物理化学

理论与应用研究

WULI HUAXUE

LILUN YU YINGYONG YANJIU

阚 伟　刘宇辉　朱明远　编著

中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

014042699

本书的出版得到了黑龙江省普通高等学校新世纪
(1252-NCET022)和黑龙江省青年科学基金(QC2010

064
143

物理化学
理论与应用研究

WULI HUAXUE
LILUN YU YINGYONG YANJIU

阙伟 刘宇辉 朱明远 编著

北京航空航天大学
藏书
图书馆

064
143

北航 C1728991

中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书是将物理化学的基本概念及其应用结合在一起进行编撰的，内容包括化学热力学、化学动力学、相平衡、电化学、表面活性剂、催化剂、固体吸附剂等。本书叙述语言简洁明快，尽量减少复杂的数学推导，公式的应用条件明确，增加了相同知识点的应用频度。为了便于理解，本书在讲解知识的同时配备了大量的例题，除此之外，本书还介绍了一些前沿的应用知识。本书可作为应用型本科院校化学及相关专业学生和化工类专业技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学理论与应用研究/阚伟，刘宇辉，朱明远编著. --北京：中国水利水电出版社，2014.1

ISBN 978-7-5170-1701-1

Ⅰ. ①物… Ⅱ. ①阚… ②刘… ③朱… Ⅲ. ①物理化学—研究 Ⅳ. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 015976 号

策划编辑：杨庆川　责任编辑：杨元泓　封面设计：马静静

书　　名	物理化学理论与应用研究
作　　者	阚　伟　刘宇辉　朱明远　编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址：www.waterpub.com.cn E-mail：mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn 电话：(010)68367658(发行部)、82562819(万水)
经　　售	北京科水图书销售中心(零售) 电话：(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排　　版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印　　刷	三河市天润建兴印务有限公司
规　　格	184mm×260mm　16 开本　16 印张　389 千字
版　　次	2014 年 4 月第 1 版　2014 年 4 月第 1 次印刷
印　　数	0001—3000 册
定　　价	56.00 元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前　言

化学是现代科学领域的中心科学，物理化学又是化学的理论基础。随着学科本身的发展，化学已不再是纯实验性科学，而是理论与实验并重的科学。当今信息、能源、材料、生命和环境等领域的研究工作及创新人才的培养对化学知识的要求越来越高，对物理化学原理的应用与理解也越来越深。因此，这些领域的相关专业被认定为化学类专业或近化学类专业。

物理化学学科本身在结晶化学与量子化学、非平衡热力学、相图计算、非线性动力学、电化学、表面与胶体化学等方面也有很多新发展。物理化学早期称为理论化学，是化学、应用化学、化工等相关专业的基础理论课程。由于其内容中概念多、理论多、公式推导多，有的内容还比较抽象，因此通常被大家认为是一门既难教也难学的课程。另外，物理化学中的理论公式难理解，且难以与实际生产应用结合，从而影响人们的学习及研究兴趣。因此，本书在内容的取舍、深度与广度，读者的理解程度等不同的方面作了全面的考虑，但不包括结构化学部分。作者结合多年来的实践和经验，又吸取了近年来相关图书的优点，编撰了《物理化学理论与应用研究》一书。与以往书籍不同，本书既讨论了物理化学的理论基础，又阐述了物理化学在现代生活中的应用，是一本理论与实际应用相结合的书籍。

本书在编撰过程中，力求做到语言简练，文字流畅，思路清晰，重点突出，内容详略得当，注重理论联系实际，注重实用，极力贯彻系统性、科学性等原则，保证逻辑性和系统性。本书精简了热力学的基础理论，强化了热力学的应用，将化学动力学安排在电力学之前，介绍了固体酸碱催化、表面催化、表面反应、超临界萃取等学科新进展，电化学部分加强了燃料电池、化学电源等内容的介绍，应用性突出，且将大量的实例融入到理论阐述中，便于对相关知识的理解吸收。

