

全国高等医药院校试用教材

# 物理化学

(中药专业用)

上海中医学院 主编

上海科学技术出版社

总中05017

全国高等医药院校试用教材

# 物 理 化 学

(中药专业用)

主 编

上海中医学院

编写单位

上海中医学院 江西中医学院

成都中医学院 南京中医学院

一九七九年五月十七日

上海科学技术出版社

全国高等医药院校试用教材

物 理 化 学

(中药专业用)

上海中医学院 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 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 248,000

1979年2月第1版 1979年2月第1次印刷

印数 1-50,000

书号: 13119·757 定价: 0.91 元

# 目 录

(注有 \* 号的次要内容不一定讲授, 可以让学生自学。)

绪 论 .....	1
第一节 物理化学的研究对象 .....	1
第二节 研究物理化学的意义 .....	1
第一章 热力学概论 .....	3
第一节 基本概念 .....	3
一、系统和环境 .....	3
二、系统的性质 .....	3
三、状态和状态函数 .....	4
四、过程和途径 .....	4
五、热量和功 .....	5
第二节 可逆过程和不可逆过程 .....	6
一、平衡状态 .....	6
二、不可逆过程 .....	6
三、可逆过程与最大功 .....	6
第三节 热函 .....	10
第四节 熵的概念 .....	11
一、可逆循环过程中的热温熵 .....	11
二、可逆过程中的热温熵与熵函数 .....	12
三、不可逆过程中的热温熵 .....	13
第五节 功函和自由能 .....	15
一、功函 .....	15
二、自由能 .....	15
第六节 过程自动进行的可能性和平衡条件 .....	16
一、用熵判断 .....	16
二、用功函判断 .....	17
三、用自由能判断 .....	17
第七节 热力学计算举例 .....	18
第八节 化学势 .....	19
一、相变过程中的化学势 .....	20
二、化学变化过程中的化学势 .....	20
三、气体和溶液的化学势 .....	21
第二章 相平衡 .....	25
第一节 单组分系统 .....	25
第二节 相律 .....	26
第三节 二组分系统 .....	28
一、二组分液-固系统 .....	28
二、二组分气-液系统, 完全互溶单液系统 .....	30

三、二组分气-液系统, 部分互溶双液系统	39
四、二组分气-液系统, 完全不互溶双液系统	40
五、二组分液-液系统, 部分互溶液体的溶解度	42
第四节 三组分系统	44
<b>第三章 溶解度</b>	<b>48</b>
第一节 气体在液体中的溶解度-亨利定律	48
第二节 液体在液体中的溶解度	49
第三节 固体在液体中的溶解度	50
一、非电解质固体在液体中的溶解度	50
*二、无机盐类的溶解度	51
三、pH 值对弱电解质溶解度的影响	53
四、粒子大小与溶解度的关系	54
*五、助溶作用	54
第四节 分配定律及其应用	55
一、分配定律-溶质在两种互不混溶溶剂中的分配	55
二、分配定律的应用-萃取	57
<b>第四章 化学动力学</b>	<b>59</b>
第一节 浓度对反应速度的影响	59
一、基本概念	59
二、一级反应	61
三、二级反应	63
四、零级反应	65
第二节 温度对反应速度的影响、活化能	65
一、温度对反应速度的影响	65
二、活化能	68
第三节 溶剂对反应速度的影响	69
一、溶剂化和极性的影响	69
二、溶剂介电常数的影响	70
三、离子强度的影响	70
第四节 催化反应的机制和酶的动力学	71
一、催化作用及其特征	71
二、单相催化反应	71
三、多相催化反应	73
四、催化理论	73
五、酶的动力学	75
第五节 药物的分解和防止分解	78
<b>第五章 表面现象</b>	<b>80</b>
第一节 表面的性质	80
一、比表面	80
二、表面张力和表面能	81
*三、表面热力学	82
四、润湿现象	84
五、溶液表面的吸附	85

