因为如果其中任一系统的温度发生无穷小降低, 热就会流入温度较低的系统; 反之, 如果其中任一系统的温度发生无穷小升高, 热就会流出温度较高的系统。显然, 可逆性和平衡之间存在非常密切的关系: 处于平衡的系统之间才有望发生可逆变化。

设由活塞密封的气体的外压为 p_{ex} , 并设外压等于气体的压力 p , 这种情况下气体系统与环境处于**力平衡** (mechanical equilibrium), 因为外压的无穷小增大或无穷小减小都可以引起系统体积反方向变化。如果外压减少一无穷小量, 则气体的体积就会膨胀无穷小量, 如果外压增加无穷小量, 则气体的体积就会被压缩无穷小量, 两种情况都是热力学意义上的可逆变化。另一方面, 如果外压比内压高出的量是一个宏观可测量, 那么以无穷小减小外压的方式就不可能将外压 p_{ex} 降低到气体压力之下, 也就不会改变过程的方向, 这样的系统与其环境之间就不是处于力平衡状态, 相应的压缩过程也就不是热力学可逆过程。

要实现可逆膨胀, 在膨胀过程中的每一步都需要使外压 p_{ex} 等于系统压力 p 。实际操作过程中, 可以通过逐步移走活塞上重物的方式, 使活塞上剩余重物产生的向下压力始终与气体压力形成的向上推力相吻合, 或通过逐步调节外压, 使外压与膨胀气体压力始终吻合。当 $p_{\text{ex}} = p$ 时, 式 (2A.5a) 就变为

$$dw = -p_{\text{ex}}dV = -pdV \quad \text{可逆膨胀功} \quad (2A.8a)$$

这个功的表达式中用到的是系统的压力, 但是只有在变化过程中 p_{ex} 始终等于 p , 从而让过程为

可逆过程的情况下, 才可以这样处理。从始态体积 V_i 可逆膨胀到终态体积 V_f 的过程中, 总功为

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2A.8b)$$

如果知道了气体的压力与体积之间的关系, 就可求出该式的积分。式 (2A.8b) 与主题1中讨论的内容有关, 因为如果知道了气体的状态方程, 压力 p 就可以用体积 V 表示, 也就可以得到该式的积分。

(d) 完美气体的等温可逆膨胀

现在考虑完美气体的等温可逆膨胀。可以把系统放置在恒温环境 (可以是恒温水浴) 中, 以实现等温膨胀。气体的状态方程为 $pV = nRT$, 膨胀过程中的每一步都有 $p = nRT/V$, 这里 V 是每一膨胀位置的气体体积。等温膨胀过程中, T 是定值, 于是可以与常数 n 和 R 一起移到积分符号外面, 也就得到从始态体积 V_i 等温可逆膨胀到终态体积 V_f 的过程中的功为

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \begin{array}{l} \text{积分A.2} \\ \text{等温可逆膨胀功} \\ \text{[完美气体]} \end{array} \quad (2A.9)$$

简要说明2A.3

20.0 °C 下, 1.00 mol Ar (可看成完美气体) 从 10.0 dm³ 等温可逆膨胀到 30.0 dm³, 做的功为

$$\begin{aligned} w &= -1.00 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.2 \text{ K} \times \ln \frac{30.0 \text{ dm}^3}{10.0 \text{ dm}^3} \\ &= -2.68 \text{ kJ} \end{aligned}$$

当终态体积大于始态体积时, 如膨胀过程, 式 (2A.9) 中的对数值为正, 于是有 $w < 0$, 这种情况下, 系统对环境做功, 系统的内能减少。(注意提示语: 在下面的章节中将会看到, 对于理想气体等温膨胀, 会有热流入系统, 对系统的内能进行补偿, 故膨胀过程中内能总体上会保持不变。) 这些公式表明, 对于给定的体积变化量, 高温系统做的功更多, 因为温度高, 封闭气体系统的压力更大, 需要对抗更高的外压才能进行可逆膨胀, 相应地, 做的功也更大。

可以在 $p-V$ 图中表示计算的结果, 在 $p-V$ 图中, 过程中做功的大小等于等温线 $p = nRT/V$ 下的面积 (图 2A.7)。图中叠加显示的矩形面积代表不可逆膨胀过程的做功的大小, 这个不可逆膨胀过程对抗的外压恒等于可逆膨胀过程所到达的终态压力。可逆过程中做的功较大 (图中显示的面积较大), 这是因为可逆膨胀过程中的每一步, 外压始终保持与内压相等, 系统的驱动力一点都不浪费。膨胀过程中做的功不可能比可逆功大, 因为过程中的任一点, 外压哪怕比内压大一点点, 产生的结果都是压缩。根据这里的讨论结果可以看出, 在 $p > p_{\text{ex}}$ 的情况下, 系统有一部分驱动力没有发挥作用, 只有在可逆过程中, 才能实现系统在给定的始态和终态之间做最大功。

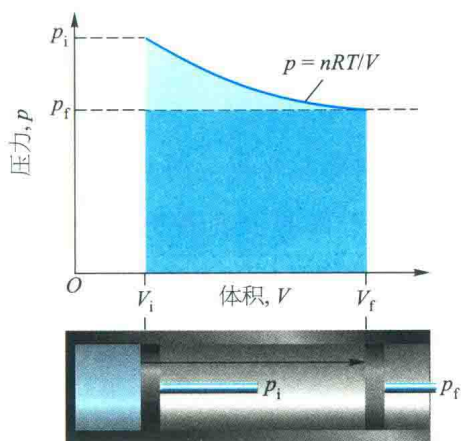


图 2A.7 完美气体等温可逆膨胀过程中做功的大小等于等温线 $p = nRT/V$ 下的面积。在对抗等外压 (终态压力) 下的不可逆膨胀过程中做功的大小等于较暗的矩形区域面积 (注意, 可逆功大于不可逆功)

2A.4 热交换

一般情况下, 系统的内能变化为

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw_{\text{add}} \quad (2A.10)$$

式中 dw_{add} 为膨胀功 dw_{exp} 之外的额外功 (“add” 表示额外)。例如, dw_{add} 可以是驱动电流流过电路的电功。等容系统不会产生膨胀, 这种情况下 $dw_{\text{exp}} = 0$, 如果系统也不做任何其他形式的功 (例如, 如果系统不是一个连接到电动机上的电池), 则还会有 $dw_{\text{add}} = 0$, 在这些条件下:

$$dU = dq \quad \text{等容时传递的热} \quad (2A.11a)$$

这个关系式也可以表示成 $dU = dq_v$, 这里的下标表示等容条件。对于沿着一条等容途径, 状态 i 和 f 之间的可测量变化, 则有

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq_v$$

可以表示为

$$\Delta U = q_v \quad (2A.11b)$$

注意, dq 的积分不要写成 Δq , 因为 q 与 U 不同, q 不是一个状态函数。根据式 (2A.11b), 等容条件下, 系统吸收的热等于系统的内能变化量。

(a) 量热法

量热学 (calorimetry) 研究的是物理和化学变化过程中的热传导。量热计 (calorimeter) 是一种测量热量传递的装置。最常用的测量 q_v (进而由此得到 ΔU) 的装置是一种绝热的弹式量热计 (adiabatic bomb calorimeter, 图 2A.8)。被研究的过程——可以是一个化学反应——在一个弹式的容积恒定的容器中启动, 这个弹式容器浸没在不断搅拌的水浴中, 整套装置就是量热计。量热计也浸没在一外层水浴中。监测量热计中的水和外层水浴中的水, 并调节使二者达到相同的温度。这样设计的装置可保证量热计没有净热量释放到环境, 保证量热计是绝热的。

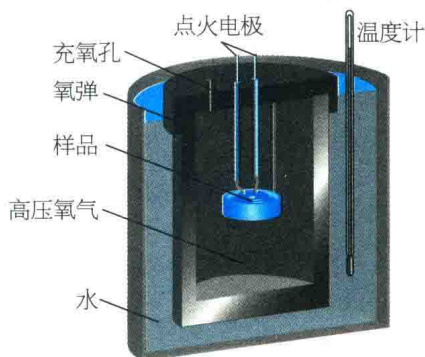


图 2A.8 容积恒定的弹式量热计 (中心部分的容器是“弹体”, 可承受高压。图中显示的是量热计整体组装情况。为了确保绝热性, 将量热计浸没在水浴中, 在每个燃烧阶段, 都将水浴的温度连续调节至量热计的温度)

量热计的温度变化 ΔT 与反应释放或吸收的热量成正比, 于是, 可以通过测量 ΔT 而得到 q_v 及相应的 ΔU 。可以根据已知过程的传热结果对量热计进行校正, 测出量热计常数 (calorimeter constant), 再将 ΔT 转化为 q_v 。量热计常数也就是下面关系式中的 C :

$$q = C\Delta T \quad (2A.12)$$

量热计常数也可以通过电学的方法测量。用已知电势差为 $\Delta\phi$ 的电源在一加热器中产生一个恒定的电流 I , 根据通电时间得到 (“化学家工具包8”):

$$q = It\Delta\phi \quad (2A.13)$$

简要说明 2A.4

若 12 V 电源产生 10.0 A 电流, 通电时间为 300 s, 则可根据式 (2A.13) 得到产生的热, 即

$$q = 10.0 \text{ A} \times 300 \text{ s} \times 12 \text{ V} = 3.6 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 36 \text{ kJ}$$

以焦耳为单位表示的计算结果是应用下列换算得到的: $1 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 1 (\text{C} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 1 \text{ C} \cdot \text{V} = 1 \text{ J}$ 。若测得温度升高 5.5 K, 则量热计常数 $C = 36 \text{ kJ} / (5.5 \text{ K}) = 6.5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

也可以通过燃烧已知质量的某物质 (常用的是苯甲酸), 根据其释放的已知热量测出 C 。在已知 C 的情况下, 就能很简单地将测量的温度升高值转化为释放的热。

(b) 热容

温度升高, 系统的内能增大, 但加热方式对内能的升高幅度会产生影响。若在系统体积恒定

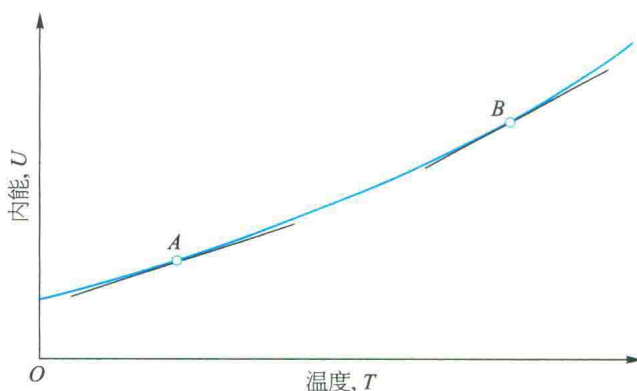


图 2A.9 系统内能随温度的升高而增大; 该图显示了系统在等容加热时内能的变化。任意温度下曲线切线的斜率是在该温度下的定容热容。注意, 图中 B 点处的热容大于 A 点处的热容

不变的情况下, 把内能对温度的变化表示在图中, 即得到图 2A.9 中所示曲线, 任一温度下曲线切线的斜率称为该温度下系统的热容 (heat capacity)。定容热容 (heat capacity at constant volume) 表示为 C_v , 其正式定义为

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{定容热容 [定义]} \quad (2A.14)$$

(这里使用的偏导数和相关符号总结在 “化学家工具包 9” 中。) 内能会随系统温度和体积的变化而变化, 但这里下标 v 表示体积恒定不变 (图 2A.10), 故只有内能随温度的变化需要重点考虑。

简要说明 2A.5

“简要说明 2A.1” 中的结果已表明, 平动对单原子完美气体摩尔内能的贡献为 $\frac{3}{2}RT$ 。由于单原子完美气体中的分子只有平动, 所以有 $U_m(T) = \frac{3}{2}RT$ 。再根据式 (2A.14), 就得到

$$C_{v,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2}RT \right) = \frac{3}{2}R$$

具体数值为 $12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

化学家工具包 8

电荷、电流、功率和能量

电荷 (electrical charge) Q 的单位是库仑 C。基本电荷 e 是单个电子或质子携带的电荷, 约为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。电荷的运动产生电流 (electric current) I , 电流的单位是库仑每秒, 或称为安培 (A), $1 \text{ A} = 1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果电荷是电子的电荷 (就像金属中的电流那样), 则 1 A 的电流就表示每秒流过 6×10^{18} 个电子 ($10 \mu\text{mol}$ 电子 e^-)。

当电流 I 流过电势差为 $\Delta\phi$ (单位为伏特, $1 \text{ V} = 1 \text{ J} \cdot \text{A}^{-1}$) 的电路时, 产生的功率 P 为

$$P = I\Delta\phi$$

因此, 通电时间为 t 的恒电流产生的电能为

$$E = Pt = It\Delta\phi$$

因为 $1 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 1 (\text{C} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 1 \text{ C} \cdot \text{V} = 1 \text{ J}$, 电流的单位取安培, 电势差的单位取伏特, 时间的单位取秒, 则能量的单位就是焦耳。电能可以做功 (驱动电动机) 或产生热 (通过 “加热器”), 在产生热的情况下, 有

$$q = It\Delta\phi$$

化学家工具包9

偏导数

多变量函数 $f(x, y)$ 的偏导数 (partial derivative) 是所有其他变量保持不变的情况下, 函数随其中一个变量的变化率 (示意图1)。虽然偏导数表示的是当一个变量发生变化时函数的变化情形, 但偏导数可用于确定多个变量以无穷小量变化时函数的变化情形。因此, 如果 f 是 x 和 y 的函数, 那么当 x 和 y 分别改变 dx 和 dy 时, f 的变化就是

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

式中用符号 ∂ (而不是 d) 表示偏导数, 括号的下标表示的是保持不变的量。

df 也称为 f 的微分 (differential), 可以对 f 按任何顺序进行连续求偏导数:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

例如, 假设 $f(x, y) = ax^3y + by^2$ (示意图1中绘制的函数),

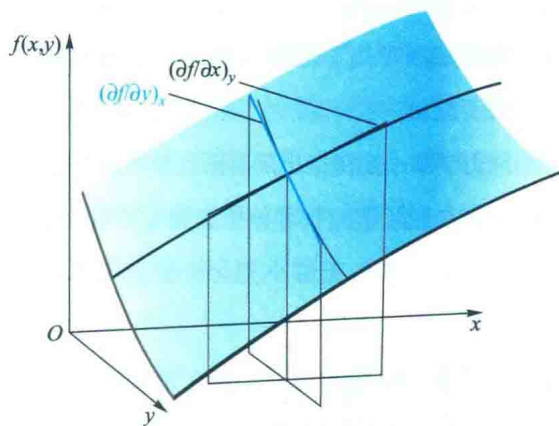


示意图1

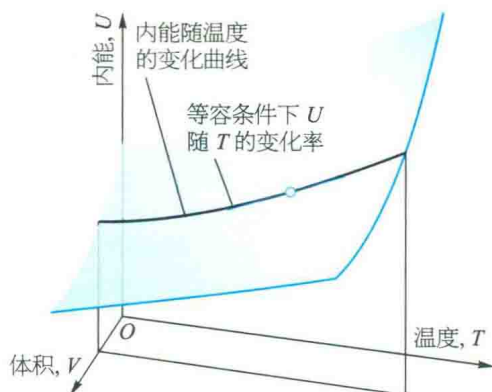


图2A.10 系统的内能随体积和温度的变化情况可以用图中的曲面表示。通过平行于温度轴绘制的曲线, 表示的是在特定体积条件下内能随温度的变化。曲线上任一点的斜率是偏导数 $(\partial U / \partial T)_V$ 。

热容是容量性质: 如100 g水的热容是1 g水的100倍 (因此, 升高同样的温度需要吸收100倍热量)。摩尔定容热容 (molar heat capacity at

则有

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 3ax^2y \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = ax^3 + 2by$$

然后, 若 x 和 y 变化无穷小, 则 f 的改变为

$$df = 3ax^2y dx + (ax^3 + 2by)dy$$

为了验证二阶偏导数与求导顺序无关, 验证结果为

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial (3ax^2y)}{\partial y} \right]_x = 3ax^2$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[\frac{\partial (ax^3 + 2by)}{\partial x} \right]_y = 3ax^2$$

现在假设 x 和 y 与变量 z 有关 (如 x 、 y 和 z 可对应于 p 、 V 和 T), 则有以下关系:

关系1 在 z 保持不变的情况下考虑 x 的变化:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

关系2

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z}$$

关系3

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

结合关系2和关系3就得到欧拉循环求导关系式 (Euler chain relation):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$$

