

有色冶金化学热力学手册

第一卷

Я.И.格拉西莫夫

[苏联] A.Н.克列斯托符尼柯夫 著

A.C.沙霍夫

刘崇志 译 王金堂等 校

本手册分八卷出版，内容详细叙述了有色金属、稀有金属及其主要化合物（氧化物、氯化物、硫酸盐和碳酸盐）的热力学性质。

第一卷介绍了化学热力学原理和热力学数值计算方法概要，火法冶金反应中最重要气体的热力学性质的资料，锌及其主要化合物的热力学数据，等等。

本手册可供有色冶金科研、生产技术人员、高等工业院校师生使用。

本书由刘崇志翻译，王金堂、冀谋校阅。

Я.И.Герасимов, А.Н.Крестовников, А.С.Шахов
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

Том I

Металлургиздат Москва 1960

* * *

有色冶金化学热力学手册

第一卷

刘崇志 译 王金堂等 校

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $7 \frac{11}{16}$ ·字数175,000

1966年5月北京第一版·1966年5月北京第一次印刷

印数0001—2,910·定价(科五)1.10元

*

统一书号：15165·4446(冶金-670)

目 录

序 言

最重要数值常用的符号	VI
------------------	----

第一章 热力学定律和主要方程式	1
-----------------------	---

第一节 热力学的内容和范畴	1
---------------------	---

第二节 热力学第一定律	4
-------------------	---

第三节 热化学 I 盖斯定律	6
----------------------	---

第四节 热化学 II 热容	8
---------------------	---

第五节 热化学 III 基尔戈夫方程式	11
---------------------------	----

第六节 热力学第二定律	13
-------------------	----

第七节 热力学第三定律	17
-------------------	----

第八节 特性函数	18
----------------	----

第九节 熵的计算	21
----------------	----

第十节 量热法	25
---------------	----

第十一节 克萊普朗-克勞齊烏斯方程式	29
--------------------------	----

第十二节 测量饱和蒸气压力的实验方法	32
--------------------------	----

第十三节 平衡条件	35
-----------------	----

第十四节 吉布斯-盖姆荷茨方程式	36
------------------------	----

第十五节 化学位	40
----------------	----

第十六节 溶液的化学位 活度	42
----------------------	----

第二章 化学热力学 化学平衡論	48
-----------------------	----

第十七节 质量作用定律	48
-------------------	----

第十八节 化学反应的等压位	51
---------------------	----

第十九节 多相气体反应的等压位和平衡常数	57
----------------------------	----

第二十节 反应的等压位、平衡常数与温度的关系	60
------------------------------	----

第二十一节 利用函数 Φ' 和 Φ'' (对比热力学位) 计算化	
--	--

学平衡	69
-----------	----

第二十二节 近似计算方法	71
--------------------	----

第二十三节 用热力学第三定律计算化学平衡	72
----------------------------	----

IV

第二十四节	根据光谱数据用统计法计算热力学数值	74
第二十五节	相律	77
第三章	最重要气体的热力学性质	81
第二十六节	最重要气体的热力学性质表	82
第二十七节	最重要气体反应的热和等压位经验方程式	106
第四章	锌及其最重要化合物热力学性质	116
第二十八节	锌	116
第二十九节	氧化锌	142
第三十节	硫化锌	152
第三十一节	氯化锌	163
第三十二节	氯化亚锌	172
第三十三节	硫酸锌	172
第三十四节	碳酸锌	180
第五章	锌的热力学 直接还原、氧化和氯化反应	185
第三十五节	和 ZnO 的反应	185
第三十六节	和 ZnS 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 的反应	199
参考文献		209
有关化学热力学、冶金过程和金相学的主要文献		230

第一章 热力学定律和主要方程式

第一节 热力学的內容和范畴

热力学是理論物理学的一部分，研究热和其他各种能的互相轉化。能的轉化总是伴生着物质的改变，因为能是与物质不可分割的运动的尺度。因此，热力学的应用范围包括着大量物理現象和化学現象。

