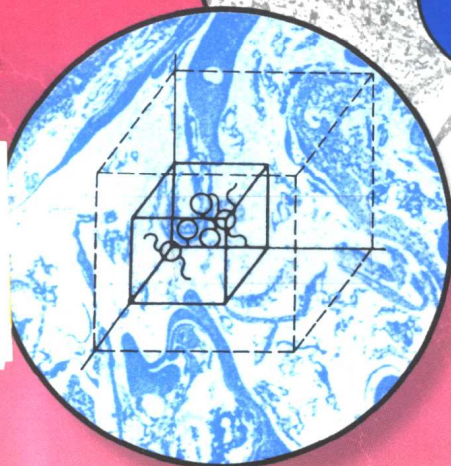
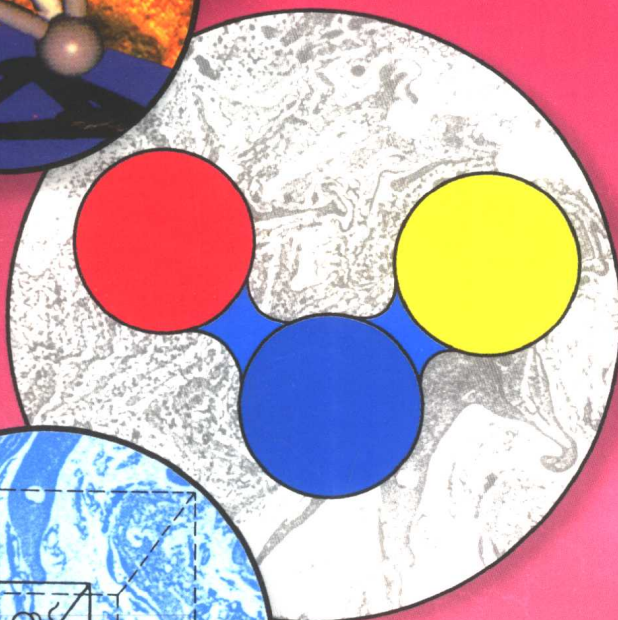


上海普通高校“九五”重点教材

材料热力学

江伯鸿 编著

上海市教育委员会组编



上海交通大学出版社

上海普通高校“九五”重点教材

材料热力学

江伯鸿 编著

上海市教育委员会组编

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书是上海普通高校“九五”重点教材建设中,针对材料科学与工程专业所要求的热力学基础理论而编写的。全书共分8章,内容包括绪论、热力学第一定律、热力学第二定律、封闭体系中热力学函数和性质间的关系、敞开体系与溶液、相平衡与相图、表面与界面以及统计热力学基础。着重以固体材料包括金属、陶瓷和聚合物为例,阐明热力学的基本原理。

本书是高等院校材料科学与工程专业的教材,也可供从事材料研究和生产工作的科学技术人员参考。

材料热力学

江伯鸿 编著

上海交通大学出版社出版发行

上海市番禺路877号 邮政编码 200030

电话 64281208 传真 64683798

全国新华书店经销

常熟市印刷二厂·印刷

开本:787×1092(mm) 1/16 印张:11.75 字数:286千字

版次:1999年3月 第1版

印次:1999年3月 第1次

ISBN 7-313-02139-9/TB·041

定价:20.00元

本书任何部分文字及图片,如未获得本社书面同意,

不得用任何方式抄袭、节录或翻印。

(本书如有缺页、破损或装订错误,请寄回本社更换。)

序

材料热力学是以热力学原理和方法研究材料,或者说是研究材料中的热力学问题的一门学科,它与物理系的“热力学与统计物理”和化学系的“化学热力学”鼎足而三,是材料科学中的一门重要基础课程,如美国麻省理工学院在 60 年代成立冶金及材料科学系,以后改名为材料科学与工程系的教学计划中,材料热力学居专业课的第一门课程。拙著《金属材料热力学》(科学出版社,1981 年第一次印刷,1983 年第二次印刷),十余年来为多所高校用作研究生教材,现经与上海大学李麟教授合作,再版成为《材料热力学》作为学术专著(科学出版社,即将出版),也可作为材料专业研究生课程“材料热力学”教学用书,但大学本科材料热力学课程的教材尚付阙如。

