

高等学校试用教材

物理化学

(机械热加工及金属材料专业用)

大连工学院 程兰征
西安交通大学 韩世纲 主编

上海科学技术出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

(机械热加工及金属材料专业用)

大连工学院 程兰征
西安交通大学 韩世纲 主编

上海科学技术出版社

高等学校试用教材
物 理 化 学
(机械热加工及金属材料专业用)

程兰征 韩世纲 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18.375 字数 437,000

1981年6月第1版 1981年6月第1次印刷

印数 1—13,000

统一书号: 13119·888 定价: (科四) 1.70 元

前 言

本书最初作为校际协作讲义,写成于1979年,经北京钢铁学院程述武副教授审定,同年由大连工学院印刷,供四十多所院校试用。在试用的基础上,参照教育部1980年新订物理化学(80学时)教学大纲,并听取北京钢铁学院、北京航空学院、上海交通大学、东北重型机械学院、重庆大学等近五十所院校的意见,作了较大修改,由华南工学院誉文德教授、哈尔滨工业大学韦永德副教授主审,决定作为高等学校试用教材正式出版,供机械热加工专业及金属材料专业物理化学课程教学用。

本书在编写中注意保持物理化学的学科系统性,加强基本概念和基本理论,叙述力求由浅入深、深广适中。遇到重要的计算,尽可能选择典型例题,指出解题思路,以利于举一反三。每章附有小结、思考题和习题,既便于自学及练习,又有助于加深理解,学以致用。

本书基本上全采用国际单位制(SI),但某些章节仍兼用一些惯用单位。为了计算方便,本书附录中给出了国际单位与其他单位的换算关系,对常用的热力学数据则同时列出两种单位。

本书基本上按照新教学大纲定稿。仅个别章节的内容作了适当增加,以便各校使用本书时可依据各自的实际情况有所选择。至于各章节的安排顺序和讲法,并不强求一律,可按各院校的具体情况处理。

本书由大连工学院程兰征、西安交通大学韩世纲主编。各章编写分工如下:

绪言、化学平衡、溶液由韩世纲执笔;

热力学第一定律、热力学第二定律、表面现象由程兰征执笔,其中热化学部分最初由清华大学丁廷楨执笔;

相平衡由大连铁道学院邱才博执笔;

电化学由清华大学李咸驯执笔(宋心琦部分修改);

化学动力学由解放军电子工程学院於定华执笔。

本书在编写过程中,曾得到一机部教材编辑室的热情支持,得到大连工学院物理化学教研室以及其他兄弟院校的关心和帮助,他们提出了许多宝贵意见,提供了不少有关资料,做了大量的具体工作。本书习题答案,除由各章执笔者进行计算外,还请重庆大学林纬华、马鞍山钢铁学院陈嘉生、山东工学院周嘉风进行了复核。我们谨在此一并表示感谢。

由于我们水平有限,加之时间仓促,书中缺点和错误在所难免。请批评指正。

编 者 1980年12月

目 录

绪 言	1
-----------	---

第 一 章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学研究的对象、方法和限制	3
§ 1-2 热力学的基本概念	3
§ 1-3 热和功	6
§ 1-4 热力学第一定律和内能	8
§ 1-5 功的计算, 可逆过程和最大功	10
§ 1-6 焓	12
§ 1-7 热容	14
§ 1-8 焓和温度的关系, 相对焓变	16
§ 1-9 热力学第一定律对理想气体的应用	18
§ 1-10 热力学第一定律对相变过程的应用	22
§ 1-11 化学反应的热效应	22
§ 1-12 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	30
小 结	34
思考题	36
习 题	37

第 二 章 热力学第二定律

§ 2-1 过程的不可逆性与可逆性	40
§ 2-2 熵和第二定律的表达式	41
§ 2-3 熵变的计算	48
§ 2-4 自由能及自由焓	53
§ 2-5 ΔF 和 ΔG 的计算	57
§ 2-6 自由焓变化与温度的关系	62
§ 2-7 化学位	64
小 结	69
思考题	72
习 题	74

