

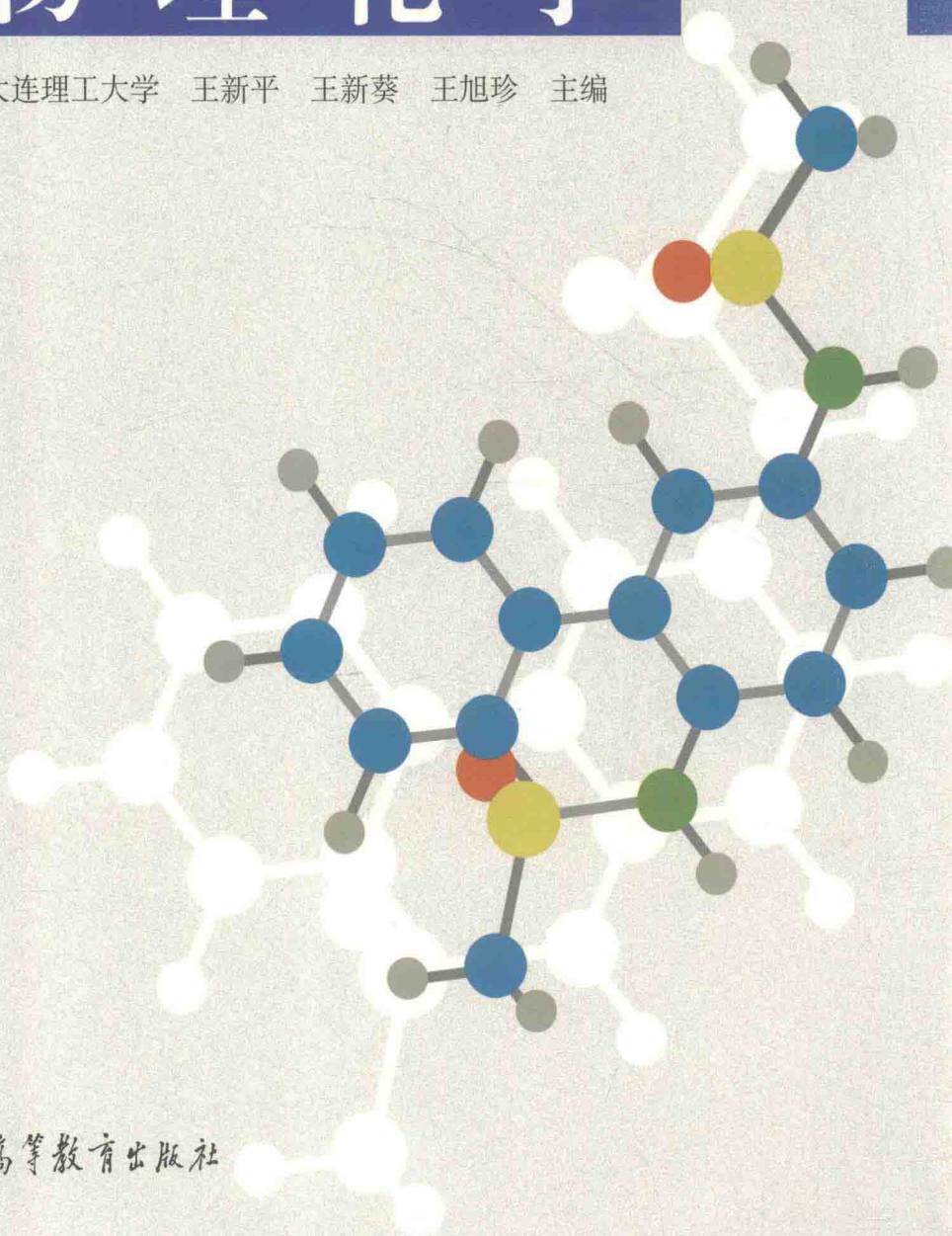


iCourse · 教材

物理化学

大连理工大学 王新平 王新葵 王旭珍 主编

高等教育出版社





iCourse · 教材

物 理 化 学

大连理工大学 王新平 王新葵 王旭珍 主编



高等教育出版社·北京

内容提要

本书为新形态、少学时《物理化学》教材,适用于高等学校化工、能源、环境、生物、材料、药学、医学、农学、地质、食品等专业40~64学时物理化学专业基础课教学。

本书共分为9章,包括热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律、多组分单相系统热力学、多组分多相系统热力学、相图、界面化学、化学反应动力学、电化学和胶体化学。

