



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定



物 理 化 学

● 薛家骅 主编

● 土壤农业化学、食品、植物保护专业用

农 业 出 版 社

全国高等农业院校教材

物 理 化 学

薛家骅 主编

土壤农业化学、食品、植物保护专业用

农 业 出 版 社

(京)新登字060号

064

16.10

全国高等农业院校教材

物 理 化 学

薛家骅 主编

* * *

责任编辑 罗梅健

农业出版社出版 (北京市朝阳区农展馆北路2号)

新华书店北京发行所发行 北京市双桥印刷厂印刷

787×1092mm 16开本 17.75印张 403千字

1993年5月第1版 1993年5月北京第1次印刷

印数 1—2,300册 定价 4.65元

ISBN 7-109-02540-3/O·65

内 容 简 介

本书包括热力学基础, 自由焓、化学势及平衡, 电化学, 化学动力学, 光谱学及光化学简介, 表面现象和吸附, 溶胶和高分子溶液等七章。为避免与普通物理过多的重复, 基础热力学部分已简化。考虑到光谱学和光化学在高等农业院校有关专业中显得越来越重要, 在普通化学的基础上, 新增了光谱学及光化学简介一章, 介绍该领域内的基本知识。表面现象和吸附及溶胶和高分子溶液两章占了较大的篇幅。编写时尽量贯彻少而精、理论联系实际和拓宽知识面的原则, 除基本内容尽可能写得准确、清楚外, 在每章的开始有一段与本章内容有关的简史以及在适当的地方介绍一些学科上的新发展, 供阅读参考。本书的读者对象为土壤农业化学、植物保护、食品等专业的本科生, 部分专业的研究生也可用作参考。

前 言

本书为全国高等农业院校教材指导委员会审定教材。适用于土壤农业化学、食品、植物保护专业。

本书内容共分七章，热力学基础，自由焓、化学势及平衡，电化学，化学动力学，光谱学及光化学简介，表面现象和吸附，溶胶和高分子溶液。为避免与普通物理学过多的重复，气体一章已删去，热力学基础已简化。考虑到光谱学和光化学在高等农业院校有关专业中潜在的重要性，新添了光谱学及光化学简介一章。由于各校在学时数等方面的情况不同，这一章打*号，由使用者根据具体情况处理。

教材结构和内容选择上力图贯彻少而精、理论联系实际、拓宽知识面的原则。基本内容尽量写得准确，着重物理概念，避免过多的数学推导。全书采用SI单位。

在编排上采用大小字体印刷，小字体部分供学生作为一般性或进一步阅读用。打*的部分，可以根据具体情况，讲或不讲。

在编写过程中，不少兄弟院校对编写大纲提出了许多宝贵的意见，在此谨致以衷心的感谢。

参加本书编写工作的有，林华华(第一、二、三章)、薛家骅(第四、五章)、费乙辉(第六、七章)，书中的“统计力学浅引”部分，特请安徽农学院李承忠编写，全书最后由薛家骅通读修改。限于编者水平，书中处理不当，叙述不清甚至错误之处希望读者批评指正。

全书由山东农业大学黄天祯教授主审，对他提出的宝贵意见，编者表示衷心的感谢。南京农业大学基础课部的部分同志，协助抄写和绘图，在此一并致谢。

编 者

1991年6月

目 录

前言

第一章 热力学基础	1
§ 1-1 热力学第一定律	2
体系和环境	2
体系的性质和状态函数	2
几种过程	3
热力学第一定律	4
焓	5
热容	6
§ 1-2 功与过程	7
§ 1-3 热力学第一定律对理想气体的应用	9
自由膨胀	9
$C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 的关系	10
ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 的计算(理想气体的热力学过程)	11
§ 1-4 相变	11
可逆相变	11
不可逆相变	12
§ 1-5 热化学	13
等压热效应和等容热效应	14
反应进度 ξ	15
Hess 定律	17
生成焓	18
键焓	19
燃烧焓	20
溶解热和稀释热	21
热效应与温度的关系——Kirchhoff 公式	22
化学反应热效应的测定	24
§ 1-6 热力学第二定律	26
热力学第二定律	26
Carnot 原理	27
熵函数	28
熵增加原理	30
§ 1-7 物理变化中熵变计算	31
等温过程熵变	32
非等温过程熵变	33
§ 1-8 熵的统计意义	34
§ 1-9 不可逆过程热力学简介	37
§ 1-10 热力学第三定律与化学反应的熵变计算	38
热力学第三定律和规定熵	38
化学反应熵变计算	39

