

第 1 章 化学热力学初步

1.1 气体的 $p-V-T$ 关系

气体是物质的一种最简单的聚集状态*。气体没有一定的形状与体积,能自动扩散并充满任何形状的容器。由于气体的扩散性,使得气体混合物是均匀的。气体分子自身的体积一般与其占有容器的体积相比极其微小,气体分子间的距离较大,分子间的引力极弱。气体分子有较大的动能,使其流动性好,扩散速率较大。

气体自由运动时垂直作用于容器单位面积上的力称为气体的压力,常用符号 p 表示。在 SI 中,压力的单位为帕斯卡(Pascal) 简称为帕(Pa)。过去常用的压力单位是 atm(标准大气压,简称大气压)、mm-Hg(毫米汞柱),它们之间的关系为

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101\,325 \text{ Pa} = 0.101325 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

由于气体能充满容器的所有空间,所以气体体积即容纳气体的容器的体积用 V 表示。在 SI 中,体积的单位为 m^3 (立方米),化学上常用的体积单位为 L(或 l 升)、mL。它们之间的关系为

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$$

温度是物质冷热程度的量度,用来测量温度的仪器叫温度计。为了对温度计进行刻度,就需要温标(温标是温度的数值表示法)。SI 中

气体在高温或电弧的作用下,其组成粒子发生电离,形成带正电的离子和自由电子组成的电导率很高的流体,称为等离子体,视为物质的第四态。若把宇宙作为研究对象,等离子态则是物质主要的存在状态。

采用的是热力学温度，温度符号用 T 表示。温度的单位是开尔文 (Kelvin) 简称开 (K)。

“物质的量”是与基本单元数成比例的物理量用 n 表示 单位为摩尔 (mol)。

早在 17 世纪中叶科学家就开始实验观察气体的 $p-V-T$ 关系，研究的对象为空气、氧气或氢气 因技术条件所限 实验用气体压力仅限于几百千帕，且各物理量的测量精度也不高。在两个变量的实验基础上，归纳出了下述各种低压气体都服从的气体基本定律。

波义尔定律 1662 年波义尔根据实验发现，在恒定温度下，一定量气体的体积 V 与其压力 p 成反比。这一结论后人称之为波义尔定律。用式子表示为

$$V \propto 1/p \quad (1-1)$$

查理-盖·吕萨克定律 该定律是 1802 年盖·吕萨克与查理各自同时发现的，可叙述为：在恒定压力下，一定量气体的体积与热力学温度成正比。用式子表示为

$$V \propto T \quad (1-2)$$

阿佛加德罗定律 1811 年，阿佛加德罗阐明气体的物质的量与气体的压力、体积和温度之间的关系为：相同温度和压力下，气体的体积与物质的量成正比。表示为

$$V \propto n \quad (1-3)$$

即在相同的温度与压力下，相同体积的气体所含的量 (mol) 相同。

1.1.1 理想气体的 $p-V-T$ 关系

1. 理想气体状态方程式

由前述气体的三个定律 人们发现气体的物质的量 n 与其压力 p 、体积 V 和温度 T 是有联系的。合并式 (1-1)、式 (1-2)、式 (1-3) 得

$$V \propto n \cdot T \cdot \frac{1}{p}$$

或
$$V = R \cdot n \cdot T \cdot \frac{1}{p}$$

$$\text{即} \quad pV = nRT \quad (1-4)$$

式中 R 为摩尔气体常数。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。式(1-4)就是描述气体的物质的量 n 与其 p 、 V 、 T 性质间定量关系的方程式。该方程式也可以由气体分子运动论导出。摩尔气体常数 R 是由实验测定的。测出一定量气体的体积 V 、压力 p 和实验温度 T 代入式 $pV = nRT$ 即可求得 R 值。 R 的值与气体的种类无关,但数值随所用压力和体积的单位而异。例如, 1 mol 理想气体在 273.15 K、101.3 kPa 时所占有的体积为 22.4 dm³ 则

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.3 \text{ kPa} \times 22.4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.31 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

方程式(1-4)称为理想气体状态方程式。理想气体分子间没有作用力,分子本身不占有体积,是一种假想气体。尽管“理想”气体并不存在,然而那些不易液化的气体(如 He、H₂、O₂、N₂等)在温度不太低(与 273 K 相比)压力不太高(与大气的压力相比较)的条件下,气体分子间的距离很大,分子间的作用力极弱,分子的大小与其所占有的体积相比可以忽略不计,气体的性质颇接近理想气体。应用理想气体状态方程式进行有关计算,不仅方便,而且也不会产生较大的偏差。

