

物理化学 课程教案

授课题目(教学章节或主题): 第二章 热力学第一定律	授课类型	专业必修课
	授课时间	
教材分析: 本章讲述热力学第一定律，热和功的规定和计算方法，焓的定义以及反应热的计算等，属于热力学理论的基本内容之一，对于学习后边的热力学理论具有重要的意义。		
教学目的与要求: 通过本章的教学使学生初步了解热力学方法及其基本特点，掌握状态、状态函数、可逆过程等基本概念，理解状态函数的性质，理解热力学第一定律并能对物理化学过程(状态变化、相变化、化学反应等)进行有关计算。		
重点与难点: 热力学的基本概念，状态函数的意义及其数学特性，焓的定义和意义，可逆过程及其意义，应用热力学第一定律计算物理化学过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。应用 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 计算反应热效应。盖斯定律和基尔霍夫定律应用。卡诺循环		
教学内容与过程(设想、方法、手段): 热力学的基本概念，热、功、热力学能之间的区别与联系，状态函数的意义及其数学特性，焓的定义和意义，可逆过程及其意义，应用热力学第一定律计算物理化学过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W ，应用 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 计算反应热效应，掌握盖斯定律和基尔霍夫定律应用，卡诺循环的意义及理想气体在诸过程的热和功的计算。		
思考题、讨论题、作业 1. 课后全部复习题 2. 作业题：2，5，6，9，12，16，19，20，23，26，31。		
参考资料(含参考书、文献等) 1. 胡英主编，《物理化学》 2. 天津大学主编，《物理化学》 3. 大连理工大学主编，《物理化学》 4. 各种习题解题辅导书 5. 课后所列各种参考读物		

第一章 热力学第一定律及其应用

§ 2. 1 热力学概论

热力学的基本内容

热力学是研究热功转换过程所遵循的规律的科学。它包含系统变化所引起的物理量的变化或当物理量变化时系统的变化。

热力学研究问题的基础是四个经验定律（热力学第一定律，第二定律和第三定律，还有热力学第零定律），其中热力学第三定律是实验事实的推论。这些定律是人们经过大量的实验归纳和总结出来的，具有不可争辩的事实根据，在一定程度上是绝对可靠的。

热力学的研究在解决化学研究中所遇到的实际问题时是非常重要的，在生产和科研中发挥着重要的作用。如一个系统的变化的方向和变化所能达的限度等。

热力学研究方法和局限性

研究方法：

热力学的研究方法是一种演绎推理的方法，它通过对研究的系统（所研究的对象）在转化过程中热和功的关系的分析，用热力学定律来判断该转变是否进行以及进行的程度。

特点：

首先，热力学的研究的结论是绝对可靠的，它所进行推理的依据是实验总结的热力学定律，没有任何假想的成分。另外，热力学在研究问题的时，只是从系统变化过程的热功关系入手，以热力学定律作为标准，从而对系统变化过程的方向和限度做出判断。不考虑系统在转化过程中，物质微粒是什么和到底发生了什么变化。

局限性：

不能回答系统的转化和物质微粒的特性之间的关系，即不能对系统变化的具体过程和细节做出判断。只能预示过程进行的可能性，但不能解决过程的现实性，即不能预言过程的时间性问题。

§ 2. 2 热平衡和热力学第零定律—温度的概念

为了给热力学所研究的对象—系统的热冷程度确定一个严格概念，需要定义温度。

温度概念的建立以及温度的测定都是以热平衡现象为基础。一个不受外界影

响的系统，最终会达到热平衡，宏观上不再变化，可以用一个状态参量来描述它。当把两个系统已达平衡的系统接触，并使它们用可以导热的壁接触，则这两个系统之间在达到热平衡时，两个系统的这一状态参量也应该相等。这个状态参量就称为温度。

那么如何确定一个系统的温度呢？热力学第零定律指出：如果两个系统分别和处于平衡的第三个系统达成热平衡，则这两个系统也彼此也处于热平衡。热力学第零定律是确定系统温度和测定系统温度的基础，虽然它发现迟于热力学第一、二定律，但由于逻辑的关系，应排在它们的前边，所以称为热力学第零定律。

温度的科学定义是由热力学第零定律导出的，当两个系统接触时，描写系统的性质的状态函数将自动调节变化，直到两个系统都达到平衡，这就意味着两个系统有一个共同的物理性质，这个性质就是“温度”。

热力学第零定律的实质是指出了温度这个状态函数的存在，它非但给出了温度的概念，而且还为系统的温度的测定提供了依据。

§ 2. 3 热力学的一些基本概念

系统与amp;环境

系统：物理化学中把所研究的对象称为系统

环境：和系统有关的以外的部分称为环境。

根据系统与amp;环境的关系，可以将系统分为三类：

- (1) 孤立系统：系统和amp;环境之间无物质和能量交换者。
- (2) 封闭系统：系统和amp;环境之间无物质交换，但有能量交换者。
- (3) 敞开系统：系统和amp;环境之间既有物质交换，又有能量交换

系统的性质

系统的状态可以用它的可观测的宏观性质来描述。这些性质称为系统的性质，系统的性质可以分为两类：

- (1) 广度性质（或容量性质） 其数值与系统的量成正比，具有加和性，整个体系的广度性质是系统中各部分这种性质的总和。如体积，质量，热力学能等。
- (2) 强度性质 其数值决定于体系自身的特性，不具有加和性。如温度，压力，密度等。

通常系统的一个广度性质除以系统中总的物质的量或质量之后得到一个强度性质。

热力学平衡态

当系统的各种性质不随时间变化时，则系统就处于热力学的平衡态，所谓热力学的平衡，应包括如下的平衡。

- (1) 热平衡：系统的各部分的温度相等。
- (2) 力学平衡：系统的各部分压力相等。
- (3) 相平衡：当系统不上一个相时，物质在各相之间的分配达到平衡，在相的之间没有净的物质的转移。
- (4) 化学平衡：当系统中存在化学反应时，达到平衡后，系统的组成不随时间变化。

