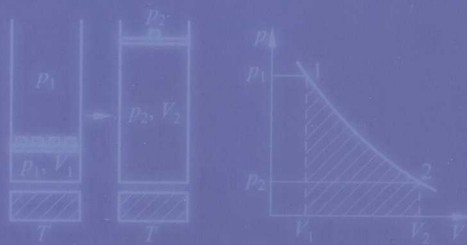
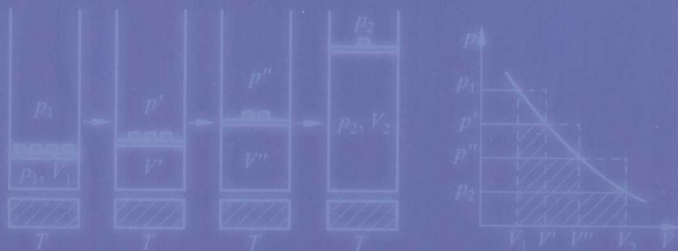
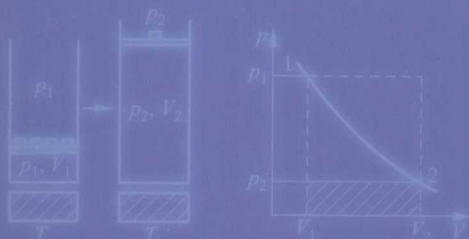


简明物理化学

朱文涛 王军民 陈琳 编著



清华大学化学类教材

简明物理化学

朱文涛 王军民 陈琳 编著

藏书



地址：北京清华大学
邮编：100084
电话：010-62770151

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是高等院校物理化学课程的教材。内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、液体混合物和溶液、相平衡、化学平衡、电化学、表面与胶体化学以及化学动力学。

本书可作为高等院校生物、医药、材料、环境等专业的教材,也可供化学和化工类专业的学生在学习物理化学课程时参考,同时也可供从事化工、轻工、材料和医药研究及生产工作的科技人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

简明物理化学/朱文涛,王军民,陈琳编著. —北京:清华大学出版社,2008.4
(清华大学化学类教材)

ISBN 978-7-302-16568-2

I. 简… II. ①朱… ②王… ③陈… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 185359 号

责任编辑:柳萍

责任校对:焦丽丽

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京四季青印刷厂

装 订 者:北京市密云县京文制本装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:20.25 字 数:380千字

版 次:2008年3月第1版 印 次:2008年3月第1次印刷

印 数:1~4000

定 价:29.80元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:017373-01

前 言

物理化学是化学、化工及相关专业(生物、医学、材料、环境、能源等)的重要专业基础课,历来深受广大相关工作者的重视。另外,它既是化学的一个分支学科,又是其他化学分支学科的理论基础,所以它在人才培养方面发挥着重要作用。为了适应非化学、化工专业对物理化学的教学需要,作者在总结清华大学本科生的短学时物理化学课程教学基础上编写了这本教科书。

在编写本书时,笔者的主要考虑是一定要适应学时少的特点,所以内容上力求简明,尽量摒弃繁琐的数学推导,注重介绍最基本的知识和方法,把重点放在基本概念和重要结论的讨论上。同时考虑到使用本书的各专业的课内学时可能不同、各教师的教学风格不同,在内容的编排上既要力求做到少而精,也为教师讲授扩展知识留有足够的余地。为了便于学生课后复习基本公式和概念,书中的重要公式均以阴影形式标出,且在每章之后提供了适量的思考题。每章之后列出的部分参考文献,可供读者进一步深入了解相关内容或扩充知识之用。

全书共分8章。第1,2章介绍热力学基本定律;第3,4,5章分别讨论热力学定律对于多组分系统、多相系统和化学反应系统的应用;第6章是电化学,介绍电化学基本知识并讨论典型电化学方法在数据测量方面的应用;第7章介绍界面化学的基本知识并讨论胶体的主要性质;第8章化学动力学,重点讨论化学反应的唯象规律(包括物质浓度、反应温度、催化剂、溶剂等对反应速率的影响规律),同时简要介绍有关反应机理和速率理论的知识。

本书由朱文涛担任主编。第1,3,5章由王军民编写;第2,6,8章由朱文涛编写;第4,7章由陈琳编写;各章的思考题和习题由王军民编选;附录由朱文涛编选。全书经朱文涛统一修改定稿。

