



普通高等教育“十三五”规划教材

材料物理化学

主 编 仝玉萍

副主编 陈 希 张海龙 刘 丽



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

要 要 容 内



普通高等教育“十三五”规划教材

材料物理化学

主 编 仝玉萍

副主编 陈 希 张海龙 刘 丽

材料物理化学	各	册
CAIJIAO WULI HUAXUE	第 一 册	
仝玉萍 主编	第 二 册	
陈 希 副主编	第 三 册	
张海龙 副主编	第 四 册	
刘 丽 副主编	第 五 册	
中国水利水电出版社	第 六 册	
(北京市西城区西便门大街2号D座 100039)	第 七 册	
网址: www.waterpub.com.cn	第 八 册	
E-mail: sales@waterpub.com.cn	第 九 册	
电话: (010) 68367028 (营销中心)	第 十 册	
北京科水图书营销中心(零售)	第 十一册	
电话: (010) 82388984, 63303443, 68367028	第 十二册	
全国各省市新华书店均有代售	第 十三册	
北京科水图书营销中心	第 十四册	
北京市昌平区回龙观镇	第 十五册	
101300	第 十六册	
101300	第 十七册	
101300	第 十八册	
101300	第 十九册	
101300	第 二十册	



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书以无机非金属材料中的物理化学概念和基本理论及应用为重点。本书共 8 章,第 1 章介绍了热力学基本概念,第 2、第 3 章介绍了化学平衡和相平衡,第 4 章介绍了熔体和玻璃体,第 5 章介绍了表面与界面,第 6 章介绍了扩散,第 7 章介绍了固相反应,第 8 章介绍了烧结。

本书可作为高等院校材料科学与工程专业及其他相关专业教材或教学参考书,也可供相关专业工作人员参考使用。

图书在版编目 (C I P) 数据

材料物理化学 / 仝玉萍主编. — 北京 : 中国水利水电出版社, 2016. 8
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5170-4769-8

I. ①材… II. ①仝… III. ①材料科学—物理化学—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第229099号

书 名	普通高等教育“十三五”规划教材 材料物理化学 CAILIAO WULI HUAXUE
作 者	主 编 仝玉萍 副主编 陈 希 张海龙 刘 丽
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址: www. waterpub. com. cn E-mail: sales@waterpub. com. cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心 (零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京时代澄宇科技有限公司
印 刷	三河市鑫金马印装有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 16.75 印张 397 千字
版 次	2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷
印 数	0001—1000 册
定 价	38.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

为适应无机非金属材料学科不断发展，加强大学本科材料相关专业课程教学以及高等教育建设和改革的需要，以满足材料专业基础物理化学知识为基础，并结合近年来的相关科研文献和编者的教学工作经验，编写了《材料物理化学》一书。

本书由华北水利水电大学的全玉萍主编，陈希、张海龙和刘丽等参与各章节的编写。在内容上，本书的编写既侧重于基本概念和基础理论，又适当地扩展了内容的深度和广度，结合了基础物理化学的课程内容和无机非金属材料制备、结构、性能以及相关专业知识的介绍。全书共分8章，主要包括热力学基础、化学平衡、相平衡、熔体和玻璃体、表面与界面、扩散、固相反应、烧结等。

本书在编写过程中，得到了“无机非金属材料专业”河南省专业综合试点工程项目的部分资助，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，敬请各位读者及同行专家本着关心和爱护的态度，予以批评指正。

全玉萍

2016年6月

第1章 目 录

前言

第1章 热力学基础	1
1.1 热力学基本概念	1
1.2 热力学第一定律	5
1.3 热力学第二定律	29
习题	48
第2章 化学平衡	54
2.1 化学势	54
2.2 化学平衡常数	59
习题	68
第3章 相平衡	71
3.1 相律	71
3.2 单元系统	73
3.3 二元系统	78
3.4 三元系统	99
习题	125
第4章 熔体和玻璃体	130
4.1 熔体的概念	130
4.2 熔体的性质	133
4.3 玻璃的结构	139
4.4 玻璃的性质	143
4.5 玻璃的分类	146
习题	151
第5章 表面与界面	153
5.1 固体的表面	153
5.2 固体表面的晶界和相界结构	162
5.3 固体的界面行为	168
习题	186

