

759

物 理 化 学

刘冠昆 车冠全 编著
陈六平 童叶翔

中山大学出版社

·广州·

版权所有 翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/刘冠昆,车冠全,陈六平,童叶翔编著. —广州:中山大学出版社,2000.8

ISBN 7-306-01670-9

I. 物…

II. ①刘… ②车… ③陈… ④童

III. 物理化学-化学物理

IV. O65

中山大学出版社出版发行

(地址:广州市新港西路135号 邮编:510275

电话:020-84111998、84037215)

广东新华发行集团股份有限公司经销

广东从化市印刷厂印刷

(地址:广东从化市街口新村路15号 邮编:510900 电话:020-87916882)

787毫米×1092毫米 16开本 31.5印张 710千字

2000年8月第1版 2000年8月第1次印刷

印数:1-2000册 定价:49.00元

如发现因印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换

前 言

物理化学又称为理论化学,是化学科学中的一个重要学科。它借助物理学、数学等基础学科的理论及其提供的实验手段,研究化学科学中的原理和方法,研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律和理论,是化学的理论基础。

物理化学的主要内容包括三个部分:(1)化学热力学——研究化学变化的方向、限度和能量转换;(2)化学动力学——研究化学反应的速率和机理;(3)物质结构——研究物质性质与微观结构的关系。

本书是在总结多年来本科物理化学教学工作经验的基础上编写的,它适用于以物理化学为主干课程的化学、化工、材料各专业,以及生物学有关的专业。本书共分热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、多组分体系热力学、化学平衡、相平衡、统计热力学基础、宏观反应动力学、基元反应速率理论、各类反应的动力学、电解质溶液、电化学平衡、电极过程、界面现象、胶体化学等,全书共十四章,着重阐述基本概念、基本原理和基本方法,还有例题和习题。书中的量和公式采用国家法定计量单位和 SI 单位制。

本书的第一、二、三章由车冠全教授编写,第四、五、六章由陈六平副教授编写,第七、八、九、十、十一、十二章由刘冠昆教授编写,第十三、十四章由童叶翔副教授编写。全书由刘冠昆教授作统一的编排。沙励嫦同志在打印、作图方面做了许多工作。

由于编者水平有限,书中难免存在不当之处甚至错误,殷切希望读者多提意见,以利进一步改进和提高。

编 者

1999 年 5 月于康乐园

第一章 热力学第一定律与热化学

热力学是研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响的学科,它主要研究伴随着种种物理过程与化学过程而发生的能量效应及能量转换所遵循的规律性。热力学基本原理在化学过程及与化学有关的物理过程中的应用构成“化学热力学”这一门学科。化学热力学主要研究和解决两方面问题:一是过程中能量效应问题;二是过程进行的可能性及限度问题。

热力学以三个基本定律为基础,经过严格的数理逻辑的推理,再与具体研究的对象相结合而构成它的全部内容。热力学定律是人类经验的总结,为无数次实验事实所证实,具有高度的可靠性和普通性。在推理演绎过程中,只要不引进人为假设,其结论也就具有同样的可靠性和普遍性。

热力学采用宏观的研究方法,通过可以直接测量的宏观物理量来进行研究,依据体系的起始状态和终了状态及过程进行的外界条件,便可进行相应的计算和作出应有的判断。它不考虑物质的微观结构,亦无需知道过程进行的细节,这既是热力学方法的优点,使其便于研究,也是它的局限性,根据热力学理论不可能导出具体物质的具体特性,不能解释宏观性质的涨落。

热力学变量中,没有时间的概念,它不涉及过程进行的速率问题。热力学肯定之过程,是否一定能实现,尚不能完全断定,因仍有一个进行快慢的速率问题;热力学在一定条件下否定之过程,那就完全可以否定,再没有必要去进行这方面的尝试,不然只能是枉费心机。

§ 1.1 概 论

一、体系与环境

将一部分物体从其它部分中划分出来,作为研究的对象,这研究对象称体系。体系以外与体系密切相关的事物称环境。体系与环境应有边界分开,这种边界可以是客观上存在的,也可以是想象中构思的。体系的选择具有任意性,同一事物,分析问题的方法和研究的目的不同,可选择不同的物体作为体系;但体系一经确定,在同一研究中,体系便不应作任何变动。

根据体系与环境之间的关系,体系可分为三类:体系与环境之间既可以有物质的交换,又可以有能量的交换者称开放体系;体系与环境之间没有物质的交换,只会有能量的交换者称封闭体系;体系与环境之间既无物质的交换,又无能量的交换者称孤立体系。孤立体系完全不会受到环境变化的影响。

二、热力学变数

某一热力学体系的状态是体系物理性质和化学性质的综合表现。描述体系热力学状

态的参数称状态参数,是体系状态的性质,这些性质都是宏观物理量,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度、折光率等等。可以将其分为两类:

一是容量性质,此种性质具有加和性,即整个体系的某种容量性质是构成体系的各个组成部分该种容量性质的总和。如质量、体积、热容量等是容量性质。

二是强度性质,此种性质不具有加和性,其数值取决于体系自身的特性,不必指定体系之数量就能确定。如温度、压力、密度等是强度性质,均匀物系强度性质的值可由体系中的每一点确定。

描述体系状态参数确定后,体系状态随即确定,若任意一个状态参数发生变化,体系状态即发生了变化。外界条件保持不变,诸状态参数再不随时间而变化,此时体系便处于平衡状态。达到平衡后,整个体系的强度性质的数值与体系中各个部分的强度性质的数值相同。