第二节 表(界)面活性剂 .....	86
一、表面活性剂的分类 .....	86
二、亲水-亲油平衡值(HLB) .....	89
三、表面活性剂的作用 .....	90
第三节 液-液界面上的吸附-乳状液 .....	92
一、乳状液的形成 .....	93
二、乳化剂的作用 .....	94
三、乳状液的相转变和破坏 .....	95
四、乳状液的应用 .....	95
第四节 粉体及其微粒的性质 .....	96
一、微粒的性质 .....	96
二、粉体的性质 .....	99
三、粉末性药物的吸湿性 .....	100
第五节 固-液界面上的吸附 .....	101
一、非电解质或弱电解质的吸附(分子吸附) .....	101
二、强电解质溶液的吸附(离子吸附) .....	102
三、固体表面吸附的应用 .....	103
<b>第六章 溶胶 .....</b>	<b>105</b>
第一节 溶胶的特征与分类 .....	105
第二节 溶胶的制备 .....	107
一、制备溶胶的途径和必要条件 .....	107
二、分散法 .....	107
三、凝聚法 .....	108
第三节 溶胶的净化 .....	110
第四节 溶胶的光学性质 .....	111
一、散射现象 .....	111
二、溶胶的颜色 .....	112
三、比浊分析法 .....	113
第五节 溶胶的动力学性质 .....	114
一、布朗运动 .....	114
二、扩散 .....	115
三、沉降 .....	116
四、沉降平衡 .....	117
五、渗透压 .....	117
第六节 溶胶的电学性质 .....	118
一、电泳和电渗 .....	118
二、溶胶粒子的带电原因 .....	119
三、溶胶的稳定性与双电层结构 .....	121
第七节 溶胶的稳定性和聚结 .....	123
一、溶胶的动力学稳定性和聚结不稳定性 .....	123
二、电解质对溶胶稳定性的影响 .....	123
三、溶胶的相互凝集 .....	125

四、浓度、温度、非电解质对凝结的影响 .....	126
五、胶溶作用 .....	126
第八节 溶胶在医药上的应用 .....	126
<b>第七章 高分子溶液 .....</b>	<b>128</b>
第一节 高分子溶液的形成及其基本性质 .....	128
第二节 高分子化合物的结构 .....	129
第三节 高分子溶液的渗透压 .....	131
第四节 高分子溶液的粘度 .....	132
一、各种粘度 .....	132
二、爱因斯坦公式 .....	133
三、高分子溶液的结构粘度 .....	133
四、粘度法测定高分子的分子量 .....	134
第五节 高分子电解质溶液 .....	134
一、电学性质 .....	134
二、盐析 .....	137
三、蛋白质溶液的缓冲性和变性 .....	138
四、董南膜平衡 .....	139
第六节 高分子溶液的相互作用 .....	140
第七节 高分子溶液对溶胶的保护作用 .....	140
第八节 凝胶 .....	141
一、胶凝作用 .....	141
二、凝胶的形成和结构 .....	142
三、凝胶的溶胀 .....	143
四、离浆和触变 .....	144
<b>实验参考项目 .....</b>	<b>146</b>
实验一 部分互溶二组分液-液系统相图的绘制 .....	146
实验二 分配系数的测定 .....	146
实验三 固-液界面上的吸附 .....	147
实验四 蔗糖转化速度的研究 .....	148
实验五 乳状液的制备和鉴别 .....	149
实验六 溶胶的制备和净化 .....	149
实验七 溶胶的凝结 .....	151
实验八 高分子化合物对溶胶的保护作用 .....	152
实验九 蛋白的盐析和变性 .....	153
实验十 凝胶 .....	154
<b>附 表 .....</b>	<b>156</b>
表一 希腊字母 .....	156
表二 国际单位制(SI) .....	156
表三 物理量换算表 .....	158
表四 常用物理和化学常数 .....	158
表五 国际原子量表 .....	159
表六 中英名词对照索引 .....	160

# 绪 论

## 第一节 物理化学的研究对象

物理化学是一门关于基础理论的科学。它是从观察物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的原理和方法,研究各种化学变化,从中找出有关化学变化的基本规律的科学。物理化学的任务是从理论上探讨:(1)物质的内部结构与理化性质的关系;(2)化学反应的可能性、进行的方向、限度和反应速度;(3)反应机构和控制反应的条件;(4)从各种分散系的特殊性,找出它们的结构和本质之间的内在联系。

十九世纪末,物理化学不过是从化学中解体出来的一个分支,但发展到现在已经成为整个化学科学和化学工艺学的理论基础。

物理化学的内容非常广泛,根据中药学专业对本门课程的要求和系统与重点相结合的原则,归纳为七个基本部分,作为教学内容。

1. 热力学概论:研究物质在物理变化和化学变化过程中能量转变的规律性,判断变化进行的方向、限度以及自发进行的可能性。

2. 相平衡:相平衡是热力学的一个分支,研究各种类型的相变化,例如气化、升华、熔化、晶形的转变、固体、液体、气体的相互溶解以及溶质在各相间的分配等。

3. 溶解度:研究气体、液体、固体在液体中的溶解度,以及影响溶解度的各种因素。

4. 化学动力学:研究化学反应速度和反应机构,以及各种因素对反应速度的影响。

5. 表面现象:运用热力学原理,研究任何两相界面上出现的各种吸附过程的特点和规律性。

6. 溶胶:研究分散相粒子在 $1\sim 100\text{m}\mu$ 之间的多相分散系的特殊性能,如光学性质、动力学性质、电学性质,以及体系的稳定性等问题。

