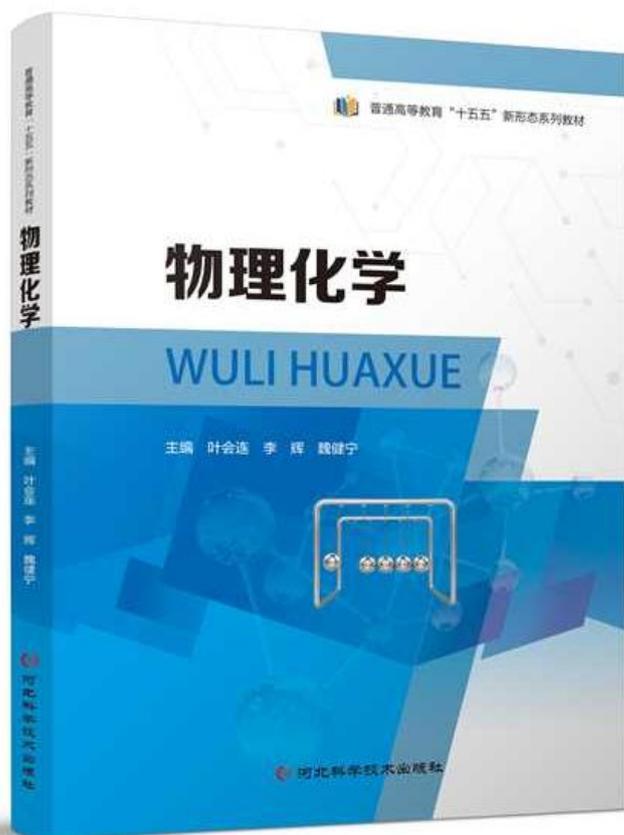


物理化学



类目：医学类

书名：物理化学

主编：叶会连 李辉 魏健宁

出版社：河北科学技术出版社

开本：大 16 开

书号：978-7-5717-2694-2

使用层次：通用

出版时间：2025 年 12 月

定价：49.80 元

印刷方式：双色

是否有资源：有

责任编辑 王宇
责任校对 李嘉腾
美术编辑 张帆

普通高等教育“十五”新形态系列教材

普通高等教育“十五”新形态系列教材

物理化学

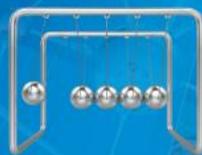
物理化学
WULI HUAXUE

物理化学

WULI HUAXUE

主编 叶会连 李辉 魏健宁

主编 叶会连 李辉 魏健宁



河北科学技术出版社



定价: 49.80元

河北科学技术出版社

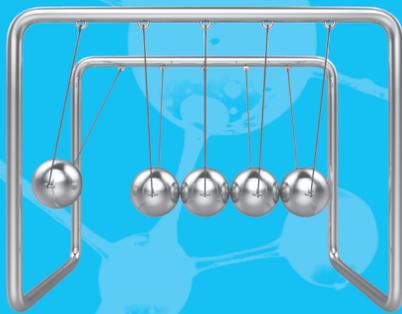


普通高等教育“十五五”新形态系列教材

物理化学

WULI HUAXUE

主 编 叶会连 李 辉 魏健宁
副主编 王丽珍 袁 艳 邢爱萍
黄民栋 彭洪翠



 河北科学技术出版社

· 石 家 庄 ·

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 叶会连, 李辉, 魏健宁主编. -- 石家庄 :
河北科学技术出版社, 2025. 12. -- ISBN 978-7-5717
-2694-2

I. 064

中国国家版本馆 CIP 数据核字第 20251RZ234 号

物理化学

WULI HUAXUE

主编 叶会连 李辉 魏健宁

责任编辑: 王宇

责任校对: 李嘉腾

美术编辑: 张帆

出版发行: 河北科学技术出版社

地址: 石家庄市友谊北大街 330 号 (邮编: 050061)

印刷: 河北斯博印刷有限公司

开本: 880 毫米×1230 毫米 1/16

印张: 13.5

字数: 320 千字

版次: 2025 年 12 月第 1 版

印次: 2025 年 12 月第 1 次印刷

书号: ISBN 978-7-5717-2694-2

定价: 49.80 元



前言

物理化学作为化学及相关学科的核心基础课程，不仅连接了宏观现象与微观机制，还构建了科学思维体系的重要桥梁。随着科技的迅猛发展，特别是人工智能（AI）、大数据以及计算科学的兴起，物理化学的教学内容与方法正经历前所未有的变革。在传承经典理论的同时，如何迎接智能化时代的挑战，成为本书编写时关注的核心问题。

本书全面涵盖了物理化学的主要领域，包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统、相平衡、化学平衡、电化学、胶体与界面化学以及化学动力学基础等关键内容。全书结构清晰，逻辑严密，旨在将基本概念的物理图像与理论内涵相结合，为学生提供从原理解到实际应用的完整认知路径。

本书的特点如下：

1. 体系完整，突出基础

以“能量—方向—平衡—速率”为主线，强调热力学基本规律与过程判据的一致性，注重理论的系统性和严谨性。

2. 联系实际，拓宽视野

通过结合能源转化、材料设计、环境治理、生命过程及医学应用等实际案例，展示了物理化学在现代科学技术中的广泛应用。

3. 融合 AI，数智链接

在多个章节中引入人工智能与数据驱动方法的应用视角，展现 AI 在材料预测、反应分析、性能优化等方面的工具价值，培养学生的未来科学素养。

4. 语言简明，便于教学

采用准确、条理清晰且深入浅出的语言风格，避免复杂的数学推导，突出物理思想的重要性。内容详略得当，适合课堂教学和个人自学使用。

本书可作为学校化工类、能源类、材料类、环境类、药学类及生物医学工程等相关专业的教材。它致力于帮助学生在掌握扎实专业知识的基础上，建立面向未来的科学视野与创新意识。

我们希望，通过学习本书的内容，学生不仅能掌握物理化学领域的基础知识，还能激发自身对科学研究的热情，为未来的学术研究和技術革新——无论是在工业、环境还是生命健康领域——打下坚实的基础。

本书在编写过程中参考、借鉴了部分相关书籍和资料，在此向原作者表示衷心的感谢。由于时间仓促，加之知识水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请广大师生批评指正。

编者
2025年9月



目录

第 1 章	热力学第一定律	1
1.1	热力学基本概念	2
1.2	热力学第一定律概述	11
1.3	热力学第一定律应用	14
第 2 章	热力学第二定律	29
2.1	自发过程与热力学第二定律	30
2.2	卡诺定理	33
2.3	熵函数与熵增原理	36
2.4	熵变计算	39
2.5	吉布斯函数与亥姆霍兹函数	45
第 3 章	多组分系统	53
3.1	多组分系统的组成与分类	55
3.2	多组分系统的经验定律	58
3.3	稀溶液的依数性	62
3.4	偏摩尔量与化学势	68

第 4 章	相平衡	77
4.1	相律	78
4.2	纯物质的两项平衡	83
4.3	单组分系统的相图	86
4.4	双组分系统的相图	89
第 5 章	化学平衡	102
5.1	化学反应的方向和限度	103
5.2	温度对标准平衡常数的影响	109
5.3	压力与惰性气体对平衡组成的影响	111
第 6 章	电化学	116
6.1	电解质溶液基础	118
6.2	可逆电池与电化学热力学	127
6.3	电极类型与原电池设计	135
6.4	实际电解中的极化	142
第 7 章	胶体与界面化学	149
7.1	胶体概述	151
7.2	胶体的性质	155
7.3	表面张力与表面能	163
7.4	弯曲液面的性质	169
7.5	润湿与吸附	174
第 8 章	化学动力学基础	185
8.1	反应速率与速率方程	186
8.2	简单级数反应	192
8.3	温度对反应速率的影响	197
参考文献		209

第 1 章 热力学第一定律

本章导学

本章系统介绍了热力学的基本概念与第一定律。内容包括体系与环境的分类、状态函数及其特性、热力学平衡态的条件、典型热力学过程、热与功的定义及计算，以及热力学能和焓的概念。在此基础上，阐述了热力学第一定律的文字与数学表述，并重点讨论其在理想气体 pVT 变化、相变和化学反应等过程中的具体应用，为后续热化学计算奠定理论基础。

学习目标

知识目标

- (1) 掌握体系、环境、状态函数、过程与途径等热力学基本概念。
- (2) 理解热力学第一定律的表述及其数学形式。
- (3) 熟悉焓、热容、相变焓、反应热等关键热力学量的定义与关系。

能力目标

- (1) 能计算理想气体在恒温、恒压、恒容、绝热等过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。
- (2) 能设计辅助路径，利用状态函数性质求解不可逆过程的热力学量。
- (3) 能关联恒压与恒容反应热，进行化学反应热效应的换算与分析。

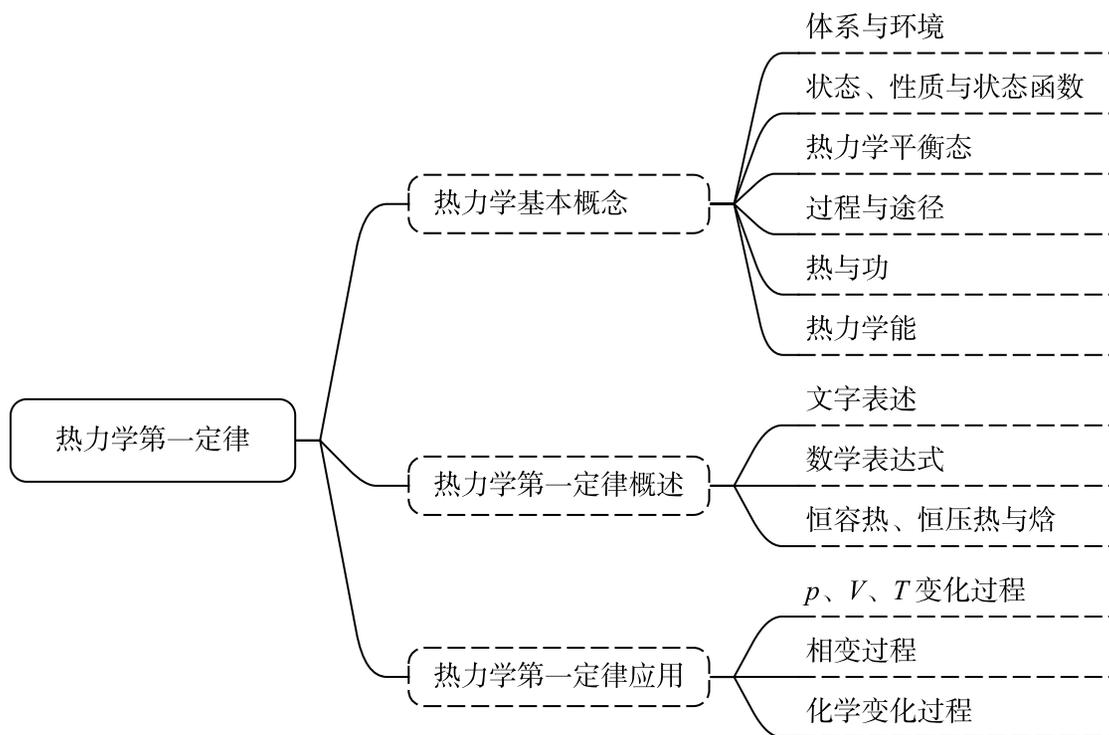
素质目标

- (1) 培养学生的抽象建模与逻辑推理能力。
- (2) 提升学生实验数据与理论计算相结合的工程素养。
- (3) 强化学生对能量转化规律的系统性认知。

思政目标

- (1) 通过否定“第一类永动机”，弘扬实事求是、尊重客观规律的科学精神。
- (2) 结合能源转化效率问题，增强节能减排与可持续发展的社会责任意识。

知识导图



1.1 热力学基本概念

现象一问 ...

