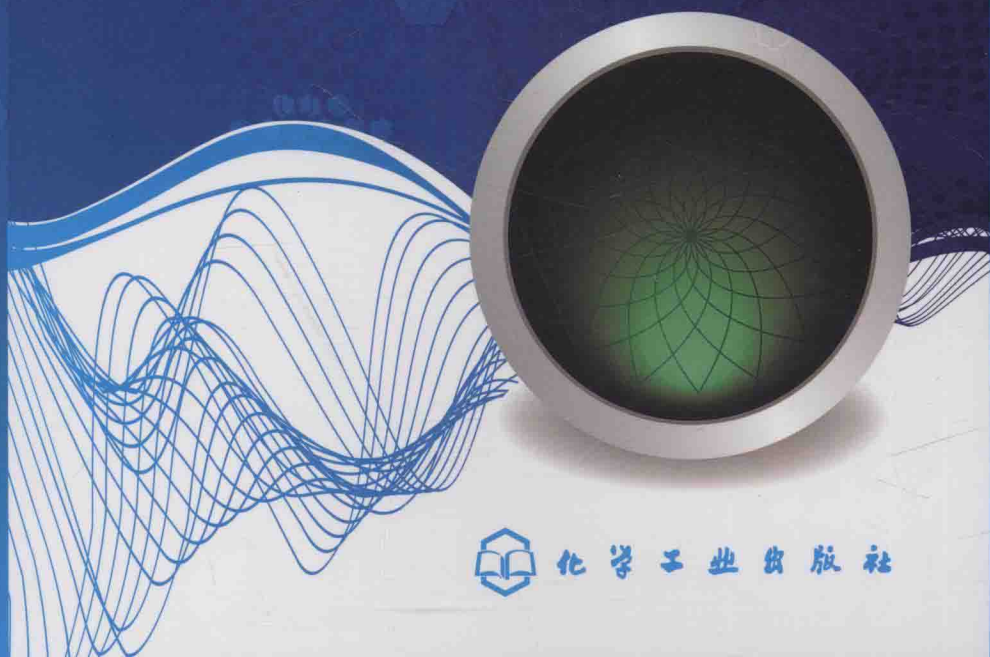


高等 学 校 教 材

物理化学

简明教程

彭 程 周瀚成 编



化学工业出版社

高等学校教材

物理化学简明教程

彭 程 周瀚成 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《物理化学简明教程》系统讲授了热力学、电化学、动力学、界面和胶体化学四个部分内容，共分为9章。其中第1章为热力学第一定律；第2章为热化学；第3章为热力学第二定律；第4章为多组分热力学体系；第5章为相平衡；第6章为化学平衡；第7章为电化学；第8章为化学动力学；第9章为界面现象与胶体。附录含常见的热力学常数和其他常用的数据。

本书适用于化学、医学、生物、石油化工等各类相关院校本科生，也适用高职部分专业学生及教师参考选用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程/彭程，周瀚成编. —北京：化学工业出版社，2016.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-27082-5

I. ①物… II. ①彭…②周… III. ①物理化学-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 106012 号

责任编辑：刘心怡 窦臻

装帧设计：张辉

责任校对：边涛

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张10 $\frac{1}{4}$ 字数285千字 2016年8月北京第1版第1次印刷

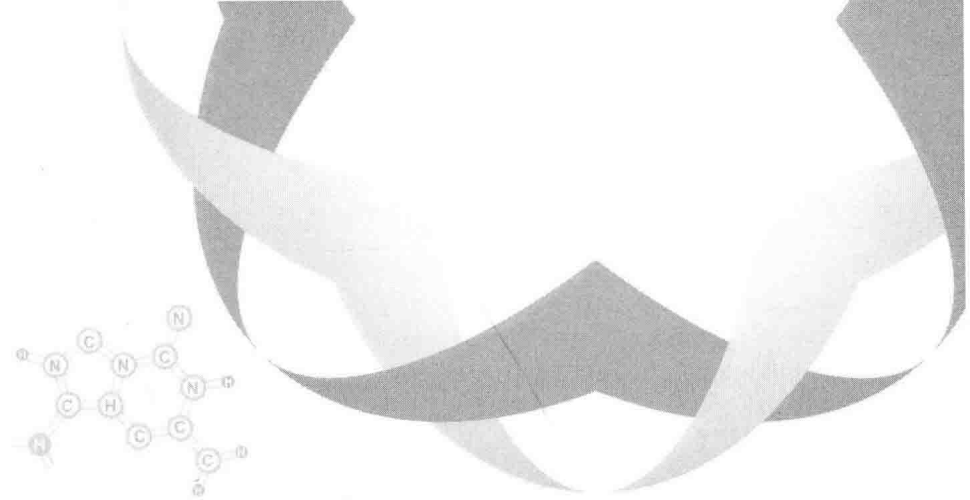
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：26.00 元