全书由阚伟、刘宇辉、朱明远撰写，具体分工如下：

第 5 章、第 7 章第 1 节、第 8 章～第 11 章：阚伟（齐齐哈尔大学）；

第 1 章～第 4 章：刘宇辉（渤海大学）；

第 6 章、第 7 章第 2 节～第 6 节：朱明远（石河子大学）。

本书共 11 章分为三大部分，第一部分为绪论（第 1 章），介绍了物理化学的内容、研究方法及其在生产中的作用；第二部分为物理化学理论基础（第 2 章～第 7 章），包括了化学热力学、化学平衡、化学反应动力学、多组分系统、相平衡及电化学系统；第三部分（第 8 章～第 11 章）为物理化学在日常生活中的应用，包括催化剂及其应用、表面活性剂、固体吸附、凝胶、超临界等技术的应用。

尽管经过多次修改，但限于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请广大同行、读者批评指正。

作者

2013 年 12 月

目　录

第 1 章　绪论 …… 1

1.1　物理化学的内容 …… 1
1.2　物理化学的研究方法 …… 2
1.3　物理化学在生产上的作用 …… 2

第 2 章　热力学基础 …… 4

2.1　概述 …… 4
2.2　热力学第一定律 …… 7
2.3　焓与热容 …… 13
2.4　热化学 …… 15
2.5　热力学第二定律 …… 18
2.6　熵变的计算与应用 …… 23
2.7　热力学第三定律 …… 29
2.8　亥姆霍兹函数与吉布斯函数 …… 30

第 3 章　化学平衡 …… 36

3.1　概述 …… 36
3.2　化学反应的方向 …… 38
3.3　化学平衡常数 …… 42
3.4　化学平衡的影响因素 …… 47

第 4 章　化学反应动力学 …… 54

4.1　概述 …… 54
4.2　反应级数的确定 …… 56
4.3　化学反应速率的影响因素 …… 62
4.4　典型的复合反应 …… 67
4.5　反应速率理论 …… 75

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第 5 章　多组分系统 …… 80

5.1　概述 …… 80
5.2　化学势 …… 82
5.3　拉乌尔定律与亨利定律 …… 89
5.4　理想液态混合物 …… 94
5.5　理想稀溶液 …… 99
5.6　真实液态混合物与真实溶液 …… 101

第 6 章　相平衡 …… 104

6.1　概述 …… 104
6.2　相图 …… 107
6.3　分配定律与萃取技术 …… 132
6.4　水—盐系统相图 …… 134

第 7 章　电化学系统 …… 137

7.1　概述 …… 137
7.2　原电池与可逆电池 …… 140
7.3　电解与极化 …… 148
7.4　金属的腐蚀与防护 …… 152
7.5　燃料电池 …… 156
7.6　化学电源 …… 164

第 8 章　催化及其应用 …… 174

8.1　概述 …… 174
8.2　催化剂性质与性能表征 …… 175
8.3　固体酸碱催化 …… 176
8.4　金属催化 …… 179
8.5　金属氧化物、硫化物半导体催化 …… 182

第 9 章　表面活性剂 …… 188

9.1　概述 …… 188
9.2　表面活性剂溶液性质 …… 197
9.3　两性表面活性剂 …… 200

9.4　新型表面活性剂 …… 203

第10章　固体吸附 …… 210

10.1　概述 …… 210
10.2　吸附剂与吸附等温方程 …… 215
10.3　吸附剂改性 …… 224
10.4　吸附剂应用实例 …… 229
10.5　超细粉性质与制备 …… 233

第11章　物理化学的其他应用 …… 237

11.1　凝胶的应用 …… 237
11.2　超临界萃取技术应用 …… 243

参考文献 …… 248

第1章 绪 论

1.1 物理化学的内容

物质的化学变化和物理现象总是紧密地联系着的。如两种物质之间的化学反应，通常必须经过两种物质分子之间的碰撞才能发生；双原子分子分解反应发生的必要条件是两个原子之间的振动能超过一定限度时，化学键才能断裂；在燃烧过程中常伴随着光和热等物理现象产生。

