

中等专业学校试用教材

# 物 理 化 学 基 础

南京机械专科学校 顾克承 主编  
山东省机械工业学校 石金声



机 械 工 业 出 版 社

5132/06

中等专业学校试用教材

# 物理化学基础

南京机械专科学校 顾克承  
山东省机械工业学校 石金声 主编



机械工业出版社

**物理化学基础**

南京机械专科学校 顾克承  
山东省机械工业学校 石金声 主编  
责任编辑 周有德

\*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本  $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张  $13 \frac{1}{2}$ ·字数 331千字

1985年12月北京第一版·1985年12月北京第一次印刷

印数 0,001—4,100·定价 2.60元

\*

统一书号: 15033·6098

## 前 言

本书是根据第一机械工业部中等专业学校铸造专业教学计划（试行，1981年10月）和《物理化学基础》教学大纲（试行，1981年12月定稿）编写的。适合于招收高中毕业生的中等专业学校热、铸、锻等热加工专业作为教材使用。也可供从事热加工生产的中等技术人员和技术工人参考。

在编写过程中坚持了理论联系实际和少而精的原则；着重从物理意义上阐述物理化学中的概念和原理，尽量少用数学推导，以求减少课程的抽象性便于学生接受和掌握。由于各专业的要求不同，书中带\*号部分为选修内容，请根据具体情况，酌情取舍。

本书采用法定单位制。在个别例题中出现 cal（卡）和 atm（大气压），但终算均换算成法定单位。

参加本书的编写人员有：徐世麟（编写第四、五、七章）罗炽盛（编写第一章），石金声（编写绪论、第六章和实验）顾克承（编写第二、三章）。由南京机械专科学校顾克承任主编，山东省机械工业学校石金声任副主编。主审为南京金陵石油化学总公司钱受仁副教授。编写时参考了吉林工业大学、吉林工学院的《物理化学》，大连工学院、西安交通大学的《物理化学》、南京大学物理化学教研室的《物理化学》，复旦大学的《物理化学实验》等书，在此谨向原编者致谢。此外，在德阳参加审稿会的与会同志提供了许多宝贵意见，特别是周文衡老师对第一章进行了细致的修改工作，在此一并表示谢意。

限于编写者的水平，错误与不妥之处，在所难免，衷心欢迎读者批评指正。

编者

# 目 录

前言		
绪论	1	
第一章 热力学第一定律	2	
§ 1-1 基本概念	2	
§ 1-2 热和功及可逆过程	4	
§ 1-3 热力学第一定律	8	
§ 1-4 焓	9	
§ 1-5 热容	12	
§ 1-6 热力学第一定律在理想气体中的应用	19	
§ 1-7 热力学第一定律在相变过程中的应用	23	
§ 1-8 化学反应的热效应	24	
§ 1-9 生成热和燃烧热	27	
§ 1-10 反应热与温度的关系	29	
* § 1-11 热平衡的计算实例	34	
本章小结	36	
思考题	39	
习题	40	
第二章 热力学第二定律	42	
§ 2-1 热力学第二定律	42	
§ 2-2 熵和熵变 ( $\Delta S$ )	43	
§ 2-3 熵变的计算	46	
§ 2-4 功函与自由能	51	
§ 2-5 简单过程中 $\Delta G$ 的计算	54	
§ 2-6 自由能变化与温度的关系	55	
§ 2-7 热力学计算举例	57	
本章小结	59	
思考题	60	
习题	60	
第三章 化学平衡	62	
§ 3-1 化学反应等温方程式	62	
§ 3-2 化学反应标准自由能的变化	64	
§ 3-3 多相反应的平衡常数与分解压	67	
§ 3-4 平衡常数与温度的关系	69	
§ 3-5 平衡常数的计算方法	73	
本章小结	79	
思考题	80	
习题	81	
第四章 溶液和相平衡	82	
§ 4-1 化学位	82	
§ 4-2 稀溶液	87	
§ 4-3 理想溶液	93	
§ 4-4 实际溶液	95	
§ 4-5 活度	96	
§ 4-6 相律	101	
§ 4-7 单元系相图	105	
§ 4-8 克莱普朗-克劳修斯方程式	107	
§ 4-9 二元系相图	111	
本章小结	114	
思考题	114	
习题	115	
第五章 电化学	118	
§ 5-1 可逆原电池的电动势	118	
§ 5-2 电极电位	124	
§ 5-3 电动势的计算及其应用	131	
§ 5-4 浓差电池	135	
本章小结	139	
思考题	140	
习题	140	
第六章 表面现象	143	
§ 6-1 表面张力、表面自由能及介安状态	143	
§ 6-2 润湿现象、接触角及弯曲液面的附加压力	153	
§ 6-3 固体的吸附现象	159	
§ 6-4 溶液表面的吸附	164	
本章小结	167	
思考题	169	
习题	170	
第七章 化学动力学	171	
§ 7-1 化学反应的速度	171	
§ 7-2 化学反应的速度方程	173	

