

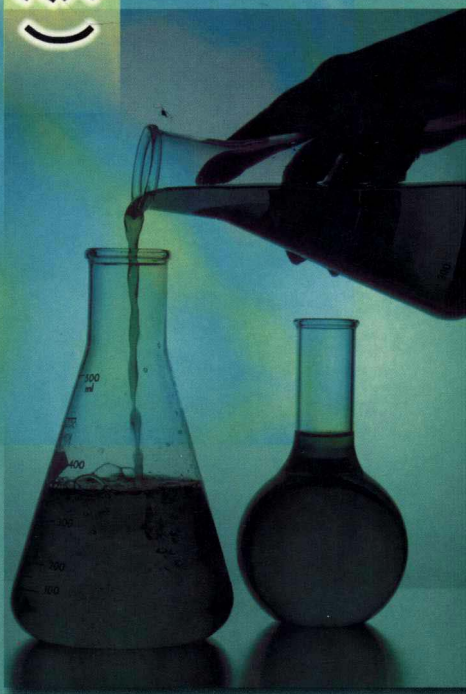
高等学校教学用书

物理化学

(第2版)

梁英教 主编

冶金工业出版社



图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 / 梁英教主编, - 2 版 (修订版), - 北京: 冶金工业出版社, 1989.11 (2003.2 重印)

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-0589-5

I. 物… II. 梁… III. 物理化学-高等学校-教材参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 10275 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京市兴顺印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1983 年 11 月第 1 版; 1989 年 11 月第 2 版, 2003 年 2 月第 8 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 24.25 印张; 577 千字; 377 页; 59301~61300 册
35.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

第 2 版 前 言

本书修订版主要根据国家标准，将各种物理量的单位改为国际单位制 (SI)。书中内容根据《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》的精神作了一些补充修改。各章习题也作了少量增减，答数作了修正。各章修订工作仍由原编者担任。书中错误和不足之处，仍请读者批评指正。

编 者

1988年11月

第一版前言

本书是根据冶金工业部1982年教材工作会议所制订的教材计划，按照有关专业教学大纲编写的，适用于钢铁冶炼、有色冶炼、金属材料、金相、铸造、金属压力加工及选矿等专业。本书共分十章，主要内容包括：热力学基础；统计热力学初步；化学平衡和相平衡；溶液；表面现象和胶体化学；化学动力学和电化学。每章都附有习题和答案。由于各专业要求不同，故使用本书时内容可作适当取舍。第一、二、三、五、六、七、八、九章是基础部分。第十章主要是根据选矿专业的需要编写的。书中注有“*”号的内容可根据不同专业的情况选用。

本书由东北工学院物理化学教研室组织编写，梁英教任主编，执笔人有：吴章耀（第一章）、倪珪如（第二章）、梁英教（第三、五、八章）、刘灵清（第四章）、张云龙（第六章）、杨光芝（第七、十章）和张蕴珊（第九章）等。

本书试用稿曾由马鞍山钢铁学院胡方华同志审阅，又经北京钢铁学院、中南矿冶学院、大连工学院、华中工学院、吉林工业大学、上海工业大学、西安冶金建筑学院、武汉钢铁学院、鞍山钢铁学院、江西冶金学院、河北矿冶学院、马鞍山钢铁学院、桂林冶金地质学院、沈阳冶金机械专科学校等院校的有关教师进行了审查并提出了很多宝贵意见，特此致谢。

由于我们水平有限，书中的缺点和错误在所难免，希读者批评指正。

编 者

1982年11月

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律	3
第一节 引言	3
第二节 热力学第一定律	4
第三节 恒容热、恒压热及焓	7
第四节 热容	9
第五节 可逆过程与膨胀功	12
第六节 化学反应的热效应	16
第七节 盖斯定律	19
第八节 各种热效应	21
第九节 热效应与温度的关系—基尔戈夫定律	26
第十节 非恒温反应热	29
习题	32
第二章 热力学第二定律	36
第一节 自发过程的方向与限度	36
第二节 热力学第二定律	37
第三节 卡诺循环	38
第四节 熵	40
第五节 熵变的计算	44
第六节 熵的统计意义	49
第七节 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	51
第八节 热力学函数间的关系式	56
第九节 克劳修斯-克莱贝龙方程式	60
习题	64
第三章 化学平衡	67
第一节 平衡常数	67
第二节 化学反应等温方程式	70
第三节 多相反应平衡、分解压	72
第四节 标准生成吉布斯自由能	74
第五节 吉布斯自由能变化与温度的关系	75
第六节 平衡常数与温度的关系	77
第七节 热力学第三定律	80
第八节 熵法求平衡常数	82
第九节 标准生成吉布斯自由能与温度关系图	84
第十节 影响平衡的因素	88

