

物理化学

WULI HUAXUE

重庆大学物理化学教研室

编



重庆大学出版社

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

物理化学

重庆大学物理化学教研室 编

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书根据全国重点院校工科物理化学教学大纲,并结合教学需要编写而成。主要讲述了作为专业先修课所应掌握的物理化学的基本知识部分,内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学基础、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学基础、表面现象及胶体化学等。书中着重阐述基本概念和基本理论公式,各章都安排有针对性较强的例题、思考题和习题,并附有习题答案。

本书可供环境、轻工、建筑、冶金、机械、材料和生物工程等专业使用,也可作为其他相关专业的教材或科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/重庆大学物理化学教研室编. —重庆:重庆大学出版社,2008.3

ISBN 978-7-5624-4417-6

I. 物… II. 重… III. 物理化学—高等学校—教材
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 018471 号

物 理 化 学

重庆大学物理化学教研室 编

责任编辑:王维朗 曾令维 版式设计:王维朗

责任校对:任卓惠 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址: <http://www.cqup.com.cn>

邮箱: fxk@cqup.com.cn (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆华林天美印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:16.25 字数:406千

2008年3月第1版 2008年3月第1次印刷

印数:1—3 000

ISBN 978-7-5624-4417-6 定价:28.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

前 言

本书是根据全国重点院校工科物理化学教学大纲并结合环境、轻工、建筑、冶金、机械、材料和生物工程等专业的教学需要编写而成。

在编写本书时,既保持了物理化学学科的系统性,同时也更加注重知识的难易适中和实用性,力求深入浅出,将抽象的理论知识与各专业领域的实际应用相结合,以适应素质教育新形势的需要。本书例题及习题的选择均考虑了不同专业的特点及教学要求,以便教学过程中加以取舍。本书是编写小组十多年教学经验的集中体现,旨在弥补现行各种工科物理化学教材对不同专业针对性和实用性不强之弊端。本书所编制的各章节均属教学基本要求,即本书内容并不是物理化学学科的全部,而是作为专业先修课所应掌握的物理化学的基本知识部分。

本书共8章,编写分工如下:绪论由陶长元编写;第一章、第二章、第三章由杜军编写;第四章、第五章由刘成伦编写;第六章由朱伟编写;第七章由高文亮编写;第八章由王琰编写;全书由王琰统稿并审定。在编写过程中,陶长元教授、魏锡文副教授对编写大纲、编写格式、编写内容等进行了具体的指导,并提出许多宝贵的意见,黄宗卿教授、张胜涛教授、黎学明教授、陈昌国教授、刘信安教授对编写工作也给予了大力的关心、支持与帮助,在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平及时间限制,书中不免有考虑不周之处,欢迎批评指正。

编 者

二〇〇八年一月

目 录

绪 论	1
0.1 何为物理化学	1
0.2 工科物理化学课程的基本内容	2
0.3 物理化学课程的学习方法	2
第1章 热力学第一定律	4
1.1 热力学基本概念	4
1.2 热力学第一定律	8
1.3 功与过程	9
1.4 热与过程	13
1.5 热力学第一定律对气体的应用	17
1.6 热力学第一定律对相变过程的应用	23
1.7 热力学第一定律在化学中的应用——热化学	25
习 题	31
第2章 热力学第二定律	34
2.1 自发变化过程的共同特征	34
2.2 热力学第二定律	35
2.3 熵,熵增原理	36
2.4 熵变的计算	40
2.5 热力学第二定律的本质和熵的统计意义	43
2.6 热力学第三定律及标准熵	44
2.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	45
2.8 ΔG 和 ΔF 的计算	50
2.9 几个热力学函数之间的关系	53
2.10 吉布斯函数变化 ΔG 与温度的关系——吉布斯—亥姆霍兹方程式	55
习 题	57
第3章 多组分系统热力学基础	62
3.1 多组分系统中物质的偏摩尔量和化学势	62
3.2 稀溶液的基本经验定律	67
3.3 混合气体中各组分的化学势	70
3.4 理想溶液	72
3.5 稀溶液中各组分的化学势和依数性质	74