热力学是根据三个热力学基本定律，主要用数学推导方法来研究属于热力学問題的科學。这三个基本定律，乃是經過无数次观察和科学研究可靠地驗證过的自然界定律。

热力学方程式仅对处于“热力学平衡”（这个术语以后解释）的质量大的（与分子质量比較）物质体系适用。因此，許多物理和化学問題，原則上不能用热力学方法解决；例如，化学动力学、扩散以及随时間而变的类似現象。对所謂“純粹热力学方程式”沒有其他限制；除上述限制外，这些方程式完全精确。

这些方程式通常是微分方程式，总是与几个参数有关，即与体系状态的数值有关。根据实验求出的已知参数，用这些方程式便能算出某些未知参数。但是，不能用純粹热力学的方法在給定的溫度、压力和組成条件下，算出一定质量的物质或物质混合物的体积。这个重要的問題，要借助各物质和混合物的状态方程式来解决。状态方程式的精确度有限。状态方程式的一般形式，可以根据分子性质的某种假說和分子作用定律，用統計物理学的方法导出，而所得方程式的参数数值，通常是用經驗方法求得。应用特別广泛的是理想气体、理想溶液和极稀溶液^①的状态方程式；

① 通常把极稀溶液当作理想溶液。——編輯者注

这些方程式最简单、最不精确。因而，综合利用纯粹热力学公式和状态方程式得出的热力学公式是近似的，因为它们根据的是近似的状态方程式。

热力学方法（宏观法）与统计物理学方法相反，前者不考虑物质的分子结构，而把物质世界作为连续介质来研究；后者则以物质不连续性的概念和分子机械性质及物理性质的假说为基础。这两种方法，在研究具体问题时相互补充；在基本原理方面，目前并不是彼此毫无联系的。从玻耳兹曼的工作开始，特别是量子理论的发展，便确定了统计物理学原理和热力学（尤指第二定律）原理之间的密切关系。因此，热力学增添了实际是很宝贵的新算法，这些方法及其理论基础，就是统计热力学的內容。

热力学的基本概念，只能同热力学第一定律和第二定律的阐述结合起来研究。这两个定律的阐述和从其中直接导出的物理过程的结果，一般属于普通热力学。这些定律在热机、冷冻机诸方面的应用，由工程热力学去研究。最后，热力学方法用于研究化学过程，就是化学热力学的內容。

化学热力学研究化学反应的热转化，并给出重要的规律，以确定化学反应进行的方向、反应产物的极限产量与反应进行的条件的关系。这些规律也是化学热力学的主要研究对象。通常，还包括物质的相变化（聚集转化）和不定组成溶液混合物的相变化（溶解、蒸发）。在许多情况下，化学热力学能根据几个原始数据，算出各种条件下的反应及其他过程的平衡状态，以及反应的有用产物的产量。因此，有可能选择化学工艺或冶金过程的最佳条件。

化学热力学可以分为两大领域——相律和化学平衡学说，两者都经过仔细探讨。第一领域（相律）与状态的具体方程式无关；因此，相律一方面能极广泛用于各种平衡体系（但非所有体系），另一方面，只能定性说明体系中的现象，而这些现象的定量关系，则应当用实验方法求出。

化学平衡学说与相律相反，能详细定量阐述体系，但是这时

要依据状态方程式；只有状态方程式充分研究过的体系，预测规律和实测规律，才能精确相符合（主要指近似理想气体和溶液而言）。

我們感兴趣的大部分火法冶金反应（即晶体、饱和液态溶液同近似理想气体的作用），都属于这一领域。因此，本书中的化学热力学概論，仅限于推导固相与理想气体及溶液的主要化学反应平衡方程式，以及簡述这些方程式的用法。

化学平衡中的基本問題，可归納如下：根据最少的数据（直接从实验求出，或用統計物理学方法从其他特性数据算出），求出在给定温度、压力和反应物质原始浓度下，化学平衡状态的数据（即平衡混合物的組成）。由此还能解决实践中提出的相反問題，即选择有用产物所需产量的条件。