热力学不能预测最少需要指定哪几个性质,体系才处于定态。大量的实验事实表明,对于没有化学变化,仅含单一物种的均相封闭体系,无外势场作用时,只需指定任意两个强度性质,其它的强度性质便随之而定了。以 $I_1, I_2, \dots, I_j, \dots$ 表示强度性质,有

$$I_j = f(I_1, I_2) \quad (1-1)$$

强度性质固定后,容量性质与体系的质量 m 成正比。以 $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$ 表示容量性质,则

$$E_j = m \times F(I_1, I_2) \quad (1-2)$$

得

$$E_j/m = F(I_1, I_2)$$

可见容量性质与质量之比为强度性质。如摩尔体积,摩尔热容量为强度性质。

所谓热力学平衡,应同时包括下列四种平衡,它们均由体系的强度性质所决定:(1)热平衡,没有绝热壁存在的情况下,体系各部分的温度相等;(2)力平衡,没有刚性壁存在的情况下,体系各部分的压力相等;(3)相平衡,体系中各个相的数量和组成不随时间而变化;(4)化学平衡,没有化学变化的阻力因素存在时,体系的组成不随时间而变化。

状态参数的函数叫状态函数,它是体系的性质。体系状态确定后,状态函数有确定的值。体系由开始状态变到终了状态,某状态函数的变化值等于其终了状态的值减去其开始状态的值,这变化值只取决于体系的开始和终了状态,而与变化时所经历的途径无关。无论经历多么复杂的变化,体系恢复原状后,状态函数也恢复原来的值。

三、功

功是力学中的概念,它被定义为广义力 $\times$ 广义位移,例如:

机械功 = 力 $\times$ 距离 = $f dl$

电功 = 外加电位差 $\times$ 通过的电量 = $E dQ$

表面功 = 表面张力 $\times$ 表面积的改变 = γdA

热力学中最重要的是体积功,体系体积膨胀,体系对环

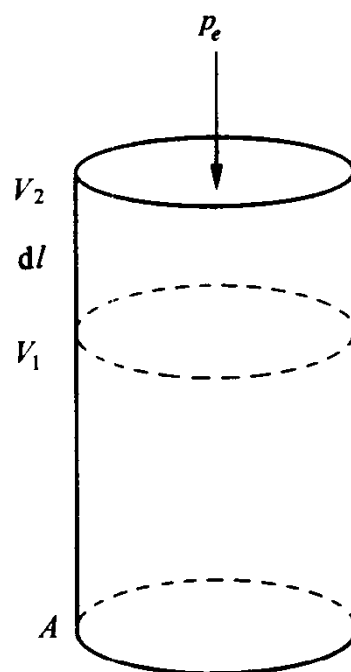


图 1-1 膨胀功

境做功,体系体积被压缩,外界环境对体系做功。如图 1-1,体系在圆筒中膨胀,向上移动一段距离 dl ,外界压力 p_e 所作的功(物理中, p 叫压强)

$$\delta W_e = - p_e A dl \quad (1-3)$$

因 p_e 与 dl 的方向相反,式(1-3)的右边加上负号。当体系体积从 V_1 膨胀至 V_2 时,外压做功

$$W_e = - \int_1^2 p_e A dl = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (1-4)$$

W_e 表示体积功,式(1-4)是计算体积功最基本的公式。环境做功,用 W 表示;体系做功用 $-W$ 表示。 W 有正值,表示环境对体系做功, W 为负值,表示体系对环境做功。有些教科书用 W_e 表示体系对环境所作的体积功,其值与式(1-4)的 W_e 相差一个负号。

各类过程体积功计算如下:

1. 等容过程 $\because dV=0 \therefore W_e=0$

2. 自由膨胀(气体向真空膨胀)过程 $\because$ 外压 $p_e=0, \therefore W_e=0$

3. 等外压过程 $W_e = - p_e (V_2 - V_1) = - p_e \Delta V$

4. 可逆过程 可逆过程的概念下一章才深入讨论。暂时可认为可逆过程是指中间经历着一连串平衡态的过程,可沿原途径逆向进行的过程。可逆过程中,体系压力与环境压力始终保持相等。 p 表示体系压力,对可逆过程有

$$W_e = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-5)$$

体系的状态方程可以给出 $p-V$ 关系,由此,可逆过程的 W_e 便可进行计算。例如,理想气体

$$p = nRT/V$$

$$\text{理想气体可逆过程} \quad W_e = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

如果过程等温,则

$$W_e = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1-6)$$

5. 不可逆过程 倘若环境压力与体系体积之间的函数变化关系不清楚,这种随意变化的不可逆过程,计算它的体积功是很困难的。

例 1.1 某气体从 101.325 kPa, 10 dm³ 膨胀到 30 dm³, 试计算过程的功。(1)向真空膨胀;(2)在恒定的 10.1325 kPa 外压下膨胀。

解:(1) $p_e=0 \quad p_e dV=0 \quad W_e=0$

(2) $p_e=10.1325 \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} W_e &= - p_e (V_2 - V_1) = - 10.1325 \text{ kPa} \times (30 - 10) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= - 202.6 \text{ J} \end{aligned}$$