第 三 章 化 学 平 衡

§ 3-1 气相化学平衡	77
§ 3-2 纯凝聚相与气体间的复相化学平衡	80
§ 3-3 化学反应等温式	82

§ 3-4 平衡常数的计算	84
§ 3-5 等压方程式	86
*§ 3-6 用吉布斯函数计算平衡常数	91
§ 3-7 各种因素对平衡的影响	92
§ 3-8 平衡组成的计算	94
*§ 3-9 同时平衡	96
§ 3-10 化学平衡在生产中应用的实例	97
小结	103
思考题	106
习题	107

第 四 章 溶 液

§ 4-1 拉乌尔定律和理想溶液	110
§ 4-2 亨利定律和稀溶液	112
§ 4-3 理想溶液和稀溶液中各组分的化学位	115
§ 4-4 理想溶液和稀溶液中的化学平衡	117
§ 4-5 活度概念	120
§ 4-6 实际溶液中的化学平衡	125
§ 4-7 气体在金属中的溶解平衡	127
§ 4-8 物质在两液相间的分配平衡	128
§ 4-9 溶液的凝固平衡	130
小结	133
思考题	135
习题	136

第 五 章 相 平 衡

§ 5-1 单元系的相平衡	138
§ 5-2 相律	143
§ 5-3 液态部分互溶的二元系相图	145
§ 5-4 形成简单低共熔物的二元系相图	148
§ 5-5 形成化合物的二元系相图	151
§ 5-6 形成完全互溶固溶体的二元系相图	154
§ 5-7 形成部分互溶固溶体的二元系相图	156
*§ 5-8 铁碳相图	159
小结	162
习题	164

第 六 章 电 化 学

§ 6-1 法拉第定律与电化学当量	169
§ 6-2 可逆电池	170

§ 6-3 电池电动势及其测定	171
§ 6-4 可逆电池的热力学	173
§ 6-5 电极电位	177
§ 6-6 浓差电池和扩散电位	181
§ 6-7 电动势测定的应用	183
§ 6-8 固体电解质电池及其应用	184
§ 6-9 极化和超电位	186
§ 6-10 极化曲线及其应用	188
§ 6-11 电化学腐蚀及电化学防腐	189
§ 6-12 金属钝化	193
小结	194
习题	196

第七章 表面现象

§ 7-1 表面自由焓	199
§ 7-2 表面现象热力学	202
§ 7-3 分散度对物性的影响	203
§ 7-4 介安状态与新相生成	206
§ 7-5 润湿现象	211
* § 7-6 弯曲液面的附加压力	215
§ 7-7 吸附现象	217
小结	223
思考题	226
习题	226

第八章 化学动力学

§ 8-1 反应速度	229
§ 8-2 浓度对反应速度的影响	230
§ 8-3 反应机理	233
§ 8-4 温度对反应速度的影响, 活化能的概念	235
§ 8-5 反应速度理论简介	239
§ 8-6 催化作用	242
§ 8-7 链反应	246
§ 8-8 扩散的理论基础	249
§ 8-9 复相反应动力学	253
小结	255
思考题	257
习题	258

附录 I 菲克第二定律的推导和应用	260
-------------------	-----

附录 II 物理化学常用数学公式	264
------------------	-----

附录 III 有关物理化学数据表	265
附表一 元素周期表	265
附表二 常用的国际单位制(SI 制)	266
附表三 SI 单位与其他常用单位换算	266
附表四 某些物质的相对焓 $H_T - H_{298}$	267
附表五 某些物质的标准生成热、标准熵、标准生成自由焓及热容	269
附表六 273~TK 各种气体的平均热容 $\bar{C}_p$	275
附表七 某些物质的平均热容 $\bar{C}_p$	276
附表八 某些物质的相变温度及相变热	276
附表九 计算气体反应平衡常数的 $-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$, $H_T^\circ - H_0^\circ$ 函数值	277
附表十 某些反应的标准自由焓变与温度的关系	278
附录 IV 习题答案	282

绪 言

物理化学是化学的一个分支,它是从物质的物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的观察、测量和数学处理方法来探讨化学变化基本规律的科学。它所研究的主要问题可以归结为三个方面:

(1) 研究能量衡算与化学反应的方向和限度:包括在指定的条件下,一个反应究竟可能向哪一个方向进行,进行到什么程度(平衡),以及如何改变外界条件(如温度、压力等)来控制反应的方向和限度。这种研究主要是以热力学理论为基础,所以称为化学热力学。