欧拉循环求导关系式

constant volume) $C_{V,m} = C_V/n$ 是每摩尔物质的热容, 是强度性质 (所有摩尔量都是强度性质)。对于某些方面的应用, 知道某物质的比热容 (specific heat capacity) (更多非正式情况下称为“比热”) 非常有用, 比热容就是某物质的热容除以物质的质量得到的数值, $C_{V,s} = C_V/m$, 质量的单位常用克表示。室温下水的比热容约为 $4.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。一般情况下, 热容与温度有关, 随温度的下降而减小, 但在室温及稍高于室温的较小温度范围内, 热容的变化很小, 近似计算中, 可将热容看作与温度几乎无关的量。

可以用热容建立起等容系统内能变化与温度变化的关系。根据式 (2A.14) 可以得到

$$dU = C_V dT$$

加热时的内能变化
[定容]

(2A.15a)

也就是说，定容条件下，温度的无穷小变化引起内能的无穷小变化，比例常数就是 C_V 。若在感兴趣的温度范围内热容与温度无关，则有

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_2 - T_1)$$

对于宏观可测量的温度变化 ΔT 所引起的宏观可测量的内能变化量 ΔU ，有

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

加热时的内能变化
[定容]

(2A.15b)

由于内能变化量等于定容热 [式 (2A.11b)]，式 (2A.15b) 也可写成

$$q_V = C_V \Delta T$$

(2A.16)

此式为测量系统热容提供了一种简便的方法：测量定容条件下系统吸收的热和系统的温度升高值，热与温度升高的比值 ($q_V/\Delta T$) 就是系统的定容热容。较大的热容意味着，一定量的热所引起的温度升高值较小（系统对热具有更高的容纳能力）。

简要说明2A.6

将 55 W 电加热器置入体积恒定的绝热容器内的气体中，通电 120 s，测得气体的温度升高了 5.0 °C（即 5.0 K）。供热量为 $55\text{ W} \times 120\text{ s} = 6.6\text{ kJ}$ （ $1\text{ J} = 1\text{ W} \cdot \text{s}$ ），因此可得到气体的热容：
$$C_V = \frac{6.6\text{ kJ}}{5.0\text{ K}} = 1.3\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

概念清单

- ☐ 1. 对抗反向作用力的运动就会产生功。
- ☐ 2. 能量是做功的能力。
- ☐ 3. 放热过程是系统向环境释放热量的过程。
- ☐ 4. 吸热过程是系统从环境吸收热量的过程。
- ☐ 5. 热是因温度差产生的能量传递过程。
- ☐ 6. 用分子术语来讲，功是利用环境中原子的有序运动的一种能量传递，热则是利用环境中原子的无序运动的一种能量传递。
- ☐ 7. 内能是系统内部的总能量，是一个状态函数。
- ☐ 8. 温度升高，内能增大。
- ☐ 9. 均分定理可用于估计每种经典运动形式对内能的贡献量。
- ☐ 10. 热力学第一定律指出隔离系统的内能是守恒的。
- ☐ 11. 自由膨胀（即对抗零外压膨胀）不做功。
- ☐ 12. 如果某变量的无穷小变化可使变化逆转，则此变化是可逆变化。
- ☐ 13. 为了实现可逆膨胀，外压在膨胀的每个阶段都要与系统压力无限接近。
- ☐ 14. 定容条件下传递的热量等于系统的内能变化。
- ☐ 15. 量热法用于测量热交换。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
热力学第一定律	$\Delta U = q + w$	惯例	2A.2
膨胀功	$dw = -p_{\text{ex}}dV$		2A.5a
等外压膨胀功	$w = -p_{\text{ex}}\Delta V$	自由膨胀时 $p_{\text{ex}} = 0$	2A.6
气体可逆膨胀功	$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$	定温，完美气体	2A.9
内能变化	$\Delta U = q_V$	定容，没有其他功	2A.11b
电加热	$q = It\Delta\phi$		2A.13
定容热容	$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	定义	2A.14

焓

► 为何需要学习这部分内容？

焓是讨论众多热力学过程（如等压条件下的物理变化和化学反应过程）的核心概念。

► 核心思想是什么？

焓变等于定压热。

► 需要哪些预备知识？

本专题要用到与内能有关的讨论（专题 2A），还要用到和完美气体有关的一些内容（专题 1A）。

当系统发生任意体积变化时，内能变化并不等于系统 - 环境间传递的热。例如，系统在等压条件下发生膨胀或压缩时，系统从环境中吸收的热中一部分会通过做功方式重新回到环境中（图 2B.1），这就导致 $dU < dq$ 。等压条件下，系统 - 环境间传递的热等于系统另一个热力学性质的变化量，这个热力学性质就是“焓”。

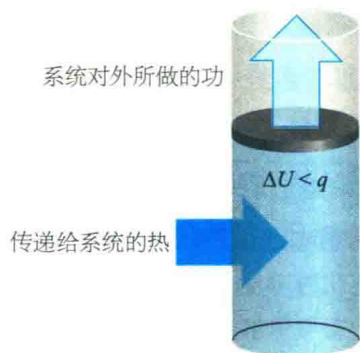


图 2B.1 系统在对抗等外压并且发生任意体积变化时，系统从环境中吸收的热的一部分会通过做功方式重新回到环境中。这种情况下，内能变化就小于系统 - 环境间传递的热

2B.1 焓的定义

焓 H 的定义为

$$H = U + pV \quad \text{焓 [定义]} \quad (2B.1)$$

式中 p 是系统的压力， V 是系统的体积。因为 U 、 p 、 V 都是状态函数，所以焓也是状态函数。与任何状

态函数一样，任何始态和终态之间焓的变化量 ΔH 与两状态之间的变化途径无关。

(a) 焓变和热交换

根据式 (2B.1) 中焓的定义，可以得到一个重要结论：焓变等于定压条件下系统 - 环境间传递的热。

如何完成？2B.1

定压条件下焓变与热交换之间的关系式推导

在典型的热力学推导过程中，常用方法是对一些相关量进行连续定义，然后再引入适当的限制条件，最终得出推导结果。

步骤 1 根据 H 的定义写出 $H + dH$ 的表达式

当系统发生一般的无穷小状态变化时，系统的 U 变化到 $U + dU$ ， p 变化到 $p + dp$ ， V 变化到 $V + dV$ ，根据式 (2B.1)， H 变化到

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV \end{aligned}$$

最后一项是两个无穷小量的乘积，可以忽略。注意到右边的 $U + pV = H$ （蓝色表示的项），所以有

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

因此有

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

步骤 2 引入 dU 的定义

因为 $dU = dq + dw$ ，上述表达式可以写成

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

步骤3 引入适当的限制条件

如果系统与压力为 p 的环境之间达到力平衡,并且只做膨胀功,则有 $\mathrm{d}w = -pdV$,就可消去另一个 pdV 项,则

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q + V\mathrm{d}p$$

定压条件下, $\mathrm{d}p = 0$, 所以有

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q \text{ (定压, 无额外功)}$$

用下标 p 表示定压条件, 则上式就可以写成

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}q_p \quad \text{定压时传递的热 [无穷小变化]} \quad (2B.2a)$$

式(2B.2a)表明, 如果没有额外(非膨胀)功, 系统的焓变等于定压热。

步骤4 积分计算 ΔH

定压下沿状态 i 和 f 之间的变化途径对式(2B.2a)进行积分, 可得

$$\int_i^f \mathrm{d}H = \int_i^f \mathrm{d}q$$

注意, $\mathrm{d}q$ 的积分不能写成 Δq , 因为 q 与 H 不同, q 不是状态函数, $q_f - q_i$ 是没有意义的。最后得到的结果是

$$\Delta H = q_p \quad \text{定压时传递的热 [可测量变化]} \quad (2B.2b)$$

简要说明2B.1

在1.0 atm压力下, 用12 V电源通过电阻对水加热使其沸腾, 通电时间为300 s, 通电电流为0.50 A, 发现有0.798 g的水蒸发为蒸汽。过程中系统的焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H &= q_p = It\Delta\phi = 0.50 \text{ A} \times 300 \text{ s} \times 12 \text{ V} \\ &= (0.50 \times 300 \times 12) \text{ J} \end{aligned}$$

式中 $1 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s} = 1 \text{ J}$ 。因为0.798 g水是 $(0.798 \text{ g})/(18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = (0.798/18.02) \text{ mol}$, 则每摩尔 H_2O 的蒸发焓为

$$\Delta H_m = \frac{(0.50 \times 300 \times 12) \text{ J}}{(0.798/18.02) \text{ mol}} = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) 量热法

通过测量等压下物理变化或化学变化过程中的温度变化, 可以定量地测量焓变。研究等压过程的量热仪称为等压量热计(isobaric calorimeter)。大气压下的绝热容器就是等压量热计的一个简单例子, 可以通过测量容器中系统的温度变化得到反应过程释放的热。一定量物质在有氧燃烧的情况下, 可以用绝热火焰量热计(adiabatic flame calorimeter)测量燃烧反应的 ΔT (图2B.2)。然而, 最复杂的测量焓变的方法是使

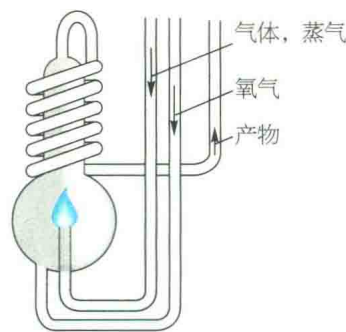


图2B.2 等压绝热火焰量热计是由图示的组成部分浸入不断搅拌的水浴中构成的装置。发生燃烧时, 已知量反应物燃料产生火焰, 测量燃烧过程中温度的升高值

用差示扫描量热计(DSC), 这种量热计的相关原理将在专题2C中阐述。也可以用非量热法测量焓变和内能变化(专题6C)。

一种测量 ΔH 的方法是: 用弹式量热计测量出内能变化(专题2A), 然后再将 ΔU 转换成 ΔH 。固体和液体的摩尔体积很小, 所以其 pV_m 也非常小, 它们的摩尔焓和摩尔内能几乎是相等的($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$)。因此, 若某变化过程只涉及固体或液体, 则过程引起的 ΔH 和 ΔU 就几乎相等, 这些过程对应的体积变化很小, 过程中系统对环境做的功可忽略不计, 因此变化过程中产生的热就全部被保留在系统中。

例题2B.1 建立 ΔH 和 ΔU 的关系

当方解石型 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 转化为文石型 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 时, 摩尔内能变化为 $+0.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算当压力为1.0 bar时, 摩尔焓变与摩尔内能变化的差值。已知方解石型 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的质量密度为 $2.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 文石型 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的质量密度为 $2.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

整理思路 可以从物质的焓与内能之间的关系[式(2B.1)]出发来考虑解决问题。需要用压力和摩尔体积变化量表示出物质的焓变与内能变化之间的差值, 摩尔体积变化量可以根据摩尔质量 M 和质量密度 ρ 计算, 这里 $\rho = M/V_m$ 。

解: 发生 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的相转变时, 过程的焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= H_m(\text{a}) - H_m(\text{c}) \\ &= [U_m(\text{a}) + pV_m(\text{a})] - [U_m(\text{c}) + pV_m(\text{c})] \\ &= \Delta U_m + p[V_m(\text{a}) - V_m(\text{c})] \end{aligned}$$

式中 a 表示文石型, c 为方解石型。然后将 $V_m = M/\rho$ 代入, 得

图2B.3 定压热容是系统的焓随温度变化曲线(等压下)在某给定温度下切线的斜率。对于气体,在给定的温度下,焓随温度变化曲线的斜率比内能随温度变化曲线的斜率大, $C_{p,m}$ 大于 $C_{v,m}$ 。

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{等压}) \quad (2B.6b)$$

因为焓变等于定压热, 该式的实用形式为

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2B.7)$$

式(2B.7)给出了一种测量样品定压热容的方法, 即可以通过测量等压条件下(如大气压力下系统的任意膨胀过程)系统-环境间传递的热和系统的温度升高值得到定压热容。

当温度范围比较小时, 热容随温度的变化有时可以忽略不计, 这时热容可近似看作定值。对于单原子完美气体, 这样的近似处理已经可以得到很精确的结果, 但对于有些物质, 就需要考虑热容随温度的变化情况。这时, 可以用下面这个近似经验关系式得到不同温度下的摩尔定压热容:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2B.8)$$

式中 a 、 b 和 c 是与温度无关的经验参数(表2B.1)。可以根据该表达式对实验数据进行拟合, 得到上述几个经验参数的具体数值。

表2B.1 摩尔定压热容随温度的变化*

$$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$$

	a	$b/(10^{-3} \text{K}^{-1})$	$c/(10^5 \text{K}^2)$
C(s, 石墨)	16.86	4.77	-8.54
CO ₂ (g)	44.22	8.79	-8.62
H ₂ O(l)	75.29	0	0
N ₂ (g)	28.58	3.77	-0.50

* 更多的数据参见资源部分。

例题 2B.2 计算焓随温度的变化

将 N₂ 从 25 °C 加热到 100 °C, N₂ 的摩尔焓变是多少? 可以利用表 2B.1 中相关的热容值信息进行计算。

整理思路 在这个温度范围内, N₂ 的热容随温度变化显著, 无法使用式(2B.6b)(该式的适用条件是物质的热容恒定, 不随温度变化)进行计算。因此, 可将式(2B.8)中热容与温度的关系代入式(2B.6a)中, 并在 25 °C (298 K) 到 100 °C (373 K) 的温度范围内, 对得到的表达式进行积分, 得到问题的答案。

解: 为方便起见, 将温度表示为 T_1 (298 K) 和 T_2 (373 K)。需要积分的公式为

$$\int_{H_m(T_1)}^{H_m(T_2)} dH_m = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

利用资源部分 A.1 积分公式, 对上式中的每一项进行积分, 可以得到

$$H_m(T_2) - H_m(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

代入数据后就得到

$$H_m(373 \text{ K}) = H_m(298 \text{ K}) + 2.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

说明 假设热容值取 $29.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [该值为式(2B.8)在 $T = 298 \text{ K}$ 时的值], 则计算出来的两个温度下 N₂ 焓的差值为 $2.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个计算结果与精确的计算结果相差不大。

自测题 2B.2 温度很低的情况下, 固体的热容与 T^3 成正比, $C_{p,m} = aT^3$ 。某固体物质温度从 0 变化到温度 T (T 接近于 0) 时, 这种固体物质的焓变是多少?

$$\int_0^T C_{p,m} dT = \int_0^T aT^3 dT = \frac{a}{4} T^4$$

(b) 热容间的关系

大多数系统是在等压下加热膨胀, 在这种情况下, 系统对环境做功, 因此膨胀过程中系统吸收的热量会有一部分又通过做功的方式被还回到环境中, 导致在等压条件下加热时系统温度的升高值会比等容条件下低一些。吸收同样的热量所产生的温度升高值较小时, 就意味着系统有更大的热容。因此, 大多数情况下, 系统的定压热容都大于其定容热容。在专题 2D 中将看到, 完美气体的定压热容和定容热容之间存在一个简单关系:

$$C_p - C_V = nR \quad \text{热容间的关系} \quad (2B.9)$$

[完美气体]

这个关系式表明, 完美气体的摩尔定压热容大约比其摩尔定容热容大 $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于单原子气体的摩尔定容热容大约只有 $\frac{3}{2}R = 12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (专题 2A), 摩尔定容热容与摩尔定压热容之间出现 $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的差值, 这明显就比较大了, 必须要加以考虑。对于凝聚相来说, 定压热容和定容热容的数值是非常接近的, 两者的差别通常可以忽略不计。

概念清单

- ☐ 1. 定压热等于系统的**焓变**。
- ☐ 2. 焓变可以在定压量热仪中进行测量。
- ☐ 3. **定压热容**等于焓随温度的变化率。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
焓	$H = U + pV$	定义	2B.1
定压热	$dH = dq_p, \Delta H = q_p$	无额外功	2B.2
温度 T 时 ΔH 和 ΔU 之间的关系	$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$	凝聚相的摩尔体积忽略不计	2B.4
定压热容	$C_p = (\partial H / \partial T)_p$	定义	2B.5
热容之间的关系	$C_p - C_v = nR$	完美气体	2B.9

热化学

► 为何需要学习这部分内容？

热化学是热力学在化学中的主要应用之一。热化学数据可用于计算包括那些与燃料燃烧及食物消耗有关的化学反应在内的相关化学反应的反应热。热化学数据也广泛用于热力学的其他化学应用中。

► 核心思想是什么？

将不同反应的反应焓组合起来，就可以得到其他化学反应的焓变。

► 需要哪些预备知识？

需要了解焓的定义及焓是状态函数（专题 2B）。在学习反应焓变与温度关系方面的内容时，需要用到有关热容的知识（专题 2B）。

研究化学反应热现象的学科称为**热化学**（thermochemistry）。因反应器中的反应混合物可以看成热力学系统，反应系统与环境之间在反应过程中会发生能量交换，热化学就成为热力学的一个分支。因此，量热法可以用来测量出化学反应过程中吸收或损失的热量；并且，等容反应过程中的热 q 可以看成反应系统的内能变化（专题 2A），等压反应过程中的热 q 可以看成反应系统的焓变（专题 2B）。反过来，如果知道了某反应的 ΔU 或 ΔH ，也就可以知道该反应可以产生多少热。