状态函数

当系统处于一定的状态时，系统中的各种性质都有确定的数值，但系统的这些性质并不都是独立的，它们之间存在着某种数学关系（状态方程）。通常，只要确定系统的少数几个性质，其它的性质就随之而定。这样，系统体系的性质就可以表示成系统的其它的性质的函数，即系统的性质由其状态而定，所以系统的性也称为状态函数。如

$$\text{系统的性质} = f(\text{系统的状态})$$

当系统处于一定的状态时，系统的性质只决定于所处的状态，而于过去的历史无关，若外界的条件变化时，它的一系列性质也随之发生变化，系统的性质的改变时只决定于始态与终态，而与变化所经历的途径无关。这种状态函数的特性在数学上具有全微分的特性，可以按照全微分的关系来处理。

状态方程

描述系统性质关系的数学方程式称为状态方程式。

状态方程式的获得：系统的状态方程不以由热力学理论导出，必须通过实验来测定。在统计热力学中，可以通过对系统中粒子之间相互作用的情况进行某种假设，推导出状态方程。

描述一个系统的状态所需要的独立变数的数目随系统的特点而定，又随着考虑问题目的复杂程度的不同而不同。一般情况下，对于一个组成不变的均相封闭系统，需要两个独立变数可以确定系统的状态，如理想气体的状态方程可以写成

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

(1)

对于由于化学变化、相变化等会引起系统或各相的组成发生变化的系统，还必须指明各相的组成或整个系统的组成，决定系统的状态所需的性质的数目就会相应增加。如对于敞开系统，系统的状态可以写成 p, V, n_1, n_2, \dots 的函数。

$$T = f(p, V, n_1, n_2, \dots) \quad (2)$$

过程与途径

过程：在一定的环境条件下，系统发生了一个状态变化，从一个状态变化到另一个状态，我们称系统发生了一个热力学过程，简称过程。

途径：系统变化所经历的具体路径称为途径。

常见的变化过程有：

- (1) 等温过程 系统从状态 1 变化到状态 2, 在变化过程中温度保持不变, 始态温度等于终态温度, 且等于环境温度。
- (2) 等压过程 系统从状态 1 变化到状态 2, 在变化过程中压力保持不变, 始态压力等于终态压力, 且等于环境压力。
- (3) 等容过程 系统从状态 1 变化到状态 2, 在变化过程中体积保持不变。
- (4) 绝热过程 系统在变化过程中, 与环境不交换热量, 这个过程称为绝热过程。如系统和环境之间有用绝热壁隔开, 或变化过程太快, 来不及和环境交换热量的过程, 可近似看作绝热过程。
- (5) 环状过程 系统从始态出发, 经过一系列的变化过程, 回到原来的状态称为环状过程。系统经历此过程, 所有性质的改变量都等于零。

热和功

热：热力学中, 把由于系统和环境间温度的不同而在它们之间传递的能量称为热 (Q)。(符号的约定: 系统吸热为正)

热(量)与系统的热冷的概念不同。

在热力学中, 除热以外, 系统与环境间以其它的形式传递的能量称为功 (W) (符号的规定: 给系统做功为正)。

热和功不是状态函数, 它的大小和过程有关, 其微小量用符号“ δ ”表示。

有各种形式的功: 体积功, 电功, 表面功, 辐射功等。功可以分为体积功和非体积功。

各种功的微小量可以表示为环境对系统施加影响的一个强度性质与其共轭的广度性质的微变量的乘积。如功的计算式可以表示为:

$$\begin{aligned}\delta W &= p_{\text{外}} dV + (Xdx + Ydy + Zdz \cdots \cdots) \\ &= \delta W_e + \delta W_f\end{aligned}$$

(

3)

上式中 $p_{\text{外}}, X, Y, Z, \cdots$ 表示环境对系统施加的影响的强度性质, 而 $dV, dx, dy, dz \cdots$ 则表示其共轭的广度性质的微变。

热和功的单位: 焦 (J)

§ 2.4 热力学第一定律

经过大量的实验证明：确立了能量守恒与转化定律。热力学第一定律就是包括热量在内的能量守恒与转化定律：

热力学第一定律可以表述为：自然界的一切物质都具有能量，能量有各种形式，并且可以从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中，能量的总量不变。

能常体系的总能量由下列三部分组成：

- (1) 系统整体运动的能量 (T)。
- (2) 系统在外力场中的位能 (V)。
- (3) 热力学能 (U)。

在研究静止的系统时 ($T = 0$)，如不考虑外力场的作用 ($V = 0$)，此时系统的总能量为热力学能。系统的热力学能包括了系统中各种运动形式所具有的能量 (粒子的平动能，转动能，振动能，电子能，核能……，以及分子之间的位能等)。

当系统和环境交换能量时，系统的热力学能就要发生变化

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

(4

)

如果系统发生了一个微小的变化，则有

$$dU = \delta Q + \delta W$$

(5

)

上边两个式子称为热力学第一定律的数学表达式。也可以用另一种文字方式表达热力学第一定律：

热力学第一定律的文字表述：要想制造一种永动机，它既不依靠外界供给能量，本身的能量也不减少，却不断地对外做功，这是不可能的。

热力学第一定律也可以表述为：第一类永动机是不可能造成的。

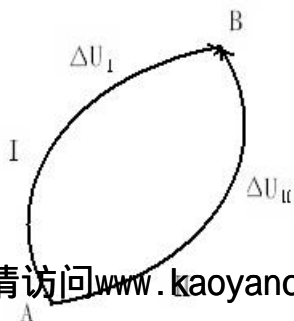
关于热力学能的说明：系统的热力学能包括了系统中的各种粒子运动形式的能量，由于系统中的粒子无限可分，运动形式无穷无尽，所以系统的热力学能的数值也无法知道。

系统中热力学能的变化量可以通过变化过程中的 Q 和 W 来确定。

系统的热力学能是状态函数 (证明)：

设：系统经途径 I 从 $A \rightarrow B$ ，热力学能变化为 $\Delta U_{I\diamond}$ ，经途径 II 从 $A \rightarrow B$ ，热力学能的变化为 $\Delta U_{II\diamond}$ ，假设热力学能不是状态函数， $\Delta U_{I\diamond} \neq \Delta U_{II\diamond}$ 。

如果使途径 II 改变方向，从 $B \rightarrow A$ ，则该过程的



热力学能的变化为 $-\Delta U_{\diamond}$ 。

如系统两个变化过程组合成一个循环， $A \xrightarrow{\diamond} B \xrightarrow{\diamond} A$ ，则经过这个循环回到原来的状态，系统的热力学能将发生变化 $\Delta U_{\diamond} - \Delta U_{\diamond}$ ，环境同样获得能量 $-(\Delta U_{\diamond} - \Delta U_{\diamond})$ ，即能量可以生成，第一类永动机可以制成。