版权所有 违者必究



前言

物理化学课程的目的在于运用物理和数学的有关理论和方法进一步研究化学运动形式的普遍性规律。通过对物理化学课程的学习,学生将了解和掌握化学学科的基本理论,培养理论思维的能力,培养正确的科学观、科学的思维方法,提高分析问题和解决问题的能力,为从事化学教学和科研打下扎实的理论基础。

物理化学课程作为化工类工科院校四大基础课程之一,对化工类专业人才的培养起至关重要的作用。该课程理论性强,内容抽象,各章节之间联系紧密,难度较大,为满足不同层次读者的需求,编写一本既保持物理化学基本原理体系、又内容紧凑与简洁、通俗易懂的教材尤为重要。

《物理化学简明教程》适合作为化学、医学、生物、石油化工等专业相关院校本科及高职高专的教学用书,各相关院校和专业可依据实际情况进行参考选用。

本教材在编写过程中研究分析了物理化学学科的发展趋势,广泛吸收和借鉴了其他兄弟院校的经验,倾注了大量心血;在内容层次上,既保留基本原理、基本理论的逻辑体系,又对讲授内容进行了取舍和整合,以达到体系完整、内容精炼、通俗易懂的目的;在例题和习题的选取上,避免简单重复,注重引进新的实例和材料,注重启发性,既能够帮助学生灵活应用基本原理、基本理论,又能够提高学生分析问题、解决问题的能力,培养学生的科学的思维方式。另外,书后面的附录中有物理化学常用的数据表,可以供广大学生和科技工作者在学习和工作中查阅。

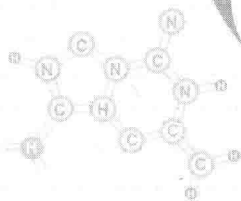
本教材内容涉及热力学、电化学、动力学、界面和胶体化学四个部分,共计九章内容。由西北民族大学化工学院的彭程副教授编写绪论、热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、多组分热力学体系、相平衡、化学平衡六章;由西北民族大学化工学院的周瀚成副教授编写电化学、化学动力学、界面现象与胶体三章和附录。全书由彭程副教授负责统稿和定稿。

本教材在编写过程中得到了西北民族大学化工学院王彦斌教授、乌兰教授、苏琼教授的指导,得到了西北民族大学化工学院大学化学教研室各位同仁的无私帮助。另外,兰州大学化学化工学院的房建国教授、姚小军教授也提出了宝贵的意见和建议。

本教材在出版过程中得到了化学工业出版社的大力支持,他们为本书的出版提出了热情的鼓励和宝贵的意见,做了大量细致的工作,特此表示由衷感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和不足之处,敬请广大读者批评指正。

编者



目录

绪论	1
0.1 物理化学的基本内容	1
0.2 物理化学的意义	1
0.3 物理化学的研究方法	2
0.4 物理化学的学习方法	2
第1章 热力学第一定律	3
1.1 热力学基本概念	3
1.1.1 系统与环境	3
1.1.2 系统的性质	4
1.1.3 状态函数与状态方程	4
1.1.4 过程与途径	4
1.1.5 热力学平衡态	5
1.1.6 热和功	5
1.2 热力学第一定律	5
1.2.1 能量守恒和转化定律	5
1.2.2 热功当量	6
1.2.3 热力学能	6
1.2.4 热力学第一定律的数学表达形式及意义	6
1.3 三个特殊的过程与功的计算	6
1.3.1 准静态过程	6
1.3.2 可逆过程	7
1.3.3 绝热过程	7
1.3.4 功的计算	7
1.4 热容与焓	9
1.4.1 热容的定义	9
1.4.2 摩尔等压热容和摩尔等容热容	10
1.4.3 焓	10
1.5 热力学第一定律的应用	11
1.5.1 盖吕萨克-焦耳实验	11
1.5.2 焦耳-汤姆逊实验	12
1.5.3 范德华方程式	13

