

物理化学

(非 化 工 类 型)

大连工学院 西安交通大学主编

大连工学院

绪 言

物理化学是从理论上来探讨化学问题，所以也称理论化学。它是应用物理学的原理和方法来研究化学变化规律的科学。它所研究的主要问题可以归结为以下三个方面：

1. 研究能量平衡与化学反应的方向和限度：包括在指定的条件下，一个反应究竟可能向何方进行，进行到什么程度（平衡）以及如何改变外界条件（如温度、压力等）来控制反应的方向和限度。这种研究主要是以热力学理论为基础，所以称为化学热力学。

2. 化学反应的速度和机理：包括进行反应所需要的时间（速度），影响反应速度的各种因素（如浓度、温度、催化剂等）以及反应所经历的具体步骤——反应的机理或历程。研究这方面的问题为化学动力学。

3. 物质结构：包括原子、分子结构、聚集态（气体、液体和固体）和分散系（溶液、胶体）理论等属于结构化学的内容。研究这些问题使人们的认识深入到物质的内部，从而阐明物质的性质、特别是物质的化学反应性能和其内部结构的关系。

揭露和掌握这些问题的客观规律，就能主动地控制化学反应、炼制、设计和合成指定性能的各种材料，并能有效地控制生产过程，更完全更合理地利用天然原料。

平衡，速度和结构问题并非彼此独立而是紧密关联的。实际过程也往往是这三类问题同时并存。例如金属的相变问题中既有热力学和动力学问题，也有相结构问题。作为复杂的物理化学过程之一的冶金过程也是如此。

在物理化学中，常使用宏观和微观两种研究方法。宏观方法的特点是不对物质的结构或变化的机理作任何假定，它的理论全部根据宏观现象总结，有推理严谨、结论可靠等优点。其局限性是不能用来研究诸如结构，速度和机理等，研究这些问题，一定要使用微观方法。微观方法不仅能预言大量粒子（分子、原子、离子、电子等微观粒子）的集体平均行为——宏观体系的性质（如统计力学方法）而且能描述单个微观粒子的运动和分布（如量子力学方法），据此阐明物质的结构以及结构和性能的关系。当前，在各种现代实验技术的配合之下，微观研究方法正在有力地推动着物理化学，特别是结构化学和化学动力学的发展。

从学科体系上看，物理化学为化学、化学工程学、材料科学等提供基础理论。就金属材料及其热加工专业而言，物理化学是冶金原理、金属学、热处理原理、铸造原理、焊接原理等的先修课程。冶金原理是物理化学理论在冶金过程中的应用；金属学的主题是研究金属和合金的相结构以及相变热力学（相平衡理论）和相变动力学；热处理工艺中遇到金属和介质间的化学作用（如钢铁的氧化和脱碳等）以及化学热处理中的各种化学反应；金属焊接过程本质上是个小区域的冶金问题；铸造工艺中金属的熔炼和结晶过程，气体的吸收和排出，铸件的成型，砂型的硬化等，也都涉及物理化学原理；金属在使用过程中一个严重问题是金属的腐蚀过程，属于电化学问题。事实上，对金属的冶炼及其热加工工艺，物理化学原理的应用起着重要的促进作用。反过来说，物理化学原理在化工技术，冶金工业和材料工艺等领域中的广泛应用又极大地推动了它本身的发展。

物理化学内容十分广泛，本书根据1980年教育部在沪召开的教学大纲会议精神及专业需要，仅就化学反应和相变化的热力学和动力学基本原理加以介绍。

064/64

02

目 录

绪 言

第一章 热力学第一定律

§ 1—1 热力学研究的对象、方法和限制	(1)
§ 1—2 热力学的基本概念	(1)
§ 1—3 热和功	(4)
§ 1—4 热力学第一定律和内能	(6)
§ 1—5 功的计算、可逆过程和最大功	(8)
§ 1—6 焓	(11)
§ 1—7 热容	(12)
§ 1—8 焓和温度的关系、相对焓变	(15)
§ 1—9 热力学第一定律对理想气体的应用	(17)
§ 1—10 热力学第一定律对相变过程的应用	(21)
§ 1—11 化学反应的热效应	(22)
§ 1—12 反应热与温度的关系——基尔霍夫 (Kirchhoff) 公式	(30)
小 结	(35)
问 题	(37)
习 题	(38)

第二章 热力学第二定律

§ 2—1 过程的不可逆性	(41)
§ 2—2 熵和第二定律的表达式	(42)
§ 2—3 熵变的计算	(50)
§ 2—4 自由能及自由焓	(57)
§ 2—5 ΔF 和 ΔC 的计算	(61)
§ 2—6 自由焓变化与温度的关系	(67)
§ 2—7 化学位	(70)
小 结	(76)
问 题	(80)
习 题	(82)

第三章 化学平衡

§ 3—1 气相化学平衡	(85)
§ 3—2 纯凝聚相和气体间的复相化学	(88)
§ 3—3 平衡常数的计算	(91)



0643984

§ 3—4	平衡常数和温度的关系	(93)
§ 3—5	用吉布斯函数计算平衡常数	(99)
§ 3—6	范特—荷夫等温方程式	(100)
§ 3—7	各种因素对平衡的影响	(102)
§ 3—8	平衡组成的计算	(103)
§ 3—9	*同时平衡	(107)
§ 3—10	金属氧化物的生成和分解	(108)
小 结		(112)
问 题		(114)
习 题		(115)