IV

§ 7-3 简单级数反应 .....176

§ 7-4 温度对反应速度的影响 .....179

\* § 7-5 催化作用 .....183

§ 7-6 多相反应 .....186

本章小结 .....188

思考题 .....189

习题 .....190

第八章 实验部分 .....192

实验一 碳的气化反应 .....192

实验二 碳酸钙分解压的测定 .....196

实验三 蔗糖水解(一级反应) .....198

实验四 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定(二级反应) .....203

实验五 溶液表面吸附及表面张力的测定 .....205

实验六 原电池电动势的测定 .....209

## 绪 论

在自然界和生产过程中,我们会遇到各式各样的物质运动。这些运动,按照它们的特点,基本上可划分为物理的、化学的、机械的和生物等的几大类。由此相应地便产生了物理学、化学、生物学等学科。此外,由于这些运动形式并不是互相孤立和能截然分开的,因此便又产生了各种边缘学科。物理化学就是其中之一。它可以看成是物理学与化学之间的一门边缘学科,是一门从物质的物理现象和化学现象之间的联系入手,应用物理原理和数学方法来研究化学变化的基本规律的科学。它的基本立足点是实践。它所研究的主要问题可以概括成下列三个方面:

1. **化学热力学** 它研究能量的转化、平衡的计算以及化学反应的方向和限度。其内容是热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液、相平衡、电化学及表面现象等。

2. **化学动力学** 它研究化学反应的速度和机理以及影响反应速度的几种因素(浓度、温度、催化剂)。

3. **物质结构** 它研究物质的结构理论(如原子、分子结构)及物质内部结构与性能之间的关系,这些内容对于合成新材料以及深入了解化学热力学和化学动力学的基本规律都有很大的价值,但本书将不阐述这方面的内容。

在物理化学研究中所使用的方法有宏观的和微观的两种。应用热力学的基本原理,通过某些可以测量的性质,如温度、压力和体积来决定由大量质点组成的体系的状态,从而导出具有普遍意义的规律,这种方法称为宏观方法。其特点是不对物质结构或反应机理作任何假定,仅根据宏观现象即可作出结论。它具有推理严谨、结论可靠等优点。其缺点是对物质结构、反应速度和机理等问题无能为力。微观方法即是统计力学方法,它不仅能预言大量粒子(分子、原子、离子、电子等微观粒子)所组成体系的平均行为即宏观性质,而且能描述单个微观粒子的运动规律即量子力学性质,这样就可以把问题说得更透彻。这种方法在近代各种先进实验技术的配合下,有力地推动着物理化学向前发展。

物理化学实验,是研究物理化学的重要手段,我们必须重视它。它的具体方法很多,如热力学法、电磁学法、光学法、原子物理法及化学分析法等。本教材选编了几个实验供培养学生具有初步进行物理化学实验能力之用。

物理化学的研究在国民经济的有关部门中起着重要的作用,化学、冶金、石油、机械、医药、农业、食品、硅酸盐等工业差不多都要用到物理化学方面的研究成果。物理化学与现代科学技术也有着密切的关系,它在研究航天技术、原子工程,寻找高能燃料、合成特种合金及新材料中都有着广泛的应用。

对于热加工专业来说,无论是铸造、锻造或热处理,它们在生产实践中的共同特点是处理属于高温多相体系的物理化学过程。因此,物理化学这门课是这些专业的一门基础理论课。为了学好后继专业课程,要求我们学好这门课程。

# 第一章 热力学第一定律

热力学是研究各种物理变化和化学变化过程中能量相互转换所应遵循的规律的科学。它是**以热力学第一定律和第二定律为基础的**，这是两条经验定律。热力学第一定律研究变化过程中能量的转换关系，而第二定律则进一步研究在一定条件下发生变化的可能性、变化的方向和限度。

应用热力学来研究化学过程就形成了化学热力学。化学反应的热效应、化学平衡、相平衡、电化学等都是化学热力学的基本内容。热加工专业的学生，要学习和研究合金在高温加工过程中的化学反应和结晶相变过程，这就必须学好热力学。

由于热力学是研究物质的宏观性质，它讨论的是大量物质粒子的平均行为而不讨论物质的微观世界，因此，它有一定的局限性。

## § 1-1 基本概念

### 一、体系和环境

在热力学中，为了研究方便，我们把所研究的物质对象称为体系，把与体系有联系和相互影响的其它物质部分称为环境。至于怎样划分体系与环境，则完全要根据我们研究的问题来决定。

假如我们研究熔融状态钢液中的化学反应，则钢液是体系，融渣、炉气等则是环境，如研究钢液和融渣之间的化学反应，则钢液、融渣是体系，炉气、炉壁等就是环境了。体系与环境的划分完全是为了处理问题的方便而定的。