第五节 强电解质溶液的活度	398
第六节 原电池	301
第七节 原电池热力学	303
第八节 电极电势	307
第九节 浓差电池及液体接界电势	311
第十节 电动势测定的应用	315
*第十一节 熔盐 电池	317
*第十二节 固体电解质 电池	320
第十三节 电极的极化	322
第十四节 浓差极化与极限电流	325
*第十五节 氢的过电势	328
*第十六节 分解电压与离子的共同放电	329
习题	333
*第十章 胶体化学	338
第一节 引言	338
第二节 分散体系的分类、胶体分散体系的特征	339
第三节 胶体溶液的制备和提纯	342
第四节 动电现象——电泳与电渗	344
第五节 双电层理论——热力学电势与动电电势	346
第六节 动电电势的测定	350
第七节 胶团结构与溶胶的稳定性	353
第八节 溶胶的破坏——聚沉	356
第九节 高分子溶液	361
第十节 乳状液	364
习题	368
附录 物理化学数据表	369
附表1 各种能量单位之间的关系	369
附表2 某些物质的基本热力学数据	369
附表3 一些物质的熔点、熔化热、沸点、蒸发热、转变点、转变热	373
附表4 某些反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta G^\circ = A + BT$	374

绪 论

自然界物质的变化可以大致分为物理变化和化学变化。在化学变化的同时，往往也伴随着物理变化。例如化学反应要吸热或放热，温度、压力、浓度等物理性质的变化会影响化学反应的进行，电流可以引起化学变化（电解），而化学变化也可以产生电流（原电池），光的照射会促使化学反应发生等等，这些都说明化学变化与物理变化的关系是密切的。在长期研究物理变化对化学变化的影响过程中，物理学和化学互相渗透，逐渐形成了一门边缘科学——物理化学。物理化学是应用物理学的原理和方法，研究化学变化普遍规律的科学。

物理化学由三大部分组成：化学热力学、化学动力学和物质结构。

化学热力学研究化学反应的方向和限度（即平衡）。比如说，一个化学反应在一定条件下是否能够进行？进行到什么程度为止？改变条件对反应的方向和平衡会产生什么影响？这些问题都属于化学热力学的研究内容。

化学动力学研究反应速率和反应的具体步骤（即反应机理或历程）。一个化学反应在单位时间内能产生多少产物？各种因素对反应速率有什么影响？在反应的各步骤中哪一步是最主要的，起决定性作用的？这些问题都属于化学动力学的研究内容。

化学热力学和动力学是研究化学反应规律的两个方面。概括地说，前者研究反应的可能性，后者研究其现实性。如果反应在给定条件下，从热力学的观点看来是不可能的，则研究它的速率就毫无意义；如果反应是可能的，则还要从动力学的观点研究它的现实性，也就是在什么条件下反应才能以所要求的速率进行。影响过程热力学可能性和反应速率的因素不尽相同，一般来说，两者是不能相互混淆的。

从本质来说，对于化学反应，无论是热力学问题还是动力学问题，都取决于分子或原子的性质以及它们的相互作用。要取得根本解决，都必须要有物质结构的知识，因此物质结构是物理化学的一个重要内容。根据物质结构理论，再结合统计力学的方法，可以从微观角度解决热力学和动力学问题。在教学上，由于目前我国一些专业已另设物质结构课程，所以本书不包括这部分内容。物理化学的其它内容，如电化学、胶体化学等也是这三部分内容的具体应用。