这个结论不符合热力学第一定律，所以只有 $\Delta U_{\diamond} = \Delta U_{\diamond}$ 。

\therefore 系统的热力学能的改变量只与始终态有关，而和路径无关，所以系统的热力学能为一状态函数。

系统的热力学能可以表示为

$$U = f(T, P, n)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (6)$$

如果把热力学能看作是 T, V 的函数 $U = f(T, V, n)$

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

显然 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

§ 2.5 准静态过程与可逆过程

功与过程

和热力学能不同，环境对系统所做功的量和系统变化所经历的途径有关。

以图 2.2 为例来说明做功的过程

$$\delta W = -f_{\text{外}} dl = -p_e A dl = -p_e dV \quad (\text{为外压})$$

系统中的气体可以由不同的过程从 $V_1 \rightarrow V_2$ ，过程不同，环境做功也不相同。

1. 自由膨胀 $p_e = 0, W_{e,1} = 0$

2. 外压始终维持恒定 $W_{e,2} = -p_e (V_2 - V_1)$

3. 多次等外压膨胀 $W_{e,3} = -p'_e \Delta V_1 - p_e \Delta V_2 (V_2 - V_1)$

$$W_{e,4} = -\int p_e dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. 无限多次的等外压膨胀

以上的例子说明，功和途径有关

由于 $\Delta U = Q - W$ ，所以 Q 也和途径有关。

准静态过程

过程 4 的特点：无限多次的等压膨胀，如果每次所需要的时间为无限长，系统在膨胀的每一时刻都无限地接近于平衡，他们的过程为准静态过程，在准静态过程中， $p_e = p$ 。

如果系统再经过压缩回到原来的状态

1. 一次压缩

2. 多次压缩

3. 无限多次压缩

显然 $|W_{e,1}| > |W'_{e,2}| > |W'_{e,3}|$

从上边可以看出，无限多次的膨胀和压缩过程，如果系统在过程中没有由于摩擦引起的能量耗散的话，当整个过程结束时，系统会恢复到原状，同时不会给环境留下任何痕迹。

可逆过程（与不可逆过程）

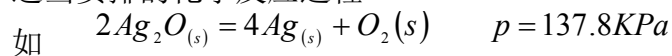
当系统经历一个变化过程，从状态（1）变化到状态（2），如果能采取任何一种方式，使系统恢复原状的同时，环境也能恢复原状，则原来的过程[（1）→（2）]就称为可逆过程，否则为不可逆过程。

上边的例子中发生的准静态过程在不考虑由于摩擦引起的能耗散的话，可称为可逆过程。

可逆过程做的功最大。

实际发生的接近可逆过程的例子

1. 恒压下的相变过程
2. 可逆电池在可逆情况下的放电过程式
3. 适当安排的化学反应过程



注：

1. 实际发生的过程都为不可逆过程，上边的例子只是说在一定的条件下，体系发生特定的变化过程，只要进行得无限缓慢，可以当作可逆过程处理。
2. 不可逆过程并不是说体系根本无法恢复原状，而只是说体系和环境不能同时恢复原状。

可逆过程的特点：

1. 可逆过程是以无限小的变化级进行的，整个过程是由一连串非常接近于平衡态的状态所组成。
2. 在反向的过程中，用同样的手续，循着原来过程的逆过程，可以使系统和环境都恢复到原来的状态而无任何耗散效应。
3. 在任何特定条件限定的情况下，只有可逆过程中环境做功最小，

可逆过程的特殊的重要作用：

1. 可逆过程为人们求体系最大的做功能力提供了条件。
2. 热力学函数的求算要通过可逆过程来完成。

§ 1.4 焓

定义：
$$H = U + pV \quad (7)$$

焓的特点：

1. 焓是系统的性质，具有能量的量纲（J）。
2. 焓的绝对值无法确定，但变化量可以确定。
3. 在不作非体积功及等压的条件下，系统发生状态变化时， $\Delta H = Q_p$

证明：当系统在 p 不变的情况下，从状态（1）→状态（2）

由热力学第一定律 $Q_p = \Delta U - W (W = W_e + W_f)$

在不作非体积功时 $Q_p = \Delta U - W (W = W_e)$

在不作非体积功及等压的条件下 $\Delta U = Q_p - W_r$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W_e = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \\ &= \Delta H \end{aligned}$$

在不作非体积功及等压容的条件下 $\therefore \Delta U = Q_p \quad (8)$

§ 2.7 热容

对封闭系统（均相且组成不变）加热时，设从环境吸进热量 Q ，系统的温度

从 T_1 升高到 T_2 ，则定义平均热容为
$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

当温度的变化很小时，则有
$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} \quad (9)$$

定义系统的摩尔热容
$$C_m(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

热容的单位：

热容的单位： $J \cdot K^{-1}$

比热容 $J \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}$

摩尔热容 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

对于纯物质，加“*”。如 1mol 纯物质的摩尔热容可表示为 $C_m^*(B)$ ，热容随过程的不同而不同。

对于组成不变的均相系统，常有两种重要的热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \Delta H_p = \int C_p dT$$

(10)

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V \quad \Delta H_V = \int C_V dT$$

则相应的定压摩尔热容与定容摩尔热容

$$C_{m,p}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}, \quad C_{m,v}(T) = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT}$$

热容是温度的函数，这种函数关系因物质，物态，温度的不同而异，根据实验常将气体的定压摩尔热容写成如下的经验式：

$$C_{p,m}(T) = a + bT + cT^2 + \dots$$

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

式中 a, b, c, \dots 是经验常数，由各物质的自身的性质决定。

§ 2.8 热力学第一定律对于理想气体的应用

理想气体的热力学能和焓—Gay-Lussac-Joule 实验

Gay-Lussac-Joule 实验及其结果：实验结果表明，理想气体在自由膨胀的过程中，温度不变，热力学能不变。

设：
$$U = f(T, V)$$

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

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

由 Gay-Lussac-Joule 实验实验的结论

(11)

∴ 理想气体的内能和体积无关，只是温度的函数，

即 $U = f(T)$ (对理想气体而言)