为促进教学改革,上海市人民政府高瞻远瞩,于 1996 年拨专款资助教材建设,经市教委组织专家审选《材料热力学》为材料专业的首批重点教材,并约请上海交通大学江伯鸿教授负责编写。江伯鸿教授执教研究生课程“材料热力学”近十年,并在材料相变热力学研究中颇多成果。编写这本教材游刃有余,经一年执笔终于脱稿,其中条理清晰,并颇有创新,符合目前教材需要。当然,一本教材总需在教学实践中不断发现问题,总结经验加以修正提高。衷心希望这批新编教材作为一支先锋力量为高校教改做出重要的贡献。

应本书作者之嘱,在本书付梓之际,特撰数语,聊以为序。

徐祖耀

1998 年仲秋

前 言

为适应加强基础、拓宽专业面的教学改革要求,教育部拟将冶金工程、金属材料及工程、无机非金属材料及工程和高分子材料与工程融合为“材料科学与工程”一个专业,先行试点,逐步推广。在向国际接轨、借鉴国外一流大学的经验、并与本国实际相结合的基础上,上海交通大学对材料科学及工程专业的课程设置作了相应的改革,设立了“材料热力学”和“材料物理化学”两门课,以取代原“物理化学”课程。本教材就是在此新的课程设置和教学大纲要求下编写的。

热力学是研究物质体系的能量及其转换的科学,它可以应用于一切科学与工程领域,内容庞大,涉及面广,难以涵盖于一本书中,作为某个领域或学科的教材,还是应当有所针对性,从而派生出工程热力学、化学热力学(物理化学)以及固体热力学等。以往有大量的物理化学教材,但都按化学、化工学科的要求而编写,其基本指导思想是罗蒙诺索夫对“物理化学”的定义,即“根据物理学的原理与实践说明复杂物体中的化学变化”。其热力学部分侧重于为化学热力学(包括化学平衡与化学反应方向及限度)打基础,专门针对材料科学的热力学教材或专著可谓凤毛麟角。尽管徐祖耀院士早在1980年率先编著了“金属材料热力学”一书,为以金属材料为主阐述热力学原理开创了先河,然而目前仍缺乏一本适合于材料科学及工程专业大学本科生阅读的热力学教材。为此,在参照国内外有关专著和教材的基础上,编写了本教材,它包括以下部分:

第1~4章为基础部分,介绍热力学的基本概念和热力学三大定律及其应用。其中第4章对封闭体系中热力学的基本方程加以综合,并与材料的性质相联系,拓宽了Maxwell关系式的应用。第5章涉及敞开体系的热力学基本方程,并应用于溶液。第6章相平衡与相图,着重把相图与热力学平衡条件密切结合起来介绍,使相图中的相界线都能用热力学函数表达,以加深学生对相图本质的认识。相图的具体分析(如平衡冷却、非平衡冷却过程)以及三元相图等内容放在后继专业基础课程“材料科学基础”去介绍,以避免相图部分的重复。第7章表面与界面。第8章统计热力学基础,本章的目的是通过微观热力学即统计热力学的处理,从本质上加深对宏观热力学基本规律的理解,并对不同类型材料(如金属和聚合物)热力学性质差别的分析提供基础。

本教材的参考教学时数为56学时。有关化学平衡、电化学、化学动力学和胶体化学等内容安排在“材料物理化学”课程中。

教材中有一部分小节冠以*号,这部分内容不作为基本教学要求,是为拓宽知识面、扩大对热力学应用范围的了解而提供的,教师可以根据具体情况增减或安排自学。

书中的单位一律采用国家法定计量单位和SI单位制,所用符号尽量与科技书刊标准化所规范的相符。

本书经上海大学李麟教授审校,又蒙上海交通大学徐祖耀院士审阅,并提出宝贵意见,编者在此表示诚挚的感谢。上海交通大学漆璿教授为本书成稿、绘图、订正做了大量工作,在此一并表示感谢。