第 6 章 扩散	187
6.1 固体扩散动力学	187
6.2 固体扩散热力学	195
6.3 固体扩散机制与扩散系数	198
6.4 影响固体扩散系数的因素	203
习题	204
第 7 章 固相反应	206
7.1 固相反应机理	206
7.2 固相反应动力学	211
7.3 影响固相反应的因素	226
习题	229
第 8 章 烧结	231
8.1 烧结过程概述	231
8.2 烧结热力学与推动力	234
8.3 烧结动力学	241
8.4 强化烧结理论	248
8.5 影响烧结的因素	255
习题	257
附表	259
附录 1	265
附录 2	265
附录 3	265
附录 4	265
附录 5	265
附录 6	265
附录 7	265
附录 8	265
附录 9	265
附录 10	265
附录 11	265
附录 12	265
附录 13	265
附录 14	265
附录 15	265
附录 16	265
附录 17	265
附录 18	265
附录 19	265
附录 20	265
附录 21	265
附录 22	265
附录 23	265
附录 24	265
附录 25	265
附录 26	265
附录 27	265
附录 28	265
附录 29	265
附录 30	265
附录 31	265
附录 32	265
附录 33	265
附录 34	265
附录 35	265
附录 36	265
附录 37	265
附录 38	265
附录 39	265
附录 40	265
附录 41	265
附录 42	265
附录 43	265
附录 44	265
附录 45	265
附录 46	265
附录 47	265
附录 48	265
附录 49	265
附录 50	265
附录 51	265
附录 52	265
附录 53	265
附录 54	265
附录 55	265
附录 56	265
附录 57	265
附录 58	265
附录 59	265
附录 60	265
附录 61	265
附录 62	265
附录 63	265
附录 64	265
附录 65	265
附录 66	265
附录 67	265
附录 68	265
附录 69	265
附录 70	265
附录 71	265
附录 72	265
附录 73	265
附录 74	265
附录 75	265
附录 76	265
附录 77	265
附录 78	265
附录 79	265
附录 80	265
附录 81	265
附录 82	265
附录 83	265
附录 84	265
附录 85	265
附录 86	265
附录 87	265
附录 88	265
附录 89	265
附录 90	265
附录 91	265
附录 92	265
附录 93	265
附录 94	265
附录 95	265
附录 96	265
附录 97	265
附录 98	265
附录 99	265
附录 100	265

第1章 热力学基础

热力学研究宏观系统(粒子数量在 10^{23} 个以上)热量和其他形式能量之间的相互转换和转换过程中所遵从的宏观规律。热力学是总结物质的宏观现象而得到的热学理论,不涉及物质的微观结构和微观粒子的相互作用,所得的结论具有统计意义。

热力学第一定律和热力学第二定律是热力学的主要基础。这两个定律是人类经验的总结,正确性已经被无数次的实验证实,具有高度的普遍性和可靠性,是物理化学中最基本的定律。另外,20世纪建立的以热平衡为基础的热力学第零定律和阐明规定熵的第三定律,也是热力学的重要组成部分。

化学热力学是物理化学和热力学的一个分支学科,它是将热力学基本原理应用到化学过程及相关物理过程中得到的一门学科。化学热力学根据热力学第一定律研究物质系统在化学反应以及化学反应所伴随的物理过程中的能量效应,根据热力学第二定律对化学反应的方向和进行的程度做出准确的判断,利用热力学第三定律解决有关化学平衡的计算问题。

热力学应用严格的数理逻辑推理方法,为实际问题的解决和科学的发展发挥了关键的作用。例如,金刚石和石墨都是由碳元素组成的单质,在20世纪末进行了多次由石墨制造金刚石的实验,但均以失败告终。后来通过热力学的计算知道,石墨转化为金刚石需要在压力超过大气压力15000倍的条件。现在已经成功地实现了这个过程。对于合成氨反应,热力学计算表明,低温、高压对合成氨反应是有利的,但无催化剂时,反应的活化能很高,反应几乎不发生。当采用铁催化剂时,由于改变了反应历程,降低了反应的活化能,使反应以显著的速率进行。热力学只需要知道过程进行的外界条件和系统的始终态,就可以进行相应的计算,因此可以简易而方便的应用。但是,这也是它的局限性。热力学不考虑物质的微观结构和反应进行的机理,所以它只能说明在某种条件下变化发生的条件和程度问题,但不能告诉我们变化所需要的时间和变化所经过的历程。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 系统和环境

我们进行科学研究时,必须先把一部分物质与其余的分开,确定所要研究的对象。这

种被划定的研究对象,就称为系统,而在系统以外且与系统有相互作用的部分,称之为环境。一般情况下,系统和环境之间存在界面,这个界面可以是实在的物理界面,也可以是想象的界面。

根据系统和环境之间的相互关系,可以把系统分为三类:

- (1) 敞开系统:系统与环境之间既有能量交换,又有物质交换。
- (2) 封闭系统:系统与环境之间只有能量交换,没有物质交换。
- (3) 孤立系统:系统与环境之间既没有能量交换,也没有物质交换。