第 四 章 溶 液

§ 4—1	拉乌尔定律和理想溶液	(118)
§ 4—2	亨利定律和稀溶液	(121)
§ 4—3	理想溶液和稀溶液中各组元的化学位	(123)
§ 4—4	理想溶液或稀溶液中的化学平衡	(126)
§ 4—5	活度概念	(131)
§ 4—6	实际溶液中的化学平衡	(136)
§ 4—7	气体在金属中的溶解平衡	(138)
§ 4—8	物质在两相间的分配平衡	(140)
§ 4—9	溶液的凝固平衡	(142)
小 结		(145)
问 题		(147)
习 题		(149)

第 五 章 相 平 衡

§ 5—1	单元系的相平衡	(151)
§ 5—2	相 律	(156)
§ 5—3	液态部分互溶的二元相图	(159)
§ 5—4	形成简单低共熔物的二元相图	(162)
§ 5—5	形成化合物的二元相图	(165)
§ 5—6	形成完全互溶固溶体的二元相图	(168)
§ 5—7	形成部分互溶固溶体的二元相图	(171)
§ 5—8	复杂的二元相图	(173)
小 结		(177)
习 题		(179)

第 六 章 电 化 学

§ 6—1	法拉第定律与电化学	(185)
§ 6—2	可逆电池	(186)
§ 6—3	电池电动势及其测定	(188)
§ 6—4	可逆电池的热力学	(189)

§ 6—5	电极电位	(194)
§ 6—6	浓差电池和扩散电位	(199)
§ 6—7	电动势测定的应用	(201)
§ 6—8	固体电解质电池及其应用	(203)
§ 6—9	极化和超电位	(204)
§ 6—10	极化曲线及其应用	(207)
§ 9—11	电化学腐蚀及电化学防护	(208)
§ 6—12	金属钝化	(212)
小 结		(213)
习 题		(215)
第七章 表面现象		
§ 7—1	表面自由焓	(219)
§ 7—2	表面现象热力学	(221)
§ 7—3	分散度对物性的影响	(222)
§ 7—4	介安状态与新相生成	(226)
§ 7—5	润湿现象	(232)
§ 7—6	弯曲液面的附加压力	(236)
§ 7—7	吸附现象	(238)
小 结		(245)
问 题		(247)
习 题		(248)
第八章 化学动力学		
§ 8—1	反应速度	(250)
§ 8—2	浓度对反应速度的影响	(251)
§ 8—3	反应机理	(255)
§ 8—4	温度对反应速度的影响, 活化能的概念	(257)
§ 8—5	反应速度理论简介	(261)
§ 8—6	催化作用	(264)
§ 8—7	链反应	(269)
§ 8—8	扩散的理论基础	(272)
§ 8—9	复相反应动力学	(281)
小 结		(283)
问 题		(285)
习 题		(286)
附录 I 物理化学常用数学公式		
		(289)
附录 II 有关物理化学数据表		
		(290)
附表一	化学元素周期表	(290)
附表二	常用的国际单位制 (SI 制)	(291)
附表三	SI 制与其他常用单位的换算	(291)

附表四	某些物质的相对 焓 $H_T - H_{298}$	(292)
附表五	某些物质的标准生成热、标准熵、标准生成自由焓和热容.....	(294)
附表六	273—TK 各种气体的平均热容 $\bar{C}_p$	(300)
附表七	某些物质的平均热容.....	(301)
附表八	某些物质相变温度及相变热.....	(301)
附表九	计算气体反应平衡常数的 $-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$, $H_T^\circ - H_0^\circ$ 函数值.....	(302)
附表十	某些反应的标准自由焓变与温度的关系.....	(303)

第一章 热力学第一定律

§ 1—1 热力学的对象、方法和限制

远在十九世纪初期，热力学只是研究热和机械能之间的转化规律，随着科学技术的发展，目前它所研究的范围不论在广度和深度都已超出原有的范畴。

热力学是以人类长期实践总结出来的两个基本定律为基础，热力学第一定律从属于能量守恒定律，它指出变化过程中各种能量相互转化的准则。第二定律指出在一定条件下，自发变化的方向和限度，从而了解怎样改变条件使过程向指定的方向自发进行。到本世纪初，能斯特 Nernst 等人根据低温下许多实验事实，又提出了热力学第三定律，阐明了熵的数值，对化学平衡计算提出了依据。使热力学理论又向前发展了一步。

热力学是研究大量粒子所组成的宏观体系，它只考虑平衡体系中粒子集体的平均性质，而不涉及个别粒子的行为；只考虑体系从一个状态转变到另一个状态，而不涉及过程的机理和所需的时间。所以热力学是研究物质宏观性质的科学，它的全部内容都是根据宏观现象归纳所得的定律作为基础，再用数学方法推论演绎。

由于热力学定律是根据实验结果建立的，而且推理严格，所以它的结论有高度的可靠性。又因它不涉及物质结构和反应机理，所以不受研究体系特性的限制，因而具有极大的普遍性。但是，它也有其局限性：（1）热力学只研究宏观性质间的联系，对于物质的微观世界，诸如物质的内部结构、变化的机理等就不能说明。统计热力学的出现和发展，沟通了微观性质和宏观性质间的联系。（2）热力学只讨论不随时间而变的平衡态，在它所用的变数中没有时间变数，它只能回答在给定条件下，变化是否可能发生以及变化进行到什么程度；至于变化在什么时候发生，又以怎样的速度来进行等问题都不能确定。因此，凡涉及与时间有关的反应速度，扩散速度，结晶速度等问题，都属于动力学范畴。这将在第八章中讨论。