§ 1.2 热力学第零定律

温度概念的引入有赖于热平衡定律。由于该定律的重要性,并因它是在热力学第一

定律之后才确定,但在逻辑上却应放在第一定律之前,故称之为热力学第零定律。

一、热平衡

首先说明绝热壁和绝热过程的概念。在说明这两个概念时,逻辑上说不应借助于热的概念,热的概念待第一定律之后才引进。

用某种材料将物体密封起来,当器壁不移动时,不管周围环境如何变化,都不会对物体的热力学状态产生影响(状态变化与否可通过状态参数是否变化进行判断),这样的器壁叫绝热壁,器壁不移动,周围环境变化会引起器壁内物体热力学状态的变化,这样的器壁叫非绝热壁,或称透热壁。如杜瓦瓶、石棉板等可近似视为绝热壁。绝热壁移动(压缩或膨胀),壁内物体状态发生变化,这变化过程称绝热过程。绝热过程是发生于绝热壁内的过程。

两个物体通过透热壁相互接触称为热接触。两物体相接触(或有透热壁相隔),最终两物体达到平衡状态,此谓热平衡。

二、第零定律

物体 A 和物体 B 分别各自与处在同一状态的物体 C 达到热平衡,若令 A 与 B 进行热接触,它们也处在热平衡。这就是说,如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡,它们彼此也必处在热平衡。这个事实称为热平衡定律,也称为热力学第零定律。第零定律是人类实践的结果,是生活经验告诉我们的。

三、温度的概念

物体 A 处在 $p_{A,1}$ 、 $V_{A,1}$ 状态,物体 B 处在 $p_{B,1}$ 、 $V_{B,1}$ 状态,两者达到热平衡。物体 B 的状态保持不变,物体 A 的压力调至 $p'_{A,1}$ 。物体 A 与 B 仍保持热平衡,这时 A 的体积变为 $V'_{A,1}$ 。也就是说,处在 $p'_{A,1}$ 、 $V'_{A,1}$ 状态的 A 与处在 $p_{B,1}$ 、 $V_{B,1}$ 状态的 B 亦达到热平衡。如此一来,调整 A 的 p 与 V ,物体 A 有许许多多的状态 $p'_{A,1}$ 、 $V'_{A,1}$; $p''_{A,1}$ 、 $V''_{A,1}$; $p'''_{A,1}$ 、 $V'''_{A,1}$;……都各自与 B($p_{B,1}$ 、 $V_{B,1}$)处于热平衡。根据热力学第零定律,这些状态的物体 A 的复制品之间也是达到热平衡的。达到同一热平衡的物体 A 的种种状态在 $p-V$ 图中串成一条曲线(图 1-2)。同样,当物体 B 的状态变为 $p_{B,2}$ 、 $V_{B,2}$,与其处于热平衡的物体 A,亦有许许多多的状态, $p'_{A,2}$, $V'_{A,2}$; $p''_{A,2}$, $V''_{A,2}$; $p'''_{A,2}$, $V'''_{A,2}$; 等等。这些状态的 A 的复制品间亦达到热平衡。与物体 B 另一状态($p_{B,2}$ 、 $V_{B,2}$)达成热平衡的物体 A 的种种状态,在 $p-V$ 图上串成另一条曲线(图 1-2)。

$p-V$ 图上的曲线可以用代数方程表示成:

$$f(p, V) = t \quad (1-7)$$

式中 t 为一常数。例如在 $y-x$ 图上的直线可表示为 $y-ax = \text{常数}$; 圆形曲线可表示为 $x^2 + y^2 = \text{常数}$, 这些都是方程(1-7)的具体例子。不同物体,式(1-7)中 f 函数的形式不同。同一物体,所有热平衡状态有相同的 t 值,不同

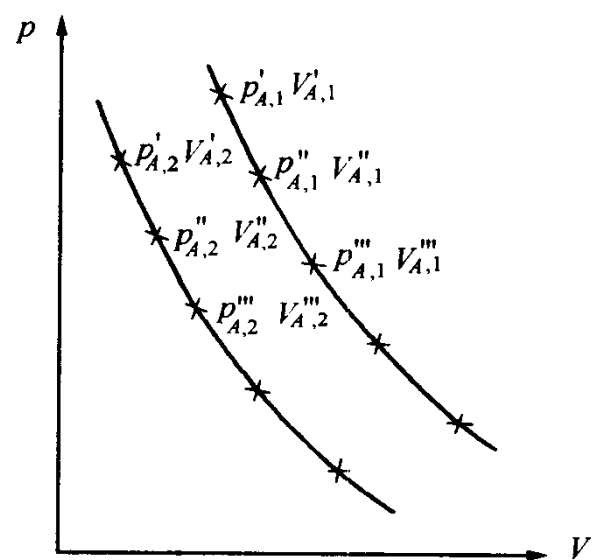


图 1-2 热平衡曲线

的热平衡状态, t 值不同。对物体 A 有

$$f(p_{A,1}, V_{A,1}) = t_1$$

$$f(p_{A,2}, V_{A,2}) = t_2$$

同样, 物体 A 保持状态在 $p_{A,1}$ 、 $V_{A,1}$ 不改变, 物体 B 与其达到热平衡。此时, B 可有许许多多的不同状态, 在 $p-V$ 图上, 这些状态亦串成一条曲线, 其方程表示为

$$F(p, V) = T \quad (1-8)$$

物体 A 的状态不同, 与其达热平衡的物体 B 所满足方程(1-8)中常数 T 的数值不同, 有

$$F(p_{B,1}, V_{B,1}) = T_1$$

$$F(p_{B,2}, V_{B,2}) = T_2$$

一般说, 物体 B 不同于物体 A, 其 F 函数的形式与 A 的 f 函数的形式也有所不同。譬如理想气体, 可以是 $pV = t$, 对理想略有偏差的气体, 可以是 $p(V-b) = T$ 等。