物理化学的研究方法有热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。热力学方法也叫宏观方法，它以大量质点所构成的体系为研究对象，从经验所得的热力学两定律出发，经过严密推理，根据体系初态和末态的宏观性质，如温度、压力、浓度和体积等，即可利用实验所得的热力学函数判断变化的方向和平衡条件，无需知道变化的中间过程和细节。这种方法比较简单，结论也比较可靠，因此得到广泛的应用。它的不足之处是不能深入到物质的内部结构，因而不能解释变化的内在原因。统计力学方法是从微观粒子的运动规律，通过统计的方法来推断出体系宏观性质的方法。这种方法比热力学方法较为深刻，它把微观性质和宏观性质联系起来了。例如，反应速率的过渡状态理论在原则上可以计算出反应速率常数。又如根据熔渣理论，可以算出渣中各组元的活度等热力学性质。这些理论都是在一定的简化模型的基础上，用统计力学的方法推导出来的。这种理论对计算复杂的体系

来说，目前还比较困难。量子力学方法主要用来研究物质结构和化学键等问题，它与统计力学也有一定的关系。本书主要利用热力学方法讨论问题，只在第四章统计热力学中对统计力学方法作一简单的介绍。

物理化学是冶金、材料、加工、铸造和选矿等专业的基础理论。在生产和科学研究上，我们常常要遇到很多化学反应和物理化学变化。例如炼铁中铁氧化物的还原，炼钢中各种杂质和合金元素的氧化，有色冶金中的电解，热处理炉通入保护气体以及浮选过程中各种药剂所起的作用等，无一不以物理化学的原理为基础。

第一章 热力学第一定律

第一节 引言

热力学是从研究热和机械功互相转化问题而产生和发展起来的一门科学。热力学的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律都是前一世纪建立起来的，是人类长期实践经验的总结，有牢固的实验基础。本世纪初又建立了热力学第三定律。

用热力学的基本原理来研究化学反应及相变过程的科学，称为化学热力学。化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算相变和化学反应热效应等能量转换问题，以及利用热力学第二定律来解决反应及相变过程的方向和限度问题。这些问题在科学研究和实际生产中都是十分重要的。热力学第三定律主要解决物质的绝对熵问题，它对化学平衡的计算有很大意义。

热力学的三个定律都是由大量质点的宏观现象总结出来的，属于经验定律。因而，热力学的研究方法是宏观方法，它不涉及物质微观结构，也不研究物质的宏观性质和微观结构的关系。有关这方面的问题是结构化学及统计力学的研究范围。

用热力学方法讨论体系发生的过程时，往往只能确定变化的能量关系，以及变化的方向和限度，而不涉及过程所经历的步骤，也不涉及建立平衡状态所需要的时间。也就是说，热力学一般不解决过程的机理和速率问题，有关这方面的问题要由化学动力学解决。

在讨论热力学内容之前，首先介绍几个基本概念。

一、体系与环境

自然界中各种物质都在不停地运动和变化着，而且又互相联系，相互制约。为了研究问题的需要，往往选择部分物质作为研究的对象。人们所选择的研究对象称为体系，而体系周围的有关物质则称为环境。体系可以由一种物质构成，也可以由几种物质构成。

体系与环境之间有着密切的关系，它们既可以发生能量交换，又可以发生物质交换。如果体系与环境同时有能量和物质交换，则这种体系就称为敞开体系。例如在一只玻璃杯中，水吸热变成汽。如把水当作体系，其他物质（包括汽）当作环境，则体系与环境间不断有物质与能量的交换，故为敞开体系。

如果体系与环境只有能量交换，没有物质交换，则这种体系称为封闭体系。上例中若把水和汽合起来当作体系，则体系与环境就只有能量的交换而没有物质的交换，故属于封闭体系。今后如不加以说明，所谓体系都是指封闭体系。

如果体系与环境既没有能量交换，又没有物质交换，则这种体系称为孤立体系（或称为隔离体系）。设想在密闭而又绝热的容器内进行某个化学反应，把整个容器作为体系，则这种体系与环境既没有交换能量，也没有交换物质，所以它就是孤立体系。因为绝对绝热的材料是不存在的，所以不可能有真正的孤立体系，只能有接近于孤立的体系。