专题 2A 中已指出，一个可以向环境释放热的过程为放热过程，可以从环境中吸收热量的过程为吸热过程。等压下，系统向环境放热时焓会减小。因此，放热的反应过程也就是 $\Delta H < 0$ 的过程，这样的过程是**放焓的**（exenthalpic）。相反，系统从环境吸热时焓会增大，吸热的反应过程就是 $\Delta H > 0$ 的过程，这样的过程是**吸焓的**（endenthalpic）：

放热（焓）过程： $\Delta H < 0$

吸热（焓）过程： $\Delta H > 0$

2C.1 标准焓变

有关的焓变数据通常都是在标准条件下发生的过程的焓变值，**标准焓变**（standard enthalpy change） ΔH° 就是标准状态的始态物质转变为标准状态的终态物质的过程中产生的焓变：

给定温度下某物质的**标准状态**（standard state）就是 1 bar 压力下的纯态。

标准状态的指定

例如，298 K 时液体乙醇的标准状态是 298 K 和 1 bar 下的纯液体乙醇，500 K 时固体铁的标准状态是 500 K 和 1 bar 下的纯铁。溶液标准状态定义要复杂一些（专题 5E）。某个化学反应或物理过程的标准焓变就是同一温度下的标准状态产物与标准状态反应物焓的差值。

标准蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ 就是标准焓变的一个例子。标准蒸发焓是 1 bar 压力下 1 mol 纯液体蒸发变成 1 bar 压力下气体的焓变。例如：



$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(373 \text{ K}) = +40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不同实例表明，任何温度下都有其相应的标准焓变。然而，常规热力学数据都是指 298.15 K 下的数据。除非有特别说明，或已在 ΔH° 后注明了温度，否则，本书中的热力学数据代表的都是常

规温度 298 K 下的数据。

实用小贴士 在 $\Delta_{\text{vap}}H$ 这样的写法中, 把表示转变过程的名称标注在符号 Δ 右下方的写法是目前书写惯例。但是, 像 ΔH_{vap} 这样的旧书写惯例仍然在广泛使用。目前的书写惯例更符合逻辑, 因为下标表示的是变化过程的类型, 而不是表示变化过程中观测的物理量。

(a) 物理变化的焓变

伴随物理状态变化的标准摩尔焓变称为**标准转化焓** (standard enthalpy of transition), 用 $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ 表示 (表 2C.1)。标准蒸发焓 (standard enthalpy of vaporization) $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ 是标准转化焓的一个例子, 另一个例子是**标准熔化焓** (standard enthalpy of fusion) $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$, 即固体熔化变成液体的过程中产生的标准摩尔焓变, 表示如下:



$$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus(273 \text{ K}) = +6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如在本例中, 有时方便知道转变温度及常规温度 298 K 下的标准摩尔焓变。表 2C.2 总结了热化学中遇到的不同类型的焓变。

表 2C.1 转变温度下的标准熔化焓和标准蒸发焓*

物质	T_f/K	标准熔化焓 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T_b/K	标准蒸发焓 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656 (298 K 时为 44.016)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* 更多的数据参见资源部分。

焓是状态函数, 因此焓变与状态间的具体变化途径无关。焓的这一特征在热化学中具有重要意义, 因为这意味着在给定的始态和终态之间无论怎样变化, 都可以得到相同的 $\Delta H^\ominus$ 。例如, 固体转化为气体的过程, 可以通过升华过程 (从固体直接转化为蒸气) 一步完成, 也可以通过先熔化成液体再汽化为气体两步完成:



表 2C.2 反应焓和转变焓

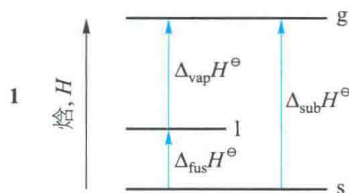
转变	过程	符号*
相变	相 $\alpha \longrightarrow$ 相 β	$\Delta_{\text{trs}}H$
熔化	$\text{s} \longrightarrow \text{l}$	$\Delta_{\text{fus}}H$
蒸发	$\text{l} \longrightarrow \text{g}$	$\Delta_{\text{vap}}H$
升华	$\text{s} \longrightarrow \text{g}$	$\Delta_{\text{sub}}H$
混合	纯组分 $\longrightarrow$ 混合物	$\Delta_{\text{mix}}H$
溶解	溶质 $\longrightarrow$ 溶液	$\Delta_{\text{sol}}H$
水化	$\text{X}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{X}^+(\text{aq})$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
原子化	化学组分 (s, l, g) $\longrightarrow$ 原子 (g)	$\Delta_{\text{at}}H$
离子化	$\text{X}(\text{g}) \longrightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ion}}H$
得电子	$\text{X}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{X}^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{eg}}H$
反应	反应物 $\longrightarrow$ 产物	$\Delta_{\text{r}}H$
燃烧	化合物 (s, l, g) + $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l, g})$	$\Delta_{\text{c}}H$
生成反应	单质 $\longrightarrow$ 化合物	$\Delta_{\text{f}}H$
活化	反应物 $\longrightarrow$ 活化配合物	$\Delta^\ddagger H$

* 所有的量都是摩尔量。

由于间接途径得到的总结果与直接途径得到的结果相同, 因此每条途径的总焓变是相同的 (1), 并且有 (过程中温度相同):

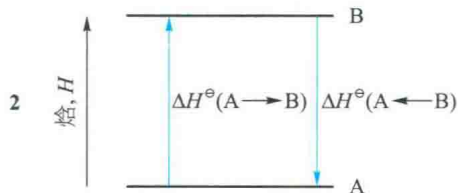
$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus + \Delta_{\text{vap}}H^\ominus \quad (2\text{C.1})$$

因熔化焓都是正值, 由此可知, 物质的升华焓大于其蒸发焓 (在给定温度下)。



根据焓 H 是状态函数, 还能得出另一个结论, 即正向过程的标准焓变是其逆向过程标准焓变的负值 (2):

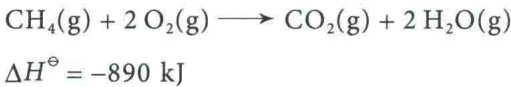
$$\Delta H^\ominus(\text{A} \longrightarrow \text{B}) = -\Delta H^\ominus(\text{A} \longleftarrow \text{B}) \quad (2\text{C.2})$$



例如, 298 K 时水的蒸发焓为 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该温度下水蒸气的冷凝焓就是 $-44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(b) 化学变化的焓变

可以用两种方式表示化学反应过程产生的焓变。一种方式是用**热化学方程式**（thermochemical equation）表示，热化学方程式就是带有相应标准焓变的化学反应方程式：

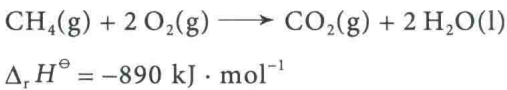


这里的 $\Delta H^\ominus$ 就是标准状态反应物转变为标准状态产物的焓变：

标准状态下纯反应物组分 $\longrightarrow$ 标准状态下纯产物组分

除溶液中发生的离子反应外，在其他类型反应过程中，纯反应物组分混合过程的焓变及反应产物分离成纯产物组分过程的焓变，都比反应步骤本身产生的焓变要小得多。对于这里的甲烷燃烧反应，反应的标准焓变表示的就是，1 bar 压力下 1 mol 纯 CH_4 气体与 1 bar 压力下 2 mol 纯 O_2 气体完全反应，生成 1 bar 压力下 1 mol 纯 CO_2 气体和 1 bar 压力下 2 mol 纯液态 H_2O 的过程的焓变值，这里给出的焓变数据是 298.15 K 下的反应焓变值。

另一种表示化学反应过程焓变的方式是在写出化学反应方程式的同时，给出**标准反应焓**（standard reaction enthalpy） $\Delta_r H^\ominus$ （或者称为反应的标准焓）。因此，对于 298 K 下甲烷燃烧反应，可以写出



对于 $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow 3\text{C} + \text{D}$ 这样的反应，标准反应焓为

$$\Delta_r H^\ominus = [3H_m^\ominus(\text{C}) + H_m^\ominus(\text{D})] - [2H_m^\ominus(\text{A}) + H_m^\ominus(\text{B})]$$

这里 $H_m^\ominus(\text{J})$ 是反应温度下反应组分J的标准摩尔焓。注意，这里需要弄清楚 $\Delta_r H^\ominus$ 为什么表示的是“每摩尔”焓变，这是由于在这个表达式中用到的概念都是每个反应组分的摩尔焓，在理解 $\Delta_r H^\ominus$ 的“每摩尔”含义时，要考虑到反应方程式中的化学计量系数。在这个例子中，“每摩尔”表示的实际上是“每 2 mol A”“每 1 mol B”“每

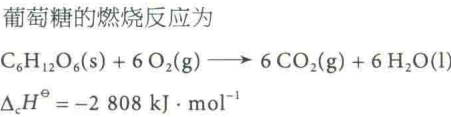
3 mol C”或“每 1 mol D”。 $\Delta_r H^\ominus$ 的一般表达式为

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu H_m^\ominus \quad \text{标准反应焓 [定义]} \quad (2\text{C.3})$$

这里，每个组分的摩尔焓乘以相应组分的（量纲为 1 和正的）化学计量系数 ν 。但是，这个正式定义几乎没有实用价值，因为式中每个组分的标准摩尔焓的绝对值无法测量，也就无法根据这个表达式直接计算 $\Delta_r H^\ominus$ ；要解决这个问题，就需要用到将要在 2C.2 节中讨论的解决方案。

有些标准反应焓具有特殊的名称和意义。例如，**标准燃烧焓**（standard enthalpy of combustion） $\Delta_c H^\ominus$ 指的就是含有 C、H 和 O 元素的有机化合物氧化燃烧变成气态 CO_2 和液态 H_2O 的标准反应焓，如果有机化合物中含有 N 元素，就设定燃烧反应后 N 元素转变为气态 N_2 。

简要说明 2C.1



此数据表明，标准条件下（298 K），燃烧 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 可以释放 2 808 kJ 的热量。表 2C.3 列出了更多的标准燃烧焓数据。

表 2C.3 298 K 时一些有机化合物的标准燃烧焓*

	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
苯, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3 268
乙烷, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1 560
葡萄糖, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2 808
甲烷, $\text{CH}_4(\text{g})$	-890
甲醇, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-721

* 更多的数据参见资源部分。

(c) 赫斯定律

将不同标准反应焓数据组合起来，可以得到其他相关反应的焓变，这是热力学第一定律的具体应用，称为**赫斯定律**（Hess’s law）：

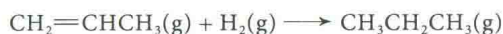
某化学反应的标准反应焓等于分步完成该反应时各步反应的标准焓变之和。

这里并不要求其中的每步反应都是切实可行

的反应步骤：它们可以是“假想”的反应步骤。在书写这些反应步骤时的唯一要求就是，反应方程式必须满足质量守恒条件。赫斯定律的热力学基础是 $\Delta_r H^\ominus$ 的大小与具体变化途径无关。赫斯定律的重要性在于，对于反应热难以直接测定的化学反应，可以根据其他相关反应的反应热数据间接得到这些反应的反应热。

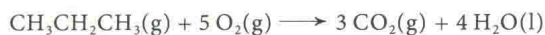
例题 2C.1 赫斯定律的应用

丙烯加氢反应



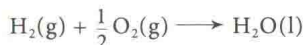
的标准反应焓为 $-124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

丙烷燃烧反应



的标准反应焓为 $-2\,220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

水生成反应



的标准反应焓为 $-286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算丙烯的标准燃烧焓。

整理思路 解决这一问题时需要做的事情就是，根据相关反应方程式组合得到需要求解的热化学方程式。可以通过有关反应方程式的相加或相减，结合必要的其他反应方程式，得到需要的反应方程式，然后再按同样的加减步骤对相关反应的焓变进行加减运算。

解：燃烧反应为



可以根据下列反应的加和得到这个反应方程式：

	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2 220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2 058

自测题 2C.1 根据液态苯的标准燃烧焓 ($-3\,268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和液态环己烷的标准燃烧焓 ($-3\,920 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，计算液态苯加氢反应的标准焓。

标准焓变 $\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

态的单质生成该化合物的标准反应焓。

单质的指定参考态 (reference state)

是指给定温度和 1 bar 压力下的最稳定状态。

参考态
的指定

例如，298 K 下氮的参考态是气态 N_2 ，汞的参考态是液态汞，碳的参考态是石墨，锡的参考态是白锡（金属）。在关于参考态的一般规定中，有一个元素是例外的，就是磷的参考态被确定为白磷，尽管磷元素的这种同素异形体并不是最稳定形式，但白磷却是最容易重复制得的单质磷。标准生成焓表示的是每摩尔化合物分子或分子单位（对于离子物质）的焓。例如，298 K 下液态苯的标准生成焓针对的反应是



苯的标准生成焓数值为 $+49.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所有温度下，处于参考态的单质的标准生成焓都为零，因为这样的标准生成焓就是如 $\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g})$ 这样的“零”反应的焓变。表 2C.4 和表 2C.5 列出了一些物质的标准生成焓数据，更多物质的标准生成焓数据可在资源部分中查找。

因为无法制备出只单独含有阳离子或只单独含有阴离子的溶液，因此，处理溶液中离子的标准生成焓时会遇到一个特殊问题。为了解决这个问题，任一温度下氢离子的标准生成焓被定义为零：

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad \text{[溶液中离子] [惯例]} \quad (2\text{C.4})$$

表 2C.4 298 K 时一些无机化合物的标准生成焓*

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	+50.63
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9.16
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.15
$\text{KCl}(\text{s})$	-436.75

* 更多的数据参见资源部分。

2C.2 标准生成焓

某物质的标准生成焓 (standard enthalpy of formation) $\Delta_f H^\ominus$ ，是指由构成该化合物指定参考

表2C.5 298 K时一些有机化合物的标准生成焓*

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$	-156
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.66
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$	-277.69

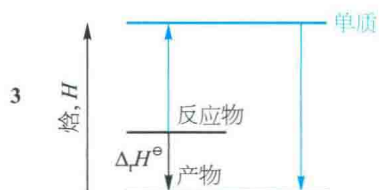
* 更多的数据参见资源部分。

简要说明2C.2

如果 $\text{HBr}(\text{aq})$ 的标准生成焓为 $-122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么这个数值被全部看成是生成 $\text{Br}^-(\text{aq})$ 的焓变， $\Delta_f H^\ominus(\text{Br}^-, \text{aq}) = -122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个数据就可以与其他数据[如 $\text{AgBr}(\text{aq})$ 的标准生成焓数据]结合起来，得到 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 的标准生成焓数据。可以通过这种方式不断得到更多离子的标准生成焓数据。本质上，这个定义是把每个离子的实际标准生成焓数值调整了一个固定的数值，调整之后，其中的一种离子，也就是 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的标准生成焓数值变成了零。

从概念上讲，一个化学反应可看作先将反应物分解成参考态单质，再将这些单质重组为产物的过程，总反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 就是分解步骤的焓变和生成步骤的焓变的总和。由于分解步骤是生成步骤的逆过程，分解步骤的焓变即为生成步骤焓变的负值(3)。因此，在物质标准生成焓方面，根据下式就足以计算出任何反应的焓变：

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu \Delta_f H^\ominus \quad \text{标准反应焓} \quad \text{[用于实际计算]} \quad (2\text{C.5a})$$



参与反应的各个组分的生成焓需要乘以其相应的化学计量系数。这样的处理方式使式(2C.3)中的正式定义转化为可用于实际计算的公式。这样的结果也可以在引入**化学计量数**(stoichiometric number) ν_i (与化学计量系数不同)的情况下用更精致的公式表示，在产物的 ν_i 取正值、反应物的 ν_i 取负值的情况下，有

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\ominus(\text{J}) \quad (2\text{C.5b})$$

化学计量数有正负号，用 ν_i 或 $\nu(\text{J})$ 表示，而化学计量系数都是正值，用没有下标的 ν 表示。

简要说明2C.3

根据式(2C.5a)，反应 $2\text{HN}_3(\text{l}) + 2\text{NO}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 4\text{N}_2(\text{g})$ 的标准焓变的计算结果为

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= [\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, \text{g})] - \\ &\quad [2\Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g})] \\ &= (-187.78 + 4 \times 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &\quad (2 \times 264.0 + 2 \times 90.25) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -896.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

若使用式(2C.5b)计算， $\nu(\text{HN}_3) = -2$ ， $\nu(\text{NO}) = -2$ ， $\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = +1$ ， $\nu(\text{N}_2) = +4$ ，可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) - \\ &\quad 2\Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, \text{l}) - 2\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g}) \end{aligned}$$