为便于在教学中更好地实现对学生的个性化培养,本书还给出了诸多为开拓学生创新思维、培养学生创新能力的微视频、有利于教学的电子教案、便于学生预习和复习的学习重点。此外,本书还配套有中国大学MOOC网站(<http://www.icourses.cn/ocx/>)开设的大连理工大学物理化学在线开放课程。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 王新平,王新葵,王旭珍主编. --北京:
高等教育出版社,2017.3

iCourse·教材

ISBN 978-7-04-047469-5

I. ①物… II. ①王… ②王… ③王… III. ①物理化
学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第027847号

策划编辑	翟 怡	责任编辑	沈晚晴	封面设计	于文燕	版式设计	马敬茹
插图绘制	杜晓丹	责任校对	刘春萍	责任印制	田 甜		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京宏伟双华印刷有限公司

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2017年3月第1版
印 次 2017年3月第1次印刷
定 价 27.60元

开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 15
字 数 320千字
购书热线 010-58581118

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 47469-00

前 言

物理化学是研究物质变化限度、变化速率的规律,以及相应能量转化规律的科学。它是化工、能源、环境、生物、材料、药学、医学、农学、地质、食品等专业的重要专业基础课。为适应上述多个专业的教学目标和用少学时(40~64学时)进行本课程教学的要求,我们编写了这部《物理化学》教材。

本书具有下述重要特点:

(1) 本书为新形态教材。为便于在教学中更好地实现对学生的个性化培养,书中除文字内容外,还给出了很多有利于开拓学生创新思维、培养学生创新能力和开阔学生视野的微视频。部分习题也给出了微视频,以启发学生思维,提高学生解决实际问题的能力,或拓展学生的知识面。

(2) 以培养学生解决实际问题的能力为目标而构架知识模块。本书虽然对应的教学学时较少,但对于解决问题所需的重要基础知识构架更加清晰和实用。本书将物理化学知识体系梳理得更加便于自学,紧扣科研和生产应用实例,从而达到既有利于学生学习,又有利于学生应用这些理论实现创新的双重目的。

(3) 为了便于学生在预习和复习中更好地理解、掌握和运用其中最重要的理论,达到用较少的学时即可更好地把握和运用物理化学的主体知识、分析和解决问题这一目标,本书在每一节中都给出了相应的学习重点,并配有有利于教学的电子教案。

(4) 为了便于学生自我检验和教师对学生学习情况进行测试,本书将习题分成了两个层次。对于需要运用综合性知识解决的问题,相应题号上标有“*”号,其余为重点基础知识问题。

本书的编写充分参考和借鉴了诸多高校一线教师的教学经验。参加本书编写工作并做出重要贡献的编者如下,在此表示由衷的谢意。

新疆大学	甄卫军
吉林化工学院	张建坡 金星
仲恺农业工程学院	李英玲
沈阳工业大学(辽阳)	薛斌
辽宁石油化工大学	刘道胜
辽宁何氏医学院	刘洋
湖北理工学院	焦元红
广东石油化工学院	周建敏

王新平 王新葵 王旭珍

于大连理工大学

2016年10月31日

目 录

概论	1	第 2 章 热力学第二定律和热力学	
第 1 章 热力学第一定律	4	第三定律	25
1.1 系统的状态和变化过程	4	2.1 理想气体的绝热可逆过程	25
1.2 热和功的关系	6	2.2 卡诺循环	26
1.3 体积功	7	1. 经典的热力学第二定律	26
1. 准静态过程	9	2. 卡诺定理	27
2. 可逆过程	11	2.3 克劳修斯不等式和熵增	
1.4 定容热和定压热	12	原理	28
1. 定容热	12	1. 熵的定义式	29
2. 定压热	12	2. 克劳修斯不等式	29
3. 摩尔定容热容和摩尔定压热容	13	3. 熵增原理	30
4. 定容过程的 ΔU 和定压过程		2.4 pVT 变化和相变化熵变的	
的 ΔH	14	计算	31
1.5 理想气体	14	1. 环境的熵变	31
1. 理想气体模型	14	2. 系统的熵变	31
2. 理想气体的热力学能和焓	15	2.5 热力学第三定律	34
3. 单原子、双原子理想气体的 $C_{V,m}^{\ominus}$		1. 热力学第三定律的提出	34
和 $C_{p,m}^{\ominus}$	15	2. 标准摩尔熵	34
4. 理想气体的热力学能变和焓变的		3. 化学反应熵变的计算	35
计算	16	2.6 过程的自发性判据	36
1.6 相变热	17	1. 亥姆霍兹函数	36
1. 液体的饱和蒸气压	17	2. 亥姆霍兹函数判据	36
2. 液体的沸点	18	3. 吉布斯函数	37
3. 固体的熔点	18	4. 吉布斯函数判据	38
4. 相变热	18	2.7 重要的热力学函数关系式	39
1.7 化学反应热	19	1. 热力学基本方程的导出	40
1. 化学反应进度	20	2. 热力学基本方程的应用	40
2. 化学反应的摩尔焓变和标准摩尔		2.8 克拉佩龙方程	42
焓变	20	1. 克拉佩龙方程的导出	42
3. 化学反应热	22	2. 克劳修斯-克拉佩龙方程	43
习题	22	习题	45