孤立系统认为系统和环境之间没有任何相互作用,显然,严格的孤立系统是不存在的。但是某些实际系统和外界的联系很微弱,为了处理问题方便,可以把这些系统看做是孤立系统。另外,还可以把非孤立系统与相关的环境放在一起当做孤立系统。

系统和环境的划分并不是绝对的,进行研究时,可以根据需要选择不同的系统。例如,对一个内部装有电阻丝,盛有大量的水的绝热密闭容器通电一段时间。对此问题进行热力学处理时,若选容器及其中所含物质为系统,则为封闭系统;若连同电源一起选为系统,则为孤立系统。

1.1.2 系统的性质和热力学平衡状态

(1) 热力系统在某一瞬间所呈现的宏观物理和化学性质的总和称为系统的状态。用以描述系统状态的宏观可测性质称为状态性质。状态性质可分为两类:

1) 广度性质(或称容量性质)。广度性质的数值和系统中的物质的量成正比。广度性质具有加和性,即整个系统的广度性质的数值是系统各部分该性质的总和。体积、质量、热容、熵等都是广度性质。

2) 强度性质。强度性质和系统中物质的量无关,只取决于系统自身的特性。强度性质没有加和性,即整个系统的强度性质与各部分该性质相同。温度、压力、密度、黏度都是强度性质。

系统的某种广度性质除以物质的量(或两个广度性质相除),就得到强度性质。例如,质量和体积都是广度性质,两者相除得到密度,为强度性质。体积除以物质的量,得到的摩尔体积为强度性质。

(2) 如果系统和环境之间没有任何物质和能量的交换,系统的各种性质不随时间而变化,则系统就处于热力学平衡状态,这时必须同时满足以下四个平衡:

- 1) 热平衡。系统各个部分温度相等。绝热壁两侧可以不等。
- 2) 力学平衡。在不考虑重力场影响的情况下,系统各部分之间没有不平衡的力存在,即压力相等。刚性壁两侧可以不等。

3) 化学平衡。当各物质之间有化学反应时,化学反应达到平衡,各反应物质的数量和组成不变。

4) 相平衡。系统中各物质在各相(包括气、液、固相)之间的分布达到平衡,数量和组成不随时间而改变。

在以后的讨论中,如果不特别注明,说体系处于某种定态,则就指体系处于这种热力学平衡的状态。

1.1.3 状态函数和状态方程

系统的热力学状态性质只取决于系统现在所处的状态,和以前的状态无关。当系统处于一定的状态时,其广度性质和强度性质都有一定的数值。但系统的状态性质之间不是互相独立的,而是相互关联的,通常只需要指定其中的几个,就可以确定系统的状态。例如,对于没有化学变化的纯物质单相系统来说,若指定温度、压力和物质的量,则密度、黏度和摩尔体积等就都有了确定的值。由于强度性质与系统的物质的量无关,所以通常总是尽可能易于测定的强度性质加上必要的广度性质来描述系统的状态。当系统的状态发生变化时,系统状态性质的改变量由系统的起始状态和最终状态决定,而与系统变化所经历的具体途径无关。在一定的条件下,系统的性质不再随时间而变化,其状态就是确定的,在热力学中,把具有这种特性的物理量称为状态函数。在数学上状态函数的微变 dX 为全微分,积分与积分路径无关。从数学的观点来看,如果 X 、 Y 和 Z 是状态函数的话,它们应该满足以下的条件: $Z=f(X, Y)$ 。

(1) 具有全微分的性质:

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

(2) 对 X 和 Y 的求导不分先后次序:

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

(3) 当 $dZ=0$ 时,由(1)中的式可得:

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

对于一定量的单组分均匀系统,经验表明,在 T 、 p 、 V 三个状态函数之间,只有两个是独立的,其中一个可以表示为另两个的函数,这种系统状态函数之间的定量关系式称为状态方程。例如,对于理想气体处于平衡态时,温度可以表示为压强和体积的函数,压强 p 、体积 V 、物质的量 n 、温度 T 之间遵循理想气体状态方程 $pV=nRT$, R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于多组分均相体系,系统的状态还与组成有关,即

$$T=f(p, V, n_1, n_2, \dots) \quad (1.1)$$

式中: $n_1, n_2, \dots$ 为物质 1, 2, ... 的物质的量; f 为和系统性质相关的函数,这个函数必须通过实验来确定。

1.1.4 过程和途径

在环境作用下,系统从一个状态变化到另一个状态,称之为热力学过程,简称过程。由相同的始态,可以通过不同的热力学过程到达相同的末态。

(1) 比较系统变化前后的状态差异,可以将过程分为两类:

1) 物理过程。变化前后系统的化学组成和聚集状态不变。包括简单物理过程和复杂物理过程。简单物理过程变化前后仅仅发生 p 、 V 、 T 等参数的改变(也称 p 、 V 、 T 变化过程);而复杂物理过程主要包括相变化和混合过程。

2) 化学过程。变化前后系统的化学组成和聚集状态发生改变,变化过程中发生了化学反应。

(2) 在热力学过程中,常用到下列典型的过程:

1) 等温过程。系统从状态 1 变到状态 2,环境温度恒定不变,系统初态和末态温度相同且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数} \quad (1.2)$$

式中: T_1 、 T_2 和 $T_{\text{环}}$ 分别为系统初态温度、末态温度和环境温度。

2) 等压过程。系统从状态 1 变到状态 2,环境压力恒定不变,系统初态和末态压力相同且等于环境压力的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = \text{常数} \quad (1.3)$$

式中: p_1 、 p_2 和 $p_{\text{外}}$ 分别为系统初态压力、末态压力和环境压力。

所谓等压过程,是指式(1.3)中三个等号同时成立的过程。热力学中会遇到 $p_1 = p_2$ 的过程,称为始末态压力相等的过程,也会遇到 $p_{\text{外}} = \text{常数}$ 的过程,称为恒外压过程,但它们都不是等压过程。

3) 等容过程。系统体积始终不发生变化的过程,又称定容过程。在刚性容器中发生的变化一般是等容过程。

4) 绝热过程。系统和环境之间不发生热交换的过程。绝对的绝热过程是不存在的,如果系统和环境之间用绝热壁隔开,传递的热量很少,这个过程就可以看做是绝热过程;或者变化过程很快,系统和环境来不及进行热量传递,也可以认为是绝热过程。

5) 循环过程。系统从一初态出发,经过一系列变化,最终回到初态,称系统经历了一个循环过程。循环过程又称环状过程,是一个初末态相同的过程,所有状态函数的变化为零。

系统由始态到终态的变化可以经一个或多个不同的步骤来完成,这种变化的具体方式称为途径。状态函数的变化值仅取决于系统的始终态,和具体的变化步骤无关。状态函数在数学上具有全微分的性质,因此状态函数的微小变化用符号“d”表示。

1.1.5 热和功

系统和环境相互作用从本质上可以分为两种不同的类型：温度场相互作用和力场相互作用，前者表现为热，后者表现为功。能量通过传热和做功在系统和环境之间相互传递和转化。

热是物质运动的一种表现形式，分子无规则运动越剧烈，表征其强度大小的物理量温度就越高。物质中大量的分子无规则热运动互相撞击，使能量从物体的高温部分传至低温部分，或由高温物体传给低温物体。热就是由于温度不同，在系统和环境中交换或传递的能量。热的概念包括两层意思，它代表能量的传递方式，也代表过程中能量传递的数量。热用符号 Q 表示，规定系统吸热时， Q 取正值，即 $Q > 0$ ，系统放热时， Q 取负值，即 $Q < 0$ 。

在热力学中，把系统与环境之间除热以外其他各种形式被传递的能量都称为功，用符号 W 表示。国际纯理论和应用化学联合会（以下简称 IUPAC）规定，环境对系统做功，功为正值，即 $W > 0$ ，系统对环境做功，功为负值，即 $W < 0$ 。功有各种形式，有机械功，电功和表面功等。各种形式的功都可以看成强度因素和广度因素变化量的乘积，强度因素的大小决定了能量的传递方向，广度因素决定了功的大小。例如，机械功可以看成强度因素力 F 和广度因素位移变化量 dl 的乘积 Fdl ；电功可以看成强度因素外加电位差 E 和广度因素通过的电量变化量 dQ 的乘积 EdQ 。

系统和环境之间传递能量，必然伴随着系统状态发生变化。所以只有当系统经历一个过程时，才有热和功。热和功与过程紧密相连，它们都是过程中传递的能量，都不是系统中储存的能量，一般来说，系统经历不同的过程从相同的始态 A 到相同的终态 B ，热和功都互不相等。因此热和功都不是状态函数，而是过程量，热和功微小的变化用符号“ δ ”表示。热和功的单位都是能量单位 J （焦耳）。

热和功作为系统和环境之间传递能量的两种方式，在量上可以相互量度，但是本质上是不同的。从微观的角度来说，热是大量质点以无序方式传递的能量，功是大量质点以有序运动传递的能量。

1.2 热力学第一定律

热力学第一定律实质上就是普遍的能量守恒与转化定律在宏观热力学中的应用。物理学家迈耶尔和焦耳各自独立的测定了热功当量并提出了热与机械运动之间相互转化的观点，建立了能量守恒的概念，为能量守恒与转化原理提供了科学的实验证明。能量守恒与转化定律指出，自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同形式，它能从一种形式转化