将刚烧开的热水分别倒入保温瓶和普通敞口玻璃杯中：保温瓶盖紧瓶塞后，几小时后水仍烫手；而敞口杯中的热水很快降温，杯口上方还能看到明显的“白气”。同样是热水，为什么一个能长时间保持状态，另一个却迅速与周围环境发生相互作用？

1.1.1 体系与环境

在热力学中，将被选定作为研究对象的特定部分物质称为体系或系统，而体系以外、与其存在相互作用的部分则称为环境。体系与环境之间的边界可以是实际存在的物理界面，如容器壁，也可以是为了分析方便而设定的假想界面。

根据体系与环境之间是否发生物质交换和能量交换，可将体系分为以下三类，见表 1-1。

表 1-1 体系的分类

体系类型	是否与环境交换物质	是否与环境交换能量
敞开体系（开放体系）	是	是
封闭体系（密闭体系）	否	是
隔离体系（孤立体系）	否	否

需要指出的是，在自然界中并不存在绝对理想的隔离体系，因为任何真实体系都难以完全隔绝与外界的所有相互作用。但在热力学研究中，若体系与环境之间的物质和能量交换可以忽略不计，则可将其近似视为隔离体系。此外，有时也将体系与环境整体作为一个更大的隔离体系来处理，以便于分析能量守恒等问题。

以人体为例，它是一个典型的敞开体系。人体持续与外界环境交换物质：通过呼吸吸入氧气并排出二氧化碳，通过饮食摄入水分和营养物质，并通过排泄系统排出代谢废物。同时，人体也不断与环境交换能量，如通过皮肤和呼吸散热以维持体温稳定，或借助衣物减少热量散失。这种既交换物质又交换能量的特征，完全符合热力学中敞开体系的定义，也使人体成为医学热力学研究中最核心的对象。

临床中常见的密封输液袋中的生理盐水则可视作封闭体系。输液袋密封良好，内部液体无法与外界发生物质交换，但其温度会随环境变化，如冷藏的输液液在输入人体前需复温，以免低温刺激血管。这说明体系虽无物质交换，却能通过热传导与环境交换能量，正体现了封闭体系的基本特征。

严格意义上的隔离体系在现实中难以实现，但在特定医疗场景下可近似存在。例如，在新生儿重症监护中，早产儿被置于恒温箱内接受护理。恒温箱通过精准控温，最大限度减少热量散失，近乎隔绝了与外界的能量交换；同时，新生儿主要通过脐静脉输液获得所需物质，基本不依赖外部空气或食物摄入，从而大幅限制了物质交换。若将新生儿、恒温箱及输液系统视为一个整体，该组合可在一定条件下近似看作隔离体系，用于分析其能量代谢平衡状态。

1.1.2 状态、性质与状态函数

1. 体系的性质

用于描述热力学体系宏观状态的物理量（如温度、压力、体积、质量等），统称为热力学性质，简称性质。根据其是否依赖于体系中物质的数量，性质可分为两类：

(1) 强度性质

强度性质与物质数量无关，不具有加和性。例如，人体的体温正常范围约为 $36.5 \sim 37.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ，无论体重大小均保持相对恒定；血液渗透压约为 770 kPa ，不随血液总量变化；血糖浓度的正常范围为 $3.9 \sim 6.1 \text{ mmol/L}$ ，也与血液总体积无关。值得注意的是，血糖浓度实际上是血糖总量（广延性质）与血液体积（广延性质）的比值，因此属于强度性质——这也正是临床检测普遍采用浓度而非总量作为指标的原因。

(2) 广延性质

广延性质，也称广度性质或容量性质，与体系中物质的数量成正比，具有加和性。例如，成人总血量约为 5 L ，体重可视为各器官质量之和，总内能也随物质总量增加而增大。这些量均可通过对子系统相应性质求和得到，因而属于广延性质。

2. 状态与状态函数

体系的状态是指其所有热力学性质的综合表现。当体系的各项性质均有确定值时，其状态即被唯一确定；反之，一旦状态确定，所有性质也随之具有确定数值。因此，热力学性质是体系状态的单值函数，这类性质也称为状态函数。

状态函数具有以下基本特征，见表 1-2。

表 1-2 状态函数的基本特征

特征	数学/逻辑表述	示例
状态确定，函数值唯一	对于给定状态，任一状态函数均有唯一确定的数值	在水的气-液两相平衡状态下，温度 T 一旦确定，其对应的饱和蒸气压 p 也随之唯一确定
变化量仅取决于始态与终态，与路径无关	$\Delta T = X_{\text{终}} - X_{\text{始}}$ ，与过程路径无关	将水从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，温度变化量 $\Delta T = 80 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ }^\circ\text{C} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ，无论采用何种加热方式（快慢、分段与否）， ΔT 均相同
状态函数的代数组合仍为状态函数	若 X 和 Y 为状态函数，则 $X \pm Y$ 、 XY 、 X/Y ($Y \neq 0$) 也为状态函数	体积 V 与物质的量 n 均为广度性质（状态函数），其比值摩尔体积 $V_m = V/n$ 为强度性质，同样是状态函数

注：状态函数在数学上具有全微分性质，其微小变化可用恰当微分符号表示，如温度的微变记为 dT ，内能的微变记为 dU 等，这类微分的积分值仅由初、末状态决定。

人体的生理稳态（如正常体温、血压、血糖水平）虽不属于热力学意义上的平衡态（因人体持续与环境交换物质和能量），但其关键生理指标在临床上可类比为状态函数。这些指标的变化量主要取决于初始状态和最终状态，而与达到该状态的具体路径无关。

例如，一名糖尿病患者的血糖从 15 mmol/L（高血糖病理状态）降至 6 mmol/L（目标健康范围），无论通过药物治疗、饮食控制，还是两者结合，其血糖变化量均为 -9 mmol/L。这一特性与热力学中状态函数“变化量仅由始态和终态决定，与过程路径无关”的性质高度相似。

此外，临床诊断常综合多个指标（如体温、血压、血常规参数等）来评估整体健康状况。这种多参数组合判断的方法，本质上也呼应了热力学中的一个基本原理：状态函数的代数和或函数组合仍然是状态函数。因此，尽管人体处于开放系统的非平衡稳态，其可观测的生理变量仍可借助状态函数的思维框架进行有效分析与监测。

3. 状态函数法及其应用

状态函数法是利用状态函数“变化量与路径无关”这一特性进行热力学计算的重要方法。其核心思想是：只要始态和终态确定，状态函数的变化量就唯一确定。

该方法在热化学中应用广泛，如盖斯定律和基希霍夫公式均基于此原理。

使用状态函数法时应注意以下几点：

(1) 设计辅助过程

当直接计算某过程的状态函数变化较困难时，可在相同始态与终态之间设计一个或多个便于计算的假想路径，通过该路径求解变化量。

(2) 区分状态函数与过程量

功和热属于过程量，其数值依赖于具体变化路径，不能当作状态函数处理。

(3) 注意过程的可行性

并非任意始态与终态之间都能通过某种特定类型的过程（如绝热可逆或不可逆过程）实现。例如，同一始态经绝热可逆与绝热不可逆过程通常无法到达相同的终态。

1.1.3 热力学平衡态

经典热力学所讨论的“状态”，特指热力学平衡态。只有在平衡态下，体系的宏观性质（如温度、压力、组成等）才具有确定且稳定的数值，能够被准确描述和测量。

热力学平衡态要求体系同时满足以下四个方面的平衡条件：

1. 热平衡

当体系内部及体系与环境之间不存在绝热边界时，各部分的温度必须处处相等。即体系内部无热量自发传递，且与环境无净热交换。例如，健康人体通过“产热”与“散热”的动态平衡维持体温

恒定，属于热平衡状态；发热时，热平衡被打破，机体通过体温调节中枢增加散热，重新趋近热平衡，这体现了热力学热平衡的“动态调节”特征。

2. 力平衡

当体系内部及体系与环境之间不存在刚性约束时，各部分的压力必须处处相等。此时体系内部无宏观体积变化趋势，也无力学不平衡引起的流动或形变。例如，人体血管系统中，动脉血压与外周阻力达到平衡，保证血液匀速流动；若动脉粥样硬化导致外周阻力升高，力平衡被打破，引发血压升高（高血压），符合热力学力平衡“压力均等”的核心要求。

3. 相平衡

“相”是指体系中物理性质和化学性质均匀一致的部分（如气相、液相、固相）。在相平衡状态下，各相的组成和相对数量不随时间发生变化，物质在相间的迁移达到动态平衡。人体体液中的“水—电解质平衡”本质上是相平衡：细胞内液（液相）与细胞外液（液相）之间，水分子、钠离子、钾离子的迁移达到动态平衡，各相的离子浓度保持稳定；若大量出汗导致细胞外液电解质浓度升高，相平衡被打破，引发细胞脱水，需通过补液恢复平衡。