物理化学从研究化学变化和物理现象之间的相互联系入手，从而探求化学变化中具有普遍性的基本规律。

物理化学又称理论化学，是化学的基础学科，也是一门边缘学科。物理化学在其发展过程中，逐步形成了化学热力学、化学动力学和结构化学三大支柱。

1. 化学热力学

化学热力学以热力学第一定律和热力学第二定律为基础寻找各种变化过程的规律，从而用于解决实际问题。

①化学反应进行的方向和限度在一定条件下，一个化学反应能否发生；反应的方向和进行的程度如何；温度、压力、浓度等因素的变化对化学反应有哪些影响，这些都是化学变化的基本规律之一。

②能量守恒。化学反应的热效应怎样；一些过程发生后能量怎样转换，这也是热力学要解决的问题。

③平衡问题。物理化学中讨论各种平衡，例如，相平衡、化学平衡、酸碱平衡、配位平衡等。物理化学用热力学方法对各种平衡的规律及其应用进行总结讨论。

④电化学基础。同样用热力学方法讨论化学能和电能相互转化的规律及其在相关领域的应用。

⑤界面现象和胶体化学的基础知识。讨论物质表面的特性和规律，从而揭示某些自然规律，解决生产实际问题。

2. 化学动力学

化学反应的动态性质，即研究化学或物理因素的变化而引起系统中发生的化学变化过程的速率和变化机理。它讨论的是变化现实性问题，时间是重要的变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学动力学、催化化学、光化学和电化学。

3. 物质的结构与性质

以量子理论为理论基础，研究原子和分子的结构、物体的体相结构、表面相结构，以及结构与物性之间的规律性。可对合成有特殊用途的新材料方面提供方向和线索。属于这方面的物

理化学分支学科有结构化学和量子化学。

1.2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学，一般的研究方法对物理化学也是适用的。分别采用归纳演绎法，理想化、模型化的方法。

① 实践 → 归纳总结 → 理论 → 实践

② 模型 → 演绎推理 → 理论 → 实践

③ 理想化 → 修正 → 实际过程

此外，由于学科本身的特殊性，物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法，其具体研究方法可分以下三种。

1. 宏观方法

热力学方法属于宏观方法。热力学是以由大量粒子组成的宏观体系概括出的热力学第一、第二定律为理论基础，引出或定义了内能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数，再加上压力、体积、温度这些可由实验直接测定的宏观量作为体系的宏观性质，利用这些宏观性质，经过归纳与演绎推理，得到一系列热力学公式或结论，用以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和化学反应平衡等问题。这一方法的特点是不涉及物质体系内部粒子的微观结构，只涉及物质体系变化前后状态的宏观性质。实践证明，这种宏观的热力学方法是十分可靠的，至今未发现过实践中与热力学理论相反的情况。

2. 微观方法

量子力学方法属于微观方法。量子力学是以个别的电子、原子核组成的微观体系作为研究对象，考察的是个别微观粒子的运动状态，即微观粒子在空间某体积微元中出现的概率和所允许的运动能级。将量子力学方法应用于化学领域，得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图像。

3. 统计热力学法

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法即微观方法与宏观方法之间架起的一座桥梁。

1.3 物理化学在生产上的作用

物理化学的理论是从生产实践中概括出来的，因此，反过来它将为生产和科研服务。随着各项技术的发展和研究的深入，学科之间的相互渗透与相互联系越来越多，在解决人类最关心的能源、材料、环境、保健医药、粮食增产、资源利用等问题时，无不显示着物理化学的重要作用。

炭还原法炼铁的主要反应是 $Fe_2O_3+3CO=2Fe+3CO_2$，按此方程式计算炼制 1t 生铁需要多少焦炭，计算结果与实际情况有较大差别。因为在高炉中 C 和 O_2 不能全部转化为 CO，而 Fe_2O_3 和 CO 也不能全部转化为 Fe 和 CO_2。也就是说，这些反应尽管可以自发发生，但反