二、体系的性质、状态和状态函数

体系的性质包括体系的一切物理性质和化学性质，如温度、压力、体积、质量、浓

度……等等。热力学讨论的性质都是宏观性质（即大量粒子的平均效果），是体系在宏观平衡状态时的性质。

体系的性质可分为容量性质（又称广度性质）与强度性质两种。容量性质的数值与物质的量成正比。例如质量、体积、内能等。强度性质的数值与物质的量无关。例如温度、压力、密度等。容量性质除以总质量或物质的量后就变为强度性质。例如体积是容量性质，但除以总质量后变成比容，就是强度性质了。

体系的状态是体系所有性质的综合表现。当各种宏观性质都确定后，体系就有确定的状态。反过来说，体系的状态确定后，各种宏观性质也就有了确定的数值。因为体系的各种宏观性质是它所处状态的单值函数，所以热力学把各种宏观性质称为体系的状态函数。根据上述概念，体系的组成、温度、压力、体积等都是状态函数。

体系的宏观性质相互间是有联系的，所以描述体系的状态并不需要罗列其全部性质，只要确定几个性质就可以规定体系的状态，其它性质也就随之而定了。大量经验证明，当纯物质单相体系的量一定时，一般来说，只要确定两个性质，其它性质就都可以确定。例如1mol的氧气，当温度为 0°C ，压力为 101.3kPa 时，由理想气体状态方程就可求得体积是 22.4L ，密度是 $1.43\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由于在一定状态下，体系的状态函数具有一定值，所以必然可以得出以下两点结论。一是当状态发生变化时，体系的某些状态函数将随之变化，变化的数值只决定于体系的最初状态（称为初态或始态）和最终状态（称为末态或终态），与变化所经历的途径无关。例如，1mol氧气从初态（ 0°C ， 101.3kPa ）变到末态（ 0°C ， 202.6kPa ），不管中间经过什么途径，其温度的变化值都是零，压力的变化值都是 101.3kPa 。二是无论经历多么复杂的变化，只要体系恢复原状，状态函数也必恢复原值。也就是说，当体系经一循环过程，恢复原来状态时，状态函数之值不变。利用状态函数这种特点来解决问题的方法常称为热力学的状态函数法。这是热力学中解决问题经常应用的方法。

第二节 热力学第一定律

一、第一定律的表述

物质在变化过程中往往伴随着能量的转换，即从一种形式的能量转换为另一种形式的能量。例如，化学变化中的放热（或吸热），是由化学能转换为热能（或相反）。电流通过电解质溶液引起电解质的分解，是由电能转换为化学能。人类长期的实践经验证明，能量在相互转换过程中，总是成当量关系，能量的形式虽然变化了，但总量不变，这就是能量守恒定律。概括地说，能量既不能凭空产生，也不能自行消灭，只能由一种形式转换为另一种形式，在转换中保持当量关系。

将能量守恒定律应用于热现象领域中就是热力学第一定律，热力学第一定律有几种说法。

一种说法是：“第一种永动机是不能实现的”。历史上有不少人想制造一种机器，它既不消耗燃料或能量，又能连续不断地做功，这就是第一种永动机。然而，自然规律是不以人们的意志为转移的，所有制造第一种永动机的企图都因为违背能量守恒定律，终究宣告失败。这一事实，进一步表明了能量守恒定律的正确性。

另一种说法是：“孤立体系的总能量（内能）不变”。既然孤立体系与环境没有物质交

换和能量交换，当然体系的总能量就一定保持不变了。

此外，还可以有其他说法，但是无论哪种说法都是说明能量守恒这一规律的。

二、内能、热和功

1. 内能 (U) 内能是体系内部所储存的总能量。它包括体系内部分子运动的动能、分子与分子间相互作用的势能、分子内部原子与电子运动的能量以及原子核内能量等。但是，它不包括体系整体宏观机械运动的动能和体系在外力场中的势能。

热力学中采用符号 U 代表内能，其单位采用国际单位制的能量单位焦耳 (J)。或千焦耳 (kJ)。这是1960年第11届国际计量大会通过的SI单位制中所规定的。有些文献资料目前还使用卡 (cal) 或千卡 (kcal) 作为单位，这可以通过热功当量将其换算为焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。

内能是体系的一种性质，因而是状态函数，具有状态函数的特点。体系在一定状态下，内能有一定值，体系状态改变时，内能的变化 (ΔU)，只决定于初态 (U_1) 和末态 (U_2)，与途径无关。