这样就可以求出任一种气态介质的利用系数，还可以指出反应最完全的最佳条件（温度、压力等等）。

化学热力学可以用物质的热力学性质（即热容、生成热）和不多的平衡数据作为原始数据，进行类似計算。

自从热力学中引入第三定律，即所謂能斯脱热定律以后，过去往往是极难进行的平衡实验研究，便不再需要了。应用最严格而精确的能斯脱热定律，需要仔細研究物质的热性质，尤其是在低温下的热性质。

实际上，气体混合物的組成、利用系数等最有价值的計算，都要应用理想气体、理想溶液或与之接近的气体 and 液体混合物的状态方程式，然后补充計算校正这些方程式。因此，所有这类計算主要限于压力不过大（100~200工程大气压）的气体领域。

分子物理学和热力学的數據推导，由于对物质的看法不同而有区别。若不涉及第一种方法（統計物理学），則热力学法可以看作微分方程法和偏导数法。

为了較深入研究化学热力学，应当参閱专门讀物和专著[1~5]。

火法冶金各种化学过程化学热力学的問題，在 O. A. 叶辛、

П.Б.盖尔德著^[6]和 О.庫巴謝夫斯基、Э.艾万斯著^[7]的两书中作了詳細探討。

第二节 热力学第一定律

热力学把所研究的对象，看作是由外部介质包围的体系，体系和外部介质被一定的分界面分开；分界面的性质取决于既定问题的条件。体系与周围介质处于平衡状态。体系的状态用許多变量來說明，这些变量表示体系的各种可測性质。这些变量的任何改变，都会使体系的状态改变。这类体系叫做热力学体系；体系的状态和表示这一状态的变量，叫做热力学状态和热力学变量。这些变量由热力学方程式和状态方程式联系起来，只有少数变量是独立的变量，或体系的独立热力学参数。体系的所有参数数值，都确定着体系的热力学状态。以后为簡便起見，我們簡称体系、体系的状态和状态的参数。

体系与外部介质的能量相互作用，表现在体系的热传给介质，或介质的热传给体系，也表现在体系做功（体系反抗外压力膨胀，或由于体系中的变化而产生电流等等），或对体系做功（体系受压缩，从外部引入电流等等）。热和功乃是外部介质能量传给体系，或体系能量传给外部介质的不同形式。

热力学第一定律，为能量守恒和轉化定律在热力学体系中的应用。

根据热力学第一定律，在循环过程中（即体系經一系列变化后，又返回最初状态），体系所做的功（或对体系做的功） A ，与体系获得的热 Q 成正比：

$$\oint \delta A = I \oint \delta Q. \quad (1)$$

式中 δA 和 δQ 是无限小量，即所謂单元功和单元热，不是状态函数的微分^①； I 为比例系数，叫做热功当量。系数 I 为通用常数，不取决于所研究体系的性质和大小，也不取决于循环过

① 符号 $\oint$ 表示封閉回路的积分，即无限小量沿着起点和終点重合的途径的总和。

程的特性。利用此系数，可以按热单位表示功，反之亦然。以后我們規定省略此系数，設热和功为一个单位，方程式 (1) 便可写成：

$$\oint \delta Q - \oint \delta A = 0. \quad (1a)$$

因为是循环过程，根据方程式 (1) 或 (1a)，体系中的能量儲备不变。而在非循环过程中，差数 $\int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$ 不等于零，体系的能量就改变。

体系中各种能量的总和，叫做体系的內能 (U)。內能的变化用下列方程式确定：

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2)$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A = Q - A. \quad (2a)$$

从方程式 (1a) 可得：

$$\oint dU = 0. \quad (3)$$

即体系的內能，是体系状态的单值函数、連續函数和有限函数（即决定体系状态的体系的参数）。內能的微分是全微分。內能的变化与体系轉变的途径无关，只与最初状态和最終状态有关。在不与周围介质进行能量交换的孤立体系中，能量是常数，即：

$$\text{若 } Q=0, A=0, \text{ 則 } U=\text{常数}. \quad (3a)$$

等式 (3) 和 (3a) (式中 dU 根据方程式 (2) 确定)，是热力学第一定律的等值式，而热力学第一定律又是普通的能量守恒定律在热交换过程中的应用。热力学不能較具体地初步測定热和功，只能确定这样一个状态参数 (溫度)，即它的等式中，各种体系之間沒有热交换。