(2) 化学反应的速度和机理:包括进行反应所需要的时间(速度),影响反应速度的各种因素(如浓度、温度、催化剂等),以及反应所经历的具体步骤——反应的机理或历程。这方面问题的研究称为化学动力学。

(3) 物质结构:包括探讨物质内部原子和分子的结构、液体和固体的结构理论等属于结构化学的内容。研究这些问题使人们的认识深入到物质的内部,从而阐明物质的性质、特别是物质的化学反应性能和其内部结构的关系。

揭露和掌握这些问题的客观规律,就能主动地控制化学反应,炼制、设计和合成指定性能的各种材料,并能有效地控制生产过程,更完全和更合理地使用天然原料。

上述热力学、动力学和物质结构三方面的问题并非彼此独立而是紧密关联的,实际过程也往往是这些问题同时并存。例如金属的相变问题中既有热力学和动力学问题,也有相结构问题。作为复杂的物理化学过程之一的冶金过程也是如此。

在物理化学中,使用宏观和微观两种研究方法。宏观方法的特点是不对物质的结构或变化的机理作任何假定,它的理论全部依据宏观现象的总结,具有推理严谨、结论可靠等优点。其局限性是不能用来研究结构、速度和机理等问题。研究这些问题,必须用微观方法。微观方法不仅能预言大量粒子(分子、原子、离子、电子等微观粒子)的集体平均行为——宏观体系的性质(如统计力学方法),而且能描述单个微观粒子的运动和分布(如量子力学方法),据此阐明物质的结构以及结构和性能的关系。当前,在各种现代实验技术的配合之下,微观研究方法正在有力地推动着物理化学、特别是结构化学和化学动力学的发展。

从学科体系上看,物理化学为化学、化学工程学、材料科学等提供基础理论。就金属材料及其热加工专业而言,物理化学是冶金原理、金属学、热处理原理、铸造原理、焊接原理等的先修课程。冶金原理是物理化学理论在冶金过程中的应用和发展。金属学所研究的相变热力学(相平衡理论)和相变动力学也是以物理化学、固体物理等为基础。从生产实践看,热处理工艺中所遇到的金属和介质间的化学作用(如钢铁的氧化和脱碳等)以及化学热处理中的各种化学反应,铸造工艺中所遇到的金属熔炼、铸件成型、砂型硬化,焊接过程中所涉及到的冶金反应和结晶过程,金属在使用过程中的腐蚀及其防止等等,都涉及物理化学原理。事实

上, 金属的冶炼及热加工工艺, 从作为一种技艺发展上升成为一门科学技术, 物理化学原理的应用起着重要的促进作用。同时, 物理化学原理在化工技术、冶金工业和材料工艺等领域的广泛应用, 又极大地推动了物理化学本身的发展。这正是实践推进了理论, 理论又指导着实践。

物理化学的内容十分广泛。本教材考虑到教学时数的限制和专业的需要, 仅就化学反应和相变的热力学和动力学的基本原理加以介绍。

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学研究的对象、方法和限制

远在十九世纪初期,热力学只是研究热和机械能之间的转化规律,随着科学技术的发展,目前它所研究的范围不论广度和深度都已超出原有的范畴。

热力学是以人类长期实践总结出来的两个基本定律为基础。热力学第一定律从属于能量守恒定律,它指出变化过程中各种能量相互转化的准则。热力学第二定律指出在一定条件下,自发变化的方向和限度,从而了解怎样改变条件使过程向指定的方向自发进行。本世纪初,能斯特(Nernst)等人根据低温下许多实验事实,又提出了热力学第三定律,阐明了熵的数值,对化学平衡计算有重要意义。

热力学是研究大量粒子所组成的宏观体系,它只考虑平衡体系中粒子集体的平均性质,而不涉及个别粒子的行为;只考虑体系从一个状态转变到另一个状态,而不涉及过程的机理和所需的时间。所以热力学是研究物质宏观性质的科学,它的全部内容都是根据宏观现象归纳所得的定律作为基础,再用数学方法推论演绎进行研究。