第3章 多组分单相系统热力学	48
3.1 多组分液态系统组成的表述	48
1. 物质 B 的摩尔分数	48
2. 物质 B 的质量分数	49
3. 物质 B 的质量摩尔浓度	49
3.2 多组分均相系统的热力学基本方程	49
1. 偏摩尔量	50
2. 化学势	51
3. 多组分均相系统的热力学基本方程	52
3.3 实际气体	53
1. 实际气体的节流过程	53
2. 实际气体的状态方程	55
3. 实际气体的化学势	55
3.4 稀溶液	57
1. 稀溶液的两个经验定律	57
2. 稀溶液的依数性	59
3. 理想稀溶液	61
3.5 液态混合物	63
1. 理想液态混合物	63
2. 实际液态混合物	64
3.6 均相系统的化学平衡	66
1. 化学平衡点的特点	66
2. 范特霍夫定温方程和化学反应标准平衡常数	68
3. 范特霍夫定温方程的应用	70
习题	71
第4章 多组分多相系统热力学	74
4.1 多组分多相系统的热力学基本规律	74
1. 多组分多相系统的热力学基本方程	74
2. 物质 B 在两相之间平衡	75
3. 化学平衡和反应自发方向	76
4.2 没有平衡限度的多相化学反应	76
1. 固体物质 B 的化学势	76
2. 没有平衡限度的固相反应	76
3. 其他类型没有平衡限度的反应	77
4. 固体化合物的分解压	78
4.3 有平衡限度的多相化学反应	79
习题	80
第5章 相图	83
5.1 相律	83
1. 独立组分数	83
2. 自由度 f	84
5.2 单组分系统相图	84
1. 水的相图	85
2. 二氧化碳的相图	86
3. 超临界流体的性质和应用	87
5.3 二组分液体完全互溶的气-液相图	88
1. $p-x$ 相图	88
2. $t-x$ 相图	89
3. 精馏原理	90
4. 有共沸物生成的 $t-x$ 相图	91
5.4 完全不互溶二组分液体的液-液及气-液相图	93
5.5 液态部分互溶的液-液、气-液相图	95
1. 液态部分互溶的液-液相图	95
2. 液态部分互溶的液-液、液-气相图	96
5.6 二组分液-固相图	97
1. 液相完全互溶、固相完全不互溶的相图	97
2. 液相完全互溶、固相部分互溶的相图	101
习题	104
第6章 界面化学	109
6.1 表面张力和表面能	109
1. 表面功	110
2. 定温、定压下, 表面的自发减小	

趋势	110	1. 平行反应	143
3. 影响表面张力的因素	111	2. 对行反应	144
6.2 液体表面的热力学性质	112	3. 连串反应	145
1. 弯曲液面的附加压强	112	4. 推导总包反应微分速率方程的 近似处理	146
2. 由附加压强导致的毛细管 现象	114	5. 总包反应的活化能	148
3. 弯曲液面的饱和蒸气压	115	7.6 催化剂对反应的影响	149
4. 溶质在溶液表面的吸附	116	1. 催化剂的基本特征	149
5. 表面活性剂在溶液中的分布	117	2. 多相催化和均相催化的特点	150
6. 表面铺展和润湿	118	3. 固相催化剂的常规组分	150
6.3 物质的亚稳状态	119	4. 固体催化剂表面的活性中心	151
1. 过饱和和蒸气	120	习题	151
2. 过热液体	120	第8章 电化学	157
3. 过冷液体	121	8.1 电解质溶液	157
4. 过饱和溶液	122	1. 电解质溶液的导电机理和 法拉第定律	158
6.4 固体表面对气体的吸附	122	2. 电解质溶液的电导	160
1. 物理吸附和化学吸附	123	3. 电解质溶液的活度	161
2. 兰缪尔吸附	123	8.2 原电池和电动势	162
3. BET 多分子层吸附	126	1. 可逆电池与不可逆电池	163
习题	127	2. 可逆电极的类型	164
第7章 化学反应动力学	129	3. 可逆电池电动势的测定及电池 表示法	166
7.1 反应的微分速率方程和 积分速率方程	130	4. 可逆电池电动势与参加反应各 物质活度的关系	168
1. 反应的微分速率方程	130	5. 电极电势	169
2. 反应的积分速率方程	131	6. 由电极电势计算电池的电动势	171
7.2 微分速率方程的建立 方法	134	8.3 电动势测定的应用	173
1. 实验方法	135	1. 原电池的设计	173
2. 反应级数的确定方法	135	2. 由电池电动势及其温度系数求 电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 Q_r	174
7.3 反应机理	137	3. 由标准电动势 $E_{MF}^\ominus$ 计算氧化 还原反应的标准平衡常数	175
1. 元反应的反应分子数	138	4. 由标准电动势 $E_{MF}^\ominus$ 计算难溶盐的 活度积	176
2. 元反应的质量作用定律	138	5. 测定电解质溶液的离子平均 活度因子 $\gamma_\pm$	177
3. 反应速率控制步骤	139		
7.4 反应速率系数与温度的 关系	139		
1. 范特霍夫规则	140		
2. 阿仑尼乌斯方程	140		
7.5 复合反应	142		