计算出来的结果相同。

2C.3 反应焓与温度的关系

已测得许多不同温度下的标准反应焓数据，但是，在缺少相关实测数据的情况下，也可以根据物质的热容数据和其他温度下的标准反应焓数据，计算目标温度下的标准反应焓(图2C.1)。许多情况下，实测的热容数据要比实测的反应焓数据更准确，因此，在有热容数据可用的情况下，通过下面将要介绍的计算方法计算出来的反应焓数据，要比实验直接测量出来的反应焓数据更准确。

根据式(2B.6a) ($dH = C_p dT$)，将某物质从温度 T_1 加热到温度 T_2 的过程中，其焓就从 $H(T_1)$ 变化到

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2\text{C.6})$$

(这里已假设在给定的温度范围内没有发生相变)

由于此式适用于参与反应的任一反应组分，标准反应焓从 $\Delta_r H^\ominus(T_1)$ 变化到

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad \text{基尔霍夫定律} \quad (2\text{C.7a})$$

式中 $\Delta_r C_p$ 是在标准状态下，乘以反应式中化学计

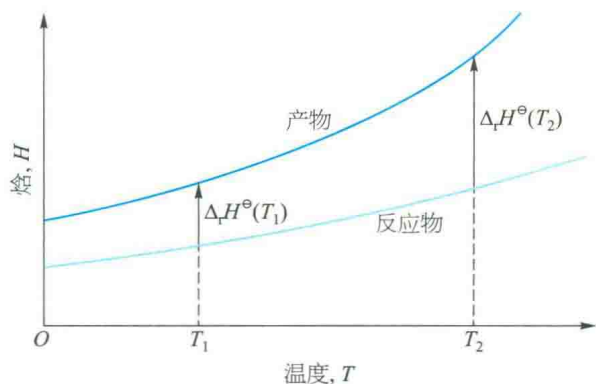


图2C.1 温度升高, 产物和反应物的焓都会增加, 但增加的程度会有差异。针对不同的物质, 焓随温度的变化情况与该物质的热容有关。一个化学反应的焓变体现的是产物焓和反应物焓随温度变化的差异性

量系数之后的产物和反应物摩尔热容的差值:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu_i C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu_j C_{p,m}^\ominus \quad (2C.7b)$$

或者根据式 (2C.5b) 的表示方式写成

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_j \nu_j C_{p,m}^\ominus (J) \quad (2C.7c)$$

式 (2C.7a) 称为**基尔霍夫定律** (Kirchhoff's law)。通常在假定 $\Delta_r C_p^\ominus$ 与温度无关的情况下即可得到比较好的近似计算结果, 至少在合理的有限温度范围内是如此。虽然每种反应组分的热容可能会随着温度的变化而变化, 但不同组分热容的差值随温度的变化较小。某些情况下, 使用式 (2C.7a) 时要考虑温度对热容的影响, 如果在 T_1 到 T_2 的温度范围内 $\Delta_r C_p^\ominus$ 很大程度上与温度无关, 则式 (2C.7a) 中的积分项的积分结果就是 $(T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\ominus$, 则式 (2C.7a) 就可写成

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1) \quad \text{基尔霍夫定律的积分形式} \quad (2C.7d)$$

例题 2C.2 基尔霍夫定律的应用

298 K 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准生成焓为 $-241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相关的摩尔定压热容如下: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2(\text{g})$: $28.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{g})$: $29.37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假设热容与温度无关, 计算 100 °C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

整理思路 在 T_1 到 T_2 范围内, 当 $\Delta_r C_p^\ominus$ 与温度无关时, 可以应用基尔霍夫定律的积分形式 [式 (2C.7d)]。为此, 先写出化学方程式, 弄清楚每个反应组分的化学

计量系数, 然后再代入相关数据即可计算出 $\Delta_r C_p^\ominus$ 。

解: 反应为 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 所以有

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g})]$$

$$= -9.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

于是就可以得到

$$\Delta_r H^\ominus(373 \text{ K}) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} +$$

$$75 \text{ K} \times (-9.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -242.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

自测题 2C.2 根据表 2C.5 中的数据和资源部分中的热容数据, 计算环己烷 $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ 在 400 K 时的标准生成焓。

1. 1000 · 10 191- · 2025

2C.4 实验技术

热化学的经典工具是量热计 (专题 2A 和 2B)。然而, 技术的发展已经能够实现对质量只有几毫克的样品进行热量测量。

(a) 差示扫描量热法

差示扫描量热计 (differential scanning calorimeter, DSC) 可测量出等压条件下物理变化或化学反应过程中样品吸收或释放的热。“差示”一词的含义是, DSC 对样品的分析测量是在以那些在测量过程没有发生物理变化或化学反应的物质为参照物的基础上完成。“扫描”一词的含义则是指, 在分析测量过程中, 样品和参照物的温度是在连续升高或者说被扫描。

DSC 由两个小隔室组成, 可通过电加热方式对两个小隔室进行恒速升温。在温度线性扫描过程中, t 时刻的温度为 $T = T_0 + \alpha t$, 其中 T_0 为初始温度, α 为温度扫描速率。在整个分析过程中, 由计算机控制加热电源的输入功率, 以确保被测样品室和参照物室中的温度完全一致 (图 2C.2)。

如果温度 T 下样品没有发生物理变化或化学反应, 则样品吸收的热记为 $q_p = C_p \Delta T$, 其中 $\Delta T = T - T_0$, 并假设 C_p 与温度无关。因为 $T = T_0 + \alpha t$, 所以 $\Delta T = \alpha t$ 。如果升温过程中样品

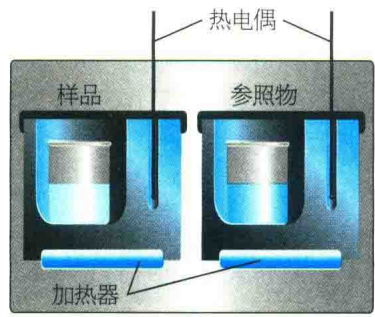


图2C.2 差示扫描量热计（分别在两个完全一样的金属热池对样品和参照物同步加热。为了保持两个金属热池的温度完全相等，需要向两个金属热池输入不同的加热功率，而量热计的输出信号就是分别向两个金属热池输入的加热功率的差值）

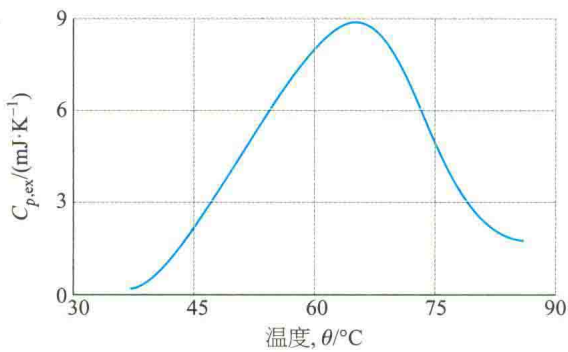


图2C.3 pH=2.45时蛋白泛素的热-温图[该蛋白质在温度达到45℃时仍然保持其原有结构，当温度再继续升高时，就会出现热致构象变化。本图改编自B.Chowdhry, S. LeHarne. *J. Chem. Educ.* 74, 236(1997)]

发生了化学反应或物理变化，则样品温度与参照物温度产生相同变化时样品吸收的热为 $q_p + q_{p, \text{ex}}$ 。

$q_{p, \text{ex}}$ 的出现，表示在温度扫描过程中样品的定压热容由 C_p 变化为 $C_p + C_{p, \text{ex}}$ ：

$$C_{p, \text{ex}} = \frac{q_{p, \text{ex}}}{\Delta T} = \frac{q_{p, \text{ex}}}{\alpha t} = \frac{P_{\text{ex}}}{\alpha} \tag{2C.8}$$

式中 $P_{\text{ex}} = q_{p, \text{ex}}/t$ 是为使样品室和参照物室的温度相等而需要输入的额外功率。DSC的记录结果称为热-温图（thermogram），也就是 $C_{p, \text{ex}}$ 对温度 T 的变化曲线（图2C.3）。升温测试过程中的焓变则为

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p, \text{ex}} dT \tag{2C.9}$$

式中 T_1 和 T_2 分别是升温测试过程的起始温度和最终温度。这一关系式表明，焓变等于 $C_{p, \text{ex}}$ 对温度 T 作图所得曲线下的面积。

(b) 等温滴定量热法

等温滴定量热法（isothermal titration calorimetry, ITC）也是一种“差示”测量技术，测量过程就是将被测样品的热行为与基准物质的热行为进行比较。这种测量装置如图2C.4所示。其中一个导热容器的体积为几毫升，里面装有基准物质（如水）和一个加热功率为几毫瓦的加热器；另一个导热容器则装有试剂，如装含有结合位点的大分子溶液，这个容器中也装有一个加热器。在实验开始时，启动两个加热器，然后精确测量滴加到样品池中的第二种试剂的量（体积约为 1 mm^3 ），滴定过程中，通过调整输入加热功率使样品池和基准池维持恒定温差，同时对输入的加热功率进行连续监测。如果反应是放热反应，则需要输入的加热功率就比较小，如果反应是吸热反应，则需要输入的加热功率就比较大。

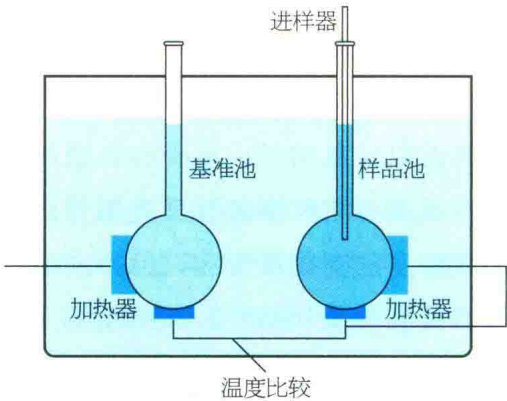


图2C.4 等温滴定量热法的测量装置示意图

图2C.5显示的是等温滴定量热法测量得到的典型结果，也就是维持恒定温差需要输入的功率变化：根据输入的功率和加热时长 Δt ，可以计算出第 i 次滴加试剂时输入的热量 $q_i = P_i \Delta t$ 。如果溶液体积为 V ，第 i 次滴加试剂时未反应试剂 A 的物质的量浓度为 c_i ，则该次滴加过程中 A 的浓度变化为 Δc_i ，滴定反应过程产生（或吸收）的热就是 $V \Delta_r H \Delta c_i = q_i$ 。已知反应物的初始浓度为每次滴定反应产生的 Δc_i 的和，则 q_i 的累积之和就是整个反应的 $\Delta_r H$ 。

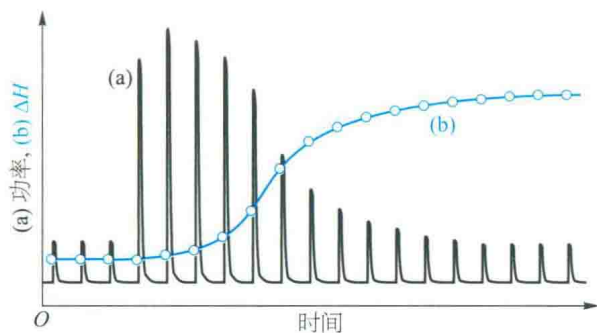


图 2C.5 (a) 每次滴加试剂时的输入功率记录; (b) 滴定过程中焓连续变化的累积之和

概念清单

- ☐ 1. **标准转变焓**等于标准状态下转变中的等压热。
- ☐ 2. 物质在一指定温度的**标准状态**是 1 bar 下的纯物质。
- ☐ 3. **热化学方程式**是标注焓变数据的化学反应方程式。
- ☐ 4. **赫斯定律**指出, 化学反应的标准反应焓等于分步完成该反应时各步反应的标准焓变之和。
- ☐ 5. **标准生成焓**是根据元素单质的参考态来进行定义的。
- ☐ 6. 元素单质的**参考态**是指定温度和 1 bar 下的最稳定状态。
- ☐ 7. **标准反应焓**可以表示成产物和反应物的标准生成焓的差值。
- ☐ 8. **基尔霍夫定律**描述的是反应焓与温度的关系。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
标准反应焓	$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu \Delta_f H^\ominus$ $\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f H^\ominus(\text{J})$	ν : 化学计量系数 ν_j : (带正、负号) 化学计量数	2C.5
基尔霍夫定律	$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$ $\Delta_r C_p^\ominus = \sum_j \nu_j C_{p,m}^\ominus(\text{J})$ $\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r C_p^\ominus$	如果 $\Delta_r C_p^\ominus$ 与温度无关	2C.7a 2C.7c 2C.7d

状态函数和全微分

► 为何需要学习这部分内容？

热力学可以提供不同性质之间的关系。本专题将介绍其关键程序即涉及状态函数的方程的处理方法。

► 核心思想是什么？

内能和焓是状态函数，这一事实导致了热力学性质之间的关系。

► 需要哪些预备知识？

需要了解内能和焓是状态函数（专题 2B 和 2C），并熟悉热容的概念，还需要能够使用几种涉及偏微分的简单关系式（专题 2A 中“化学家工具包 9”）。

状态函数 (state function) 是一种只与系统当前状态有关，而与其历史无关的性质。内能和焓是两个例子。其数值依赖于两个状态之间过程的物理量称为**过程函数 (path functions)**，到达某一状态而伴随的功和热是过程函数的例子。谈论特定状态的系统具有多少功或热是不恰当的。在任何一种情况下，以功或热传递的能量与两个状态之间发生的过程有关，而不是当前状态本身。

热力学丰富多彩的一个地方在于，它利用状态函数的数学性质来获得有关物理性质之间关系的深远结论，并因此建立令人无法预期的关联。该能力的重要实践意义在于可以通过组合不同性质的测量值来获取期待的性质的值。

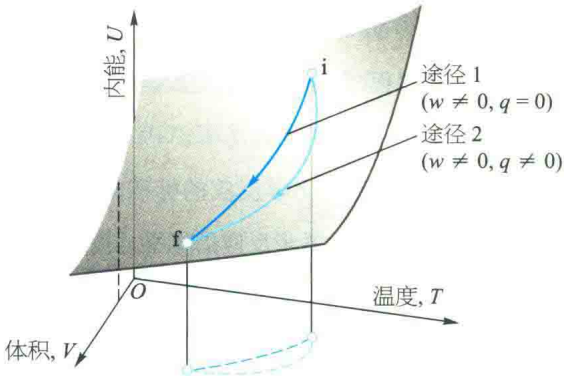


图 2D.1 随着系统体积和温度的变化，内能发生变化。绝热和非绝热过程分别表示为途径 1 和途径 2：它们对应的 q 和 w 的值不同，但是 ΔU 的值相同

的内能与之前相同（因为 U 是状态函数）。然而，在途径 2 中，能量 q' 以热的形式传递给系统，功 w' 也与 w 不同。功和热是过程函数。

如果系统通过某种途径（如加热）使 U 从 U_i 变化为 U_f ，总变化是沿途径的所有无穷小变化的总和（积分）：

$$\Delta U = \int_i^f dU \tag{2D.1}$$

ΔU 的值取决于系统的始态和终态，与它们之间的过程无关。通过说 dU 是一个“全微分”来表示这种与过程无关的积分。一般地，**全微分 (exact differential)** 是一个无穷小量，当其被积分时，所得结果与始态和终态之间的途径无关。

当系统被加热时，以热传递的总能量是途径上每一点贡献的总和：

2D.1 全微分和非全微分

假设一个系统正在经历如图 2D.1 所示的变化。系统的始态是 i ，该状态下内能是 U_i 。系统经绝热膨胀到状态 f 并做功。终态时，系统内能为 U_f ，系统通过途径 1 从状态 i 变为状态 f 时所做功为 w 。注意语言的使用： U 是状态的性质，而 w 是过程的性质。现在考虑另一个过程（途径 2），其始态和终态与途径 1 相同，但膨胀不是绝热的。始态和终态

$$q = \int_{i, \text{途径}}^f dq \quad (2D.2)$$

注意, 式(2D.2)与式(2D.1)之间的差异。首先, 积分的结果是 q , 而不是 Δq , 这是因为 q 不是状态函数, 以热提供的能量不能表示为 $q_f - q_i$ 。其次, 必须指定积分途径, 因为 q 取决于所选的途径(例如, 绝热途径 $q = 0$, 而对于具有相同两种状态的非绝热途径, 则有 $q \neq 0$)。这种与过程的相关性可表达为 dq 为“非全微分”。一般来说, 非全微分(inexact differential)是一个无穷小量, 当其被积分时, 所得结果与始态和终态之间的途径有关。 dq 经常写成 δq , 以强调其为非全微分, 且需要指定途径。

系统从一个状态变化到另一个状态所做的功与发生在两个指定状态间的过程有关。例如, 一般来说, 绝热变化和非绝热变化所做的功是不同的。可见 dw 是一个非全微分, 通常写成 δw 。