由于热力学定律是根据实验结果建立的,而且推理严格,所以它的结论有高度的可靠性。又因它不涉及物质结构和反应机理,所以不受研究体系特性的限制,因而具有极大的普遍性。由此可见热力学的对象和范围是有一定限制的:(1)热力学只研究宏观性质间的联系,对于物质的微观世界,诸如物质的内部结构、变化的机理等就不能说明。但统计热力学的出现和发展,沟通了微观性质和宏观性质间的联系。(2)热力学只讨论不随时间而变的平衡态,在它所用的变数中没有时间变数,它只能回答在给定条件下,变化是否可能发生以及变化进行到什么程度;至于变化在什么时候发生,又以怎样的速度来进行等问题都不能确定。因此,凡涉及与时间有关的反应速度、扩散速度、结晶速度等问题,都属于动力学范畴。这将在第八章中讨论。

§ 1-2 热力学的基本概念

学习热力学时,首先应明确一些基本概念。

一、体系和环境

为了研究方便,常把所研究的各物体想象地从其周围划分出来作为研究的对象,并称之为体系(或物系)。而把与体系有联系的、影响所及的部分称为环境。至于如何划分体系和环境,完全根据所研究问题的性质来决定。例如,当研究箱式炉中的热处理工件,则工件为体系,而炉气、炉壁等皆为环境。如果研究工件与炉气之间的作用,则工件与炉气为体系,而炉壁及炉体等为环境。

热力学体系与环境之间的相互联系是指它们之间可以发生物质交换或能量交换(传热、

作功)。按照体系与环境相互联系的不同,可将体系分为三种类型:

- (1) 敞开体系: 体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换。
- (2) 封闭体系: 体系和环境之间,没有物质交换,只有能量交换。
- (3) 孤立体系: 体系和环境之间,既没有物质交换,也没有能量交换。

例如,一杯未加盖的热水可视为敞开体系,因为它既有水分子逸出水面进入空气,又和环境交换热量。若将杯加盖盖紧后,则杯内水及水分子所在空间为封闭体系。因为这时它和环境只有热量的交换而无物质的交换。如果加盖盖紧,用良好的绝热材料包起来,使得体系与环境完全隔绝,没有能量和物质的交换则成为孤立体系。当然,真正的孤立体系是不存在的,因为没有一种绝对的绝热材料,也不可能完全消除外场(重力场、电磁场等)的影响,如果这些影响很微小以致忽略不计,就可将此体系设想为孤立体系。自然界中的事物都是相互联系、错综复杂的,研究一个事物需要抓住主要联系来考虑,而暂时撇开那些次要的因素。孤立体系就是在这种思想指导下建立起来的科学抽象。它虽然不存在,但可无限接近它。因此孤立体系作为一种有代表性的重要模式,供研究探讨是有现实意义的。

今后,若不特别指明,所谓体系都指封闭体系。

二、体系的性质

根据体系的性质与体系中物质数量的关系,可将其分为两类:

(1) 容量性质: 其数值与体系中物质的数量有关,整个体系的某个容量性质的数值,是体系中各部分该性质数值的总和,它们具有加和性。例如两杯 100 毫升的水混合在一起后,总体积为 200 毫升,所以体积是容量性质。

(2) 强度性质: 其数值与体系中所含物质的数量无关,它没有加和性。例如,两杯 100°C 的水混合在一起,温度不会升到 200°C , 仍旧是 100°C , 故温度是强度性质。

容量性质与强度性质虽有上述区别,但是容量性质除以总质量或摩尔数之后,就可成为强度性质。例如: 热容、体积是容量性质,而摩尔热容、摩尔体积就是强度性质了。

三、状态和状态函数

描述一个体系,必须确定它的一系列的性质,如质量、温度、压力、体积、聚集状态、组成等。这些性质的总和确定了体系的状态。由于体系的状态都是利用宏观物理性质来描述的,所以又称为体系的宏观状态。其中任一性质发生变化都意味着体系状态的变化。因此,用数学语言来讲,这些性质又叫做体系的状态变数。如温度、压力、体积、浓度等。由于体系性质之间彼此是相互联系、相互制约的,因此通常只需要确定其中几个性质的数值,其余的性质就随之而定,体系的状态也就确定了。由此可见,只要用体系的几个性质就可以描述出体系所处的状态。例如,对于理想气体 P (压力)、 V (体积)、 T (温度)、 n (摩尔数)之间存在着一个状态方程式 $PV = nRT$ (R 为通用气体常数),在 P 、 V 、 T 、 n 四个状态变数中,只要知道三个,通过状态方程就可以确定第四个状态变数。这种体系的性质之间的关系,犹如数学上的变数与函数间的关系。它们之间,每一个状态变数皆可以表示为另外几个状态变数的函数,如

