

理 论 篇

热化学基础

热化学是化学的核心支柱,它不研究化学反应的具体步骤和速率,而是聚焦于一个根本性问题:能量在化学变化中如何转化、传递和决定反应的方向。这门学科从宏观可观测的性质(温度、压力、热量)出发,建立起一套严谨的理论体系,成为沟通微观分子世界与宏观工程实践的桥梁。从蒸汽机的改良到火箭发动机的轰鸣,从电池的设计到空间站的生命维持,热力学原理无处不在。

在航空航天这一尖端科技领域,热化学扮演着更加核心和关键的角色。无论是计算火箭燃料蕴含的澎湃能量,还是设计能够抵御数千度高温的热防护系统;无论是优化飞机发动机的燃油效率,还是为深空探测器规划可持续的能源方案,都离不开热力学的基本定律和计算方法。

本章将从最基本的热化学语言(系统、状态、过程)开始,逐步深入到能量守恒的数学表达(热力学第一定律),并引出核心状态函数“焓”。我们将掌握反应热的精确测量方法与理论预测工具,并最终将这些知识应用于分析航空航天动力与能源系统。通过学习,你不仅能熟练进行热化学计算,更将培养一种系统性、定量化、能量导向的工程思维,理解如何利用化学能助力人类探索苍穹的梦想。

1.1 热化学中的基本概念

1.1.1 系统与环境

在热化学中,明确研究对象是第一步。系统是指为了研究方便而人为划定的一部分物质和空间,而系统之外与系统密切联系、能与系统发生能量或物质交换的其他物质和空间,称为环境。系统和环境是一个整体的两个部分。例如,研究密闭容器中锌与硫酸铜溶液的反应,可将溶液、溶液上方的空气及生成的单质铜设定为系统,将容器和容器以外的物质当作环境。根据系统与环境之间物质和能量的交换关系,可将系统分为三类。

(1) 开放系统:又称敞开系统,指系统与环境之间既有物质交换,又有能量交换。例如,在飞机发动机燃烧室内的燃料燃烧过程中,燃料(物质)与空气(物质)进入燃烧室,燃烧后产生的废气排出系统,同时释放出热量(能量)传递给发动机机体和环境,因此发动机燃烧室可视为开放系统。

(2) 封闭系统:指系统与环境之间只有能量交换,没有物质交换。例如,火箭推进剂储箱内的推进剂(未点火状态),储箱密封,推进剂(物质)无法与环境交换,但储箱会与环境发生热量交换(如外界温度变化导致推进剂温度升降),因此密封储箱内的推进剂可视为封闭系统。

(3) 隔离系统: 又称孤立系统, 指系统与环境之间既没有物质交换, 也没有能量交换。应当指出, 这是一个理想化的概念, 在现实中无法绝对实现。例如, 在航天器外层空间的隔热舱段中, 通过高效隔热材料隔绝与外界的热量交换, 同时舱段密封, 内部物质无法与太空环境交换, 可近似视为隔离系统。在航空航天工程中, 隔离系统的设计理念常用于航天器的热控系统, 确保舱内仪器设备在极端太空环境中正常工作。

1.1.2 相

相是系统中物理性质和化学性质完全相同、均匀一致的部分。所谓“均匀”, 是指其分散程度达到了分子或离子尺度的均一。相与相之间存在明显的物理界面, 跨越界面, 某些宏观性质(如密度、折射率、组成)会发生突变。通常可将自然界中存在的相分为以下三种。

(1) 气相: 任何气体都能以任意比例无限混合。因此, 一个系统内无论含有多少种气体(如空气是 N_2 、 O_2 、Ar 等的混合物), 它们都共同构成单一的、均匀的气相。气相组分一般标注为“g”, 如氢气(H_2, g)、二氧化碳(CO_2, g)。

(2) 液相: 取决于液体的互溶性。不同组分完全互溶, 如乙醇与水, 形成单一液相; 不同组分部分或完全不互溶, 如航空煤油与水在油箱中分层, 形成两个液相, 界面清晰。液相组分一般标注为“l”, 如液态水($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$)、液态乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}$)。