例题 2D.1 计算功、热和内能的变化

考虑一个带有活塞的气缸内的完美气体。设其始态为 T_i, V_i , 终态为 T_f, V_f 。多种方式可以实现该状态变化, 其中最简单的两种如下:

- 途径1: 反抗零外压的自由膨胀;
- 途径2: 等温可逆膨胀。

计算每个过程的 w 、 q 和 ΔU 。

整理思路 为了寻找热力学计算的起点, 通常一种好的方法是回到第一性原则并寻找一种用其他更容易计算的物理量表示需要计算的物理量的表达式。正如专题2B所讨论的, 完美气体的内能仅与温度有关, 而与这些分子占据的体积无关。因此, 对于任何等温变化, 均有 $\Delta U = 0$ 。而且, 一般地 $\Delta U = q + w$ 。要解此题, 需要选择并组合专题2A中讨论的合适的做功表达式。

解: 因为两个过程的 $\Delta U = 0$, 并且 $\Delta U = q + w$, 故在每种情况下均有 $q = -w$ 。自由膨胀做功为零[专题2A中式(2A.7), $w = 0$], 因此在途径1中, $w = 0$, 则 $q = 0$ 。对于途径2, 做的功由专题2A中的式(2A.9) [$w = -nRT \ln(V_f/V_i)$]给出, 因此 $q = nRT \ln(V_f/V_i)$ 。

自测题 2D.1 完美气体反抗恒定非零外压不可逆等温膨胀, 计算 q 、 w 和 ΔU 的值。

$$0 = \Delta U = q + w = -nRT \ln(V_f/V_i) + w$$

2D.2 内能的变化

考虑一个具有恒定组成的封闭系统(在本专题其余部分都是该类系统), 其内能 U 可被视为 V 、 T 和 p 的函数。但是, 因为存在一个状态方程可以将这些变量相互关联(专题1A), 因而指定其中两个变量的值就可以确定第三个变量的值。则仅需用两个独立变量就可写出 U : V 和 T , p 和 T , 或 p 和 V 。将 U 表示为体积和温度的函数可得到最简单的表达式。

(a) 概述

由于内能是体积和温度的函数, 当两个变量变化时, 内能的变化为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{U随T和V变化的} \quad (2D.3)$$

对该等式的解释是, 在一个恒定组成的封闭系统中, 内能的任何无穷小变化量都正比于体积和温度的无穷小变化量, 比例系数是两个偏导数(图2D.2)。

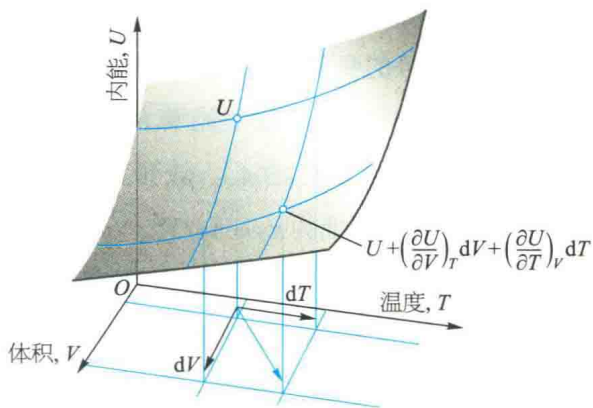


图2D.2 V 和 T 都改变时引起 U 的总变化用 dU 表示。如果忽略二阶无穷小, 则总变化是每个变量各自变化的总和

在多数情况下, 偏导数都具有直接的物理意义, 只有当其没有物理意义时, 热力学才变得抽象和难懂。如专题2A所介绍的, $(\partial U/\partial T)_V$ 项为定容热容 C_V 。另一比例系数 $(\partial U/\partial V)_T$, 用 π_T 表示, 在热力学中起主要作用, 因为它是在等温时物质内能随体积变化的量度(图2D.3)。 π_T 具有与压力相同的量纲, 但它是由样品内分子之间的相互作用

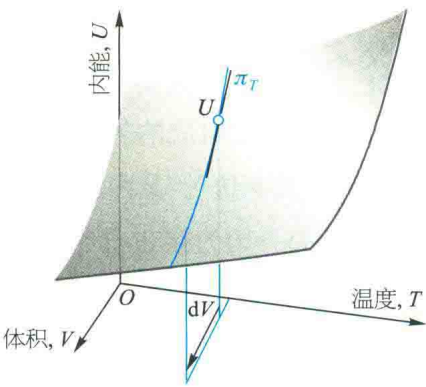


图2D.3 内压 π_T 是温度恒定时 U 相对于 V 的斜率

用而产生的，故称为内压（internal pressure）：

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

内压
[定义] (2D.4)

鉴于 C_V 和 π_T 的表示式，则式（2D.3）可以改写成

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

(2D.5)

正如专题3D中要介绍到的， $\pi_T = 0$ （即内能与样品所占据的体积无关）可以被作为完美气体的定义，因为其暗示了状态方程 $pV \propto T$ 。从分子层面看，当分子之间没有相互作用时，内能与它们之间的距离无关，因此也就与样品的体积无关，则 $\pi_T = 0$ 。如果用含 a 的范德华方程描述气体，系数 a 对应于占优势的吸引力，那么体积的增加会增加分子的平均距离并因此使内能增大。在该情况下，可以预期 $\pi_T > 0$ （图2D.4）。该预期将在专题3D中得到确认，并证明为 $\pi_T = na/V^2$ 。

James Joule设想，可以通过观察气体向真空膨胀时其温度的变化来测量 π_T 。他利用了两只浸入水浴中的金属容器（图2D.5），一只充满约22 atm的空气，另一只抽真空。然后，他打开旋塞阀使空气向真空容器膨胀，并尝试测量水浴中水温的变化。他观察到温度没有发生变化。

该实验的热力学含义如下：气体向真空膨胀时不做功，所以 $w = 0$ ；因为水浴的温度没有变化，所以 $q = 0$ ，没有以热的形式的能量进入或离开系统（气体）。因此，在实验的准确性范围内， $\Delta U = 0$ 。因此，Joule得出结论：气体等温膨胀时， U 不变， $\pi_T = 0$ 。然而，他的实验是粗糙的。该设

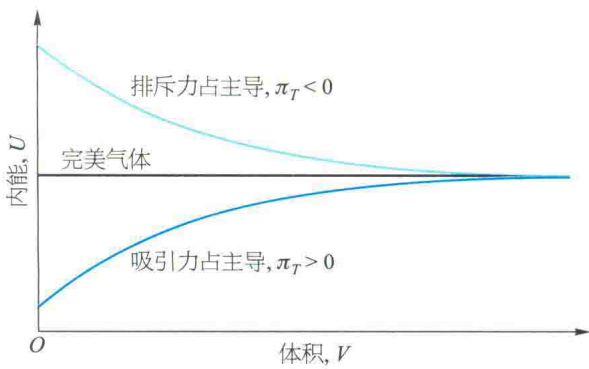


图2D.4 对于完美气体，内能与体积无关（在恒定温度下）。如果吸引力在真实气体中占主导地位，则内能随体积增大而增大，因为平均来说分子之间变得更远。如果排斥力占主导地位，则内能随着气体膨胀而减小

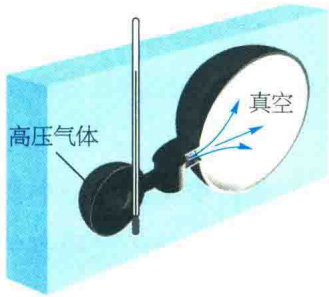


图2D.5 Joule用于测量气体等温膨胀时内能变化的装置示意图（气体吸收的热与水浴的温度变化成比例）

备的热容量是如此之大，以至温度变化（对于实际气体确实会发生）太小而无法测量。但Joule已经提炼出了气体的本质极限性质，即完美气体的特性，而没有检测到实际气体的微小差异性。

(b) 等压下的内能变化

偏导数具有许多有用的性质，一部分总结在专题2A的“化学家工具包9”中。熟练使用它们，通常可以将一些不熟悉的量转换为熟悉的、可解释的和可测量的量。

例如，要知道系统在等压而不是等容变化时，内能是如何随温度变化的，首先在式（2D.5）的两侧都除以 dT ，然后对得到的微分施加等压条件，则左边的 dU/dT 变为 $(\partial U/\partial T)_p$ ，此时式（2D.5）变为

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

正如已经强调的那样，在热力学中明智的做法是检验推导结果中是否包含任何已知的物理量。该

表达式中右侧的偏微分是体积对温度（等压下）曲线的斜率。该性质通常被称为物质的**膨胀系数**（expansion coefficient） α ，其定义为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{膨胀系数 [定义]} \quad (2D.6)$$

物理上 α 是体积随温度升高而变化的分数。较大的 α 值意味着样品的体积对温度变化的响应较为强烈。表2D.1列出了一些物质的 α 实验值。为了以后参考，还列出了**等温压缩系数**（isothermal compressibility） κ_T ，其定义为

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{等温压缩系数 [定义]} \quad (2D.7)$$

等温压缩系数是压力增加时体积变化分数的量度；定义中的负号确保压缩系数为正值，因为压力的增加（意味着正的 dp ），导致体积减小， dV 为负值。

表 2D.1 298 K 时一些物质的膨胀系数（ α ）和等温压缩系数（ κ_T ）*

	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6} \text{ bar}^{-1})$
液体:		
苯	12.4	90.9
水	2.1	49.0
固体:		
金刚石	0.030	0.185
铅	0.861	2.18

* 更多的数据参见资源部分。

例题 2D.2 计算气体的膨胀系数

推导完美气体膨胀系数的表达式。

整理思路 式(2D.6)定义了膨胀系数。要使用此式，需要代入 V 对 T 的微分项，而这可根据气体状态方程求得。正如式(2D.6)中下标所示，压力 p 被视为常数。

解：因为 $pV = nRT$ ，可写出

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{p} = \frac{nR}{pV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

该结果的物理意义是，温度越高，完美气体的体积对温度变化的响应越小。

自测题 2D.2 推导完美气体的等温压缩系数表达式。

$\circ d/T = 1/T$: 容易

将 α 的定义引入 $(\partial U/\partial T)_p$ 的等式中，可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \alpha \pi_T V + C_V \quad (2D.8)$$

该式为通式（针对封闭体系并且组成恒定），表示压力恒定时内能与温度的变化依赖关系与 C_V 相关， C_V 可由实验测得；与 α 相关， α 可由另一个实验测得，并与内压 π_T 相关。对于完美气体， $\pi_T = 0$ ，于是有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V \quad (2D.9)$$

这就是说，尽管完美气体的定容热容定义为体积恒定时内能对温度作图所得曲线的斜率，对于完美气体， C_V 也是压力恒定时内能对温度作图所得曲线的斜率。

式(2D.9)提供了一种简单推导完美气体 C_p 和 C_V 之间关系的方法（ C_p 和 C_V 是不同的，如专题2B所述，当体积不恒定时，以热的形式提供的能量部分会以膨胀功的形式回到环境中）。首先，写出

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$

接着，在第一项中引入 $H = U + pV = U + nRT$ ，得

$$C_p - C_V = \left[\frac{\partial(U + nRT)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = nR \quad (2D.10)$$

对于任意物质，一般结果（其证明需用热力学第二定律，将在主题3中介绍）是

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (2D.11)$$

当 $\alpha = 1/T$ 及 $\kappa_T = 1/p$ 时，式(2D.11)简化成完美气体的式(2D.10)。因为液体和固体的膨胀系数 α 很小，所以很容易从式(2D.11)简化得到 $C_p \approx C_V$ 。但并非总是这样，因为压缩系数 κ_T 也可能很小，因此 α^2/κ_T 可能很大。也就是说，尽管在推动大气返回时只需要做少量的功，但是固体膨胀时，则需要大量的功来拉动原子使之彼此分开。

简要说明2D.1

表2D.1给出了298 K时水的膨胀系数和等温压缩系数分别为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 和 $49.0 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ($4.90 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$)。该温度下, 水的摩尔体积 $V_m = M/\rho$ (ρ 为质量密度) 为 $18.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.81 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此, 根据式(2D.11), 摩尔热容的差(用 V_m 代替 V)是

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{(2.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2 \times 298 \text{ K} \times (1.81 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{4.90 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}} \\ = 0.485 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.485 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于水, $C_{p,m} = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此 $C_{v,m} = 74.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在一些情况下, 这两种热容相差达30%。

2D.3 焓变

对于焓 $H = U + pV$, 也可以进行类似的运算。变量 U 、 p 、 V 都是状态函数, 因此 H 也是状态函数, dH 是全微分。结果表明, 当压力可被控制时, H 是一个很有用的热力学函数: 其标志是关系式 $\Delta H = q_p$ [式(2B.2b)]。因此, H 可以看作是 p 和 T 的函数, 2D.2节中关于 U 的变化论证可用于获得温度恒定时 H 随压力变化的关系式。

如何完成? 2D.1

推导焓随压力和温度变化的表达式

考察一个组成恒定的封闭系统。由于 H 是 p 和 T 的函数, 当这两个量发生微小变化时, 焓变为

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

第二个偏导数为 C_p 。现在的任务是用可识别量表示 $(\partial H / \partial p)_T$ 。如果焓为常数, 则 $dH = 0$, 于是有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = -C_p dT \quad H \text{ 恒定}$$

两边同除以 dp , 则给出

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_p \mu$$

式中 μ 为**焦耳-汤姆孙系数** (Joule-Thomson coefficient) 其定义为

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{焦耳-汤姆孙系数} \quad \text{[定义]} \quad (2D.12)$$

由此得到

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \quad \text{焓随温度和压力的变化} \quad (2D.13)$$

简要说明2D.2

298 K和1 atm时氮气的焦耳-汤姆孙系数(表2D.2)为 $+0.27 \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}$ (注意: μ 是强度性质)。等焓条件下, 气体压力经历 -10 atm 的变化而引起的温度变化为

$$\Delta T \approx \mu \Delta p = +0.27 \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1} \times (-10 \text{ atm}) = -2.7 \text{ K}$$

表2D.2 298 K和1 atm时一些物质的转化温度(T_t)、正常凝固点(T_f)、沸点(T_b)及焦耳-汤姆孙系数(μ)^{*}

	T_t / K	T_f / K	T_b / K	$\mu / (\text{K} \cdot \text{atm}^{-1})$
Ar	723	83.8	87.3	
CO ₂	1 500	194.7	+1.10	+1.11(300 K)
He	40	4.2	4.22	-0.062
N ₂	621	63.3	77.4	+0.27

* 更多的数据参见资源部分。

2D.4 焦耳-汤姆孙效应

焦耳-汤姆孙系数的分析是与气体液化相关的技术问题的核心。为了测量该系数, 必须测量等焓过程中温度变化与压力变化的比值 $\Delta T / \Delta p$ 。James Joule和William Thomson提出了一种巧妙的方法, 施加了所需等焓约束, 这样膨胀就是**等焓** (isoenthalpic) 膨胀。他们让气体通过多孔屏障从某一恒定的压力膨胀到另一压力, 并监测膨胀过程中产生的温差(图2D.6)。他们观察到的这种因等焓膨胀而产生的温度变化称为**焦耳-汤姆孙效应** (Joule-Thomson effect)。

“林德制冷机”利用焦耳-汤姆孙效应来液化气体(图2D.7)。高压气体通过节流阀膨胀, 气体冷却并作为进气而循环。这些气体先被冷却, 紧接着又通过膨胀进一步得到冷却。经多次循环后的气体不断冷却以至其可以凝结成液体。

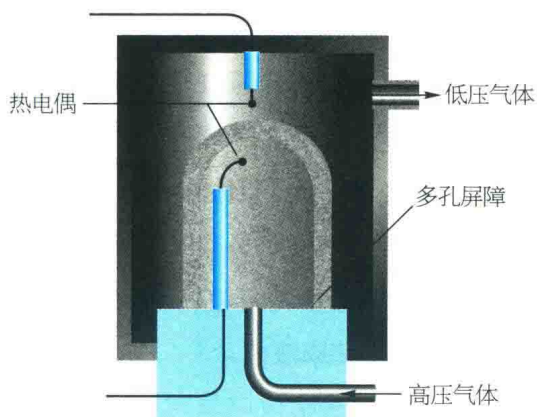


图2D.6 测量焦耳-汤姆孙效应的仪器（气体通过多孔屏障膨胀，多孔屏障起节流阀的作用，整个装置是隔热的。正如文中所解释的，这种安排对应于等焓膨胀。膨胀是否导致气体的加热或冷却取决于条件）