8.4 电极过程	178	3. 高分子溶液的黏度	205
1. 分解电压	178	4. 高分子溶液的盐析	205
2. 极化作用和超电势	180	5. 高分子化合物的溶胀	205
3. 电解时的电极反应	182	习题	206
4. 电化学能源	183	附录	207
习题	186	附录 1 部分基本物理常数 (物理常量)	207
第 9 章 胶体化学	189	附录 2 水的蒸气压	208
9.1 胶体分散系统的定义、 分类与基本性质	189	附录 3 临界参数	211
1. 分散系统的定义及分类	189	附录 4 物质的标准摩尔生成焓、 标准摩尔生成吉布斯函 数、标准摩尔熵和标准 摩尔定压热容	213
2. 典型的胶体分散系统	190	附录 5 某些有机化合物的 标准摩尔燃烧焓 (25 °C)	219
3. 胶体分散系统的基本性质	191	附录 6 标准电极电势 (298.15 K)	220
9.2 溶胶	192	附录 7 常用于物理化学量的 一些希腊文字	225
1. 溶胶的制备与纯化	192	物理化学新形态资源索引	226
2. 胶体的电动现象	194		
3. 溶胶粒子带电荷的原因	197		
4. 溶胶的胶团结构	197		
5. 溶胶的稳定性与聚沉	199		
9.3 高分子溶液	202		
1. 高分子溶液的渗透压	203		
2. 唐南平衡	204		

概 论

物理化学是化学科学的一个分支,它由物理学的基本规律出发,研究化学变化过程的规律,因此被称为物理化学。物理化学除主要研究化学变化过程的规律(平衡规律和速率规律)外,还研究物质系统发生压强(p)、体积(V)、温度(T)变化(简称 pVT 变化)和相变化(即气、液、固聚集形态变化)的规律,以及与这些变化密切相关的物质结构和性质的变化。

就物理化学的范畴而言,其内容可大致分为化学热力学、化学动力学、界面化学、电化学、量子化学和统计热力学等。

1. 化学热力学

化学热力学是研究和解决变化过程的能量效应和平衡规律的科学。化学热力学研究的对象是包含大量粒子(分子、原子和离子)的宏观系统。由化学热力学可以有效地判断该宏观系统在 pVT 变化、相变化和化学变化过程中的热效应、自发变化的方向和限度。由化学热力学,还可以计算得到利用自发过程索取的最大非体积功(如电能、光能)。反之,对于一个非自发过程,也可由化学热力学计算得到让它能够进行时必需输入的非体积功。因此,化学热力学奠定了现代物理化学的基础,它是化学、化工研究人员和设计人员科技创新不可或缺的科学理论。

本书对该部分内容进行了较详细的表述,致力于让学生对该部分内容学深学透,达到学以致用。

2. 化学动力学

在通常情况下,化学动力学指的是宏观动力学,其研究的对象是宏观系统。化学动力学主要研究各种因素(包括反应参与物的浓度、反应温度、催化剂、溶剂、光、微波等)影响反应速率的规律和反应机理。

如前所述,化学热力学能够给出宏观系统物质变化过程的能量效应及过程的自发方向和限度。但是,它却无法预测该过程达到指定程度所需的时间和应该如何控制反应条件。如果将化学热力学概括为判断宏观系统变化过程自发方向、限度和相关能量的科学,那么,化学动力学便可概括为如何不可逆地实现这些过程的科学。对于一个化学反应而言,假如其真实的化学反应机理能够得到确认,则不难提出加速(或抑制)反应的有效方法。因此,研究反应条件与反应速率的关系,从而推测反应机理的宏观动力学研究也是极为重要的。

3. 界面化学

物质的分子、原子处于界面时比处于体相中时具有显著高的位能,这必然使得高度分散的系统(如纳米材料)在热力学性质上与常规宏观系统差别很大。因此,该部分内容是对高度分散系统在其化学热力学特殊性方面的补充。

4. 电化学

电化学研究通过多相、多组分带电荷粒子系统使化学能与电能之间相互转化时,系统状态变化和能量转化的程度之间,以及系统状态变化与能量转化速率之间的规律。因此,它既涉及化学热力学,又与化学动力学紧密相关。可以认为,该部分内容是对化学热力学和化学动力学的深入扩展。