7. 高分子溶液:研究高分子溶液的基本性质、体系转变的规律及其应用。

此外,物质结构理论、电化学等都是物理化学的重要内容,其中与中药专业有关的内容分别安排在无机化学、有机化学和分析化学中介绍,故在本课程中从略。

物理化学是一门实验科学。物理化学中的很多理论是从化学工业和其他有关工业的生产实践中概括出来的,因此反过来又能为这些工业服务。通过实践而发现真理,又通过实践而证实真理与发展真理,因此学习物理化学必须重视实验,通过实验掌握基本操作技术,深入理解物理化学的主要原理,了解研究中草药所必须的基本的物理化学研究方法。

在学习中要提倡唯物论,反对唯心论和形而上学。无论在制订研究方案或在从事一系列实验研究的过程中,都要求能自觉地运用唯物辩证法作为思维方法和行动的准则。

## 第二节 研究物理化学的意义

为了实现新时期的总任务,我们应当尽最大努力把自然资源,如空气、水、煤炭、石



油、矿石、药用植物等通过各种途径转化为具有特殊性能、使用价值极高的产品,为社会主义建设提供强大的物质基础。要研究化学过程的规律性,提供最适宜的反应条件,防止有害反应的发生,促使反应多快好省地朝着我们要求的方向进行,都要用物理化学的基本理论和知识来指导实践。

我国地大物博,中草药资源丰富。从中草药提炼有效成分,制成符合理想的剂型,药物的调制、保管、贮藏、质量鉴定,以及药物的治病机制、在体内的分布吸收和排泄等方面的研究,中西医结合方面的研究,都要运用物理化学的基本理论和知识;因此,对药学工作者来说,物理化学是一个在业务上不可缺少的工具之一。

(上海中医学院 邹元杰)

# 热力学概论

热力学主要是以第一定律和第二定律为基础,来研究物理现象和化学现象的一门科学。热力学应用于化学上可以计算化学过程的热效应,并确定过程进行的方向和限度。热力学不研究化学反应的机构和速度,也不研究物质的内部结构。这就是热力学的特点。

本章提出五个热力学状态函数,即内能 $U$ ,热函 $H$ ,熵 $S$ ,功函 $F$ 和自由能 $Z$ ,并介绍化学势 $\mu$ 的概念,以及如何利用它们来判断在一定条件下化学过程进行的方向和限度。

## 第一节 基本概念

为了严格和正确地运用热力学原理和方法,我们应当明确下列名词的概念。

### 一、系统和环境

我们用观察、实验等方法进行科学研究时,必须首先确定所要研究的对象,并把一部分物体人为地与其余部分划分开,作为我们研究的重点。被划分出来作为我们研究对象的这一部分物体称为系统(System),又称体系;而系统以外的其余部分,则称为环境(Surrounding)。系统和环境之间通常有能量或物质的交换。若系统和环境之间没有任何物质或能量的交换,即称为孤立系统(Isolated system)。这种系统实际上是不存在的,它只是从实践中抽象出来的一种概念。我们在很多实际问题中,往往把系统和环境合并起来作为孤立系统来考虑。

### 二、系统的性质

如果我们知道了系统内所有组成的分子的详细状况,如分子运动的类型和分布、相互间的影响等,我们就能知道这个系统的微观状态。系统的一切性质都由其微观状态所决定,但是我们无法全部了解系统的微观状态。因此在热力学中我们采用系统的宏观性质,如体积、压力、温度、粘度、表面张力等来描述系统的状态。这些性质可以分为两类:

1. 容量性质(Extensive properties): 如体积、重量、热容量、克分子数、内能、熵等。这种性质的数值与系统中物质的总量成正比,具有加和性。例如,两杯水混合后的总体积为原来两杯水的体积之和,所以体积是容量性质。

2. 强度性质(Intensive properties): 如粘度、密度、压力、温度等。这种性质的数值不随系统中物质的总量而变,不具加和性。例如,两杯 $100^{\circ}\text{C}$ 的水混和后,温度仍然是 $100^{\circ}\text{C}$ 而不会是 $200^{\circ}\text{C}$ 。故温度是强度性质。压力也是强度性质,因为整个系统的压力,与各部分