4. 化学平衡

当体系中存在可能发生的化学反应时，若反应物与生成物的浓度（或活度）不再随时间改变，即正逆反应速率相等，则体系达到化学平衡。此时体系的化学组成保持恒定。

在人体血液中，存在一种重要的酸碱调节机制，称为碳酸氢盐缓冲系统。该系统通过二氧化碳、水以及血液中的酸性与碱性成分之间的相互转化，动态维持氢离子浓度的稳定。当体内酸性物质增多时，多余的氢离子会促使更多二氧化碳生成，并通过加快呼吸排出体外；当体内偏碱性时，系统则会释放氢离子以中和碱性。这种双向调节使血液的酸碱度（pH）始终保持在 7.35~7.45 的生理范围内。

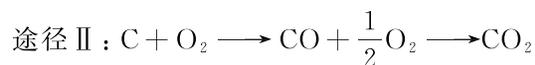
虽然人体是一个与外界不断交换物质和能量的开放系统，严格来说处于“稳态”而非封闭体系的化学平衡，但这一缓冲过程充分体现了化学平衡的基本特征：组成相对恒定、正逆过程同时存在、对外界扰动具有自我调节能力。

只有当以上四种平衡同时成立时，体系才处于完全的热力学平衡态。若缺少任一条件，则体系处于非平衡态，其宏观性质可能随时间变化，无法用单一状态函数完整描述。

1.1.4 过程与途径

过程是指体系从一个状态（称为始态或初态）变化到另一个状态（称为终态或末态）所经历的总体变化。而途径（或称路径）则是指实现该过程所采取的具体方式或步骤。

同一个始态与终态之间，可以经由不同的途径完成。例如，碳（C）完全燃烧生成二氧化碳（CO₂）可通过以下两种不同途径实现：



热力学中，根据体系状态变化的特征，可将过程分为以下三类：

1. 单纯 p 、 V 、 T 变化过程

体系在无相变、无化学反应的前提下，仅发生压力（ p ）、体积（ V ）和温度（ T ）的变化。常见类型见表 1-3。

表 1-3 单纯 p 、 V 、 T 变化过程的类型及特点

过程类型	定义	特点
恒温过程	体系温度保持恒定，且与环境温度相等： $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$	通常通过与恒温热源充分接触实现
恒压过程	体系压力始终等于环境压力且不变： $p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$	敞口容器中的多数过程属于此类
恒外压过程	环境压力恒定（ $p_{\text{环}} = \text{常数}$ ），但体系内部压力可变化	常用于简化功的计算
恒容过程	体系体积保持不变： $V = \text{常数}$	体系不做体积功
绝热过程	体系与环境无热量交换： $Q = 0$	可通过绝热壁隔离实现，或在极短时间内完成
循环过程	体系从始态出发，经过一系列变化后回到原状态	所有状态函数的变化量为零
可逆过程	体系与环境均可通过逆向操作完全复原，且不留任何痕迹的理想过程	过程中体系与环境始终无限接近平衡； 自然界不存在，但液体在其沸点下的蒸发、凝固点下的凝固等可近似视为可逆过程； 可逆过程做功能力最大，是计算熵变等热力学函数的基础，相关量常用下标“R”表示
准静态过程	体系在变化中经历的每一中间状态都无限接近平衡态	可视为一系列平衡态的连续集合； 可逆过程一定是准静态过程，但准静态过程不一定是可逆过程

提示：可逆过程强调“无痕迹复原”的外部效果，而准静态过程侧重系统内部的“准平衡”状态。

2. 相变过程

相是指体系中物理性质和化学性质均相同且均匀的部分。例如，液态水与冰虽化学组成相同，

但因物理状态不同，分别构成两个相。

相变即物质从一种相转变为另一种相的过程，如水蒸发为水蒸气、冰融化为水等。

根据是否在平衡条件下进行，相变可分为：

(1) 可逆相变

在两相平衡条件下进行，始态与终态温度、压力均相同。如在标准压力（101.325 kPa）和沸点（100 °C）下，液态水与其蒸气共存并相互转化。

(2) 不可逆相变

在非平衡条件下进行，如过热液体突然汽化、过冷水结冰等。如在 101.325 kPa 下将 25 °C 的水加热至 100 °C 以上再汽化，此过程并非在平衡状态下完成。

只有在平衡条件下的相变才是可逆相变，此时体系的温度和压力必须对应于该物质的相平衡曲线。

3. 化学变化过程

化学变化过程是指体系中发生化学反应的过程，反应前后物质的化学组成发生变化。例如，氢气与氧气反应生成水： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

化学变化过程常伴随能量变化（吸热或放热），其热效应可通过热化学方法进行计算。

1.1.5 热与功

1. 热、功与热容

(1) 热

体系与环境之间因存在温度差而交换的能量称为热，用符号“Q”表示，单位“J”或“kJ”。热力学规定：体系吸热时， $Q > 0$ ；体系放热时， $Q < 0$ 。

(2) 功

除热以外，体系与环境之间以其他形式交换的能量都称为功，用符号“W”表示，单位 J 或 kJ。热力学规定：环境对体系做功， $W > 0$ ；体系对环境做功， $W < 0$ 。

热和功都是过程量，其数值依赖于具体的变化路径，不是状态函数。因此，不能说“体系含有多少热或功”，而只能说“在某一过程中体系吸收了多少热或做了多少功”。



课堂讨论

体系从状态 A 变化到状态 B，其温度、压力、体积等性质的变化是确定的。那么，该过程中体系吸收的热量 Q 和对外做的功 W 是否也一定是确定的？为什么？

对于无限小的过程，热和功分别记作 δQ 和 δW ，以区别于状态函数的全微分，这是过程量与状态函数的根本区别。

(3) 热容

在不发生相变化、化学变化和非体积功为零条件下，一定量的物质温度每升高 1 K 所吸收的热，用符号“ C ”表示，单位 $J \cdot K^{-1}$ 。即

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

摩尔热容：1 mol 物质所具有的热容，用符号“ C_m ”表示，单位 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。即

$$C_m = \frac{\delta Q}{n dT}$$

恒容（或定容）摩尔热容：恒容过程中，1 mol 物质所具有的热容，用符号“ $C_{V,m}$ ”表示，单位 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。即

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{n dT} \quad (1-1)$$

恒压（或定压）摩尔热容：恒压过程中，1 mol 物质所具有的热容，用符号“ $C_{p,m}$ ”表示，单位 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。即

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{n dT} \quad (1-2)$$

对理想气体， $C_{p,m} = C_{V,m} = R$ 。

在缺乏实验数据时，对理想气体有

单原子理想气体 $C_{V,m} = 1.5R$ $C_{p,m} = 2.5R$

双原子理想气体 $C_{V,m} = 2.5R$ $C_{p,m} = 3.5R$

对纯液体和固体 $C_{V,m} \approx C_{p,m}$

热容与温度的关系实验表明， $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 的数值与 T 、 p 有关，但一般 p 影响不大，且随温度升高而增大。常用的函数关系式有

$$C_{p,m} = a + bT$$

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

式中， a 、 b 、 c 均为经验常数。

2. 体积功的计算

体积功是体系反抗环境压力而使体积发生改变的功，因此对于一无限小变化，有

$$\delta W = -p_{\text{环}} dV \quad (1-3)$$

功是体系与环境间实际交换能量的一种形式，故计算功时要用 $p_{\text{环}}$ ，而不是 $p_{\text{系}}$ ，因为 $p_{\text{环}}$ 不是体系性质，而是与途径密切相关，这是功 W 成为过程函数的根本原因。

若体系由始态 1 (p_1, V_1, T_1) 经某过程至终态 2 (p_2, V_2, T_2), 则全部过程的体积功 W 应当是体系各无限小变化过程体系与环境交换的功之和, 即

$$W = - \sum_{V_1}^{V_2} \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV \quad (1-4)$$

当 $p_{\text{环}}$ 恒定时, 有

$$W = - p_{\text{环}} (V_2 - V_1) \quad (1-5)$$

例 1-1 1 mol 的理想气体, 由 273.15 K、100 kPa 的始态, 经下述两个途径到达 273.15 K、50 kPa 的终态, 分别求两途径的 W 。(1) $p_{\text{环}}$ 恒为 50 kPa; (2) 自由膨胀 (向真空膨胀)。

解: (1) 依题意, $p_{\text{环}}$ 恒定, 为 50 kPa, 则

$$\begin{aligned} W &= - p_{\text{环}} (V_2 - V_1) = - p_{\text{环}} \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = - p_{\text{环}} nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) \\ &= - 50 \times 1 \times 8.314 \times 273.15 \times \left(\frac{1}{50} - \frac{1}{100} \right) \text{ J} = - 1.14 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 依题意, 自由膨胀, 表明 $p_{\text{环}} = 0$

$$\text{所以, } W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = 0$$

计算结果表明, 即使始态和终态相同, 不同膨胀路径下体系所做的功也不同, 这充分说明: 功与过程路径有关, 属于过程量, 而非状态函数。

1.1.6 热力学能

体系的总能量包括其宏观运动的动能、在外力场 (如重力场、电磁场等) 中的势能, 以及体系内部所具有的能量, 即热力学能。

在经典热力学研究中, 通常假设体系处于宏观静止状态, 且忽略外力场的影响, 因此只关注体系内部的能量, 即热力学能。

热力学能 (用符号 “ U ” 表示, 单位为 J 或 kJ) 是体系内所有微观粒子 (原子、分子等) 各种形式能量的总和, 主要包括以下三部分:

(1) 分子热运动的动能

分子热运动的动能包括分子的平动、转动和振动动能, 其大小主要取决于体系的温度。

(2) 分子间相互作用的势能

分子之间相互作用的势能源于分子之间的吸引或排斥作用, 其大小与体系的体积 (即分子间距) 密切相关。

(3) 分子内部能量

分子内部能量包括原子间化学键的振动能、电子能级能量等。在无化学反应和相变的条件下,

这部分能量保持不变。

当体系的状态确定时，其热力学能具有唯一确定的数值。因此，热力学能是状态函数。同时，热力学能的数值与体系中物质的量成正比，具有加和性，属于广度性质。

对于一定量的理想气体，由于假设分子间无相互作用力，故分子间势能为零；若无化学变化，则分子内部能量恒定。此时，热力学能仅由分子热运动的动能决定，即仅为温度的函数： $U=f(T)$