2. 气体的分压定律与分体积定律

1) 分压定律

在气体混合物中,如果各组分气体之间不发生化学反应,由于气体的扩散性,每种气体都会均匀地分布在容器中,作用于单位面积器壁上力的大小,与其他气体的存在与否无关。例如,在温度为 T K 时,将 a mol 的氮气单独放入体积为 1 L 的容器中,压力为 101.3 kPa;在相同温度下,将 b mol 的 CO 气体放入该容器中时,压力为 150.0 kPa。若在同样温度下,将 a mol 的氮气和 b mol 的 CO 气体混合于 1 L 容器中,实验结果表明,氮气和 CO 气体的压力仍分别为 101.3 kPa 和 150.0 kPa。即温度为 T K 时,在 1 L 容器内氮气和 CO 气体分别所显示的压力,与各自单独占有该容器时所产生的压力一样。

混合气体中某一气体所产生的压力称为该组分气体的分压,常用

符号 p_i 表示。气体的分压力是指该气体单独存在，并和混合气体具有相同体积和相同温度时所表现的压力。若组分气体可视为理想气体，则其分压表示为

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-5)$$

式中 p_i 和 n_i 分别表示某组分气体的分压和物质的量。

当混合气体的压力不高时，实验测定混合气体的总压力 (p) 和各组分气体的分压时发现，混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。即

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1-6)$$

式 (1-6) 这个经验定律称为道尔顿 Dalton 分压定律 简称分压定律。

比较式 (1-5) 和式 (1-4) 可以得到

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad p_i = x_i \cdot p \quad (1-7)$$

式 (1-7) 中 x_i 表示第 i 种组分气体的物质的量分数。该式表明在温度 T K 时 混合气体中组分气体的分压 p_i 与总压 p 的关系。

2) 分体积定律

工业上常用组分气体的体积分数来表示混合气体的组成。混合气体中 i 组分气体的分体积 指的是组分 i 单独存在 并且和混合气体的温度、压力相同时所具有的体积。利用理想气体的 $p-V-T$ 关系可得

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-8)$$

比较式 (1-8) 和式 (1-4) 得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1-9)$$

式 (1-9) 表明，混合气体中某组分气体的体积分数在数值上等于物质的量分数 x_i 。实验结果表明 如果混合气体的压力不高 则有

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (1-10)$$

即混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这就是阿马伽 (Amagat) 分体积定律 简称分体积定律。

例 1-1 1 mol O_2 和 2 mol H_2 混合于 10 L 容器中, 设混合气体的温度为 300 K, 试计算:(1) 两组分气体的分压;(2) 混合气体的总压;(3) 两组分气体的分体积

解 (1) 根据式 (1-5)
$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

O_2 的分压
$$p_{O_2} = 1 \times 8.31 \times 300 / 10 = 249.3 \text{ kPa}$$

H_2 的分压
$$p_{H_2} = 2 \times 8.31 \times 300 / 10 = 498.6 \text{ kPa}$$

(2) 混合气体的总压
$$p = p_{O_2} + p_{H_2} = 249.3 + 498.6 = 747.9 \text{ kPa}$$

(3) 根据式 (1-9)
$$V_i = x_i \cdot V$$

O_2 的分体积
$$V_{O_2} = 10 \times 1/3 = 3.33 \text{ L}$$

H_2 的分体积
$$V_{H_2} = 10 \times 2/3 = 6.67 \text{ L}$$

在化工生产过程中 常常遇到原料气、气体半成品、气体成品及尾气的分析问题。在分析气体混合物时, 由于温度和压力的改变对混合气体及组分气体的影响是均等的, 因此各组分气体的物质的量分数 x_i 不随 T 及 p 的变化而改变, 仅需要在同一温度和相同的压力下测量混合气体和某组分气体的体积, 即可了解混合气体中某组分物质的量。