的压力是相同的。

指定了质量的容量性质可变为强度性质；或者说，容量性质除以总质量或克分子数后就成为强度性质。例如，体积、重量是容量性质，而克分子体积，克分子重量则是强度性质。

### 三、状态和状态函数

描述一个系统，必须确定它的一系列的性质，如温度、压力、体积、密度、重量、组成等。这些性质的总和就称为系统的状态(State)。系统的状态是由它的一切性质的总和确定的。当这些性质都有确定值时，我们就说系统处在一定的状态。只要系统的某一个性质发生了变化，系统的状态也就发生了变化。变化前的状态称为始态(Initial state)，变化后的状态称为终态(Final state)。初看起来，似乎要在所有的性质都确定之后，才能确定系统的状态。但是，由于系统的这些性质彼此互有关联，相互制约，因此通常只要确定其中几个性质的数值，其余的性质就随之而定，系统的状态也就确定了。换言之，在这些性质中只有几个是独立的。例如，一瓶氢气，要描述它的状态，通常用克分子数、温度、压力、体积这四个变量中的三个来描述，通过状态方程就可以确定第四个变量。通过其他方式的联系，还可以确定系统的能量、密度等性质。这种系统的性质之间的关系，犹如数学上的变量与函数的关系。通常(而不是必然)选择一些可以直接测定的系统的强度性质，如温度、压力等作为独立变量，而把体积、内能、热函、熵等容量性质作为这些独立变量的函数。这种函数称为状态函数(State function)。对于只含一种化合物的单相系统来说，若令  $G$  为它的任一容量性质。显然， $G$  值决定于系统的温度  $T$ ，压力  $P$  和此化合物的克分子数  $n$ 。这就是：

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

若  $n$  为定值则写为：

$$G = f(T, P)$$

对于多组分系统来说，系统的性质还与其组成有关。例如，某一浓度的乙醇溶液，在确定的温度和压力下，它的密度、粘度……等都是定值。但在另一浓度时，则在相同的温度和压力下，上述这些性质虽仍为恒定的，却与前一溶液的这些性质的数值不同，故上式应改写为：

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

式中  $n_1, n_2, \dots$  表示各组分的克分子数。在有些情况下，如要研究系统的电磁性质，表面性质时，还需要考虑到其他的变数如电场强度、磁场强度、表面张力等。

状态函数的基本特征可以归纳成下面三点：

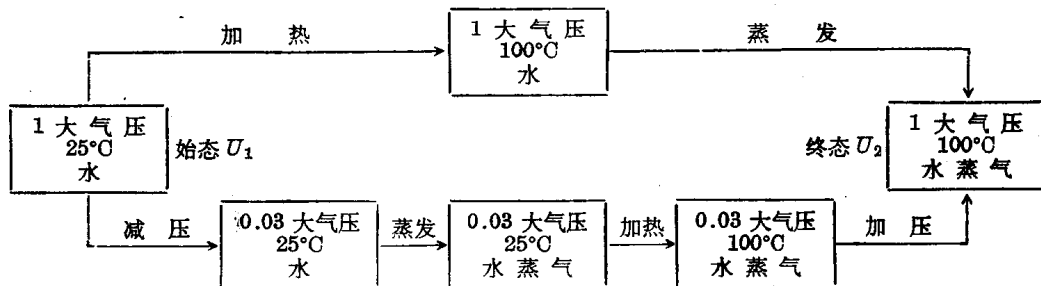
- (1) 体系的状态一定，状态函数值也一定；
- (2) 状态函数的变化值仅与体系的始态和终态有关，而与变化的具体途径无关；
- (3) 状态函数在数学上可以用全微分来表示。

### 四、过程和途径

系统的状态所发生的任何变化称为过程(Process)，完成这个过程的具体步骤称为途径

(Path)。

例如,在 1 大气压下, 25°C 的水变成 100°C 的水蒸气, 可以采取下列两种途径:



第一种途径是: 先加热升温 (压力不变, 温度改变), 再蒸发 (温度、压力不变, 物态改变), 一共两个阶段。

第二种途径是: 先减压 (温度不变), 再蒸发, 然后升温, 加压, 一共四个阶段。

上面由一定的始态到达终态的变化过程, 虽然经过两种不同的途径, 但是状态函数的改变量 (通常称为状态函数增量) 却是相同的。这是因为: 状态一定时, 状态函数就有相应的一个确定数值; 始态和终态一定, 状态函数的增量, 即由终态的状态函数值减去始态的状态函数值, 就只有唯一的数值, 不随具体途径的不同而改变。例如在上述两种不同途径的变化过程中, 系统的内能  $U$  (Internal energy) 增量  $\Delta U$  都是由下式决定的唯一数值:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

在化学上, 系统的内能包括系统内各种物质的分子移动的动能, 分子间位能, 分子转动能, 分子振动能, 电子运动能, 核能等能量的总和。上式中,  $U_2$  是 1 大气压下 100°C 水蒸气的内能,  $U_1$  是 1 大气压下 25°C 水的内能。

任何一个物理量, 如果是状态函数, 它的增量只由始态和终态决定, 与途径无关。热力学的任务就是在一定条件下利用一些特定的状态函数增量来解决能量交换以及变化过程的方向和限度的问题。实际的变化往往比较复杂, 计算状态函数增量比较困难, 但是根据状态函数的性质, 我们可以设想出其他比较简单的途径, 来计算状态函数增量。计算结果符合实际过程。热力学方法之所以简便, 就是基于这个原理。