通过调节的方法, 譬如乘上一个数或加上一个数等方法, 可使物体 B 的 F 函数与物体 A 的 f 函数, 在同一热平衡状态时, 有相同的函数值:

$$f(p_{A,1}, V_{A,1}) = F(p_{B,1}, V_{B,1}) = t_1$$

$$f(p_{A,2}, V_{A,2}) = F(p_{B,2}, V_{B,2}) = t_2$$

不同的热平衡状态, t 的数值不同。具有上述性质的状态函数 t , 叫做温度。根据热力学第零定律, 与物体 B 某一状态成热平衡的物体 A 的所有状态, 相互间也成热平衡。物体 A 存在着一个 p 、 V 的函数, 也就是存在着一个状态函数, 对所有同一热平衡状态, 它具有相同的值, 不同的热平衡状态, 其值不同。不同物体, 函数的形式可以不同, 但对所有同一热平衡状态, 它们的值是相同的。物体的这个状态函数就叫温度。

四、理想气体温标

温度是物体冷热程度的量度, 按日常生活经验, 热度高的物体温度高, 热度低的物体温度低。热力学中需要对物体温度给出明确的数值。从上面讨论温度的讨论, 可以看出, 满足温度函数要求的状态函数是很多的。测温物质不同, 或者测量温度的方法不同, 所得物体的温度就不同。温度的数值表示法叫温标。下面介绍理想气体温标。

1662 年玻意耳发现, 对于给定质量的气体, 在温度不变时, 其压力 p 和体积 V 的乘积是一个常数

$$pV = C \quad (1-9)$$

常数 C 在不同的温度下有不同的数值。公式(1-9)称为玻意耳定律。精确的实验表明, 对实际气体玻意耳定律并不完全正确。不过气体的压力愈低时, 该定律的偏差愈小。在气体压力趋于零的极限条件下, 玻意耳定律是完全正确的。也就是说, 对压力趋于零的气体(此时为理想气体), 玻意耳定律是正确的。

对一摩尔理想气体, 式(1-9)改写成

$$pV_m = C' = f(T) \quad (1-10)$$

式中 V_m 为气体的摩尔体积。按温度的定义, 式(1-10)中的 $f(T)$ 可以被选定为任意的一个温度 T 的单值函数。在理想气体温标中, 选定 $f(T) = A \cdot T$, 这里 A 是待定常数, 得

$$pV_m = AT \quad (1-11)$$

这样选定的温度 T 符合人们的生活经验,即热度高的气体, pV_m 数值大,温度 T 就高。反之亦然。1954 年第十届国际计量大会决定,选取纯水的三相点(冰、水、水蒸汽三相平衡共存时的温度)作为一个固定参考点,规定其温度为 273.16K。在纯水三相点上,由实验测出理想气体的 pV_m 值,依式(1-11)便可决定出常数 A 之值,实验结果是

$$A = R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

实验中无法直接采用理想气体进行测定,式中 pV_m 值是实际气体的 pV_m ,当压力趋于零时的极限值。将 R 代入,式(1-11)便演变成

$$pV_m = RT \quad (1-12)$$

式(1-12)规定的温标称为理想气体(绝对)温标。 R 叫理想气体常数。式(1-12)也是理想气体的状态方程。由式(1-12),通过压力、体积的测定可以确定理想气体的温度,用理想气体温度计便可测量物体的温度。理想气体温标与热力学温标是一致的。国际上规定以热力学温标为基本温标,一切温度测量最终都应以热力学温标为准。

由玻意耳定律,适当的选定温标就可导出理想气体状态方程,我们称完全遵守玻意耳定律的气体为理想气体。

§ 1.3 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。或者说是热力学范畴内的能量守恒定律。所谓能量守恒与转化定律即“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,能够从一种形式转化为另一种形式,在转化中,能量的总量不变。”首先考虑在绝热过程中能量的传递和转化。从逻辑上说,在绝热过程的定义中可以不涉及热的概念:一个过程,其中物体状态的变化完全是由于机械的或电的直接作用的结果,而没有受到其他影响,称为绝热过程。绝热过程中,体系状态的变化完全是由于体系对环境做功,或者是环境对体系做功所引起。

从 1840 年开始,在长达 20 多年的期间内,焦耳做了一系列的实验,其中的两个如图 1-3 所示。在图 1-3A 中,水盛在由绝热壁构成的容器内,重物下降带动叶片在水中搅动,水温受叶片搅动而升高。如果把水和叶片看作体系,其温度的升高(状态的改变)完全是重物下降做功的结果。在图 1-3B 中,水和电阻器放在由绝热壁构成的容器内,接上电源,让稳定电流通过电阻器而使水温升高。如果把水和电阻器看作体系,其温度的升高完全是电源做功的结果。这两个绝热过程的实验结果表明,使同量之水升高一定的温度,所需的功在实验误差范围内是相等的。焦耳反复进行的大量实验都说明:无论以何种方式使一个绝热体系自一定的始态变到一定的终态,所需之功都是相等的。换言之,“绝热功之多少只为体系始终态所决定,而与途径(做功方式)无关。”这说法可算是第一定律的一种特殊形式。