1.1.2 真实气体

真实气体分子间存在着作用力 作用力的大小与外界条件、气体的种类有关。气体分子间的吸引作用会减小气体分子对器壁的压力, 使实验测得的压力小于按理想气体方程式计算的结果 分子虽小 其本身具有体积, 这一事实表明气体分子占有的空间一定小于按理想气体状态计算的结果。真实气体的行为对理想气体的偏离 在高压、低温条件下, 尤其是对于一些容易液化的气体尤为显著。人们常用压缩系数 Z 来表示真实气体的实验值与理想值的偏差, 即

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-11)$$

式中: V_m 表示 1 mol 气体的体积 (简称摩尔体积); p 、 V_m 、 T 都是实验测定值。图 1-1 给出了几种不同气体的压缩系数随阻力、温弃变化的

实验结果。

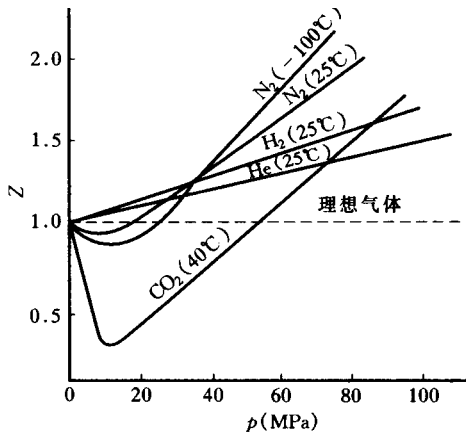


图 1-1 1 mol 气体的压缩系数

由图 1-1 可以看出：①若气体为理想气体 由 $pV_m = RT$ 则 $Z = 1$ ；压力很低 接近于零 时 由于一定量气体的体积总是随压力的减小而增大 使得分子间力减弱 分子本身的体积相对于气体的体积也显得非常微小，各种气体的性质都接近于理想状态， $Z \approx 1$ 所以表现出低压气体近似服从理想气体的各种规律；②在相同温度、压力下 各种气体偏离理想气体状态的程度与气体的本性有关，容易液化的气体偏离较多，较难液化的气体偏离较少；③同一种气体 如 N_2 在相同压力下，低温时偏离程度比高温时大，这是由于温度较低时分子的热运动较小，分子间力较大所致。

由上述事实可以看出 真实气体的 $p-V-T$ 关系不能用理想气体的来描述。自 19 世纪以来，有许多学者提出描述真实气体 $p-V-T$ 关系的方程式，约有一百几十种，有纯经验的，也有半经验半理论的。这里介绍 1873 年荷兰科学家范德瓦耳 (van der Waals) 研究了許多真实气体之后 以一定的理论为基础 在理想气体的状态方程式中引入 b 及 a/V_m^2 两个修正项，从而导出了描述真实气体 $p-V-T$ 关系的方程式。

体积修正项 由于气体分子本身具有体积，所以真实气体分子自由活动的空间比其占有容器的体积要小。若 1 mol 真实气体的体积为 V_m ，气体分子自由活动的空间应该从 V_m 中减去一个修正量 b ，即为 $V_m - b$ 。 b 称为范德华常数 表示 1 mol 气体分子在碰撞器壁时表现出来的自身所具有的体积 被定义为

$$b = 4N_0 \cdot \pi \cdot \sigma^3 / 6 \quad (1-12)$$

式中 N_0 为阿佛加德罗常数。若视气体分子为球体， σ 表示气体分子的碰撞直径 由于每个分子的体积为 $\pi \cdot \sigma^3 / 6$ ， b 值约为 1 mol 气体分子自身体积的 4 倍。 σ 的值大体为 10^{-10} m，由式 (1-12) 可得 b 值约为 10^{-3} L。对于理想气体，273.15 K、101.325 kPa 时的摩尔体积 $V_m = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 $(V_m - b)$ 项中忽略 b 对计算结果影响不大。但是，随着压力升高， V_m 值必然减小， b 值相对于 V_m 就显得比较重要了。

压力修正项 由于在较高压力下，气体分子间的距离较小，分子间的吸引作用将减小其碰撞器壁时对器壁产生的压力。若真实气体表现出来的压力用 p 来表示，则不考虑气体分子间力的理想气体在同样条件下表现出来的压力应该大于 p 用 $p + p_a$ 来表示。 p_a 称为内聚力，表示分子间力的存在对压力的影响。