## 五、热量和功

当系统和环境之间交换能量时, 能量交换的形式有两类: 一类是以热的形式交换能量; 一类是以功 (Work) 的形式交换能量。由于温度不同 (温度差) 而在系统和环境之间传递的能量称为热量 (Heat)。规定系统吸收的热量为正值; 系统释放的热量为负值。除了温度差以外, 由于其他因素 (如压力差, 电位差等) 而传递的能量称为功。本书规定: 系统对环境所作的功为正值, 环境对系统所作的功为负值。

因为热量和功都是能量交换的形式, 只有在系统发生状态变化时才涉及热量和功, 所以它们不是系统所固有的性质。如果说系统含有多少热或含有多少功, 就毫无意义, 而只能说系统含有多少内能。同时功和热量的变化和过程的途径有关, 因此热量和功都不是状态函数。

## 第二节 可逆过程和不可逆过程

### 一、平衡状态

根据经验,任何系统,只要不受外界影响(即与环境隔绝),听其自然,就会渐渐达到一种静止状态,而且整个系统的温度也是均匀的。例如,气体能自动向真空膨胀,直到整个气体的压力均匀为止。又如两块温度不同的金属相接触,则热量会自动地从温度较高的一块金属传向温度较低的一块金属,直至两块金属的温度相同为止。当这些系统已达到静止均匀状态时,这些变化如无外力是不能恢复其原状的。因此,一切自然发生的过程(又叫自发过程或自动进行的过程)都具有一定的方向性,或者说,总是单向地趋向静止。这种最后的静止状态称为平衡状态(Equilibrium)。应当指出,所谓平衡状态只是表面的、宏观的,在系统内部的分子仍处于不停地运动之中,热力学只注意系统的宏观性质而不讨论其内部状况。

### 二、不可逆过程

既然一切自动进行的过程都是单向的,所以在过程自动进行之后,再也不能沿着原来的途径恢复原状;换言之,一切自动进行的过程都是不可逆过程(Irreversible process)。如热量总是从高温物体传向低温物体,而不会自动逆转从低温物体传向高温物体,气体总是向真空膨胀而不会自动收缩回原体积。这也就是自然发生的过程具有不可逆的性质。但这里应当强调指出,热力学上的不可逆性,并不意味着过程不能向相反方向进行,因而系统变化之后再也不能复原;而是说,在保持外界条件不变的情况下,过程不能沿着原来的途径复原。当外界条件改变时,若有外力帮助,系统还是可以沿着其他途径逆向变化而恢复原状的。我们可以用冷冻机使热量从低温物体传向高温物体而使系统复原。但这时作为外界环境的冷冻机却作了功而留下了影响,导致环境不能复原,所以说,这个过程是不可逆的。我们可以利用活塞压缩已膨胀的气体使之恢复到原来的体积,但必须对气体做功,同时产生相当的热量,气体温度因此升高。假如用一种理想的热机使热量完全变为功,则不仅气体可以复原,同时环境也不产生什么影响。但是,根据卡诺定理(Carnot theorem)要系统放出的热量完全变为功,而环境不发生变化,是不可能的。因此这同样也是不可逆过程。

总之,一切自动进行的过程都是不可逆的。

### 三、可逆过程与最大功

一个系统发生变化后,如果仍然有可能使系统和环境同时回复到原来的状态,这种变化叫做可逆过程(Reversible process)。严格地说,完全的可逆过程并不存在。它只是一种极限过程。实际过程可以趋近于可逆过程,但永远不能达到完全可逆。虽然,实际过程都或多或少是不可逆的,但可逆的概念却非常重要,因为应用热力学解决问题时,必须要用这个概念。下面我们用理想气体的等温膨胀(Isothermal expansion)作为例证,来说明可逆过程与不可逆过程的区别。

假设有一圆筒，筒上有一个重量和摩擦力都很小的活塞(图 1-1)，整个圆筒放在一个无限大的恒温器(即热源)内保持等温。筒内盛一克分子体积气体(系统)，其压力为  $P_{内}$ ，如果环境作用于活塞上的外压力为  $P_{外}$ ，而  $P_{外}$  等于  $P_{内}$  时，系统即处于平衡状态。现将  $P_{外}$  减少一无限小的数值  $dP$ ，因而使  $P_{内}$  比  $P_{外}$  大  $dP$ ，则气体膨胀使体积增加无限小的数值  $dV$ ，同时气体从恒温器中吸入无限小的热量  $\delta Q$  来保持系统原来的温度。等到新的平衡建立时，系统的内压也降低了  $dP$  而与环境的外压相等。同理，如果再使外压减少  $dP$ ，此时内压又比外压大  $dP$ ，系统又作无限小的膨胀，并再从恒温器中吸收  $\delta Q$  的热量。依次类推，继续按此手续重复上述操作，直到系统从  $V_1$  膨胀到  $V_2$ ，压力从  $P_1$  降低到  $P_2$  时，整个过程所做的膨胀功等于图 1-2(甲) 中的面积  $V_1 1 2 V_2$ ，也就是：