状态函数的改变量只为体系的始终态所决定,而与变化途径无关。绝热功与“状态函数的改变量”性质相同,因此可以用绝热过程中外界对体系所作的功 W_s 定义一个状态函数 U 。在终态 B 与始态 A 之差

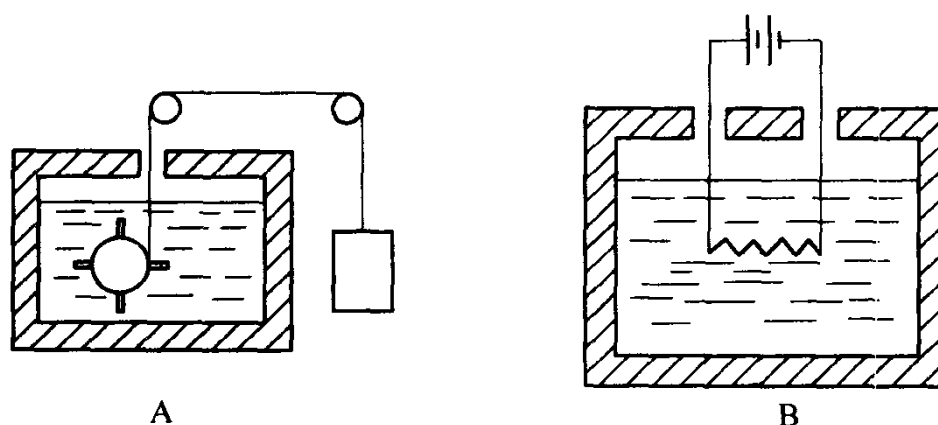


图 1-3 焦耳实验

$$U_B - U_A = \Delta U = W_s \quad (1-13)$$

称状态函数 U 为内能。外界对体系做功, W_s 为正, 体系内能增加; 体系对环境做功, W_s 为负, 体系内能减小。不作功的绝热体系为孤立体系, 由式(1-13)得孤立体系中所进行的任何过程, $\Delta U = 0$, 即“孤立体系内能不变”, 这也是第一定律的一种表述, 孤立体系中内能是守恒的。经验表明, 在不做功的情况下, 当体系与温度不同的另一物体相接触时(无绝热壁相隔), 体系的状态亦会发生变化, 其内能自然也会变化。“在不做功的情况下, 封闭体系内能的改变称之为热”, 这可作为热的定义。

$$W = 0, \quad Q = \Delta U = U_B - U_A \quad (1-14)$$

热是不同于功的体系与环境交换能量的另一种方式。体系吸热, Q 为正, 体系内能增大; 体系放热, Q 为负, 体系内能减小。一物体吸热, 必有另一物体放出等量的热, 反之亦然。

过程中, 体系既吸热 Q , 环境对体系又做功 W , 那么体系内能之改变[结合式(1-13)与式(1-14)]

$$\Delta U = Q + W \quad (1-15)$$

对微小变化过程, 写成

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-16)$$

式(1-15)和(1-16)是热力学第一定律的数学表达式。第一定律可表述为:“体系在过程中内能之改变等于在过程中体系吸收的热加上外界对体系所作的功。”

应当强调, 内能是状态函数, 是体系的容量性质。当体系的初态 A 和终态 B 给定后, 内能的改变就有确定值, 与体系从 A 到 B 过程所经历的途径无关。dU 是内能函数的全微分。内能是指体系内部的能量, 包括分子运动的平均能、转动能、振动能、电子及核的能量, 以及分子与分子间相互作用的位能等。除内能外, 体系还可以有整体运动的动能, 在外力场中的位能。化学热力学中, 通常是研究宏观静止的物体, 无整体运动, 并且一般没有特殊的外力场存在(电磁场、离心力场等), 因此无须考虑体系整体运动的动能和在外力场中的位能。还需注意, 式(1-15)和(1-16)中的初态和终态应是平衡状态, 而过程所经历的中间状态则可以是不平衡的。式(1-15)和(1-16)只给出体系内能在过程中的改变量, 至于体系内能的绝对数值, 热力学是无法确定的。

功和热不是状态函数, 不是体系的性质, 是与过程有关的物理量。功和热是体系与环境交换能量的两种不同方式, 功是宏观方式, 与广义位移相联系; 热是微观方式, 是由于温

度的不同,而在体系与环境间所交换的能量。 W 和 Q 不能进行微分, δW 和 δQ 不是全微分,它们分别代表微量的功和微量的热。设体系由状态 A 经历两个不同的过程 I 和 II 到达状态 B,过程 I 的功和热是 W_1 和 Q_1 ,过程 II 的功和热是 W_2 和 Q_2 ,一般地说, $W_1 \neq W_2$, $Q_1 \neq Q_2$,但 $W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$ 。

热力学第一定律是人类长期实践的经验总结,18 世纪资本主义发展时代,人们在生产斗争中幻想制造一种机器,能不断地自动做功,而不需任何动力或燃料或他种供给品。后来人们把这种假想的机器称作第一类永动机。在这个幻想指导下,曾经有许多人提出了多种多样的所谓永动机的设计,但所有这些设计在实践中都失败了。在 1775 年巴黎科学院宣布了不接受关于永动机的发明,这说明当时在科学界已经认识到制造永动机的企图是徒劳无功的了。但是最后确立第一定律,还要在自 1840 年开始的焦耳和迈耶的热功当量的实验之后。大量实验所得到的结果都是一致的,说明热和功之间有一定的转换关系,这为能量守恒原理提供了科学的实验证据。以后经过精确实验的测定知道 $1\text{cal}(\text{卡}) = 4.184\text{J}(\text{焦耳})$ 。到 1850 年,科学界已经公认能量守恒是自然界的规律了。热力学第一定律因此还可表述为:“第一类永动机是不可能造成的。”