§ 1—2 热力学的基本概念

学习热力学时，首先应明确一些基本概念。

一、体系和环境

为了研究方便，常把所研究的各物体想象地从其周围划分出来作为研究的对象，并称之为体系（或物系）。而把与体系有联系的其余部分称为环境。至于如何划分体系和环境，完全根据所研究问题的性质来决定。例如：当研究箱式炉中的热处理工件，则工件为体系，而炉气、炉壁等皆为环境。如果研究工件与炉气（ $\text{CO} + \text{CO}_2$ ）之间的作用，则工件与炉气为体系，而炉壁及炉体以外的四周为环境。

热力学体系与环境之间的相互联系是指它们之间可以发生物质交换或能量交换（传热、

作功)。按照体系与环境相互联系的不同,可将体系分为三种类型:

1. 敞开体系: 体系和环境之间, 既有物质交换, 又有能量交换。
2. 封闭体系: 体系和环境之间, 没有物质交换, 只有能量交换。
3. 孤立体系: 体系和环境之间, 既没有物质交换, 也没有能量交换。

例如, 一杯未加盖的水可视为敞开体系, 因为它既有水分子逸出水面进入空气, 又和环境交换热量。若将杯加盖盖紧后, 则杯内水及水分子所在空间为封闭体系。因为这时它和环境只有热量的交换而无物质的交换。如果加盖盖紧, 用良好的绝热材料包起来, 使得体系与环境完全隔绝, 没有能量和物质的交换则成为孤立体系。当然真正的孤立体系是不存在的, 因为没有一种绝对的绝热材料, 也不可能完全消除外场(重力场、电磁场等)的影响, 如果这些影响很微小以致忽略不计, 就可将此体系设想为孤立体系。自然界中的事物都是相互联系、错综复杂的, 研究一个事物需要抓住主要联系来考察, 而暂时撇开那些次要的因素。孤立体系就是在这种思想指导下建立起来的科学抽象。它虽然不存在, 但可无限接近它, 实际上也有这种近似的体系, 因此作为一种有代表性的重要模式, 供研究探讨是有现实意义的。

二、体系的性质

根据体系的性质与体系中物质数量的关系, 可将其分为两类:

1. 容量性质: 其数值与体系中物质的数量成正比, 整个体系的某个容量性质的数值, 是体系中各部分该性质数值的总和, 它们具有加和性。例如两杯 100 毫升的水混合在一起后, 总体积为 200 毫升, 所以体积是容量性质。

2. 强度性质: 其数值与体系中所含物质的数量无关, 它没有加和性。例如, 两杯 100℃ 的水混合在一起, 温度不会升到 200℃, 仍旧是 100℃, 故温度是强度性质。

容量性质与强度性质虽有上述区别, 但是容量性质除以总质量或摩尔数之后, 就可成为强度性质。例如: 热容、体积是容量性质, 而摩尔热容、摩尔体积就是强度性质了。

三、状态和状态函数

描述一个体系, 必须确定它的一系列的性质, 如质量、温度、压力、体积、密度、组成等。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物理性质来描述的, 所以又称为体系的宏观状态。当其中任一性质发生变化都意味着体系状态的变化。因此, 用数学语言来讲, 这些性质又叫做体系的状态参变数。如温度、压力、体积、浓度等。由于体系性质之间彼此是相互联系、相互制约的, 因此通常只需要确定其中几个性质的数值, 其余的性质就随之而定, 体系的状态也就确定了。由此可见, 只要用体系的几个性质就可以描述出体系所处的状态。例如, 对于理想气体 P, V, T, n 之间存在着一个状态方程式 $PV = nRT$, 在 P, V, T, n 的状态变数中, 只要知道三个, 通过状态方程就可以确定第四个状态变数。这种体系的性质之间的关系, 就如数学上的变数与函数间的关系。它们之间, 每一个状态变数皆可以表示为另外几个状态变数的函数, 如

$$V = f(T, P, n) = \frac{nRT}{P} \quad (1-1)$$

状态函数 状态变数

当所研究的体系, 组成不变时, 那么体积是压力和温度的函数, 可写为

$$V = f(P, T) \quad (1-2)$$

根据微分学的基本关系, 如果

$$z = f(x, y)$$

其全微分形式为

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

因此, 也可得到

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1-3)$$

上述状态函数的全微分性质在以后章节将经常用到。

四、热力学平衡

上面我们已经指出, 如果体系的各个性质不随时间而改变, 则体系就是处于一定的状态, 我们便说该体系是处在平衡状态或简称平衡。如果已知体系的组成及数量, 这个状态就可以用两个强度性质表示出来。这样的体系可以说是处于热力学平衡的体系。热力学平衡, 实际上同时包括了三个平衡:

1. 热平衡: 体系的各个部分温度相等。

2. 化学平衡: 体系的组成不随时间而改变。

3. 力学平衡: 体系各部分之间及体系与环境之间, 没有不平衡的力存在, 宏观上看, 不发生相对的运动。在不考虑重力场影响的情形下, 这也是指体系的各个部分的压力都相等。

以后讨论若不特别注明, 我们所指的体系处于定态, 都是指这种热力学平衡的状态。如果体系里有扩散或者是化学变化正在进行, 则该体系就不处于热力学平衡, 其状态也就不能用上述的简单办法来描述。从微观上看, 体系达到平衡并非粒子的运动陷于停止, 而只是粒子运动的统计平均值不随时间而变。例如气体到达平衡时, 其温度和压力各有定值, 是由于分子的运动速度或能量获得稳定的统计分布; 化学反应体系到达平衡时, 各物质的浓度能够保持恒定, 是因为正反应速度等于逆反应速度。因此, 物理化学中的平衡在微观上是动态平衡。