按照体系在变化过程中与环境之间的联系情况不同，通常把体系分为三种类型：

1. 敞开体系 体系和环境之间既有物质的交换，又有能量的交换，这种体系称为敞开体系。例如有一杯未加盖的水，如果把水选为体系，水以外的空间为环境，则此体系为敞开体系。

2. 封闭体系 体系和环境之间，没有物质的交换，只有能量的交换，例如把上例中的杯子盖起来，这时就成为封闭体系。

3. 孤立体系 体系和环境之间，既没有物质的交换，又没有能量的交换。例如把一杯水放在绝热箱里，如果我们把绝热箱内所有的物质作为一个体系，那末这个体系就成为孤立体系。

### 二、状态和状态函数

一个热力学体系，在相对静止和变化过程中所表现出来的性质，如质量、体积、温度、压力、浓度、密度、粘度等，可以分成两大类：

1. 容量性质 这类性质与体系的质量成正比，具有加和性。如体积就是一种容量性质，体系的质量越多，则体积越大，假如把组成体系的物质的质量增加一倍，在其他条件不变的情况下，显然体系的体积也将增加一倍。



2. 强度性质 这类性质与体系的质量无关, 如温度和压力。

两类性质虽有上述区别, 但任何两个容量性质的比值, 就是一个新的强度性质, 如密度、比热等。

要描述一个体系, 必须确定它的一系列性质, 当体系的所有性质确定后, 体系就处于一定的状态了。因此, 体系的物理性质和化学性质的综合表现就称为体系的状态。若体系的任一性质发生变化, 其状态也就发生变化; 因此又把这些性质称为体系的状态变数。

体系的性质之间彼此是相互联系着的, 因而通常只须要确定其中几个性质, 其余的性质也就随之而定, 体系的状态也就确定了。

例如, 理想气体的摩尔数、温度、压力与体积之间存在着  $PV = nRT$  的关系。R 为常数, 在其余各种性质中, 只要确定了其中三个, 如温度、压力和摩尔数, 则第四个性质、体积就可确定了。体系的这些性质之间是互为函数关系的。如上例可写成

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

式中  $V$  被看作状态变数  $T, P, n$  的函数。

通常是把一些易测的体系性质和摩尔数、温度、压力、体积等作为状态变数, 而把体系以一定关系随这些状态变数而定的性质称为状态函数。它们之间是相对的, 每一个状态变数都可以表示为另外几个状态变数的函数。因此, 描述一个体系的状态, 并不需要知道体系的所有性质, 只要知道其中的几个性质就够了。对于只含有一种物质且数量为已知的均相封闭体系, 一般说来只需知道两个性质则此体系的状态就可以确定了。

### 三、热力学平衡

如果体系的各性质不随时间而变化, 则体系就处在热力学平衡状态中。此时应当同时达成下列几个平衡:

1. 热平衡 指体系的各个部分温度相等, 且必须与环境温度相等。
2. 机械平衡 指体系各个部分之间及与环境间压力均保持相等。
3. 相平衡 指体系中各相的组成和数量不随时间而变化。
4. 化学平衡 指化学反应达到平衡后体系的组成不随时间而改变。

### 四、过程与途径

体系状态所发生的任何变化称为热力学过程, 或简称过程。变化前的状态称为始态, 变化后的状态称为终态。完成这个过程的具体步骤称为途径。

由于状态函数的值是由状态决定的, 因此, 状态一定时, 状态函数有一个确定值, 从而状态改变时, 状态函数的改变量 (即增量), 也只由始态和终态决定, 而与过程经历的途径无关。例如水由  $25^{\circ}\text{C}$  变到  $70^{\circ}\text{C}$ , 这一变化过程可以设想由两个途径来完成, 见图 1-1。

从图 1-1 中, 可见温度的增量是  $45^{\circ}\text{C}$ , 与途径无关。这种示意图我们要逐渐学会使用。热力学方法之所以简便, 就是应用状态函数的这个特点, 把