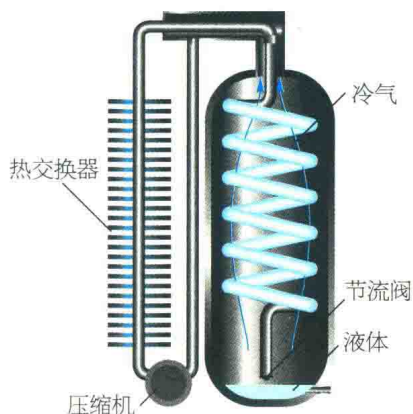


图2D.7 林德制冷机原理示意图（气体循环，只要温度低于转化温度，气体经节流膨胀会冷却。冷的气体使高压气体冷却，而高压气体在膨胀时又进一步冷却。最终液化的气体从节流阀滴下）

(a) 焦耳-汤姆孙实验

Joule 和 Thomson 所用的仪器是绝热的，所以过程是绝热的。通过考察每一阶段所做的功，可以证明膨胀是等焓过程。

如何完成？ 2D.2 证明焦耳-汤姆孙实验中的膨胀

由于气体的所有变化都是绝热的，故是等焓的， $q = 0$ ，因此 $\Delta U = w$ 。

步骤1 计算总功

考察一定量的压力为 p_i 、温度为 T_i 、体积为 V_i 的气体从高压侧通过壁垒时所做的功（图 2D.8）。

相同量的气体进入低压侧，压力为 p_f ，温度为 T_f ，体积为 V_f 。左边的气体被上游气体（其作用如同一个活塞）等温压缩。相应压力为 p_i ，体积从 V_i 变为 0。因此，对气体所做的功是

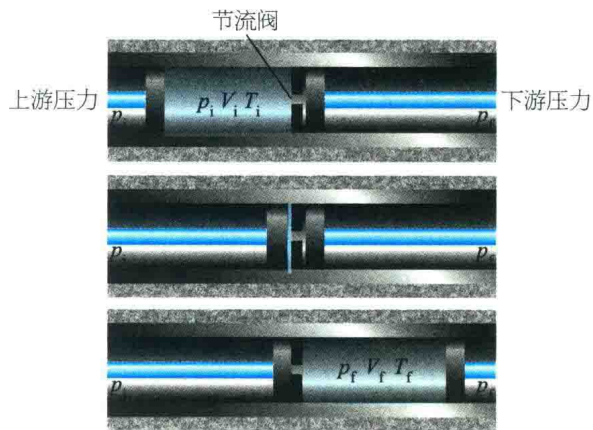


图2D.8 焦耳-汤姆孙膨胀的热力学基础（活塞代表了上游和下游的气体，以维持节流阀两侧气体压力恒定。从该图的顶部过渡到底部，表示一定量的气体通过节流阀，未发生焓的变化）

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

壁垒右边的气体反抗压力 p_f 而作等温膨胀（但可能是另一个不同的温度），该压力 p_f 由作用类似活塞的下游气体提供。体积从 0 变到 V_f ，所以这一步对气体做的功是

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

对气体所做的总功是这两个量之和，即

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

步骤2 计算内能的变化

于是，当气体绝热地从壁垒的一侧移动到另一侧时，其内能的变化为

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

步骤3 计算初始焓和最终焓

重组前面的表达式，并注意到 $H = U + pV$ ，则

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \text{ 或 } H_f = H_i$$

因此，膨胀过程中未发生焓的变化。

对于完美气体， $\mu = 0$ ；因此，经焦耳-汤姆孙膨胀，完美气体的温度不变。该特征清楚地表明分子间作用力在决定焦耳-汤姆孙效应大小上的作用。

实际气体具有非零焦耳-汤姆孙系数。随着气体的性质、压力、分子间吸引力和排斥力的相对大小及温度的不同，焦耳-汤姆孙系数的符号可能为正，也可能为负（图 2D.9）。正号表示当 dp 为负时 dT 亦为负。此时，气体膨胀时冷却。然而，对于真实气体，即使其压力较小，甚至其状态方程接近完美气体，其焦耳-汤姆孙系数也并非一定接近于零。与专题 1C 中所讨论的性质相似，该

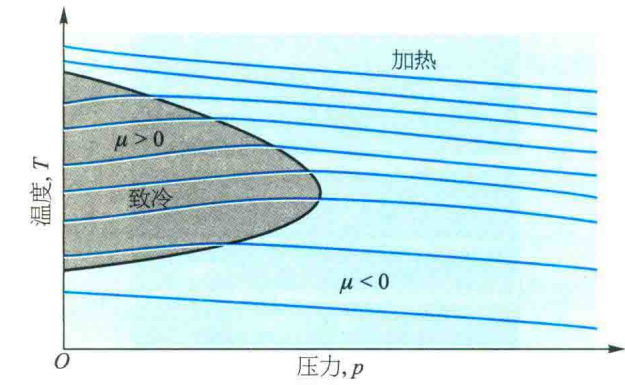


图2D.9 焦耳-汤姆孙系数 μ 的符号与条件有关。在边界内，灰色区域为正，外面为负。在给定压力下，与边界相对应的温度为该压力下气体的“转化温度”。绝热条件下压力的降低使系统沿着等焓线（蓝色线）移动。转化曲线则穿过各等焓线上斜率由负变正的点

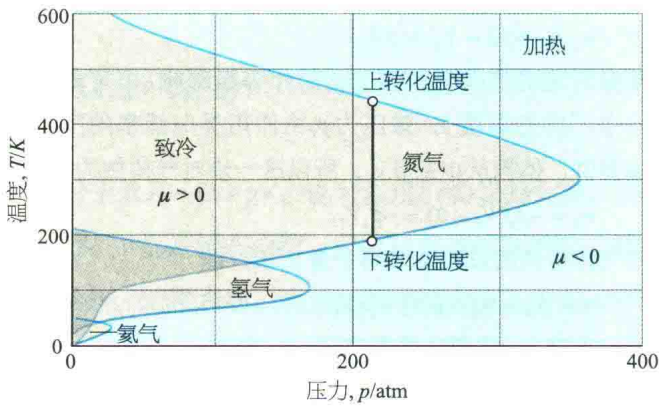


图2D.10 三种实际气体（氮、氢和氦）的转化温度

系数与微分有关，而不是 p 、 V 和 T 本身。

在某温度下表现出加热效应（ $\mu < 0$ ）的气体，当温度低于其上转化温度（inversion temperature）时，则表现出致冷效应（ $\mu > 0$ ）（表2D.2，图2D.10）。如图2D.10所示，气体通常有两个典型的转化温度。

(b) 焦耳-汤姆孙效应的分子解释

气体动理论模型（专题1B）和均分定理（专题2A中“化学家工具包7”）都表明，气体分子的平均动能与温度成正比。因此，降低分子的平均速率等同于冷却气体。如果分子的速率降低到相邻分子通过分子间吸引力可被相互捕捉住的程度，则冷却的气体将凝结成液体。

减小气体分子速率效应与球被抛向空中时所看到的情形类似：当球上升时，为了应对地球重力作用而减速，其动能转化为势能。正如专题1C中所见，实际气体分子相互吸引（吸引力不是重力，但效果相同）。因此，如果分子彼此远离，就像从行星上升的球一样，它们将减速。简单地使气体膨胀，可以增加分子的平均间距，从而可以很容易地使分子彼此分离。因此，为了冷却气体，必须在不允许任何能量以热的形式从外部进入的情况下进行膨胀。当气体膨胀时，分子克服与相邻分子的吸引力而分开并充满整个体积。因为当分子间距离变得更大时，部分动能必将转化为势能，所以当分离程度增加时，分子的移动速率更慢，温度下降。对于处在吸引作用占优势 [$Z < 1$ ，其中 Z 为式（1C.1）中定义的压缩因子， $Z = V_m/V_m^\circ$] 条件下的实际气体，观察到了对应于 $\mu > 0$ 的致冷效应，这是因为分子必须反抗吸引力而分开，以使其运动更慢。对于处在以排斥作用为主的条件下的分子（ $Z > 1$ ），焦耳-汤姆孙效应使气体变暖，或 $\mu < 0$ 。

概念清单

- ☐ 1. dU 是全微分，但 dw 和 dq 不是。
- ☐ 2. 内能的变化可以用温度和体积的变化来表示。
- ☐ 3. 内压是等温时内能随体积的变化。
- ☐ 4. 焦耳实验表明完美气体的内压为零。
- ☐ 5. 内能随着压力和温度的变化可用内压和热容来表示，从而得到热容之间关系的一般式。
- ☐ 6. 焦耳-汤姆孙效应是气体进行等焓膨胀时温度的变化。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
$U(V, T)$ 的变化	$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$	组成恒定	2D.3
内压	$\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$	定义, 对于完美气体, $\pi_T = 0$	2D.4
$U(V, T)$ 的变化	$dU = \pi_T dV + C_V dT$	组成恒定	2D.5
膨胀系数	$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$	定义	2D.6
等温压缩系数	$\kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial p)_T$	定义	2D.7
热容间的关系	$C_p - C_V = nR$	完美气体	2D.10
	$C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa_T$		2D.11
焦耳 - 汤姆孙系数	$\mu = (\partial T / \partial p)_H$	对于完美气体, $\mu = 0$	2D.12
$H(p, T)$ 的变化	$dH = -\mu C_p dp + C_p dT$	组成恒定	2D.13

绝热变化

► 为何需要学习这部分内容？

绝热过程是等温过程的补充，用于讨论热力学第二定律。

► 核心思想是什么？

当完美气体在绝热膨胀中做功时，其温度就会下降。

► 需要哪些预备知识？

本专题需要用到气体的性质（专题 1A），特别是完美气体定律。还需使用定容热容（专题 2A）和定压热容定义（专题 2B），以及它们之间的关系（专题 2D）。

当气体（在一隔热容器中）绝热膨胀时，温度下降。由于对外做功，又没有热进入系统，内能会下降，因此温度也会下降。从分子层面看，分子的动能随着做功而减小，因而其平均速率降低，因此温度也会下降。

2E.1 温度变化

当温度由 T_i 变为 T_f ，体积由 V_i 变为 V_f 时，完美气体的内能变化可表示为两步之和（图 2E.1）。在第一步，只有体积发生变化，而温度恒定在初始值不变。但是，由于完美气体的内能与体积无关（专题 2A），故内能的总变化完全来自第二步，即等容下温度的变化。假设热容与温度无关，则内能的变化为

$$\Delta U = (T_f - T_i)C_V = C_V \Delta T$$

因为膨胀是绝热的， $q = 0$ ；又因为 $\Delta U = q + w$ ，所以 $\Delta U = w_{\text{ad}}$ 。下标“ad”表示绝热过程。因此，根据两个 ΔU 的表达式，得

$$w_{\text{ad}} = C_V \Delta T \quad \text{绝热过程功 [完美气体]} \quad (2E.1)$$

也就是说，完美气体在绝热膨胀过程中所做的功与始态和终态之间的温度差成正比。这正是分子理论所预期的结果，这是因为平均动能与 T 成正比，所以仅由温度引起的内能变化也与 ΔT 成正

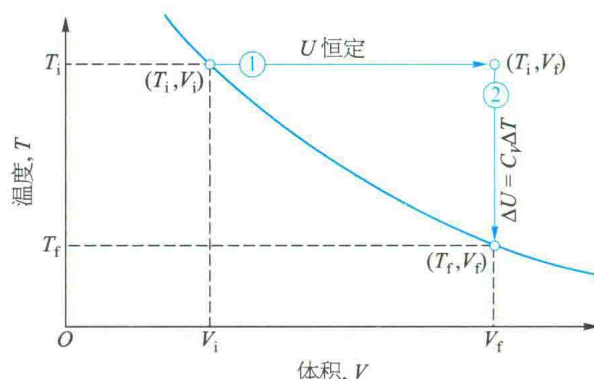


图 2E.1 为了实现从某一温度和体积的状态到另一温度和体积状态的变化，将总的变化分为两个步骤。在第一步中，系统等温膨胀，如果系统由完美气体组成，则内能没有变化。在第二步中，系统温度在等容下降低。总的内能变化为这两步变化之和

比。根据以上讨论，可以计算完美气体经绝热可逆膨胀（在隔热容器中可逆膨胀）时的温度变化。

如何完成？ 2E.1

推导绝热可逆膨胀温度变化的表达式

考虑当内外压力均为 p 时完美气体绝热可逆膨胀中的一步。可逆过程时，常用的方法是考虑在给定条件下其做无穷小变化，然后按照以下步骤推导。

步骤 1 写出关联温度和体积变化的关系式

气体可逆膨胀 dV 所做的功为 $dw = -pdV$ 。该表达式适用于任何可逆变化过程，包括绝热变化。于是，特别地 $dw_{\text{ad}} = -pdV$ 。由于绝热变化 $dq = 0$ ，因此， $dU = dw_{\text{ad}}$ ($\Delta U = w_{\text{ad}}$ 的微分形式)。对于完美气体， $dU = C_V dT$ ($\Delta U = C_V \Delta T$ 的微分形式)。通过这些表达式，得到

$$C_V dT = -pdV$$

对于完美气体, p 可被 nRT/V 代替, 故可得 $C_V dT = -(nRT/V)dV$, 于是有

$$\frac{C_V dT}{T} = -\frac{nR dV}{V}$$

步骤2 积分上式计算总变化

为了积分上式, 等式两边的积分上下限必须匹配。注意到 T 值在 V 为 V_i 时, 等于 T_i ; 当 V 为 V_f 时, 则等于 T_f 。因此有

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

假设式中 C_V 与温度无关, 由积分 A.2 可得

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

步骤3 简化表达式

由于 $\ln(x/y) = -\ln(y/x)$, 上述表达式可以重排为

$$\frac{C_V}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

接下来, 注意到 $C_V/nR = C_{V,m}/R = c$, 以及 $\ln x^a = a \ln x$, 则

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

上式意味着 $(T_f/T_i)^c = V_i/V_f$, 据此重排后, 得

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \quad c = C_{V,m}/R \quad \text{温度变化 [绝热可逆膨胀, 完美气体]} \quad (2E.2a)$$

将上式两边改写成用幂 c 表示, 并简单重排后, 得相应表达式:

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad c = C_{V,m}/R \quad \text{温度变化 [绝热可逆膨胀, 完美气体]} \quad (2E.2b)$$

该结果通常总括为 $VT^c = \text{常数}$ 的形式。

简要说明 2E.1

假设 0.020 mol Ar 初始温度为 25°C , 从 0.50 dm^3 经绝热可逆膨胀到 1.00 dm^3 。氩的摩尔定容热容为 $12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 $c = 1.501$ 。因此, 从式 (2E.2a) 可得

$$T_f = 298 \text{ K} \times \left(\frac{0.50 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right)^{1/1.501} = 188 \text{ K}$$

由此可得 $\Delta T = -110 \text{ K}$ 。因此, 从式 (2E.1) 可得

$$w_{ad} = 0.020 \text{ mol} \times 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-110 \text{ K}) = -27 \text{ J}$$

注意: 温度的变化值与气体的量无关, 但功则不然。

2E.2 压力变化

完美气体经历绝热可逆膨胀其压力可由式 (2E.2a) 计算。

如何完成? 2E.2 推导绝热可逆膨胀过程中压力与体积的关系式

完美气体的始态和终态均符合完美气体定律, 因此无论状态如何变化, 都可以用 $pV = nRT$, 并可以写成

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

然而, $T_i/T_f = (V_f/V_i)^{1/c}$ [式 (2E.2a)], 因此有

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1/c}, \text{ 于是 } \frac{p_i}{p_f} \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}+1} = 1$$

对于完美气体 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ (专题 2B), 则

$$\frac{1}{c} + 1 = \frac{1+c}{c} = \frac{R + C_{V,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

因此有

$$\frac{p_i}{p_f} \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma = 1$$

重新排列为

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \quad \text{压力变化 [绝热可逆膨胀, 完美气体]} \quad (2E.3)$$

该结论通常概括成 $pV^\gamma = \text{常数}$ 的形式。

对于单原子完美气体, $C_{V,m} = 3R/2$ (专题 2A), $C_{p,m} = 5R/2$ (根据 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$), 因此 $\gamma = 5/3$ 。对于非线性多原子气体分子 (有平动也有转动; 常温下振动贡献很小), $C_{V,m} = 3R$, $C_{p,m} = 4R$, 所以 $\gamma = 4/3$ 。绝热变化过程中的压力随体积变化的曲线称为**绝热线** (adiabats), 图 2E.2 所示的为可逆路径。因为 $\gamma > 1$, 对应于等温线 ($p \propto 1/V$), 绝热线下降幅度 ($p \propto 1/V^\gamma$)

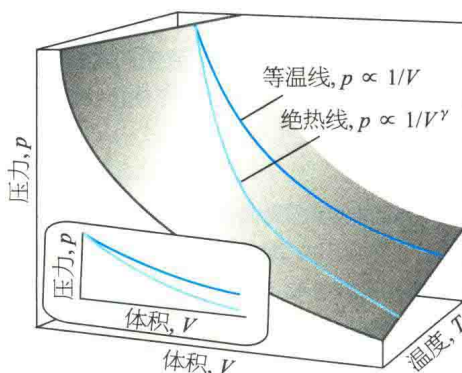


图 2E.2 气体绝热可逆膨胀过程中压力随体积的变化 (注意, 相对于等温过程而言, 绝热过程因为温度降低, 所以压力下降更陡)