需要注意，目前尚无法测定热力学能的绝对值。在实际应用中，热力学问题通常通过计算其变化量来解决。

1.2 热力学第一定律概述

现象一问

冬天感到手冷时，我们常会不自觉地搓手——很快手掌就暖和起来；铁匠打铁（冷锻）时，铁块在反复锤击下不仅会变形，还会发烫。这些过程中并没有用火加热，也没有通电，但物体的温度却明显升高了。那么，这部分“热”是从哪里来的？它是否凭空产生？

1.2.1 文字表述

热力学第一定律是能量守恒定律在涉及热现象过程中的具体体现，源于人类长期实践经验的总结。其核心思想可从两个互补的角度加以理解：

其一，第一类永动机不可能实现。

第一类永动机是指无需外界输入能量而能持续对外做功的装置。热力学第一定律明确指出，此类装置违背能量守恒原理，因此在现实中无法制造。

其二，能量既不能创生，也不能消灭，只能从一种形式转化为另一种形式，或从一个物体传递到另一个物体。

自然界中一切物质都具有能量，其形式多样，如热能、机械能、化学能、电能等。在任何物理或化学过程中，孤立系统的总能量始终保持不变。

这两种表述本质一致：前者从“否定不可能过程”的角度强调定律的约束性，后者则从“肯定能量守恒”的角度阐明其普适性。二者共同构成了热力学第一定律的物理基础。

在人体生命活动中，能量代谢严格遵循热力学第一定律。每日摄入的食物所含化学能，等于机体用于基础代谢、体力活动、食物热效应等的能量消耗，加上以脂肪或糖原形式储存的能量。例如，当摄入能量大于消耗时，多余能量并不会凭空消失，而是转化为脂肪储存；反之，则动用储备供能。整个过程无能量的创生或消灭，仅发生形式的转化与转移。

这一原理在临床实践中具有直接应用价值。例如，在对重症患者实施肠内或肠外营养支持时，医护人员需依据能量守恒原则，精确计算每日所需热量供给，以避免能量过剩（导致代谢负担）或能量不足（引发组织消耗），这本质上正是热力学第一定律在医学领域的具体体现。

课堂讨论

既然能量守恒，为什么还要特别强调“第一类永动机不可能”？这是否只是能量守恒的同义重复？

1.2.2 数学表达式

对于封闭体系（即与环境无物质交换，但可有能量交换），若在某一过程中从环境吸收热量 Q ，同时环境对体系做功 W ，则根据能量守恒定律，体系热力学能的变化量 ΔU 满足：

$$\Delta U = Q + W \quad (1-6)$$

式中， W 为环境对体系所做的总功，包括体积功与非体积功（如电功、表面功等）。

对于无限小的变化过程，热力学第一定律可表示为微分形式：

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-7)$$

式（1-6）和式（1-7）是封闭体系热力学第一定律的基本数学表达式，适用于一切宏观静止、无外场作用的封闭系统，是后续热化学与能量衡算的理论基础。

1.2.3 恒容热、恒压热与焓

实际热力学过程通常在特定条件下进行。其中，封闭体系中无非体积功的恒容过程和恒压过程最为常见且具有重要应用价值。掌握热力学第一定律在这些条件下的具体形式，有助于解决实验测定和工程计算中的实际问题。

1. 恒容热

恒容热是指恒容且非体积功为零过程中，体系与环境交换的热，用“ Q_V ”表示。

因为恒容（ $\Delta V = 0$ ），所以体积功为零（ $W = 0$ ），由热力学第一定律，得

$$Q_V = \Delta U \quad (1-8)$$

该式表明：在恒容、无非体积功的条件下，体系吸收或放出的热量等于其热力学能的变化量。

由于 ΔU 是状态函数的变化量，仅取决于体系的始态和终态，与变化路径无关，因此 Q_V 在此特定条件下也仅由始、终态决定。这意味着，只要测得或算出该过程的 ΔU ，即可直接得到恒容热 Q_V ，为实验测定和理论计算提供了极大便利。

2. 恒压热

恒压热是指恒压且非体积功为零过程中，体系与环境交换的热，用“ Q_p ”表示。

因为恒压，所以 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ ，所以体积功 $W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_2V_2 + p_1V_1$ ，又 $W' = 0$ ，由热力学第一定律，得

$$Q_p = \Delta U - W = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (1-9)$$

因为 U 、 p 、 V 是状态函数，所以，在特定条件下 ($\Delta p = 0$, $W' = 0$)，体系与环境交换的热 Q_p ，仅与体系的始态、终态有关，而与具体途径无关。

3. 焓

为便于处理恒压过程中的热量计算，引入一个重要的状态函数“焓”，用符号“ H ”表示。

定义： $H = U + pV$ 或 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ，则式 (1-9) 可写成

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-10)$$

即：在恒压、无非体积功的条件下，体系吸收或放出的热量等于其焓变。

注意：由于 U 、 p 、 V 均为状态函数，其组合 $H = U + pV$ 也是状态函数。

因 U 、 V 具有加和性，故 H 也为广度性质，单位为 J 或 kJ。

由于热力学能 U 的绝对值无法测定，焓 H 的绝对值同样不可知，实际应用中仅使用其变化量 ΔH 。

焓本身是一个人为定义的组合函数，并无直接的物理意义；但在恒压、无非体积功过程中， ΔH 在数值上等于体系交换的热量 Q_p ，因而具有明确的实用意义。

公式 (1-10) 广泛应用于化工生产中，如间歇反应釜、敞口容器等恒压设备的热量衡算。

对一定量的理想气体， U 仅为温度的函数，而 $pV = nRT$ 也仅取决于温度，因此焓也仅为温度的函数，即 $H = f(T)$ 。

例 1-2 一定量的理想气体，在 100 kPa 下，体积由 10 dm³ 膨胀到 15 dm³，实验测定吸热 700 J，求该过程的 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解：因过程恒压，故

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3 (15 - 10) \times 10^{-3} \text{ J} = -500 \text{ J}$$

由热力学第一定律，得

$$\Delta U = Q + W = 700 \text{ J} - 500 \text{ J} = 200 \text{ J}$$

因过程恒压, 故 $\Delta H = Q_p = Q = 700 \text{ J}$

ΔH 的计算也可根据定义式求得, 即 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p(V_2 - V_1) = 700 \text{ J}$

1.3 热力学第一定律应用

现象一问...

给自行车打气时, 气筒壁会明显发热, 而让高压气体从气罐中迅速喷出时, 喷嘴处却会变冷甚至结霜。同样是气体被压缩或膨胀, 为何一个发热、一个变冷? 这背后遵循怎样的能量守恒规律?

热力学第一定律在实际生产与实验中具有广泛应用, 可用于计算理想气体 p 、 V 、 T 变化过程、相变过程以及化学反应过程中热量、功与热力学能变化量之间的定量关系。

1.3.1 p 、 V 、 T 变化过程

1. 理想气体恒容过程

不做非体积功的恒容过程, 体积功:

$$W = 0$$

$$Q = Q_V = \Delta U$$

结合恒容摩尔热容公式 (1-11), 若气体的热容不随温度发生变化, 积分得

$$Q = Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V, m} dT = nC_{V, m}(T_2 - T_1) \quad (1-11)$$

结合焓的定义式 $H = U + pV$, 得

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p, m} dT = nC_{p, m}(T_2 - T_1) \quad (1-12)$$

2. 理想气体恒压过程

不做非体积功的恒压过程, 体积功 $W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$ 。

$$Q = Q_p = \Delta H$$

结合恒压摩尔热容公式 (1-2), 若气体的热容不随温度发生变化, 积分得

$$Q = Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1-13)$$

根据热力学第一定律, 得

$$\Delta U = Q + W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1-14)$$

3. 理想气体恒温过程

因理想气体的 U 和 H 都仅是温度的函数, 所以温度不变时, 有

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

根据热力学第一定律, 得

$$Q = -W$$

对理想气体的恒温恒外压过程, 则有

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}}nRT\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) \quad (1-15)$$

对理想气体恒温可逆过程, $p_{\text{环}} = p \pm dp$ 或 $p_{\text{环}} \approx p$, 所以

$$W_R = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-16)$$

或

$$Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-17)$$

4. 理想气体绝热过程

因体系绝热, $Q=0$ 。

若热容不随温度变化, 则

$$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1-18)$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1-19)$$

式 (1-18) 和式 (1-19) 无论理想气体绝热过程是否可逆, 二者均成立。

对理想气体发生的绝热可逆过程, p 、 V 、 T 三者均发生变化, 三者之间存在如下关系:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-20)$$

其中, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$, 称为热容商。

将理想气体状态方程代入上式, 也可得以下两组关系式。

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \text{或} \quad pV^\gamma = \text{常数} \quad (1-21)$$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} \quad \text{或} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{常数} \quad (1-22)$$

式 (1-20) ~ 式 (1-22) 均为理想气体绝热可逆方程式, 表示理想气体绝热可逆过程中 p 、 V 、 T 的变化关系。封闭体系无非体积功理想气体 pVT 变化过程常用公式见表 1-4。

表 1-4 封闭体系无非体积功理想气体 pVT 变化过程常用公式

物理量	恒容过程	恒压过程	恒温可逆过程	绝热过程
W	0	$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$	$W_{\text{R}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$
Q	$Q = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$	$Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$Q_{\text{R}} = -W_{\text{R}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
ΔU	$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$
ΔH	$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	0	$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

注： $pV = nRT$ 对所有上述过程均适用； $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{常数}$ 、 $pV^\gamma = \text{常数}$ 、 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ 只适用于理想气体绝热可逆过程。


 课堂讨论

假设有一份封闭的理想气体，从相同的初始状态出发，分别通过两种不同的方式达到相同的终态温度：

过程 A：在体积不变的情况下冷却；

过程 B：先让气体向真空自由膨胀（不对外做功，也不吸热），再通过某种方式使其温度降低到与过程 A 相同的终态温度。

思考并讨论：

在这两个过程中，气体的内能变化是否相同？为什么？

气体与环境之间交换的热量和所做的功是否相同？这反映了热力学中哪一类量的特性？

例 1-3 1 mol N_2 在 300 K 时自 100 kPa 膨胀至 10 kPa，已知 N_2 的 $C_{p,m} = 29.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，计算下列过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。(1) 体系经绝热可逆膨胀；(2) 体系经反抗 10 kPa 外压的绝热不可逆膨胀。

解：因体系绝热，故两个过程的 $Q = 0$

(1) 绝热可逆过程

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{29.1}{29.1 - 8.314} = 1.4$$