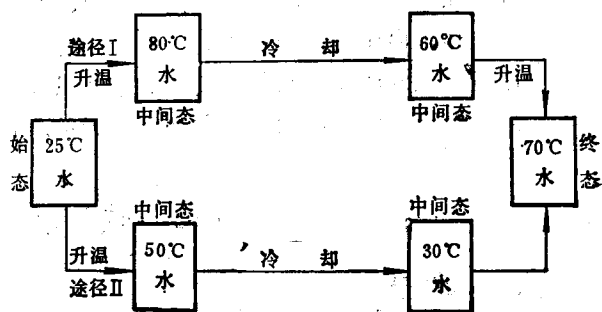


图1-1 热力学过程的不同途径

某些难于计算的问题，变成函数增量来计算。

体系状态的变化，常在一定的条件下进行，在不同条件下进行的过程，其情况是不同的。按过程进行时条件的特点，可将过程分别命名为：

**等温过程** 过程进行时，体系的温度保持不变，而且与环境的温度相同，这种过程称为等温过程。

**等压过程** 过程进行时，体系的压力保持不变，而且与环境的压力相等，这种过程称为等压过程。

**等容过程** 过程进行时，体系的体积保持不变，这种过程称为等容过程。

**绝热过程** 过程进行时，保持体系和环境之间没有热量的交换，这种过程称为绝热过程。

**循环过程** 体系由始态经过一系列的变化，又回到始态，这种过程称为循环过程，简称循环。

按体系变化时的物态及组成变化的特点，可将过程分为：

- 1) 化学变化 过程进行时，涉及体系化学组成的改变。
- 2) 相变化 涉及体系物态或晶型的改变。
- 3) 单纯状态变化 不涉及化学组成及物态晶型的改变，而仅仅是温度、压力等发生变化的简单过程。

## 五、内能

内能是体系内部各种能量的总和。其中包括体系内部分子、原子等质点所具有的动能，分子间相互作用的位能、分子内部原子间相互作用的键能、核内基本粒子间相互作用的核能等。但不包括整个体系运动的动能和体系处于引力场和电磁场中的位能。

体系在某一状态时，内能有一确定值。其值与它所含质点的数量和质量成正比，即具有加和性。因此内能是体系的容量性质，用符号 $U$ 表示。由于体系内部质点运动及相互作用的复杂性，其内能的绝对值虽无法测定，但在状态改变过程中，体系内能的改变量是可以测算出来的。

为了便于理解内能是状态函数，现以气体物质为例来说明。气体一般是由分子组成，其内能可看成是三部分能量的总和。第一，是分子的动能。温度一定时，对一定质量的气体来说，其内部分子动能是一定值。第二，是分子间的位能。体系内部分子的位能取决于分子间的作用力和距离。而作用力又是距离的函数，距离又与气体物质的体积（或压力）有关。因此，分子位能最终由体系的体积来确定。一定量的气体，其体积一定时，分子具有的位能就是一个定值。第三，是分子内部能量。分子内部的键能、核能等在一定条件下也有一定值。所以，气体在一定状态下，其内能是一定值，是体系的状态函数。

理想气体，由于假设其分子间没有作用力，故位能为零。因而体积和压力的变化，对内能没有影响。显然内能就只与温度有关了，只随温度变化而变化。因此可以得出：理想气体的内能只是温度的函数，而与体积和压力无关。这个重要的结论以后要用到。

## § 1-2 热和功及可逆过程

### 一、热和热量

两个温度不同的物体互相接触时，高温者温度下降，内能减少；低温者温度上升，内能

增加。这表明高温物体的内能以“热”的形式传递给低温物体。这种因温度不同而传递的能量称为热。其数量之多寡称为热量。显然体系和环境之间要有温度差，才有以“热”的形式传递的能量。如果一个孤立体系内部发生了化学反应，这时虽然会引起体系自身温度的改变，但由于体系与环境之间没有能量的交换，所以不存在“热”的概念。可见“热”总是与过程联系着的，没有过程就没有“热”，而且体系状态改变所经历的途径不同，传递热量的数量也不同。所以“热”仅仅是能量传递的一种形式，而不是状态函数，它与途径有关。

热用符号  $Q$  表示，通常规定体系自环境吸收的热量  $Q$  为正值，反之，体系释放出的热量  $Q$  为负值。

不同过程中的热有不同的名称。如相变热和反应热等。所谓相变热（或叫相变潜热，简称潜热）是指一定量的物质在等温、等压下发生相的变化（如熔化、汽化、晶型转变等）时，与环境交换的热量。对于不同的相变化，相变热又有不同的名称，如熔化潜热、气化潜热等。

现将某些物质的相变热列于表 1-1 中。

表1-1 某些物质的相变温度及相变热

物 质	熔 点 (K)	沸 点 (K)	熔 化 热 (J·g <sup>-1</sup> )	气 化 热 (J·g <sup>-1</sup> )	相变温度 (K)	相 变 热 (kJ·mol <sup>-1</sup> )
铝	933.25	2673	399.2	945.6		
铜	1356	2853	180	3590		
铁	1812	3173				
铁 (α)					1043	1.715
铁 (β)					1185	0.92
铁 (γ)					1667	0.628
铁 (δ)					1812	16.15
铁 (液)					3173	354.0
铅	500.45	2023	23.1	850		
锡	505.1	2475	60.7	2397		

## 二、功

除热的形式以外，体系与环境之间以其它形式传递的能量，统称为功。同热一样，功也是能量传递的形式，不是状态函数。

功有许多种形式，热力学中把功分为体积功（或称膨胀功）和非体积功（或称有效功）两大类。所谓体积功是指体系体积发生改变时反抗外力所做的功。从本质上讲，体积功就是机械功。除体积功以外的其它功都称为非体积功（如电功、表面功等）。