应进行的程度是有限的，也就是必须讨论化学平衡问题。

化学工业或其他过程中产生的废气、废水和废渣，如果处理不妥就会污染环境，这是化学家们一直十分关心的问题。污染情况的监测以及寻求净化环境的方法，都是现今化学工作的重要内容。例如，汽车尾气中主要的有毒物质是CO、NO_2和烃类有机物。化学热力学分析指出，有害的CO和NO有可能通过化学反应变为无害的CO_2和N_2，但是反应进行很慢。为此，化学家们已制备出加快这些反应的催化剂，能同时清除烃、CO和NO_2三类有害气体的催化剂也正在研制之中。

天然药物中有效成分的提取和分离是继承和发扬祖国医药学遗产的一个重要方面，在这项工作中，经常需要采用蒸馏、萃取、乳化、吸附等操作，这就需要掌握有关热力学、相平衡、表面现象、胶体化学等方面的知识。在药物生产中，选择合适的工艺路线、工艺条件，探索制药反应机理，研究药物稳定性、药物保存条件和期限等，就需要掌握化学热力学和化学动力学的有关理论知识。

1987年在高临界温度(100 K左右)超导材料方面取得了突破性的进展，它预示无损耗输电、超高速电子计算机、磁悬浮列车等技术付诸实施的可能性。这是一类Ba-La-Cu、Sr-La-Cu等复合氧化物，它们的合成工艺、结构测定、稳定性研究等都与物理化学息息相关。

从发展的趋势来看，在人类生活和生产的各个领域中，正日益深入地应用着物理化学，因此掌握好物理化学的原理和方法，对大家来说是非常必要的。

第2章　热力学基础

2.1　概述

2.1.1　热力学研究的对象

热力学是研究各种形式能量相互转化规律的科学。将热力学的基本原理用来研究化学现象以及与化学现象有关的物理现象称为化学热力学。

化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算变化中的热效应，利用热力学第二定律来解决变化的方向和限度问题，以及相平衡和化学平衡中的有关问题。热力学第三定律解决物质在一定状态下的规定熵的数值。热力学第三定律的基础虽然没有第一定律和第二定律广泛，但是对于化学平衡的计算却具有重要意义。

热力学是解决实际问题的一种非常有效的重要工具。在生产实践中已经和正在发挥着巨大的作用。如由石墨制造金刚石的实验，以前很多人曾进行多次实验都未成功，后来通过热力学计算才知道，在常温常压下石墨是碳的同素异形体中的最稳定相，只有当压力超过大气压力15 000倍时，石墨才有可能转变成金刚石。在热力学理论的指导下，现已成功地实现了这个转变过程。又例如世界上煤的蕴藏量远远超过石油，如何利用煤作为能源和化工原料来合成一系列有用的产品，即如何发展C1化学，已成为近几年来人们所关注的问题。人们可以从合成气($CO+H_2$)出发，设计一系列的合成路线，以制备低碳醇和汽油等。此类物质非常有用，可以作为高辛烷值的燃料、聚醇原料等。但是，人们必须首先考虑所设计的反应路线是否可行，即所设计的反应能否发生？只有在确知存在反应的可能性时，再去考虑一些具体问题。

2.1.2　热力学研究的方法

热力学的研究方法是一种演绎推理的方法，它通过对研究对象在变化过程中热和功关系的分析，用热力学定律来判断该转变是否进行以及进行的程度。热力学研究方法有以下几个特点：