00478114

教学改革决非一蹴而就,本书作为材料科学与工程专业本科生热力学教材改革的尝试,殷切希望诸位专家、读者不吝指教,以期改进提高。

编著者

1998年9月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 材料热力学的研究对象	1
1.2 几个基本概念	1
1.2.1 体系和环境	1
1.2.2 状态和状态函数	2
1.2.3 过程和途径	2
1.2.4 容量性质和强度性质	3
1.3 理想气体的状态方程	4
第2章 热力学第一定律	6
2.1 热、功和内能	6
2.2 热力学第一定律	7
2.2.1 数学表达式	7
2.2.2 某些特殊过程	8
2.2.3 可逆过程	8
2.3 焓与热容	9
2.3.1 焓	9
2.3.2 热容	10
2.3.3 C_p 与 C_v 的关系	11
2.3.4 理想气体的热容	11
2.3.5 晶体的热容	12
* 2.3.6 压缩模量和热容的关系	13
2.4 热力学第一定律在化学反应及相变过程中的应用	14
2.4.1 过程的热效应	14
2.4.2 Hess 定律及其应用	16
2.4.3 反应热和温度的关系——Kirchhoff 方程式	19
2.5 热力学第一定律在理想气体中的应用	21
2.5.1 理想气体的内能和焓	21
2.5.2 理想气体的绝热过程	22
2.5.3 第一定律对实际气体的应用	23
第3章 热力学第二定律	28
3.1 自发过程	28
3.2 热力学第二定律的表述	29

3.3	Carnot 循环与 Carnot 定理	29
3.4	熵	31
3.4.1	熵的导出	31
3.4.2	热力学第二定律的数学表达式	32
3.4.3	熵增原理	33
3.5	熵变的计算	34
3.5.1	简单物理过程的熵变	34
3.5.2	混合过程的熵变	36
3.5.3	相变过程的熵变	37
3.6	热力学第三定律和化学反应的熵变	38
3.6.1	热力学第三定律	38
3.6.2	规定熵和标准熵	39
3.6.3	化学反应熵变的计算	39
3.6.4	Richard 规则和 Trouton 规则	40
3.7	自由能	41
3.7.1	自由能和自由能减少原理	41
3.7.2	自由能和温度的关系	43
3.7.3	自由能变的计算	44
第 4 章	封闭体系中热力学的基本方程和性质间的关系	48
4.1	Gibbs 公式	48
4.2	对应系数关系式和 Maxwell 关系式	49
4.3	热力学关系式的应用	50
4.3.1	恒温下熵变的计算	50
4.3.2	恒温下 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$ 关系式的应用	51
4.3.3	理想气体的 U 和 H	52
4.3.4	任意过程的 ΔU 和 ΔH 的计算	52
4.3.5	热容与压力的关系	53
4.3.6	等熵下温度与压力的关系	54
* 4.3.7	气体的液化	55
4.3.8	热弹性效应	57
4.3.9	压缩系数	58
4.3.10	磁场效应	59
* 4.3.11	电-热效应	61
第 5 章	敞开体系与溶液	62
5.1	敞开体系的热力学函数	64
5.1.1	偏摩尔量	64

5.1.2	化学势(化学位)	67
5.1.3	敞开体系的基本关系式	68
5.1.4	其他偏摩尔量及其关系式	70
5.1.5	物质传递过程的方向和限度	70
5.1.6	理想气体的化学势	71
5.2	理想溶液	72
5.2.1	溶液的蒸气压与 Raoult 定律	72
5.2.2	理想溶液及其化学势	73
5.2.3	形成理想溶液时热力学函数的变化	74
5.3	稀溶液	75
5.3.1	Henry 定律	76
5.3.2	理想稀溶液及其化学势	77
5.3.3	稀溶液的依数性	77
5.4	非理想溶液	80
5.4.1	活度与逸度	80
5.4.2	非理想溶液的化学势	84
5.4.3	非理想混合时热力学函数的变化	85
5.4.4	超额热力学函数	86
5.4.5	规则溶液	88
5.4.6	非规则溶液	89
5.5	溶液的准化学模型	89
5.6	聚合物溶液	92
第 6 章	相平衡与相图	94
6.1	相平衡和相律	94
6.1.1	相、组元和自由度	94
6.1.2	相平衡条件	95
6.1.3	相律	96
6.1.4	一级相变和二级相变	96
6.2	单元系的复相平衡	98
6.2.1	Clausius - Clapeyron 方程	98
6.2.2	单元系相图	100
6.2.3	Ehrenfest 方程	103
6.2.4	超导态转变的平衡图	104
6.3	二元系中的相平衡与相图	105
6.3.1	自由能曲线与相图	105
6.3.2	两组元完全互溶的相图	109
6.3.3	一相分解为二相的平衡	111
6.3.4	有共晶反应的相图	113