体积功的计算在热力学中具有很重要的意义。其计算公式推导如下：

如图 1-2 所示，图中有一个截面积为  $A$  的气缸，内盛气体。设作用在活塞表面上的总压力为  $f_{外}$ ，则单位面积上的外压力  $P_{外} = f_{外}/A$ 。假定活塞与气缸无摩擦，膨胀过程以极慢的速度进行，则气体膨胀把活塞外推  $dl$  距离时，气体对环境所做的功为：

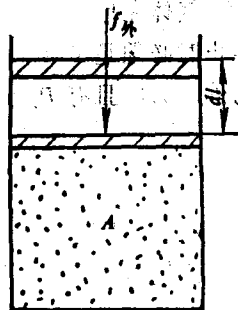


图1-2 膨胀功示意图

$$\delta_w = f_{\text{外}} dl = \frac{f_{\text{外}}}{A} \cdot A dl = P_{\text{外}} \cdot dV \quad (1-1)$$

式(1-1)表示体系对外所做的体积功等于外压力与体积改变量的乘积。若体系的体积由始态的 $V_1$ 变到终态的 $V_2$ ，则在整个过程中体系对外做的总功为：

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

从式(1-2)可以看出：当膨胀时， $dV > 0$ ， $\delta W > 0$ ，功为正值，表示体系对环境做功。反之，环境对体系做功，功为负值。

### 三、可逆过程与最大功

体系状态改变时所经历的过程，由于它对环境的联系和影响不同，可分为可逆过程和不可逆过程两种。体系经由某些途径所构成的过程使状态改变后，若再让体系逆向变化复原时，环境能恢复原状的称为可逆过程。否则即为不可逆过程。

这里划分的可逆和不可逆过程要和根据条件特点划分的等温、等压等过程区分开。体系在等温（或等压等）下，经历的可以是可逆过程，也可能是不可逆过程。因而有等温可逆过程和等温不可逆过程等的提法。

可逆过程有哪些特点？怎样具体认识可逆过程呢？现在我们用理想气体等温膨胀为例来说明。

#### 1. 自由膨胀

气体向真空膨胀叫自由膨胀。如图1-3所示。

图1-3中，气缸左室为真空，设气缸活塞无摩擦。当理想气体在等温过程中，由始态 $V_1$ 、 $P_1$ 变到终态 $V_2$ 、 $P_2$ ，由于克服的外力为零，即 $P_{\text{外}} = 0$ ，根据式(1-2)得：

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = 0$$

可见膨胀过程中体系和环境之间功的交换为零。

当把气体等温压缩回原状时，环境必须对体系做功，这时虽然体系复原了，但环境消耗了功，没有恢复原状。根据可逆过程的定义，可见气体自由膨胀过程不是可逆过程。

#### 2. 在恒定外压下膨胀

气体在反抗一个恒定的外力下等温膨胀到自动停止时，其压力开始时，必须是 $P_1 > P_{\text{外}}$ ，停止时必须是 $P_2 = P_{\text{外}}$ ，压力变化见图1-4中的(1)线，由于自始至终反抗的是一个恒定的外压力，且有 $P_{\text{外}} = P_2$ ，所以对环境做的功为：

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P_2(V_2 - V_1) \quad (1-3a)$$

$W_1$ 可用图1-4中的矩形 $HV_1V_2D$ 的面积来表示。

将气体压缩恢复原状时，如果选择一个恒定的外压力，显然这个恒定外压力不能等于 $P_2$ ，而只能是 $P_{\text{外}} \geq P_1$ ，因而环境作出的功 $W_1'$ 为

$$W_1' \geq P_1(V_2 - V_1) \quad (1-3b)$$

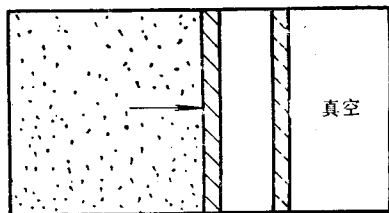


图1-3 气体自由膨胀示意图

功  $W'_I$  至少为图 (1-4) 中的矩形  $CV_1V_2E$  的面积。

因为

$$P_1 > P_2$$

所以

$$W'_I > W_I$$

对比正、逆过程, 可见体系复原后, 因为存在  $|W_I| < |W'_I|$ , 环境仍然是消耗了功, 因此, 气体在恒定外压力下膨胀, 仍然不是可逆过程。

### 3. 可逆膨胀

如果气体在等温膨胀过程进行的每一瞬间, 始终保持气体内部的压力  $P$  比所克服的外压力  $P_{\#}$  大一个无穷小值  $dP$ , 即

$$P_{\#} = P - dP$$

那末, 膨胀的每一瞬间都非常接近于平衡态。从而气体自  $P_1$ 、 $V_1$  等温膨胀变到  $P_2$ 、 $V_2$  时, 对环境作的功为:

$$W_I = \int_{V_1}^{V_2} P_{\#} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV$$