$$\underset{\text{状态函数}}{V} = f(\underset{\text{状态变数}}{T, P, n}) \quad (1-1)$$

当所研究的这种体系组成不变时,那么体积是压力和温度的函数,可写为

$$V = f(P, T) \quad (1-2)$$

根据微分学,如果

$$z = f(x, y)$$

其全微分为

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

因此,体积全微分为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1-3)$$

上述状态函数的全微分性质在以后章节将经常用到。

四、热力学平衡

当体系的各个性质不随时间而改变,则体系就是处于一定的状态,我们便说该体系是处在平衡状态或简称平衡。如果已知体系的组成及数量,这个平衡状态就可以用两个强度性质表示出来。这样的体系可以说是处于热力学平衡的体系。热力学平衡,实际上包括了三个平衡:

(1) 热平衡:体系的各个部分温度相等。

(2) 化学平衡:体系的组成不随时间而改变。

(3) 力学平衡:体系各部分之间及体系与环境之间,没有不平衡的力存在,宏观上看,不发生相对移动。在不考虑重力场影响的情形下,这也是指体系各个部分的压力都相等。

以后讨论若不特别注明,则我们所说的体系处于定态都是指这种热力学平衡的状态。如果体系里有扩散或者是化学变化正在进行,则该体系就不处于热力学平衡,其状态也就不能用上述的简单办法来描述。从微观上看,体系达到平衡并非粒子的运动陷于停止,而只是粒子运动的统计平均值不随时间而变。例如气体达到平衡时,其温度和压力各有定值,是由于分子的运动速度或能量获得稳定的统计分布;化学反应体系达到平衡时,各物质的浓度能够保持恒定,是因为正反应速度等于逆反应速度。因此,物理化学中的平衡在微观上是动态平衡。

这里所谓的平衡是个相对概念,绝对的平衡是不存在的。体系能够处于暂时的、相对的平衡这一事实,在自然科学的研究中起着非常重要的作用。物理化学正是在研究具有均匀的温度、压力和浓度(即满足热平衡、力学平衡和扩散平衡条件)这类相对平衡体系的基础上,揭示出各种物理化学过程的规律。

有关平衡的这些属性论证了辩证唯物主义的一个基本原理:运动是物质不可分离的永恒属性。而平衡只是一个相对概念,它只暂时地存在于物质的个别客体 and 个别的运动形式之中。暂时的、相对的平衡保证了物质的相对不变性和过程的相对稳定性。但此种平衡又包含着永不停息的运动、变化和自我更新。

五、过程和途径

体系由始态向终态过渡称为过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。

例如,在1大气压下,将25°C水加热到75°C的过程,可以通过多种途径达到,例如:
(1)直接加热升温到75°C。(2)先把水用废热蒸气加热到90°C,然后再冷却到75°C。

这种由一定始态到达一定终态的过程,虽然经过两种不同的途径,但是状态函数的增量却是相同的($\Delta T = T_2 - T_1 = 348 - 298 = 50 \text{ K}$)。因为状态一定时,状态函数只有一个确定的数值,因此其状态函数的增量必然是个唯一的数值,不随具体途径不同而改变。状态函数这种性质看来非常简单,但却为热力学研究问题提供了一个重要方法。状态函数具有如下特点:

(1) 状态一经确定,状态函数便有确定的单一数值;

(2) 状态变化时,如果始态与终态已经确定,状态函数的差值也就恒定,而与途径无关。用数学语言来表达,就是:如果 x 是状态函数,则 dx 必为全微分。全微分的积分结果与途径无关,只决定于始态与终态。即