又由 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \therefore \Delta U = \int C_V dT$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial(PV)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial(RT)}{\partial p} \right]_T = 0$$

$$H = f(T) \quad \Delta H = \int C_p dT$$

(12)

∴ 理想气体的焓只是温度的函数

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

(13)

由此可知，理想气体的 C_V, C_p 只是温度的函数

理想气体的 C_V, C_p 之差

对于理想气体来说 $C_V < C_p$ (原因)

任意系统的 C_V, C_p 之差

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

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

设： $U = f(T, V)$ 又 $V = f(T, P)$

$\therefore U = f[T, V(T, P)]$

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

代入上式

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{适用于任何系统})$$

将此种关系用于理想气体

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (14)$$

对于理想气体

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

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P}\right)_p = nR$$

或

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

(15)

绝热过程的功和绝热过程方程

在绝热过程中，系统和环境之间没有热量交换，根据热力学第一定律，体系做的功必然以内能的降低为代价

$$\therefore \delta Q = 0 \quad \therefore dU = -\delta W$$

如果功仅为体积功 $\delta W = PdV$

即 $dU + pdV = 0$

对理想气体而言 $dU = C_v dT \quad C_v dT + pdv = 0$,

如果 C_v 为常数 $W = C_v(T_1 - T_2)$

理想气体的绝热可逆过程方程

由 $-dU = p_e dV$

在可逆过程中 $p_e = p = nRT/V$

$$C_v dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

由 $C_p - C_v = nR$

$$\therefore C_v dT + \frac{(C_p - C_v)T}{V} dV = 0$$

$$-\frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V}$$

令： $\gamma = C_p / C_v$ ，且其比值假想为常数

$$-\int \frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + \text{常数}$$

$$\therefore TV^{\gamma-1} =$$

常数

(16)

将 $T = \frac{pV}{nR}$ 代入上式

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

(17)

将 $V = \frac{nRT}{P}$ 代入上式

$$p^{1-\gamma} T^\gamma$$

(18)

以上三个方程是理想气体在绝热可逆过程中所遵循的方程式

理想气体的绝热过程方程和状态方程的比较

理想气体在绝热过程中做的功

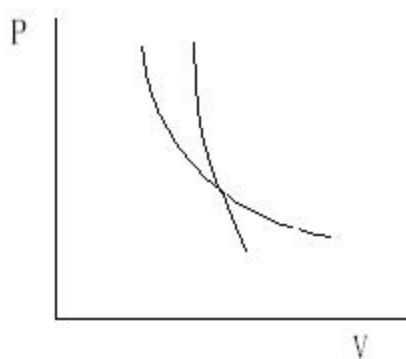
1. 根据能量关系求功 $W = C_v(T_1 - T_2)$

2. 由功的定义式 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = \left[-\frac{1}{(\gamma-1)} \frac{K}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2}$

$$= \frac{1}{(\gamma-1)} \left[\frac{K}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{K}{V_2^{\gamma-1}} \right] = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

理想气体的绝热可逆过程和等温可逆过程和膨胀曲线的比较

在等温过程中， $pV = C \quad p = \frac{C}{V}$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{C}{V^2} = -\left(\frac{p}{V} \right)$$

在绝热过程中 $pV^\gamma = K$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{K}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \left(\frac{p}{V} \right)$$

可见绝热过程中曲线下降得更快

多方过程：在等温过程中

$$pV = \text{常数}$$

在绝热过程中

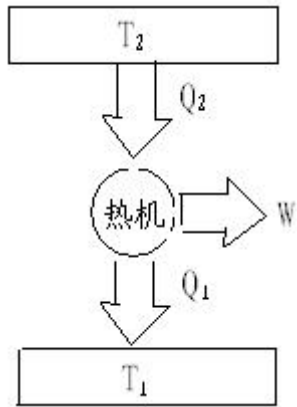
$$pV^\gamma = \text{常数}$$

在多方过程中

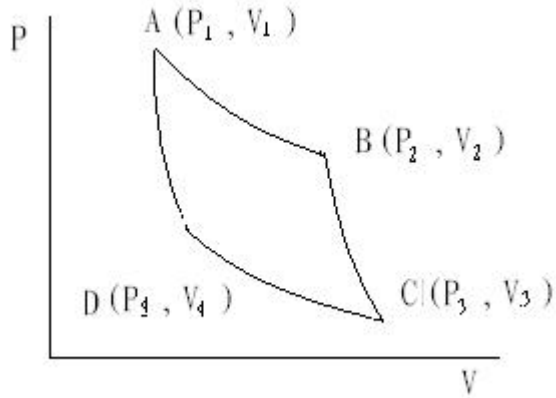
$$pV^n = \text{常数} \quad (1 < n < \gamma)$$

多方过程中做的功 $W = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n-1} \neq C_V(T_1 - T_2)$
 绝热不可逆过程及其功的计算

理想气体的卡诺循环



卡诺循环的过程的说明：



卡诺热机的效率的求算：

1. A → B $Q_2 = W_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$
2. B → C $Q = 0 \quad W = C_V(T_2 - T_1)$
3. C → D $Q_1 = W_1 = \int_{V_3}^{V_4} pdV = nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$
4. D → A $Q = 0 \quad W = C_V(T_1 - T_2)$

卡诺热机在循环过程中所做的功

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

由理想气体的绝热过程方程

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

两式相除

$$\therefore W = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

热机从高温热源吸收之热

$$Q_2 = W_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

热机的效率

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

可见，热机的效率只和热源的温度有关，而和工作的物质无关

同样，热机的效率也可以写成

$$\eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

则有

$$-\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

或

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (19)$$

)