5. 量子化学

量子化学研究的对象是单一原子、离子、分子或原子簇。它探求原子结构、分子结构,从而揭示化学键的本质、分子的性质与其内部化学键之间的关系。该部分内容理论性很强,较少的学时难以使学生对该部分内容形成深透的认识。因此,建议理科化学专业对该部分内容单独设课。正是由于这一原因,该部分内容未列入本书中。

6. 统计热力学

组成宏观系统的大量微观粒子(分子、原子和离子)在瞬间所处的能态是不尽相同的(例如,因其中一个电子或几个电子被激发到高能级,或因分子内键长、键角的振

动使粒子处于高能级)。在指定的宏观条件下,这些大量微观粒子在能态分布上有一定的规律。在指定宏观条件下,一个宏观系统所表现的某一特性必定是其所包含的各不同能态粒子相应特性的统计平均结果。统计热力学研究,就是通过数学统计的方法,在量子化学研究的基础上得到不同条件下粒子在各能态上最易出现的分布,并由相应分布统计预测系统的热力学性质。从这个意义上说,统计力学是架设在微观物理化学研究(量子化学)和宏观物理化学研究(化学热力学和化学动力学)之间的“桥梁”。由统计热力学,可以把量子化学研究结果与化学热力学和化学动力学紧密地联系起来。限于学时要求,本书未将该部分内容列入其中。

第 1 章

热力学第一定律



1.1 节
PPT

1.1 系统的状态和变化过程

本节重点：

- (1) 状态函数的性质；
- (2) 典型变化过程的特点。



1-1
微视频
化学热力学
学前导引

组成物质的分子、原子及其他更小的粒子,都处于永恒的运动中。因此,在任何指定的时间范围内,在不同的空间之间,都可能存在物质传递和能量传递。这样,热力学研究的对象就不得不指明研究的物质和空间,即**系统**。相应地,系统以外的物质和空间就构成了该系统的**环境**。

根据系统与环境之间的关系,系统分为以下三类:

- ① **敞开系统**: 系统与环境之间既有物质的传递,也有能量的传递。
- ② **封闭系统**: 系统与环境之间只有能量的传递,而没有物质的传递。在封闭系统中,物质的质量是守恒的。
- ③ **隔离系统**: 系统与环境之间既没有物质的传递,也没有能量的传递。在隔离系统中物质的质量和能量都是守恒的。

系统的状态是指系统所有宏观物理性质和化学性质一定时的形态。化学热力学用系统的状态函数来描述系统的状态。**状态函数**有如下性质:

系统的状态一定,则其状态函数一定。当系统的状态发生变化时,其状态函数的改变量只取决于系统的始态和终态,而与系统变化的途径无关。即,状态函数的改变量总是等于系统终态的函数量值与系统始态的函数量值之差。例如,温度 T 和体积 V 是状态函数,当系统从一个状态 (n, T_1, V_1) 变化至另一个状态 (n, T_2, V_2) 时,状态函数 T 的改变量即为 $\Delta T = T_2 - T_1$ 。如果 T 的改变量很小,则为 $dT = T_2 - T_1$; 同样, V 的改变量为 $\Delta V = V_2 - V_1$, 或 $dV = V_2 - V_1$ 。

在物理化学课程中,还要学习到许多状态函数。例如,压强 p 、热力学能 U 、焓 H 、热容 C 、亥姆霍兹函数 A 、吉布斯函数 G 、密度 ρ 、化学势 μ , 等等。当系统发生变化时,它们的改变量均与系统变化的途径无关,而取决于变化的始态和终态。

系统的状态用状态函数来描述,如果系统的状态一定,则描述系统的全部状态函数就确定了。对于定量、组成不变的均相流体(即气体或液体)系统,其状态只需两个独立的状态函数即可得到确定。即当两个独立的状态函数的量值一定时,其他任一状态函数的值就都确定了。当然,这些状态函数均可由该两个独立的状态函数给出。例如, $V = f(T, p)$ 。

状态函数可分为广度性质的状态函数和强度性质的状态函数。广度性质的状态函数与系统中所含的物质的量成正比,有加和性。将系统 1(体积为 V_1 , 温度为 T , 压强为 p) 和系统 2(体积为 V_2 , 温度为 T , 压强为 p) 中间的插板抽开,使之组合成新系统,则新系统的体积 V 是原来两个系统体积的加和($V = V_1 + V_2$)。因此,体积 V 是广度性质的状态函数。强度性质与系统中所含物质的量无关,无加和性。例如, T 和 p 都是强度性质的状态函数。在上例中所得新系统的温度和压强仍为 T 和 p 。