3.6 非理想溶液	80
习 题	84
第4章 相平衡	86
4.1 相律	86
4.2 单组分系统相平衡	88
4.3 双组分系统的相平衡	91
4.4 三组分系统的相图及其应用	104
习 题	106
第5章 化学平衡	112
5.1 化学平衡的特征	112
5.2 化学反应的平衡常数与等温方程	113
5.3 平衡常数计算	117
5.4 影响化学平衡的因素	121
习 题	128
第6章 电化学	131
6.1 电化学基本概念	131
6.2 电解质溶液	133
6.3 电解质溶液的热力学	139
6.4 电化学系统的热力学	142
6.5 极化与超电势	157
*6.6 电化学应用	163
习 题	164
第7章 化学动力学基础	167
7.1 化学反应速率及其动力学方程	167
7.2 浓度对反应速率的影响	170
7.3 温度对反应速率的影响	175
7.4 复合反应	178
7.5 催化反应动力学	188
习 题	194
第8章 表面现象及胶体化学	198
8.1 表面张力	198
8.2 润湿现象	202
8.3 毛细现象	204
8.4 亚稳状态和新相的生成	206
8.5 固体表面上的吸附作用	210

8.6 溶液表面的吸附	215
8.7 胶体系统的制备	219
8.8 胶体系统的性质	221
8.9 胶体系统的稳定与聚沉	227
8.10 粗分散系统	230
习 题	233
附 录	235
附表 1 物理化学中常用的物理常数	235
附表 2 各种能量单位之间的关系	235
附表 3 某些物质的临界常数	236
附表 4 常见气体的范德华常数	237
附表 5 某些物质的标准生成热(298 K)、标准熵(298 K)、标准生成吉布斯函数(298 K) 和摩尔恒压热容	238
附表 6 某些有机化合物的标准燃烧焓(298 K)	245
附表 7 某些物质的熔点、沸点、转变点、熔化热、蒸发热及转变热	246
附表 8 某些物质的凝固点降低常数和沸点升高常数	247
参考文献	249

绪 论

0.1 何为物理化学

化学作为自然科学的中心学科之一,是研究物质性质及其变化的科学。从宏观层次上看,自然界中存在着的运动变化形态,按从低级到高级的次序,有机械运动、物理运动、化学运动和生物运动等。化学运动作为比物理运动更为高级的运动形式,自然会产生如下的结果,即化学运动中包含或伴随着物理运动。如化学反应时就可能包含或伴随着物理的如体积的变化、压力的变化、热效应、电效应、光效应、磁效应等;同时温度、体积、压力、浓度、光、电、磁等物理因素的作用,也都可能引起化学变化或影响化学变化的进行。这种化学运动与物理运动同时包含或伴随发生的关系,就为描述和研究化学变化提供了一种可能的方法和途径,即以对宏观物理变化的清楚认识为桥梁,来达到对化学变化的了解。从微观层次上看,物质是由分子、原子、离子等基本微粒构成的,分子是具有稳定化学性质的最小单位;化学变化表面上虽千差万别,但都是原子或原子集团的重新组合。因此,物质的宏观化学性质可归结为其分子的性质,而分子的性质由其内部的基本粒子的物理运动所决定;化学变化是分子结构和组成的变化,即分子的微观运动的变化。这样的认识,又为描述和深入研究化学变化提供了一种认识论和方法论,即通过对微观物理运动和变化的认识,来达到对化学变化的深入了解。

通过上述的分析可知,化学变化和物理变化之间一定存在紧密和不可分割的联系。人们在长期的实践过程中认识和研究这种联系,逐步形成了一门独立的化学分支学科——物理化学(Physical Chemistry)。物理化学是从物质的物理变化和化学变化的联系入手,并运用物理学的理论和实验方法来探求化学变化基本规律的一门科学。

物理化学首先是一门实验的科学,在它的建立和发展过程中始终贯穿着一个明确的实际任务,即解决生产过程和科学研究中的实际问题。其次,物理化学又称为理论化学,它的更宏大的任务是:对化学中总结、归纳出的经验知识和规律等,通过物理学的思维、数学的逻辑,作出更为深刻的描述、理解和预见,从而把化学科学发展成为更为理性、更富严密性和逻辑性的知识系统。因此,从物理化学的研究内容和发展历程看,物理化学是以物理学的思维、数学的逻辑,对化学变化的基本规律作出定量描述和理性推断的一门学科。

物理化学作为一门独立的分支学科,于19世纪末由德国物理化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932)等人全面建立起来。物理化学的建立和蓬勃发展,使化学从定性的描述和解释逐渐成为具有自身严格数理逻辑的科学知识系统。物理化学是现代化学的基石,它是其他化学分支学科和相关学科的理论基础和实验研究的依据。