这里所谓的平衡是个相对概念, 绝对的平衡是不存在的。体系能够处于暂时的, 相对的平衡这一事实, 在自然科学的研究中起着非常重要的作用。物理化学中, 正是在研究有均匀温度、压力和浓度 (即满足热平衡, 力学平衡和扩散平衡条件) 这类相对平衡体系的基础上, 揭示出各种物理化学过程的规律。

有关平衡的这些属性论证了辩证唯物主义的一个基本原理: 运动是物质不可分离的永恒属性。而平衡只是一个相对概念, 它只暂时地存在于物质的个别客体和个别的运动形式之中。暂时的, 相对的平衡保证了物质的相对不变性和过程的相对的稳定性。但此种平衡又包含着永不停息的运动、变化和自我更新。

五、过程和途径

体系由始态向终态过渡称为过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。

例如, 在 1 大气压下, 将 25℃ 水加热到 75℃ 的过程, 可以通过多种途径达到: (1) 直接加热升温到 75℃。(2) 先把水用废热蒸气加热到 90℃., 然后再冷却到 75℃。

这种由一定始态到达一定终态的过程, 虽然经过两种不同的途径, 但是状态函数的改变

量却是相同的。因为状态一定时，状态函数就有相应的一个确定数值，即状态函数的增量 $\Delta T = T_2 - T_1 = 348 - 298 = 50$ 是个唯一的数值，不随具体途径不同而改变。从这些过程与途径的讨论中，进一步得到状态函数有如下的特点：

1. 状态一经固定，状态函数有一定的数值。

2. 状态变化时，如果始态与终态已经确定，状态函数的差值也就恒定，而与途径无关。

后一点也可用数学语言来表达；如果 x 是状态函数，则 dx 必为全微分。全微分的积分结果与途径无关，只决定于始态与终态，即：

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 = \Delta x$$

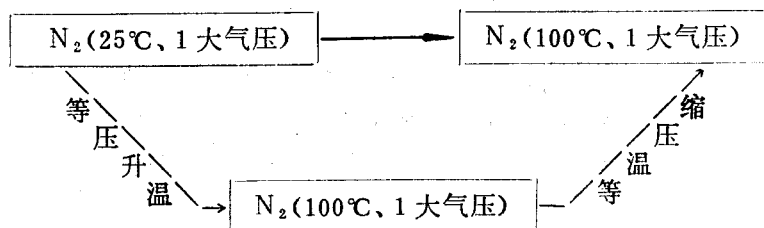
Δx 与途径无关，这也正是状态函数的特性。同样 (1—3) 式可得到：

$$\Delta V = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

热力学研究的过程按变化特点分为：涉及化学成分改变的化学反应，涉及物态或晶型改变的相变化，以及不涉及化学反应及相变化而仅仅是温度、压力等状态改变的简单变化。

通常还按过程变化时条件的特点而分类，凡体系在等温条件下 ($T_{终} = T_{始} = T_{外}$) 进行的过程为等温过程，同样在等压或等容下进行的过程，分别称为等压，等容过程。在过程进行中体系与环境没有热量的交换，称为绝热过程。

实际的过程是比较复杂的，但是应用状态函数的特点，可把实际过程分解为较简单过程的组合进行计算，就可求出状态函数的增量，这就是热力学方法的优越性。例如：氮由 1 大气压、25℃ 变为 100 大气压、100℃ 的过程是较复杂的，但可以通过另一途径先等压升温，再等温压缩来计算，就简单了：



§ 1—3 热 和 功

我们知道，两个温度不同的物体相接触时，它们之间就会产生能量交换。经过一段时间后，两物体的温度就相等了。我们称这种由于体系与环境因温度不同而进行交换或传递的能量为热(量)。一个孤立体系，即使体系内部发生了变化，比如发生了化学反应，因而引起了体系自身温度的改变，但由于与环境没有能量交换，也就无所谓吸热或放热。热力学上热的概念是指变化过程中的一种交换的能量，与一般习惯“冷”“热”的概念不同。“冷”、“热”是

指物体温度相对的高低, 因此不要把它们混淆起来。

热以符号 q 表示, 习惯上规定体系吸热 q 为正值, 放热 q 为负值。其计算在下面讲。

除热以外, 体系能量的其它传递形式统称为功。如机械功 $= fdl$ (力 $\times$ 位移), 电功 $= EdQ$ (电动势 $\times$ 电量)。

热力学中常见的是体系体积发生变化时, 反抗外力作用所做的功, 称为体积功。如图 1-1, 设有一个带理想活塞 (既无重量, 又无摩擦力) 的圆筒, 截面积为 A , 筒内装有一定量气体, 圆筒活塞上外压力为 $P_{\text{外}}$, 用热源加热缸内气体, 使之膨胀, 若使活塞向上移动了 dl , 此时体系对环境所做的功为

$$\delta W = f \cdot dl$$

$$P_{\text{外}} = \frac{f_{\text{外}}}{A} \quad f_{\text{外}} = P_{\text{外}} A$$

$$\delta W = P_{\text{外}} \cdot A \cdot dl$$

$$\text{即} \quad \delta W = P_{\text{外}} dV \quad (1-4)$$

上式表示体系所作体积功等于外压与体积增量的乘积, 若整个过程体系由始态体积 V_1 , 变化到终态体积 V_2 , 则总功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV \quad (1-5)$$