§ 1.4 焓 和 热 容

化学过程多在等容或等压下进行,尤其等压的条件最为普遍。应用第一定律可对这两种过程的热进行一些分析和讨论。

$$\Delta U = Q + W = Q + W_e + W_f$$

W_f 表示非体积功。在不作非体积功条件下

$$\Delta U = Q + W_e$$

如果体系进行的是等容过程, $\Delta V = 0$, $W_e = 0$,

$$\therefore \Delta U = Q_v \quad (1-17)$$

在不作非体积功的条件下,体系在等容过程中吸收的热等于体系内能的增加。如果体系进行的是等压过程,这里等压过程是指 $p_2 = p_1 = p_e = \text{常数}$,

$$W_e = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p_e \Delta V = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = Q_p + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

状态参数的组合仍是状态的函数。 $(U + pV)$ 的改变值也只为体系的始终状态所决定,而与过程变化的途径无关。 Q_p 与 $(U + pV)$ 在终、始态之差值相联系,有必要将 $(U + pV)$ 定义为热力学的一个状态函数:

$$\text{令} \quad H \equiv U + pV \quad (1-18)$$

H 称作焓,是体系的容量性质。式(1-18)是一种人为的定义,应用时无须任何条件。与内能一样,热力学不能确定“焓”这个状态函数的绝对值。

在不作非体积功的条件下,将式(1-18)代入上式得

$$Q_p = \Delta H \quad (1-19)$$

在不作非体积功的条件下,体系在等压过程中吸收的热等于体系焓的增加。式(1-17)和(1-19)的意义在于将 Q_v 、 Q_p 与状态函数的改变量联系了起来,这给等容过程、等压过程热效应的解决带来许多灵活性和方便之处。

热容是热力学体系的重要物性数据之一,它有极为广泛的应用。在不作非体积功,没有化学变化和相变化的情况下,物体温度升高 1K 所吸收的热叫物体的热容;如果物体的质量为一摩尔,叫摩尔热容。

设某物体温度由 T_1 升至 T_2 ,吸热为 Q ,其平均热容

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$\bar{C}$ 与温度间隔有关。物体在某一温度下的热容

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-20)$$

C 与过程有关,它不是体系状态的性质。等容过程中的热容称等容热容(C_v);等压过程中的热容称等压热容(C_p)。

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-21)$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-22)$$

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT, \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-23)$$

$$\text{等容过程} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (1-24)$$

$$\text{等压过程} \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-25)$$

等压热容、等容热容是体系的性质,并且是容量性质。 C_v 、 C_p 是物质的属性,是体系状态的函数。在进行式(1-23~1-25)的积分时,需要知道热容与温度的函数关系。这函数关系因物质、物态、温度的不同而不同。实验上常将物质的摩尔等压热容表达为如下的经验方程式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-26)$$

$$\text{或} \quad C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2} + \dots \quad (1-27)$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' ……是经验常数。一些物质的摩尔等压热容常数列于附录中。

例 1.2 试计算 1mol $H_2O(1)$ 在 p° 、373.2K 汽化变成水蒸汽过程的 W , Q , ΔU 和 ΔH 。(373.2K 时, $H_2O(1)$ 的汽化热为 2255kJ/kg)

$$\begin{aligned} \text{解} \quad W &= -p_e(V_g - V_l) = -p^\circ V_g = p^\circ \times \frac{nRT}{p^\circ} \\ &= -nRT = -(1\text{mol}) \times (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (373.2\text{K}) \\ &= -3103 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q = (2255 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \times (0.01802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1 \text{ mol}) \\ = 40.64 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.64 \text{ kJ} - 3.103 \text{ kJ} = 37.53 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + pV = 40.64 \text{ kJ}$$

例 1.3 计算 0.116 kg 丁烷从 298.2 K 至 473.2 K 在恒压下吸收的热。丁烷的 $C_{p,m} = 18.23 + 303.6 \times 10^{-3} T$ 。

解 $n = 0.116 \text{ kg} \div 0.058 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol}$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = 2 \int_{298.2}^{473.2} (18.23 + 303.6 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= 2 \times 18.23 (473.2 - 298.2) \text{ J} + 2 \times 303.6 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} (473.2^2 - 298.2^2) \text{ J} = 47405 \text{ J}$$

§ 1.5 第一定律对理想气体的应用

一、理想气体的内能

盖·吕萨克-焦耳实验的装置如图 1-4。打开旋塞, 气体向真空膨胀, 观察水浴的温度有否变化。实验结果是实验前后水浴温度不变。此实验说明什么?