由于  $dP \cdot dV$  是一个二阶无穷小, 它相对于  $PdV$  来说可以忽略。再将  $P = nRT/V$  的关系代入, 则上式变为

$$W_I = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

积分后得:

$$W_I = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \left( \because \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \right) \quad (1-4)$$

它就是图 1-4 中曲边形  $CV_1V_2D$  的面积。在这里体系对环境所作的功等于它自环境吸收的热量, 即  $W_I = Q_I$ 。

当气体压缩复原时, 如果我们选择一个需要环境做功为最小的途径, 即在压缩过程中, 始终保持外压力  $P_{\#}$  只比内压力  $P$  大一个无穷小值  $dP$ , 即  $P_{\#} = P + dP$ , 则环境对体系作的功  $W'_I$  为:

$$W'_I = \int_{V_1}^{V_2} (P + dP) dV$$

忽略  $dP \cdot dV$ , 代入  $P = \frac{nRT}{V}$ , 则有

$$W'_I = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由于体系得到的功转变为热量释放给环境, 因而  $W'_I = Q'_I$

比较正逆过程可见, 由绝对值看, 体系对环境作的功等于环境对体系做的功, 即  $|W_I| = |W'_I|$ ; 体系自环境吸收的热也等于它释放给环境的热, 即  $|Q_I| = |Q'_I|$ 。从热力学的观点看, 这种情况称作不留下任何痕迹。因此, 体系复原后, 环境也恢复原状, 根据可逆过程的定义,

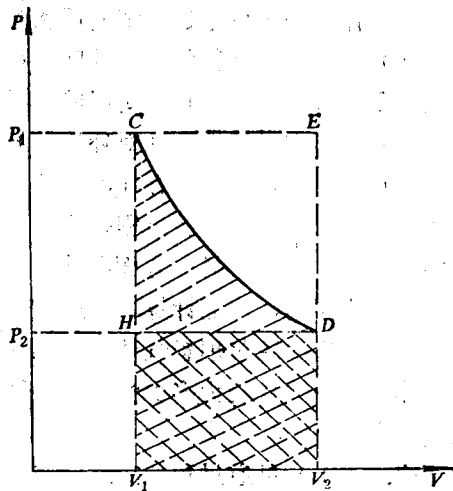


图1-4 膨胀功的面积示意图

则上述气体膨胀乃是可逆过程。

比较上述三种途径，第一、二两种途径是不可逆过程，第三种途径是可逆过程。在第三种途径中，体系膨胀时对环境所做的功最大，压缩时需要环境做的功最小。由此我们归纳出可逆过程的特点如下：

1) 体系经过可逆过程恢复原状时，环境同时恢复原状，不留任何痕迹。

2) 可逆过程进行的每一瞬间，都非常接近于平衡状态，因此，整个过程可看成是由一系列无限接近于平衡的状态所组成，所以进行极为缓慢，需要的时间很长。

3) 在可逆过程中体系对环境做的功最大，压缩时需要环境对体系做的功最小。

真正的可逆过程并不存在，它是一个理想过程，是实际过程的极限情况。研究可逆过程的意义，一方面是把可逆过程作为一种标准与实际过程比较，以衡量实现同一状态变化的各种实际过程的效率，另一方面在计算某些状态函数的改变量时，只有设想体系的变化是通过可逆过程实现的，才能计算。可逆过程是热力学中一个很重要的概念，我们必须掌握它。

**例题：**有 2 摩尔理想气体，在 27°C 时，从 2 升开始等温膨胀到 10 升为止。若经可逆过程，体系对环境作功为多少？若在空气 (1 atm) 中膨胀，体系对环境作功多少？并求后一过程的效率。

**解：**(1) 可逆过程的功：(用  $W_{\text{可逆}}$  表示)

$$\begin{aligned} W_{\text{可逆}} &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2 \times 0.082 \times 300 \times \ln \frac{10}{2} = 79.2 \text{ atm} \cdot \text{l} \\ &= 101.132 \times 79.2 \text{ J} = 8024.54 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 不可逆过程的功：(用  $W_{\text{不可}}$  表示) 若理想气体在恒定的 1 atm 的空气中膨胀，应看作为不可逆过程的功，其值为：

$$\begin{aligned} W_{\text{不可}} &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= 1 \times (10 - 2) = 8 \text{ atm} \cdot \text{l} \\ &= 101.32 \times 8 \text{ J} = 810.56 \text{ J} \end{aligned}$$