热力学的整个体系，以热和功的对比为根据；但对于由少数分子組成的微观体系，这个对比就沒有意义。虽然能量守恒定律仍是微观世界的基本定律，但对于上述体系，热力学第一定律的

式(3)和式(3a)却不适用。

第三节 热化学 I 盖斯定律

热力学第一定律用于化学过程，就是热化学，即化学反应热效应理论。

除膨胀功外没有任何功存在，从纯原始物质变成纯最终物质时，反应方程式所示的吸收或放出的热，叫做化学反应的热效应(参阅第十四节)。这就是所谓的量热反应热或不平衡反应热。

如果过程只有膨胀功(没有电力、磁力、表面张力诸力所做之功存在)，则单元功等于 PdV ，方程式(2)有下列形式：

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (4)$$

在恒容下 ($V = \text{常数}$)，

$$dQ_V = dU \quad \text{或} \quad Q_V = U_2 - U_1, \quad (4a)$$

即 Q_V ——恒容热效应①，等于体系内能的增量。

$P = \text{常数}$ 时，积分式(4)得出：

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

$U + PV$ 值是体系状态函数之和，因此它本身也是状态函数，叫做热函 H ②。

$$H = U + PV. \quad (5)$$

故

$$Q_P = H_2 - H_1. \quad (5a)$$

因为 U 和 H 是体系状态函数，其变化与过程的途径无关，只由体系的最初状态和最终状态决定，所以从方程式(4a)和(5a)中可以看出，任何恒容或恒压过程的热效应，包括化学反应的热效应，都不取决于该过程是一步完成的，还是依次分步完成

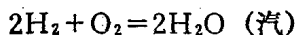
① 按照热力学中采用的符号系统，吸热是正热效应，在个别情况下，吸收的热等于状态函数 U 或 H 的增量。在拉柯夫斯基、基列耶夫的著作及其他许多著作中，采用 $\overline{Q}_V$ 和 $\overline{Q}_P$ ，符号却相反： $\overline{Q}_V = U_1 - U_2 = -Q_V$ ； $\overline{Q}_P = H_1 - H_2 = -Q_P$ 。

② 函数 H 常叫热焓；这个术语不恰当，我们不拟采用。

的。这时必須比較在同一溫度下的反应热，只利用 Q_V 和 Q_P 。

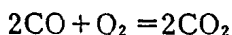
上述原理就是众所周知的热的总和不变定律，或盖斯定律（彼得堡，1836~1840）。根据这一原理，就有可能借助其他反应热算出某反应热。对于不可能或难以用实验方法测量的反应热，尤为宝贵。

今討論应用盖斯定律的一个例子。在 1000°K 下，反应 I：



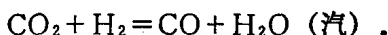
$$Q_{P,I} = \Delta H_I = -118510 \text{ 卡};$$

在上述溫度下，反应 II：



$$Q_{P,II} = \Delta H_{II} = -135296 \text{ 卡};$$

工业上最重要的一个气体反应 III：



可看作是反应 I 和 II 之差：

$$2\text{III} = \text{I} - \text{II},$$

由此可得：

$$\Delta H_{III} = \frac{\Delta H_I - \Delta H_{II}}{2} = 8393 \text{ 卡}.$$

在一定溫度稳定的物态中，取用的单质^①生成一克分子化合物时吸收或放出的热，叫做化合物的生成热。

根据盖斯定律可知，任何化学反应热都能依据全部反应物生成热的代数和算出，即依据反应产物生成热之和减去原始物质生成热之和算出。根据代数和計算反应（III）的热时，稍加变换便得上值：

$$\Delta H_{III} = -26644 - 59255 + 94292 = 8393 \text{ 卡}.$$

实验求出的或按盖斯定律較复杂的反应的热算出的（大部分用后者）标准溫度（ $25^\circ\text{C} = 298.2^\circ\text{K}$ ）和 1 工程大气压下化合物的生成热，叫做化合物的标准生成热。标准生成热值已編成表，分別查閱便容易算出 25°C 时任何化学反应热。冶金工作者常常