本书的编写曾得到清华大学化学系有关领导的鼎力支持以及清华大学出版社的鼓励,徐柏庆教授和尉志武教授对本书的编写提出了宝贵的意见,在此一并致谢。

由于编者水平所限,本书定有错误和不当之处,敬请读者雅正。

作 者

2007年10月于清华园

目 录

1	热力学第一定律	1
1.1	热力学的方法、特点及化学热力学	1
1.2	热力学的基本概念	2
1.2.1	系统和环境	2
1.2.2	热力学平衡状态	2
1.2.3	状态函数	3
1.2.4	过程和途径	4
1.3	热力学第一定律简介	5
1.3.1	热力学第一定律的表述	5
1.3.2	热和功	5
1.3.3	内能	6
1.3.4	封闭系统的热力学第一定律数学表达式	6
1.4	可逆过程与体积功	7
1.4.1	体积功	7
1.4.2	功与过程	8
1.4.3	可逆过程	10
1.5	热的计算	11
1.5.1	等容热效应	11
1.5.2	等压热效应和焓	11
1.5.3	热容及简单变温过程热的计算	12
1.6	热力学第一定律对于理想气体的应用	13
1.6.1	理想气体的内能、焓和热容	13
1.6.2	理想气体的绝热过程	14
1.7	热力学第一定律对于相变过程的应用	17
1.8	热化学的基本概念	19
1.8.1	反应进度	19
1.8.2	反应的摩尔焓变和摩尔内能变	20
1.9	反应热的计算	21

IV 简明物理化学

1.9.1 Hess 定律	21
1.9.2 生成焓与化学反应的标准摩尔焓变	22
1.9.3 燃烧焓与化学反应的标准摩尔焓变	23
1.9.4 摩尔溶解焓与摩尔稀释焓	24
1.9.5 反应热与温度的关系	26
本章基本学习要求	28
参考文献	28
思考题和习题	28
2 热力学第二定律	34
2.1 热力学第二定律及其数学表达式	34
2.1.1 自然界过程的方向性和限度	34
2.1.2 热力学第二定律的表述	35
2.1.3 熵函数和热力学第二定律的数学表达式	36
2.2 熵增加原理和熵判据	38
2.3 熵变的计算	39
2.3.1 简单物理过程的熵变	39
2.3.2 相变过程的熵变	41
2.3.3 混合过程的熵变	42
2.4 热力学第三定律和规定熵	44
2.4.1 热力学第三定律的表述	44
2.4.2 规定熵的计算	44
2.4.3 化学反应的熵变	45
2.5 Helmholtz 函数判据和 Gibbs 函数判据	46
2.5.1 Helmholtz 函数及 Helmholtz 函数减少原理	46
2.5.2 Gibbs 函数及 Gibbs 函数减少原理	47
2.5.3 热和功在特定条件下与状态函数变的关系	48
2.6 各热力学函数间的关系	49
2.6.1 封闭系统的热力学基本关系式	49
2.6.2 对应系数关系式	50
2.6.3 Maxwell 关系式	50
2.6.4 基本关系式的应用	51
2.7 ΔG 和 ΔA 的计算	53
2.7.1 简单物理过程的 ΔG 和 ΔA	54

2.7.2	相变过程的 ΔG 和 ΔA	54
2.7.3	混合过程的 ΔG	55
2.7.4	ΔG 与温度的关系	56
	本章基本学习要求	57
	参考文献	58
	思考题和习题	58
3	液体混合物与溶液	63
3.1	偏摩尔量	64
3.1.1	偏摩尔量的概念	64
3.1.2	偏摩尔量的集合公式	65
3.2	化学势	66
3.2.1	化学势的表述与应用	66
3.2.2	化学势与压力的关系	68
3.2.3	化学势与温度的关系	68
3.3	气体的化学势	68
3.3.1	纯理想气体的化学势	69
3.3.2	理想气体混合物的化学势	69
3.3.3	逸度	70
3.4	液体混合物和溶液的组成表示法	71
3.4.1	液体混合物与溶液	71
3.4.2	组成表示法	72
3.5	Raoult 定律和 Henry 定律	73
3.5.1	Raoult 定律	73
3.5.2	Henry 定律	74
3.6	理想液体混合物	76
3.6.1	理想液体混合物的定义	76
3.6.2	理想液体混合物的化学势	77
3.6.3	理想液体混合物的混合性质	77
3.7	理想稀薄溶液	78
3.7.1	理想稀薄溶液的化学势	78
3.7.2	依数性	81
3.8	非理想液体混合物及实际溶液的化学势	86
3.8.1	活度和活度系数	87