(3) 固相: 一般情况下, 有几种不同的固体物质, 就有几个固相。除非它们形成分子尺度均匀混合的固溶体(如某些金属合金), 则一种固溶体为一个相。例如, 碳元素形成的石墨、金刚石和 C_{60} , 虽然元素相同, 但晶体结构不同, 物理性质迥异, 因此它们是三个不同的固相。固相组分一般标注为“s”, 如石墨(C, s)、碳酸钙(CaCO_3, s)、铜锌固溶体(Cu-Zn , 固溶体, s)。

根据相的组成特点, 可将系统分为单相(均相)系统和多相(非均相)系统。在单相系统中, 系统中只有一个相, 不存在明显界面, 例如, 航空燃料(液态单一相)、发动机排出的废气(气态单一相)、航天器热控系统内的液态冷却剂(单一相); 在多相系统中, 系统中存在两个或多个相, 相与相之间有明确界面, 例如, 火箭推进剂中的固-液混合推进剂(固体燃料颗粒与液态氧化剂, 固、液两相)、飞机机翼表面的结冰(冰为固相, 空气为气相, 固、气两相)、航空材料中的复合材料(如碳纤维与树脂基体, 两相)。

在航空航天工程中, 相的变化(相变)具有重要应用。例如, 航天器再入大气层时, 表面隔热材料的升华(固相直接变为气相)可吸收大量热量, 降低舱体温度, 保护舱内设备; 飞机空调系统中, 制冷剂的汽化(液相变为气相)吸热、液化(气相变为液相)放热, 实现舱内温度调节; 火箭推进剂的相变(如液态推进剂的汽化)会影响燃烧效率, 需通过热力学计算精准控制。

1.1.3 状态与状态函数

1. 状态

系统的状态是指系统所处的宏观物理化学性质的综合表现。换句话说, 当系统的所有宏观性质(如温度 T 、压力 p 、体积 V 、物质的量 n 、密度 ρ 等)都具有确定的数值时, 系统就处于一个确定的状态; 反之, 若系统的任意一个宏观性质发生改变, 则系统的状态也随之改变。例如, 一瓶处于常温(298.15K)、常压(101.325kPa)下的纯水, 其体积、密度、折射率等

性质均为定值,此时纯水系统处于一个确定的宏观状态;若将其加热,温度发生改变,系统的状态也由“常温常压下的液态水”转变为“常压下的高温液态水”,若继续加热至沸腾,系统则进入气液共存的新状态。

需要注意的是,系统的状态仅取决于当前的宏观性质,与系统达到该状态的途径无关。例如,同样是 1mol 、 298.15K 、 101.325kPa 的气态 CO_2 ,无论是由固态 CO_2 (干冰) 升华得到,还是由 CO 与 O_2 反应生成,只要最终的宏观性质一致,系统的状态就是相同的。这种仅由始末状态决定、与变化途径无关的特性,是后续热化学计算的核心基础。

2. 状态函数

1) 状态函数的定义

用来描述和确定系统状态的宏观物理量,称为状态函数。每一个状态函数都对应系统的某一种宏观性质,系统的状态确定时,所有状态函数都具有唯一确定的数值;当系统的状态发生改变时,至少有一个状态函数的数值会发生变化。常见的状态函数包括:温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)、密度(ρ)、摩尔质量(M)、热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯自由能(G)等。

2) 状态函数的特征

(1) 定值性:系统处于某一确定状态时,对应的每一个状态函数都有唯一确定的数值。例如,一杯温度为 25°C 的水,无论它是从 0°C 升温至 25°C ,还是从 100°C 降温至 25°C ,其当前的温度均为 25°C ,仅由当前状态决定。再如,一定量的航空燃料(如航空煤油),在温度 298.15K 、压力 100kPa 时,其密度、热容等状态函数都有唯一确定的值,无论该燃料是从原油中提炼而来,还是经过储存运输而来,这些性质均不改变。