内聚力 p_a 的大小既与气体内部的分子数目或密度 ($d_{\text{内}}$) 成正比，又与靠近器壁表面层的分子数目或密度 ($d_{\text{表}}$) 成正比 即

$$p_a \propto d_{\text{内}} \cdot d_{\text{表}}$$

由于容器内气体是均匀分布的， $d_{\text{内}} = d_{\text{表}} = d$ 所以 $p_a \propto d^2$ 。对于给定气体， $d = 1/V_m$ 所以 $p_a \propto 1/V_m^2$ 写成等式为

$$p_a = a/V_m^2 \quad (1-13)$$

式中 a 也称为范德华常数。由式 (1-13) 可知 若气体为不存在分子间力的理想气体，则其表现出来的压力就为 $(p + a/V_m^2)$ 。很显然，气体的压力越低， V_m 值越大 修正项 a/V_m^2 相对于 p 来讲就越小 到压力趋于零时即可忽略不计。

真实气体与理想气体相比， $V_{\text{理}} = V_m - b$ ， $p_{\text{理}} = p + a/V_m^2$ ，于是，理想气体方程式可改写为

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1-14)$$

式 1-14 即为表示真实气体 $p-V-T$ 关系的范德华方程式。对于 n mol 气体 由于 $V_m = V/n$ 则有

$$(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (1-15)$$

式 1-15 即为适用于 n mol 真实气体的范德华方程式。 a 和 b 称为范德华常数。 a 的值与气体分子间的引力有关, b 的值与分子本身的体积有关。不同种类的气体, a 和 b 的值不同, 可通过实验测得。表 1-1 给出了一些气体的范德华常数。

表 1-1 几种常见气体的范德华常数

气体	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Cl ₂
a (dm ⁶ ·kPa·mol ⁻²)	3.456	24.76	137.8	140.8	363.9	657.7
b (dm ³ ·mol ⁻¹)	0.023 70	0.026 61	0.031 83	0.039 13	0.042 67	0.056 22

范德华方程式比理想气体状态方程式能在更宽温度和压力范围内应用, 计算的结果也更接近于实测值。表 (1-2) 列出了 CO₂ 在给定温度、体积下应用理想气体方程式和范德华方程式分别计算的压力与实测压力的比较。

表 1-2 理想气体方程式与范德华方程式的比较

温度 (K)	CO ₂ 的体积 (cm ³ /mol)	实测压力 (kPa)	CO ₂ 压力计算值(kPa)			
			p (理)	误差 (%)	p (vdW)	误差 (%)
273	1 320	1 520	1 722	13	1 560	2.6
273	880	2 150	2 583	20	2 239	4.1
273	660	2 702	3 444	27	2 836	5.0
373	1 320	2 227	2 340	5	2 218	0.4
373	880	3 243	3 515	8	3 231	0.3
373	660	4 229	4 690	11	4 181	1.1

1.2 热力学基本概念

1.2.1 系统与环境

在进行科学研究时, 必须先确定研究的对象, 热力学常常把欲研究

的那部分物质或空间与其余物质或空间分开，被划分出来作为研究对象的那一部分物质或空间称为系统，系统以外与之有密切联系的其余部分称为环境。例如，一杯 CuSO_4 溶液若是研究 CuSO_4 溶液的性质，那么研究对象 CuSO_4 溶液就是系统，盛放溶液的烧杯和它周围的空间即为环境。系统与环境的划分并不是绝对的，而带有一定人为性。原则上讲，对同一问题，不论选择哪个部分作为系统都可解决，只是在处理上有简便与繁琐之分。显然，要尽量选择便于处理的部分作为系统。一般情况下选什么部分作为系统是明显的，但在某些特殊场合下，选择便于问题处理的系统并非一目了然。确定系统是热力学解决问题程序中的第一步。系统与环境之间的“联系”包括能量交换和物质交换。根据系统与环境之间能否交换能量和物质，热力学系统可分为以下几种。

敞开系统 系统与环境之间不仅有能量交换，而且还有物质交换。工程上遇到的多半是这种敞开系统。

封闭系统 系统与环境之间仅有能量交换，而没有物质交换。这是化学热力学研究中最常见的系统。

隔离系统 系统与环境之间既无能量交换，又无物质交换。当然，严格的隔离系统是没有的。因为没有一种材料能完全隔绝热量的传递，也不可能完全消除重力以及电磁场的影响。但是，如果影响非常小，以至可以忽略，仍可近似地当作隔离系统。