气体当作体系, $p_e = 0$, $W = 0$, 水温不变说明气体与水没有交换热, $Q = 0$ 。

$$\therefore \Delta U = Q + W = 0$$

对于定量的纯物质, 内能 U 可看作 T 、 V 的函数,

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

现在是 $dT = 0$, $dU = 0$, $dV \neq 0$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1-28)$$

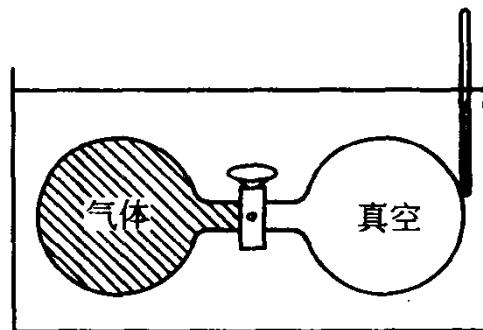


图 1-4 盖·吕萨克-焦耳实验

因为水浴中水的热容量很大, 它的温度变化不够灵敏, 所以盖·吕萨克-焦耳实验不够精确, 然而在气体压力较小时, 实验结果是正确的。实验中气体的压力亦起了变化, 将内能 U 看作 T 、 p 的函数, 同样可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1-29)$$

式(1-28)、(1-29)说明理想气体的内能仅是温度的函数而与它的体积或压力无关:

$$U = f(T) \quad (1-30)$$

又 $H = U + pV$,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial pV}{\partial V} \right)_T = 0, \text{ 对理想气体 } pV \text{ 仅是 } T \text{ 的函数, } \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0$$

同理

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

理想气体的焓亦仅是温度的函数:

$$H = F(T) \quad (1-31)$$

理想气体

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}$$

理想气体的 C_V 、 C_p 亦仅是温度的函数。无论何种过程,对理想气体均可利用式(1-24)、(1-25)分别计算它的 ΔU 和 ΔH :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

对非理想气体,式(1-24)仅适用于等容过程,式(1-25)仅适用于等压过程。

二、热容差

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-32)$$

又 $U = U(T, V)$, $V = V(T, p)$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT \end{aligned} \quad (1-33)$$

另外 $U = U(T, p)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \quad (1-34)$$

比较式(1-33)和(1-34)得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-35)$$

式(1-35)是很有用的复合函数的偏微商公式,二元函数普遍适用。将式(1-35)代入式(1-32)得

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-36)$$

等压过程中,温度升高如果体系体积增大,这时体系需要比相应的等容过程多吸收一部分热以对外作膨胀功,那么 C_p 则大于 C_V 。

对于理想气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ 代入式(1-36)得

$$C_p - C_V = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1-37)$$

根据能量均分原理:“对于处在温度为 T 的热平衡状态的经典体系,粒子能量 ϵ 中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2} kT$ ”,每一个平方项对粒子热容的贡献为 $\frac{1}{2} k$ 。

单原子分子只有平动,平动能是三个平方项,因而每个单原子分子理想气体的 $C_V = \frac{3}{2} k$,一摩尔单原子分子理想气体, $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ 。

双原子分子除平动外还有转动,转动能有两个平方项。由于分子振动的能级间隔比

较宽,一般在常温下其振动状态不会发生显著的变化,由于 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$,振动能若不随温度而变,它对热容的贡献可忽略不计。这样,常温下,每个双原子分子理想气体的 $C_V = \frac{5}{2}k$,一摩尔双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ 。

直线型多原子分子的情况与双原子分子的情况相同;非直线型多原子分子转动能有三个平方项,若忽略振动对热容的贡献,常温下非直线型多原子分子理想气体的 $C_{V,m} = 3R$ 。

能量均分原理对简单的分子符合较好,但对多原子分子,则大多并不符合。

三、绝热可逆途径方程式和绝热功

如果体系和环境之间用绝热材料隔开,使体系和环境之间不发生热交换,则构成绝热体系。在绝热体系中发生的过程称为绝热过程。

绝热过程, $Q=0$, $dU = -p_e dV$

绝热可逆过程 $dU = -p dV$

理想气体 $dU = C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$

$$\frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = 0, \quad \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{又} \quad \frac{nR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1 \quad (1-38)$$

这里 $\gamma = C_p/C_V$, 叫热容商。

$$\text{代入上式, 则有} \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

若 γ 不随温度变化, 上式积分得

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{积分常数}$$

$$\text{或写作} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-39)$$

通过理想气体状态方程的变换, 可得

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad \text{或} \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数} \quad (1-40)$$

式(1-39)和式(1-40)称为绝热可逆途径方程式。理想气体绝热过程, 环境所作的功可直接从第一定律计算。

$$\therefore \quad Q = 0 \quad W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (1-41)$$

式(1-41)对可逆过程和不可逆过程均适用。

另外也可利用绝热可逆途径方程进行计算。理想气体绝热可逆过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = \frac{K}{1-\gamma} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma})$$

$$K = p_1 V_1^{1-\gamma} = p_2 V_2^{1-\gamma}$$

$$\therefore \quad W = \frac{1}{1-\gamma} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad (1-42)$$

式(1-42)虽由可逆途径方程得到,但对绝热不可逆过程同样适用。因为式(1-41)与(1-37)相结合直接就能得到式(1-42)。理想气体绝热可逆与绝热不可逆过程计算功的公式在形式上虽然一样,但从同一初态开始,两类不同过程所到达的终态是不一样的(不可能一样),因而两类不同过程环境做功是不同的。

在 $p-V$ 图上(图 1-5),理想气体绝热可逆膨胀曲线比等温可逆膨胀曲线的坡度较大。等温膨胀过程,内能不变,气体压力的降低是由于气体体积增大。绝热膨胀过程,气体体积膨胀,气体对环境做功,气体内能减小(气体不能从环境吸热)。体积增大与内能减小两个因素共同作用,使绝热可逆曲线比等温可逆曲线更陡。