习题	41
第二章 自由焓、化学势及平衡	44
§ 2-1 自由焓	44
自由焓的概念	44
自由焓随温度的变化关系	46
自由焓随压力的变化关系	47
§ 2-2 等温物理变化中 ΔG 的计算	48
§ 2-3 化学反应中 ΔG 的计算	49
标准摩尔生成自由焓	49
化学反应的 ΔG	49
§ 2-4 化学势	50
偏摩尔量	51
化学势	51
集合公式和 Gibbs-Duhem 公式	53
化学势与温度和压力的关系	54
§ 2-5 相平衡	54
相平衡的条件	55
单组分体系的两相平衡	55
多组分体系的多相平衡——相律	57
相图	58
§ 2-6 气体化学势	61
理想气体化学势	61
真实气体的化学势和逸度的概念	62
§ 2-7 Raoult 定律和 Henry 定律	63
Raoult 定律	63
Henry 定律	63
§ 2-8 溶液组分的化学势和活度	64
理想溶液组分的化学势	64
非电解质稀溶液中溶剂和溶质的化学势	66
非电解质溶液中溶剂和溶质的化学势及活度	68
各种标准态小结	69
§ 2-9 化学势在稀溶液中的应用	70
渗透压	70
分配定律	72
土壤水势	73
§ 2-10 化学势在化学平衡中的应用	73
化学平衡的条件	74
化学反应等温式	74
温度对平衡常数的影响——van't Hoff 公式	79
§ 2-11 自由焓在生化体系内的应用	81
*§ 2-12 统计力学浅引	82
Boltzmann 分布定律	83
配分函数	85
各配分函数对热力学性质的贡献	87

平衡常数的统计计算	90
习题	92
第三章 电化学	96
§ 3-1 电解质溶液的电导	97
Faraday 定律	97
离子的迁移数和淌度	98
电导 G 、电导率 κ 、摩尔电导率 Λ_m	100
离子独立移动定律	102
离子摩尔电导率	104
电导的测定及其应用	106
§ 3-2 电解质的活度和活度系数	107
电解质的平均活度和平均活度系数	108
离子强度	109
Debye-Hückel 极限定律	110
§ 3-3 可逆电池热力学	113
可逆电池与不可逆电池	113
电池电动势和热力学函数的关系	115
§ 3-4 可逆电池电动势和电极电势	117
电池电动势与活度的关系——Nernst 公式	117
电极电势与活度的关系	117
标准电极电势	118
§ 3-5 电极的类型	121
金属—金属离子电极	121
汞齐电极	121
氧化还原电极	121
金属—金属难溶盐电极	122
气体电极	122
非金属、非气体电极	123
离子选择膜电极	123
§ 3-6 浓差电池和液接电势	126
浓差电池	126
液接电势	126
§ 3-7 电动势的测定及其应用	128
电动势的测定	128
电解质溶液平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 的测定	128
难溶盐活度积的测定	129
燃料电池	130
§ 3-8 电化学在生化体系中的应用	131
副标准电极电势	131
习题	132
第四章 化学动力学	135
§ 4-1 化学反应速率	135
化学反应速率	135
化学反应速率的测定	136

§ 4-2 反应级数	137
经验速率方程和反应级数	137
基元反应和反应分子数	138
一级反应	138
二级反应	141
零级反应	143
反应级数的确定	144
§ 4-3 复合反应	145
反应历程和定速步骤	145
复合反应	146
居先平衡近似和稳定态近似	148
酶催化反应实例	150
链反应	151
§ 4-4 温度对反应速率的影响	152
Arrhenius 公式	152
活化能	154
§ 4-5 反应速率理论	156
碰撞理论	156
过渡态理论	158
§ 4-6 溶液中的反应	161
活化控制的反应	161
扩散控制的反应	162
§ 4-7 化学振荡	162
习题	163
*第五章 光谱学及光化学简介	165
§ 5-1 光谱学基本知识	165
电磁辐射	165
原子和分子的能级	166
发射光谱和吸收光谱	168
光谱线的宽度和强度	168
§ 5-2 红外光谱	169
转动光谱	169
振动转动光谱	171
多原子分子的红外光谱	173
§ 5-3 紫外及可见光谱	174
电子能级的跃迁	174
生色团	174
电子激发态的结局	175
§ 5-4 光化学反应	177
光化学基本定律	177
量子产率	178
光敏作用和光合作用	178
习题	180
第六章 表面现象和吸附	181