0.2 工科物理化学课程的基本内容

化学作为一门中心学科,是为了适应社会发展的需要而产生和发展的,它与社会多方面的需要有关。资源开发利用、新型能源开发、新材料的合成与应用、环境保护等,都需要化学知识。化学工业已成为国民经济的重要支柱,而化学的基础研究则为科学探索和创新提供必要的基础。物理化学的研究目的,就是为了解决生产实际和科学研究向化学提出的理论问题,从而使化学能更好地为社会发展服务。

大体上说,物理化学主要探讨和解决如下三方面的理论问题:

(1) 化学反应的方向和限度问题。一个化学反应在指定的条件下能否进行? 向什么方向进行? 能进行到什么程度? 外界条件如温度、压力、浓度等对化学反应有什么影响? 如此等等。对这些问题的研究构成物理化学的一个分支,叫做化学热力学,它主要解决化学变化的方向性问题,以及与平衡有关的一些问题。

(2) 化学反应的速率和机理问题。一个化学反应的速率有多大? 反应是经过什么样的机理(历程)进行的? 外界条件如温度、压力、浓度、催化剂等对反应速率有何影响? 如何才能控制化学反应的速率? 如此等等。对这些问题的研究构成物理化学的另一分支,叫做化学动力学。

(3) 物质性质与其结构的关系问题。物质的性质是由物质的内部结构所决定的。深入了解物质内部的结构,不仅可以理解化学变化的内因,而且可以预见到在适当的外因作用下物质结构将发生的变化。关于物质性质与结构关系的研究构成了物理化学中的另一分支,叫做物质结构。现代社会的进步和科学技术的发展,不断向化学提出新的要求,要求能提供各种具有特殊性能的材料、具有特殊作用的新技术。如何合成出人们所需要的新材料、开发出所需要的新技术? 如何认识物质化学变化的本质? 如此等等。这些问题的解决都需要物质结构的知识。

上述三方面的问题往往是相互联系的,物理化学主要就是研究这几方面的问题。但考虑到课程的具体分工情况,不将物质结构的知识包含在本课程中。时至今日,构成物理化学的主要分支是化学热力学、化学动力学、量子化学、结构化学和统计物理化学等。但作为工科物理化学课程,主要涉及化学热力学和化学动力学以及相关的应用领域。

0.3 物理化学课程的学习方法

物理化学是一门研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,因此凡是以物质性质和变化为基础而设计和制造具有优良性能产品的众多专业,如化工、轻工、制药、材料、冶金、机械加工、生物工程等,都必须把物理化学课程的学习放在十分重要的位置。

物理化学发展到今日,其内容已极为丰富和深刻,并且还在不断地与众多的传统学科和新兴学科发生交叉融合,知识量以惊人的速度在飞速增长。因此,通过基础物理化学课程的学习,除获取一定的知识外,更为重要的是培养获取知识和理论思维的能力,即通过物理化学课程的学习,培养出用物理化学观点和方法去看待和解决实际问题的能力。

为了学好物理化学课程,除了把握通常的有效学习方法进行预习、抓住重点和及时总结等以外,初学者还应针对物理化学课程的特点和自己的学习经验,摸索出一套适合自身特点的学习方法。以下所建议的方法可供读者学习时参考。

(1)注重逻辑推理的思维方法。物理化学作为实验和理论相统一的一门学科,除化学知识外,还包含着很多的物理学和数学的知识,从而隐含着丰富的自然哲学思想和自然科学研究的逻辑推理的思维方法。因此,在学习过程中,重要的是认识和把握这些思维方法。

任何逻辑推理方法,最重要的是前提条件,推理的结论正确与否,实际已包含在前提条件的可靠性和逻辑的严密性之中。物理化学中逻辑推理的前提就是基本概念、基本假设和基本原理。如内能是根据能量形式的考察而总结提出的基本概念,在能量守恒定律的基础上可写出热力学第一定律数学表达式,由此可推出一系列结论;熵是根据热机效率的讨论而提出的基本概念,在卡诺定理基础上可写出热力学第二定律的数学表达式,由此出发而得到一系列有用的结论。在物理化学中这种推理方法比比皆是,而且在推理过程中有思维的严密性,所得的结论都有一定的适用条件,这些适用条件是在推理过程中自然形成的。逻辑推理的思维方法广泛存在于物理化学的内容之中,在学习中应仔细领会,深入把握。