6.3.5 具有包晶反应的相图	119
6.3.6 生成化合物的相图	119
6.4 二元相图的规律	120
6.4.1 七种基本相图	120
6.4.2 两种基本的三相平衡反应	122
6.4.3 二元相图构成的规则	122
第7章 表面与界面	124
7.1 表面能与表面张力	124
7.1.1 表面能的物理意义	124
7.1.2 影响表面张力的因素	125
7.1.3 固体表面能的近似计算	126
7.1.4 表面现象的热力学判据	127
7.2 润湿现象及毛细管现象	128
7.2.1 润湿现象	128
7.2.2 毛细管现象	130
7.3 曲界面热力学	131
7.3.1 弯曲界面对平衡条件的影响	131
7.3.2 液滴的蒸气压	132
7.3.3 表面能的测定	132
7.3.4 微小晶粒的熔点	134
7.3.5 微小晶粒的溶解度	135
* 7.3.6 分散度对分解压的影响	136
7.4 表面吸附与内吸附	136
7.4.1 Gibbs 等温吸附方程	136
7.4.2 Langmiur 等温吸附方程	138
第8章 统计热力学基础	140
8.1 统计热力学概述	140
8.1.1 统计热力学的任务	140
8.1.2 宏观态、微观态和系综	140
8.1.3 微观状态数与最可几分布	141
8.1.4 Boltzmann 假定	143
8.1.5 Boltzmann 分布	144
8.1.6 配分函数	147
8.2 熵的统计概念	149
8.2.1 熵的影响因素	149
8.2.2 热熵	149
8.2.3 配置熵	150

8.2.4 振动熵和磁性熵	151
8.3 理想气体的状态方程	153
* 8.4 晶体的热容	154
8.5 热力学第三定律	156
8.6 聚合物溶液的混合熵	156
* 8.7 橡胶的弹性	158
 附录	 164
1. 热力学常数	164
2. 本书所用符号及说明	164
3. 某些单质、化合物的热容、标准生成热、标准生成自由能及标准熵	167
4. 某些有机化合物在标准状态下的燃烧热(298K)	172
5. 某些物质的平均热容 $\bar{C}_p$	173
6. 某些物质的相变温度及相变热	173
 参考书目	 174

第 1 章 绪 论

1.1 材料热力学的研究对象

热力学最初因研究热和机械功相互转化的关系而得名,进而发展成从能量观点研究物质的热性质和热运动以及建立有关平衡的一般规律的科学。热力学的主要基础是热力学第一定律及第二定律,它们是人类长期实践的经验总结。因此它广泛用于许多学科中,例如应用于机械,就是工程热力学;应用于化学现象或与化学有关的物理现象,就是化学热力学;在引述热力学基本原理的基础上着重以固体材料为例说明这些原理的应用,这就是材料热力学的任务,实则是化学热力学的引伸。

以往热力学的研究对象是大量质点组成的宏观体系,它只考虑体系中质点的平均性质,而不涉及物质内部的复杂结构和质点(分子、原子)的微观运动状态;它只考虑体系从一个状态转变到另一状态,而不涉及过程的机制和所需的时间。所以它是研究物质宏观性质的科学,又称为宏观热力学。宏观热力学最大的特点是具有坚实的实验基础,对于现象的内部机制不作任何假定,通过严格的推理,数学的演绎,找出物质宏观性质之间的关系。所以它导出的结论,有高度的可靠性和广泛的普遍性。

但宏观热力学也有其局限性,它只能回答过程变化的可能性,不能回答变化的现实性;它能提出反应的必要条件,但不能提供充分条件;它能预测某一过程能否向某一方向进行,以及进行的限度,但不能解决该过程进行所需的时间以及内在原因和变化机制。后者需借助统计物理学深入地涉及分子(或原子)微观态的各种热运动,这就是统计热力学。