§ 6-1 表面能和表面张力	181
分散度和比表面	181
表面能和表面张力	182
§ 6-2 弯曲液面的特性	184
弯曲液面下的附加压力	184
弯曲液面上的蒸气压	186
§ 6-3 溶液表面的吸附	188
溶液的表面张力	188
Gibbs 吸附公式	189
分子在表面上的定向排列	190
§ 6-4 表面活性剂	191
表面活性剂的类型	191
表面活性剂的临界胶束浓度	192
表面活性剂的 HLB 值	193
表面活性剂的几种重要作用	194
§ 6-5 液-固界面现象	195
润湿现象	195
接触角与润湿的关系	196
润湿作用的应用	198
不溶性单分子膜	198
生物膜	199
§ 6-6 乳状液	201
乳状液的类型及其鉴别	201
乳状液的稳定性	202
乳状液的变型和破乳	203
微乳状液	203
§ 6-7 固体对气体的吸附	204
物理吸附和化学吸附	204
吸附等温线	205
吸附等温式	206
BET 法测定固体比表面	208
§ 6-8 固体在溶液中的吸附	210
溶液中固体吸附量的测定	210
稀溶液中溶质分子的吸附	211
影响溶液中吸附的因素	211
§ 6-9 固体在电解质溶液中的吸附	212
离子的选择吸附	212
离子交换	212
离子交换方程式	213
习题	213
第七章 溶胶和高分子溶液	216
§ 7-1 分散体系	216
§ 7-2 溶胶	218
溶胶的基本特性	218

溶胶的制备和净化	218
胶体粒子的结构	220
§ 7-3 溶胶的光学性质	221
Tyndall 效应	221
Rayleigh 光散射公式	221
超显微镜的原理	223
§ 7-4 溶胶的动力学性质	223
Brown 运动	223
扩散和渗透压	224
沉降与沉降平衡	225
§ 7-5 溶胶的电学性质	227
电泳和电渗	227
胶粒表面电荷的来源	229
双电层结构	230
电动电势(ζ 电势)	231
§ 7-6 溶胶的稳定性	233
电解质的聚沉作用	233
DLVO 理论	235
§ 7-7 高分子溶液	237
高分子溶液与溶胶的异同	237
高分子化合物的特点	238
高分子化合物的平均相对分子质量	238
高分子在溶液中的形态	239
§ 7-8 高分子溶液的一些性质	241
高分子溶液的渗透压	241
* 超离心力场作用下高分子的沉降	242
高分子溶液的粘度	245
高分子溶液的稳定性	249
§ 7-9 Donnan 平衡和凝胶	251
Donnan 平衡	251
Donnan 电势	253
* 凝胶	254
* 凝胶的性质	255
习题	256
附录	259
习题答案	270
主要参考文献	272

第一章 热力学基础

热力学是从客观上描述不同形式能量的相互转化,物理、化学变化的方向和限度的科学。它是从热力学第一定律、第二定律和第三定律(此外还有第零定律)发展演变而来的。这些定律是根据有限实验归纳得的结果。它们的正确性就在于从它们得出的所有结论,没有一个被实验证明是错误的。用热力学的基本原理来研究化学现象以及跟化学有关的物理现象是化学热力学。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以及相平衡和化学平衡问题。热能、化学能、电能、机械能和光能的互相转化是生命的基础,借助于热力学可以研究难以直接测定的新陈代谢过程中的能量变化。