① 例如，生成水蒸汽的反应（反应 I）。

遇到計算較高溫下反應熱的問題，利用基爾戈夫方程式便可解決（參閱下述）。

第四节 热化学 I 热容

在一定条件下，物质加热 1° 吸收的热量，叫做热容。单位质量物质的热容，叫做比热。必須区分下列三种热容：

1) 平均热容 ($\bar{c}$)——物质从 0° 加热到 t 时，每增 1° 吸收的热量（平均值）：

$$\bar{c} = \frac{Q}{t}.$$

如果加热时容积或压力恒定，則得出恒容热容或恒压热容：

$$\bar{c}_V = \frac{Q_V}{t}; \quad \bar{c}_P = \frac{Q_P}{t}.$$

2) 从 t_1 加热到 t_2 时的平均热容 ($\bar{c}$):

$$\bar{c}_V = \frac{Q_V}{t_2 - t_1}; \quad \bar{c}_P = \frac{Q_P}{t_2 - t_1}.$$

3) 真热容 (c)——当溫度范围減小到零时，平均热容所趋近的极限：

$$c_P = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \bar{c}_P = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{,P}$$

$$c_V = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \bar{c}_V = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{,V}$$

一般量热实验只能得出平均热容，因为实验溫度差 $t_2 - t_1$ 总是存在的。現代量热技术有可能在一度、十分之几度、甚至百分之几度范围内测量固体的热容。这些数值实际上可认为是真热容。

简单分子气体的真热容，可用統計法根据分子参数（分子慣性力矩、振动頻率等）足够精确地計算到很高溫度（4000~

6000°C)。为計算固体的热容，量子物理学中有普朗克-爱因斯坦方程式、德拜方程式、鲍尔方程式；經驗常数选定时，用上述方程式能滿意地求出低溫时（低于室溫）的热容。高于室溫时，上述方程式就不完全了。无论气体或固体，在高于室溫时（25~2000°C），广泛采用幂級数經驗方程式，其系数的选择，要使方程式符合实验数据（对于气体，要符合用統計法算出的数值）。平均热容 $\bar{c}_P$ 、 $\bar{c}_V$ ，或真热容 c_P 、 c_V ，都能組成方程式（6）：

$$\bar{c} = a + bt + et^2. \quad (6)$$

已知平均热容 $\bar{c}$ ，便容易列出 c 和 $\bar{c}$ 方程式：

$$Q = \bar{c}t = \int_0^t c dt \quad (\text{根据 } c \text{ 和 } \bar{c} \text{ 的定义});$$

$$c = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(\bar{c}t)}{dt} = a + 2bt + 3et^2 + \dots,$$

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{Q}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c dt}{t_2 - t_1} = \frac{a(t_2 - t_1) + b(t_2^2 - t_1^2) + e(t_2^3 - t_1^3)}{t_2 - t_1} = \\ &= a + b(t_2 + t_1) + e(t_2^2 + t_2t_1 + t_1^2). \end{aligned}$$

因此，热容 $\bar{c}$ 、 $\bar{c}$ 和 c 作为溫度的函数，彼此有一定的关系。如果从实验数据求出

$$\bar{c} = a + bt + et^2 + \dots,$$

則

$$\begin{aligned} \bar{c} &= a + b(t_2 + t_1) + e(t_1^2 + t_1t_2 + t_2^2) + \dots, \\ c &= a + 2bt + 3et^2. \end{aligned} \quad (6a)$$

若給出下列方程式形式的真热容 c

$$c = a' + b't + e't^2 + \dots,$$

則从 0° 到 t 的平均热容，可按下列換算后的方程式求出：

$$\bar{c} = \frac{Q}{t} = \frac{\int_0^t c dt}{t} = a' + \frac{b'}{2}t + \frac{e'}{3}t^2 + \dots.$$