(2)自己动手推导公式。物理化学课程中所涉及的相当多内容是用数学公式表示的,而且每个公式都有其适用条件。要求记住这些公式,同时还要记住它的适用条件,是十分困难的事情,也是没有必要的。事实上只要记住少数基本定义和基本公式,学会推导公式,就能有效地掌握公式和内容,因为其他公式都是由基本定义和基本公式推导而来的,而且在推导过程中每一步所增加的适用条件自然产生了,最终所得到的公式的适用条件和限制也就明确了,根本无需死记硬背。

(3)多做习题。学习物理化学的目的在于运用它,而做习题是将所学物理化学知识与实际问题相联系的一个重要步骤,是理解基本概念和运用概念的一个重要环节和措施,是提高独立思考能力和解决问题能力的一条有效途径。因此,为了学好物理化学课程,多做习题是必不可少的。

(4)重视实验。物理化学是一门理论与实验并重的学科,而且理论的发展离不开实验的启示和检验,因此物理化学实验学习是培养学生运用所学理论知识解决实际问题的必不可少的手段之一。通过实验,可以了解物理化学的一些实验方法,掌握一些基本技能;可以提高理论联系实际的能力。实验是获得原始数据的唯一途径,不可忽视。在物理化学实验学习中,不能仅停留于现成的实验步骤而“照方抓药”,而应开动脑筋,运用所学理论知识努力去开拓新的视野和新的应用领域,去发现新现象和新规律。

值得指出的是,勤奋加良好的学习方法才能有理想的学习结果。希望通过本课程的学习,不但能学习到物理化学的一些基本知识,更重要的是掌握学习的方法和感受到学习的无穷乐趣。

第1章 热力学第一定律

运用经典热力学的基本原理和方法,研究化学反应及其相关物理变化的基本规律而形成的物理化学中的一个分支领域,称为化学热力学。简要地讲,化学热力学就是经典热力学知识在化学中的应用和发展,其任务是解决化学反应的方向和限度(即可能性)问题。因此,为学习化学热力学,就必须掌握一定的经典热力学基本知识。

经典热力学(也称宏观热力学)这一学科的建立和发展始于如下事实,即物质系统能够呈现出稳定的、不随时间变化的宏观状态。这些稳定的宏观状态称为“平衡态”,可由确定的力学性质所表征。这里的“宏观”是指热力学所研究的物质系统,是由很多基本质点构成、并能用肉眼直接观察到的,其质点数目一般在 10^{20} 以上。为特别强调,就把经典热力学所研究的物质系统称为热力学系统。

经典热力学是研究能量(热、功)相互转换规律的科学。它实际上是研究各种物理变化、化学变化等过程中所产生的能量效应问题,并进而深入到对所研究系统状态性质及宏观变化的考察。因此,在更广泛的意义上说,经典热力学是研究能量转换以及与转换有关的物性(或参数)之间的相互关系的科学。

经典热力学研究方法具有如下特色和局限性:(1)宏观性。经典热力学所研究的对象是由足够多的质点(基本粒子)构成的系统,热力学只研究物质系统的宏观状态行为,对于物质系统的微观状态及性质无法作出回答。(2)唯象性。对于物理和化学的宏观变化过程,热力学只需要知道系统的起始和最终状态以及过程进行中的外部限制条件,就可获得相应的关于变化过程的信息,它不依赖于变化过程的机理。(3)永恒性。在经典热力学中没有时间的概念,它所研究的是处于平衡态下的系统的状态及行为,因而它不涉及与变化过程速率相关的问题。

建立在经典热力学之上的化学热力学也具有上述特点和局限性。由于经典热力学不涉及物质微观状态及结构的知识,因此由化学热力学无法获得关于物质物理化学性质及其变化的分子层次上的知识;同时由于经典热力学的唯象性和永恒性,虽然化学热力学可以解决很多实际的化学化工和相关学科的问题,但得到的答案一般并非是确定的,即化学热力学能够给出的是关于化学反应的必要条件,而不是充分条件。事实上要实现化学反应,需同时考虑到其可能性和现实性两方面的问题。

1.1 热力学基本概念

1. 系统与环境

自然界中的一切事物都直接或间接地相互作用、相互联系着。面对如此纷繁复杂的大自

然,人类的认识视野总是有限的、渐进的。根据所研究的问题,选择大自然中的一部分物质,用实际存在或想象的界壁将它从大自然中分隔出来,作为研究考察的主要对象,并称之为系统(System),而将系统之外,与系统密切相关、影响显著所能及的部分称为“环境(Surrounding)”。