热力学第一定律的确立,正是资本主义大发展时期,生产发展直接推动和直接检验的结果。化学家盖斯(Hess, 1822—1850, 瑞士—俄国人)系统地研究了化学反应的热效应,于1840年得出了反应过程总热量守恒定律,即 Hess 定律。英国酿酒师焦耳(Joule, 1818—1889, 后来成为物理学家)于1840—1848年做了许多实验,测定了热功当量,确立了热力学第一定律,即能量守恒和转化定律。至此, Hess 定律成为热力学第一定律的必然结果。

欧洲资本主义的大工业生产要求强大的动力。蒸汽机的广泛使用,一方面加速工业生产发展,另一方面也提出了提高蒸汽机效率的要求(当时蒸汽机效率很少达到5%,近代蒸汽机效率一般也只有20%左右,现代热机效率最高达47%)。法国青年军事工程师、物理学家卡诺(Carnot 1796—1832)在分析蒸汽机作用的基础上,研究了获得机械功的过程(称卡诺循环),于1824年发表了热转化为功的卡诺定理,并且证明了永动机是不可能实现的。卡诺对蒸汽机的经典研究奠定了热力学基础。1834年法国工程师克拉佩龙(Clapeyron, 1799—1864)把卡诺循环画成了解析图,传播了卡诺定理。1850年克劳修斯(Clausius, 1822—1888, 德国人)从能量守恒定律和分子运动学说出发,研究了卡诺定理,得出了“熵”的概念,并提出了热力学第二定律。1854年他又给出了热力学第二定律的数学表达式,同时将热力学第一定律和第二定律联系起来。1851年汤姆生(William Thomson, 1824—1907, 英国人)即开尔文勋爵(Lord Kelvin)也研究了卡诺定理,得出了绝对温标,他同样也提出了热力学第二定律。从历史发展角度来看,热力学第二定律的确立先于热力学第一定律。到1860年,物理学家已逐渐建立起热力学这门完整的学科。随着分子运动论的系统研究和统计力学的发展,特别是麦克斯韦尔(Maxwell, 1831—1879, 英国人)、玻尔兹曼(Boltzmann, 1844—1906, 奥地利人)、普朗克(Planck 1856—1947, 德国人)等人的工作,揭示了热运动的本质,明确了热力学第二定律只适用于有限的宏观世界,它是大量分子运动的一种统计规律。Boltzmann 于1877年导出了熵与热力学几率的关系式,把宏观物理量和微观物理量联系起来了。

随着大工业生产的迅速发展,人类对自然资源的开发、利用越来越广泛、深入。这就促进人们对化学作用的研究,提出了化学反应为什么能够发生,向哪个方向变化,能进行到什么程度,以及如何尽快实现反应,得到产品。吉布斯(Gibbs, 1839—1903, 美国数学、物理学教授)在热力学第二定律和焓函数基础上引出了平衡判据。为了处理多组分、多相体系,引入了化学势的概念,并于1874年导出了相律。

到十九世纪末,热力学只能处理理想体系,热力学应用受到限制。路易斯(Lewis, 1875—1946, 美

国人)分别于1901年和1907年提出了逸度和活度,从而使实际体系在形式上具有与理想体系完全相同的热力学关系式。

1864年左右,古德贝格(Guldberg, 1836—1902, 挪威人)和瓦格(Waage, 1833—1900, 挪威人)在前人工作基础上发表了化学反应质量作用定律。化学平衡理论建立后,得到了广泛的应用,有效地指导了生产。但是在应用化学平衡理论时,计算平衡常数往往很困难。能斯特(Nernst, 1864—1941, 德国物理学家)于1906年提出了Nernst原理即热力学第三定律,这样就可以直接从热力学数据计算平衡常数了。

§ 1-1 热力学第一定律

体系和环境

根据研究的要求,将我们所要研究的对象与其余部分划分开(这种划分可以是实际的,也可以是想象的),这种被划分出的研究对象称体系。而在体系以外与体系密切相关、影响不容忽视的部分称环境。根据体系与环境之间的关系可以把体系分为三种:

- (1) 隔离体系(或孤立体系)。体系和环境之间既无物质交换又无能量交换。
- (2) 封闭体系。体系和环境之间没有物质交换,但可以发生能量交换。
- (3) 敞开体系。体系和环境之间既有物质交换,又有能量交换。