当外压恒定时, 则

$$W = P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

上述各式表明 W 是体系对环境所作的功。所以当膨胀

时, $dV > 0$, $\delta W > 0$, 即功为正值; 反之, 当压缩时,

环境对体系做功, $dV < 0$, $\delta W < 0$, 功为负值; 今后功就按这个规定来确定其正负。

由上式可知, 体积功的单位可以用压力单位与体积单位的乘积表示, 如大气压 $\cdot$ 升, 在 SI 制中为焦耳, 而过去广泛采用卡、千卡, 其换算关系为:

$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦} = 0.0413 \text{ 大气压} \cdot \text{升}$$

$$1 \text{ 大气压} \cdot \text{升} = 24.218 \text{ 卡} = 101.32 \text{ 焦}$$

如果体系由一定的始态变化到终态, 由 (1-5) 式可知 W 随具体途径的 $P_{\text{外}}$ 而变化, 如图 1-2 所示: 1 摩尔 H_2 于 0°C 、1 大气压下其体积为 22.4 升, 于等温下经二条不同途径膨胀到终态 (0.5 大气压、44.8 升), 途径 (1) 真空膨胀, $P_{\text{外}} = 0$, $\therefore W_1 = 0$; 途径 (2) 减压膨胀, $P_{\text{外}} = 0.5$ 大气压 $\therefore W_2 = 11.2$ 大

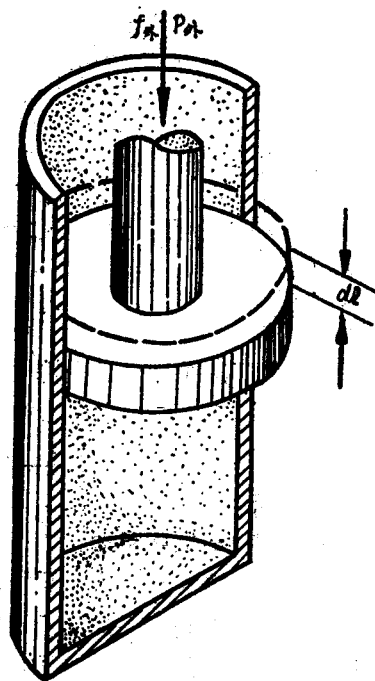


图 1-1 气体膨胀对外作功示意图

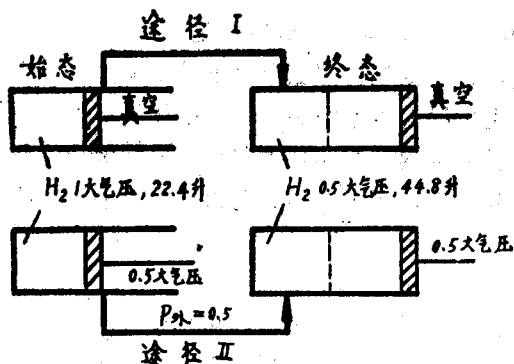


图 1-2 不同途径膨胀的功和热

气压·升=1134 焦。由此可见，体系虽然自相同的始态至相同的终态，但 W 值却随途径不同而不同。同样，也可以由实验测出，不同途径的热分别为 $q_1=0$ ， $q_2=1134$ 焦。因此，热和功都不是状态函数，都随具体途径而不同。它们是体系状态变化时与环境交换能量的两种形式。可见热和功的概念总是与体系所进行的过程相联系着的，不同的过程就有不同的热和功。

功有许多种，除体积功外的其它各种类型的功称为非体积功（有用功），如表面功，电功等，将在以下各章节分别讨论。

例 1 求在 1 大气压下，1 摩尔铁由 $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 时所做的体积功。已知 $\alpha\text{-Fe}$ 的密度 $d_\alpha=7.571$ 克·毫升⁻¹； $\gamma\text{-Fe}$ 的密度 $d_\gamma=7.633$ 克·毫升⁻¹。铁的原子量为 55.85。

解：此晶型转变是等压过程，故体积功为：

$$\begin{aligned} W &= P_{\text{外}} \cdot \Delta V = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 1 \times \left(\frac{55.85}{7.633} - \frac{55.85}{7.571} \right) \times 10^{-3} \\ &= -6 \times 10^{-5} \text{ 大气压} \cdot \text{升} = -6.08 \times 10^{-3} \text{ 焦} \end{aligned}$$

计算结果表明，在这个晶型转变中，伴随着体积缩小，环境对体系做功。

§ 1—4 热力学第一定律和内能

一、第一定律的文字叙述

十九世纪中，产业革命开始，由于手工业向机械工业过渡，工业生产开始蓬勃发展，人们对于推动机器做功所需的能量问题，或是说能量转化为机械功问题，急需解决。有些人曾经设想消耗较少的能量使机器做较多的功，或者设想在不消耗任何能量的情况下使机器做功。这些尝试结果都失败了，说明能量不能无中生有，也不能凭空创造出来。同时，在生产实践的推动下，人们注意研究了不同形式的能量互相转化的数量关系。从 1830 年到 1850 年，先后有不少人如盖斯、迈耶尔等相继提出能量守恒的概念，其中焦耳做过机械能转化为热能的精确实验，证明其转化具有一定的当量关系，至今仍用“焦耳”做为能量单位就是纪念这一发现的功绩。这样，人们在长期生产实践和科学实验的基础上总结出了热力学第一定律，即能量守恒和转化定律。通常表述为：“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，从一个物体传递给另一个物体，而在转化和传递中能量的总数量总是保持不变。”