由于热力学系统是宏观物质系统,从而可在宏观层次上通过考察系统与环境的相互联系,对热力学系统进行分类。一方面在宏观层次上一切变化的结果都归结为物质和能量的流动,另一方面系统与环境之间有实际或想象存在的界壁,因此考察系统和环境的相互联系,实际上转化为考察物质和能量通过界壁的情况。这样根据系统与环境之间物质和能量的交换情况,可把系统分为如下三种类型。

孤立系统(Isolated System)。这是指系统与环境之间既无能量、也无物质交换的情况。此时,界壁的功能是阻止了物质和能量的流动,把系统与环境完全地孤立或隔离开来了,故而称为孤立系统或隔离系统。

封闭系统(Closed System)。这是指系统与环境之间有能量流动但没有物质流动的情况。此时,界壁的作用是阻止了物质的流动,但允许能量通过。

开放系统(Open System)。这是指系统与环境之间既有能量又有物质流动的情况。此时,界壁可同时允许物质和能量通过。

2. 热力学平衡态

经典热力学研究的是宏观物质系统,而且研究的仅是该系统达到平衡态后的宏观行为。达到“平衡态”时,系统的一切宏观量不再随时间变化。“平衡”一词在不同场合下有不同的内涵,为强调起见,这里把热力学系统的平衡态特称为“热力学平衡态(Thermodynamical Equilibrium State)”。由描述平衡态的宏观物理量的类型,可认识到热力学平衡包含着如下四种平衡。

热平衡(Thermal Equilibrium)。温度是热的标志,热平衡的含义就是系统中或系统与环境之间无热的传递,系统内部各处的温度相等。

力学平衡(Mechanical Equilibrium)。力学平衡的含义是没有功的传递,系统内部各处的压力相等。

相平衡(Phase Equilibrium)。当热力学系统由几相构成时(关于相的概念将在后续章节中介绍),则物质可在这几相间发生转移。相平衡的含义是指相间无物质的净流动。

化学平衡(Chemical Equilibrium)。对于热力学系统,如果其中含有化学反应,则只有在化学反应达到平衡后才能实现系统的平衡。因为只有化学反应达到平衡后,系统中的各物质量才不再随时间而变化,能量也才能不再随时间变化。化学平衡的含义是无物质的产生、流动,同时无能量的流动。

3. 状态和状态函数

当系统的一切性质都有确定的值时,就称这个系统处于一个确定的状态,这时系统的性质就是系统的状态性质。这种确定的状态也就是系统在一定条件下达到的平衡态。如果条件改变,则系统将最终到达另一种平衡态,因此一个热力学系统可以实现的平衡态是无穷多的。

热力学系统处于平衡状态时,有一个显著的特征,即虽然它包含着大量的不断运动着的微

粒质点,或说存在着极大数目的随机运动的自由度,但只需少量几个状态性质,就可完全表征该平衡态。这些描述、表征热力学平衡状态的物理参量称为状态变量。一般说来,可用于确定热力学平衡状态的状态变量有许多,但只有几个是独立的,这就是只用几个状态变量就可完全表征平衡态的原因。

状态变量数目主要根据所研究的问题,由经验来确定。热力学系统的独立状态变量通常是两个或三个。可以肯定的是,至少需要确定两个状态变量,系统的状态才能唯一地确定,这是一个普遍正确的经验事实,被称为多变数公理。实际工作和研究中,一般是选择那些实验上易于直接确定或得到的状态变量,而任何其他人们感兴趣的状态变量,可由这几个独立状态变量演绎出来。这些演绎出来的状态变量,自然是这几个独立状态变量的函数,为与独立状态变量相区别,而特称为状态函数。一般而言,如果不作细致区分,则可把描述热力学系统平衡状态的物理量统称为状态函数(State Function)。

对于热力学系统的状态函数,可根据其数学特性分为两类。1) 广度性质(Extensive Properties)(或称容量性质,Capacity Properties)。其数值与系统中的物质数量有关。从物理意义上说,如果把系统分成几个子部分,则系统的某广度性质为子部分该广度性质之和,即具有加和性。广度性质在数学上为一次齐函数。系统广度性质有体积、熵、内能、焓、赫姆霍茨函数、吉布斯函数等。2) 强度性质(Intensive Properties)。其数值与系统中的物质数量无关。从物理意义上说,如果把系统分成几个子部分,则系统的某强度性质与各个子部分的该强度性质相等。在数学上,强度性质为零次齐函数。系统强度性质有温度、压力、化学势等。