现代的材料热力学力图将宏观热力学与统计热力学结合起来,使经验的宏观规律能用统计的微观机制诠释,使读者获得更清晰的物理概念,从而能更深刻地理解和掌握热力学的基本原理,更好地指导实践。

1.2 几个基本概念

1.2.1 体系和环境

热力学中,为研究方便,把所研究的物体(一个或一组物体)从其周围划分出来作为研究对象,并把它叫做体系;那些对体系有影响的周围事物就叫做环境。体系和环境之间的实际的或想象的界面划分,可以由所研究问题的性质来选定。根据体系和环境相互影响和作用(指能量交换和物质交换)的情况,可将体系分为下面三类:

- (1) 敞开体系:体系和环境之间既有能量交换,又有物质交换;
- (2) 封闭体系:体系和环境之间只有能量交换,而无物质交换;

(3) 孤立体系:体系和环境之间既无能量交换,也无物质交换。

例如:一个密闭容器,内装半容器水。若以容器中的液体为体系,则为敞开体系,因为液体水不仅可与容器内的空气(环境)交换热量,且可与液面上的水蒸气交换物质。如果选整个容器为体系,则只与环境发生热量交换,故为封闭体系。如果将容器及其外面的空气一起选为体系,则为孤立体系。因此体系 and 环境的划分不是绝对的。如何合适地选择体系,是解决热力学问题时首先必须考虑的。

1.2.2 状态和状态函数

一个体系具有一定的物理性质和化学性质,如质量、温度、压力、体积、化学组成和聚集状态等。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性质来描述的,所以又称体系的宏观状态。当体系所有的性质,都具有确定的数值时,体系便处于一定的状态。若体系的任一性质发生了变化,则体系的状态亦随之而变。通常把温度、压力、体积及化学组成等易于测量的宏观性质作为状态变数(或称独立变数),把其他以一定关系随状态而定的性质称为状态函数,如内能、热焓、熵和自由能等。把体系的性质分为状态变数和状态函数不是绝对的,可根据处理问题的需要而定。体系的性质并不是各自孤立的,而是相互关联、互相制约的,因而由几个已知性质的数值就可确定其他有关的未知性质的数值大小;另一方面,如果某一性质发生改变,其他性质亦随之而变。

例如 1mol 纯氧,当温度 T 和压力 p 固定,它的体积 V 就不能随便改变,可以写成函数表达式

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

V 、 p 和 T 之间的关系称为该体系的状态函数。

1.2.3 过程和途径

当外界条件变化时,体系的状态便发生变化。状态的任何变化都构成一定的过程。特定的过程指体系由一定的始态,经过一定的途径达到一定的终态。

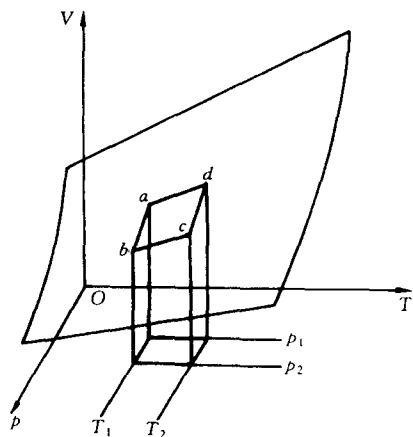


图 1-1 气体在 $p-V-T$ 空间存在状态的示意图

过程可按不同的方式分类:按过程的性质分为物理过程、化学过程、相变过程等;按过程进行的条件分为定(恒)温过程、定(恒)压过程、定(恒)容过程、绝热过程等;按过程的可逆性分为可逆过程与不可逆过程;如果过程的始态与终态相同,则称为循环过程。

以方程(1-1)表达的状态函数为例,图 1-1 是由体积 V 、压力 p 和温度 T 三坐标构成的三维空间。设某体系的平衡状态处在该空间内的一个曲面上。考虑一过程使体系从状态 a 改变到状态 c ,此过程中体系的体积变化为

$$\Delta V = V_c - V_a。$$

假定过程沿路径 $a \rightarrow b \rightarrow c$, $a \rightarrow b$ 是定温(T_1)过程, $b \rightarrow c$ 为定压(p_2)过程

$$V_b - V_a = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T_1} dp,$$

$$V_c - V_b = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p_2} dT,$$

$$\Delta V = V_c - V_a = (V_b - V_a) + (V_c - V_b) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T_1} dp + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p_2} dT. \quad (1-2)$$