16	3.8.2 实际溶液的化学势	88
28	本章基本学习要求	91
32	参考文献	91
33	思考题和习题	91
4	相平衡	97
87	4.1 基本概念	97
88	4.1.1 相数	97
10	4.1.2 独立组分数	97
10	4.1.3 自由度和自由度	98
30	4.1.4 相律	98
80	4.2 纯物质的相平衡	100
38	4.2.1 Clapeyron 方程	100
88	4.2.2 纯物质的相图	102
80	4.3 两组分系统的气-液平衡	104
38	4.3.1 理想溶液的 $p-x(y)$ 相图和 $T-x(y)$ 相图	104
88	4.3.2 非理想溶液的 $p-x(y)$ 相图和 $T-x(y)$ 相图	106
88	4.4 两组分部分互溶系统的液-液平衡	108
87	4.5 两组分系统的固-液平衡	109
17	4.5.1 形成低共熔混合物的相图	110
17	4.5.2 形成化合物的相图	111
27	4.5.3 形成固溶体的相图	113
87	4.6 三组分系统的分配平衡	115
87	本章基本学习要求	116
17	参考文献	116
87	思考题和习题	116
5	化学平衡	123
77	5.1 化学反应的方向和限度	123
88	5.1.1 化学反应的平衡条件	123
87	5.1.2 化学反应的标准平衡常数	124
18	5.1.3 化学反应等温式	125
88	5.2 标准平衡常数及平衡组成的计算	126
78	5.2.1 各类反应的标准平衡常数	126

5.2.2	平衡组成的计算	129
5.3	化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变	132
5.3.1	由反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	132
5.3.2	由标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	134
5.4	平衡移动	135
5.4.1	温度对化学平衡的影响	136
5.4.2	压力和惰性气体对化学平衡的影响	139
5.4.3	浓度对化学平衡的影响	143
5.5	同时平衡	143
	本章基本学习要求	146
	参考文献	146
	思考题和习题	147
6	电化学	152
6.1	电解质溶液的导电机理与 Faraday 定律	152
6.1.1	电解质溶液的导电机理	152
6.1.2	物质的量的基本单元	153
6.1.3	Faraday 电解定律	154
6.2	离子的电迁移和电解质溶液的导电能力	155
6.2.1	离子的电迁移率和迁移数	155
6.2.2	电解质溶液的电导和电导率	157
6.2.3	电解质溶液的摩尔电导率	158
6.3	离子独立迁移定律及离子的摩尔电导率	160
6.4	电导法的应用	161
6.4.1	水质的检验	161
6.4.2	弱电解质电离常数的测定	162
6.4.3	难溶盐溶度积的测定	163
6.4.4	电导滴定	163
6.5	电解质溶液热力学	164
6.5.1	强电解质溶液的活度和活度系数	164
6.5.2	电解质溶液中离子的热力学性质	166
6.5.3	电化学势判据	167
6.6	可逆电池	168
6.6.1	化学能与电能的相互转换	169

6.6.2	电池的惯例表示方法	169
6.6.3	可逆电池的必备条件	170
6.6.4	可逆电极的分类	170
6.7	可逆电池与化学反应的互译	171
6.7.1	电极反应和电池反应	171
6.7.2	根据反应设计电池	172
6.8	电极的相间电位差与电池的电动势	173
6.9	可逆电池电动势的测量与计算	175
6.9.1	电动势的测量	175
6.9.2	电动势与电池中各物质状态的关系——Nernst 公式	176
6.9.3	由电极电势计算电动势	177
6.10	液接电势及其消除	181
6.10.1	液接电势的产生与计算	181
6.10.2	盐桥的作用	182
6.11	电化学传感器及离子选择性电极	183
6.11.1	膜平衡与膜电势	183
6.11.2	离子选择性电极简介	184
6.12	电动势法的应用	185
6.12.1	求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数	185
6.12.2	测定化学反应的熵变	186
6.12.3	测定化学反应的焓变	187
6.12.4	电解质溶液活度系数的测定	187
6.12.5	pH 的测定	188
6.12.6	电势滴定	189
6.13	电极过程动力学	190
6.13.1	电极的极化与超电势	191
6.13.2	不可逆情况下的电池和电解池	193
6.13.3	电解池中的电极反应	195
6.13.4	金属的腐蚀与防护	196
6.14	化学电源	198
6.14.1	原电池	198
6.14.2	蓄电池	199
6.14.3	燃料电池	199
	本章基本学习要求	200