为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递中能量的数量保持不变。

1.2.1 内能

系统的总能量 (E) 由三部分组成，分别是系统整体运动的动能 (T)、系统在外力场 (如重力场) 中的势能 (V) 和系统内部的能量。在热力学中，通常研究宏观静止的系统，没有整体运动和特殊外力场 (如离心力场和电磁场) 存在，所以，研究系统的能量只关注系统内部的能量。系统内部包含的一切能量叫做“热力学能”或者“内能”，用符号 U 表示。热力学能 U 包括了系统内部分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的能量，以及分子与分子相互作用的位能等能量的总和。

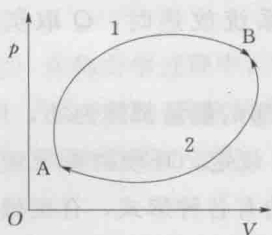


图 1.1 内能的变化仅取决于系统的始末状态

任意一系统处于确定状态时，一定有确定的内能。内能是状态函数，内能的变化只取决于系统的始态和终态，与变化的途径无关。这个结论可以用反证法来证明。如图 1.1 所示，系统由从状态 A 经途径 1 或 2 到状态 B， $\Delta U_1 = U_B - U_A = \Delta U_2$ ，若假设 $\Delta U_1 > \Delta U_2$ ，系统若经历一个循环过程，从状态 A 经途径 1 到状态 B，再经途径 2 回到状态 A，则一次循环 $\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 > 0$ ，如此每经过一次循环，就有多余的能量产生，不断循环进行，就构成了第一类永动机，所以原假设不成立，即 $\Delta U_1 = \Delta U_2$ 。系统的内能和系统中物质的量成正比，所以内能是广度性质。内能的绝对值 (主要是其中的核内部能量部分) 无法测量，但可以通过外界的变化来进行实验测量得到内能的变化值，因此热力学关注的通常是内能的变化值 ΔU ，这也是热力学解决问题的一种特殊方法。

内能 U 是状态函数，所以当系统的状态变化无穷小时，内能的变化可以表示为 dU ， dU 在数学上具有全微分的性质。对于物质的量 n 确定的简单系统 (例如，只含有一种化合物的单相封闭体系)，在 p , V , T 中任选两个独立变量，就可以决定系统的状态。若把内能 U 表示为 T 和 V 的函数，则 $U = f(T, V)$ ，根据二元函数的微分，内能的微小变化可写为

$$dU = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.4)$$

1.2.2 封闭系统的热力学第一定律的数学表达式

一个封闭系统，从状态 1 经由任一过程变为状态 2，系统和环境以热和功的形式交换能量，系统内能的变化就等于该过程系统和环境热交换 Q 和功交换 W 之和。

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q + W \quad (1.5)$$

对于系统微小的状态变化，内能的微小变化 dU 为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.6)$$

式 (1.5) 和式 (1.6) 就是热力学第一定律的数学表达式, 它们只适用于非敞开系统。敞开系统和环境之间有物质的交换, 物质的进出必然带来能量的增减, 因为热力学研究的大部分都是封闭系统, 所以式 (1.5) 和式 (1.6) 具有普遍意义。

热力学第一定律是热力学中能量守恒和转化定律的特殊形式, 它说明了内能、热和功可以相互转化, 也表述了在转化过程中它们的定量关系。第一定律是人类长期实践的总结, 从第一定律导出的结论, 迄今为止还没有发现与实践相矛盾。在热力学第一定律建立以前, 许多人曾热衷于设计“第一类永动机”, 这种机器既不消耗任何形式的能量, 还能对外做功。显然, 这种机器违背了能量守恒定律, 因此企图制造永动机的人们都以失败告终, 这也有力地证明了热力学第一定律的正确性。所以第一定律也被表示为: 第一类永动机是不能被制造出来的。

【例 1.1】 在一绝热容器中盛有大量水 (如图 1.2 所示), 其中浸有电热丝, 通电加热一段时间。将不同的对象看作系统, 试问 ΔU 、 Q 和 W 分别是正是负还是为零?