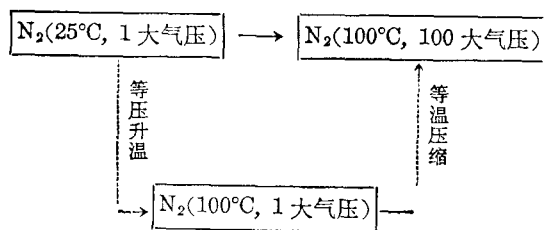
$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 = \Delta x$$

Δx 与途径无关,这也正是状态函数的特性。

热力学按所研究过程变化的特点而分为三类:(1)涉及化学组成改变的化学反应;(2)涉及物态或晶型改变的相变化;(3)不涉及化学反应及相变化而仅仅是温度、压力等状态改变的简单物理变化。

通常还按过程变化时条件的特点而分类。凡体系在等温条件下($T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$)进行的过程称为等温过程。同样,在等压或等容下进行的过程,分别称为等压或等容过程。体系与环境没有热量交换的过程,称为绝热过程。

实际的过程是比较复杂的,但是应用状态函数的特点,可把实际过程分解为较简单过程的组合来进行计算,从而求出状态函数的增量。例如,氮由 25°C 、1 大气压变为 100°C 、100 大气压的过程是较复杂的,但可以通过另一途径先等压升温,再等温压缩来计算,这样就简单得多。



§ 1-3 热 和 功

我们知道,两个温度不同的物体相接触时,它们之间就会产生能量交换。经过一段时间后,两物体的温度就相等了。这种由于体系与环境温度不同而进行交换或传递的能量称为热(量)。一个孤立体系,即使体系内部发生了变化,比如发生了化学反应,因而引起了体系自身温度的改变,但由于与环境没有能量交换,也就无所谓吸热或放热。热力学上热的概念是指变化过程中与环境发生交换的一种能量,与一般习惯上说的“冷”、“热”概念不同。后一种概念是指物体温度相对的高低,因此不要把它们混淆起来。

热以符号 q 表示。习惯上规定:体系吸热, q 为正值;放热, q 为负值。

除热以外, 体系与环境之间以其他形式传递的能量统称为功。如机械功 $= fdl$ (力 $\times$ 位移), 电功 $= EdQ$ (电动势 $\times$ 电量)。

热力学中常见的是体系体积发生变化时, 反抗外力作用所做的功, 称为体积功。如图 1-1, 设有一个带理想活塞(既无重量, 又无摩擦力)的圆筒, 截面积为 A , 筒内装有一定量气体, 圆筒活塞上所受外压力为 $P_{\#}$, 用热源加热缸内气体, 使之膨胀, 若使活塞向上移动了 dl , 此时体系对环境所做的功为

$$\delta W = f_{\#} dl$$

而

$$P_{\#} = \frac{f_{\#}}{A}, \quad f_{\#} = P_{\#} A$$

所以

$$\delta W = P_{\#} A dl$$

即

$$\delta W = P_{\#} dV \quad (1-4)$$

上式表示体系所作体积功等于外压与体积增量的乘积。若整个过程体系由始态体积 V_1 变化到终态体积 V_2 , 则总功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\#} dV \quad (1-5)$$

当外压恒定时, 则

$$W = P_{\#} (V_2 - V_1)$$

上述各式表明 W 是体系对环境所作的体积功。所以当膨胀时, $dV > 0$, $\delta W > 0$, 即功为正值; 反之, 当压缩时, 环境对体系作功, $dV < 0$, $\delta W < 0$, 功为负值。今后功就按这个规定来确定其正负。

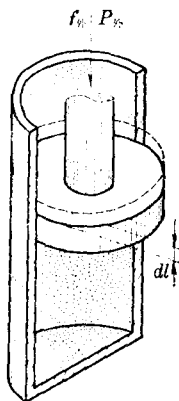


图 1-1 气体膨胀对外作功示意图

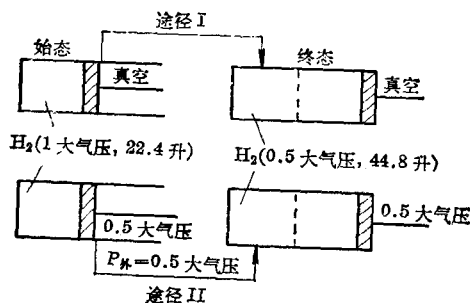


图 1-2 不同途径膨胀的功和热示意图

由上式可知, 体积功的单位可以用压力单位与体积单位的乘积表示, 如大气压 $\cdot$ 升。能量单位在 SI 制中为焦(耳), 而过去广泛沿用卡、千卡, 其换算关系如下:

$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦} = 0.0413 \text{ 大气压} \cdot \text{升}$$

$$1 \text{ 大气压} \cdot \text{升} = 24.218 \text{ 卡} = 101.32 \text{ 焦}$$

如果体系由一定的始态变化到一定的终态, 由(1-5)式可知 W 随具体途径的 $P_{\#}$ 而变化。如图 1-2 所示, 1 摩尔 H_2 于 $0^\circ C$, 1 大气压下其体积为 22.4 升, 在等温下经两条不同途径膨胀到终态(0.5 大气压、44.8 升)。途径 I, 真空膨胀, $P_{\#} = 0$, 故 $W_I = 0$; 途径 II, 减压膨

胀, $P_{\#}=0.5$ 大气压, 故 $W_2=11.2$ 大气压·升 $=1134$ 焦。由此可见, 体系虽然自相同的始态至相同的终态, 但 W 值却随途径不同而不同。同样, 也可以由实验测出, 不同途径的热分别为 $q_1=0$, $q_2=1134$ 焦。因此, 热和功都不是状态函数, 都随具体途径而不同。它们是体系状态变化时与环境交换能量的两种形式。可见热和功的概念总是与体系所进行的过程相联系着的, 不同的过程就有不同的热和功。

功有许多种, 除体积功以外的其他各种类型的功称为非体积功(有用功), 如表面功、电功等, 将在以下各章节分别讨论。

[例 1] 求在 1 大气压下, 1 摩尔铁由 $\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{910^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}$ 时所做的体积功。已知 $\alpha\text{-Fe}$ 的密度 $d_\alpha=7.571$ 克·厘米⁻³; $\gamma\text{-Fe}$ 的密度 $d_\gamma=7.633$ 克·厘米⁻³。铁的原子量为 55.85。

解: 此晶型转变是等温等压过程, 故体积功为

$$\begin{aligned} W &= P_{\#} \Delta V = P_{\#} (V_2 - V_1) = 1 \times \left(\frac{55.85}{7.633} - \frac{55.85}{7.571} \right) \times 10^{-3} \\ &= -6 \times 10^{-5} \text{ 大气压} \cdot \text{升} = -6.08 \times 10^{-3} \text{ 焦} \end{aligned}$$

计算结果表明, 在这个晶型转变中, 伴随着体积缩小, 环境对体系做功。

§ 1-4 热力学第一定律和内能

一、第一定律的文字叙述

十八世纪中, 产业革命开始, 由于手工业向机械工业过渡, 工业生产开始蓬勃发展, 人们对于推动机器做功所需的能量问题, 或者说能量转化为机械功的问题, 急需解决。有些人曾经设想消耗较少的能量使机器做较多的功, 或者设想在不消耗任何能量的情况下使机器做功, 结果这些尝试都失败了, 说明能量不能无中生有, 也不能凭空创造出来。同时, 在生产实践的推动下, 人们注意研究了不同形式的能量互相转化的数量关系。从 1830 年到 1850 年, 先后有不少人如盖斯(Hess)、迈耶尔(Meyer)等相继提出能量守恒的概念, 其中焦耳(Joule)做过机械能转化为热能的精确实验, 证明其转化具有一定的当量关系: 1 卡 = 4.184 焦。这为能量守恒原理提供了科学的实验证明。

对宏观体系而言, 能量守恒原理就是热力学第一定律。换句话说, 热力学第一定律就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。通常表述为: “能量有各种不同的形式, 能够从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 而在转化和传递中能量的总数量总是保持不变。”

这一定律是根据无数事实及实验总结出来的, 而不是根据什么原理推导出来的。迄今为止没有发现任何自然界的改变违反这个定律, 这也就最有力地证明了这个定律的正确性。根据这一定律, 做功必须消耗相应的一定能量, 因此前面提到的那种不消耗能量而做功的假想机器(称为第一类永动机)是不可能造成的。基于这一点, “第一类永动机是不可能造成的”也可作为热力学第一定律的另一种表达方式。