热力学系统平衡状态由一组状态函数来表征,由于平衡态是一个不含有系统任何历史信息的状态,这就要求状态函数具有如下两个特性:1) 状态函数具有单值性。平衡态一定,描述这一平衡态的一组函数就必须唯一地确定,否则就是一种无效描述。2) 状态函数应与平衡态一样,不含有系统的历史信息。当系统从一个平衡态 A 变化到另一平衡态 B 后,由于平衡态与历史信息无关,这样描述状态 B 的状态函数自然要与历史信息无关。也就是说,在系统发生变化时,系统的状态函数的变化与系统变化的具体路径或方式是无关系的,否则状态函数中将包含有系统变化的历史信息。

状态函数的这两个特性,用数学语言来说就是:状态函数的改变对应于全微分。给定一个双独立变量函数 $F = F(x_1, x_2)$,则函数 F 的微分定义为

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 = C_1 dx_1 + C_2 dx_2$$

如果函数 F 和它的导数连续,并且存在如下关系

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right]_{x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right]_{x_1} \quad (1.1.1)$$

则 dF 称为是一个全微分。如果 dF 是全微分,则有以下两个重要推论。

(1) 其积分只依赖于端点 A 和 B ,与 A, B 间所选取的积分路径无关,即

$$F(B) - F(A) = \int_A^B dF = \int_A^B (C_1 dx_1 + C_2 dx_2) \quad (1.1.2)$$

(2) dF 绕一闭合路径的积分为零,即

$$\oint dF = \oint (C_1 dx_1 + C_2 dx_2) = 0 \quad (1.1.3)$$

因此,状态函数的改变量也具有以上两个推论所表达的特征,这也是后面计算状态函数改变量的依据。

4. 状态方程

状态方程(Equation of State)是热力学系统处于平衡态下,其状态函数之间的函数关系式。例如,理想气体定律 $PV = nRT$,就是描述理想气体的状态方程式,式中 n 表示物质的量, P 是压力(即力学变量), T 是温度(即热状态变量), V 是体积, R 是气体常数。当一定量的理想气体处于平衡态时,由于其变量 P, V, T 三者之间必须遵守上述状态方程,因而只要知道三个变量中的任意两个,就可根据状态方程确定第三个状态变量,即三个变量中只有两个是独立的。

将上述关于理想气体状态方程的论述推广到一般情形,可得到如下结论:1)一个状态方程的存在,就减少了一个描述系统平衡态所需的变量数目。2)状态方程通常是将系统的热状态变量和力学变量联系起来的方程式。

状态方程包含着大量有关系统热力学行为的知识,但状态方程不能由热力学知识推导出来,而是人们在经验基础上不断总结出来的。当然,现在人们可以根据统计力学的知识,推导出一些具有重要理论和实际价值的状态方程。如理想气体状态方程可由气体分子运动论的知识推导出来,在历史上具有重要意义的范德华方程

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中, a, b 为经验常数。

可从微观层次的知识出发,借助适当的统计力学模型和稳定性分析原则而推出。

5. 过程和途径

热力学系统处于平衡态时,其宏观性质一定。只要一个宏观性质发生了变化,系统状态就发生了相应的变化。系统状态所发生的变化称为过程(Process),而过程发生前的状态称为起始态,过程发生后的状态称为终态。

当系统发生变化时,由一始态发展到某一终态,可以经由许多不同的方式,其每一种变化方式就称为系统变化的一条途径(Path)。原则上说,当始态和终态一定时,系统的变化途径是无限多的。

显然,根据状态函数的特性可知,其变化只依赖于系统的始、终态,而与其变化途径无关。

6. 热和功

在经典热力学中,并不注重热的本质的讨论,对热仅作出如下一种相当直观的定义:因系统与环境间的温度差而造成的系统与环境之间交换的那部分能量称为热,并用 Q 表示,规定系统吸热时 $Q > 0$,系统放热时 $Q < 0$ 。当然这一定义并不完备,如 101.325 kPa 下,水在 100 °C 时沸腾,此时液态水变成水蒸气,水蒸气与液态水之间有热的交换,但温度并没有变。较为完美的定义是:由于微粒的无序运动而交换的能量称为热(Heat)。

在热力学中,把除了热以外,在系统与环境之间交换的其他能量形式统称为功(Work),并用 W 表示,按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的建议,规定系统对环境作功时 $W < 0$,