一种广度性质的函数与另一种广度性质函数的比值则为强度性质的函数。例如,体积 V 是广度性质的函数,而摩尔体积 $V_m = V/n$ 则是强度性质的函数;同理,质量 m 是广度性质的函数,而密度 $\rho = m/V$ 则是强度性质的函数。当然,两种广度性质的函数的加和则仍是广度性质的函数。

系统从一个状态变化到另一个状态的经历,称为系统的变化过程。系统的变化过程可分为下列不同的过程:

① 定温过程:过程中系统的温度始终等于环境的温度,且保持恒定,即 $T_1 = T_2 = T_{su}$ (T_{su} 表示环境的温度)。

② 定压过程:过程中系统的压强始终等于环境的压强,且保持恒定,即 $p_1 = p_2 = p_{su}$ (p_{su} 表示环境的压强)。例如,水在常压(101.325 kPa)、100 °C 下蒸发为 101.325 kPa 压强下的水蒸气就是定压过程。

③ 定容过程:系统的状态虽在变化,但其体积始终保持恒定,即 $V_1 = V_2$ 。例如,物质在不锈钢高压釜中进行的化学反应就是定容过程。

④ 绝热过程:在系统状态变化的过程中,系统与环境间没有热量传递,即 $Q = 0$ 。例如,在绝热良好的系统中发生的过程,瞬间发生的爆炸反应(来不及传热)等。

⑤ 对抗恒外压过程:系统在其体积膨胀或压缩的过程中所对抗的环境压强 p_{su} = 常数。在该过程中,系统的压强有可能与环境压强 p_{su} 完全无关。气体向真空膨胀属

于对抗恒外压过程。

⑥ **循环过程**: 系统经变化后又回到原来的始态, 即系统的终态和始态是同一状态。显然, 对于循环过程, 所有状态函数的改变值一定为 0。

记住这些过程的不同特点, 对于学习物理化学, 导出和正确使用合适的公式, 以计算热力学状态函数的改变值是极为重要的。

系统的变化过程还可分为 pVT 变化过程、相变化过程和化学变化过程。物理化学的学习一般按此顺序循序渐进。



1.2 节

PPT

1.2 热和功的关系

本节重点:

- (1) 热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 的应用;
- (2) 热力学能 U 的构成。

热和功是系统与环境之间传递的两种能量形式。

因系统与环境之间的温度差而引起的能量传递形式, 称为热, 以符号 Q 来表示。过程热 Q 的正、负, 是以系统得到还是失去热量来表述的。当系统(从环境吸热)得到热量时, 规定 Q 的值为正, 即 $Q > 0$; 反之, 当系统失去热量(向环境放热)时, 则规定 $Q < 0$ 。这样, 一定有 $Q_{sy} = -Q_{su}$, 即系统得到的热等于环境失去的热。这是因为, 系统得到了多少热量, 环境就必然失去了多少热量。

由于系统与环境之间存在压强差或其他力而引起的能量传递形式, 称为功, 以符号 W 表示。过程功 W 的正、负规定与 Q 的规定相同。当系统从环境得到功时, 规定 $W > 0$; 当系统对环境做功时(环境得到功)时, 规定 $W < 0$ 。功可分为体积功和非体积功。体积功 W_v 是由系统与环境之间的压强差导致系统体积变化而引起的。

系统膨胀是系统对环境做体积功, $W_v < 0$; 系统被压缩是环境对系统做体积功, $W_v > 0$ 。非体积功用 W' 表示, 它包括体积功以外的所有功, 如电功、摩擦功等。

当系统从某一确定的状态 I 变化至另一确定的状态 II 时, 对于系统所有的状态函数而言, 其改变量都已确定, 但热和功则仍为变数, 如图 1.1 所示。这是因为热和功不是状态函数, 它们因过程的具体形式不同而不同。为了将其与状态函数进行区别, 微量的热和微量的功分别用 δQ 和 δW 表示。

经过长期的研究, 人们发现, 热和功都不是状态函数, 它们的大小与变化的过程有关。但是, 二者的加和($Q+W$)却明显表现为一个状态函数的性质。即当系统从上述某一确定的状态 I 变化至另一确定的状态 II 时, 无论

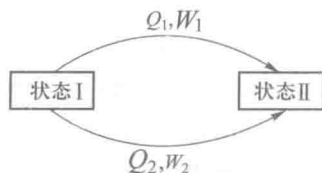


图 1.1 热和功的大小均和具体的过程有关

通过什么样的过程进行,只要状态 I 和状态 II 确定,则 $Q+W$ 这一加和就是定值。在图 1.1 中,即 $Q_1+W_1=Q_2+W_2$ 。这就是说,当系统发生变化时,给予环境或从环境得到的总能量 $Q+W$,一定与一个描述其内部能量状态函数的改变值相等。这个状态函数称为热力学能,用符号 U 表示。于是,上述系统从一个确定的状态 I 变化至另一个确定的状态 II 时, $Q+W$ 为定值的实质即可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (\text{封闭系统}) \quad (1-1)$$

$$\text{或 } dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{封闭系统}) \quad (1-2)$$