由公式 (1-22) $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$ ，得

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \text{ K} \times \left(\frac{100}{10} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 155.4 \text{ K}$$

故 $\Delta U = W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 1 \times (29.1 - 8.314) \times (155.4 - 300) \text{ J} = -3006 \text{ J}$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 29.1 \times (155.4 - 300) \text{ J} = -4208 \text{ J}$$

(2) 恒外压绝热不可逆过程

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

又 $W = \Delta U$

$$-p_{\text{环}} nR \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) = nC_{V,m} (T_2 - T_1), \text{ 且 } p_{\text{环}} = p_2$$

整理简化, 求解得 $T_2 = 223 \text{ K}$ 。

$$\Delta U = W = nC_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \times (29.1 - 8.314) \times (223 - 300) \text{ J} = -1601 \text{ J}$$

则该过程的 $\Delta H = nC_{p,m} (T_2 - T_1) = 1 \times 29.1 \times (223 - 300) \text{ J} = -2241 \text{ J}$

例 1-4 将 1 mol 298.15 K 、 100 kPa 的 O_2 分别经 (1) 等压过程、(2) 等容过程加热到 348.15 K 。计算两过程所需的热。已知 298.15 K 时, $C_{p,m} = 29.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 并看作常数。

解: (1) 等压过程 $Q_p = \Delta H = nC_{p,m} (T_2 - T_1) = 1 \times 29.4 \times (348.15 - 298.15) \text{ J} = 1470 \text{ J}$

(2) 等容过程 $Q_V = \Delta U = nC_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \times (29.4 - 8.314) \times (348.15 - 298.15) \text{ J} = 1054.3 \text{ J}$

5. 凝聚态物质 pVT 变化过程

凝聚态 (固态或液态) 物质的体积受压力、温度的影响很小, 其热力学能和焓受压力的影响很小, 所以对纯凝聚态物质封闭体系的单纯 p 、 V 、 T 变化过程, 其压力变化不大, 则有

$$\Delta V = 0 \quad \Delta(pV) = 0$$

所以 $W \approx 0$

$$Q \approx \Delta U \approx \Delta H \approx \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

当 $C_{p,m}$ 为常数时, 有

$$Q \approx \Delta U \approx \Delta H \approx nC_{p,m} (T_2 - T_1)$$

1.3.2 相变过程

1. 相变热与相变焓

体系中同一物质从一种相转变为另一种相的过程称为相变。常见的相变包括蒸发、冷凝、熔化、凝固、升华和凝华等, 在化工生产中广泛应用。

若相变在恒温、恒压且两相处于平衡状态下进行 (如水在其沸点下的汽化), 则称为可逆相变; 反之, 在非平衡条件下进行的相变 (如过冷水结冰) 则为不可逆相变。

在相变过程中, 体系与环境交换的热量称为相变热。由于大多数实际相变过程是在恒压、无非体积功的条件下进行的, 根据热力学第一定律, 此时交换的热量等于体系的焓变, 即

$$Q_p = \Delta_{\alpha}^{\beta} H$$

1 mol 纯物质在恒定温度 T 及该温度的平衡压力下由 α 相变为 β 相对应的焓变，称为摩尔相变焓，用符号 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ 表示。

$$Q_p = \Delta_{\alpha}^{\beta} H = n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m \quad (1-23)$$

在医学实践中，相变热具有重要生理意义。例如，人体通过汗液蒸发带走大量热量（利用水的高汽化焓），是高温环境下维持体温稳定的关键机制；临床上使用冰袋降温，则依赖冰熔化时吸收热量（熔化焓）的原理。

常见的相变过程有：汽化过程， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 或 $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_m$ ；熔化过程， $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 或 $\Delta_{\text{s}}^{\text{l}} H_m$ ；升华过程， $\Delta_{\text{sub}} H_m$ 或 $\Delta_{\text{s}}^{\text{g}} H_m$ 。

同一物质发生相变的相变焓与发生相变的条件有关。例如，纯水在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 101.325 kPa 下的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.68\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 101.325 kPa 下的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 41.55\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若 1 mol 物质进行由 α 相到 β 相的相变，其相变焓为 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ ，则在同一条件下其进行由 β 相到 α 相的相变焓为 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ ，二者关系： $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = -\Delta_{\beta}^{\alpha} H_m$ 。

相变焓是温度的函数。相变焓随温度变化的数据很不完全，如水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 在化学化工手册上常只能查到正常沸点（ 101.325 kPa 下的沸点）下的数据，其他条件可通过计算得到。

不可逆相变的相变热需设计包含可逆相变的一系列过程求得。

2. 相变体积功的计算

若体系在恒温、恒压下发生可逆相变，由 α 相变为 β 相，其体积功为

$$W = -p (V_{\beta} - V_{\alpha}) \quad (1-24)$$

若 β 相为气相， α 为凝聚相，因为 $V_{\beta} \gg V_{\alpha}$ ，所以

$$W = -pV_g \quad (1-25)$$

若气体可视为理想气体，则

$$W = -pV_g = -nRT \quad (1-26)$$

3. 相变过程热力学能变的计算

体系在恒温、恒压且不做非体积功发生可逆相变，由 α 相变为 β 相，其热力学能变为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} U = \Delta_{\alpha}^{\beta} H - p(V_{\beta} - V_{\alpha}) \quad (1-27)$$

若 β 相为气相， α 为凝聚相，因为 $V_{\beta} \gg V_{\alpha}$ ，所以

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} U = \Delta_{\alpha}^{\beta} H - pV_g \quad (1-28)$$

若气体可视为理想气体，则

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} U = \Delta_{\alpha}^{\beta} H - pV_g = \Delta_{\alpha}^{\beta} H - nRT \quad (1-29)$$

可逆相变过程常用公式见表 1-5。

表 1-5 可逆相变过程常用公式 (气相看作理想气体)

相变	$\Delta_a^\beta H_m$ 或 Q_p	W	$\Delta_a^\beta U$
蒸发/升华	已知	$W = -pV_g = -nRT$	$\Delta_a^\beta U = \Delta_a^\beta H - nRT$
熔化/凝结	已知	$W = -p(V_\beta - V_\alpha)$	$\Delta_a^\beta U = \Delta_a^\beta H - p(V_\beta - V_\alpha)$

例 1-5 计算在 101.325 kPa 下, 2 mol 冰在其熔点 0 °C 熔化为水的热力学能变 ΔU 和相变焓 ΔH 。已知在 101.325 kPa、0 °C 时冰的 $\Delta_{fus} H_m = 6008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0 °C 时冰、水的密度分别为 $0.9168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $0.9999 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解: $\Delta_s^l H = n \Delta_{fus} H_m = 2 \times 6008 \text{ J} = 12016 \text{ J}$

$$\begin{aligned} \Delta_s^l U &= \Delta_s^l H - p(V_l - V_s) = 12016 \text{ J} - 101.325 \times 10^3 \times \left(\frac{2 \times 18.02}{0.9999} - \frac{2 \times 18.02}{0.9168} \right) \times 10^{-6} \text{ J} \\ &= 12016.4 \text{ J} \end{aligned}$$

从计算结果看, $\Delta_s^l H$ 和 $\Delta_s^l U$ 非常接近, 可认为二者几乎相等。

1.3.3 化学变化过程

物质内部储存的能量称为化学能, 它潜藏于分子或原子间的化学键中, 通常不能直接用于做功, 只有在发生化学反应时才会释放出来, 并转化为热能、光能、电能等其他形式的能量。例如, 石油、煤炭的燃烧释放热能, 炸药爆炸产生大量气体和热, 食物在人体内氧化释放维持生命活动所需的能量。这些过程所释放的能量均源于化学能的转化。

在热力学中, 将恒温、无非体积功条件下, 体系因发生化学反应而与环境交换的热量称为化学反应的热效应, 简称反应热。根据反应条件的不同, 反应热主要分为两类:

恒容反应热: 在体积不变的密闭容器中测得;

恒压反应热: 在敞口容器或常压反应器中进行。

研究化学反应热效应的学科称为热化学。本质上, 热化学是热力学第一定律在化学反应过程中的具体应用, 通过测定或计算反应热, 可为化工设计、能源利用及反应方向判断提供重要依据。在医学领域, 食物氧化供能的过程本质上是一系列生物氧化反应, 其释放的反应热构成了人体基础代谢产热的主要来源, 是临床计算营养需求和能量平衡的重要依据。

1. 基本概念

(1) 反应进度

对于任一化学反应



此式称为化学计量方程式，按照热力学表述状态函数变化量的习惯，用（终态—始态）的方式，也可改写成：

$$0 = eE + fF - (aA + dD)$$

或化简成

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中，B 为反应物或产物；

ν_B 为 B 的化学计量数，单位为 1，对于反应物， ν_B 为负值；对于产物， ν_B 为正值。即

$$\nu_A = -a, \nu_D = -d, \nu_E = e, \nu_F = f。$$

常用反应进度来表示反应进行的程度，用符号 ξ 表示，单位 mol，其定义为

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (1-30)$$

式中， $n_B(0)$ 为反应起始时刻，即 $\xi=0$ 时 B 的物质的量；

$n_B(\xi)$ 为反应进行到 ξ 时 B 的物质的量；

ξ 为反应进度。

引入反应进度的最大优点在于对于同一化学反应方程式，反应进行到任意时刻，用反应系统中任一反应物或产物的物质的量的变化量 Δn_B 来求算反应进度 ξ ，所得数值都相同。但应注意，同一化学反应，如果计量式写法不同， ν_B 数值就有差别，当 Δn_B 相同时， ξ 数值必有不同。所以，在使用化学进度这个量时，必须指出反应的具体计量式。

例 1-6 5 mol N_2 和 10 mol H_2 混合通过合成氨塔，经过多次循环反应，最后有 2 mol NH_3 生成，分别用以下两个反应方程式为基础，计算反应进度。(1) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ ；(2) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3$ 。

解：

	$n(N_2)$	$n(H_2)$	$n(NH_3)$
$t=0$ 时， $\xi=0$	5 mol	10 mol	0 mol
$t=t$ 时， $\xi=\xi$	4 mol	7 mol	2 mol