习题	14
第2章 热化学	15
2.1 热化学中的基本概念	15
2.1.1 反应进度	15
2.1.2 Q_p 与 Q_v 之间的关系	16
2.1.3 物质的标准态	16
2.1.4 热化学方程式	16
2.2 赫斯定律	17
2.3 热效应的计算	18
2.3.1 由标准摩尔生成焓计算反应的热效应	18
2.3.2 由离子生成焓计算反应的热效应	18
2.3.3 由键焓估算反应的热效应	19
2.3.4 由燃烧焓计算反应的热效应	19
2.4 基尔霍夫定律	20
习题	20
第3章 热力学第二定律	23
3.1 热力学第二定律	23
3.1.1 自发过程的共同特征	23
3.1.2 热力学第二定律的两个经典表述	24
3.1.3 热力学第二定律的本质	24
3.2 熵的定义	24
3.2.1 卡诺循环	24
3.2.2 卡诺定理	25
3.2.3 熵的概念	26
3.3 热力学第二定律的数学形式与熵增加原理	28
3.3.1 不可逆循环的热温商的结论	28
3.3.2 热力学第二定律的数学形式	28
3.3.3 熵增加原理	29
3.4 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	29
3.4.1 亥姆霍兹自由能	29
3.4.2 吉布斯自由能	29
3.5 热力学判据及 ΔS 、 ΔG 的计算	30
3.5.1 热力学判据	30
3.5.2 物理变化过程中熵变的计算	30
3.5.3 等温等压可逆相变过程熵变的计算	31
3.5.4 化学变化过程的熵变的计算	31
3.5.5 ΔG 的计算	32
3.6 热力学函数间的关系	34
3.6.1 热力学基本方程式	35
3.6.2 吉布斯-亥姆霍兹方程式	36
3.6.3 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式	36
3.6.4 特性函数	37
习题	38
第4章 多组分热力学体系	39
4.1 基本概念	39

4.2 偏摩尔量和化学势	40
4.2.1 偏摩尔量的定义	40
4.2.2 偏摩尔量的集合公式	41
4.2.3 化学势	41
4.3 气体混合物中组分的化学势	43
4.4 理想稀溶液	43
4.4.1 稀溶液中的两个经验定律	44
4.4.2 稀溶液的依数性	45
4.4.3 稀溶液中组分的化学势	47
4.5 理想溶液	48
4.5.1 理想溶液中任意组分 B 的化学势	49
4.5.2 理想溶液的通性	49
4.6 实际溶液	50
习题	51
第 5 章 相平衡	53
5.1 相律	53
5.2 单组分系统——水的相图	55
5.3 二组分系统——双液系的相图	56
5.3.1 理想完全互溶双液系	56
5.3.2 非理想完全互溶双液系	58
5.3.3 部分互溶双液系	59
5.4 二组分系统——生成低共熔混合物的相图	60
5.5 二组分系统——生成化合物的相图	62
5.6 二组分系统——生成固溶体的相图	63
5.7 三组分体系的相图	64
5.7.1 等边三角形规则	65
5.7.2 部分互溶三液系	66
5.7.3 三组分水盐体系	67
习题	68
第 6 章 化学平衡	71
6.1 化学反应的平衡条件	71
6.2 化学反应等温方程式	72
6.3 经验平衡常数	73
6.3.1 K_p	73
6.3.2 K_x	73
6.3.3 K_c	74
6.3.4 K_n	74
6.4 标准生成吉布斯自由能	74
6.5 平衡常数的影响因素	75
6.5.1 温度的影响	75
6.5.2 压力的影响	76
6.5.3 惰性气体的影响	76
习题	76