一定状态下内能的绝对值目前还没有办法确定。但是这不妨碍我们对热力学的研究，因为热力学所研究的是一个过程中能量的转换关系，而过程中内能的增量 (ΔU) 是可以测定的。

2. 热 (Q) 热是体系与环境交换能量的一种形式。由于体系与环境存在温度差而发生的能量交换叫作热。热有显热、潜热和反应热等。显热是没有化学变化和聚集状态变化，单纯升温或降温时，体系所吸收或放出的热。

如果体系内部有物质聚集状态的变化 (相变)，则热交换中，其温度可以维持不变。在恒定温度下，物质相变时体系所吸收或放出的热，称为相变潜热，简称为相变热。

热力学中常用符号 Q 代表热，并规定体系吸热时， Q 为正值；体系放热时， Q 为负值。其单位与功和内能一样，为 J 或 kJ。

3. 功 (W) 功是体系与环境交换能量的另一种形式。功又可分为若干种。热力学中常见的一种功，是体系反抗外压，体积膨胀所作的机械功，称为膨胀功。热力学规定，体系对外作功为正，环境对体系作功为负。图1-1是一个气缸，内有 $n\text{mol}$ 的某种气体，活塞面积为 S ，设活塞与气缸内壁无摩擦，气体所受的外压为 $p_{\text{外}}$ 。当气体的压力大于外压时，气体就克服外压，体积膨胀而作膨胀功。如果活塞从 A 处移动到 B 处，移动的距离为 Δl ，体积从 V_1 增大到 V_2 ，那么所作的膨胀功 (W_e) 就等于力 (f) 和位移 (Δl) 的乘积，即：

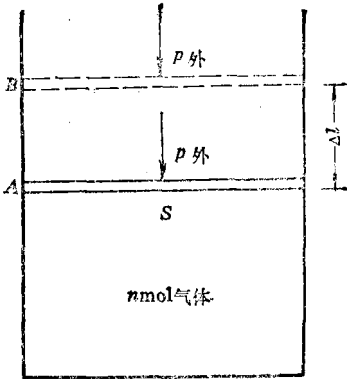


图 1-1 气体膨胀作功

$$W_e = f \Delta l$$

因为：

$$f = p_{\text{外}} S$$

所以：

$$W_e = p_{\text{外}} S \Delta l$$

活塞面积和位移的乘积是气体体积增量 (ΔV)，所以：

$$W_e = p_{\text{外}} \Delta V \tag{1-1}$$

如果发生微小的过程,则体积改变为微分值(dV),所作的功为微量功(δW_e)^①:

$$\delta W_e = p_{\text{外}} dV \quad (1-2)$$

功的单位采用J或kJ。

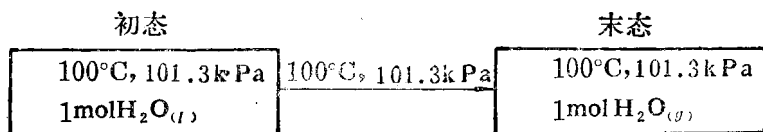
在热力学中,功(W)分为膨胀功(W_e)和非膨胀功(W')两类。对膨胀功有时省略脚标“e”,写成 W 。对膨胀功以外的功,如电功、表面功等,统称为非膨胀功。

应当注意,功和热都不是体系的性质,不能说体系在一定状态下有多少功或热,只能说在体系状态发生变化的过程中作了多少功和吸了多少热。

三、第一定律数学式

体系内能的变化可能是由于体系对环境作功或环境对体系作功,也可能是由于体系与环境发生热交换而引起的。下面以水变为水蒸气作为例子,表达出第一定律数学式。

在100°C, 101.3kPa下,将1mol水加热使之完全变为水蒸气,体系状态的变化可以表示如下:



H₂O_(l)变为H₂O_(g),是蒸发过程。由热力学手册可以查得水的摩尔蒸发热为41.11kJ·mol⁻¹(参阅附表3),则上述过程的热为:

$$Q = 41.11 \text{ kJ}$$

水蒸发时,蒸气反抗恒定外压101.3kPa,体积由0.018L(V_1)膨胀到30.59L(V_2),所作的膨胀功 W_e 为:

$$W_e = p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

V_1 与 V_2 比较可以忽略,故:

$$\begin{aligned} W_e &\approx p_{\text{外}} V_2 = 1.013 \times 10^5 \times 30.59 \times 10^{-3} \\ &= 3.1 \times 10^3 \text{ J} = 3.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