大多数情况不用 t^3 項。

热容可按每克物质計（比热 c ），也可按克分子計（克分子或分子热容 C ）。視测定的条件，同一物质的热容有所不同。通常，在恒压下测定热容（ c_p 或 C_p ），气体的热容，也在恒容下测定（ c_v 或 C_v ）。

最小二乘法 若已知某物质在不同温度范围内許多热容实验数据，則热容与温度的幂級数关系方程式（以相同的很大精确度包含已知数据），可按下法（最小二乘法）得出，这个方法适用于以未知函数关系联系的任何两数列。今以銅的热容为例，研究一个最简单的綫性关系。銅的热容实验数据列于表1。

表 1 銅的平均热容

$0 \sim t^\circ$	$\bar{c}_p$	$\Delta \bar{c}_p$	Δt	$\Delta \bar{c}_p / \Delta t$
0~100	0.096			
0~200	0.098	0.002	100	0.00002
0~400	0.101	0.003	200	0.000015
0~600	0.105	0.004	200	0.00002
0~800	0.108	0.003	200	0.000015
0~1000	0.112	0.004	200	0.00002

上表最后一栏中的数值为常数，便說明热容与温度的关系为綫性关系，即：

$$\bar{c} = a + bt.$$

将 $\bar{c}$ 和 t 实验值，代入此方程式，逐項合併得出的未知数 a 和 b 方程式，得出下式：

$$\Sigma \bar{c} = na + b \Sigma t, \quad (a)$$

式中 n ——热容实验值数目。

为了求 a 和 b ，需要两个方程式；每个方程式 $\bar{c} = a + bt$ 各乘以 t ，合併得出的方程式，得出第二个方程式：

$$\Sigma (\bar{c}t) = a \Sigma t + b \Sigma t^2, \quad (6)$$

根据表1算出

$$\Sigma \bar{c} = 0.620; \Sigma t = 3100; \Sigma t^2 = 2210000;$$

$$\Sigma \bar{c}t = 331.0.$$

将上述值代入方程式 (a) 和 (6), 求出:

$$a = 0.09427; b = 0.0417535;$$

$$\bar{c} = 0.09427 + 0.0417535t.$$

由此可得, T° 时铜的真热容

$$c = 0.09427 + 0.043507t = 0.09427 + 0.043507 \times \\ \times (T - 273) = 0.08469 + 0.043507T.$$

近十年来, 常用另一种插值公式:

$$C_p = a + bT + eT^{-2}$$

或

$$C_p = a + bT + eT^{1/2},$$

上列公式也是经验式, 但只有当低温实验时曲线很弯曲, 而高温时曲线较平顺才有效。

第五节 热化学 II 基尔戈夫方程式

有关热效应与温度关系的问题, 可利用第一定律, 借助下法来解决。设体系最初瞬间由 $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ 克分子的物质 $A, B, D \dots$ 组成。化学反应后, 生成 $\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3 \dots$ 克分子的物质 $A', B', D' \dots$ 。若原始物质的热容 (恒容或恒压) 为 $C_1, C_2 \dots$, 或总热容为 C_H , 最终物质的热容为 $C'_1, C'_2 \dots$, 或总热容为 C_x , 则最初瞬间整个体系的热容

$$\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots = \Sigma \nu_x C_x,$$

最终瞬间整个体系的热容

$$\nu'_1 C'_1 + \nu'_2 C'_2 + \dots = \Sigma \nu_x C_x.$$

有两种途径, 可使体系从最初状态变为最终状态 (恒容或恒压):

1) 反应在温度 t 下进行; 设这时吸收的热为 Q , 然后加热最终产物至 dt , 所需之热 $(\Sigma \nu_x C_x) dt$ 。热的总消耗等于 $Q + \Sigma \nu_x C_x dt$;