体系的划分,完全是根据研究的对象和目的而定的。例如,讨论液态水转变为水汽时,若把液态水和水汽一起作为体系,则是封闭体系;若只把液态水作为体系,则是敞开体系。又如,讨论化学变化时,若把所有反应物和生成物全部作为体系,则是封闭体系;若把某一种反应物或生成物作为体系,就是敞开体系。

体系的性质和状态函数

通常用体系的宏观性质,如体积、温度、质量、压力、密度、浓度、比热容(即过去说的比热)等来描述体系的状态。根据它们与体系中物质的量的关系,体系性质可分为:

(1) 广度性质(或称容量性质)。广度性质的数值与体系中物质的量成正比。例如,体积、质量、热容和内能等都是广度性质。广度性质在一定条件下具有加和性,整个体系的某种广度性质是体系中各部分该种性质的总和。

(2) 强度性质。其数值取决于体系自身的特性,与体系中物质的量无关,此种性质不具有加和性。例如,温度、压力、密度等。

某种广度性质除以总质量或物质的量^①就成为强度性质。例如体积、热容是广度性质,但摩尔体积、比热容是强度性质。

如果体系的各个宏观性质不随时间而变(例如,体积、温度、压力、浓度、能量等等),这样的体系处于热力学平衡状态。热力学平衡状态应同时包括以下四种平衡:体系各部分温度相同的热平衡状态;体系各部分以及体系与环境之间没有不平衡的力存在的力学平衡状态;物质在各相中的分布达平衡的相平衡状态;体系的组成不随时间而改变的化学平衡

^① 根据SI制,“物质的量”的单位是摩尔。

状态。

当体系处于一定的热力学平衡状态时(简称状态),体系的各种性质都有一定的数值。但是体系的各种性质彼此之间是相互关联的,通常只需指出其中的几个,其余的也就随之而定了。也就是说,在这些性质中,只有几个是独立的。例如,对于液态纯水来说,若指定了温度和压力,则密度、粘度和摩尔体积等都有了一定的数值。由此可见,只要用体系的几个性质就可以描述体系所处的状态。由于强度性质与体系的量无关,所以通常总是尽可能用易于直接测定的一些强度性质再加上必要的广度性质来表示体系的状态。

确定体系状态最少的变量数由相律来决定(我们将在§2-5中讨论相律)。对于一定量的单组分、均相、封闭体系,只要指定两个强度性质,其它性质也就确定了。若指定了 T , P , 则体系的其它性质 Z 可表示为:

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

每增加一种物质到均相体系中,就要增加一个变量。对于多组分、均相、封闭体系,常写成:

$$Z = f(T, P, x_1 \cdots x_{n-1})$$

式中 $x_1 \cdots x_{n-1}$ 表示各组分的量分数(过去称摩尔分数)。

体系的性质都具有确定的数值时,体系就处于确定的状态。状态是体系物理性质和化学性质的综合表现。如果体系的某一性质发生了变化,也就是体系的状态发生了变化,体系的其它性质也将相应地发生变化,热力学上称为过程。体系的状态改变时,其性质的变化值只取决于体系的起始状态和终了状态,与变化的途径无关。热力学中把具有这种特性的物理量称为状态函数。温度、压力、体积、内能等都是状态函数。

状态函数有一个重要的特点,它的变化值只决定于始态和终态,与变化途径无关。从数学上来说,状态函数的微分应是全微分,是可以积分的。就是说在两个确定状态间的积分有一定的数值。设 Z 是状态函数,它的微分 dZ 是全微分,在状态1, 2间的积分值 ΔZ 为:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1 = \Delta Z$$

根据全微分的性质,体系经历一循环过程回到原来的状态,微分 dZ 沿封闭曲线的积分值为零,即 $\oint dZ = 0$,状态函数 Z 的值不变。

几 种 过 程

条件改变时,体系从一种状态到另一种状态的变化称为热力学过程或简称过程。有五种基本过程:

1. 等温过程 体系的始态、终态和环境温度相等的状态变化过程。
2. 等容过程 体系的体积不变的状态变化过程。
3. 等压过程 体系的始态压力、终态压力和外压均相等的状态变化过程。这里要强调的是,注意区别等压和恒外压这二个不同的过程。体系发生等压变化时,体系的起始压力 P_1 , 终态压力 P_2 和外压 P_e 均相等, $P_1 = P_2 = P_e$ 。当发生恒外压变化时,只是保持外压 P_e 恒定,而体系的压力是可以改变的。如理想气体等温下在一定外压下膨胀是恒外压