体系经历了上述变化,从环境(大的热源)中吸热41.11kJ,对环境作功消耗3.1kJ,余下38.01kJ的能量,根据能量守恒原理,一定用于提高体系的内能。因此:

$$\Delta U = Q - W \quad (1-3)$$

这就是第一定律数学式。它说明内能、功和热可以互相转换,并确定了它们转换时的数量关系。其意义是,体系的状态变化时,内能的变化值等于体系从环境吸收的热减去体系对环境所作的功。应用上式时, ΔU 、 Q 和 W 必须取同一单位。

如果体系的状态改变一微分量时,上式可以写成:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-4)$$

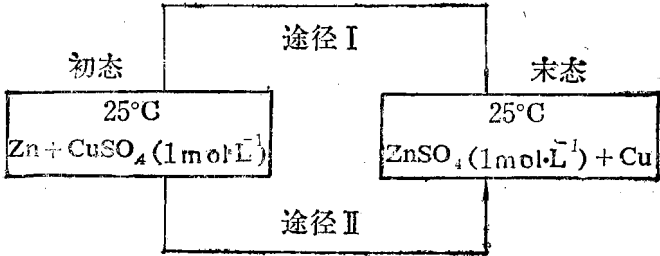
式中 dU 是微小过程内能的增量,是内能 U 的全微分。而 δQ 和 δW 是过程中体系与环境交

① 由于功不是状态函数,所以在微小过程中体系所作的微小功不是全微分,不能用微分符号表示,故以 δW 表示。上述的热也是这样。

换的微量热和微量功，它们都不是全微分，应当与内能增量 dU 严格地加以区别。

总括上述，内能是体系的性质，是状态函数，具有状态函数的特点。功和热不是状态函数，其值的大小不仅与初末态有关，而且决定于具体的途径。

例如，反应 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ 可以通过两种不同途径实现：



途径 I 是使相当量的锌与硫酸铜溶液直接发生反应。由实验测得过程的热 $Q_1 = -239\text{kJ}$ ，体系对外不作功，则内能变化值 ΔU_1 为：

$$\Delta U_1 = Q_1 - W_1 = -239\text{kJ}$$

途径 II 是用锌、铜、 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液组成 Cu-Zn 电池，由此电池工作实现上述相当量的反应。实验测得电池所作的电功 $W' = 213.4\text{kJ}$ ，放热 $Q_2 = -25.6\text{kJ}$ 。内能的变化值 ΔU_2 为：

$$\Delta U_2 = Q_2 - W_2$$

由于体系不作膨胀功， $W_e = 0$ ， $W_2 = W'$ ，所以：

$$\Delta U_2 = Q_2 - W' = -25.6 - 213.4 = -239\text{kJ}$$

通过上面的计算可以看出，对于相同初态、末态的两种不同途径，体系的内能变化值相同，而功和热则不同。这就表明内能是状态函数，而功和热则不是状态函数。

第三节 恒容热、恒压热及焓

有些过程在密闭的容器内进行，体系的体积维持不变，这种过程称为恒容过程。还有许多过程是在敞开容器中进行，压力不变，这种过程称为恒压过程。在恒容及恒压过程中，如果没有非膨胀功，则过程的热分别称为恒容热和恒压热。

一、恒容热

根据热力学第一定律：

$$\Delta U = Q - W$$

式中 W 为总功，包括膨胀功(W_e)和非膨胀功(W')。如果过程只作膨胀功，则：

$$W' = 0$$

$$\Delta U = Q - W_e$$

对于恒容过程，由于 $\Delta V = 0$ ， $W_e = 0$ ，所以：

$$\Delta U = Q_v \tag{1-5}$$

式中 Q_v 表示恒容热。上式表明，对于无非膨胀功的恒容过程，体系内能变化值等于该过程的热。

对于微小的恒容过程，式(1-5)可写成：

$$dU = \delta Q_p \quad (1-6)$$

由于恒容热等于体系内能的变化，故知恒容热也只决定于体系的初末态，与途径无关。

二、恒压热与焓

对于只作膨胀功的恒压过程，由于 $W = W_e$ ， $p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$ ，所以：