第7章 电化学 78

7.1 电化学的基本概念和法拉第定律	78
7.1.1 电化学的基本概念	78
7.1.2 法拉第定律	79
7.2 离子的电迁移及迁移数	81
7.2.1 离子的电迁移现象	81
7.2.2 迁移数	81
7.3 电解质溶液的电导、电导率、摩尔电导率	83
7.3.1 电导和电导率	83
7.3.2 摩尔电导率	83
7.3.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系	84
7.3.4 离子独立移动定律	85
7.4 强电解质溶液理论	86
7.4.1 强电解质溶液的平均活度和离子强度	86
7.4.2 德拜-休克尔离子互吸理论	88
7.5 可逆电池	89
7.6 电极电势和电池电动势	90
7.6.1 电动势产生的机理	90
7.6.2 电极电势	91
7.6.3 电池电动势和电极电势的计算	92
7.6.4 可逆电池热力学	93
7.7 电池电动势的应用	93
7.7.1 判断氧化还原反应的方向	93
7.7.2 计算反应的溶度积	94
7.7.3 计算离子平均活度系数	94
7.7.4 计算化学反应的平衡常数	95
7.8 电极的极化	95
7.8.1 分解电压	95
7.8.2 极化现象	96
7.8.3 极化曲线	97
7.8.4 电解时电极上的反应	97
习题	99

第8章 化学动力学 101

8.1 基本概念	101
8.1.1 化学反应速率	101
8.1.2 基元反应与复杂反应	102
8.1.3 质量作用定律	103
8.1.4 反应分子数和反应级数	103
8.1.5 反应速率系数	103
8.1.6 半衰期和半寿期	103
8.2 简单反应级数的计算	104
8.2.1 一级反应	104
8.2.2 二级反应	105
8.2.3 三级反应	107
8.2.4 零级反应	108

8.3 反应级数的确定	109
8.3.1 积分法	109
8.3.2 微分法	110
8.3.3 半衰期法	111
8.3.4 孤立法	111
8.4 几种典型的复杂反应	112
8.4.1 对峙反应	112
8.4.2 平行反应	113
8.4.3 连续反应	113
8.5 温度对反应速率的影响	114
8.5.1 速率系数与温度的五种关系	114
8.5.2 阿仑尼乌斯公式	115
8.5.3 范霍夫规则	115
8.6 链反应	116
8.6.1 链反应的步骤	116
8.6.2 链反应的分类	116
8.6.3 稳态近似法	117
8.6.4 速控步和平衡假设法	117
8.7 催化反应	118
8.7.1 均相催化	119
8.7.2 多相催化	119
习题	120
第9章 界面现象与胶体	122
9.1 表面吉布斯自由能	122
9.1.1 比表面	122
9.1.2 表面功	123
9.1.3 表面张力	123
9.2 弯曲表面下的附加压力	124
9.2.1 附加压力	124
9.2.2 开尔文方程	125
9.3 液体界面的性质	125
9.3.1 吉布斯吸附等温式	125
9.3.2 表面活性剂	126
9.4 润湿现象	127
9.5 固体表面的吸附	129
9.5.1 吸附等温线的常见类型	129
9.5.2 Langmuir 吸附理论	130
9.5.3 Freundlich 吸附等温方程	132
9.5.4 BET 吸附等温方程	132
9.6 胶体化学简介	134
9.6.1 分散体系	134
9.6.2 胶体的特性和胶团	135
9.6.3 溶胶的制备与净化	136
9.6.4 溶胶的性质	137
9.6.5 溶胶的稳定性与聚沉	140
习题	141

附录

143

附表 1 一些物质的热力学数据表

143

附表 2 常见物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15K)

147

附表 3 298.15K 一些常见电极的氢标还原电极电位

147

附表 4 元素的相对原子量

149

附表 5 常见的物理化学常数

151

参考文献

152



绪论

0.1 物理化学的基本内容

物理化学是研究化学现象和物理现象之间的相互联系,以便找出化学变化中最具有普遍性规律的一门学科。物理化学是化学的理论基础,它所研究的内容普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学被称为理论化学。