(2) 途径无关性:系统从同一始态变化到同一终态,无论中间经过多么复杂或简单的路径,状态函数的变化量(如 ΔT 、 Δp 等)都是相同的。变化量只取决于起点和终点,与系统经历的变化途径、变化步骤无关,这是热力学进行定量计算的基石。例如, $1\text{mol H}_2\text{O(l)}$ 从始态(298.15K , 101.325kPa)变化到末态(373.15K , 101.325kPa),无论采用“直接加热”还是“先冷却至 273.15K ,再加热至 373.15K ”的途径,温度的变化量 $\Delta T = 373.15\text{K} - 298.15\text{K} = 75\text{K}$ 始终不变。再如,将 1mol 航空煤油从 298.15K 加热到 373.15K ,无论采用直接加热还是分段加热的方式,其温度变化量($\Delta T = 373.15\text{K} - 298.15\text{K} = 75\text{K}$)始终不变。

状态函数“途径无关性”的核心优势是可大幅简化航空航天工程中的热力学计算。例如,在计算火箭推进剂燃烧释放的热量时,无须考虑燃烧的复杂中间过程,只需确定燃烧反应的始态(推进剂)和终态(燃烧产物),即可通过状态函数的变化量计算出热量,为推进系统的设计提供理论依据。

(3) 周而复始,值变为零:如果系统经历一系列变化后回到初始状态(完成一个循环),那么任何状态函数的变化量都为零,这一特性也印证了状态函数“与途径无关”的本质。例如,液态水加热变为水蒸气,再冷却变回液态水,回到始态,此时温度、压力、体积等状态函数的变化量均为 0。

3) 状态函数的分类

(1) 广度性质(广延性质)

广度性质的数值与系统中物质的量成正比,具有“加和性”,即整个系统的该性质数值等

于系统各部分该性质数值的总和。体积(V)、物质的量(n)、质量(m)、热力学能(U)、焓(H)和熵(S)等均是广度性质。例如,对于体积而言,100mL 航空燃料的体积是 50mL 航空燃料体积的 2 倍,体现了广度性质的加和性。

(2) 强度性质

强度性质的数值与系统中物质的量无关,不具有加和性,即整个系统的该性质数值,与系统各部分该性质数值相同。温度(T)、压力(p)、密度(ρ)、比热容(c)和摩尔体积(V_m ,单位物质的量的体积)等均是强度性质。例如,对于温度而言,将一杯 25℃ 的水分为两部分,每一部分的温度仍为 25℃,总系统的温度也为 25℃,不会因物质的量减少而改变。

3. 状态方程

在热化学中,系统的状态由一系列状态函数(如压力 p 、体积 V 、温度 T 、物质的量 n 等)描述,对于一定量的纯物质单相系统,其状态可由任意两个独立的强度状态函数确定,其余状态函数随之而定。状态方程就是描述系统平衡状态下,各状态函数之间定量关系的数学表达式,核心是建立压力、体积、温度三者之间的关联,是热化学中连接系统宏观性质与热化学函数的重要桥梁。

气体的状态方程研究最为成熟,也最具实际应用价值,因为化学热力学中多数反应涉及气体参与,且气体的 p - V - T 关系相对简单,是理解状态方程本质的核心载体;液体和固体的状态方程因分子间作用力复杂,形式相对复杂,本节重点讨论气体的状态方程。

1) 理想气体状态方程

理想气体是化学热力学中抽象出的理想化模型,其假设:气体分子本身无体积,分子间无任何作用力(引力和斥力)。基于这一假设,对于物质的量为 n 的理想气体,其状态方程为

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中, p 为气体的压力,单位为帕斯卡(Pa); V 为气体的体积,单位为立方米(m^3); n 为气体的物质的量,单位为摩尔(mol); T 为气体的热力学温度,单位为开尔文(K); R 为气体常数,其值由实验测定,与气体种类无关,一般情况下 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2) 实际气体状态方程

实际气体分子本身有一定体积,分子间存在相互作用力(范德瓦尔斯力,包括引力和斥力),因此在高压、低温下,实际气体的 p - V - T 关系与理想气体偏差较大,需对理想气体状态方程进行修正,得到实际气体状态方程。其中,范德瓦尔斯方程是最具代表性、最易理解的实际气体状态方程,适用于大多数常见气体,其对理想气体状态方程进行了两项修正。

(1) 体积修正:实际气体分子本身有体积,因此气体分子可自由运动的空间小于容器体积 V ,需减去一个修正项 nb (b 为范德瓦尔斯体积修正系数,与气体种类有关,反映分子本身的体积大小)。