更陡。产生这种差异的物理原因是，等温膨胀时，能量以热的形式进入系统以维持该温度，其结果是压力不会像绝热膨胀那样快速下降。

简要说明 2E.2

100 kPa 氩气样品（其 $\gamma = 5/3$ ）可逆地绝热膨胀到其初始体积的两倍时，最终压力为

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma} p_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{5/3} \times 100 \text{ kPa} = 31 \text{ kPa}$$

对于体积加倍的等温膨胀，最终压力则为 50 kPa。

概念清单

- 1. 当气体绝热膨胀对外做功时，其温度下降。
- 2. **绝热线**表示绝热过程中压力是如何随体积变化的。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
绝热膨胀功	$w_{\text{ad}} = C_v \Delta T$	完美气体	2E.1
终态温度	$T_f = T_i(V_i/V_f)^{1/c}$, $c = C_{v,m}/R$	完美气体，绝热可逆膨胀	2E.2a
	$V_i T_i^c = V_f T_f^c$		2E.2b
绝热线	$p_f V_f^{\gamma} = p_i V_i^{\gamma}$		2E.3
	$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$		

主题 2 热力学第一定律——讨论题、练习题、问题及综合题

假设所有气体都是完美气体，所有热化学数据均为 298.15 K 下数据，除非另有说明。

专题 2A 内能

讨论题

D2A.1 描述和区分物理化学中“系统”和“状态”这两个词的各种用法。

D2A.2 分别用热力学术语和分子术语（参照布居数和能级），描述热和功的区别。

D2A.3 确定各种额外功的种类。

D2A.4 区分可逆膨胀和不可逆膨胀。

D2A.5 如何实现气体的等温膨胀？

练习题

E2A.1(a) 用均分定理估算 25°C 时 (i) I_2 , (ii) CH_4 , (iii) C_6H_6 的气态摩尔内能。

E2A.1(b) 用均分定理估算 25°C 时 (i) O_3 , (ii) C_2H_6 , (iii) SO_2 的气态摩尔内能。

E2A.2(a) 下列哪些是状态函数？(i) 压力, (ii) 温度, (iii) 功, (iv) 焓。

E2A.2(b) 下列哪些是状态函数？(i) 体积, (ii) 热, (iii) 内能, (iv) 密度。

E2A.3(a) 在装有横截面积为 50 cm^2 活塞的容器内发生化学反应。在外部压力为 1.0 atm 的情况下，活塞被推开了 15 cm。计算系统所做的功。

E2A.3(b) 在装有横截面积为 75.0 cm^2 活塞的容器内发生化学反应。在外部压力为 150 kPa 的情况下，活塞被推开了 25.0 cm。计算系统所做的功。

E2A.4(a) 一个由 1.00 mol 氩气组成的样品，在 20°C 经下列等温过程从 10.0 dm^3 膨胀到 30.0 dm^3 。(i) 可逆膨胀, (ii) 反抗等外压膨胀（外压等于气体终态压力）, (iii) 自由膨胀（外部压力为零）。对于这三个过程，计算其 q 、 w 和 ΔU 。

E2A.4(b) 一个由 2.00 mol 氦气组成的样品，在 0°C 经下列等温过程从 5.0 dm^3 膨胀到 20.0 dm^3 。(i) 可逆膨胀, (ii) 反抗等外压膨胀（外压等于气体终态压力）, (iii) 自由膨胀（外部压力为零）。对于这三个过程，计算其 q 、 w 和 ΔU 。

E2A.5(a) 一个由 1.00 mol 完美气体原子组成的样品，其中 $C_{V,m} = 3R/2$ ，始态 $p_1 = 1.00$ atm, $T_1 = 300$ K，在等容条件下可逆加热到 400 K。计算终态压力、 ΔU 、 q 和 w 。

E2A.5(b) 一个由 2.00 mol 完美气体分子组成的样品，其 $C_{V,m} = 5R/2$ ，始态 $p_1 = 111$ kPa, $T_1 = 277$ K，在等容条件下可逆加热到 356 K。计算终态压力、 ΔU 、 q 和 w 。

E2A.6(a) 4.50 g 甲烷样品在 310 K 下体积为 12.7 dm^3 。(i) 计算气体在恒定外压 200 Torr 下等温膨胀至体积增加 3.3 dm^3 时，系统所做的功。(ii) 如果在可逆条件下进行同样的膨胀，计算系统所做的功。

E2A.6(b) 质量为 6.56 g 的氩气在 305 K 下体积为 18.5 dm^3 。(i) 计算气体在恒定外压 7.7 kPa 下等温膨胀至体积增加 2.5 dm^3 时，系统所做的功。(ii) 如果在可逆条件下进行同样的膨胀，计算系统所做的功。

问题

P2A.1 考虑二氧化碳的平动和转动自由度，计算二氧化碳在 25°C 的摩尔内能。

P2A.2 发电机通过外加电流使电加热器工作。假设 1 kJ 的功是在加热器上做的，反过来，当 1 kJ 的热量被传递到环境时，加热器内能将发生怎样的变化？

P2A.3 弹性体是一种能够拉伸和收缩的聚合物。在理想弹性体中，反拉伸力与弹性体静息状态下的位移 x 成正比，所以 $|F| = k_f x$ ，其中 k_f 是常数。但假设随着弹性体的拉伸，恢复力减弱， $k_f(x) = a - bx^{1/2}$ 。计算将聚合物从 $x = 0$ 拉伸到最终位移 $x = l$ 所做的功。

P2A.4 一个 DNA 分子的近似模型是“一维自由连接链”，其中刚性单元长度为 l ，其与相邻单元的连接角度为 0° 或 180° 。在这种情况下，链扩展 $x = nl$ 的恢复力为

$$F = \frac{kT}{2l} \ln \left(\frac{1+v}{1-v} \right) \quad v = \frac{n}{N}$$

其中 k 为玻尔兹曼常数， N 为单元总数，DNA 长度 $l = 45$ nm。

(a) 在 $N = 200$ 的 DNA 分子中，必须施加多大的力，才能将其

伸展到 90 nm？(b) 绘制针对 v 的恢复力图，指出 v 可以是正的，也可以是负的。恢复力随一端到另一端距离的变化与胡克定律预测的有何不同？(c) 应记住，与平衡值相比，一端到另一端的差是 $x = nl$ ，因此 $dx = ldn = Nldv$ ，试为扩展 DNA 分子所需做的功编写一个表达式。提示：必须积分 w 的表达式。这个任务最好通过用数学软件完成。

P2A.5 作为问题 P2A.4 的延续，(a) 证明：对于链的小扩展，当 $v \ll 1$ 时，恢复力可由下式得到：

$$F \approx \frac{vkT}{l} = \frac{nkT}{Nl}$$

(b) (a) 中给出的恢复力随链长的延伸而变化，是否与胡克定律所预测的不同？解释你的答案。

P2A.6 假设气体分子间的相互作用主要表现为吸引力，其状态方程为 $p = nRT/V - n^2a/V^2$ 。推导出这种气体等温可逆膨胀时做功的表达式。当气体膨胀时，与完美气体相比，它对环境所做的功是多了还是少了？

P2A.7 计算范德华气体等温可逆膨胀过程中所做的功（专题 1C）。

在同一图上绘制不同气体的等温可逆膨胀示意图（压力与体积关系图）：（a）完美气体，（b） $a=0$ 和 $b=5.11\times10^{-2}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范德华气体，（c） $a=4.2\text{ dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$ 和 $b=0$ 的范德华气体。所选数值放大了非完美性，但在图中产生了显著影响。取 $V_1=1.0\text{ dm}^3$ ， $V_f=2.0\text{ dm}^3$ ， $n=1.0\text{ mol}$ ， $T=298\text{ K}$ 。

P2A.8 将 $1.0\text{ mol CaCO}_3(\text{s})$ 组成的样品加热到 800°C ，在此温度下固体分解为 CaO 和 CO_2 。加热是在一个装有活塞的容器内进行的，活塞最初停留在固体上。计算在 1.0 atm 压力下完成分解过程中所做的功。如果容器没有活塞，而是向大气敞开，系统会做什么功？

专题 2B 焓

讨论题

D2B.1 解释同一过程内能变化与焓变之间的差异。

练习题

E2B.1(a) 当 229 J 的能量以等压热的形式提供给 3.0 mol 氩气时，样品温度升高了 2.55 K ，计算氩气的摩尔定容热容和摩尔定压热容。

E2B.1(b) 当 178 J 的能量以等压热的形式提供给 1.9 mol 气体分子时，样品温度升高了 1.78 K ，计算该气体的摩尔定容热容和摩尔定压热容。

E2B.2(a) 计算在 298 K 时反应 $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\longrightarrow2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta H_m-\Delta U_m$ 值。

E2B.2(b) 计算在 298 K 时反应 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})+6\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow6\text{CO}_2(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H_m-\Delta U_m$ 值。

E2B.3(a) 已知完美气体的定压热容随温度的变化满足公式 $C_p/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})=20.17+0.3665(T/\text{K})$ 。当温度从 25°C 升高到 100°C ，

问 题

P2B.1 在 1.0 atm 压力下，用 12 V 电源在 0.50 A 电流下加热苯使其至沸腾，加热多长时间才能使 10 g 苯蒸发？已知苯在沸点（ 353.25 K ）的摩尔蒸发焓为 $30.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

P2B.2 空气的热容比液态水小得多，因此即使相对较少的热量也可以改变空气的温度。这就是为什么沙漠地区，虽然白天很热，晚上却很冷的原因之一。在 298 K 和 1.00 atm 下，空气的摩尔热容约为 $21\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。估算要使尺寸为 $5.5\text{ m}\times6.5\text{ m}\times3.0\text{ m}$ 空间中的空气温度升高 10°C ，需要多少能量。如果忽略能量损耗，在 $1\text{ W}=1\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ 的情况下，额定功率为 1.5 kW 的加热器需要多长时间才能达到这一目的？

P2B.3 以下数据显示了二氧化硫的标准摩尔定压热容随温度的变化情况：

T/K	300	500	700	900	1100	1300	1500
$\frac{C_{p,m}^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	39.909	46.490	50.829	53.407	54.993	56.033	56.759

P2A.9 计算满足维里状态方程〔方程（1C.3b）〕前三项的气体，在等温可逆膨胀过程中所做的功。计算（a）在 273 K 下 1.0 mol 氩气所做的功（数据见表1C.3）和（b）相同量的完美气体所做的功。每种情况下，气体体积均从 500 cm^3 膨胀到 $1\,000\text{ cm}^3$ 。

P2A.10 用对比变量（专题1C）表示范德华气体在等温可逆过程中所做的功，并找到一个独立于气体特性的对比功的定义。计算沿临界等温线从 V_c 到 xV_c 的等温可逆膨胀功。

D2B.2 解释为什么一种物质的定压热容通常大于其定容热容？

分别计算下列两个过程的 q 、 w 、 ΔU 和 ΔH 。（i）等压过程，（ii）等容过程。

E2B.3(b) 已知完美气体的定压热容随温度的变化满足公式 $C_p/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})=20.17+0.4001(T/\text{K})$ 。当温度从 25°C 升高到 100°C ，分别计算下列两个过程的 q 、 w 、 ΔU 和 ΔH 。（i）等压过程，（ii）等容过程。

E2B.4(a) 在 3.25 atm 的恒定压力下，加热 3.0 mol O_2 ，其温度从 260 K 升高到 285 K 。已知 O_2 的摩尔定压热容为 $29.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算这个过程的 q 、 ΔH 和 ΔU 。

E2B.4(b) 在 1.25 atm 的恒定压力下，加热 2.0 mol CO_2 ，其温度从 250 K 升高到 277 K 。已知 CO_2 的摩尔定压热容为 $37.11\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算这个过程的 q 、 ΔH 和 ΔU 。

当温度从 298.15 K 提高到 $1\,500\text{ K}$ 时， $\text{SO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔焓增加了多少？提示：将数据拟合形式为 $C_{p,m}^\ominus(T)=a+bT+c/T^2$ 的表达式，注意系数的值，然后用例题2B.2中的方法计算标准摩尔焓的变化。

P2B.4 以下数据显示了氨气的标准摩尔定压热容随温度的变化情况。使用数学软件将式（2B.8）的表达式与数据拟合，并确定 a 、 b 和 c 的值。探讨用方程 $C_{p,m}=\alpha+\beta T+\gamma T^2$ 表示数据是否更好？并确定方程中系数的值。

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{C_{p,m}^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	35.678	38.674	41.994	45.229	48.269	51.112	53.769	56.244

P2B.5 在 300 K 下 2.0 mol CO_2 体积为 15.0 dm^3 ，当它吸热 2.35 kJ 时，温度上升至 341 K 。假设 CO_2 气体符合范德华方程（专题1C），计算这个过程的 w 、 ΔU 和 ΔH 。

专题 2C 热化学

讨论题

D2C.1 在没有电力提供的地方, 可以通过悬挂浸过水的条状纤维来制造一种简单的空调装置。解释为什么这个策略是有效的?

D2C.2 描述测定化学反应过程焓变的两种量热方法。

练习题

E2C.1(a) 已知四氯甲烷的 $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 30.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 250 K 和 1 bar 时, 0.75 mol $\text{CCl}_4(\text{l})$ 蒸发时的 q 、 w 、 ΔH 和 ΔU 。

E2C.1(b) 已知乙醇的 $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 43.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 260 K 和 1 bar 时, 1.75 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 蒸发时的 q 、 w 、 ΔH 和 ΔU 。

E2C.2(a) 已知乙苯的标准摩尔生成焓为 $-12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算其标准摩尔燃烧焓。

E2C.2(b) 已知苯酚的标准摩尔生成焓为 $-165.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算其标准摩尔燃烧焓。

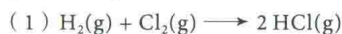
E2C.3(a) 已知 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的标准摩尔生成焓为 $-167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则氯离子的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$ 的数值是多少?

E2C.3(b) 已知 $\text{HI}(\text{aq})$ 的标准摩尔生成焓为 $-55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则碘离子的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{aq})$ 的数值是多少?

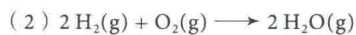
E2C.4(a) 当 120 mg 萘 [$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$] 在弹式量热计中燃烧时, 温度上升了 3.05 K, 计算量热计常数。在相同条件下, 当 150 mg 苯酚 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$] 在该量热计中燃烧时, 温度会升高多少? [已知 $\Delta_c H^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}) = -5157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。]

E2C.4(b) 当 2.25 mg 蒽 [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{s})$] 在弹式量热计中燃烧时, 温度上升了 1.75 K, 计算量热计常数。在相同条件下, 当 125 mg 苯酚 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$] 在量热计中燃烧时, 温度会升高多少? [已知 $\Delta_c H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{10}, \text{s}) = -7061 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。]

E2C.5(a) 根据反应 (1) 和 (2), 求: (i) 反应 (3) 的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 和标准摩尔内能变化 $\Delta_r U^\circ$; (ii) 在 298 K 下 $\text{HCl}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\circ$ 。



$$\Delta_r H^\circ = -184.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



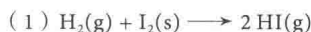
$$\Delta_r H^\circ = -483.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



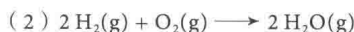
D2C.3 区分“标准状态”和“参考状态”, 并指出它们的应用。

D2C.4 “燃烧热”和“蒸发热”这两个表述较为常用, 尤其是在早期的文献中。为什么表述为“燃烧焓”和“蒸发焓”更合适?

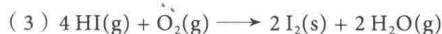
E2C.5(b) 根据反应 (1) 和 (2), 求: (i) 反应 (3) 的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 和标准摩尔内能变化 $\Delta_r U^\circ$; (ii) 在 298 K 下 $\text{HI}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\circ$ 。



$$\Delta_r H^\circ = +52.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -483.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



E2C.6(a) 对于反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 在 298 K 时 $\Delta_r U^\circ = -1373 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 。

E2C.6(b) 对于反应 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}) + 15\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 14\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 在 298 K 时 $\Delta_r U^\circ = -772.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 。

E2C.7(a) 根据表 2C.4 中数据, 计算反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 (i) 298 K, (ii) 478 K 时反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 和标准摩尔内能变化 $\Delta_r U^\circ$ 。假设所有的热容在所涉及的温度范围内是常数。

E2C.7(b) 根据表 2C.3 和表 2C.4 中燃烧焓和热容数据, 计算乙炔加氢制乙烯在 298 K 时反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 和标准摩尔内能变化 $\Delta_r U^\circ$, 以及在 427 K 时反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ$ 。假设热容在所涉及的温度范围内是常数。

E2C.8(a) 根据 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在 298 K 的标准生成焓, 并结合表 2B.1 给出的热容-温度关系数据, 估算 500 K 时反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ(500 \text{ K})$ 。

E2C.8(b) 根据 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在 298 K 的标准生成焓, 并结合表 2B.1 给出的热容-温度关系数据, 估算 750 K 时反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准摩尔焓变 $\Delta_r H^\circ(750 \text{ K})$ 。

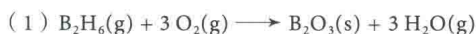
问题

P2C.1 人平均每天通过代谢活动产生约 10 MJ 的热量。如果人体是一个隔离系统, 重量为 65 kg, 具有水的热容, 那么人体将会经历怎样一个的温度上升过程呢? 人体实际上是敞开系统, 水的蒸发是热量损失的主要机制。为了保持温度恒定, 每天应该蒸发掉多少水?