①热力学研究的对象是由大量粒子所构成系统的宏观性质，所得的结论具有统计平均意义。对物质的微观性质，即个别的分子、原子或离子的个体行为不适用。

②热力学不考虑物质的微观结构和过程进行的机理，只要知道研究对象的始末态以及过程进行的外界条件，就可进行相应的计算和判断。

这正是热力学能简易而方便得到广泛应用的重要原因，但也正是由于这个原因，热力学对变化能否自发进行的判断，只着重在对客观事物的结论，而不知其内在原因。

③在热力学所研究的变量中，没有时间因素，它不涉及变化过程的速率问题。

因此，热力学只能说明过程能否进行，以及进行到什么程度为止，至于过程在什么时候发

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

生，以怎样的速率进行，热力学无法预测。因此，热力学只解决可能性问题，而不解决现实性问题。这些特点既是热力学方法的优点，也是它的局限性。

虽然热力学方法有些局限性，但它仍是一种非常有用的理论工具。因为热力学有着极其牢固的实验基础，处理问题的方法也是严谨的，所以其结论具有高度的可靠性与普遍性。

2.1.3　与热力学相关的概念

1. 系统与环境

在热力学中，把研究的对象称为系统，而把与系统密切相关的外界称为环境。系统与环境之间通过界面隔开。这种界面可以是真实的物理界面，也可以是假想的界面。例如，一钢瓶氧气，当研究其中的氧气时就将氧气定为系统，将钢瓶以及钢瓶以外的物质当作环境，这时系统与环境两者之间有真实的物理界面——钢瓶壁。可是如果把上述钢瓶中的氧气喷至空气中，我们在研究某一瞬间瓶中残余的氧气时，则该残余氧气就是系统，离开钢瓶的氧气则为环境，它与残余氧气之间没有实际的物理界面，只是假想的界面。

根据系统与环境之间联系情况的不同，可以把系统分为三类。

(1)敞开系统：与环境既有能量交换又有物质交换的系统。

(2)封闭系统：与环境只有能量交换而没有物质交换的系统。

(3)隔离系统：与环境既没有能量交换又没有物质交换的系统。

在热力学研究中系统与环境的划分完全是根据解决问题的需要与方便而人为确定的。因此在处理实际问题时，如何合理地划分系统与环境，使问题能够最方便、最迅速地得到解决，往往是我们首要的工作。

2. 系统的热力学性质

系统的体积、压力、温度、密度、粘度、质量、比热、表面张力等都属于系统的热力学性质，简称系统的性质。系统的性质都是宏观性质(macroscopic property)。通常用这些宏观性质来描述系统的状态及其变化。根据其与系统中物质数量的关系，可将其分为两大类：

(1)广延(度)性质

广延(度)性质(extensive property)又称为容量性质，其数值与系统中物质的数量成正比，整个系统的某个容量性质的数值是系统中各部分该性质数值的总和，即它们在系统中具有加和性。例如：质量、体积、能量等。

(2)强度性质

强度性质(intensive property)的数值与系统中所含物质的数量无关，这类性质不具有加和性。例如：密度、温度、压力、表面张力、粘度等。

广度性质虽与强度性质有上述区别，但是若将系统的某一广度性质除以系统的总质量或总摩尔数，就变成系统的强度性质。例如，体积和热容是广度性质，但摩尔体积和摩尔热容则是强度性质。

3. 状态与状态函数

热力学系统的状态是系统所有宏观性质的综合表现。系统所有的性质确定之后，系统的状态就完全确定。反之，系统的状态确定之后，它的所有的性质均有唯一确定的值，与系统到

达该状态前的经历无关。鉴于状态与性质之间的这种单值对应关系，故将系统的每一种热力学性质又称作状态函数。体积、压力、温度、热容、热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数等都是热力学里很重要且经常用到的状态函数。

状态函数有以下基本特征：

①状态函数是系统状态的单值函数。当系统的状态变化时，状态函数 Z 的改变量 ΔZ 只决定于系统始态函数值 Z_1 和末态函数值 Z_2 而与变化的途径无关，即：

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

如 $\Delta T = T_2 - T_1$，$\Delta U = U_2 - U_1$。状态函数变化量的这一特性在热力学研究中有广泛的应用。利用状态函数这一性质的研究方法称为状态函数法。

②系统状态的微小变化所引起状态函数 Z 的变化用全微分 $\mathrm{d}Z$ 表示，若 $Z = f(x,y)$，则其全微分为：

$$\mathrm{d}Z = (\frac{\partial Z}{\partial x})_y \mathrm{d}x + (\frac{\partial Z}{\partial y})_x \mathrm{d}y$$