参考文献	200
思考题和习题	201
7 表面与胶体化学基础	206
7.1 比表面能与表面张力	206
7.1.1 比表面能	206
7.1.2 表面张力	207
7.2 弯曲表面现象	208
7.2.1 弯曲液面的附加压力和 Young-Laplace 公式	208
7.2.2 弯曲液面的饱和蒸气压和 Kelvin 方程	209
7.3 溶液的表面吸附	210
7.3.1 溶液表面的吸附现象和 Gibbs 吸附公式	210
7.3.2 表面活性剂及其应用	211
7.4 固体表面的吸附	212
7.4.1 吸附作用	212
7.4.2 物理吸附和化学吸附	212
7.4.3 吸附曲线和吸附方程	213
7.4.4 固-液界面的吸附	215
7.5 胶体分散系统概述	215
7.5.1 分散系统的种类	216
7.5.2 胶体的制备与净化	216
7.6 溶胶的动力性质和光学性质	217
7.6.1 Brown 运动	217
7.6.2 扩散现象	217
7.6.3 沉降和沉降平衡	217
7.6.4 溶胶的光学性质	218
7.7 溶胶的电学性质	219
7.7.1 溶胶带电的原因	219
7.7.2 胶粒的带电结构	219
7.7.3 ζ 电势	221
7.7.4 电动现象	221
7.7.5 溶胶的稳定性	222
7.8 纳米技术与胶体化学	223
本章基本学习要求	224

参考文献	224
思考题和习题	225
8 化学动力学基础	230
8.1 基本概念	231
8.1.1 化学反应速率	231
8.1.2 元反应和反应分子数	232
8.1.3 简单反应和复合反应	233
8.2 物质浓度对反应速率的影响	233
8.2.1 速率方程	233
8.2.2 元反应的速率方程——质量作用定律	234
8.2.3 反应级数与速率系数	234
8.3 具有简单级数的化学反应	235
8.3.1 一级反应	235
8.3.2 二级反应	236
8.3.3 零级反应	237
8.4 反应级数的测定	239
8.4.1 $r = kc_A^n$ 型反应级数的测定	239
8.4.2 $r = kc_A^a c_B^b \cdots$ 型反应级数的测定	243
8.5 温度对反应速率的影响	245
8.5.1 Arrhenius 经验公式	245
8.5.2 活化能及其对反应速率的影响	246
8.6 元反应速率理论	249
8.6.1 碰撞理论	250
8.6.2 过渡状态理论	253
8.7 反应机理	256
8.7.1 对峙反应	256
8.7.2 平行反应	257
8.7.3 连续反应	258
8.7.4 链反应	260
8.7.5 根据反应机理推导速率方程	263
8.7.6 反应机理的推测	266
8.8 快速反应研究技术简介	268
8.8.1 弛豫过程和弛豫方程	269

8.8.2	弛豫技术和弛豫时间	269
8.9	催化剂对反应速率的影响	270
8.9.1	催化剂和催化作用	271
8.9.2	催化剂的一般知识	271
8.10	均相催化反应和酶催化反应	272
8.10.1	均相催化反应	272
8.10.2	酶催化反应	273
8.11	复相催化反应	274
8.11.1	催化剂的活性与中毒	274
8.11.2	催化剂表面活性中心的概念	276
8.11.3	气-固复相催化反应的一般步骤	277
8.11.4	催化作用与吸附的关系	278
8.12	溶剂对反应速率的影响	278
8.12.1	溶剂与反应物分子无特殊作用	279
8.12.2	溶剂与反应物分子有特殊作用	280
8.13	光化学反应	282
8.13.1	光化学基本定律	282
8.13.2	光化学反应的特点	283
8.13.3	光化学反应的速率方程	284
8.13.4	光化学平衡	285
	本章基本学习要求	286
	参考文献	287
	思考题和习题	287
附录	294

1 热力学第一定律

1.1 热力学的方法、特点及化学热力学

物质运动构成了世界上所有的自然现象,而物质运动总是和能量及其转化联系在一起,因此可以从能量的角度来了解各种自然现象发生的基本规律。

热力学研究热与其他形式的能量之间转化过程中所遵循的规律,以及能量变化与物质宏观性质之间的关系。热力学是以热力学第一、第二定律为基础的。这两个定律是在研究能量转化、热功当量、热机及其效率过程中发展起来的,是人们长期经验的总结。它们的正确性已为无数次的实验结果所证实。20 世纪初提出的热力学第三定律,它的基础没有热力学第一、第二定律广泛,但对于化学平衡及熵的计算却有重大意义。