这样,19 世纪 40 年代由英国物理学家焦耳 (Joule)、德国物理学家迈耶 (Mayer) 和亥姆霍兹 (Helmholtz) 提出的热力学第一定律 (能量既不能创生,也不能消灭,它只能从一种形式转变为另一种形式) 和热功转化当量关系就有了上述明确的数学表示。

不需要环境提供能量就可以对环境做功的机器被称为第一类永动机。热力学第一定律否定了第一类永动机存在的可能性。任何一种能动的机器,其系统经过一个循环时 $\Delta U = 0$,此时它对环境可做的功 $-W = Q$ 。当它从环境吸收的热量为 0 时,就不会对环境做功。这就是说,第一类永动机不可能存在。

热力学能 U 是表述系统内部一切能量 (包括分子之间相互作用的势能,分子的平动、转动、振动动能,电子的结合能,原子核能等) 的状态函数。由于人们尚无法得知系统在所有层次上粒子的动能和粒子之间 (如构成电子的更小粒子之间) 相互作用的势能,因此系统在任一指定的状态 i ,其热力学能的绝对值 U_i 都是未知的。尽管如此,当系统的状态发生改变时,系统热力学能的改变量 ΔU 仍可通过描述系统状态的可测状态函数 (p, V, T) 的改变量得到准确的计算。

1.3 体积功



1.3 节

PPT

本节重点:

- (1) 体积功计算公式 $W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{su}} dV$ 在不同过程中的应用;
- (2) 准静态膨胀过程和准静态压缩过程的特点;
- (3) 可逆过程模型的特点。

如图 1.2 所示,汽缸内储有一定量气体,活塞的截面积为 A ,环境施加于活塞上的压力为 F ,设活塞在该作用力方向上的位移为 dl ,系统体积因此而改变 dV ,则环境对系统做体积功 δW_V :

$$\delta W_V = F dl = \left(\frac{F}{A} \right) (A dl)$$

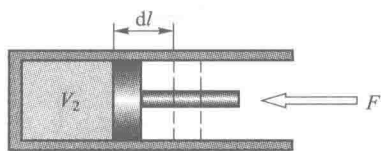


图 1.2 环境对系统做功

在上式中, dV 为正值, 使得 Adl 也为正值。又 $Adl = -dV$ ($V_2 - V_1$ 是负值)。于是

$$\delta W_V = -p_{su} dV \quad (1-3)$$

当活塞移动使系统体积由 V_1 减小到 V_2 时, 过程的功为

$$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV \quad (1-4)$$

这就是过程体积功的计算公式。

上述体积功的计算公式(1-4)适用于系统的任何过程。只要向该公式中引入过程的具体条件(例如, 过程中环境的压强 p_{su} 是否改变, 系统压强 p 与环境压强是否相等), 即可得到过程体积功的具体计算公式。

【例 1.1】 如图 1.3 所示, 理想气体在温度 $T = 298 \text{ K}$ 由 0.10 m^3 对抗恒外压 0.10 kPa (一个砝码对系统形成的压强 p_w) 膨胀到相同温度的 0.40 m^3 。求过程的体积功, 并在 $p-V$ 图上用面积表示该体积功。

解: $W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV$, 因为 p_{su} 为恒外压, 所以

$$W_V = -p_{su}(V_2 - V_1) = -0.10 \times (0.40 - 0.10) \text{ kJ} = -30 \text{ J}$$

即系统对环境做体积功 30 J 。该体积功如图 1.4 所示。

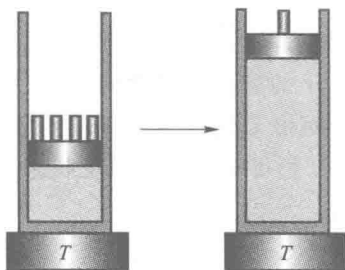


图 1.3 一步对抗恒外压膨胀过程

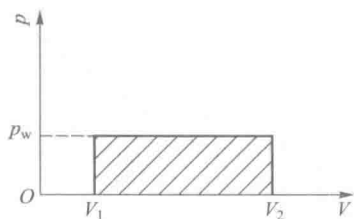


图 1.4 一步对抗恒外压膨胀的体积功

【例 1.2】 如图 1.5 所示, 理想气体在温度 $T = 298 \text{ K}$ 由 0.10 m^3 先后对抗恒外压 0.30 kPa , 0.20 kPa 和 0.10 kPa 最终膨胀到相同温度的 0.40 m^3 (每次系统膨胀达平衡后再继而进行下次膨胀)。求过程的体积功, 并在 $p-V$ 图上用面积表示该体积功。