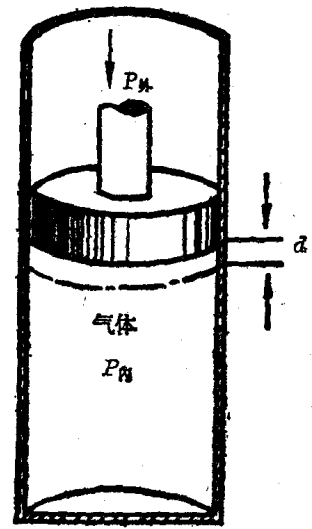


图 1-1 气体膨胀

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \tag{1-1}$$

这个过程是可逆过程。因为如果将上面的操作反转过来，使每个无限小的过程中， $P_{外}$

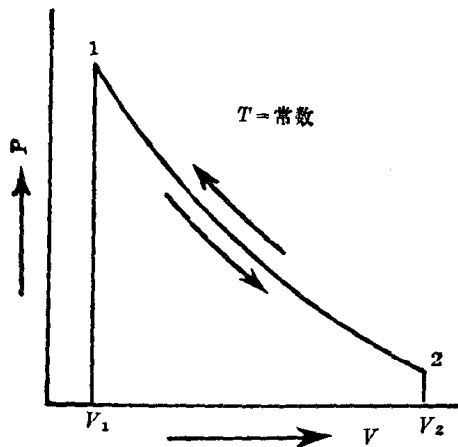


图 1-2(甲) 可逆过程

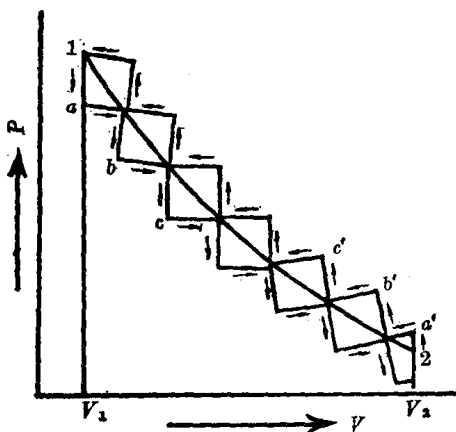


图 1-2(乙) 不可逆过程

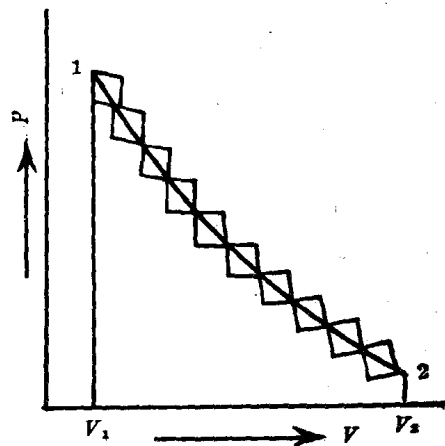


图 1-2(丙) 不可逆过程

比  $P_n$  只增加  $dP$ , 气体就会逐渐被压缩到原来的体积。在压缩时, 环境对气体所做的功等于它在膨胀时所吸收的热。所以这样就使得系统和环境完全恢复原状。

在可逆过程中, 由于体积的变化是无限小的, 因此整个过程需要无限长的时间来完成; 而且由于这种过程是在外力改变无限小的一系列步骤下完成的, 可以将可逆过程看作是由一系列平衡状态所组成的。

由于在膨胀过程中, 外压力比内压力只低一个无限小值, 可以看出, 此时气体由  $V_1$  膨胀到  $V_2$  所作的功是这个过程所能做的最大功 (Maximum work)。