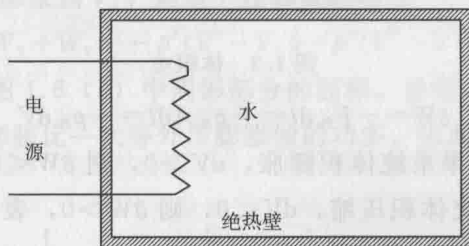


图 1.2 [例 1.1] 图

- (1) 以电炉丝为系统;
- (2) 以电炉丝和水为系统;
- (3) 以电炉丝、电源和水为系统。

解: 绝热容器中有大量水, 通电时间短, 故电炉丝、水的温度不变。

- (1) 系统为电炉丝, 其状态未变, 故 $\Delta U = 0$, 水 (环境) 吸热 $Q < 0$, 电源 (环境) 对系统做功 $W > 0$;
- (2) 系统为电炉丝和水, 是绝热系统, 故 $Q = 0$, 电源 (环境) 对系统做功 $W > 0$, $\Delta U = Q + W = W > 0$;
- (3) 电炉丝、电源和水为系统时, 是孤立系统, 故 $\Delta U = 0$, $Q = 0$, $W = 0$ 。

1.2.3 功的计算

热力学中, 功的形式有很多种, 例如, 由于系统体积改变引起的系统和环境之间交换的功称为体积功, 电流通过导体时对导体做的功称为电功, 液体改变自身表面积时需要克服表面张力做表面功, 等等。在科学研究和生产中, 最常见的是体积功, 例如, 有气体参

加的化学反应,一般反应前后要发生体积的变化,此时系统要做体积功。因此,我们可以将功分为两大类,一类是体积功,另一类是除体积功外的其他所有形式的功,称为非体积功。本节主要讨论体积功的计算。

1. 体积功

以气体膨胀为例,如图 1.3 所示,将一定量的气体装入一个带有理想活塞(无重量、无摩擦)的容器中,容器的截面积为 A ,活塞的外压力为 $p_{\text{外}}$,则活塞所受的外力 $F_{\text{外}} = p_{\text{外}}A$ 。当气体膨胀微小体积 dV 时,活塞便向外移动微小距离 dl ,此微小过程中气体克服外力做负功,数值等于作用在活塞上的外力 $F_{\text{外}}$ 与活塞移动距离 dl 的乘积:

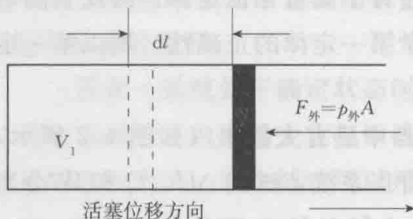


图 1.3 体积功

$$\delta W = -F_{\text{外}} dl = -p_{\text{外}} A dl = -p_{\text{外}} dV \quad (1.7)$$

由式 (1.7) 可知,如果系统体积膨胀, $dV > 0$, 则 $\delta W < 0$, 表示系统对环境做功, 功为负值; 相反, 如果系统体积压缩, $dV < 0$, 则 $\delta W > 0$, 表示环境对系统做功, 功为正值。

如果系统有明显体积变化 ($V_2 - V_1$), 则

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1.8)$$

无论系统膨胀还是压缩, 体积功都可以用式 (1.7) 和式 (1.8) 来计算。注意, 式中的压力 $p_{\text{外}}$ 是指环境的压力。

对于等压过程, 式 (1.8) 可写为

$$W = -p\Delta V$$

式中: p 为系统初态及末态的压力。

对于等容过程, $dV = 0$, $W = 0$, 即等容过程无体积功。

2. 功和过程

功不是状态函数, 而与过程的具体途径有关。一定量气体在一个带有理想活塞的容器中克服外压, 讨论经历不同途径, 体积从 V_1 膨胀到 V_2 所做的功, 说明系统状态变化始末态相同, 途径不同, 则 W 不同。

(1) 向真空膨胀。此时外压 $p_{\text{外}}$ 等于零, 称这样的膨胀过程为自由膨胀。对于自由膨胀过程, $W = 0$, 系统对外不做体积功。

(2) 在等外压下一次膨胀。如图 1.4 所示, 将活塞上的七个砝码一次取走六个, 使气

体在等外压 $p_{\text{外}}$ 下膨胀, 此时 $p_{\text{外}} = \text{常数}$, 根据式 (1.8), 系统所做的功为

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (1.9)$$

W 的绝对值相当于图 1.6 (a) 中阴影部分的面积。

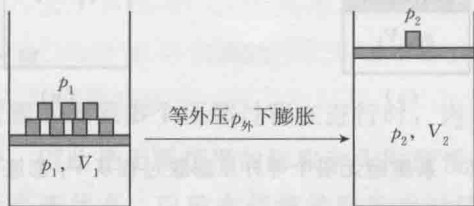


图 1.4 系统经一次等外压过程从 V_1 膨胀到 V_2

(3) 多次等外压膨胀。若系统从 V_1 膨胀到 V_2 经历了多次等外压膨胀, 设由三个等外压膨胀过程组成 (图 1.5), 每一次都将活塞上的砝码取走两个, 三步都是等外压膨胀。第一次外压保持为 p' , 体积从 V_1 膨胀到 V' , 第二步外压为 p'' , 体积从 V' 膨胀到 V'' , 第三步外压为 p_2 , 体积从 V'' 膨胀到 V_2 , 则整个过程做的功为