过程,但不是等压过程。

4. 绝热过程 体系与环境之间没有热量交换的过程。

5. 循环过程 体系从某一状态出发,经历了一系列变化,又回到原来状态的过程。

要实现上述的五种变化,可以采取不同的方式。热力学中常遇到以可逆方式进行的过程。我们把每一步都可以向相反方向进行,而且经过这反向的变化,体系复原,并且不在外界引起其它变化的过程称可逆过程。可逆过程是以无限小的变化进行的,整个过程可以看成是一系列极接近于平衡的状态构成。整个过程是无限慢的。过程发生后如逆转,循着原来的途径可使体系和环境完全恢复原状。如果经过反向的变化,体系回到原来状态时,环境发生了某些变化,这种过程是不可逆过程。可逆过程是一种理想的过程,是一种科学的抽象,客观世界中并不真正存在可逆过程,但有许多接近可逆情况的实际变化。如液体在其沸点时的蒸发,固体在其冰点时的熔化,原电池在 $E_{\text{外路}} = E_{\text{电池}}$ 情形下的充电或放电等。还要注意到,当只有物理变化时,我们所谈的可逆,只包括能量变化的可逆;而在有化学变化时,则必须包括能量及化学反应本身的可逆。

热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒和转化定律。即“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,或从一个物体传递给另一个物体,但在转化与传递过程中能量的总值保持不变”。在一切自然现象中,能量不能凭空创造,也不能无故消失。热力学第一定律是人类经验的总结,从第一定律导出的结论没有一个与经验相矛盾。这就最有力地证明了这一定律的正确性。根据第一定律可以设想要造一种机器,它既不靠外界供给能量,并且本身也不减少能量,但却能不断地对外工作,是不能成功的。这种假想的机器称第一类永动机。所以第一定律也可说成是“第一类永动机是不可能造成的”。

设想一个封闭体系发生了状态变化,该体系从环境吸热 Q , 同时环境对体系做功 W , 则体系的内能增加 ΔU 可表示为:

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

本书采用国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)建议,以 $Q > 0$ 和 $W > 0$ 表示所讨论的体系能量的增加。即体系吸热, Q 取正值;环境对体系做功, W 取正值^①。以体系为主。

若体系发生了微小的状态变化,上述式子可写成:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-2)$$

(1-1)式和(1-2)式都是热力学第一定律的数学表达式。

内能 U 是体系内部能量的总和,其中包括:分子的平动能、转动能、振动能、电子能和原子核的能量以及体系内分子间的相互作用能等。由于人们对物质运动形式的认识有待于继续深入,认识永无止境,内能的绝对值是无法确定的,但这一点对于解决实际问题并无妨碍,我们只需知道变化中的改变量 ΔU 就可以。热力学正是通过状态函数的变化量来解决实际

^① 关于 W 的正、负号,过去国内许多教科书采用与此相反的符号,即体系对环境做功, W 取正值。虽然如此,但在具体计算中是一致的。

问题的。由于内能是状态函数，它的微小变化值一定是全微分，因而内能的微小变化值用 dU 表示。在二个确定的状态之间内能之差是这个微分量的积分值，用 ΔU 表示。

热和功都不是状态函数，即它们都不是体系自身的性质。热和功是传递中的能量，只有当体系发生状态变化时才有意义。体系从某一开始状态变化到另一终了状态时，若过程不同，则功和热都不同。所以功和热与变化过程有关，是过程量。当发生一有限过程时，体系和环境之间传递的功和热分别用 W 和 Q 表示（注意：不能写成 ΔW 和 ΔQ ）。由于 W 和 Q 不是状态函数，它们不具备全微分的性质，所以在发生微小变化时，用 δW 和 δQ 表示，而不用“ dW ”和“ dQ ”表示。