过程也可沿路径 $a \rightarrow d \rightarrow c$,

$$\Delta V = (V_d - V_a) + (V_c - V_d) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T_2} dp. \quad (1-3)$$

方程(1-2)和(1-3)是等价的,它可通过对方程(1-1)的全微分即

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \quad (1-4)$$

在积分限 p_2, p_1 和 T_2, T_1 之间积分而获得。由此可见:

(1) 状态确定时,状态函数具有确定的单一数值。

(2) 状态函数的增量只与始态和终态有关,而与所取的路径无关,即

$$\int_{\text{始态}}^{\text{终态}} dZ = Z_{\text{终}} - Z_{\text{始}} = \Delta Z。$$

(3) 体系经历循环过程后,其状态函数的增量为零,即

$$\oint \Delta Z = 0。$$

数学上表达状态函数的特征是:状态函数 Z 的微分变量是全微分 dZ ,

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY. \quad (1-5)$$

由全微分的性质,其交叉导数相等,即

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X = \frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y},$$

全微分的另一性质是

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X = -1$$

或

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y}。$$

(1-6)

此式称为 Euler(欧拉)倒易关系。

1.2.4 容量性质和强度性质

根据体系的性质与体系中物质数量的关系,可将性质分为两类:

(1) 与物质质量有关的性质称为容量性质(或广度性质),如质量、体积、热容量等,它具有加和性,即与物质质量成正比,例如一杯水的体积是杯内各部分水的体积的总和。

(2) 与物质质量无关的性质称为强度性质,如温度、压强、密度、粘度等。例如将两杯温度为

50℃的水混合在一起,水的温度仍然是 50℃,即没有加和性。

如果把体系中物质的数量指定为单位量,则此时的容量性质也就变为强度性质,例如指定单位为 1mol,则摩尔体积、摩尔热容及其他摩尔量都是强度性质,他们不随物质的数量而改变。

1.3 理想气体的状态方程

气体在定温下,压力与体积的关系首先由 Boyle(波义耳)于 1660 年测得,它们之间呈反比关系:

$$p \propto 1/V, \quad (1-7)$$

称为 Boyle 定律。

类似地在定压下,体积与温度的关系由 Charles(查尔斯)于 1787 年测得,呈正比关系:

$$V \propto T, \quad (1-8)$$

称为 Charles 定律。

1802 年 Gay-Lussac(盖吕萨克)发现气体的热膨胀系数 α 为一常数。 α 定义为在定压下, 0℃时气体的体积对温度的偏导,即

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-9)$$

此处 V_0 为气体在 0℃时的体积。Gay-Lussac 得到的 α 值为 1/267,之后 Regnault(里格诺)更精确的实验得 α 为 1/273。以后又发现不同气体之间由上述两个定律描述的行为稍有不同,一般而言,沸点较低的气体比沸点较高的符合得更好,并发现当气体压力降低时,所有的气体更遵循上述两个定律。于是发现如果假定一种气体在所有温度和压力下能精确遵循 Boyle 和 Charles 定律,那将十分方便。这种假定的气体称为理想气体,它的热膨胀系数 $\alpha = 1/273.15$ 。

由于存在恒定的热膨胀系数,理想气体的热收缩就有一极限,即温度每降低 1℃,气体的体积减少为 0℃时体积的 1/273.15,于是在 -273.15℃,气体的体积将变为零。因此温度降低的极限为 -273.15℃,把它定义为绝对温度,这种温标称为理想气体温标(热力学温标),用 K(Kelvin 开尔文)表示。它与摄氏温标有如下关系:

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15, \quad (1-10)$$

热力学中所有基本公式中的温度均取热力学温标。

由(1-7)和(1-8)

$$\begin{aligned} p^{\ominus} V(T, p^{\ominus}) &= p V(T, p), \\ \frac{V_m^{\ominus}(T^{\ominus}, p^{\ominus})}{T^{\ominus}} &= \frac{V(T, p^{\ominus})}{T}, \end{aligned}$$

得:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p^{\ominus} V_m^{\ominus}}{T^{\ominus}} = \text{常数}, \quad (1-11)$$

式中: $p^{\ominus}$ 为标准状况时的压力(101325Pa)*, $T^{\ominus}$ 为标准状况下的温度(273.15K), $V_m^{\ominus}$ 为在标准

* 以往曾用 1 大气压(atm)作为标准压力,现已废除。根据 SI 导出单位,标准压力为 101325Pa。按照 GB3102.8-93 新标准,热力学标准压力 $p^{\ominus}$ 通常选择 100 kPa,可方便热力学计算。

状况时的摩尔体积。

由 Avogadro 定律,在标准状况下所有气体的摩尔体积为 0.0224141m^3 ,于是由(1-11)式可以算得

$$\frac{p^\ominus V_m^\ominus}{T^\ominus} = \frac{101325\text{Pa} \times 0.0224141\text{m}^3}{273.15\text{K} \cdot \text{mol}} = 8.31451(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})。$$

该常数以 R 表示,称为摩尔气体常数,单位为焦[耳]每摩[尔]开[尔文],适用于所有气体。式(1-11)可写成

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

这就是 1 摩尔理想气体的状态方程,亦称理想气体定律。当体系含 n 摩尔理想气体时,

$$pV = nRT。 \quad (1-13)$$

第2章 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒定律在热力学体系及过程中的体现,它是物质世界客观规律的经验总结,不能加以证明,但所得结论都符合事实。热力学第一定律涉及过程中能量在体系和环境之间的传递,其传递的方式为热和功两种。因此本章在提出热、功和内能概念的基础上,阐述热力学第一定律,并进而讨论其应用。

2.1 热、功和内能

热,也称做热量,是指由于温度不同而在体系和环境之间交换的能量,以 Q 表示。一般规定:体系吸热为正,即 $Q > 0$;体系放热为负, $Q < 0$ 。

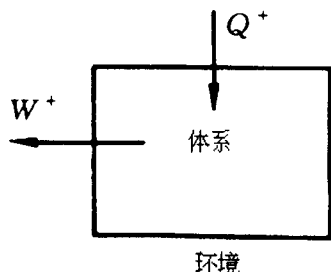


图 2-1 热和功的正负号

功,在热力学中,把除热以外的其他各种能量的传递形式统称为功,以 W 表示。我们规定体系对环境做功为正,即 $W > 0$;环境对体系做功为负,即 $W < 0$ 。

图 2-1 示意表示了热和功的符号。

热和功是能量转变(传递、交换)的一种形式而不是能量存在的形式,它们不是体系本身的性质,不可能说某体系在一定状态下有多少热或者多少功,而只能说在一个过程中体系吸了多少热或者做了多少功。所以热和功只能对过程来说,而不能对状态而言。因此热和功是与途径有关的,它们不是状态函数。为与其他是状态函数的热力学量区别,热与功的微分用 δQ 和 δW 表示,而不用 dQ 和 dW 。

功和热的单位是能量的单位,用焦耳(J)表示, $1\text{J} = 1\text{N}\cdot\text{m}$ 。

功有各种不同形式,一切功都是强度性质和容量性质的增量的乘积。例如

机械功 = 力 $\times$ 距离的改变 = $F \cdot dl$;

电功 = 外电势 $\times$ 通过的电量 = $E \cdot dq$;

表面功 = 表面张力 $\times$ 表面积的改变 = $\gamma \cdot dA$;

体积功 = 压力 $\times$ 体积的改变 = $p \cdot dV$ 。

图 2-2 表示体系的体积功(膨胀功)。

功的具体形式虽有多种多样,但它们在本质上是等价的。只要在过程中无摩擦,原则上能完全互相转化,它们可以通过适当的机械装置进行转化和控制。因此可以说功代表的是一种机械有序的能量传递。热是由于温差而在体系和环境之间引起的能流,它是在分子水平上的能量传递,使体系的无序程度改变;热在宏观上不能用任何机械装置加以控制。所以功和热是两种不同的

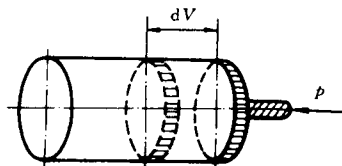


图 2-2 体系的体积功