③定量、组成不变的均相流体系统，系统的任意两个独立的状态函数就可以描述系统的平衡状态。也就是说该系统的任意一个状态函数是另外两个独立的状态函数的函数，如：

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

由状态函数的基本特征，有以下推论：

①系统状态函数之间并非完全独立，要确定一个系统的热力学状态，并不需要确定其所有的状态函数，而只要确定其中几个即可。如理想气体 p、V、T、n 四种性质之间可通过状态方程 $pV = nRT$ 把它们联系起来，四个变量中只有三个是独立的。

②至于究竟需要几个状态函数，热力学本身不能预见，对不同的研究系统，只能依靠经验来确定。

4. 过程与途径

在一定条件下，系统从一个状态变化到另一个状态的经过称为过程。而完成这个过程的具体步骤则称为途径。根据过程发生时的条件，通常可将过程分别命名为：

①恒温过程(isothermal process)。系统的初态温度与终态温度相同，并等于环境的恒定温度的过程，即 $T_1 = T_2 = T_e$。

②恒压过程(isobaric process)。系统的初态压力与终态压力相同，并等于环境的恒定压力的过程，即 $p_1 = p_2 = p_e$。

③恒容过程(isochoric process)。系统的体积保持不变的过程。

④绝热过程(adiabatic process)。系统与环境之间没有热量传递的变化过程。

⑤循环过程(cyclical process)。系统经历一系列变化又回复到原来状态的过程。当系统经历一个循环过程之后，全部状态函数的增量为零。

5. 平衡状态

所谓平衡态是指在一定条件下，系统的诸性质不随时间而改变的状态。只有当系统处于平衡态时，各种性质才有确定值，系统内部不存在物质流、能流及化学反应的发生。系统若处于平衡态，应满足如下几个条件：

①热平衡：系统内部各处的温度相等；

②力学平衡：系统内部各处的压力相等；

③相平衡：系统内部各物种在各相之间平衡分布，各相中物种的组成和数量不随时间改变。

④化学平衡：宏观上，在系统内部没有净的化学反应发生。

平衡态一般应是热力学上稳定的状态(定态)。一个孤立系统在足够长时间内必趋向于平衡态，并且不会自动离开平衡态，这称之为平衡态公理。

2.2　热力学第一定律

2.2.1　热与功

1. 热

系统与环境之间因温度不同而交换的能量称为热。热总是与体系进行的过程相联系着的，体系的状态不发生变化就没有热。因此，热不是状态函数，它与过程有关。热的微观本质是大量粒子的混乱运动，如图 2-1 所示。

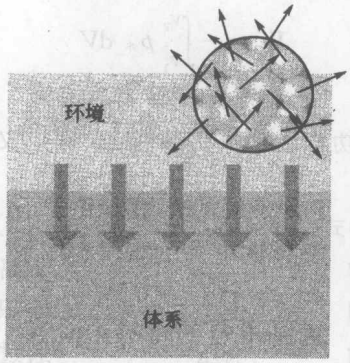

图 2-1　作为热的能量传递

热力学上用符号 Q 表示，单位为焦耳(J)。热力学上规定：在某一个过程中，若系统从环境中吸热，Q 值为正；反之系统向环境中散热，Q 值为负。热是一个与过程相关的量，它总是与发生的过程相联系，没有过程发生就没有热。因此，热不是系统本身的属性，故它不是状态函数。微小过程的热用 δQ 表示。

热有以下三种形式：

①显热。在单纯 pVT 变化过程中，仅因系统温度改变而与环境交换的热，如在一定条件下，将水从 25℃升温 100℃所吸收的热。

②潜热。在一定温度、压力下，系统发生相变化时与环境交换的热，如水在 100℃、101.325 kPa 下变成 100℃、101.325 kPa 的水蒸气时所吸收的热。