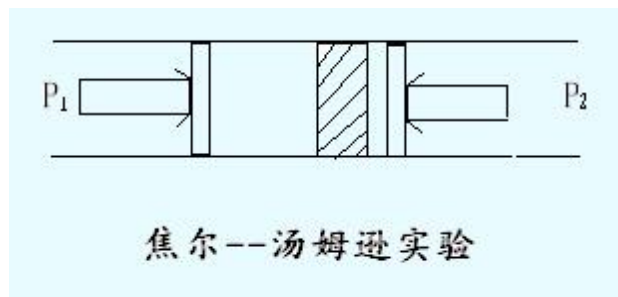
即卡诺循环的热温商之和为零

卡诺热机的倒转

§ 1.7 实际气体

焦耳—汤姆逊效应

焦—汤实验（节流膨胀过程）及结果：在焦汤实验中，有的气体的温度上升，有的气体的温度下降。



由焦—汤实验得到的结论：实验气体的热力学能不但是温度的函数，而且是体积或压力的函数。

设：在 P_1 及 T_1 时一定量的气体的体积为 V_1 ，经过节流膨胀以后，体积为 V_2 ，温度为 T_2 ，压力为 P_2 。在节流膨胀的过程中，环境对

体系做功为 $P_1 V_1$ ，体系对环境做功为 $P_2 V_2$ 。

环境所做的净功
$$W = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

由于节流膨胀为绝热过程 $Q = 0$

由热力学第一定律
$$\Delta U = U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

则有
$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

即
$$H_1 = H_2 \quad (\text{节流膨胀为恒焓过程})$$

焦—汤系数及对气体节流过程的分析

定义
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (20)$$

从此定义可知，如节流膨胀中，温度降低，则 μ 为正值；温度上升， μ 为负值，一般气体在常温时的焦汤系数为正值，温度很低时， μ 为负值，但 H_2 和 H_e 在常温时 μ 为负值，

焦汤系数及气体的转化曲线的测定

对气体来说

$$H = f(T, p)$$

节流膨胀后

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

$$dH = 0$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{-\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T\right\}}{C_p}$$

$$= -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T}{C_p} - \frac{\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_p = \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = 0 \quad \therefore \mu = 0$$

对理想气体来说

对于实际气体，由于实际气体分子之间的吸引力，恒温下膨胀时 ($dp < 0$)，

内能增大 ($dU > 0$)，所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_p < 0$ 。即第一项为正值。第二项的符号，取决于 $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T$ ，在压力不大时，由实验的结论可知 $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T < 0$ ，使第二项总的为正值，此时 $\mu > 0$ ，节流膨胀时，温度降低。

在压力较大时， $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T > 0$ ，使第二项为负值，可知使 μ 为负值，节流膨胀时，温度升高。

实际气体的 ΔH 和 ΔU

实际气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ 及 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 的测定

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 为内压力 $P_{\text{内}}$

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

由于

$$P_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

利用范德华气体状态方程，后边将证明

$$\therefore dU = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV$$

在等温的条件下，实际气体发生了一个变化过程

$$\Delta U_m = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V_m^2} dV = a \left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}} \right)$$

$$\Delta H_m = \Delta U_m = \Delta(pV_m) = a \left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}} \right) + \Delta(pV_m)$$

§ 2. 11 热化学

热化学：研究化学反应的热效应及其测定的科学称为热化学。

热化学研究的意义：首先热化学的研究具有实际的意义，例如反应热和多少，与实际生产中的机械设备，热交换及经济效益密切相关；另一方面，反应热的数据，在平衡常数的计算和其它热力学数据的测定等是非常有用的。其次，热力学研究有其理论的意义，因为系统的吸的热量的准确测定需要不断改进测定方法，提高设备仪器的测量精度，这些都是物理化学工作者的重要的任务。

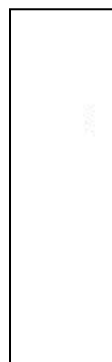
化学反应的热效应——等压热效应和等容热效应

系统发生了化学反应之后，使系统的温度回到反应前的温度，在这个过程中系统吸收的热称为该反应的热效应。

化学反应的热效应分为等压热效应和等容热效应 (Q_p, Q_v)。

等压热效应和等容热效应之间的关系

设：某反应经等压和等容两个途径生成反应产物，如图所示：



由于 H 为状态函数，

$$Q_p = \Delta H_{\diamond} = \Delta_r H_{\diamond} + \Delta H_{\diamond}$$

$$= \Delta_r U_1 + V_1(p_2 - p_1) + \Delta H_{\diamond}$$

在压力不大的情况下，产物中的气体可看作理想气体，它的焓只是温度的函数，这部分的焓变为零。对凝聚相，体积的变化随压力的变化很小，亦可似为零，所以 $\Delta H_{\diamond} = 0$ 。

对 $V_1(p_2 - p_1)$ 项来说，对于凝聚相，反应的前后变化不大，可视为零，反应

前的压力的变化可以认为是气体的物质的量的变化引起

$$\text{即} \quad V_1(p_2 - p_1) \approx \Delta nRT$$

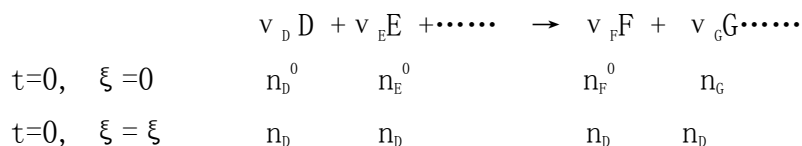
$$\text{上式可以写成} \quad \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$$

$$\text{或} \quad Q_p = Q_V = \Delta nRT \quad (21)$$

反应进度 (ξ)

在讨论化学反应的热效应的时候，需要引入反应进度 (ξ) 的概念，

对于任意的化学反应



$$\text{定义：} \quad \text{反 应 进 度} \quad \xi = \frac{n_B(t) - n_B^0}{\nu_B} \quad (22)$$

$$\text{或} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

用反应进度表示反应的程度，好处是用任何物质表示反应进展的程度，其数值都相同。

$$\xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \cdots$$

ξ 的量纲为 mol，当反应按反应的计量式发生了一个单元的反应时，称为进行了 1 mol 的反应。

一个反应的摩尔焓变指按反应方程进行了 1 mol 的反应而引起反应系统的焓变，记为 $\Delta_r H_m$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n_B} \quad (2)$$

3)

$\Delta_r H_m$ 为按反应式发生 1mol 的化学反应的热效应，其含义是处于标准态的反应物按反应式完全反应生成处于标准态的产物过程中体系所吸收的热

热化学方程式

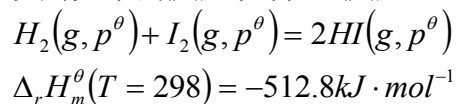
表示化学反应与热效应之间关系的方程式称为热化学方程式。

因为反应的热效应与反应体系的状态有关，所以在书写热化学方程式时，应注明物态，组成以，压力，温度等（不注明温度，压力时，就意指 298 K，101.325 KPa）