2) 先加热原始物质至 dt , 这时耗热为 $\Sigma \nu_x C_x dt$, 然后在

溫度 $t+dt$ 下反應，在此溫度下吸熱 $Q+dQ$ ，因為反應熱與溫度有關。此途徑的熱的總消耗為 $Q+dQ+\sum \nu_n C_n dt$ 。

設體系從最初狀態變為最終狀態的過程（兩途徑的最終狀態相同），或在恒容下進行，或在恒壓下進行；根據方程式（4a）和（5a），在上述兩情況，兩途徑吸收的熱之和相等：

$$Q + \sum \nu_n C_n dt = Q + dQ + \sum \nu_n C_n dt,$$

由此可得

$$dQ = (\sum \nu_n C_n - \sum \nu_n C_n) dt.$$

若

$$\sum \nu_n C_n - \sum \nu_n C_n = \Delta C_P,$$

可得

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta C_P. \quad (7)$$

如前所述，方程式（7）僅下列兩種偏微商才正確：

$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial t} \right)_P = \Delta C_P, \quad (7a)$$

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial t} \right)_V = \Delta C_V. \quad (7b)$$

根據熱容和任意一種溫度下已知熱效應，基爾戈夫方程式便可算出過程在任何溫度下的熱效應；這種可能，往往受到熱容數據不足的限制（高溫時尤甚）。

在 T_1 到 T_2 範圍內積分方程式（7a），得出

$$Q_P(T_2) = \Delta H(T_2) = Q_P(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (8)$$

常常設 $T_1 = 0$ ；則

$$\Delta H(T) = Q_P(T) = Q_{P,0} + \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (9)$$

因為所用的熱容方程式大部分是經驗方程式，只包含已知範圍內和一般高於室溫時的實驗數據，所以方程式（9）中積分常數 $Q_{P,0}$ ，在 0°K 時沒有熱效應意義。

例 就反应 $C + CO_2 = 2CO$ (IV) 而論, 从标准生成热 ($298^\circ K$) 表中查出:

$$Q_P^{CO_2} = -94052 \text{ 卡,}$$

$$Q_P^{CO} = -26416 \text{ 卡.}$$

由此得出反应 (IV) 的 $Q_P = 41220$ 卡。

求出 $1000^\circ K$ 的 Q_P 值。反应 (IV) 中反应物的热容用下列方程式表示:

$$C_{(石墨)} \cdots \cdots C_P = 1.1 + 4.8 \times 10^{-3} T - 1.2 \times 10^{-6} T^2$$

$$CO_2 \cdots \cdots C_P = 7.0 + 7.1 \times 10^{-3} T - 1.86 \times 10^{-6} T^2$$

$$CO \cdots \cdots C_P = 6.5 + 1.0 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta C_P = 2C_P(CO) - C_P(CO_2) - C_P(C) = 4.9 - 9.9 \times 10^{-3} T + 3.06 \times 10^{-6} T^2$$

在 0 到 T° 范围内积分后, 按方程式 (9) 得出

$$Q_T = Q_0 + 4.9T - 4.95 \times 10^{-3} T^2 + 1.02 \times 10^{-6} T^3.$$

代入 $Q_{298} = 41220$ 卡, 算出

$$Q_0 = 40174 \text{ 卡; 由此得出 } Q_{1000} = 41144 \text{ 卡 (约 } 41140 \text{ 卡).}$$

第六节 热力学第二定律

根据許多事实, 其中包括制造利用周围介质的热的机器 (所謂第二类永动机) 的试图不能成功的事实, 得出了一个結論。此結論有两个等价的表达方式:

1. 不可能制造一种机器, 从低温物体取得热而做功, 成为此机器作用的唯一結果 (湯姆逊)。
2. 从低温物体移到高温物体的热, 不可能是循环过程的唯一結果 (克劳齐烏斯)。

为了从这些定性的表达式中获得任何过程的一些定量結果, 必須首先討論最簡單可逆理想机器——用理想气体工作的卡諾循环过程。

理想气体是指遵守克萊普朗-門捷列夫方程式 $PV = nRT$, 而且內能同容积无关的气体。

卡諾循环中过程的可逆性, 是进一步討論的必要条件。当过程在正方向和逆方向进行 (即体系由 A 态至 B 态, 以及相反由 B 态至 A 态) 时, 体系在正过程和逆过程中的变化途径相符合, 即