(3) 效率：(用  $\eta$  表示) 因热机的工作效率是不可逆过程所作的功 ( $W_{\text{不可}}$ ) 与可逆过程所作的功 ( $W_{\text{可逆}}$ ) 的百分比，因而该例题的热机效率为：

$$\eta = \frac{W_{\text{不可}}}{W_{\text{可逆}}} \times 100\% = \frac{810.56}{8024.54} \times 100\% = 10.1\%$$

## §1-3 热力学第一定律

### 一、热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。能量守恒定律说明：能量有多种形式，不同形式的能量之间可以互相转化，也能从一个物体传递给另一个物体，但在转化和传递中，能量的总数量保持不变。换句话说，就是在孤立体系中能量的总和保持不变；或者说孤立体系的内能

为一定值。如果是封闭体系，则当体系发生状态变化后，其内能的改变必定通过热和功的形式和环境交换，因而可将热力学第一定律归结为：封闭体系状态改变后，其内能的改变量等于它自环境吸收的热量减去对环境做的功。

热力学第一定律是人们在长期实践中总结出来的一个普遍规律。虽然是经验规律，但迄今为止，没有发生任何违反这个规律的事实和现象。因此曾被恩格斯誉为十九世纪具有决定意义的三大发现之一。

## 二、热力学第一定律的数学表达式

设体系状态改变时，始态的内能为  $U_1$ ，终态的内能为  $U_2$ ，状态改变后内能的增量为  $\Delta U$ ，体系自环境吸收的热量为  $Q$ ，对环境做的功为  $W$ ，根据第一定律的文字叙述得：

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

或

$$\Delta U = Q - W \quad (1-5a)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。若体系状态发生一个无限小的变化，则体系内能发生相应的改变  $dU$ ，功和热量也相应地有微小的变化  $\delta_w$  和  $\delta$ 。（因为功和热不是状态函数，所以用“ $\delta$ ”表示，使之与微分符号“ $d$ ”相区别）。于是对于微小状态变化的热力学第一定律可表示为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-5b)$$

利用热力学第一定律的数学式进行计算时，内能、功和热量的单位要统一。本书能量单位一般用焦耳，符号“ $J$ ”。要注意熟记某些能量单位之间的换算：

如

$$1 \text{ erg (尔格)} = 1 \times 10^{-7} \text{ J (焦)}$$

$$1 \text{ cal (卡)} = 4.187 \text{ J (焦)}$$

$$1 \text{ atm} \cdot \text{l (大气压升)} = 101.32 \text{ J (焦) 等。}$$

为了方便起见，在计算中都使用符号。

**例题：**有一体系对外做了  $2 \text{ atm} \cdot \text{l}$  的膨胀功，其内能减少  $10 \text{ cal}$ ，问体系在此过程中是吸热还是放热（单位为焦）？

解：因为

$$W = 2 \text{ atm} \cdot \text{l} = 2 \times 101.32 \text{ J}$$

$$\Delta U = -10 \text{ cal} = 10 \times 4.184 \text{ J}$$

由第一定律  $\Delta U = Q - W$  得

$$Q = \Delta U + W = (-41.84) + 202.64 = 160.18 \text{ J}$$

因为  $Q$  为正值，所以在此过程中体系吸收热量，其值为  $160.18 \text{ J}$ 。

## § 1-4 焓

### 一、第一定律在等容、等压两个特定过程中的数学表达式

热量是一个与过程有关的物理量。要求得在状态变化过程中体系与环境交换的热量，我们可根据第一定律，应用可逆过程的概念，确定过程进行的条件，设法把热量的计算变成状态函数增量的计算，从而计算出我们需要的结果。

#### 1. 等容热与内能

等容热  $Q_v$ ，是指体系在等容过程中和环境交换的热量。当体系在状态变化过程中，不做非体积功时，经历一个等容过程后，由于  $dV = 0$ ，所以也不做体积功，因此第一定律在等容

过程中的表达式为:

$$\Delta U = Q_p - W$$

因为

$$W = 0$$

所以

$$\Delta U = Q_p \quad (1-6)$$

式(1-6)表明,体系在不做非体积功的等容过程中,体系所吸收的热量 $Q_p$ 等于体系内能的增量。因为内能是状态函数,所以在上述特定条件下,可把过程的热量变成状态函数的增量来计算,这样 $Q_p$ 的计算就与过程无关了。

## 2. 等压热与焓

等压热 $Q_p$ 是指体系在等压过程中和环境交换的热量。一般化学反应和相变过程通常是在等压下进行的,而且不做非体积功,体系做的功为:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{外} dV = P_{外}(V_2 - V_1) = P(V_2 - V_1)$$