等温要求体系与环境热交换非常迅速,绝热要求完全无热交换,实际过程往往是介乎两者之间,这种过程称多方过程。理想气体多方可逆过程可用 $pV^m = \text{常数}$ 的方程来表示,当中 $\gamma > m > 1$ 。与绝热过程相类似,多方可逆过程,环境所作的功

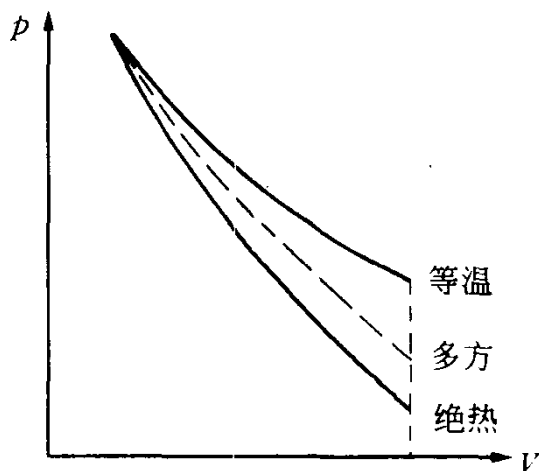


图 1-5 $p-V$ 图

$$W = \frac{p_1 V_1}{m-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \quad (1-43)$$

多方可逆过程终态的温度
$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} \quad (1-44)$$

四、卡诺循环

热机吸热做功至少得有两个热源。1824 年法国工程师卡诺设计了一个热机做功的理想循环过程,该过程由两条等温可逆途径和两条绝热可逆途径构成,称卡诺循环。

设工作物质为一摩尔理想气体。

第一步:等温可逆膨胀,体系状态由 $A(p_1 V_1 T_2) \rightarrow B(p_2 V_2 T_2)$ 。

$$\Delta U_1 = 0, \quad Q_2 = -W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

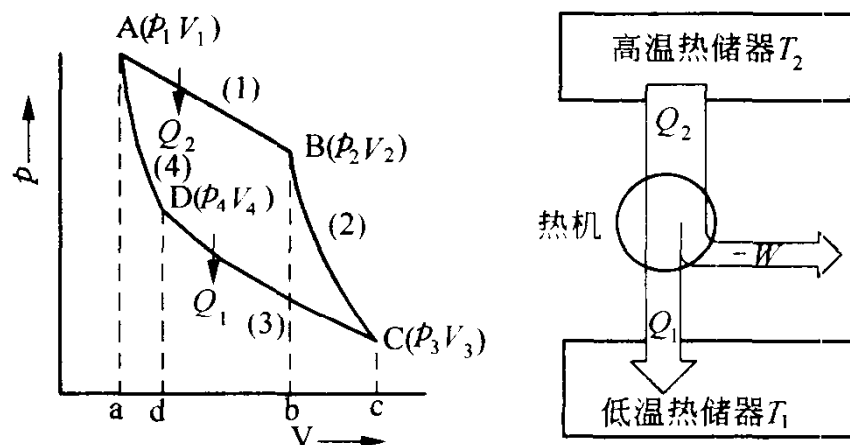


图 1-6 卡诺循环

第二步:绝热可逆膨胀,体系状态由 $B(p_2 V_2 T_2) \rightarrow C(p_3 V_3 T_1)$ 。

$$Q = 0, \quad W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

第三步:等温可逆压缩,体系状态由 $C(p_3 V_3 T_1) \rightarrow D(p_4 V_4 T_1)$ 。

$$\Delta U_3 = 0, \quad Q_1 = -W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

第四步:绝热可逆压缩,体系状态由 $D(p_4 V_4 T_1) \rightarrow A(p_1 V_1 T_2)$ 。

$$Q = 0, \quad W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

整个循环的结果令体系恢复原状, $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0$ 。

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1-45)$$

$$Q_{\text{总}} = Q_2 + Q_1$$

Q_2 的值为正,气体从高温热源 T_2 吸热 Q_2 ; Q_1 的值为负,气体在低温热源 T_1 放热 Q_1 。气体所作的功 $-W$ 与 Q_2 之比称为热机的转换系数 η (也称热机效率):

$$\eta = \frac{-W}{Q_2}$$

因为过程(2)和(4)是绝热可逆过程,由理想气体绝热可逆途径方程有

$$T_2 V_2^{-1} = T_1 V_3^{-1}$$

$$T_2 V_1^{-1} = T_1 V_4^{-1}$$

两式相除得 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

代入式(1-45)得 $-W = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\text{则 } \eta = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1-46)$$

卡诺可逆热机效率只与两个热源的温度有关,与工作物的性质无关,两热源的温差越大,效率就越大,热转变为功的分额也就越多。热机逆转就变成致冷机,此时环境对体系做功,体系从低温热源吸热,给高温热源放热。设从低温热源吸热为 Q_1 , 冷冻系数

$$\epsilon = \frac{Q_1}{W}$$

对可逆卡循热机

$$\epsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (1-47)$$

例 1.4 计算一摩尔甲烷气在常压下由 273K 升温至 373K 的 ΔU 和 ΔH 。在 273~373K 内,常压下甲烷的摩尔平均等压热容 $\bar{C}_{p,m} = 36.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 甲烷当作为理想气体