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -p'(V' - V_1) - p''(V'' - V') - p_2(V_2 - V'')$$

W 的绝对值相当于图 1.6 (b) 中阴影部分的面积。显然, 在始末状态相同的情况下, 系统对环境做功等外压膨胀比一次等外压膨胀做的功多。依此类推, 分步越多, 系统对外做功越多。

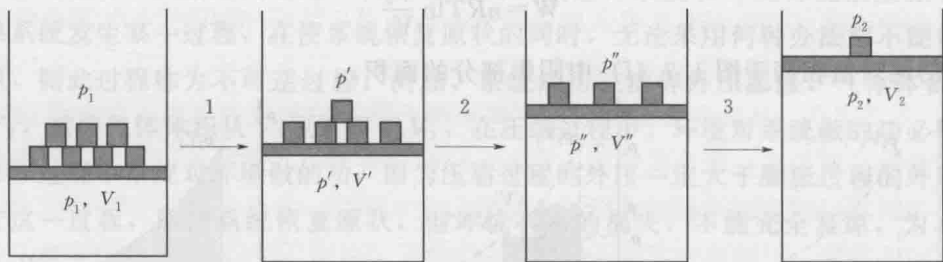


图 1.5 系统经多次等外压过程从 V_1 膨胀到 V_2

(4) 无限次等外压膨胀。若不断调整外压 $p_{\text{外}}$, 使其保持小于内压 p_i , 且相差无限小, 即 $p_{\text{外}} - p_i = dp$, 来完成膨胀过程。如图 1.6 所示, 将活塞上的砝码换为一堆很细的砂粒, 若将砂粒逐个取走, 假设砂粒无限小, 系统便经历无限个等外压膨胀过程, 从 V_1 膨胀到 V_2 。整个过程做的功为

$$W = -\sum p_{\text{外}} dV = -\sum (p_i - dp) dV = -\sum (p_i dV - dp dV)$$

略去二次无限小值 $dp dV$, 若气体是理想气体且温度恒定, 则

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.10)$$

W 的绝对值相当于图 1.7 (c) 中阴影部分的面积。显然, 在始末状态相同的情况下, 这样的膨胀过程, 系统做功最大。

图 1.6 系统经无限个等外压膨胀过程从 V_1 膨胀到 V_2

再来看压缩过程。把系统从始态 V_2 压缩到终态 V_1 ，分别通过以下三种压缩方法，所做的功分别如下。

(1) 一次在等外压 $p_{\text{外}}$ 下压缩，所做的功为

$$W = -p_{\text{外}}(V_1 - V_2)$$

W 的绝对值相当于图 1.7 (d) 中阴影部分的面积。

(2) 多次等外压压缩，第一次外压保持为 p'' ，体积从 V_2 压缩到 V'' ，第二步外压为 p' ，体积从 V'' 压缩到 V' ，第三步外压为 p_1 ，体积从 V' 压缩到 V_1 ，则整个过程做的功为

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = p''(V_2 - V'') + p'(V'' - V') + p_1(V' - V_1)$$