如果在降低外压力时, 每次只降低一定的数值, 例如, 我们可以假设图 1-1 中的圆筒上有若干相同的砝码与气体压力呈平衡状态, 移去一个砝码以后, 气体就迅速膨胀, 气体体积也相应地改变某一定的数值, 系统和环境之间又达到平衡。以后再继续重复这些手续使气体由  $V_1$  逐渐膨胀到  $V_2$ 。这种过程可用图 1-2(乙) 下降的折线  $1abc\dots\dots 2$  表示。下折的次数就是从活塞上移去砝码的次数。这个过程所做的功等于:

$$W = \sum_{V_1}^{V_2} P_i \Delta V_i \quad (1-2)$$

式中  $P_i$  是外压,  $\Delta V_i$  是在该压力下的体积变化。

这是一个不可逆过程。因为如果将上述操作反转过来, 每次增加一个砝码, 气体的体积就迅速减小, 直到重建新的平衡。继续重复这种手续使系统回复(压缩)到原来的体积。这过程可用图 1-2(乙) 中上升的折线  $2a'b'c'\dots\dots 1$  来表示。这样, 系统虽然恢复原状, 但环境却没有恢复原状。因为压缩时环境对系统所做的功相当于上升的折线下面的面积  $V_2a'b'c'\dots\dots 1V_1$ , 而膨胀时系统对环境所做的功只相当于下降的折线下面的面积  $V_1abc\dots\dots V_2$ 。这样环境消耗了相当于下降的折线和上升的折线所夹的面积  $1abc\dots\dots 2a'b'c'\dots\dots 1$  的功(变成了热)。

若以较小的砝码进行同样的过程, 亦即使每次降低的外压数值减小, 于是系统在这过程中将逐渐有较多的平衡状态, 但仍然是不可逆过程, 只不过两折线所夹的面积更小一些, 如图 1-2(丙)。只有当外压力每次降低一无限小的数值时, 系统在这过程中将连续地经过一系列的平衡状态, 这就是图 1-2(甲) 所表示的可逆过程。所以可逆过程是一种极限的情况。

通过以上讨论可知: 可逆过程中系统所做的功是最大的。但如果环境对系统做功, 则可逆过程的功是最小的, 这相当于图 1-2(甲) 中  $V_112V_2$  的面积要比图 1-2(乙) 中  $V_2a'b'c'\dots\dots 1V_1$  的面积小。另外还可以看出, 对于始态和终态相同的变化, 功和热的大小取决于变化的途径, 而不能由系统的始态和终态来决定; 所以, 功和热都不是状态函数。

总括起来, 可逆过程有以下几个特点, 任何一个特点都足以说明其为可逆过程:

1. 可逆过程是以无限小的变化进行的, 因此是无限慢的。它的中间过程包括一系列接近于平衡状态的过程。

2. 在逆向过程中, 用同样的手续按原来的途径, 可使系统和环境完全恢复原状。

3. 在可逆过程中系统做最大功。

真正的可逆过程实际上是不存在的。一切自然发生的过程都有摩擦力、辐射等各种不可避免的功的消耗; 而且都是在系统的反抗力和外界对系统的作用力有一定程度差异的条件下, 以一定速度进行的。自发过程都是不可逆过程。只有在一些适当条件下, 有些实验可以接近可逆过程, 如铅蓄电池的充电和放电。

但是由于可逆过程是一种理想的最高工作效率的过程。研究了这种理想过程的规律，才能掌握实际过程的规律，从而确定在任何一个真实过程中提高工作效率的可能性。

【例1】 (1) 25°C 时，2克分子理想气体从 15.00 升等温可逆膨胀到 40.00 升，求过程中的功。(2) 若使外压保持为 1 大气压，从 15.00 升等温膨胀到 40.00 升，求过程中的功。(3) 若气体的压力与外压均保持恒定并且相等，然后对气体加热(从  $T_1$  升到  $T_2$ )，使气体的体积从 15.00 升膨胀到 40.00 升，求过程中的功。

$$\begin{aligned} \text{[解]} \quad (1) \quad w &= \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{v} dv = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} \\ &= 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 298.2 \lg \frac{40.00}{15.00} = 1163 \text{ 卡} \end{aligned}$$

$$(2) \quad w = P\Delta v = P(v_2 - v_1) = 1 \times (40.00 - 15.00) = 25.00 \text{ 升} \cdot \text{大气压}$$

因为升·大气压，尔格，卡都是能量和功的单位，它们之间的关系可以换算如下

$$1 \text{ 升} \cdot \text{大气压} = 1000 \times 76 \times 13.6 \times 981 = 101.4 \times 10^7 \text{ 尔格}$$

又 1 卡 =  $4.184 \times 10^7$  尔格，则：

$$1 \text{ 升} \cdot \text{大气压} = \frac{101.4 \times 10^7 \text{ 尔格}}{4.184 \times 10^7 \text{ 尔格/卡}} = 24.24 \text{ 卡}$$

$$w = 25.00 \text{ 升} \cdot \text{大气压} \times 24.24 \text{ 卡/升} \cdot \text{大气压} = 606 \text{ 卡}$$

$$(3) \quad P = \frac{nRT}{v_1} = \frac{2 \times 0.08206 \times 298.2}{15.00} = 3.263 \text{ 大气压}$$

$$\begin{aligned} w &= \int_{v_1}^{v_2} P dv = P(v_2 - v_1) = 3.263 \times (40.00 - 15.00) \\ &= 81.58 \text{ 升} \cdot \text{大气压} = 1977 \text{ 卡} \end{aligned}$$