标准状态的规定

为了方便地进行热化学的计算,常选用某一状态为标准状态,规定如下:”

1. 对于液体和纯固体,规定 101.325 KPa 和温度 T 时的状态为标准态,用“ θ ”表示,如表示标准压力为 $P^\theta=101.325\text{ KPa}$,标准状态下的摩尔体积为 V_m^θ .
2. 对于气体,规定纯气体在压力为 101.325 KPa,具有理想气体性质的那种假想的状态为标准状态.
3. 任何温度时均可以有准标状态,不特别指明时为 298.15 K,通常用“T”表示.
4. 参加反应的各有关物质都处于标准状态下的焓变称为标准焓变,它的定义可以用如下的反应说明.。反应



此式的含义: ……

§ 2.12 Hess 定律

Hess 定律: 一个反应不管是一步完成的,还是几步完成的,其热效应都相同。

Hess 定律是热力学第一定律在研究化学反应的热效应时的应用,因为对一个化学反应来说,不管在等压或等容(包括反应过程不做非体积功)的条件下进行,其反应过程的等容热效应等于系统在该过程的热力学能的变化值,在等压的条件下进行时,其反应过程的等压热效应等于系统在该过程的焓的变化值,由于它们都是状态函数,自然其改变量只和始终态有关,和经历的途径无关。

赫斯定律的说明及举例

赫斯定律的应用

§ 2.13 几种热效应

等温等压化学反应的摩尔热效应 $\Delta_r H_m$ 等于生成物的焓之和与反应物和焓之和的差,为了有效地利用实验数据,方便地计算反应过程的焓变,以基于物质的焓的绝对值无法知道的事实,人们用了一种相对的办法计算 $\Delta_r H_m$ 。

标准摩尔生成焓

标准摩尔生成焓:

规定:在标准压力 P^θ 及反应的温度下,由最稳定单质生成 1mol 化合物的反应的热效应称为该化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 。

最稳定单质的定义:

由以上的规定，可知最稳定单质的生成焓为零。

利用赫斯定律，可以求得那些不能由稳定单质直接生成的化合物的生成焓。

由化合物的生成焓计算反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

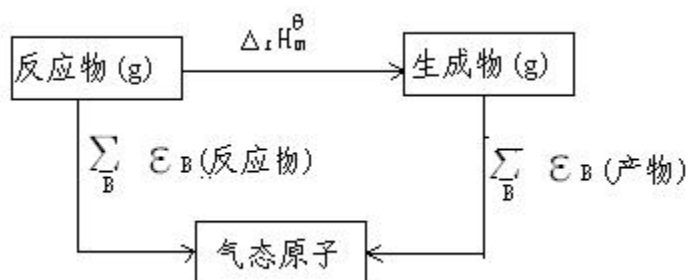
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

自键焓估算反应焓变

化学反应的过程实质上是旧键的拆散和新键的生成的过程，各种化学键的能量各不相同，这便是化学反应具有热效应的根本原因。

热化学中的键焓和键能的含义不同。

自键焓估计反应热



$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \varepsilon_B(\text{反应物}) - \sum_B \varepsilon_B(\text{产物}) \quad (24)$$

例：

标准摩尔离子生成焓

为了能够计算有离子参加的反应的反应热，需要定义离子的生成焓。

由于正负离子总是在一起的，我们无法得到某一种单独的离子，为了能够利用可以测定的反应热的数值确定离子的生成焓，规定无限稀释时的氢离子的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\infty, aq)$ 为零。这

样，实际上，一种离子的生成焓就是在规定的条件下由稳定单质生 1 mol 这种离子反应过程的热效应。

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B (R_B \Delta_C H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_B (P_B \Delta_C H_m^\ominus)_{\text{产物}} && \text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \Delta_r H_m^\ominus} \text{H}^+(\infty aq) + \text{Cl}^- \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_C H_m^\ominus(B) && \text{则有} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{Sol}} H_m^\ominus(T) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \infty, aq) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \infty, aq) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \infty, aq)$$

按规定 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \infty, aq) = 0$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_f H_m^\theta(\text{Cl}^-, \infty, \text{aq}) &= \Delta_{\text{sol}} H_m^\theta(298\text{K}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) \\ &= -75.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 92.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -167.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这样就可以求出各种离子的生成焓

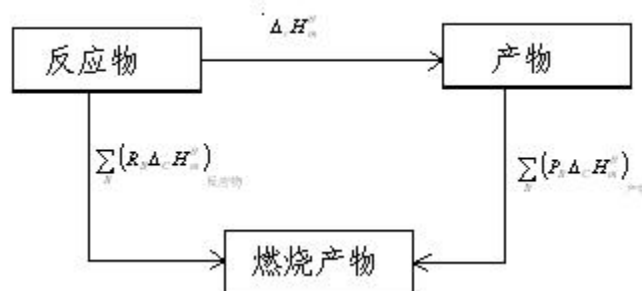
标准摩尔燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\theta$)

有机化合物的燃烧焓指 1 mol 的有机化合物在 P^θ 时完全燃烧时吸收的热量

完全燃烧的含义： $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$



利用燃烧热数据计算反应热



$$\Delta_r H_m^\theta = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B) \quad (25)$$

利用燃烧热数据也可以求出一些化合物的生成焓

溶解热与稀释热

将物质溶于溶剂之中形成溶液或溶液的浓度在变化时都会有热效应，即溶解热与稀释热。

1. 溶解热 一定量的溶质溶于一定量的溶剂之中的热效应称为溶解热。

积分溶解热：一定量的物质（每 mol），溶于一定量的溶剂之中，形成一定浓度的溶液，此过程吸收的热量称为积分溶解热。

微分溶解热：在给定浓度的溶液中，加入 dn_2 mol 的溶质，该过程吸收热 δQ ，而 $\left(\frac{\delta Q}{dn_2}\right)_{T,p,n_2}$ 为该物质在该浓度下的微分溶解热。