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} \Delta V \\ &= p_2 V_2 - p_1 V_1 \end{aligned}$$

代入第一定律数学式，可得：

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

由于 p 、 V 、 U 都是状态函数，所以 $(U + pV)$ 也一定是状态函数。令：

$$H = U + pV \quad (1-7)$$

H 称为焓。将式 (1-7) 代入上式，得：

$$\begin{aligned} Q_p &= H_2 - H_1 \\ Q_p &= \Delta H \end{aligned} \quad (1-8)$$

式 (1-8) 表明，只作膨胀功的恒压过程，体系焓的变化值等于过程的热。

对于微小的恒压过程，式 (1-8) 可写成：

$$\delta Q_p = dH \quad (1-9)$$

焓是状态函数，具有状态函数的特点，即体系在一定状态下，具有一定焓值，焓的变化值只决定于初末状态，与途径无关。其单位为 J 或 kJ。与内能一样，焓的绝对值不能确定，但其变化值是可以求得的。

由于恒压热等于体系的焓变，故知恒压热也只决定于体系的初末态，与途径无关。

三、理想气体的内能与焓

冶金过程中所遇到的气体大多数是处在高温、常压状态，比较接近于理想气体，一般可以将其看作理想气体。

对于一定质量的气体，其状态可以由 T 、 p 、 V 中的任意两个来确定。内能是体系的状态函数，若将一定量气体的内能表示为 T 、 V 或 T 、 p 的函数，则得：

$$U = f(T, V) \quad \text{或} \quad U = f(T, p)$$

对实际气体而言，当温度变化时，其平均分子动能要改变。体积（或压力）变化时，因分子间距离改变，从而其平均势能也改变。所以内能是温度、体积（或压力）的函数。

对理想气体而言，由于分子间没有相互作用力，势能为零，所以理想气体的内能只是温度的函数，与体积和压力无关，即：

$$U = f(T) \quad (1-10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1-11)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1-12)$$

根据焓的定义：

$$H = U + pV$$

对理想气体：

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

因为:

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

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

所以:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1-13)$$

同样可以证明:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1-14)$$

这说明理想气体的焓也只是温度的函数, 与压力、体积无关, 即:

$$H = f(T) \quad (1-15)$$

第四节 热 容

一、恒容热容与恒压热容

一定量物质, 温度升高1K所吸收的显热, 称为该物质的热容量, 简称为热容。热容是一种容量性质, 其值随物质的量而变。1g物质的热容称为比热, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。1mol物质的热容称为摩尔热容, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通常热容多是指摩尔热容而言, 它是强度性质。

物质由温度 T_1 升温到 T_2 , 吸热 Q 时, 其平均热容 $\bar{C}$ 定义为:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$\bar{C}$ 是在 T_1 到 T_2 温度范围内, 物质热容的平均值。实际上, 热容是随温度改变的, 同一物质在不同温度下, 升高1K所吸的热是不同的。例如, 1mol水从287.5K升温到288.5K时, 吸热75.3J。从363.0K升温到364.0K时, 吸热75.6J。所以在精确计算热时, 不能采用平均热容, 应该用真热容 (C):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

因为热与过程有关, 所以热容也随过程条件而改变。按过程的条件, 可以分为恒容热容与恒压热容两种。

1. 恒容热容 (C_V) 一定量物质在恒容时, 温度升高1K所吸的显热, 称为恒容热容 (C_V)。根据定义:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

因为:

$$\delta Q_V = dU$$

所以:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-16)$$

对于1mol物质而言:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (1-17)$$

式中 $C_{V,m}$ 为恒容摩尔热容; U_m 为物质的摩尔内能。

n mol物质,在恒容条件下,由温度 T_1 升高到 T_2 所吸的热为:

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \quad (1-18)$$

由式(1-18)可以计算 n mol物质恒容升温过程的内能变化 ΔU (或恒容热 Q_V)。

2. 恒压热容(C_p) 一定量物质在恒压时,温度升高1K所吸的显热称为恒压热容(C_p):

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-19)$$

若以 $C_{p,m}$ 表示恒压摩尔热容,则:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (1-20)$$