这一定律是根据无数事实及实验总结出来的，而不是根据什么原理推导出来的，迄今为止没有发现任何自然界的变化违反这个定律，这也就最有力地证明了这个定律的正确性。根据这一定律，做功必须消耗相应的一定能量，因此前面提到的那种不消耗能量而做功的假想机器（称为第一类永动机）是不可能造成的。基于这一点，“第一类永动机是不可能造成的”也可作为热力学第一定律的另一种表述方式。

二、内 能

前已述及，绝热过程是体系与环境（外界）没有热量交换的过程，焦耳曾经多次做过绝热过程的实验，证明在相同始态为 25℃ 的水中，不论是通过均匀转速的叶片作机械功，或是通过稳定电流作电功，使水温升至 30℃，它们对体系所作的功值都是相等的。这个事实

说明：绝热过程中外界对体系所作功的大小只由体系的始、终态所决定，而与途径无关。因此在绝热过程中这个功值必等于一个状态函数在终态和始态之差值。此差值的产生是由于在绝热过程中，外界对体系所作的功转化为蕴藏在体系内部的能量。因此称此状态函数为内能，以符号 U 表示。设体系始态的内能为 U_1 ，终态为 U_2 ，则内能的增量为

$$U_2 - U_1 = (-W_{\text{绝热}})_{\text{机械功}} = (-W_{\text{绝热}})_{\text{电功}}$$

此式就是内能的定义，说明体系内有一称为内能的状态函数存在，它的增量等于绝热过程中外界对体系所作的功。这就为测定内能的变化提供了依据，它生动地反映了能量守恒规律。

根据第一定律也可证明内能是状态函数，设体系从状态 A 变到状态 B ，有 1 和 2 两种途径，如图 1-3 所示。如果内能不是状态函数，则沿途径 1 变化的内能增量 ΔU_1 ，和沿途径 2 变化的内能增量 ΔU_2 不相等。即 $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$ ，设 $\Delta U_1 > \Delta U_2$ 。今自 A 出发，沿途径 1 到 B ，然后又沿途径 2 逆向回到 A ，这样循环一周，体系又恢复到原来状态。由 A 沿途径 1 到 B ，内能变化为 ΔU_1 ，而由 B 沿途径 2 逆向回到 A ，内能变化为 $-\Delta U_2$ ，所以循环一周总能量变化为：

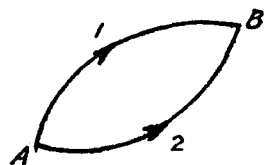


图 1-3 内能变化与途径无关

$$\Delta U = \Delta U_1 + (-\Delta U_2) = (\Delta U_1 - \Delta U_2) > 0$$

这说明体系循环一周，恢复原来状态，凭空有了剩余的能量，如此反复不断地循环进行，就成为第一类永动机，显然这是违反热力学第一定律的。因此 $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$ 是不能成立的，只能是 $\Delta U_1 = \Delta U_2$ ，所以内能 U 是状态函数。

内能是蕴藏于体系内部的能量，是指体系内分子运动的动能，分子间相互作用的位能以及原子、电子的运动能和核能等等。它不包括整个体系的动能以及体系在外力场中的位能。

三、第一定律的数学表达式

上面已经用文字阐述了第一定律，明确了体系的内能，以及体系与环境交换能量的两种形式——热和功，现在可以把这些关系联系起来，以数学式表达。

现在从一个实例来讨论，在一气缸中以水和水蒸气作为所研究的体系，在一定温度下处于

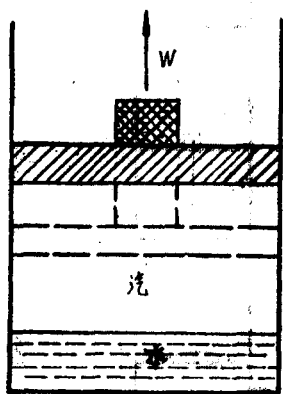


图 1-4 体系吸热做功示意图

平衡，活塞不动，如图 1-4 虚线所示，此时体系内能为 U_1 。当加热气缸时，体系从环境吸收了热量 q ，部分水受热蒸发，体系的压力增加，推动活塞上升，对环境做功 W 。当达到新平衡后，体系内能为 U_2 ，在这过程中，吸热使体系内能增加，对外做功使体系内能减少，根据能量守恒定律，以数学式表示如下：

$$\begin{aligned} U_1 + q - W &= U_2 \\ U_2 - U_1 &= q - W \\ \Delta U &= q - W \end{aligned} \quad (1-6)$$

这就是热力学第一定律的数学表示式，其物理意义是：体系所吸收的热量 q 减去消耗于对环境所作功 W 后，就等于体系

内能的增量 ΔU 。

当体系发生了一个无限小变化，则体系内能相应地变化 dU 。功和热也相应地有一个微

小量的变化：由于热 q 和功 W 不是状态函数，所以以变分符号“ δ ”表示，这样，(1—6)式可改写成微分形式：

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1-7)$$

这些式子只能用来计算变化过程中体系内能的变化，体系内能的绝对值目前还无法测知，而实际上重要的也只是内能的改变值 ΔU ，它是可以通过测功和量热的方法计算出来的。下面我们先介绍过程中功的计算，然后再讨论热的计算。