(2) 压力修正:实际气体分子间存在引力,会导致气体对容器壁的压力小于理想气体的压力,需加上一个修正项 $n^2 a / V^2$ (a 为范德瓦尔斯压力修正系数,与气体种类有关,反映分子间引力的强弱)。

修正后,得到范德瓦尔斯方程:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-2)$$

式中, a 和 b 为范德瓦尔斯常数, 由实验测定, 不同气体的 a 、 b 值不同。范德瓦尔斯方程比理想气体状态方程更接近实际气体, 可用于高压、低温下实际气体的 p - V - T 计算, 但对于高压下的极性气体(如氨气、水蒸气), 偏差仍较大。

1.1.4 化学计量数与反应进度

利用热力学研究化学反应时, 需通过化学计量数和反应进度来定量描述反应的进行程度, 这两个概念在航空航天领域的燃料燃烧、推进剂反应等计算中至关重要。

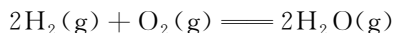
1. 化学计量数

对于任意化学反应, 可写成通式:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-3)$$

式中, B 为参与反应各物质(反应物或产物), ν_B 为物质 B 的化学计量数, 是量纲为 1 的量(无单位)。其符号规定为: 反应物的化学计量数为负, 产物的化学计量数为正, 化学计量数的绝对值等于化学反应方程式中该物质的系数。

例如, 火箭推进剂中常用的液氢(H_2)与液氧(O_2)的燃烧反应:



改写为通式: $0 = -2H_2(g) - O_2(g) + 2H_2O(g)$, 则各物质的化学计量数为: $\nu(H_2) = -2$, $\nu(O_2) = -1$, $\nu(H_2O) = +2$ 。该数值表示: 反应进行时, 消耗 2mol H_2 和 1mol O_2 , 生成 2mol H_2O , 与火箭推进剂燃烧的实际反应比例一致。

值得注意的是, 对于同一个化学反应, 化学计量数与化学反应方程式的写法有关。例如, 合成氨反应写成: $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, 则 $\nu(N_2) = -1$, $\nu(H_2) = -3$, $\nu(NH_3) = +2$ 。若该反应写作: $2N_2(g) + 6H_2(g) = 4NH_3(g)$, 则 $\nu(N_2) = -2$, $\nu(H_2) = -6$, $\nu(NH_3) = +4$ 。

2. 反应进度

1) 反应进度的定义

反应进度是描述一个化学反应进行程度的物理量, 用符号 ξ 表示, 单位为摩尔(mol)。其定义为: 反应进行过程中, 某物质 B 的物质的量的变化量(Δn_B)与该物质的化学计量数(ν_B)的比值, 即

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (1-4)$$

对于化学反应, 一般选尚未反应时的 $\xi=0$, 故

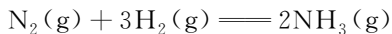
$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (1-5)$$

式中, $n_B(0)$ 为反应开始时($\xi=0$)物质 B 的物质的量, $n_B(\xi)$ 为反应进度为 ξ 时物质 B 的物质的量。

2) 反应进度的核心性质

(1) 与物质选择无关: 对于同一个化学反应, 无论你选择反应物还是产物中的哪一种来计算 ξ , 得到的结果都相同。这保证了反应进度是描述“反应整体”的物理量。

例如, 在合成氨反应中, 其化学反应方程式为



当反应进行到某一时刻, 若刚好消耗掉 1mol 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 3mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$, 即 $\Delta n(\text{N}_2) = -1\text{mol}$, $\Delta n(\text{H}_2) = -3\text{mol}$, 同时生成了 2mol 的 $\text{NH}_3(\text{g})$, 即 $\Delta n(\text{NH}_3) = +2\text{mol}$, 则反应进度为

$$\xi = \Delta n(\text{N}_2) / \nu(\text{N}_2) = (-1)\text{mol} / (-1) = 1\text{mol}$$

或

$$\xi = \Delta n(\text{H}_2) / \nu(\text{H}_2) = (-3)\text{mol} / (-3) = 1\text{mol}$$

或

$$\xi = \Delta n(\text{NH}_3) / \nu(\text{NH}_3) = 2\text{mol} / 2 = 1\text{mol}$$