W 的绝对值相当于图 1.7 (e) 中阴影部分的面积。

(3) 无限次等外压压缩，若气体是理想气体且温度恒定，则做的功为

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

W 的绝对值相当于图 1.7 (f) 中阴影部分的面积。

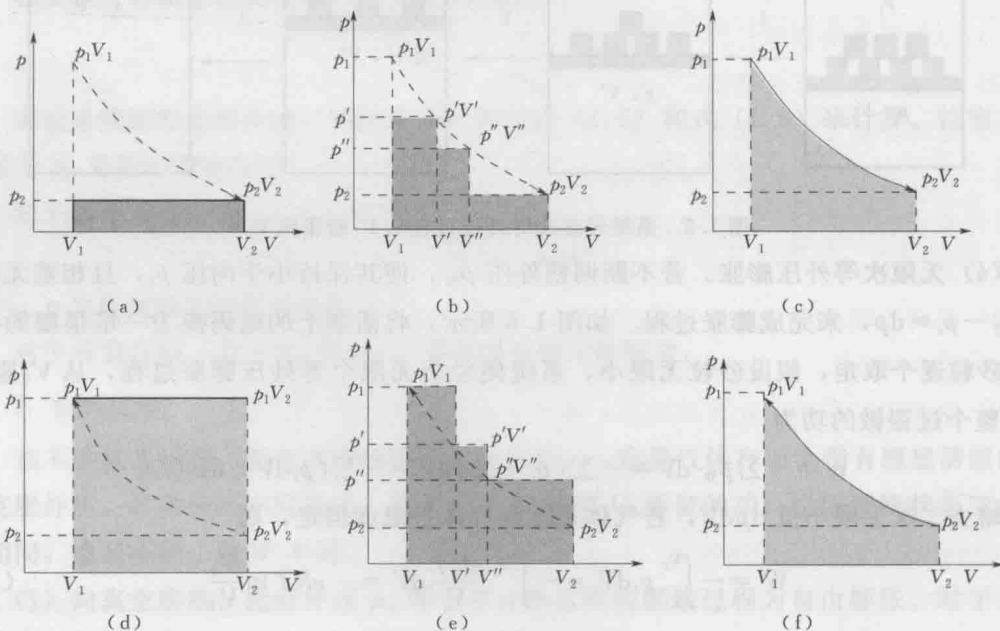


图 1.7 各种过程的体积功

由上述讨论可知, 对应同样的始态和终态, 由于过程不同, 系统做的功的数值也不同, 证实了功是一个与过程相关的量, 只有在过程发生时才有意义, 不是系统本身的性质, 因此不能说系统中含有多少功。热也是如此, 因此只有联系某一具体的过程, 才能求出热和功。

3. 准静态过程和可逆过程

上述的无限多个膨胀过程和无限多个压缩过程在进行时, 内外压力值始终只相差无限小, 活塞移动的速度非常慢, 因此是无限缓慢的膨胀和无限缓慢的压缩过程。在过程进行的每一瞬间, 系统都接近于平衡状态, 以致在任意选取的短时间 dt 内, 状态参量在整个系统的各部分都有确定的值, 整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成, 这种过程称为准静态过程。准静态过程是一种理想过程, 实际上是办不到的。因为一个过程必定带来状态的变化, 而状态改变一定会破坏平衡。内外压力相差无限小的膨胀和压缩过程进行的速度趋近于零, 可以看作是准静态过程, 膨胀过程中系统对环境做最大功, 压缩过程中, 环境对系统做最小功, 最大功和最小功符号相反, 数值相等。

可逆过程是热力学中及其重要的一种过程, 它是热力学系统在状态变化时经历的一种理想过程。系统由某一状态出发, 经过某一过程到达另一状态后, 如果存在另一过程, 它能使系统和环境完全复原, 即使系统回到原来状态, 同时又完全消除原来过程对环境所产生的一切影响, 则这样的过程称为可逆过程。可逆过程中的每一步都接近于平衡态, 可以向相反的方向进行, 从始态到终态, 再从终态回到始态, 系统和环境都能恢复原状。反之, 如果系统发生某一过程, 在使系统恢复原状的同时, 无论采用何种办法都不能使环境完全复原, 则此过程称为不可逆过程。例如, 系统经历三次等外压膨胀, 气体体积从 V_1 膨胀到 V_2 , 欲使气体体积从 V_2 压缩回到 V_1 , 在压缩过程中, 环境对系统做的功必然大于原来在膨胀过程中系统对环境做的功, 因为压缩过程的外压一定大于膨胀过程的外压。因此, 对应这一过程, 即使系统恢复原状, 但环境有功的损失, 不能完全复原, 为不可逆过程。

可逆过程总是准静态过程, 但反过来不一定成立。例如, 在一个器壁存在摩擦的圆柱体容器中, 对圆柱体和活塞之间的气体进行无穷小的压缩, 这一过程是准静态的但不是可逆的。虽然这个系统只是从平衡态发生了一个无穷小的改变, 因摩擦产生的热量损耗是不可逆的, 仅仅把活塞向相反方向移动无穷小的距离也无法将这些热量还原, 由此可知存在能量耗散的准静态过程不是可逆过程。准静态膨胀过程若没有因摩擦等因素造成能量的耗散, 就可看作是一种可逆过程。没有能量耗散的无限缓慢的膨胀和无限缓慢的压缩过程都是可逆过程。

在始终态相同的情况下, 系统体积的变化是相同的, 因此功的大小取决于外压 $p_{\text{外}}$ 的数值, $p_{\text{外}}$ 越大, 系统所做的功越大。可逆膨胀过程中, $p_{\text{外}}$ 始终只比系统压力 p 小无限小的数值, 系统在膨胀时抵抗了最大的外压, 所以定温可逆膨胀过程系统做的功 (绝对值) 最大。而在可逆压缩过程中, $p_{\text{外}}$ 始终只比系统压力 p 大无限小的数值, 环境在压缩时给