例如，在一敞口的烧杯中进行 NaOH 的溶解实验把 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 作为系统， NaOH 溶解过程中系统与环境不仅有热交换，又有 H_2O 气体分子逸入环境，研究的这个系统为一敞开系统；若将该烧杯上加盖，使 H_2O 分子不再逸入环境，系统与环境仅有能量交换，此时研究的系统为封闭系统；若将 NaOH 溶于水的实验在绝热良好的保温杯中进行， NaOH 溶于 H_2O 的过程中系统与环境既无物质交换又无能量交换，此时的系统可视为隔离系统。

1.2.2 系统的状态与状态函数

在热力学中任何系统的状态都可以用系统的宏观物理量来描述，

如描述一容器内某气体的状态，就要实验确定该气体的体积 (V)、温度 (T)、压力 p 及气体物质的量 (n) 等宏观物理量。这些宏观物理量称为系统的宏观性质。一旦系统的宏观性质都确定后，系统就处于确定的状态。系统的宏观性质中只要有一种发生变化，则系统的状态就会随之改变。反之，系统的状态确定之后，系统的各种宏观性质也都有各自的确定数值；系统的状态发生了变化，则其宏观性质也会随之改变。因此，热力学把能够表征系统状态的各种宏观性质称为系统的状态函数。例如，能够描述系统状态的物理量 T 、 V 、 p 等都是系统的状态函数。应当指出如下两点。

(1) 系统的宏观物理量是系统内大量质点集体行为的总结果，是可以实验测定的。例如，某容器内气体的温度是大量气体分子平均平动能的量度，可以用温度计测量，该气体的压力则是大量气体分子碰撞单位器壁所产生的力的结果，可以用气压表来测量。

(2) 系统的状态在热力学上指的是系统处于平衡态。这里所谓的平衡态即系统的状态不随时间而改变。不难想像，系统与环境的温度不同时二者会发生热交换，有压力差存在时导致系统膨胀或压缩，于是系统的状态发生了变化。另外，当系统内部发生化学变化或物质状态变化时，也会使系统状态发生变化。因此，可以认为如果系统处于平衡态，则系统的温度、压力一定与环境的相同，系统内部各种性质均匀，若有化学变化或物质状态的变化也已达平衡。只有这样，系统的状态才能不随时间变化。

系统的宏观性质分为两类：一类称为强度性质，如温度 (T)、压力 (p)、密度 (ρ) 等。这类性质没有加和性，与系统内物质的量无关。另一类宏观性质称为容量性质，如体积 (V)、物质的量 (n) 等。容量性质与系统内物质的量有关，在一定条件下具有加和性。例如，将 1 L、298 K、101.3 kPa 的空气与另一体积、温度和压力与之相同的空气混合，混合后空气的温度、压力仍分别为 298 K 和 101.3 kPa，而体积成为 2 L，具有加和性。

系统的状态函数是相互联系的，所以描述系统的状态时只需要实验测定系统的若干个宏观物理量，另一些即可通过它们之间的联系来

确定。例如 某一理想气体的物质的量、压力、温度由实验确定之后 则该系统的体积、密度即可利用理想气体状态方程式求得。

当系统从一种状态变化到另一种状态时，系统状态函数的改变量，只与系统的初始状态和最终状态有关，而与系统状态变化的具体途径无关。例如 将 1 mol H_2O 由始态 (298 K、101.3 kPa) 变化到终态 (373 K、101.3 kPa) 不管是将此样品由始态的 298 K 在 101.3 kPa 下直接加热到终态的 373 K 还是先把样品在 101.3 kPa 下由 298 K 冷却到 273 K 然后再加热到终态的 373 K 状态函数 T 的改变量 ΔT 仅与体系的始、终状态有关 即 $\Delta T = 373 \text{ K} - 298 \text{ K} = 75 \text{ K}$ 。

1.2.3 热和功

热和功是系统状态发生变化时与环境交换能量的两种形式。

系统状态发生变化时，与环境因温度不同而发生能量交换的形式称为热。在热力学中常用 Q 表示，定义系统从环境吸热时 Q 为正值，系统放热给环境时 Q 为负值。热的单位在 SI 中为焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。

热是系统状态变化过程中与环境交换的能量，因而热总是与系统状态变化的途径（系统状态变化的具体步骤）密切相关。系统状态变化的途径不同，系统与环境交换热的数值不同。所以，热不是系统的状态函数。