二、内 能

前已述及, 绝热过程是体系与环境(外界)没有热量交换的过程。焦耳曾经多次做过绝热过程的实验, 证明在相同始态为 25°C 的水中, 不论是通过均匀转速的叶片作机械功, 或是

通过稳定电流作电功,使水温升至 30°C , 它们对体系所作的功值都是相等的。这些实验事实导出了一个重要结论: 绝热过程中外界对体系所作功的大小只由体系的始、终态所决定,而与途径无关。因此,绝热过程中这个功值必等于体系某个状态函数在终态和始态之差值。此差值的产生是由于在绝热过程中,外界对体系所作的功转化为蕴藏在体系内部的能量。因此称此状态函数为内能,以符号 U 表示。设体系始态的内能为 U_1 , 终态为 U_2 , 则内能的增量为

$$U_2 - U_1 = (-W_{\text{绝热}})_{\text{机械功}} = (-W_{\text{绝热}})_{\text{电功}}$$

此式就是内能的定义,说明体系内有一称为内能的状态函数存在,它的增量等于绝热过程中外界对体系所作的功。这就为测定内能的变化提供了依据,它生动地反映了能量守恒规律。

根据第一定律也可证明内能是状态函数。设体系从状态 A 变到状态 B , 有 I 和 II 两种途径,如图 1-3 所示。如果内能不是状态函数,则沿途径 I 变化的内能增量 ΔU_1 , 和沿途径 II 变化的内能增量 ΔU_2 不相等,即 $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$ 。设 $\Delta U_1 > \Delta U_2$, 今自 A 出发,沿途径 I 到 B , 然后又沿途径 II 逆向回到 A , 这样循环一周,体系又恢复到原来状态。由 A 沿途径 I 到 B , 内能变化为 ΔU_1 , 而由 B 沿途径 II 逆向回到 A , 内能变化为 $-\Delta U_2$, 所以循环一周总能量变化为

$$\Delta U = \Delta U_1 + (-\Delta U_2) = (\Delta U_1 - \Delta U_2) > 0$$

这说明体系循环一周,恢复原来状态,凭空有了剩余的能量,如此反复不断地循环进行,就成为第一类永动机,这显然是违反热力学第一定律的。因此 $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$ 是不能成立的,只能是 $\Delta U_1 = \Delta U_2$, 所以内能 U 是状态函数。

内能是蕴藏于体系内部的能量,是指体系内分子运动的动能,分子间相互作用的位能,以及原子、电子的运动能和核能等等的总和。它不包括整个体系的动能以及体系在外力场中的位能。

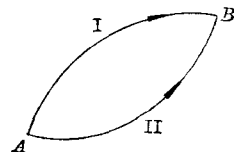


图 1-3 内能变化与途径无关

三、第一定律的数学表达式

上面已经用文字阐述了第一定律,明确了体系的内能,以及体系与环境交换能量的两种形式——热和功,现在将内能、热和功联系起来以数学式表达第一定律。

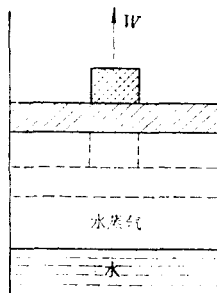


图 1-4 体系吸热作功示意图

在一气缸中以水和水蒸气作为所研究的体系,在一定温度下达到平衡,活塞不动,如图 1-4 虚线所示,此时体系内能为 U_1 。当加热气缸时,体系从环境吸收了热量 q , 部分水受热蒸发,使体系的压力稍增大,推动活塞上升,对环境作功 W 。当达到新平衡后,体系内能为 U_2 。在这过程中,吸热使体系内能增加,而对外作功又使体系内能减少,根据能量守恒定律,以数学式表示如下:

$$U_1 + q - W = U_2$$

$$U_2 - U_1 = q - W$$

$$\Delta U = q - W \quad (1-6)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式,其物理意义是:体系所吸收的热量 q 减去对环境所作功 W 后,就等于体系内能的增量 ΔU 。

当体系发生了一个无限小变化,则体系内能相应地变化 dU 。功和热也相应地有一个微