§ 1—5 功的计算、可逆过程和最大功

体系做功大小是和过程有关的，当采用不同途径时，体系对环境所作功的数值不同。今举例来说明：设有 1 摩尔理想气体贮于气缸中，把气缸置于很大的热储器中，使气缸在过程中温度始终保持 300K ，气缸上有个既无重量又无摩擦的活塞，活塞上放置四个砝码（相当四个大气压）可用以调节外压。现在经过不同途径从 4 大气压等温膨胀至 1 大气压，求下述不同途径的膨胀功。

途径 I：外压突然降低到 1 大气压，并保持 1 大气压，一次膨胀到最终体积，如图 1—5(a) 所示。

途径 II：两次膨胀，第一次膨胀外压是 2 个大气压，待膨胀停止后，外压再减到一个大气压，继续进行膨胀，如图 1—5(b) 所示。

途径 III：膨胀过程中，外压始终比体系内压相差无限小。为了使这个过程更形象起见，活塞上不放砝码，而是放着一堆极细的砂子（相当于四个大气压），如图 1—5(c) 所示。开始时外压 $P_{\text{外}}$ 与体系内的压力 $P_{\text{内}}$ 相等，每当取走一粒细砂后，活塞上的压力就降为 $(P_{\text{外}} - dP)$ ，气体的体积就要膨胀一个 dV ，到达平衡后，再取走一粒细砂，又膨胀一个 dV ，然后依次取下细砂，气体的体积就逐渐膨胀，直到 V_2 为止。

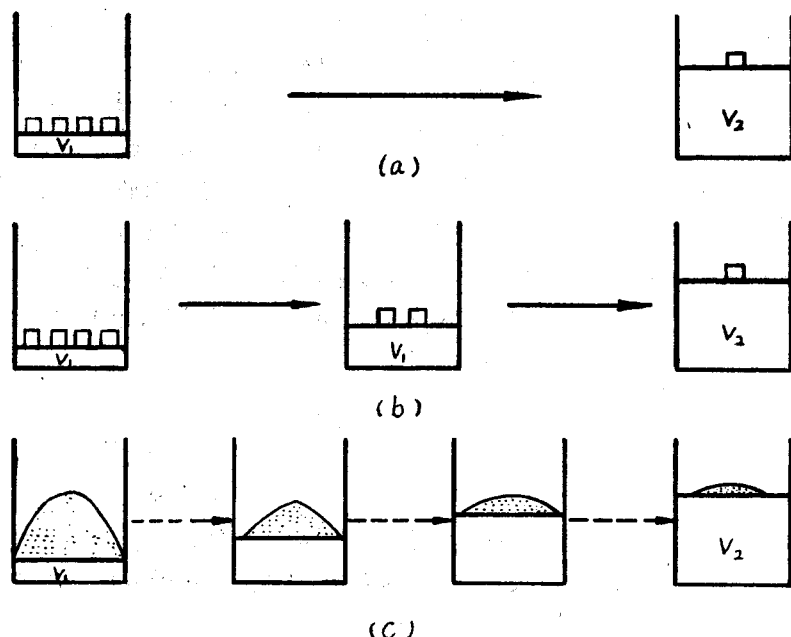


图 1—5 不同途径下气体等温膨胀示意图

当体系以上述三种途径达到终态后，再各自以其相反的过程回到始态，这就构成了与原过程方向相反的三种途径。今分别计算其正、逆过程的体积功，并加以分析比较得出结论。

由体积功的定义，体系膨胀作功：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$$

对于途径 I，气体反抗 1 大气压作功：

$$P_{\text{外}} = 1 \text{ 大气压} = \text{常数}$$

$$W_{\text{I}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$\therefore PV = RT, \quad \therefore V_1 = \frac{RT}{P_1}, \quad V_2 = \frac{RT}{P_2}$$

$$\therefore W_{\text{I}} = P_{\text{外}} \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) = P_{\text{外}} RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

将 $R = 8.314 \text{ 焦} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$ 代入得

$$W_{\text{I}} = 1 \times 8.314 \times 300 \times \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1883 \text{ 焦}$$

由于是等温膨胀，所以在这过程中体系从环境中吸了 1883 焦的热以维持温度不变。

若将外压一次加到 4 大气压，将膨胀后的气体压缩回到原来状态，则

$$W_{\text{I}'} = P_{\text{外}}(V_{\text{终}} - V_{\text{始}}) = P_{\text{外}} \left(\frac{RT}{P_1} - \frac{RT}{P_2} \right) = 4RT \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{1} \right) = -7530 \text{ 焦}$$

与此同时，体系向环境放热 -7530 焦。

计算表明，在此过程中体系对环境作功 1883 焦，吸热 1883 焦，逆过程中，环境对体系做功 7530 焦，体系对环境放热 7530 焦。正逆过程的总结是：体系恢复了原态，但在环境中留下了功变热的痕迹（环境损失了 5647 焦的功，得到 5647 焦的热）。

对于途径 II，体积功分两步进行：

$$W_{\text{II}} = P_{\text{外}1} \Delta V_1 + P_{\text{外}2} \Delta V_2 = 2RT \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right) + RT \left(1 - \frac{1}{2} \right) = 2510 \text{ 焦}$$

体系从环境吸热 2510 焦

逆过程：

$$W_{\text{II}'} = 2RT \left(\frac{1}{2} - 1 \right) + 4RT \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = -5020 \text{ 焦耳}$$