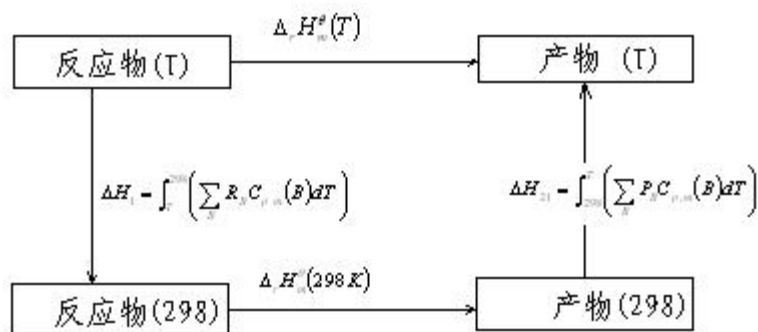
3. 稀释热

把一定量的溶剂加入到一定量的溶液之中，此过程吸收的热量称为积分稀释热。

微分稀释热是在一定浓度的溶液中，加入 dn_1 mol 摩尔的溶剂，热效应为 δQ ，而 $\left(\frac{\delta Q}{dn_1}\right)_{T,p,n_2}$ 为微分稀释热。

§ 2.14 反应热与温度的关系 — Kirchoff 定理

如已知和反应有关的物质在 298K 时的热力学数据，则在温度在 T 时的反应的焓变可以用下式求算：



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta(T) &= \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_T^{298} \left(\sum_B R_B C_{p,m}(B) dT \right) + \int_{298}^T \left(\sum_B P_B C_{p,m}(B) dT \right) \\ &= \Delta_r H_m^\theta(298K) - \int_{298}^T \left(\sum_B R_B C_{p,m}(B) dT \right) + \int_{298}^T \left(\sum_B P_B C_{p,m}(B) dT \right) \\ &= \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \left(\sum_B P_B C_{p,m}(B) - \sum_B R_B C_{p,m}(B) \right) dT\end{aligned}$$

令： $\Delta_r C_p$ 为产物的热容与反应物的热容之差。

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\theta}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p$$

(25)

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

上面这两个式子称为基尔霍夫定律，在具体计算时可以利用定积分进行计算，也可以

利用不定积分进行计算。

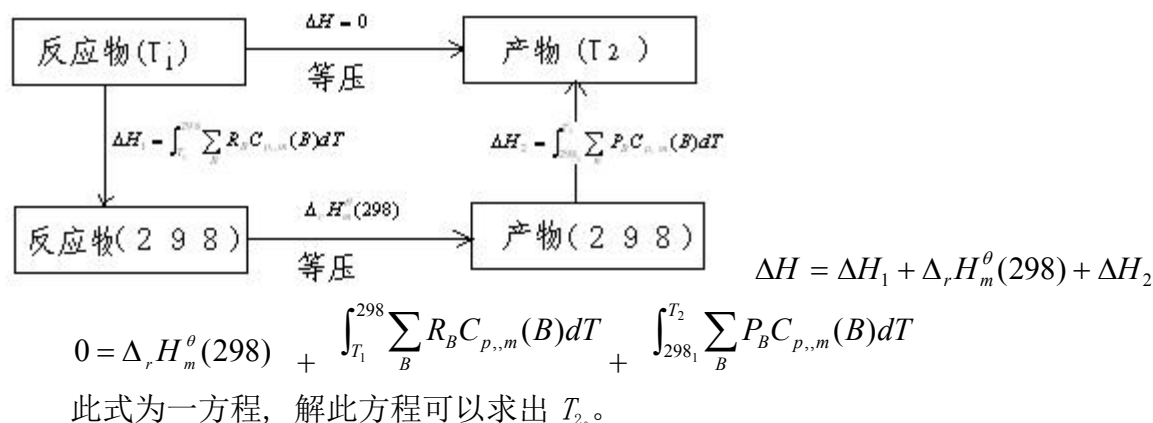
利用定积分计算，如积分的上下限温度确定，则可以求得一个特定温度下反应的过程的焓变。如积分的上限为 T ，则可求得反应的焓变与温度的函数关系式。

利用不定积分进行计算，可以求得反应过程的摩尔焓变与温度的函数关系式。

§ 2.15 绝热反应—非等温反应

如果在反应的过程中，系统放出的热量来不及散失，此时体系的温度将会升高，也可以将此过程近似看作绝热反应过程(如剧烈的燃烧反应就可以看作如此)

绝热反应系统的最终温度可以计算如下：



§ 2.16 热力学第一定律的微观诠释

热力学能

在组成不变的封闭系统中，若状态发生了微小的变化，则热力学能

$$dU = \delta Q + \delta W$$

假定组成系统的粒子（它可以是分子或原子）彼此之间的势能很小，可以忽略不计。这种系统就称为近独立子系统。设粒子的总数为 N ，分布在不同的能级上，

并设在能级 ε_i 上的粒子为 n_i ，则有

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (27)$$

对上式微分，得

$$dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad (28)$$

式中等号右方第一项 $\sum_i n_i d\varepsilon_i$ 是保持各能级上的粒子数不变，由于能级的改变所

引起的热力学能的变化；第二项 $\sum_i \varepsilon_i \Delta n_i$ 是能级不变，而能级上的粒子数发生改变所引起的热力学能的变化值。对于组成不变的封闭系统，热力学能的改变只能是由于系统和环境之间发生了以热和功的形式进行了能量的交换。和热力学第一定律的数学表达式相比，显然上式的右方的两项必然分别与热和功相联系。这就是热力学能改变的本质。

功

功不是热力学函数，它属于力学性质。如果有力作用到系统的边界上，则边界的坐标就要改变，例如在 X 的方向上发生了 dx 的位移，作用为 f_i 力时，言所做的功为： $\delta W_i = -f_i dx_i$ ，总的功则为

$$\delta W = -\sum_i f_i dx_i$$

由于对系统做了功（或系统对搞外力而做功），系统的能量就要变化。在一般的情况下，粒子的能量是坐标 (x_1, x_2, \dots, x_n) 的函数，即

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

在经典力学中，粒子的平动能可表示为

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_i (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

如果坐标改变， ε_i 也将变化

$$d\varepsilon_i = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i} dx_i$$

根据物理学的知识， $\delta \varepsilon_i = -f_i \delta x_i$ ，故能量梯度的负值 $\left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i}\right)$ 就是力，即

$$f_i = -\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i}$$

所以，当外参量改变时，对分布在各能级上的 n_i 个粒子所做的总功为

$$\delta W_i = -\sum_i n_i f_i dx_i = \sum_i n_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i} dx_i = \sum_i n_i d\varepsilon_i \quad (29)$$