$t=0$ 时， $\xi=0$ 5 mol 10 mol 0 mol

$t=t$ 时， $\xi=\xi$ 4 mol 7 mol 2 mol

根据方程式 (1)，用 NH_3 的物质的量的变化来计算 ξ 。

$$\xi = \frac{2-0}{2} = 1(\text{mol})$$

同理，若采用 N_2 或 H_2 的物质的量的变化来计算， ξ 也都等于 1 mol。

根据方程式 (2)，用 N_2 的物质的量的变化来计算 ξ

$$\xi = \frac{4-5}{-\frac{1}{2}} = 2(\text{mol})$$

同理，若采用 NH_3 或 H_2 的物质的量的变化来计算， ξ 也都等于 2 mol。

(2) 标准摩尔反应焓

由于热力学能和焓的绝对值无法测定，热力学中采用相对值的方法来处理相关问题。为统一数据基准，避免同一物质在不同反应体系中热力学函数数值不一致，国际上规定了统一的参考状态，即标准状态。

①气体：在标准压力 p^\ominus 及温度为 T 时具有理想气体性质的纯气体。

②液体和固体：在标准压力 p^\ominus 及温度为 T 时的纯液体或纯固体状态。

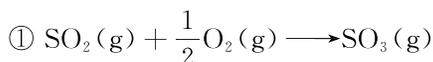
根据新的国家标准和国际标准规定，标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ，标准状态对温度不作规定，但通常查得热力学标准态的有关数据大多是 $T = 298.15 \text{ K}$ 时的数据。符号“ \ominus ”表示标准状态。

因此，在标准状态下，化学反应进度为 1 mol 时，生成物与反应物的焓之差称为标准摩尔反应焓，用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示。

(3) 标准摩尔生成焓

由于焓的绝对值不能测量，为进行 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算需确定物质的基准焓，因此，热力学规定标准状态下最稳定单质的焓值为零。则由最稳定单质直接化合生成 1 mol 物质 B 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，称为物质 B 的标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 表示，下标 f 表示生成反应。

这里需说明以下几个问题：



该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不是 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，因为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 不是单质。



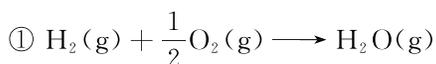
该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不是 $\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，因为由最稳定单质 $2\text{C}(\text{石墨})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 化合生成的不是 1 mol 的 $\text{CO}(\text{g})$ 。



该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，因为 $\text{C}(\text{金刚石})$ 虽是单质，但不是标准状态下最稳定的单质。也就是说，各种稳定单质的标准摩尔生成焓值为零，非稳定相态单质的标准摩尔生成焓值不为零。

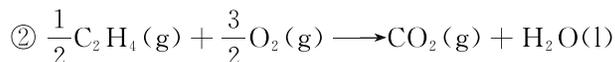
标准摩尔燃烧焓在标准状态下， 1 mol 物质 B 与氧气进行完全燃烧反应（或称完全氧化反应），生成指定产物时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，称为物质 B 的标准摩尔燃烧焓，用符号 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 表示，下标 c 表示燃烧反应。显然，完全燃烧产物及氧气的标准摩尔燃烧焓应为零。

这里需说明以下两个问题：



该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不是 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ ，因为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 不是指定燃烧产物，应注意“完全燃烧”是指燃烧物质变成最稳定的氧化物或单质，如 C 变成 CO_2 ，H 变成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S、N、Cl 等元素

分别变成 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 HCl (水溶液)。



该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不是 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ ，因为被燃烧的物质 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 不是 1 mol。

2. 摩尔反应焓变和摩尔反应热力学能变的关系

在恒温、无非体积功的条件下，化学反应过程中体系与环境交换的热量称为化学反应的热效应，简称反应热。反应热是化工过程设计与操作中的关键参数，对保障生产安全、优化能源利用、防止超温超压等事故具有重要意义。

根据反应条件的不同，反应热主要分为两类：

(1) 恒压反应热

在恒温恒压且非体积功 $W' = 0$ 的条件下，化学反应吸收或放出的热，也称反应焓变，用 Q_p 或 $\Delta_r H$ 表示，即 $Q_p = \Delta_r H$ 。

(2) 恒容反应热

在恒温恒容且非体积功 $W' = 0$ 的条件下，化学反应吸收或放出的热，也称反应热力学能变，用 Q_v 或 $\Delta_r U$ 表示，即 $Q_v = \Delta_r U$ 。

当反应进度为 1 mol 时，反应的热力学能变和焓变分别写作 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$ ，分别称为摩尔反应热力学能变和摩尔反应焓变。

恒压反应热与恒容反应热之间的关系：化学反应的热效应可由实验直接测定，通常在带有密闭反应器的量热计中进行，用此方法可测得反应的恒容反应热，但大多数反应是在恒压下进行的，恒压反应热更常用，若知道二者直接的关系，则可根据实验测得的恒容反应热求算恒压反应热。

根据焓变定义，有

$$Q_p - Q_v = \Delta_r H - \Delta_r U = \Delta(pV) = \Delta n(\text{g})RT = \xi RT \sum_B \nu_B(\text{g}) \quad (1-31)$$

式 (1-31) 对理想气体严格符合，对于有气相参与的多相反应，反应中的纯液体或固体及溶液部分，体积变化很小，对 $\Delta(pV)$ 的贡献很小，可以忽略。因此，可认为 Δn 主要来自反应前后气相物质的量的变化。

当反应进度 $\xi = 1$ mol 时，有

$$\Delta_r U_m - \Delta_r H_m = RT \sum_B \nu_B(\text{g}) \quad (1-32)$$

3. 标准摩尔反应焓的计算

由于对反应物和产物均选用了相同的标准态，且规定了物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔反应焓，从而可以计算化学反应的标准摩尔反应焓。

由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓：对于温度 T 时标准状态下的任意化学反应



或写成 $0 \longrightarrow \sum_B \nu_B B$

有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T) \quad (1-33)$$

该式表明，化学反应的标准摩尔反应焓等于产物的标准摩尔生成焓总和减去反应物的标准摩尔生成焓总和。或描述成，在温度 T 下，任一化学反应的标准摩尔反应焓等于同温度下参加反应的各物质的标准摩尔生成焓与其化学计量数乘积的代数和。

例 1-7 已知反应 $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -2600.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且 $\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15\text{ K}) = -393.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15\text{ K}) = -285.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求乙炔的标准摩尔生成焓。

解：根据式 (1-33)，得

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 4\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - 2\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_2, g) - 5\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g)$$

由于 $\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g) = 0$ ，故

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_2, g) &= [4 \times (-393.5) + 2 \times (-285.8) - (-2600.4)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 \\ &= 227.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓：大多数有机物很难从稳定单质直接化合，故其生成焓不易由实验测定，但有机物容易燃烧，其燃烧焓较易测得，因此，可利用标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓。

对于温度 T 时标准状态下的任意化学反应



或写成

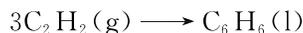
$$0 \longrightarrow \sum_B \nu_B B$$

有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \text{相态}, T) \quad (1-34)$$

该式表明，化学反应的标准摩尔反应焓等于反应物的标准摩尔燃烧焓总和减去产物的标准摩尔燃烧焓总和。或描述成，在温度 T 下，任一化学反应的标准摩尔反应焓等于同温度下参加反应的各物质的标准摩尔燃烧焓与其化学计量数乘积的代数和的负值。

例 1-8 由标准摩尔燃烧焓计算下列反应在 298.15 K 时的标准摩尔反应焓。



已知 $\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_2, g, 298.15\text{ K}) = -1299.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_c H_m^\ominus(C_6H_6, l, 298.15\text{ K}) = -3267.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= -[\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}, 298.15\text{K}) - 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K})] \\ &= -[-3267.5 - 3 \times (-1299.6)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -631.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

例 1-9 已知 298.15 K 时, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -1367 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = -393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -285.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 298.15 K 时 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓。

解: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧反应如下:



据式 (1-34) 又因 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔燃烧焓均为零, 所以 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -1367 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

据式 (1-33) 有

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K})$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) \\ &= 2 \times (-393.5) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \times (-285.8) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1367) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -277.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

通过盖斯定律计算: 化学反应热效应是进行工艺设计的重要数据, 但有些反应的化学反应热并不能通过实验直接测定。盖斯在总结大量实验的基础上提出: 一个化学反应在整个过程是恒压或恒容时, 不管是一步完成还是分几步完成, 其热效应总值不变。这个结论称为盖斯定律。

盖斯定律是热力学第一定律的必然结果。因为在体系只做体积功的恒压或恒容条件下, 反应热效应的数值只取决于始态、终态, 与过程无关。盖斯定律的重要意义在于使热化学反应方程式和代数方程式一样进行四则运算, 求出指定的化学反应方程式后, 反应热也按同样的运算方法处理, 即可算一些难于测定的反应的热效应。例如, $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的热效应。

分成两步

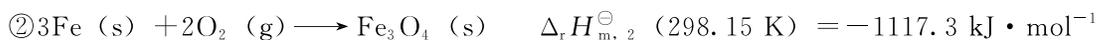


①-②得要求的方程式, 故热效应为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-282.96) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -110.54 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1-10 已知下列热化学反应方程式。求 25 °C, 100 kPa 下反应 $4\text{C}(\text{石墨}) + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \longrightarrow$

4CO (g) + 3Fe (s) 的恒压热效应。



解：4×①-②，得所求的方程式，故热效应为

$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(298.15) = 4 \times \Delta_r H_{\text{m}, 1}^{\ominus}(298.15 \text{ K}) - \Delta_r H_{\text{m}, 2}^{\ominus}(298.15 \text{ K})$$

$$= 4 \times (-110.54) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1117.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 675.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

通过基尔霍夫公式求解其他温度下的标准摩尔反应焓：利用标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓，通常只能得到 298.15 K 时的数据，而许多重要的工业反应常在高温下进行，如合成氨的反应。为解决高温下的标准摩尔反应焓的计算，引入基尔霍夫公式。

基尔霍夫公式说明了高温下的标准摩尔反应焓与 298.15K 时标准摩尔反应焓的关系。

设反应 $a\text{A} + d\text{D} \longrightarrow e\text{E} + f\text{F}$ 中，参加反应的各物质在 T_1 、 T_2 时均处于标准态，其 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1)$ 与 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2)$ 之间的联系如图 1-1 所示。

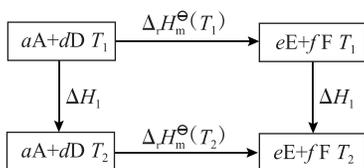


图 1-1 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1)$ 与 $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2)$ 之间的联系