体系向环境放热 5020 焦

正逆过程的总结：体系恢复原态，环境损失了 2510 焦的功，得到 2510 焦的热。与途径 I 比较可见，气体膨胀时的推动力愈小，体系回复原态时给环境留下的影响也愈小。

对于途径 III，在气体整个膨胀过程中，始终保持外压与内压相差无限小，即

$$P_{\text{外}} = P_{\text{内}} - dP$$

$$W_{\text{II}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{内}} - dP) dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{内}} dV$$

因 $dPdV$ 为二级无穷小, 相对于 $P_{\text{内}}dV$ 可以略去, 所以

$$\begin{aligned} W_{\text{II}} &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{内}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= 2.303 RT \lg \frac{4}{1} = 3464 \text{ 焦} \end{aligned}$$

与此同时, 体系向环境吸热 = 3464 焦

其逆过程, 即外压始终比内压大 dP , 将其压回原来状态, 则

$$\begin{aligned} W_{\text{II}'} &= \int_{V_2}^{V_1} P_{\text{内}} dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= 2.303 RT \lg \frac{1}{4} = -3464 \text{ 焦} \end{aligned}$$

与此同时, 体系向环境放热 3464 焦。

正逆过程的总结果是体系回到原态, 环境没有留下任何影响。与途径 I、II 比较可见, 在途径 III 中, 体系对环境所做的功最大。如图 1-6 所示。

为了便于比较, 将计算结果列表如下:

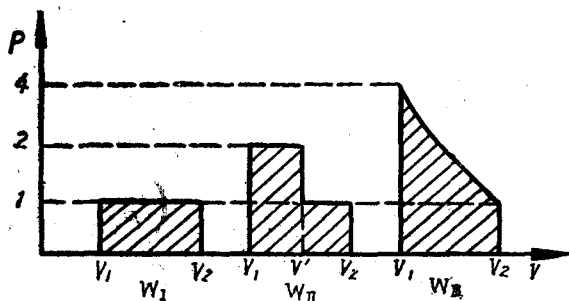


图 1-6 膨胀功示意图

途 径	I 及 I'	II 及 II'	III 及 III'
功			
$W_{\text{正}}$	1883 (I)	2510 (II)	3464 (III)
$W_{\text{逆}}$	-7530 (I')	-5020 (II')	-3464 (III')
$W_{\text{正}} + W_{\text{逆}}$	-5647	-2510	0

由表可知体系由一个状态变化到另一状态, 可以通过不同的途径来实现。当体系状态变化后, 再使体系恢复到始态, 环境不一定能复原, 只有途径 III, 当体系复原时环境中没有留下功变热的痕迹, 此过程为可逆过程。而另一种情况是体系经过途径 I、II 后, 体系虽复原, 但环境中留下功变热的痕迹, 途径 I、II 为不可逆过程。也就是当体系由始态 (1) 经过某一过程变到终态 (2) 后, 如能使体系再回到原态, 同时也消除了原过程对环境所产生的一切影响, 则原来过程称为可逆过程。反之, 某过程进行后, 如果用任何方法都不可能使

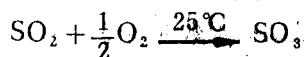
体系和环境完全复原，则此过程称为不可逆过程。

可逆过程是热力学中一种重要的理想过程，由上述途径的探讨，可以归纳出物理化学中所讨论的可逆过程具有下列特点：

1. 可逆过程反向进行时体系和环境都恢复原状而不留下任何变化痕迹。
2. 可逆过程是以无限小的变化进行的，它的中间过程是一连串的平衡状态，整个过程是无限缓慢的。
3. 在可逆过程中体系对环境做的功最大。而环境对体系做功最小。例如在等温可逆膨胀过程中，外压 $P_{\text{外}}$ 始终只比体系的压力 $P_{\text{内}}$ 差一个无限小的数值，亦即体系在膨胀时对抗了最大的外压，所以作了最大功。而在可逆压缩过程中， $P_{\text{外}}$ 始终只比 $P_{\text{内}}$ 大一个无限小数值，亦即在压缩时环境只使用最小的外压，所以，环境所消耗的功为最小功。

§ 1—6 焓

热和功一样，是与过程有关的物理量，在进行热量计算时，应首先弄清过程进行的条件，如果反应进行时体系体积不变，则为等容过程；如果体系压力不变，则为等压过程。实验证明，同一种反应，分别在等容和等压条件下进行时，它与外界交换的热量常常是不一样的。例如反应：



在等压条件下进行时， $q_p = 98265$ 焦，在等容条件下进行时， $q_v = -97027$ 焦（其中脚注“P”“V”分别表示等压、等容的条件）。今从第一定律分别加以探讨特定过程状态函数增量与热量的关系。

等容过程的热 由前述知道功有体积功 W 和非体积功 W' 二种，当体系不做非体积功时， $W' = 0$ 。在等容条件下： $dV = 0$ ， $W = 0$ ，则

$$dU = \delta q_v$$

或

$$\Delta U = q_v \quad (1-8)$$

说明在不作非体积功时，等容过程中体系内能的增加等于体系所吸收的热。

由于大多数反应及相变过程是在等压条件下进行，所以等压过程更有实际意义，下面我们重点讨论。

一、等压过程的热及焓的定义

当化学反应、相变过程和变温过程是在等压下（1大气压）进行，而且除做体积功外不作其他功， $W' = 0$ ，则

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

因此，第一定律的公式可写成

$$\Delta U = q_p - P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$P_2 = P_1 = P_{\text{外}}$$