功的种类很多，有体积变化的膨胀功、电功和表面功等。我们把除膨胀功 W_e 以外的各种功统称非膨胀功，用 W_f 表示。环境对体系做的总功 W 等于 W_e 和 W_f 之和：

$$W = W_e + W_f$$

当体系抵抗外力 P_e 做膨胀功 δW_e 时，若体系的体积变化 dV ，则：

$$\delta W_e = -P_e dV \quad (1-3)$$

根据功的符号规定，体系做功取负值。无论膨胀还是压缩，其膨胀功都可通过 (1-3) 式进行计算。若体系膨胀对环境做功，因 $dV > 0$ ，故 $-P_e dV < 0$ ，则 $\delta W_e < 0$ 。若环境对体系做功，体系被压缩，因 $dV < 0$ ，故 $-P_e dV > 0$ ，即 $\delta W_e > 0$ 。

焓

在不做非膨胀功的条件下（今后若遇到做非膨胀功时，会强调指出，若不指出，则说明只做膨胀功），应用热力学第一定律：

$$dU = \delta Q - P_e dV \quad (1-4)$$

式中 P_e 为外压， dV 为体系的体积变化。

等容过程中， $dV = 0$ ，

$$\text{所以} \quad dU = \delta Q_e \quad (1-5)$$

$$\text{或} \quad \Delta U = Q_e \quad (1-6)$$

Q_e 表示等容过程中体系和环境所交换的热量。

等压过程中，体系的始态压力 P_1 、终态压力 P_2 和外压 P_e 均相等，即 $P_1 = P_2 = P_e$ ，根据热力学第一定律，在只做膨胀功的条件下，等压过程中体系和环境之间交换的热量 Q_p 为：

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P_e \Delta V = (U_2 - U_1) + P_e (V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \end{aligned}$$

因 U 、 P 、 V 都是体系的性质，所以 $(U + PV)$ 也是体系的性质，体系的这个性质称“焓”，用 H 表示，

$$H \equiv U + PV \quad (1-7)$$

将 H 的定义式 (1-7) 代入上式，

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-8)$$

因而，

$$\Delta H = \Delta U + P_e \Delta V \quad (1-9)$$

从 (1-6) 式与 (1-8) 式看出，在只做膨胀功的条件下，体系在等容过程中所吸收的热等

于该过程中体系内能的增加；体系在等压过程中吸收的热等于该过程中体系焓的增加。因内能的绝对值无法确定，故焓的绝对值也无法确定，但可以通过一定条件下体系与环境之间传递的热量来衡量体系焓的变化。由于很多变化是在等压下进行，因此焓比内能更有实用价值。从(1-8)式的推导过程中可以看出，不管是理想气体的状态变化，还是相变，或是化学变化，只要是只做膨胀功的等压变化， $Q_P = \Delta H$ 。

热 容

在体系内不发生化学反应及相变的条件下，体系吸收的热量 δQ 与温度升高 dT 之比称该体系的热容，用符号 C 表示。

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

热容的单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于 1 mol 物质，称摩尔热容，用 C_m 表示，其单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

因热量总是与过程有关，故热容亦与过程有关。

等容过程的热容称等容热容，用 C_V 表示，

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

C_V 等于物质的量乘以该物质的等容摩尔热容 $C_{V,m}$ ，

$$C_V = n \cdot C_{V,m}$$

在只做膨胀功的条件下， $dU = \delta Q_V$ ，所以，

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-10)$$

$$\text{则} \quad dU = C_V dT \quad (1-11)$$

$$\text{或} \quad \Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-12)$$

通过(1-12)式，可以计算任何气、液或固态物质在没有相变和化学变化以及只做膨胀功的条件下，等容变化时的内能变化值。

同理，等压过程的热容称等压热容，用 C_P 表示，

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}$$

C_P 等于物质的量乘以该物质的等压摩尔热容 $C_{P,m}$ ，

$$C_P = n \cdot C_{P,m}$$

对于只做膨胀功的等压过程， $dH = \delta Q_P$ ，所以，

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1-13)$$

$$\text{则} \quad dH = C_P dT \quad (1-14)$$

$$\text{或} \quad \Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-15)$$

(1-14)式和(1-15)式表示任何气、液或固态物质在没有相变和化学变化以及只做膨胀功条件下，等压变化时的焓变。

物质的热容与温度有关。一般说来，热容的数值随温度升高而逐渐增大。为应用方便