利用状态函数法， $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + \Delta H_2 = \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) + \Delta H_1$

$$\text{因为} \quad \Delta H_1 = -\int_{T_1}^{T_2} [v_{\text{A}} C_{p, \text{m}}(\text{A}) + v_{\text{D}} C_{p, \text{m}}(\text{D})] dT$$

$$\Delta H_2 = -\int_{T_1}^{T_2} [v_{\text{E}} C_{p, \text{m}}(\text{E}) + v_{\text{F}} C_{p, \text{m}}(\text{F})] dT$$

$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + \Delta H_2 - \Delta H_1$$

所以

$$= \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p, \text{m}} dT$$

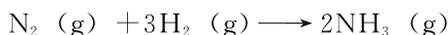
式中

$$\Delta_r C_{p, \text{m}} = v_{\text{E}} C_{p, \text{m}}(\text{E}) + v_{\text{F}} C_{p, \text{m}}(\text{F}) + v_{\text{A}} C_{p, \text{m}}(\text{A}) + v_{\text{D}} C_{p, \text{m}}(\text{D}) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} C_{p, \text{m}}(\text{B}) \quad (1-35)$$

若 $T_1 = 298.15 \text{ K}$ ，则

$$\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} \Delta_r C_{p, \text{m}} dT \quad (1-36)$$

式 (1-36) 称为基尔霍夫公式。使用时应注意，若一化学反应在温度变化范围内，参加反应的物质有相态变化，则不能直接使用基尔霍夫公式，因为有相态变化时物质的热容随温度的变化不是一连续函数，需分段计算。

例 1-11 计算合成氨反应


在 500 K 时的标准摩尔反应焓。已知 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{N}_2) = 29.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2) = 28.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{NH}_3) = 40.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：由式 (1-35)，得

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m} &= \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \\ &= 2C_{p,m}(\text{NH}_3) - C_{p,m}(\text{N}_2) - 3C_{p,m}(\text{H}_2) \\ &= 2 \times 40.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 29.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 3 \times 28.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -35.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

代入基尔霍夫公式，得 500 K 时的标准摩尔反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(500 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{500 \text{ K}} \Delta_r C_{p,m} dT \\ &= -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 35.09 \times 10^{-3} \times (500 - 298.15) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -99.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

化学变化过程 $\Delta_r H_m^\ominus$ 求解主要公式见表 1-6。

表 1-6 化学变化过程 $\Delta_r H_m^\ominus$ 求解主要公式

项目	$\Delta_r H_m^\ominus$ 的求解公式
与 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 的关系	$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$
与 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 的关系	$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$
与温度 T 的关系	$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$
与摩尔热力学能（摩尔恒容热）的关系	$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = RT \sum_B \nu_B(\text{g})$


数智链接
从细胞呼吸到智慧医疗：能量守恒的生命回响

从单细胞生物通过糖酵解获取能量，到人类借助智能设备监测健康，生命演化与医学进步始终围绕一个核心法则：能量既不能创生，也不能消灭，只能转化或转移——这正是热力学第一定律的深刻内涵。

在人体内，食物中的化学能通过一系列酶促反应逐步释放，转化为维持心跳、神经传导、肌肉收缩所需的热能与机械能。一名成年人每日摄入约 2000~2500 千卡能量，若长期摄入超过消耗，多余能量便以脂肪形式储存；反之则动用储备，导致体重下降。这一简单的“能量账本”，正是临床营养评估与慢性病管理的基石。

即便在高科技医疗场景中，能量守恒依然不可逾越。例如，一台磁共振成像（MRI）设备运行时消耗大量电能，最终几乎全部转化为热能，需依赖强力冷却系统维持超导磁体低温；重症监护室中，持续肾替代治疗（CRRT）或体外膜肺氧合（ECMO）等生命支持系统，其能耗也严格遵循输入电能 = 设备做功 + 散热的守恒关系。

这一事实提醒我们：真正的医学进步，从来不是对自然规律的突破，而是在其框架内的精妙运用。热力学第一定律不仅是计算反应热的工具，更是理解生命本质的钥匙——尊重能量流动的规律，才能科学干预代谢、合理配置资源、推动绿色医疗。在迈向精准与可持续健康未来的道路上，我们始终铭记：一切疗愈，皆始于对能量守恒这一古老而永恒真理的敬畏。

学以致用

一、填空题

1. 在热力学中，与环境既无物质交换也无能量交换的体系称为_____体系。
2. 状态函数的变化量只取决于体系的_____和_____，与变化途径无关。
3. 对于封闭体系，热力学第一定律的数学表达式为 $\Delta U =$ _____。
4. 在恒压且无非体积功的条件下，体系吸收的热量等于其_____的变化。
5. 理想气体的热力学能仅是_____的函数。

二、选择题

1. 下列关于热力学体系分类的说法中，正确的是（ ）。
 - A. 封闭体系可以与环境交换物质和能量
 - B. 隔离体系可以与环境交换能量，但不能交换物质
 - C. 敞开体系既能与环境交换物质，也能交换能量
 - D. 保温瓶中密封良好且绝热性能极佳的水属于敞开体系
2. 关于状态函数的性质，以下说法错误的是（ ）。
 - A. 状态函数的变化量只取决于始态和终态，与路径无关
 - B. 温度、压力、体积都是状态函数
 - C. 功和热是状态函数，因为它们与体系状态有关
 - D. 两个广度性质的比值通常是强度性质

3. 在恒压、无非体积功的条件下，某化学反应在敞口容器中进行。关于该过程的热量交换，下列说法正确的是（ ）。

- A. 体系吸收或放出的热量等于其热力学能的变化
- B. 体系吸收或放出的热量等于其焓的变化
- C. 体系与环境之间没有热量交换
- D. 热量大小取决于反应进行的快慢

三、简答题

1. 为什么说热和功是过程量，而热力学能是状态函数？

2. 什么是可逆过程？它在热力学中有何重要意义？

3. 如何利用盖斯定律计算难以直接测定的反应热？请简述原理。

四、计算题

1. (1) 已知 1 g 纯水在 101.325 kPa 下，温度由 287.7 K 变为 288.7 K，吸热 2.0927 J，做功 2.0928 J，求其热力学能的变化；(2) 若在绝热条件下，使 1 g 纯水从上述的始态变到终态，需对其做功多少？

2. 已知反应



298.15 K，恒压条件下进行时，反应进度为 1 mol 时的反应热。

第 2 章 热力学第二定律

本章导学

本章围绕热力学第二定律展开，首先分析自发过程的方向性与不可逆性，指出焓变不能作为普适判据。通过克劳修斯和开尔文表述引出熵的概念，并借助卡诺循环建立熵的定义。进一步提出熵增加原理：隔离体系中自发过程总是熵增的。为便于实际应用，本章还介绍了吉布斯函数和亥姆霍兹函数，作为判断过程自发性与平衡的新判据。结合热力学第三定律，使熵和自由能的定量计算成为可能，为化学与物理过程的方向预测提供理论工具。

学习目标

知识目标

- (1) 掌握热力学第二定律的经典表述及其物理内涵。
- (2) 理解熵、吉布斯函数和亥姆霍兹函数的定义及其作为方向判据的适用条件。
- (3) 掌握典型过程中熵变与自由能变的计算方法。

能力目标

- (1) 能针对不可逆过程设计等效可逆路径，准确计算体系与环境的熵变。
- (2) 能依据具体条件选择合适的热力学判据，判断过程的自发性与平衡状态。

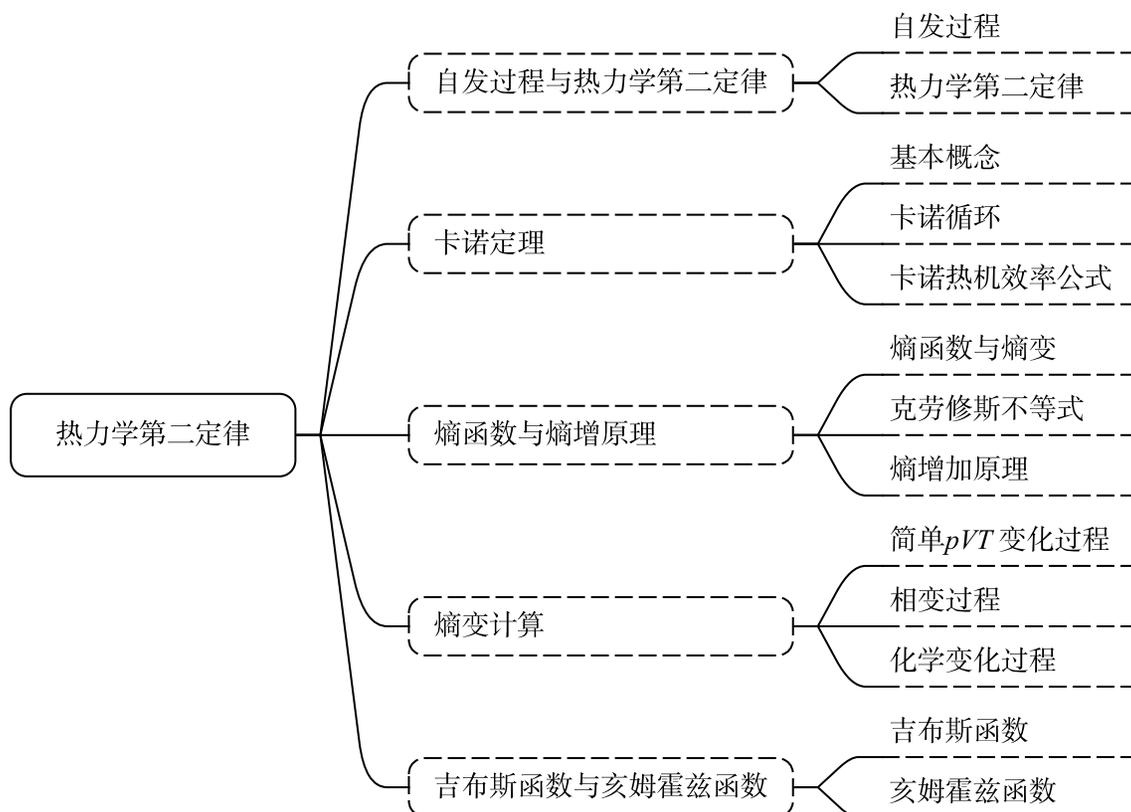
素质目标

- (1) 培养基于状态函数思想的系统性、逻辑性热力学思维。
- (2) 树立尊重自然规律、追求科学严谨的学术态度。

思政目标

- (1) 通过“第二类永动机不可能实现”，引导学生认识客观规律不可违背，弘扬实事求是的科学精神。
- (2) 以熵增原理隐喻系统整体性与可持续发展理念，涵养生态文明意识与社会责任感。