过程(1)和(3)是可逆过程，过程(2)是不可逆过程。因为是系统对环境做功，所以  $w$  为正值。

除了上述的气体作可逆的和不可逆的膨胀而外，还有一种不作功的膨胀过程，即所谓气体向真空膨胀或自由膨胀 (Free expansion)。焦耳 (Joule) 曾做了如下的气体自由膨胀实验。

将两个有活塞开关连通的容量相等的容器，置于水浴中，如图 1-3。其一装满气体，另一个抽成真空。打开活塞，左边的气体就向右边膨胀。当两边的压力达到平衡时，发现水浴的温度在活塞开启前后并没有发生改变。

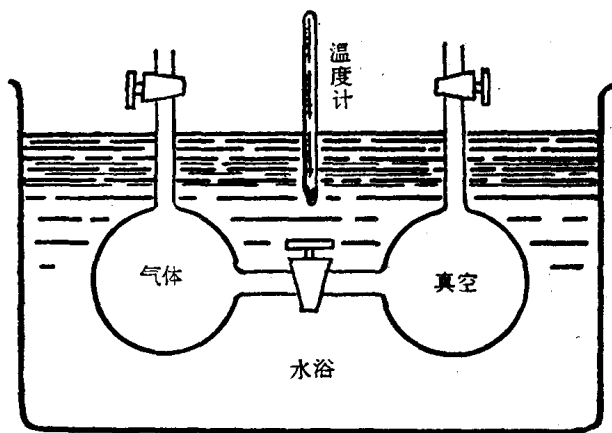


图 1-3 焦耳实验

如果把整个容器作为系统，则水浴为环境。在这个实验里，水浴的温度未变，说明气体与环境之间没有热量交换，故  $Q=0$ ；同时气体在系统的内部扩散，对环境没有做功，故  $W=0$ ，因此，根据热力学第一定律  $\Delta U = Q - W$ ， $\Delta U = 0$ 。气体的温度虽然没有变化，但体积变大了，压力变小了。这个结果可用下面的数学式来表示：

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

已知温度不变， $dT=0$ ，而  $dV \neq 0$ ，故必须



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1-3)$$

这个结果说明, 气体的内能不随体积而变化, 也可以说不随压力而变更。因此, 气体的内能只是温度的函数。这是理想气体两种性质中的一种。理想气体的另一种性质是它符合理想气体方程式。

$$Pv = nRT \quad (1-4)$$

应该注意, (1-3)和(1-4)两式所表示的结论只适用于理想气体。因为实际在气体的分子相互之间有吸引力, 在做绝热自由膨胀时, 系统就要克服分子间的引力而做功, 所以必然导致温度下降。

### 第三节 热 函

热力学第一定律指出: 在任何过程中, 能量是不生不灭的, 我们既不能创造能量, 也不能消灭能量。能量只能从一种形式转变为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 而在转化和传递中能量的数量保持不变。如果系统从环境中吸收热量  $Q$ , 并对环境作功  $W$ 。根据第一定律, 系统内能的增加  $\Delta U$  可以由下式表示:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-5)$$

式中  $U_1$  为系统始态具有的内能值。  $U_2$  为系统终态具有的内能值。这公式的物理意义是: 系统经过一个过程后其内能的增加等于系统在过程中所吸收的热量减去系统对外界所做的功。

对于一个无限小量的变化, (1-5)式可写成:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-6)$$

热量  $Q$  和功的微小量, 用符号“ $\delta$ ”而不用全微分符号“ $d$ ”来表示, 是为了把它们与状态函数的性质区别开来。只有具备状态函数性质的物理量才有数学上的全微分性质。

(1-6)式还可改写如下

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - (PdV + \delta W') \quad (1-7)$$

式中,  $\delta W$  是全部功的总和, 包括克服外压的功(膨胀功  $PdV$ )和反抗电力, 磁力和其他力的功  $\delta W'$ (或称有用功)。若作用于系统的只有外压, 而没有其他作用力, 则:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1-8)$$

若系统由始态 1 变至终态 2 的过程是等压过程(Isobaric process), 则(1-8)式可写为:

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

式中  $Q_p$  代表等压过程中系统所吸收的热量, 由此可得:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= (U + PV)_2 - (U + PV)_1 \end{aligned} \quad (1-9)$$

因为  $U$ ,  $P$ ,  $V$  都是系统的状态性质, 所以  $(U + PV)$  的组合也是系统的状态性质。在热力学上我们把按上述方程组合成的物理量定义为新的状态函数, 称为热函(Heat content), 以  $H$  来表示, 即:

$$H = U + PV \quad (1-10)$$