同样,由式(1-20)可以计算 n mol物质恒压升温过程焓的变化 ΔH (或恒压热 Q_p)。

二、热容与温度的关系

如上所述, $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 都是温度的函数,要由式(1-18)和(1-20)计算恒容热和恒压热,必须知道 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 与 T 的关系。目前还不能从理论上推导出这种关系式。但是已经由实验积累了许多物质的恒压摩尔热容经验公式。常用的经验式有以下两种:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad (1-21)$$

$$C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-22)$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' 是经验常数,这些常数可以从热力学手册查到(参阅附表2)。

应用经验式时,要注意适用的温度范围。因为,每个经验式都有它的测定温度范围,如果计算的温度超出这个范围,就会产生误差。

例 1 将100kg石灰(设石灰中含CaO为100%)从25℃升温到1600℃,求恒压热。

解: 石灰单纯升温过程的恒压热可以由式(1-20)计算。对于 n mol石灰,式(1-20)可写成:

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

由查表得CaO的 $C_{p,m}$ 为:

$$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 49.62 + 4.52 \times 10^{-3} T/\text{K} - 6.95 \times 10^{-5} (T/\text{K})^{-2}$$

此式是 $C_{p,m}$ 的数值方程。

$$n = \frac{100 \times 1000}{56} = 1785 \text{ mol}$$

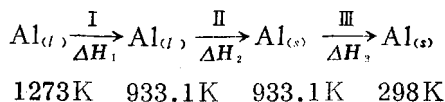
$$\begin{aligned}\Delta H &= 1785 \int_{298\text{K}}^{1873\text{K}} [49.62 + 4.52 \times 10^{-3} T/\text{K} - 6.95 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2}] dT \\ &= 1785 \left[49.62(1873 - 298) + \frac{1}{2} \times 4.52 \times 10^{-3} (1873^2 - 298^2) \right. \\ &\quad \left. + 6.95 \times 10^5 \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{298} \right) \right] = 1.498 \times 10^8 \text{ J} \\ &= 1.498 \times 10^5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

例 2 铝液浇铸成铝锭的过程中，温度从1000℃降到25℃。问每吨铝放出多少热？已知铝液的热容 $C_{p,m} = 31.80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：查表得到 $\text{Al}_{(s)}$ 的热容 $C_{p,m} = (20.67 + 12.38 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，铝的熔点为660.1℃，熔化热 $\Delta H_{\text{熔}} = 10.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在上述温度范围内铝液降温时，有相变（凝固）发生，所以必须考虑相变热及相变前后物质聚集态的不同所引起热容的差别。在这种情况下，要分段计算。

$$n = \frac{1000 \times 1000}{27} = 3.7 \times 10^4 \text{ mol}$$



$$\begin{aligned}\text{I} \quad \Delta H_1 &= n \int_{1273\text{K}}^{933.1\text{K}} C_{p,m} dT = 3.70 \times 10^4 \int_{1273\text{K}}^{933.1\text{K}} 31.80 dT \\ &= -3.999 \times 10^8 \text{ J} = -3.999 \times 10^5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

II 凝固过程，凝固热与熔化热同值异号，所以：

$$\Delta H_2 = -n \cdot \Delta H_{\text{熔}} = -3.70 \times 10^4 \times 10.47 = -3.874 \times 10^5 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\text{III} \quad \Delta H_3 &= n \int_{933.1\text{K}}^{298\text{K}} C_{p,m} dT = 3.70 \times 10^4 \int_{933.1\text{K}}^{298\text{K}} (20.67 + 12.38 \times 10^{-3} T/\text{K}) dT \\ &= -6.649 \times 10^8 \text{ J} = -6.649 \times 10^5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= -3.999 \times 10^5 - 3.874 \times 10^5 - 6.649 \times 10^5 = -1.45 \times 10^6 \text{ kJ}$$

每吨铝放热 $1.45 \times 10^6 \text{ kJ}$ 。

三、理想气体的热容

如前所述，一定质量的某一种气体，其内能可以表示为 T 、 V 的函数：

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

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

因为理想气体内能只是温度的函数， $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ ，所以：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad (1-23)$$

将第一定律数学式用于理想气体，并将式 (1-23) 代入，得：

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ &= C_V dT + p dV\end{aligned}$$