知识导图



2.1 自发过程与热力学第二定律

现象一问

将一滴蓝墨水滴入一杯清水中，无需搅拌，墨水会慢慢散开，最终整杯水变成淡蓝色。然而，无论我们等待多久，这杯水永远不会自动重新聚集成一滴墨水。类似的现象还有很多：破碎的玻璃不会自行复原，热量总是从热咖啡传向冷空气……为什么自然界中的许多过程只能朝一个方向进行？这种“时间箭头”背后的规律是什么？

2.1.1 自发过程

自发过程是指在给定条件下无需外界干预即可自动发生的变化。常见的例子包括：水由高处流向低处、电流从高电势流向低电势、气体从高压区域扩散至低压区域、物质从高浓度区向低浓度区扩散等。在人体内，氧气从肺泡（高分压）自发扩散进入血液，二氧化碳则反向扩散排出；神经细胞兴奋时，钠离子顺电化学梯度内流，引发动作电位——这些生命活动的本质，正是由浓度差或电势差驱动的自发过程。

通过长期实践和观察，人们总结出自发过程具有以下几个本质特征：

1. 方向性与不可逆性

自发过程总是沿着特定方向进行，且其逆过程不能自动发生。这类过程的发生源于体系内部存在某种“驱动力”，如水位差 (Δh)、电势差 (ΔV)、压力差 (Δp) 和浓度差 (Δc)。过程自发进行的方向正是这些差异逐渐减小直至消失的方向。例如，血液在循环系统中从高压的主动脉流向低压的腔静脉，若心脏停跳（驱动力消失），血流即停止；要逆转血流方向，必须依赖人工心肺机做功。若要使逆过程发生，则必须依靠外力做功，此时体系与环境均无法同时恢复至初始状态，体现出过程的不可逆性。

2. 存在限度——趋向平衡态

当以上驱动力趋于零时，体系达到一种动态或静态的平衡状态，这标志着自发过程在该条件下的进行限度。因此，自发过程本质上是体系从非平衡态向平衡态演化的过程。

3. 存在判据以判断方向与限度

不同类型的自发过程有其对应的物理量作为方向与限度的判据。例如，热传导的方向由温度决定——热量自发地从高温物体传向低温物体，温度相等（温差为零）即为传热的限度；类似地，水位、压力、电势和浓度分别可作为水流、气体流动、电流和扩散过程的判据。

对于化学反应而言，是否也存在类似的统一判据？19世纪中叶曾提出一个经验性观点：“在无外界能量输入的情况下，化学反应倾向于朝着释放更多热量的方向进行”，即将焓变视为反应自发性的判据。这一观点虽能解释多数放热反应的自发性，却无法说明某些吸热过程同样可以自发进行的事实。例如，硝酸铵固体溶于水是一个吸热过程，却能自发完成；又如，在恒温恒压下，理想气体的混合过程虽无焓变，也能自发进行。类似地，人体汗液蒸发虽吸收热量（吸热过程），却能自发进行，从而有效降低体温——这同样说明，仅凭焓变无法判断过程的自发性。由此可见，焓变并非判断化学反应自发性的普适判据，必须引入更全面的热力学函数来描述化学过程的方向与限度。

 课堂讨论

人体汗液蒸发是一个吸热过程（从皮肤吸收热量），却能自发进行，从而有效降低体温；某些药物（如硝酸甘油）在体内溶解或代谢时也伴随吸热，但仍能快速起效。这些现象说明，仅凭“是否放热”无法判断一个过程能否自发进行。

结合临床或生活经验思考：除了能量变化（焓变），还可能有哪些因素促使这类吸热过程自发进行？这些因素如何帮助维持生命活动的正常运行？

2.1.2 热力学第二定律

人们在长期的生产与生活实践中观察到，所有实际发生的宏观过程都具有不可逆性，且各类不可逆过程之间存在内在联系。例如，由热传导的不可逆性可以推导出气体自由膨胀的不可逆性。这表明，自然界中自发过程的单向性遵循一个普遍规律——热力学第二定律。

该定律有多种等效表述，其中最经典的两种如下：

1. 克劳修斯表述

“不可能把热量从低温物体传至高温物体而不引起其他变化。”

此说法强调了热传递的方向性：自发传热只能从高温物体流向低温物体，其逆过程无法自动实现。

2. 开尔文—普朗克表述

“不可能从单一热源吸热并使之完全转化为功，而不产生其他影响。”

此说法揭示了功与热转换的不对称性。虽然将功全部转化为热（如摩擦生热）是可行的，但反向过程却受到限制。若存在一种机器能持续从单一热源（如海洋或大气）吸热并全部转化为有用功，则称为第二类永动机。尽管此类设想不违背热力学第一定律（能量守恒），但无数实践证明其不可能实现。因此，开尔文表述也可等价地表述为：“第二类永动机是不可能制成的。”

尽管克劳修斯与开尔文的表述角度不同，但二者在逻辑上完全等价，均指出：自发过程的逆过程不能自动发生，除非伴随其他补偿性变化。

这一规律对理解生命现象具有深远意义。人体是一个高度有序的开放系统，其细胞内精密的结构、稳定的离子浓度梯度、定向的物质合成，都处于远离热力学平衡的状态。若能量供应中断（如心脏停跳、呼吸停止），机体将不可逆地趋向无序，表现为体温散失、酶解反应失控、组织自溶，最终达到与环境的热平衡。这正是热力学第二定律在生命终结过程中的体现。

然而，若每次判断过程方向都依赖上述文字表述，将极为不便。正如热力学第一定律引入状态

函数“热力学能 U ”以定量描述能量守恒一样，人们也希望找到一个新的状态函数，通过其变化即可直接判断过程的自发方向与限度。

这一函数就是熵。熵的引入通常基于卡诺循环的分析，通过对可逆热机效率的研究，建立起热量与温度之间的关系，从而定义出系统的熵变。熵的出现，为热力学第二定律提供了精确的数学表达形式，也为判断过程方向奠定了理论基础。

2.2 卡诺定理

现象一问

汽车发动机燃烧汽油产生大量热量，但其中只有一部分转化为驱动车辆前进的动力，其余热量通过尾气和冷却系统散失到环境中。即使技术不断进步，工程师也无法让发动机将燃料的热量100%转化为有用功。这是受限于材料或设计，还是自然界存在某种根本性的限制？

2.2.1 基本概念

人们将能够持续循环运行、并将热能不断转化为机械功的装置称为热机。然而，热力学第二定律明确指出：不可能制造出仅从单一热源吸热并全部转化为功的热机，也就是说，效率为100%的热机在现实中无法实现。

19世纪初，蒸汽机已在工业中广泛应用，但其热效率普遍较低。为提升性能，工程师们不断改进设计。这引发了一个关键问题：热机效率是否存在理论上限？

1824年，法国物理学家兼工程师卡诺（Sadi Carnot）基于理想化模型对此进行了深入研究。他假设工作物质为理想气体，并构造了一种由两个恒温可逆过程和两个绝热可逆过程组成的可逆循环，后人称之为卡诺循环。该循环在高温热源（温度 T_1 ）和低温热源（温度 T_2 ）之间运行，从而从理论上确立了热机效率的最大可能值。

具体而言，设系统由 n mol 理想气体构成，在无摩擦、无重力的理想活塞中，从初始状态1 (p_1, V_1, T_1) 出发，依次经历四个可逆步骤，最终回到原状态，完成一个闭合循环，如图2-2所示。通过这一理想模型，卡诺证明：任何工作于两热源之间的热机，其效率都不可能超过相同温度条件下卡诺热机的效率。

这一结论不仅揭示了热功转换的根本限制，也为熵和热力学第二定律的定量表述奠定了基础。

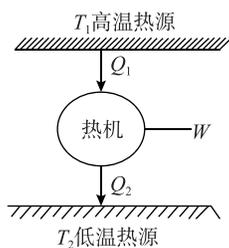


图 2-1 卡诺热机

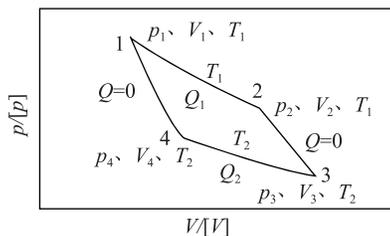


图 2-2 卡诺循环

2.2.2 卡诺循环

卡诺循环由四个可逆过程组成：

1. 恒温 (T1) 可逆膨胀

n mol 理想气体由状态 1 (p_1, V_1, T_1) 在高温热源 T_1 下经过恒温可逆膨胀到状态 2 (p_2, V_2, T_1)，做功 W_1 ，吸热 Q_1 ，由于是等温过程 $\Delta U_1 = 0$ ，故有

$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln (V_2/V_1) \quad (2-1)$$

2. 绝热可逆膨胀

n mol 理想气体由状态 2 (p_2, V_2, T_1) 经绝热可逆膨胀到低温 T_2 下的状态 3 (p_3, V_3, T_2)，由于绝热， $Q = 0$

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

3. 恒温 (T2) 可逆压缩

n mol 理想气体由状态 3 (p_3, V_3, T_2) 在低温 T_2 下经过恒温可逆压缩到状态 4 (p_4, V_4, T_2)，由于是等温过程 $\Delta U_3 = 0$ ，故有

$$-W_3 = Q_2 = nRT_2 \ln (V_4/V_3) \quad (2-2)$$

因为是压缩 ($V_3 > V_4$) 过程，此时 $Q_2 < 0$ ，说明向低温热源放热 $-Q_2$ 。

4. 绝热可逆压缩

n mol 理想气体由状态 4 (p_4, V_4, T_2) 经绝热可逆压缩回到状态 1 (p_1, V_1, T_1)，由于绝热时，有 $Q = 0$ ，

$$W_4 = \Delta U_4 = nC_{V,m} (T_1 - T_2)$$

由于以上四个过程构成循环过程， $\Delta U = 0$ ，故总的功等于总的热，有

$$-W = Q = Q_1 + Q_2$$

因为状态 2 与状态 3 在同一条绝热线上，状态 1 和状态 4 在另一条绝热线上，根据理想气体绝热