这表示功来源于能级的改变（升高或降低）、但各能级上粒子数不变而引起的能量的变化，它相应于中的第一项。

热

公式 $dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$ 中等号右边第一项代表功，则第二项必然代表热，即

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

(30)

热是由于粒子在能级上重新分布引起的热力学能的改变。当系统吸热时，高能级上分布的粒子数增加，低能级上的粒子数减少。当系统放热时，高能级上分布的

粒子数减少，低能级上分布的粒子数增加，粒子数在能级上分布的改变在宏观上表现为吸热或热热。

热容—能量均分原理

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

由恒容热容的定义：

分子的热力学能包括了它内部的能量的总和，其中包括平动，转动，振动，以及电子和核运动的能量。

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n + \cdots$$

(31)

相应的 C_V 也是各种运动方式对热容的贡献的和。

由于电子和核的能级间隔大，在通常的温度下，它们都处于基态，并且难以引起跃迁。故在常温下和温度无关，对 C_V 没有贡献，所以在上式中可以略去不予考虑。对于单原子分子，其热容只是平动运动的贡献。

单原子分子可以看作是刚性的球，它的平动在直角坐标系上，可分解为 x, y, z 三个方向的运动，因此分子在 x 方向的平动能的平均值 $\overline{E_x}$ 为

$$\overline{E_x} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2}$$

(32)

式中 $\overline{v_x^2}$ 代表 x 方向的速度平方的平均值。

根据气体分子运动论以及 Maxwell 的速度分布公式，可知

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{E_x} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

同理可得

$$\overline{E_y} = \overline{E_z} = \frac{1}{2} kT$$

一个分子的总平动能

$$\varepsilon_t = \frac{3}{2} kT$$

(33)

在上式中，分子的平动能共由三个平方项所组成。每个平方项对能量的贡献都是 $\frac{1}{2} kT$ ，如果把每个平方项叫做一个自由度，则能量是均匀分布在每一个平方项上，这就是能量均分原理。与此相对应的是，在平动运动时，每一个平方项对热

容的贡献为 $\frac{1}{2} k$ 。

对于 1mol 气体来说，相应的

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

(34)

对于双原子分子来说，它的平动实质上是质心的运动，所以它的平动能以及平动对热容的贡献和单原子分子是一样的。

双原子分子除了整体的平动以外，还有转动和振动，由于振动能级间隔比较大，一般在常温下，其振动状态不会发生变化，对能级的贡献可以略去不计。双原子

分子的转动，可以把它看成一个哑铃。分子绕一轴发生转动时的动能是 $\frac{1}{2}I\omega^2$ ， I 是转动惯量， ω 是角速度，双原子的分子的转动的方式数为 2，有两个平方项，

对热容的贡献为 k 。所以双原子分子的热容为 $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ 。

在比较高的温度时，还要考虑振动对热容的贡献。由于每一个振动有两个平动项，所以对双原子分子来说，只有一个振动方式，振动对热容的贡献为 k ，所以双原子分子在高温时的热容为 $C_{v,m} = 7R/2$ 。

经典的能量均分原理的缺点是不能说明 $C_{v,m}$ 与温度的关系， $C_{v,m}$ 与 T 的关系只能由量子理论来解释。

§ 2.17 由热力学第零定律导出温度的概念

根据热力学第零定律，互为热平衡的系统必定拥有一个共同的物理性质（或状态函数），表征这个物理性质的量是温度。

假定 A, B, C 三个系统都有是一定质量的单组分物体（如气体），都可以用 p, V 两个独立变量来描述它们的状态。当 A 和 B 处于热平衡时，描述它们的状态函数 p_A, V_A 和 p_B, V_B 就不可能是完全独立的，而受一定的函数关系的所制约，待它们达到新的热平衡后，则有

$$F_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \quad (35)$$

同理，若 A 与 C 达到热平衡，同样受到制约，即应有

$$F_{Ac}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \quad (36)$$

根据热力学第零定律，当 A 和 B 达到平衡，A 和 C 达到平衡时，则 B 和 C 也达到热平衡（这里 A 就相当于前文所述的第三者），即有

$$F_{Bc}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0 \quad (37)$$

也就是说，在上边的三个公式中，只有两个是独立的。

在式 (35) 和式 (36) 中，都含有 p_A ，可以将它们写成另一种形式，即

$$p_A = \Phi_{AB}(V_A, p_B, V_B) \quad (38)$$

$$p_A = \Phi_{Ac}(V_A, p_C, V_C) \quad (39)$$

由此可得

$$\Phi_{Ac}(V_A, p_C, V_C) = \Phi_{AB}(V_A, p_B, V_B) \quad (40)$$

式 (38) 来源于式 (35) 和式 (36)，所以它和式 (37) 一样也代表 B 和 C 的热平衡条件。换言之，式 (37) 和式 (38) 是相当的，但在式 (37) 中不含有 V_A ，故 (38) 式中等式双方的 V_A 应可以消去。因此，式 (38) 中的双方应具有如下的形式（即变数可以分离，然后才能从等式中消去），故式 (38) 的双方可分别写成如下的形式

$$\Phi_{AB} = \Psi(V_A) + [g(V_A) + f_B(p_B, V_C)] \quad (41)$$

(42)

)

$$\Phi_{AC} = \Psi(V_A) + [g(V_A) + f_C(p_C, V_C)]$$

所以有

$$f_C(p_C, V_C) = f_B(p_B, V_C) \quad (43)$$

将式 (40) 代入代科 (37) 中，有

$$p_A = \Phi_{AC} = \Psi(V_A) + [g(V_A) + f_C(p_C, V_C)]$$

移项后得

$$\left[\frac{p_A - \Psi(V_A)}{g(V_A)} \right] = f_C(p_C, V_C)$$

等式的左边仅含有 p_A, V_A ，故可以用另一个函数 $f_A(p_A, V_A)$ 表示，再根据式 (43)，由此求得

$$f_C(p_C, V_C) = f_B(p_B, V_C) = f_A(p_A, V_A) \quad (44)$$

也就是说当系统 A, B 和 C 互为热平衡时，它们必有一个状态函数是相等的，这个状态函数就定义为温度。推而广之，一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。至于由式 (44) 所代表的函数的数值是多少，暂时还不知道。但我们可以选择一个物体的某种性质作为标准，赋予它一定的数值，这就是如何选定温标的问题。