在热力学中，功是指系统与环境除热以外交换能量的形式。它包括电功、表面功、膨胀功、机械功等。热力学中功通常用符号 W 来表示 并规定： W 为正值 表示系统对环境作功 当环境对系统作功时， W 为负值。功的单位和热一样是能量单位，在 SI 中为 J 或 kJ。

功和热一样，是系统状态发生变化的过程中与环境交换能量的形式，其值随系统状态变化的途径而异。即功也不是系统的状态函数。

1.2.4 内能 (热力学能)

内能是系统内部能量的总和。内能用符号 U 表示，具有能量单位。

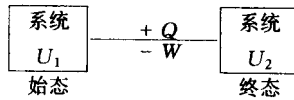
系统的内能包括系统内部质点（分子、原子、离子等）运动的动能、质点间相互作用的位能及系统内的分子内部具有的能量（如原子间的键能、核内基本粒子间相互作用的能量等）。由于系统内部质点的运动和相互作用异常复杂，系统内能的绝对值尚无法确定。然而，内能是系统内部储存的能量，它是系统的状态函数，具有容量性质。内能是能量的一种形式，它是与微观粒子运动相联系的能量。在一定条件下，内能可以与其他形式的能量相互转化，在转化中总能量是守恒的，但内能未必守恒。

在热力学中，研究的系统无整体运动，一般也不受外力场的影响，系统的全部能量就等于内能。所以人们可以通过系统状态变化过程中系统与环境交换的热和功的量来确定内能的改变量，而不必探求内能究竟是系统内部的什么东西。

1.2.5 热力学第一定律

“在任何过程中，能量是不会自生自灭的，只能从一种形式转化为另一种形式，在转换过程中能量的总和不变。”这个规律是人类长期实践经验的总结，称之为能量守恒定律，即热力学第一定律。

假设有一封闭系统，从始态（内能为 U_1 ）变化到终态（内能为 U_2 ），系统在状态变化的过程中，从环境吸热为 Q ，对环境作的功为 W ，图示如下：



根据热力学第一定律，可得

$$U_2 = U_1 + (Q - W)$$

系统内能的改变量为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-16)$$

式 1-16 即为热力学第一定律的数学表达式。该式表明，系统从始态变到终态时，其内能的改变量等于系统自环境吸收的热减去系统对环境所作的功。该式适用于封闭系统的任何过程。

例如 某系统在状态变化过程中 从环境吸收了 100 kJ 的热 对环境做了 40 kJ 的功 系统内能的改变量为

$$\Delta U_{(\text{系})} = Q - W = 100 \text{ kJ} - 40 \text{ kJ} = 60 \text{ kJ}$$

这一结果表明 系统从始态变到终态 内能净增加了 60 kJ。而对于环境来讲 释放出了 100 kJ 的热量 (即 $Q = -100 \text{ kJ}$) 从系统得到了 40 kJ 功 (即 $W = -40 \text{ kJ}$) 则环境能量的变化为

$$\Delta U_{(\text{环})} = -100 \text{ kJ} - (-40 \text{ kJ}) = -60 \text{ kJ}$$

由此可以看出, 系统内能的改变量与环境能量的变化, 其绝对值相等, 而符号相反。

在用式 1-16 时应当注意到 内能 U 是系统的状态函数 系统由规定的始态变化到终态时, ΔU 的值仅与系统的始、终状态有关 而与变化的途径无关。而 Q 和 W 都不是系统的状态函数, 它们的数值因系统变化的途径不同而不同。

很显然 依据热力学第一定律 由系统状态变化过程中与环境交换的热和功的数值即可以确定内能的改变量。实际工程上计算各种过程的能量关系 也只涉及系统内能的改变量 也不需要了解始态或终态下系统内能的绝对值。

1.3 反应热

化学反应的进行往往伴随着能量变化 有的反应放出热量 有的反应吸收热量。为了精确地表示反应热, 热力学规定: 某化学反应发生时 系统不作非体积功 反应终态温度恢复到反应始态温度时 系统吸收或放出的热量称为该化学反应的反应热。根据反应过程恒容还是恒压 反应热又可分为恒容反应热 Q_V 和恒压反应热 (Q_p)。