在 18 世纪中叶,俄国科学家罗蒙诺索夫(1711—1765 年)最早使用“物理化学”这一术语;到 19 世纪中叶,自然科学的许多学科得到了飞速发展,物理化学就是在这一时期建立发展起来的。原子-分子学说的出现、气体分子运动论的产生、元素周期律的发现、经典热力学第一定律和第二定律的建立、化学热力学的发展等都为物理化学的形成和发展奠定了基础。1887 年,德国科学家奥斯特瓦尔德(1853—1932 年)和荷兰科学家范特霍夫(1852—1911 年)联合创办了德文版的《物理化学杂志》,标志着物理化学这一学科的诞生。

物理化学主要探讨和解决下面几方面的问题。

(1) 热力学部分 解决能量问题与变化的方向与限度问题,一个变化能否自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度,变化进行时能量变化有多少,外界条件对变化的方向和限度有什么影响等。这些问题的研究,同属于物理化学的一个分支,叫作化学热力学。

(2) 动力学部分 一个化学反应的速率有多快,外界条件对反应的速率有何影响,一个复杂反应由哪些反应机理组成,这些问题的研究,同属于物理化学的另一个分支,叫作化学动力学。

(3) 电化学部分 电化学是研究化学现象与电现象之间的相互关系以及化学能与电能之间相互转化规律的科学。电化学是物理化学的一门重要分支学科,本书中主要阐述电化学基本理论、可逆电池电动势、极化问题。

(4) 表面化学与分散体系 相界面上发生的一切物理、化学现象统称为界面现象。讨论界面现象是进一步研究胶体、粗分散系及催化动力学的基础。本书主要阐述不同表面的特性和分散体系的性质。

0.2 物理化学的意义

物理化学的形成和发展离不开其他学科的发展,同时其他学科的发展也需要物理化学的

支撑。物理化学与化学中的其他分支（如无机化学、分析化学、有机化学等）间有密切联系但又有显著的区别。无机化学、分析化学、有机化学等都有自己特殊的研究对象，而物理化学更着重于普遍性、化学变化的内在规律性，研究的基本问题也正是其他化学分支最关心的问题。由此看来，物理化学与化学中的其他分支的关系是十分密切的，并且能为近代化学研究提供有力的理论支撑。

0.3 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学，它的研究方法遵循自然科学研究方法的一般性原则，也就是按照“实践、认识，再实践、再认识”这一形式，循环往复以至无穷。同时物理化学的研究方法又有演绎法的特征，即通过数学的推理，得到正确的形式和结论，最后成为理论学说，使物理化学这门科学得以不断发展。

物理化学研究方法包括热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

(1) 热力学方法 该方法是一种宏观方法，即只关心起始到终了状态的变化，不关心具体过程和途径。它的研究对象是大量的质点所组成的宏观体系，通过两个经典的热力学定律和一系列热力学函数来解决变化的能量、方向、限度等问题。热力学方法的局限性是只关心可能性，不关心现实性，不考虑时间因素。

(2) 统计力学方法 该方法是把物质的微观结构与宏观现象联系起来用于研究宏观规律。它首先根据物质的微观结构提出假想的模型，然后根据量子力学的规律，应用统计力学的原理，来探讨该物质体系所表现的宏观性质。这种方法把微观粒子的运动与物质的宏观性质联系起来，是沟通微观与宏观的桥梁。

(3) 量子力学方法 该方法是一种微观研究方法，它从原子、分子的构造和化学键的性质出发，以量子力学为工具来研究物质的性质。这个方法能从本质上把握物质的内在规律，正确地反映微观世界的运动规律。

0.4 物理化学的学习方法

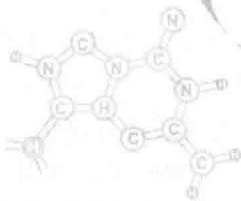
物理化学的概念多而且抽象，而掌握好基本概念是学习好物理化学课程的关键之一，因此必须重视对基本概念的把握。

物理化学中所涉及的定律、公式很多，掌握这些公式和定律的关键是要注重它们之间的联系和掌握它们的使用条件。绝大多数公式之间都可以互相推理，可以由一些公式出发去推理其他的公式，达到熟悉和掌握公式的目的；物理化学中公式的使用条件是非常严格的，对于同一公式，条件稍有改变，就会改变其含义，因此要注意和重视公式的使用条件。