由此可见, 无论用合成氨反应中何种化学物质来表示, 该反应的反应进度均为 1mol。

(2) 与方程式写法有关: 对于同一化学反应, 若书写的化学计量方程式不同(即 ν_{B} 不同), 则相同物质的量变化对应的 ξ 数值不同。

例如, 在火箭推进剂燃烧的反应进度计算中, 若液氢-液氧推进剂的燃烧反应写作 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 若火箭发射时, 消耗了 100mol H_2 , 则该过程反应进度为 50mol:

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{-100\text{mol}}{-2} = 50\text{mol}$$

若将上述反应的化学方程式改写为 $4\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 消耗了 100mol H_2 , 此时反应进度为 25mol:

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{-100\text{mol}}{-4} = 25\text{mol}$$

综上所述, 反应进度的数值依赖于化学计量方程式的书写, 因此在航空航天工程的热力学计算中, 必须明确给出化学反应方程式, 才能确保反应进度计算的准确性, 进而精准计算推进剂的消耗量和能量释放量。

(3) “摩尔反应”的定义: 在一个化学反应中, 当反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时, 即进行了 1mol 的化学反应或 1 个单位的反应, 简称为摩尔反应, 这意味着, 反应恰好按照你所写方程式的化学计量数比例, 消耗和生成了反应物与产物。

引入反应进度 ξ 具有重大意义, 它将宏观可测量的物质的量变化与微观的化学计量比例完美地联系起来, 为化学反应建立了一个统一的、定量的度量标准。无论是讨论反应热(每摩尔反应放出多少热)、反应速率(单位时间内反应进度变化多少), 还是化学平衡, 都可以基于 ξ 来严谨地表达和比较。

1.2 反应热与焓

1.2.1 热力学第一定律

热力学第一定律本质是能量守恒定律, 它揭示了系统热力学能、热和功之间的定量关系, 是研究化学反应热效应的理论基础, 也是航空航天领域燃料燃烧、能量利用的核心依据,

飞机发动机的能量转换、火箭推进剂的能量释放、航天器的热控设计等,均须遵循热力学第一定律。

1. 热力学能

1) 热力学能的构成

热力学能又称内能,用符号 U 表示,单位为焦耳(J),是系统内部所有微观粒子(分子、原子、电子等)的各种运动形式(平动、转动、振动)和粒子间相互作用能量的总和,结合化学体系特点其构成可分为以下几类。

(1) 分子动能:由分子的热运动产生,包括分子的平动、转动和振动能量。对于气体体系,分子平动动能是主要贡献者(可通过温度定量描述,温度越高,分子热运动越剧烈,平动动能越大);对于液体和固体,分子振动和转动动能占比显著,这也是物质不同聚集态热力学能存在差异的重要原因。

(2) 分子势能:源于系统内微观粒子之间的相互作用力,包括分子间的范德瓦尔斯力(取向力、诱导力、色散力)、氢键,以及离子晶体中离子间的静电引力、共价晶体中原子间的共价键作用等。分子间距离、物质的聚集态(气、液、固)会直接影响分子势能,例如液态水变为气态水时,分子间距离增大,分子势能升高,热力学能随之变化。

(3) 微观粒子内部能量:包括原子内部电子的动能与势能、原子核内的能量等。在普通化学研究的温度、压力范围内,化学反应仅涉及原子外层电子的转移或重排,原子核内的能量几乎不发生变化,因此这部分能量可视为恒定值,在讨论热力学能变化时可忽略不计。

2) 热力学能的特点

(1) 热力学能是状态函数。热力学能的变化量($\Delta U = U_2 - U_1$)仅由系统的始态和终态决定,与变化途径无关。例如,一定量的液态水,从 25°C 、 101.325kPa 变化到 100°C 、 101.325kPa ,无论通过“直接加热”还是“先冷却至 0°C 再加热至 100°C ”的途径,其热力学能的变化量(ΔU)是相同的。