1.3.1 恒容反应热

若一化学反应在固定体积的密闭容器中进行, 因为体积恒定, 体积功 $W = 0$ 根据热力学第一定律 则

$$\Delta U = Q_V \quad (1-17)$$

式中 Q_V 为恒容反应热。该式表明: 在恒容条件下, 化学反应的反应热

在数值上等于该反应系统内能的变化量。

在恒容过程中系统放出热量, Q_v 为负值, ΔU 亦为负值 系统的内能减少; 在反应过程中系统吸收热量, Q_v 为正值 ΔU 亦为正值 系统的内能增加。

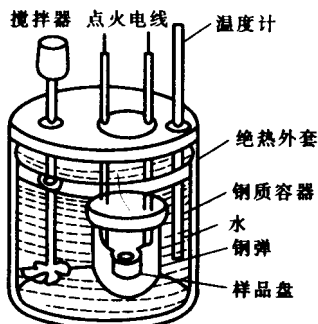


图 1-2 弹式量热计

恒容反应热的精确测定 通常是在一“弹式量热计”(如图 1-2 所示)中进行的。在弹式量热计中 有一个高强度钢制的容器 该容器形状像小炸弹 所以叫“钢弹”。钢弹放在装有一定质量水的绝热容器中 测量反应热时 将称重后的反应物装入在钢弹内 并向钢弹内通入一定量燃烧反应所需的高压氧气 所以 钢弹也叫“氧弹”。精确测量系统的起始温度后, 用电火花引发反

应。如果所测的是一个放热反应 则反应放出的热量使系统 包括钢弹及内部物质、水和钢质容器等 的温度升高 可用温度计测出系统的终态温度。

弹式量热计所吸收的热量 即反应热 可分为两部分: 一部分是钢质容器内水所吸收的热量 以 $Q_{\text{水}}$ 表示 则

$$Q_{\text{水}} = C_{\text{水}} m \Delta T$$

式中: $C_{\text{水}}$ 为水的质量热容 等于 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; m 为水的质量; T 为热力学温度。

另一部分是钢弹及内部物质和钢质容器等所吸收的热量, 以 $Q_{\text{弹}}$ 表示。若用 C 表示钢弹及其组件温度每升高 1 K 或 1 摄氏度 所需要的热量(热容) 则钢弹所吸收的热量为 $Q_{\text{弹}} = C \Delta T$ 。显然反应所放出的热量在数值上等于水所吸收的热量和钢弹所吸收的热量的总和, 即

$$Q_v = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(C_{\text{水}} m \Delta T + C \Delta T)$$

1.3.2 恒压反应热

大多数化学反应是在恒压条件下 如在敞口容器内 进行的 化学

反应进行时系统的体积变化较大，在反应过程中系统对环境所作的体积功为

$$W = p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

因为恒压 $p_2 = p_1 = p = p_{\text{外}}$ 依热力学第一定律得

$$\Delta U = Q_p - p(V_2 - V_1) \quad (1-18)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

令 $H = U + pV$ 则得

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-19)$$

U 、 p 、 V 皆为状态函数，故它们组合成的这个新函数 H 也是状态函数。在热力学上把 H 叫做焓， ΔH 是焓的变化，简称为焓变。由式 1-19 可知 恒压反应热在数值上等于系统的焓变。

在恒压过程中，系统放出热量 Q_p 为负值 ΔH 亦为负值 表示系统的焓值减小。在恒压过程中，系统吸收热量 Q_p 为正值 ΔH 亦为正值，表示系统的焓值增加。 ΔH 的符号与 Q_p 的符号相同。

由于现在还不能测定系统内能 U 的绝对值，所以也不能确定焓 H 的绝对值。但由式 (1-17) 和式 (1-19) 可知 在恒容过程中 系统所吸收的热全部用以增加内能 在恒压过程中 系统所吸收热量全部用以使焓增加。虽然系统内能和焓的绝对值无法确定，但可通过系统和环境间热量的传递来衡量系统内能的变化和焓的变化。

由式 (1-17) 和式 (1-19) 还可以看出 虽然热不是状态函数 但在恒容或恒压条件下 反应热就只取决于始态与终态 与系统状态变化的途径无关。这样，我们就能够比较简单地去求算反应热了。