物理化学课程章节之间联系紧密，要做好及时的复习回顾，学习好后面的内容是建立在对前面内容的深入理解和掌握的基础上的。同时多做习题和思考题，有助于对所学内容的深入理解。

第1章

热力学第一定律



重点内容提要:

1. 掌握热力学基本概念。
2. 掌握热力学第一定律，并明确其含义。
3. 掌握不同过程热和功的计算，并深刻体会可逆过程。
4. 掌握等温条件下理想气体的 ΔU 和 ΔH 的结论及计算。
5. 掌握实际气体的性质及实际气体的 ΔU 和 ΔH 的结论及计算。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 系统与环境

我们常把选取的研究对象称为系统，系统有两个特征，一是由大量微粒组成的宏观体系；二是受目前的科学理论控制。

我们常把系统之外且与系统密切相关的部分称为环境。

根据系统和环境之间物质和能量的交换关系，热力学体系可分为三类：

- (1) 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换的体系。
- (2) 封闭体系 体系与环境之间只有能量交换而没有物质交换的体系。
- (3) 孤立体系（或隔离体系） 体系与环境之间既无物质交换也无能量交换的体系。

系统的选择随着研究角度的不同而不同。例如，在一只盛水的玻璃杯中，水从环境中吸收热量变成水蒸气，若把水当作系统，其他物质（包括水蒸气）作为环境，则系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换，故为敞开系统；若把水和水蒸气都当作系统，则系统与环境之间就只有能量交换而没有物质交换，故为封闭系统。在热力学的内容中如不加以特殊说明，所谓系统都是指封闭系统。

系统还有一种分类法：即分为单相系统和多相系统。一个系统中，化学性质和物理性质均一的部分称为相，在不同的相之间有明显的界面。只有一个相的系统，称单相系统；具有两个或两个以上相的系统，称为多相系统。

对气体而言，不管有多少种气体，都是一相；对液体而言，如两者相互溶解，则形成一

个相，如互不相溶，混合时则形成有明显界面分开的两个液相；对固体而言，一般一种固体物质看成一相。

1.1.2 系统的性质

表征系统状态的物理量，如质量、体积、压力等，称为热力学变量（thermodynamic variable）。体系的性质分为两类：广度性质和强度性质。

广度性质（extensive properties）：也称容量性质，具有该类性质的变量与系统中物质的数量有关，具有加和性，在数学上是一次齐函数，如质量、体积、热力学能等。

强度性质（intensive properties）：具有该类性质的变量与体系中物质的本质有关，不具有加和性，在数学上是零次齐函数，性质只和系统所处的状态有关，和系统中的物质数量无关，如温度、压力、密度等。

在表征热力学体系时，要尽可能地多用强度性质的变量而少用广度性质的变量。在同一体系中，两个广度性质的变量的商是一个强度变量，比如：

$$V = \frac{m}{\rho}$$

式中， V 为体积； m 为质量； ρ 为密度。

1.1.3 状态函数与状态方程

状态是系统物理性质和化学性质的综合表现，例如，系统的宏观物理量及系统的化学组成与聚集状态确定后，系统的状态就确定了。

若系统的化学组成、聚集状态和宏观物理量中任何一个发生变化，则系统的状态就要发生变化，不再是原来的状态。状态函数就是描述系统状态的那些宏观物理量。状态函数有如下特点：

① 状态函数是状态的单值函数，与系统的历史和未来无关。只要系统状态一定，就有相应确定的状态函数；反之，状态函数一定时，那么系统的状态就确定了。

② 当系统的状态发生变化时，状态函数随之而变化。也就是说状态函数仅与系统的起始状态和终了状态有关，而与具体过程无关。

应当指出，体系各状态函数之间不是相互独立无关的，而是有着函数关系。例如，对一定量的理想气体体系，其 p 、 V_m 、 T 三者之间的关系为 $pV_m = RT$ 。将 p 作为函数， $p = f(T, V_m)$ 。因此体系的状态无需全部的性质来确定，只需明确几个独立变量，就可导出其他状态函数。经验表明，对于纯物质单相封闭体系，只需两个强度性质就可确定体系的状态。习惯上常用温度、压强作为独立变量，而把体系的其他性质作为 T 、 p 的函数，表示为： $Z = f(T, p)$ 。