热力学的研究对象是大量微观粒子所构成的宏观系统,研究宏观系统性质的变化、能量的增减以及它们与外界条件的关系。它是从基本定律出发,运用严格的逻辑推理和数学推导,预示某条件下过程进行的可能性和过程的最大限度等。热力学对所研究系统的物质内部的微观结构,对具体变化过程的细节不加任何设想,因而方法简单,结论可靠。这是热力学方法的特点,也是它的局限性所在,即虽然可以得到正确的结论,但热力学不能判断系统变化需要多长时间,也不能揭示出发生变化的原因以及经过的历程,只是对现象之间的联系作宏观了解,不能作出微观解释。即只知其然,而不知其所以然。

把热力学的基本原理用于研究化学变化以及与之相伴随的物理变化,就是化学热力学。化学热力学主要研究宏观系统在各种条件下的平衡行为,如能量平衡、化学平衡、相平衡、吸附平衡等,以及各种条件变化对平衡的影响,比如,在一定条件下,化学反应的方向性、平衡产率,如何改变反应条件提高平衡产率,以及化学反应中能量转化等问题。化学热力学对生产实际和科学实验起着重大的指导作用。

例如,高炉炼铁的过程,可用化学方程式表示如下:



高炉废气中有很多 CO,过去人们曾盲目地耗费巨大资金加高炉身,延长接触时间,希望充分利用 CO,减少废气中 CO 含量,但不见成效。经过化学热力学计算表明,在一定条件下,高炉中反应只能进行到一定限度,废气中含 CO 是不可避免的。热力学已预示不可能的问题,任何企图把它变为现实的努力都是徒劳的。又如,人

们早就认识到金刚石和石墨都是碳的同素异构体,19世纪末进行了用石墨制造金刚石的实验,都失败了。经热力学计算得出,在常温条件下,只有压力超过1.5GPa这种转变才有可能。人造金刚石的制造成功,显示了热力学预见性的巨大威力。当然,从预见到实现,还需要与动力学等其他学科结合起来,才能解决实际问题。

1.2 热力学的基本概念

1.2.1 系统和环境

系统是指我们决意研究的真实世界中的一部分(即一部分物质或空间),把它从周围的事物中划分出来,称为系统。系统以外的部分,称为环境,一般只考虑对系统发生影响有直接联系的部分。

系统与环境的划分,是人为的。目的是方便、实用地研究问题。从不同角度认识问题时,可选择不同的系统。系统和环境之间并不一定存在明确的物理界面。

系统与环境是整体事物的两个部分,依据它们之间能量传递以及物质交换的关系可把系统分为:①敞开系统,指系统与外界间既有物质的交换,又有能量的传递;②封闭系统,系统与外界间没有物质的交换,只有能量的传递;③隔离系统,也称孤立系统,系统完全不受外界的影响,即与外界间既无物质的交换,也无能量的传递。真正的隔离系统是理想化的,不存在的,当外界对系统的影响减少到可以忽略的程度时,就可以认为是隔离系统。

根据系统相态的不同,可将系统分为均相系统和多相系统。系统中物理状态和化学组成均匀一致的部分称为一个相。含有一个相的系统称为均相系统,否则称为多相系统。如水和水汽构成的系统中,水和水汽因物理状态不同,而各为一个相,即分别为液相和气相,所以是多相系统。

系统与环境的划分,是人为的。目的是方便、实用地研究问题。从不同角度认识问题时,可选择不同的系统。系统和环境之间并不一定存在明确的物理界面。

1.2.2 热力学平衡状态

系统的热力学平衡状态,也称为热力学状态、平衡状态,或简称为状态。

一个系统在环境条件不变时,系统中各状态性质长时间内不发生任何变化,而且当系统与外界隔离后,系统性质也不发生改变,则称系统处于热力学平衡状态。系统处于热力学平衡状态时,应该同时达到以下几个平衡:

(1) 热平衡 无绝热壁存在的情况下,系统内各部分之间无温度差,且与环境温度相等。

(2) 力学平衡 无刚性壁存在的情况下,系统内各部分之间以及系统与外界之间没有不平衡力存在。不考虑重力场影响时,系统中各部分压力相等,且与外界

压力相等。

(3) 相平衡 一个多相系统,物质在各相中分布达到平衡,各相的组成和数量不随时间改变。

(4) 化学平衡 化学反应达到平衡,系统的组成不随时间变化。

应当指出,平衡不是静止不动,而是动态平衡。若外界条件改变,则破坏了原有平衡,在新的条件下,建立新的平衡。

经典热力学研究的都是处于热力学平衡状态的系统,它的所有性质都是平衡态的性质。

1.2.3 状态函数

系统的状态用系统所有的宏观性质来描述,故系统的状态是系统所有物理性质和化学性质的综合表现。系统的每个宏观性质都是状态性质。当各种性质确定后,系统就处于确定的状态;反之,当系统状态确定后,各种性质都有确定的值。

系统的性质很多,一旦系统的状态确定,那么所有的性质都确定了。但只要有一个性质发生变化,系统的状态就改变了。确定系统的状态不需要知道系统所有的性质。实际上系统的性质是彼此相关的,仅需要确定几个性质,其他性质也就随之确定,用数学语言来说:系统的热力学平衡状态性质之间存在着一定的函数关系,其中只有几个是独立变量。

在热力学研究中,通常选最易于测量的典型性质作独立变量,而把其他性质表示成独立变量的函数。由于系统的各种热力学性质均为状态的函数,故称为状态函数或状态参量。同一个概念,在不同学科中往往用不同语言表述,例如在热力学中若 Y 是状态函数,则数学表述为“ dY 是全微分”或“积分 $\int dY$ 与路径无关”。

系统的状态函数中,如压力、体积、温度、热容、表面张力等,可以通过实验直接测定,但有些不能由实验直接测定,如内能、焓、熵等。

系统的状态函数,根据它们与系统物质的量的关系,可以分为两类:①强度性质,如温度、压力、黏度等都是强度性质,它们不具有加和性,其数值取决于系统自身特性,与系统中物质的量无关;②广延性质(或称容量性质、广度性质),如体积、质量、热容、内能等都是广延性质,在强度性质一定时,广延性质与系统中物质的量成正比,具有加和性,即整个系统的某广延性质等于系统中各部分的该性质之和。

广延性质除以系统的物质的量以后,则变为强度性质,如摩尔体积、摩尔质量、摩尔热容等均是强度性质。那么,一个热力学系统,需要确定几个性质,系统才能处于确定状态呢?经验和理论分析均表明,只含一种物质的均相封闭系统(常称作单组分均相系统),在没有外场等条件下,只需要两个强度性质,其他强度性质就随

之而定了。若知道系统的物质的量,则广延性质也都确定了。如一定量的理想气体系统,确定了系统的温度 T 、压力 p ,其他性质也就随之确定。例如浓度

$$c = c(T, p) = \frac{p}{RT}$$

体积

$$V = V(T, p) = \frac{nRT}{p}$$

状态函数是状态的单值函数,状态一定,状态函数也就确定,而与系统到达此状态前的历史无关;若系统状态变化,状态函数也随之变化,变化多少取决于系统的始、终状态,而与所经历的过程无关;无论系统经历了多么复杂的变化,系统只要回到原来的状态,那么状态函数也恢复原值。

在数学上,状态函数的微分为全微分。例如,封闭系统中,一定物质的量的某理想气体的体积是温度、压力的函数,即

$$V = f(T, p)$$

体积的微分可以写成

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

dV 表示当温度、压力分别变化 dT 、 dp 时,系统体积的变化量。

1.2.4 过程和途径

若系统的状态发生了变化,则称系统进行了热力学过程,简称过程。完成状态变化所遵循的具体步骤称为途径。一般情况下,人们并不严格区分“过程”和“途径”的说法。完整地描述一个过程,应当指明始态、终态(或称初态、末态)及变化的具体步骤。

对比系统终态与始态的差异,常见的过程有:①简单物理过程,即系统的化学组成及聚集状态(相态)不变,只发生了 p 、 V 、 T 等状态参量的改变;②复杂物理过程,如发生了相变和混合等;③化学过程。

若根据过程自身特点划分,过程可分为多种。常见的特点鲜明的几种过程如下:

(1) 等温过程 在环境温度保持不变的条件下,系统始态、终态温度相同,且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

下标“1”,“2”分别代表系统的始态、终态, $T_{\text{环}}$ 代表环境的温度。

(2) 等压过程 在环境压力(也称外压)保持不变的条件下,系统始态、终态压力相同且等于环境压力的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$$