环境对系统做功时 $W > 0$ 。功的概念最初来源于机械力学,即功的原始定义为

$$\text{功} = \text{力} \times \text{力方向上的位移}$$

将功的概念推广到更为一般的形式,以适用于各种形式的功,如体积功、电功、表面功等,则为

$$\text{功} = \text{广义力} \times \text{广义力方向上的位移}$$

力是一强度性质,而位移是一广度性质,这样可进一步写为

$$\text{功} = \text{强度性质} \times \text{广度性质的改变量}$$

热力学中功可以区分为两类:体积功和非体积功(或称有用功),后者如电功、表面功等。

热、功是一对重要的基本概念,对这一对概念应特别认识如下三点:

1) 由于热和功都是系统与环境之间交换的能量,也就是说,热和功只有在系统与环境之间发生了某种相互作用时才表现出来,这样热和功都是与变化过程有关的物理量。没有变化的过程,就谈不上热和功。对于一个处于热力学平衡态下的系统,不能说它含有多少热或功,而只能说该热力学系统在变化过程中与环境交换了多少热或功。如对 1 kg, 100 °C 的液态水,不能说它含有多少热,而只能说水温从 100 °C 变化到 25 °C 后其放出了多少热。

2) 基于上述原因,热、功不是状态函数,因它们与变化途径有关,故可称为途径函数。

3) 从微观层次上讲,热是大量质点无序运动而交换的能量,功是大量质点有序运动而交换的能量。

1.2 热力学第一定律

1. 能量守恒定律

能量守恒定律(The Law of Conservation of Energy)指出:自然界中的一切物质都具有能量,能量可以由一物体转移给另一物体,也可以由一种形式转化为另一种形式,但在能量的转移和转化过程中,其总量恒定不变。

能量守恒定律是人类 19 世纪的三大科学发现之一,它是人类经验的总结。至今,无论是微观世界中的物质运动,还是宏观世界中物质变化,都无一例外地符合能量守恒定律。

把能量守恒定律运用于热力学系统,就构成了热力学第一定律。

2. 热力学第一定律

为了将能量守恒定律具体应用于热力学系统,下面首先对热力学系统的能量进行分析。

通常,系统的能量可划分为两部分:一部分能量是与系统作为一个整体、与所处空间位置有关的能量,这部分能量还可进一步分为系统整体运动的能量(即动能) T 和系统处在外场中的位能(或说势能) V ;另一部分是系统与所处空间位置无关的能量,即系统内部的各种能量的总和,特称为内能 U 。一般而言,热力学所研究的系统是静止的,即整体运动的动能 $T = 0$,同时系统整体与环境之间不存在力场的相互作用,即 $V = 0$,从而在热力学中只涉及内能 U 。这样,在将能量守恒定律应用于热力学系统时,只需考虑系统的内能。

系统与环境之间的能量交换有热和功两种形式,则根据能量守恒定律知道,系统内能变化

值 ΔU 等于系统从环境吸收的热 Q 加上从环境中得到的功

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2.1a)$$

这就是热力学第一定律 (First Law of Thermodynamics) 的数学表达式。显然,它适用于孤立系统和封闭系统。而对于开放系统,由于有物质的交换,热力学第一定律将是另外的数学形式。

对于系统发生一个无限小的状态变化,则有

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2.1b)$$

因为内能是系统的状态函数,其微小变化可用全微分 dU 表示,而热和功不是状态函数,其微小变化不能用全微分来表示,一般用变分符号“ δ ”来表示其微小变化量,以示与全微分区别。

3. 内能 U

在热力学第一定律中,内能 U (Internal Energy) 是一重要的概念。以能量守恒定律为基础,分析内能 U 这一概念,可以得出如下两点结论:1) 由于内能 U 是系统内部各种能量的总汇,因而在系统处于平衡态时,内能 U 应具有单一确定值,即内能 U 是系统状态的单值函数。2) 热力学系统如果从同一始态出发,分别通过几种不同途径变化到同一终态,内能变化值 ΔU 相同。

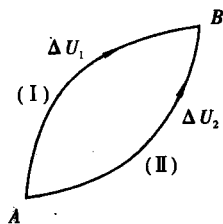


图 1.2.1 内能的变化与途径无关

上述第二点结论实际上是能量守恒定律的体现,如果没有这一结论存在,则热力学系统将违背能量守恒定律。现以 PVT 系统为例,进一步说明这一结论。设一 PVT 系统处于一定的平衡态 A ,并可分别由途径 I 和 II 变化到一定的平衡态 B ,系统在 A 态和 B 态时以内能具有确定值,分别为 U_A, U_B ,如图 1.2.1 所示。