把式 (1-17) 代入式 (1-18) 得

$$Q_p = Q_v + p\Delta V \quad (1-20)$$

Q_p 和 Q_v 的差值为 $p\Delta V$ 。如果反应物和产物都是固体(或液体)在反应过程中系统体积变化是很小的， $p\Delta V$ 可以忽略不计。这时 恒压反应热基本上等于恒容反应热。如果反应物和生成物中有气体，系统的体积变化就可能很大，这时 $p\Delta V$ 一般就不能忽略。

在计算 $p\Delta V$ 时 对于 ΔV 的求算一般来说是比较麻烦的。如果设

所有气体都是理想气体，并设气体反应物的体积和物质的量分别为 V_1 和 n_1 ，气体生成物的体积和物质的量分别为 V_2 和 n_2 则

$$pV_1 = n_1RT \quad pV_2 = n_2RT$$

两式相减得

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT$$

$$p\Delta V = \Delta nRT \quad (1-21)$$

将式(1-21)代入式(1-20)得

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad (1-22)$$

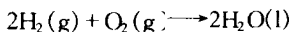
式中的 Δn 是

$$\Delta n = \sum n_{\text{生成物}} - \sum n_{\text{反应物}}$$

只要能写出反应的化学方程式，就能很容易地求得 Δn 从而能简单地计算出 $p\Delta V$ 。要注意的是，不要将反应物和生成物中的固体和液体的 n 计算在内。

例 1-2 在 298 K 和 101.3 kPa 下，2 mol H_2 和 1 mol O_2 反应生成 2 mol H_2O (液态) 时放出的热量为 571.6 kJ。计算生成 1 mol H_2O 时的恒压反应热和恒容反应热

解 按题意反应的方程式为



因为生成 2 mol H_2O 时放热 571.6 kJ 故生成 1 mol H_2O 时的恒压反应热为

$$Q_p = -\frac{571.6}{2} = -285.8 \text{ kJ}$$

根据反应方程式，

$$\Delta n = 0 - (2 + 1) = -3$$

则 $\Delta nRT = -3 \times 8.314 \times 298 = -7433 \text{ J} = -7.4 \text{ kJ}$

对生成 1 mol H_2O 来说，

$$\Delta nRT = -\frac{7.4}{2} = -3.7 \text{ kJ}$$

根据式(1-22)

$$Q_V = Q_p - \Delta nRT = -285.8 - (-3.7) = -282.1 \text{ kJ}$$

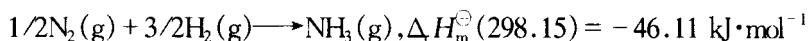
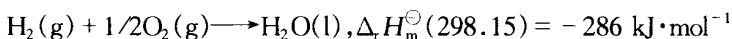
由上例可见，虽然在反应中体积变化很大，但 $p\Delta V$ 与 Q_V 或 Q_p 相比还是比较小的。对大多数反应来说， Q_V 和 Q_p 或 ΔU 和 ΔH 还是相

近的。

因为化学反应通常是在恒温恒压条件下进行的，恒压反应热或反应的焓变更具有实际意义。

3.3 热化学方程式

表示化学反应和反应热关系的方程式称为热化学方程式。如方程式

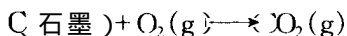


式中： $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 称为反应的标准摩尔焓变； H 的左下标 r 表示化学反应(reaction) 右下标 m 表示摩尔(mol) 指的是反应进度为 1 mol；数字 298.15 是指反应温度为 298.15 K 右上标的 \ominus 表示热力学标准状态(简称标准态)

热力学中给物质规定了一个标准状态。气态物质的标准态是标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 时表现出理想气体性质的纯气体物质的状态；液体、固体物质的标准态是指处于标准压力下的纯液体或纯固体的状态。标准状态时温度则不作规定，尚需具体说明。

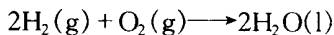
由于化学反应热与反应进行的温度、压力以及反应物和生成物的聚集状态及物质的量等有关，所以书写热化学方程式时要注意以下几个问题。

(1) 在热化学方程式中必须标出有关物质的聚集状态(包括晶型)。通常用 g 、 l 和 s 分别表示气、液和固态， cr 表示晶态， am 表示无定形固体， aq 表示水溶液。例如：



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15) = -393.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 在热化学反应方程式中物质的计量系数不同，虽为同一反应，其反应热的数值也不同。例如：



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15) = -571.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$