状态函数的微小变量在数学上具有全微分的特性。例如，对于纯物质单相封闭体系，状态函数 $Z = f(T, p)$ ，那么全微分可表示为：

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-1)$$

1.1.4 过程与途径

体系从始态变化到终态称为过程；实现这一过程的具体步骤称为途径。

(1) 等温过程 体系起始状态温度和终了状态温度均等于环境温度的过程。

- (2) 等压过程 体系起始状态压力和终了状态压力均等于环境压力的过程。
- (3) 等容过程 体系起始状态体积和终了状态体积相等的过程。
- (4) 绝热过程 体系与环境之间没有热交换的过程。
- (5) 循环过程 体系起始状态和终了状态一致的过程。

1.1.5 热力学平衡态

热力学平衡态是指在一定条件下体系的各种性质均不随时间变化的状态。处于平衡态的体系应同时达到四种平衡。

(1) 热平衡 体系内各部分以及体系与环境之间温度相同 (若是绝热体系, 则体系和环境温度可以不同)。

(2) 力平衡 体系内各部分以及体系与环境之间没有不平衡的力存在, 即压力相同。

(3) 化学平衡 体系各物质之间发生化学反应时, 若体系的组成不随时间变化而变化, 则达到化学平衡。

(4) 相平衡 系统中各相的组成与数量均不随时间而变化, 即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在相间传递。

1.1.6 热和功

热和功是能量的两种传递形式, 功和热不是系统本身的能量, 而是系统与环境之间传递的能量。因此只有当系统经历一个过程时才有功和热。它们均有能量单位, 如焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。

热: 从宏观上讲是系统与环境之间由于温度差别而传递的能量; 从微观上讲是系统与环境间因粒子无序运动强度不同而交换的能量。以符号 Q 表示。 Q 符号规定如下: 系统从环境吸热, Q 为正值; 系统向环境放热, Q 为负值。 Q 的数值会随着具体途径 (或过程) 而变化, 故 Q 不是状态函数。

功: 从宏观上讲是体系与环境之间传递的除了热之外的能量; 从微观上讲是系统与环境间因粒子有序运动而交换的能量。以符号 W 表示。 W 符号规定如下: 系统对环境做功, 功为负值; 环境对系统做功, 功为正值。

在热力学中把功可分为两大类: 由于系统体积变化而与环境交换的功称为体积功或膨胀功; 除此之外的功就称为非体积功或非膨胀功。体积功计算通式如下:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (1-2)$$

式中, p_e 是环境压力。 W 的数值会随着具体途径 (或过程) 而变化, 故 W 不是状态函数。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 能量守恒和转化定律

自然界中的一切物质都具有能量, 能量既不会凭空产生, 也不会自行消灭, 能量有不同的形式, 不同形式的能量之间可以相互转化, 在转化过程中能的总量不变。

能量守恒和转化定律还有很多其他的表述, 如“第一类永动机是不能创造的”, 所谓第一类永动机是指不需要消耗环境任何能量而可以连续对环境做功的机器, 这种机器明显地违

背能量守恒原理。

1.2.2 热功当量

焦耳 (Joule) 和迈耶 (Mayer) 自 1840 年起, 历经 20 多年, 用各种实验求证热和功的转换关系, 得到的结果是一致的。即

$$1\text{cal}=4.1840\text{J}$$

这个值当时被大家公认为热功当量, 焦耳的实验为能量转化与守恒定律奠定了基础。

1.2.3 热力学能

能量从宏观上分为三类, 宏观物体因运动而具有的能量称为动能; 系统内部各种能量的总和称为热力学能 (或内能); 物体由于位置或位形而具有的能量称为位能 (或势能)。

热力学体系一般来讲具备三个特征: ①大量微粒组成的宏观体系; ②宏观静止的; ③不考虑外力场。

所以说, 热力学体系是不考虑动能和势能的, 只有热力学能。也就是说, 在热力学体系中能量的总体形式是热力学能, 能量的两种具体形式是热和功。

一个系统处于某一状态, 如果描述状态的物理性质和化学性质都有固定不变的数值, 那么这种状态称为平衡状态。平衡状态并不意味着物质的运动已经停止了, 实际上, 物质内部的分子、原子、电子等仍处在不停的激烈运动之中。因此, 平衡状态的物质仍具有一定的能量, 把系统内部各种形式能量的总和称为热力学能。其符号为 U , 单位是焦耳 (J)。