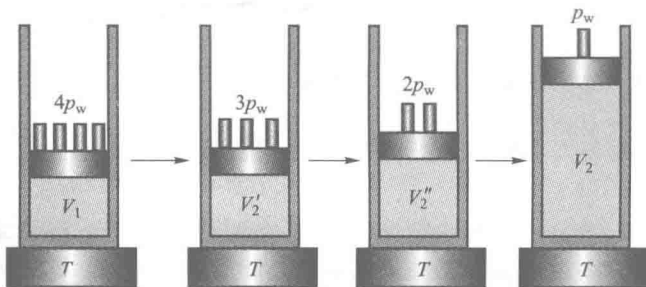


图 1.5 三步对抗恒外压膨胀过程

解:

$$4p_w V_1 = 3p_w V'_2, \quad V'_2 = \frac{4p_w V_1}{3p_w} = \frac{4 \times 0.10 \text{ m}^3}{3} = 0.13 \text{ m}^3$$

$$3p_w V'_2 = 2p_w V''_2, \quad V'_2 = \frac{3p_w V'_2}{2p_w} = \frac{3 \times 0.13 \text{ m}^3}{2} = 0.20 \text{ m}^3$$

$$W_V = -3p_w(V'_2 - V_1) - 2p_w(V''_2 - V'_2) - p_w(V_2 - V''_2) \\ = [-0.30 \times (0.13 - 0.10) - 0.20 \times (0.20 - 0.13) - 0.10 \times (0.40 - 0.20)] \text{ kJ} = -43 \text{ J}$$

即系统对环境做体积功 43 J。该体积功如图 1.6 所示。

【例 1.3】如图 1.7 所示,理想气体在温度 $T = 298 \text{ K}$ 由 0.10 m^3 经准静态过程定温膨胀到体积为 0.40 m^3 、压强为 0.10 kPa 。求过程的体积功,并在 p - V 图上用面积表示该体积功。

解: $W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{su}} dV$, 系统的压强 p 与环境压强 p_{su} 相差极其微小,可以看作 $p = p_{\text{su}}$, 则过程的体积功的公式可变为

$$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p dV。 \text{ 于是}$$

$$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{根据题意, } n = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \times 0.40}{8.314 \times 298} \text{ mol} = 0.016 \text{ mol}$$

$$\text{则 } W_V = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(-0.016 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{0.40}{0.10} \right) \text{ J} = -55 \text{ J}$$

即系统对环境做体积功 55 J。该体积功如图 1.8 所示(弧线 $ABCD$ 以下的面积)。

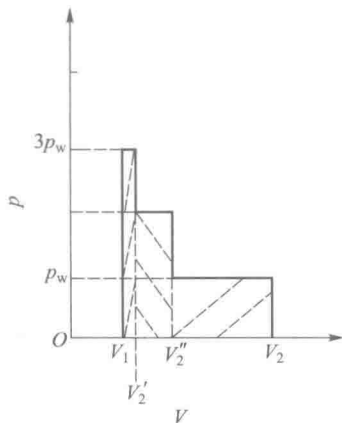


图 1.6 三步对抗恒外压膨胀的体积功



1-2

视频

三次对抗恒

外压做功

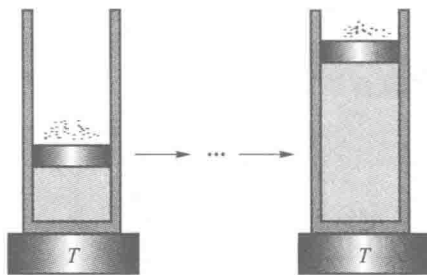


图 1.7 准静态膨胀过程

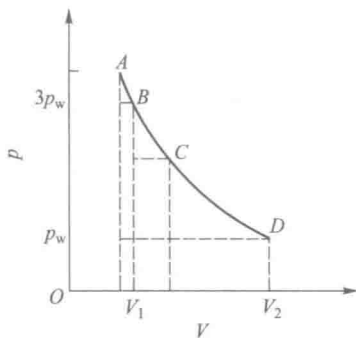


图 1.8 准静态膨胀过程的体积功

1. 准静态过程

前已述及,功不是状态函数,它的大小和系统经过的具体过程直接相关。这已经通过例 1.1~1.3 的计算结果,表现得很清楚。在上述三个例子中,虽然系统变化的始态和终态都相同,但系统膨胀对环境做功的大小却完全不同。

在例 1.3 中,在每取走一粒细沙的瞬间,系统的压强比环境的压强大 dp ,而系统再次达到平衡后其压强又再次与环境的压强相等。这样,系统就是由始态交错地经由无限接近于平衡的状态和平衡的状态逐渐到达终态,整个过程必然进行得无限缓慢,这样的过程称之为准静态过程。