由此,上述第二点结论可表示为 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 。如果 $|\Delta U_I| \neq |\Delta U_{II}|$,则该系统经过 $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{II} A$ 循环后,系统恢复了原状,但导致了能量的变化,即可制成“第一类永动机”。这显然违反了能量守恒定律,因此只能是 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 。进一步根据第一点结论,可把内能变化表示为

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = U_B - U_A \quad (1.2.2)$$

即表明内能的改变只决定于系统的始终态,而与变化过程的具体途径无关,从而可以肯定:内能 U 是系统的状态函数。

如前所述,状态函数具有全微分的性质,因此对于物质的量一定的 PVT 系统,其内能 U 可表示为 $U = U(T, P)$,即将内能 U 表示为 T, P 的函数,其微小变化 dU 为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.2.3)$$

或者将内能 U 表示为 $U = U(T, V)$,即将内能 U 表示为 T, V 的函数,其微小变化 dU 为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.2.4)$$

1.3 功与过程

由于人类认识能力所限,目前对系统处于某一平衡态下的内能绝对值还无法知道,但可根

据热力学第一定律,由热、功来计算内能的变化 ΔU 。然而,热、功是途径函数,与系统的具体变化途径有关,因此要清楚内能的变化,就需细致讨论热、功与过程的具体联系,以及热、功的计算。本节讨论功与过程的关系,并引出在热力学中具有重要意义的可逆过程概念。在热力学系统中,规定系统对外做功取负值。

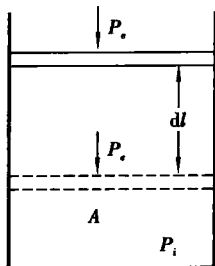


图 1.3.1 体积功示意图

1. 体积功

体积功是热力学中最常见的一种机械功,有特殊的地位。

设有一圆筒,内有无重量且与筒壁无摩擦力、面积为 A 的活塞,筒内装有一定量的气体,以构成所要讨论的系统(如图 1.3.1 所示)。令外压力(即活塞的外压力)为 P_e ,气体的压力(即系统的内压力)为 P_i ,且令在变化过程中系统的温度保持恒定。

根据力学平衡条件可知,当外压力 P_e 与气体压力 P_i 不相等时,活塞就会发生移动,即引起气体的膨胀或压缩,由此而引起的系统与外界之间交换的能量,就称为“体积功”或“膨胀功”。将功的定义转化为数学形式,即为

$$\delta W = -f dl \quad (1.3.1)$$

式中, f 为力, dl 为力方向上的位移。现针对所讨论的系统,系统所受的力为

$$f = P_e A \quad (1.3.2)$$

同时令在外压力 P_e 作用下活塞移动了 dl ,则体积功为

$$\delta W = -P_e A dl = -P_e dV \quad (1.3.3)$$

式中, A 与位移 dl 的积正好是系统的体积变化量 dV 。由上式可知,对于体积功 δW 的计算,其强度因素一定是外压力 P_e ,而正是由于体积功的计算式中涉及外压力 P_e ,表明功是途径函数。

下面讨论由不同途径使系统从 V_1 变化到 V_2 时体积功的具体情况。

(1) 自由膨胀过程

所谓自由膨胀,即外压力 $P_e = 0$,则体积功 $\delta W_{e,1}$ 为

$$\delta W_{e,1} = -P_e dV = 0 \quad (1.3.4a)$$

或写成积分形式为

$$W_{e,1} = - \int P_e dV = 0 \quad (1.3.4b)$$

这一结果表明:对于自由膨胀过程,系统对环境不作体积功。

(2) 外压恒定过程

所谓外压恒定,是指系统在变化过程中其外压力 P_e 保持不变,如图 1.3.2(a) 所示,图中, $P_e = P_2$ 。对于这样的过程,可称为“恒外压过程”,其体积功 $\delta W_{e,2}$ 为

$$\delta W_{e,2} = -P_e dV \quad (1.3.5a)$$

或写成积分形式为

$$W_{e,2} = -P_e \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_e (V_2 - V_1) \quad (1.3.5b)$$

(3) 二次等外压膨胀过程

现在,设定系统从 (P_1, V_1, T) 变化到 (P_2, V_2, T) 由如下两个外压恒定过程构成:第一步是