(2) 热力学能的绝对值无法测定。由于热力学能是系统内部所有微观粒子能量的总和,其构成极为复杂,包括分子、原子、电子、原子核等不同层次的能量,目前尚无方法可精确测定系统热力学能的绝对值。我们在热力学计算中关注的是其变化量(ΔU),而非绝对值。例如,航空燃料燃烧时,我们无须知道燃料本身的热力学能绝对值,只需知道燃烧前后热力学能的变化量,即可计算出释放的热量。

(3) 热力学能具有广度性质,其与系统的物质的量、聚集态相关。对于同类物质组成的系统,热力学能的数值与物质的量成正比,即物质的量越多,微观粒子数量越多,系统的热力学能越大(如 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 的热力学能小于 $2\text{mol H}_2\text{O}$ 的热力学能)。

同一物质在不同聚集态下,热力学能数值不同:通常情况下,气态物质的热力学能 $>$ 液态物质的热力学能 $>$ 固态物质的热力学能。这是因为气态分子间距离大、分子动能高,分子势能也高于液态和固态;而固态分子排列紧密,分子动能最低,分子势能也最低,如 1mol 水蒸气的热力学能高于 1mol 液态水, 1mol 液态水的热力学能高于 1mol 冰。

在航空航天工程中,热力学能的变化直接关系到能量的利用效率。例如,火箭推进剂燃烧时,热力学能降低($\Delta U < 0$),释放的能量转化为推力,推动航天器前进;飞机发动机压缩空气时,空气的热力学能升高($\Delta U > 0$),为燃料燃烧创造高温条件。

2. 热

热是系统与环境之间由于温度差而引起的能量传递形式,仅当系统与环境存在温度梯度时,热传递才会发生,且能量总是从高温部分(环境或系统)向低温部分(系统或环境)转移,直至两者温度相等达到热平衡。热是过程函数(途径函数),其数值大小强烈依赖于过程是如何进行的。例如,缓慢加热和快速加热使系统升高同样的温度,所需要的热量可能因热损失不同而不同。

热用符号 Q 表示,其 SI 单位为焦耳(J),采用热力学中通用的符号规定:系统从环境中吸收热量时, Q 为正值($Q>0$),例如,冰融化成水,需要吸收热量;系统向环境中放出热量时, Q 为负值($Q<0$),例如,汽油在发动机中燃烧,释放出大量热量。

在航空航天领域,常见的热交换过程包括:飞机发动机燃料燃烧放热($Q<0$),热量传递给发动机叶片和废气;航天器再入大气层时,表面与空气摩擦吸热($Q>0$),导致表面温度急剧升高;航天器热控系统中,冷却剂吸收舱内热量($Q>0$),再向太空释放热量($Q<0$),维持舱内温度稳定。

3. 功

1) 功的定义

功是系统与环境之间除热以外的其他所有能量传递形式,其本质是通过力的作用实现能量的转移(如机械功、电功、体积功等)。与热类似,功也是过程函数,其数值取决于系统状态变化的路径,不能说“系统含有多少功”,只能说“系统在某一过程中得到或失去了多少功”。

功用符号 W 表示,单位为焦耳(J),采用热力学中通用的符号规定:环境对系统做功(如压缩气体), $W>0$;系统对环境做功(如气体膨胀推动活塞), $W<0$ 。

2) 功的分类

系统的总功(W)由体积功($W_{\text{体}}$)和非体积功(W')组成,其值大小等于二者数值的代数和,即 $W = W_{\text{体}} + W'$ 。

(1) 体积功

系统由于体积变化而与环境交换的功,用 $W_{\text{体}}$ 表示,是化学反应中最普遍的功(如气体的膨胀或压缩)。例如,碳酸钙分解生成二氧化碳气体,气体膨胀推动环境做功,即为体积功;飞机发动机内,燃烧产物膨胀推动活塞或涡轮转动,对外做体积功,驱动飞机前进。

在外部环境压力($p_{\text{外}}$)恒定的条件下,系统体积功的计算公式为

$$\delta W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} dV \quad (1-6)$$

式中, $\delta W_{\text{体}}$ 为微量体积功, dV 为系统的体积变化。负号代表热力学规定,即系统对环境做功时,功取负值;反之环境对系统做功时,功取正值。

计算某个过程的体积功时,通常对上式取定积分,得

$$W_{\text{体}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1-7)$$

对上式积分后,得

$$W_{\text{体}} = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1-8)$$