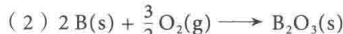
P2C.2 预测在 298 K 和 1 bar 下, 1.0 dm³ 辛烷燃烧时的热量输出。已知其质量密度为 $0.703 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

P2C.3 在 25℃ 时环丙烷的标准摩尔燃烧焓为 $-2901 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(i) 根据 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓, 计算环丙烷的标准摩尔生成焓; (ii) 丙烯的标准摩尔生成焓为 $+20.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算环丙烷异构化合成丙烯的反应焓变。

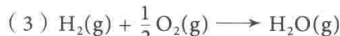
P2C.4 根据下列数据, 确定 298 K 时乙硼烷 [$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$] 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\circ$ 。



$$\Delta_r H^\circ = -1941 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -2368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



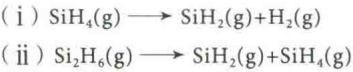
$$\Delta_r H^\circ = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

P2C.5 质量为 0.727 g 的 D-核糖 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) 样品被放置在量热计中, 然后在过量氧的存在下点燃, 温度升高了 0.910 K。在同一量热计中, 燃烧 0.825 g 苯甲酸, 燃烧内能变化为 $-3251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度升高了 1.940 K。计算 D-核糖的生成焓。

P2C.6 对于反应 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Cr}(\text{s}) + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$, $\Delta_r U^\circ(583 \text{ K}) = +8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算相应的反应焓变, 并估算 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{s})$ 在 583 K 时的生成焓。

P2C.7 Kolesov等人报道了根据量热计测量的C60晶体的标准燃烧焓和生成焓[J. Chem. Thermodynamics, 28, 1121 (1996)]。在其中一次实验中,他们发现标准燃烧内能变化在298.15 K时为-36.033 4 kJ·g-1,计算C60的标准摩尔燃烧焓ΔcH°和标准摩尔生成焓ΔfH°。

P2C.8 硅烯(SiH2)是甲硅烷(SiH4)和乙硅烷(Si2H6)等硅氢化物热分解的关键中间体。H. K. Moffat等人报道了硅烯的标准摩尔生成焓ΔfH°(SiH2)=+274 kJ·mol-1[J. Phys. Chem. 95, 145 (1991)]。已知甲硅烷和乙硅烷的标准摩尔生成焓分别为ΔfH°(SiH4)=+34.3 kJ·mol-1和ΔfH°(Si2H6)=+80.3 kJ·mol-1的情况下,计算下列反应的标准焓变:



P2C.9 如问题P2B.4中所指出的,有时用经验表达式 Cp,m = α+βT+γT^2 来表示热容与温度的关系是合适的。使用这一表达式,估算500 K时甲烷燃烧成二氧化碳和水蒸气的标准燃烧焓。使用以下数据:

Table with 4 columns: 物质, α/(J·K-1·mol-1), β/(mJ·K-2·mol-1), γ/(μJ·K-3·mol-1). Rows include CH4(g), CO2(g), O2(g), and H2O(g).

P2C.10 图2.1显示雌性离体内白色溶菌酶的差示扫描量热

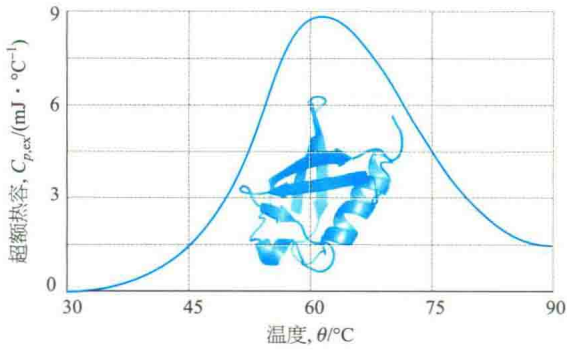


图2.1 雌性离体内白色溶菌酶的DSC实验扫描图

(DSC) 实验扫描图[G.Privalov等, Anal. Biochem, 79, 232 (1995)],单位由卡路里转化为焦耳。通过曲线积分和转变过程中热容变化来计算这种蛋白质的去折叠焓。

P2C.11 在氧气供应充足的生物细胞中,葡萄糖通过一个有氧化过程,完全氧化成CO2和H2O。肌肉细胞在剧烈运动时可能被夺走O2,在这种情况下,一个葡萄糖分子通过一个叫作无氧糖酵解的过程被转化为两个乳酸分子[CH3CH(OH)COOH]。(a)在298 K下,0.321 2 g葡萄糖在弹式量热计中燃烧时,温度升高7.793 K,量热计常数为641 J·K-1。计算葡萄糖的(i)标准摩尔燃烧焓,(ii)标准燃烧内能,(iii)标准生成焓。(b)与无氧糖酵解转化为乳酸相比,葡萄糖完全氧化过程有何生物优势(能量以热的形式释放,单位是kJ·mol-1)?

专题 2D 状态函数和全微分

讨论题

D2D.1 在等温条件下,试说明范德华气体的内能如何随体积变化。

练习题

E2D.1(a) 当πT=a/Vm^2时,估算水蒸气在1.00 bar和400 K时的内压,并将其视为范德华气体。为了简化问题,可假设摩尔体积可以用完美气体状态方程来计算。

E2D.1(b) 当πT=a/Vm^2时,估算二氧化硫在1.00 bar和298 K时的内压,并将其视为范德华气体。为了简化问题,可假设摩尔体积可以用完美气体状态方程来计算。

E2D.2(a) 对于范德华气体,πT=a/Vm^2。假定这一关系成立,在298 K下,计算氮气从初始体积1.00 dm^3等温膨胀到20.00 dm^3的ΔUm,以及这一过程的q和w的值各是多少?

E2D.2(b) 用氩气重复练习题E2D.2(a)中的过程,从初始体积1.00 dm^3等温膨胀到30.00 dm^3。

E2D.3(a) 某种液体的体积随温度变化关系如下:

V = V' [0.75 + 3.9 x 10^-4 (T/K) + 1.48 x 10^-6 (T/K)^2]

其中V'是其在300 K时的体积。计算其在320 K时的膨胀系

D2D.2 解释为什么完美气体没有转化温度?

数α。

E2D.3(b) 某种液体的体积随温度变化关系如下:

V = V' [0.77 + 3.7 x 10^-4 (T/K) + 1.52 x 10^-6 (T/K)^2]

其中V'是其在298 K时的体积。计算其在310 K时的膨胀系数α。

E2D.4(a) 293 K时水的等温压缩系数κT为4.96 x 10^-5 atm^-1。计算必须施加多大的压力,才可以使其密度提高0.10%。

E2D.4(b) 293 K时铅的等温压缩系数κT为2.21 x 10^-6 atm^-1。计算必须施加多大的压力,才可以使其密度提高0.10%。

E2D.5(a) 利用资源部分的数据,计算在298 K时液态苯的摩尔热容差Cp,m - Cv,m。

E2D.5(b) 利用资源部分的数据,计算在298 K时液体乙醇的摩尔热容差Cp,m - Cv,m。

问 题

P2D.1 根据联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 的报告, 到2100年全球平均气温可能上升 2.0°C 。已知地球海洋的体积为 $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$, 表面积为 $361 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。预测一下, 由于地球温度上升, 引起的海水热膨胀, 而导致海平面上升的平均值。温度分别上升 1.0°C 、 2.0°C 和 3.5°C 时, 说出你所估算的近似值。提示: 半径为 r 的球体体积 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 。如果半径仅略微变化 δr , 且 $\delta r \ll r$, 则体积变化为 $\delta V \approx 4\pi r^2 \delta r$ 。因为球体的表面积 $A = 4\pi r^2$, 所以 $\delta V \approx A \delta r$ 。

P2D.2 从表达式 $C_p - C_v = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$ 出发, 使用偏导数之间的适当关系 (专题2A中的“化学家工具包9”) 证明 $C_p = C_v = \frac{T(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}$, 利用该表达式来求解完美气体的 $C_p - C_v$ 。

P2D.3 (i) 写出 dV 和 dp 的表达式, 假设 V 是 p 和 T 的函数, p 是 V 和 T 的函数; (ii) 根据膨胀系数和等温压缩系数, 推导出 $d \ln V$ 和 $d \ln p$ 的表达式。

P2D.4 重新排列范德华方程, $p = nRT/(V - nb) - n^2 a/V^2$ (专题1C), 给出 T 作为 p 和 V (n 常数) 的函数表达式。计算 $(\partial T / \partial p)_V$, 并验证: $(\partial T / \partial p)_V = 1/(\partial p / \partial T)_V$ 。

P2D.5 计算某范德华气体的等温压缩系数和膨胀系数 (见问题P2D.4)。利用欧拉循环求导关系式 (专题2A中“化学家的工具包9”) 证明: $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$ 。

P2D.6 在摩尔质量为 M 的完美气体中, 声速 c_s 与热容比 γ 的关系可以用 $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$ 来表示。证明: $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, 其中 ρ 是

气体的质量密度。计算 25°C 时氩气中的声速。

P2D.7 某气体遵循状态方程 $p(V - nb) = nRT$, 该气体经过焦耳-汤姆孙膨胀后, 其温度是上升、下降还是保持不变?

P2D.8 对于范德华气体, 存在 $(\partial U / \partial V)_T = a/V_m^2$ (专题1C), 利用 μ 的定义和偏导数之间的适当关系, 证明: $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$ 。提示: 在合适的情况下, 可利用近似公式 $pV_m \approx RT$ 。

P2D.9 由于氯氟烃对平流层臭氧的有害影响, 人们开始寻找新的制冷剂。一种替代方案是1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (制冷剂HFC-134a)。该物质的热物理性质纲要已经出版[R. Tillner-Roth和H. D. Baehr, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**, 657 (1994)], 由此诸如焦耳-汤姆孙系数 μ 的性质可被计算。

(I) 根据下列数据 (均指300 K情况下), 计算0.100 MPa和300 K时的 μ :

p/MPa	0.080	0.100	0.12
比焓 $h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	426.48	426.12	425.76

(定压比热容为 $0.7649 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。)

(II) 从以下数据 (均指350 K情况下), 计算1.00 MPa和350 K时的 μ :

p/MPa	0.80	1.00	1.2
比焓 $h/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	461.93	459.12	456.15

(定压比热容为 $1.0392 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。)

专题2E 绝热变化

讨论题

D2E.1 在 $p-V$ 图上, 为什么绝热线比等温线更陡峭?

D2E.2 为什么热容在绝热膨胀表达式中扮演重要的角色?

练习题

E2E.1(a) 用均分定理, 估算气态氨和甲烷的 $\gamma = C_p/C_v$ 值; 在有和没有振动对能量贡献的情况下分别计算, 哪个值更接近 25°C 时的实验值?

E2E.1(b) 用均分定理, 估算二氧化碳的 $\gamma = C_p/C_v$ 值; 在有和没有振动对能量贡献的情况下分别计算, 哪个值更接近 25°C 时的实验值?

E2E.2(a) 质量为12.0 g的氩气在273.15 K下经过绝热可逆膨胀后, 体积从 1.0 dm^3 膨胀至 3.0 dm^3 , 计算终态温度。

E2E.2(b) 质量为16.0 g的二氧化碳在298.15 K下经过绝热可逆膨胀后, 体积从 500 cm^3 膨胀至 2.00 dm^3 , 计算终态温度。

E2E.3(a) 1.0 mol完美气体分子, $C_v = 20.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 始态为4.25 atm和300 K。经绝热可逆膨胀至压力为2.50 atm, 计算终态体积、温度及该过程中气体所做的功。

E2E.3(b) 2.5 mol完美气体分子, $C_{p,m} = 20.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 始

态为240 kPa和325 K。经绝热可逆膨胀至压力为150 kPa, 计算终态体积、温度及该过程中气体所做的功。

E2E.4(a) 在 27.0°C 时, 质量为2.45 g的二氧化碳经绝热可逆膨胀, 体积从 500 cm^3 变化到 3.00 dm^3 , 求该过程气体所做的功?

E2E.4(b) 在 23.0°C 时, 质量为3.12 g的氮气经绝热可逆膨胀, 体积从 400 cm^3 变化至 2.00 dm^3 , 求该过程气体所做的功?

E2E.5(a) 二氧化碳从始态为67.4 kPa和 0.50 dm^3 , 经绝热可逆膨胀达到终态, 终态体积为 2.00 dm^3 , 计算终态压力。已知热容比 $\gamma = 1.4$ 。

E2E.5(b) 压力为97.3 Torr、体积为 400 cm^3 的水蒸气, 经绝热可逆膨胀达至体积为 5.0 dm^3 的终态, 计算终态压力。已知热容比 $\gamma = 1.3$ 。

问 题

P2E.1 1.00 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 在298 K下从 0.50 dm^3 经绝热可逆膨胀到 2.00 dm^3 的终态, 计算最终温度及该过程的功和内能的变化。

P2E.2 气体的定容热容可以通过观察气体绝热可逆膨胀时的温度下降来测量。 $\gamma = C_p/C_v$ 的值也可以通过测量压力的下降

来推断, 并结合这两个值导出定压热容。一氟碳化合物气体经绝热可逆膨胀到初始体积的两倍, 而温度从298.15 K下降至248.44 K, 压力从202.94 kPa下降至81.840 kPa。计算摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 。

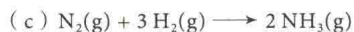
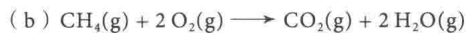
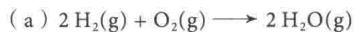
主题2 热力学第一定律

综合题

I2.1 给出状态函数的例子，讨论它们在热力学中所起的关键作用。

I2.2 碳氢化合物的热化学性质通常采用分子模拟方法进行研究。(a) 利用软件预测甲烷到戊烷的 $\Delta_c H^\circ$ 值。为了计算 $\Delta_c H^\circ$ 值，采用半经验计算（如AM1或PM3法）估算 $C_nH_{2n+2}(g)$ 的标准生成焓，并采用 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的实验标准生成焓。(b) 将你的估算值与 $\Delta_c H^\circ$ （资源部分表2C.3）的实验值进行比较，并对分子建模方法的可靠性进行评论。(c) 检验关系式 $\Delta_c H^\circ = \text{常数} \times \{M/(g \cdot mol^{-1})\}^n$ 成立的程度，并确定常数和 n 的数值。

I2.3 在不进行详细计算的情况下，若能预测温度的升高是否会导致反应焓的升高或降低，通常是有益处的。线形分子气体的摩尔定压热容约为 $\frac{7}{2}R$ ，而非线形分子气体的摩尔定压热容约为 $4R$ 。确定以下反应的标准焓变随温度升高是增加还是减少？



I2.4 液态水的摩尔热容约为 $9R$ 。如果水是以液体形式产生的，则上一题（I2.3）中前两个反应的标准焓变随着温度的升高是增加还是减少？

I2.5 如专题2A中“化学家工具包9”中所示，偏导数的一个性质是

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \right]_y$$

利用这个性质和式（2A.14），写出 $(\partial C_V / \partial V)_T$ 作为 U 的二阶偏导数的表达式，并找出它与 $(\partial U / \partial V)_T$ 的关系；然后证明：对于完美气体， $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ 。

I2.6 气体的热容比通过公式 $c_s = (\gamma RT / M)^{1/2}$ 来决定其中的声速，式中 $\gamma = C_p / C_V$ ， M 是气体的摩尔质量。导出以下完美气体中声速的表达式：(a) 双原子分子，(b) 线形三原子分子，(c) 高温下非线性三原子分子（具有平动和转动活性）；估算 $25^\circ C$ 时空气中的声速。

I2.7 利用数学软件或电子表格，(a) 计算 $1.0 \text{ mol } CO_2(g)$ （遵循范德华方程）在 298 K 下经等温可逆膨胀，体积从 1.0 dm^3 膨胀到 3.0 dm^3 ，所做的功；(b) 讨论当完美气体绝热可逆膨胀时，参数 γ 是如何影响压力与体积的关系的？随着体积的增加，压力与体积的依赖关系是变强还是变弱？