③化学反应热。任一化学反应系统，在反应过程中不做非体积功且产物与反应物温度相

同时，系统所吸收或放出的热量。

2. 功

除了热以外体系与环境之间其他各种被传递的能量统称为功。功的种类较多，有体积功、电功和表面功等。除体积功以外，其他的功统称为非体积功。

在物理学中最典型的功为机械功，用符号 W 表示：

$$W = Fl\cos\theta$$

式中，F 为作用力，l 为位移，θ 为力与位移之间的夹角。

体积功实质上是机械功，它是指当体系的体积发生变化时，体系对环境（或环境对体系）所做的功。在一定温度下，将一定量的气体放入气缸中，气缸中有一理想活塞（无重量、无摩擦力），活塞横截面面积为 A，缸内气体的压力为 p_i，外压为 $p_{外}$。如果 $p_i > p_{外}$，气体将膨胀，直到 $p_i = p_{外}$ 为止。设活塞向上移动微小距离 $\mathrm{d}l$ 由于气体在膨胀过程中要克服外压 $p_{外}$，作用力与位移间的夹角 $\theta = 180°$，所做的功可表示为

$$\delta W = F\cos 180° \mathrm{d}l$$

$$\delta W = -F\mathrm{d}l$$

即

$$\delta W = -p_{外} A\mathrm{d}l = -p_{外}\mathrm{d}V$$

若体系的体积从 V_1 变化为 V_2，则功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{外}\mathrm{d}V$$

$$W = -p_{外}\Delta V$$

当外压恒定时，任何种类的功都由两个因素构成，即广义力和广义位移。常用的功表示如下：

功的形式		广义力		广义位移
机械功	=	力	×	距离的变化
体积功	=	压力	×	体积的变化
电功	=	电压	×	通过的电量
表面功	=	表面张力	×	面积的变化

功是能量的传递形式，同热一样，它总是与体系所进行的过程相联系的，体系的状态不发生变化，就无功可言。因此，功不是状态函数，而与过程有关：

功的微观本质是大量粒子的有序运动，环境对体系做功（$\Delta V < 0$）时，功为正值；反之，体系对环境做功（$\Delta V > 0$），功为负值。

2.2.2 体积功的计算方法

和热一样，功也不是状态函数，所以不能说系统在某一状态的功有多少，也不能说在某一过程中，系统功的改变值是多少。功是过程的函数，从同一始态出发，系统达到一定的终态，可以由不同的途径完成，途径不同，功的值也不相同。所以，一个系统的始态和终态确定后，可以任意假设途径求实际过程状态函数的改变值，但却不可以用来求实际过程功的值。下面具体讨论不同过程体积功的计算。

1. 恒压过程

例 2-1　在恒定外压 $p_e = 500$ kPa 条件下，将 $n = 2$ mol 理想气体，从始态 $T_1 = 300$ K、$p_1 = 500$ kPa 加热到 $T_2 = 350$ K、$p_2 = 500$ kPa。求：过程的体积功。

解：先由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 求出系统始态、终态的体积

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{2 \times 8.314 \times 300}{500 \times 1000} = 9.977 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{2 \times 8.314 \times 350}{500 \times 1000} = 1.164 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

由于是恒温过程 $p_1 = p_2 = p_e$，因此在该过程中，系统所做的体积功 W 为

$$\begin{aligned} W &= -p_e(V_2 - V_1) \\ &= -[500 \times 1000 \times (1.164 \times 10^{-2} - 9.977 \times 10^{-3})] \\ &= -832\mathrm{J} \end{aligned}$$

2. 恒温过程

假设系统为 n mol 理想气体，始态性质为（n、p_1、V_1、T），终态性质为（n、p_2、V_2、T）。完成这一恒温过程可以有许多种途径。

(1) 自由膨胀

气体向真空膨胀。在此过程中，气体克服的外压力 p_e 为零，因此，该过程中的体积功

$$W_1 = -p_e \Delta V = 0$$

(2) 一次膨胀

在系统刚开始膨胀的瞬间，外压力由 p_1 突降到 p_2，之后系统在克服的外压力为 p_2 条件下开始膨胀到终态。膨胀过程中，系统从恒温环境中吸热以维持系统的始态、终态温度相等。此过程中，气体实际克服的外压力为 p_2，因此