应用热力学第一定律得:

$$\Delta U = Q_p - W = Q_p - P_{外}(V_2 - V_1)$$

由于

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$P_{外} = P_1 = P_2$$

代入并整理上式得:

$$Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

热力学中出现的 $(U + PV)$ 这个组合形式的量,我们称之为焓。用符号 $H$ 表示。即

$$H = U + PV$$

我们已知 $U$ 是状态函数, $PV$ 是体系性质,状态一定时,性质是固定的,因此 $U$ 和 $PV$ 都是由状态决定的,则这两项之和 $(U + PV)$ 显然也是体系的一个状态函数,所以 $H$ 是体系的状态函数。

因此

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2$$

则可写成

$$Q_p = H_2 - H_1$$

即

$$Q_p = \Delta H \quad (1-7)$$

式(1-7)说明体系在不做非体积功的等压过程中,体系所吸收的热量等于体系焓的增量。于是等压过程中热量的计算便与途径无关了。

在 $H = U + PV$ 中,内能 $U$ 是容量性质,压力 $P$ 是强度性质,体积 $V$ 是容量性质,而强度性质和容量性质之积乃是容量性质,所以 $H$ 是容量性质。它具有加和性,并且具有能量的单位。由于内能的绝对值无法求得,所以焓的绝对值也无法求得。但焓的增量 $\Delta H$ 是可以求得的。根据焓的定义,焓的增量为:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (1-8)$$

要说明的是,在体系状态改变所经历的任何过程中,焓的增量都有一确定值。只是在不做非体积功的恒压过程中,才有 $\Delta H = Q_p$ 的关系,如果是非恒压过程,则 $\Delta H$ 并不等于过程的热效应。



把不做非体积功的恒压过程中的热量，归结为焓增量的计算，具有很重要的意义，因为多数化学反应和相变过程都符合这个条件，从而使得有关它们热量的计算，不仅成为可能，而且也很简便。

## 二、相对焓

在恒定的一大气压下，物质升（或降）温过程中吸收（或放出）的热量，应用相对焓进行计算，比较简便。若体系在不做非体积功的恒压条件下，从温度  $T_1$  变为  $T_2$ ，则过程中的热量为：

$$Q_p = \Delta H = H_{T_2} - H_{T_1}$$

如果体系的质量是一摩尔， $P_p = 1 \text{ atm}$ ， $T_1 = 298 \text{ K}$ ， $T_2$  为任意温度时，则有：

$$Q_p = \Delta H_m^\circ = H_{T_2}^\circ - H_{298}^\circ$$

式中  $\Delta H_m^\circ$  是物质在温度  $T$  时相对于 298 K 时的摩尔焓增量，称为该物质的摩尔相对焓，简称相对焓。单位是  $\text{kJ/mol}$ 。相对焓的物理意义是：

1 摩尔物质在 1 大气压下，从 298 K 升温到  $T$  时所需要的热量。显然各物质在 298 K 时的相对焓为零。

今将某些物质在不同温度下的相对焓列表如下：

用相对焓计算升（或降）温过程中的热量公式为：

$$Q_p = \Delta H^\circ = \Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = (H_{T_2}^\circ - H_{298}^\circ) - (H_{T_1}^\circ - H_{298}^\circ) \quad (1-9)$$

**例题 1：** 2 mol 铁从 800 K 加热到 1600 K 需要吸收多少热量？

解：从表 1-2 中查到：

$$H_{800}^\circ - H_{298}^\circ = 15.49 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{1600}^\circ - H_{298}^\circ = 49.00 \text{ kJ/mol}$$

代入式 (1-9) 得

$$Q_p = 2 \times (49.00 - 15.49) = 67.02 \text{ kJ}$$

**例题 2：** 2 mol 铁从 800 K 加热到 1550 K，需要多少热量？

解：由于表中没有 1550 K 的相对焓，所以要查 1600 K 及 1400 K 的相对焓，然后用内插法求 1550 K 的相对焓，再进行计算。步骤如下：

查表得：

$$H_{800}^\circ - H_{298}^\circ = 15.49 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{1400}^\circ - H_{298}^\circ = 42.09 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{1600}^\circ - H_{298}^\circ = 49.00 \text{ kJ/mol}$$

温度差值为：

$$1600 - 1400 = 200$$

相对焓差值为：

$$49.00 - 42.09 = 6.91$$

得关系式：

$$200:1600 - 1550 = 6.91:x$$

$$x = 1.728$$

因此

$$H_{1550}^\circ - H_{298}^\circ = 49.00 - 1.728 = 47.27 \text{ kJ/mol}$$

故 2 mol 铁从 800 K 升温到 1550 K 需要的热量为：

$$\begin{aligned} Q_p &= [(H_{1550}^\circ - H_{298}^\circ) - (H_{800}^\circ - H_{298}^\circ)] \times 2 \\ &= (47.27 - 15.49) \times 2 = 63.56 \text{ kJ} \end{aligned}$$

利用相对焓来进行计算虽简便，但有其局限性。如低于 298 K 时就无法计算了。