热力学能既然是系统内部能量的总和, 它就是系统本身的性质, 在一定状态下热力学能具有一定的数值, 与物质的量成正比, 所以热力学能是容量性质的函数。一个系统的热力学能的绝对数值目前还无法测定, 但这并不影响我们对问题的研究, 因为热力学研究问题时, 所关心的是系统发生一个过程与环境交换了多少能量, 热力学能改变了多少, 即只需要知道 ΔU 就可以了。

1.2.4 热力学第一定律的数学表达形式及意义

任何封闭系统的热力学能变化都是系统与环境间有热和功传递的结果。根据热力学第一定律, 在任何过程中, 系统热力学能的改变值 ΔU 等于变化过程中环境传递给系统的热和功的总和, 即

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

对于微小变化过程, 热力学第一定律可表示为:

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \quad (1-4)$$

热力学第一定律也可以表述为: 第一类永动机是不可能制成的。热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式。

1.3 三个特殊的过程与功的计算

1.3.1 准静态过程

在过程进行的每一瞬间, 体系都接近于平衡状态, 以致在任意选取的短时间 $\mathrm{d}t$ 内, 状态参量在整个系统的各部分都有确定的值, 整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态

所构成, 这种过程称为准静态过程。

准静态过程是一种理想过程, 实际上是办不到的。例如, 无限缓慢地压缩和无限缓慢地膨胀过程可近似看作为准静态过程。

1.3.2 可逆过程

可逆过程是热力学中极其重要的一种过程。假设系统从始态变到终态, 每一步都无限接近于平衡, 若系统再由终态变回到始态, 系统和环境都恢复原状, 而没有留下任何永久性的变化, 则系统由始态变到终态的过程称为可逆过程。如果不能使系统和环境都完全恢复原状, 则原过程称为不可逆过程。

没有因摩擦而造成能量损失的准静态过程就是一种可逆过程。过程中的每一步都可以向反方向进行, 且系统恢复原状后在环境中并不引起其他变化。

可逆过程具备如下特征:

①可逆过程进行时, 系统内部无限接近于平衡, 系统与环境之间也无限接近于平衡, 过程进行得无限缓慢。

②系统从始态变化至终态, 再由终态沿着原途径返回到始态, 环境也恢复到原状态, 即可以简单理解为方向可逆, 能量可逆。

③在可逆过程中, 系统对环境可逆膨胀时做最大功; 而环境对系统可逆压缩时做最小功。

可逆过程是一个理想的过程, 实际上并不存在。但实际过程可以无限地趋近于可逆过程。可逆过程在热力学中是非常重要的, 一些重要的状态函数的改变量可以通过可逆过程来计算。

1.3.3 绝热过程

在变化过程中, 体系与环境之间不发生热的传递, 就称为绝热过程。对那些变化极快的过程, 如爆炸、快速燃烧, 体系与环境来不及发生热交换, 那个瞬间可以近似作为绝热过程处理。

1.3.4 功的计算

设在定温下, 一定量理想气体在活塞筒中克服外压, 经过 4 种不同途径, 体积从 V_1 膨胀到 V_2 所做的功。

(1) 自由膨胀 (或真空膨胀)

$$W = -\int p_e dV = 0 \quad (1-5)$$

式中, p_e 为外压。

(2) 恒外压膨胀 (或压缩)

恒外压膨胀体积功见图 1-1。

$$W = -\int p_e dV = -p_e (V_2 - V_1) \quad (1-6)$$

(3) 理想气体等温可逆膨胀 (或压缩) 理想气体等温可逆膨胀体积功见图 1-2。

p_e 比 p_i 小无穷小, 即 $p_e = p_i - dp$ 下, 由 V_1 膨胀到 V_2 所做的功:

$$W = -\int p_e dV = -\int (p_i - dp) dV = -\int p_i dV \quad (1-7)$$