$$W_2 = -p_e(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

(3) 二次膨胀

外压力先突然减小到 p_e（$p_1 > p_e > p_2$），体积再从 V_1 膨胀到 V；后外压再从 p_e 突降到 p_2，体积再从 V 膨胀到 V_2。二次膨胀过程中，第一次膨胀系统克服的外压力为 p_e，体积改变为（$V - V_1$），因此

$$W_{3,1} = -p_e(V - V_1)$$

第二次膨胀系统克服外压力 p_2，体积改变为（$V_2 - V$），因此

$$W_{3,2} = -p_2(V_2 - V)$$

二次膨胀过程总的体积功

$$W_3 = W_{3,1} + W_{3,2} = -[p_e(V - V_1) + p_2(V_2 - V)]$$

(4) 准静态膨胀

假设系统的外压力每次突降一个极小值 $\mathrm{d}p$，体积膨胀一个极小值 $\mathrm{d}V$，那么这个过程就会进行得无限缓慢。这个过程进行的每一步，系统都非常接近平衡态，这种过程称为准静态过程。过程中系统克服的外压力

$$p_e = p_{sys} - \mathrm{d}p = p - \mathrm{d}p$$

则系统所做的体积功

$$W_4=-\int_{V_1}^{V_2}p_e\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}(p-\mathrm{d}p)\mathrm{d}V=-(\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V-\int_{V_1}^{V_2}\mathrm{d}p\mathrm{d}V)$$

由于 $\mathrm{d}p$ 和 $\mathrm{d}V$ 极小，因此，$\mathrm{d}p\mathrm{d}V$ 可忽略不计。

$$W_4=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

(5)可逆膨胀

上述准静态膨胀过程在没有摩擦力的情况下就是一种可逆过程。过程的每一步都可向相反方向进行，而且系统复原后，在环境中并不引起其他变化。如果将上述恒温膨胀过程中系统对环境所做的功贮存起来，这些功恰恰能使系统复原，同时将膨胀时所吸收的热还给环境。这样一个恒温可逆膨胀过程中系统所做的功为

$$W_5=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

通过上述讨论可知，理想气体的恒温膨胀过程，若采用不同的途径完成，系统对环境所做的功是不同的。数学上可以证明 $W_1>W_2>W_3>W_4>W_5$，因此可以说，理想气体恒温可逆膨胀过程系统对环境做最小功。图 2-2 表示了上述五种恒温变化过程系统所做的功：

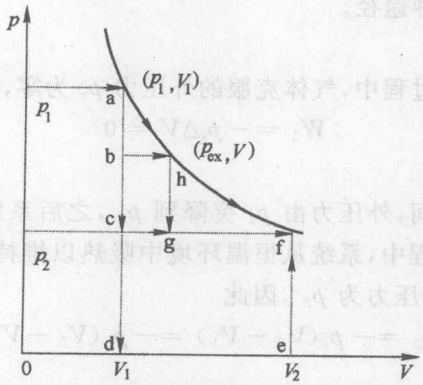

图 2-2 理想气体恒温膨胀过程体积功示意图

自由膨胀过程中，外压变化的路径是 ade，即自由膨胀过程系统对环境所做的功为零。一次膨胀过程的路径是 acf，线下面积等于 $W_2=-p_2(V_2-V_1)$。二次膨胀过程的路径是 abhgf，线下面积等于 $W_3=-[p_e(V-V_1)+p_2(V_2-V)]$。恒温可逆过程的路径是沿着等温线 ahf(图 2-2 中的实线)进行，曲线 ahf 下的面积等于 $W_5=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$。

若将上述各种膨胀过程逆向进行，使系统由终态回到始态，这就是理想气体的恒温压缩过程，不同的压缩途径，系统对环境所做的功不同，它等于相应的膨胀功的负值。

2.2.3 内能

体系的能量由三部分组成：①体系整体运动的动能；②体系在外力场中的势能；③体系内部各种运动的能量总和，即内能(也称为热力学能)。

在化学热力学中，通常研究的是宏观静止的体系，无整体运动，并且不考虑外力场的存在

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com