

高等学校教材

物 理 化 学

吉林工业大学 吴长春 郝德庆 编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

前 言

本书是按照原机械工业部《机械工程材料和物理化学》教材编审组 1984 年南京会议制定的教学大纲编写的。

编写本书的指导思想是：注重基础理论的阐述，注重内容的精选和更新，同时考虑教学特点的要求。因此，本书着重阐述物质的化学反应及相变热力学、相变动力学的基础知识和理论。在注意先行课与后续课间的联系和配合，反映专业特点的同时，保证物理化学本身的科学性、系统性和一定的完整性，注意内容的精选，力求适合我国建设的需要，适当吸取新的观点和知识。

本书的一大特点是：对于描述物理化学现象和规律的有关量，其名称、符号及量方程，均采用国家标准规定的表达形式；本书涉及的计量单位，全部采用我国法定计量单位。

此外，为了便于教学，本书还精选了适量的图、表及实验素材，并注明了资料来源；精选了利于教学的例题、思考题及习题。书中打“*”号的内容可作为选学内容。

全书共分七章。热力学第一定律、热力学第二定律、溶液及相平衡、表面化学四章由吴长春编写；化学平衡、电化学和化学动力学三章由郝德庆编写。各章习题解答由田洪福核算。全书由吴长春主编统稿。本书由上海交通大学孙璧嫫、合肥工业大学林建新主审。哈尔滨工业大学韦永德、大连工学院程兰征和靳长德、北京航空学院曾实、燕山大学于元甫、西北工业大学庄允迪亦审阅了全稿并提出了修改意见。修改后的稿件最后又经两位主审复审定稿。在贯彻国家标准和我国法定计量单位方面，得到刘天和同志的大力帮助。本书作者在此对上述各位同志表示衷心的感谢。

限于作者的水平和能力，错误和不妥之处在所难免，期望读者批评指正。

编者

1987年4月

本书常用量的名称及符号

量的名称	符号	量的名称	符号
纯物状态	*		
标准状态	•		$\Delta_f H_m^\ominus, \Delta_{sol} H_m^\ominus$
物质B的饱和蒸气压	p_B^*		$\Delta_a H_m^\ominus$ $\Delta_{mix} H_m^\ominus$
物质B的分压力	p_B	物质B的标准生成焓	$\Delta_f H_m^\ominus$
标准压力	p^\ominus	物质B的标准燃烧焓	$\Delta_c H_m^\ominus$
热力学温度	T	熵	$S, S_m, S_B, \Delta S_B$
摄氏温度	t		$\Delta_f S_m^\ominus, \Delta_c S_m^\ominus, \Delta_{sol} S_m^\ominus$
体积	V		$\Delta_{mix} S_m^\ominus, S_{m,B}^\ominus$
面积	A		$G, G_m, G_B, \Delta G_B$
物质的量	n	吉布斯函数	$\Delta_f G_m^\ominus, \Delta_c G_m^\ominus, \Delta_{sol} G_m^\ominus$
物质B的物质的量分数	x_B, y_B		$\Delta_{mix} G_m^\ominus, \Delta_f G_{m,B}^\ominus$
热容	\bar{C}, C, C_p, C_V	亥姆霍兹函数	$A, A_m, A_B, \Delta A_B$
物质B的物质的量浓度, 物质B的浓度	c_B		$\Delta_a A_m^\ominus, \Delta_r A_m^\ominus$
物质B的质量摩尔浓度	b_B		$\Delta_{sol} A_m^\ominus$
物质B的质量分数	w_B	物质B的化学势	$\mu_B, \mu_B^\ominus, \mu_B^*$
物质B的密度, 物质B的质量浓度	ρ_B		$k_a, k_x, k_{%}$
物质B的质量百分数	% B (冶金专用)	亨利常数	T_b
物质B的相对活度	a_B	沸点	T_f
物质B的活度系数	f_B, γ_B	熔点	f
离子的平均活度	a_+	自由度	C
离子的平均活度系数	γ_+	组分数	P
物质B的化学计量数	ν_B	相数	σ
反应进度	ξ	表面张力	γ_{a-b}
热	$Q, \delta Q$	粘附功	W_{a-b}
功	$W, \delta W$	凝聚功	W_{a-b}
热机效率	η	铺展系数	S
热力学几率	Ω	电动势	E
阿伏加德罗常数	L	电极电位	e
摩尔气体常数	R	电位差	φ
标准平衡常数	K^\ominus	超电压	η
内能	U	反应速率	v
摩尔内能	U_m	速率常数	k
标准摩尔内能	U_m^\ominus	半衰期	$\tau_{1/2}$
物质B的偏摩尔内能	U_B	活化能	E
物质B的相对的偏摩尔内能	ΔU_B	指前因子	A
反应的标准摩尔内能	$\Delta_r U_m^\ominus$	方位因子	P
相变的标准摩尔内能	$\Delta_a^\beta U_m^\ominus$	碰撞次数	Z
溶解的标准摩尔内能	$\Delta_{sol} U_m^\ominus$	时间	τ
混合的标准摩尔内能	$\Delta_{mix} U_m^\ominus$	接触角	θ
焓	$H, H_m, H_B, \Delta H_B$		

目 录

绪言	1	三、反应进度	26
§ 0-1 物理化学的任务	1	四、盖斯定律	28
§ 0-2 物理化学的研究方法	2	五、反应焓与温度的关系	32
§ 0-3 物理化学与机械类热加工各专业 的关系; 物理化学的学习方法	3	小结	34
第一章 热力学第一定律	4	思考题	36
§ 1-1 引言	4	习题一	38
§ 1-2 基本概念	4	第二章 热力学第二定律	40
一、体系与环境	4	§ 2-1 热力学第二定律的任务	40
二、状态和状态函数	5	§ 2-2 自发过程的不可逆性	41
三、过程	6	§ 2-3 热力学第二定律的表述	41
§ 1-3 热力学第一定律	6	§ 2-4 可逆过程	42
一、热力学第一定律的表述	6	§ 2-5 熵	44
二、内能	7	一、熵的推导	44
三、功和热	7	二、熵增原理	46
四、热力学第一定律的数学表示式	9	三、熵的物理意义	48
§ 1-4 焓	10	§ 2-6 熵变的计算	52
§ 1-5 热容	11	一、 p 、 V 、 T 发生变化的简单过程	53
一、热容的定义	12	二、相变过程	54
二、热容的分类	12	§ 2-7 吉布斯函数和亥姆霍兹函数	55
三、热容与温度的关系	13	一、自发过程与平衡状态的判断式	55
§ 1-6 热力学第一定律对理想 气体的应用	16	二、恒温恒容过程和最小亥姆霍兹函数 原则	56
一、理想气体的内能和焓	16	三、恒温恒压过程和最小吉布斯函数原 则	56
二、理想气体的热容	17	四、吉布斯函数和亥姆霍兹函数的物理 意义	57
三、理想气体变化过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 的计算	17	§ 2-8 热力学函数基本关系式	58
§ 1-7 热力学第一定律对相变 过程的应用	23	§ 2-9 简单过程 ΔG 的计算	60
一、相变的概念	23	一、 ΔG 的计算式	60
二、相变潜热	23	二、纯物质的标准态	60
三、相变热和温度的关系	23	三、计算示例	61
四、相变功	24	§ 2-10 ΔG 与 T 的关系——吉布斯-亥姆 霍兹方程	63
§ 1-8 热力学第一定律对化学 反应的应用	25	一、吉布斯函数和温度的关系	63
一、化学反应热	25	二、吉布斯-亥姆霍兹方程	64
二、化学反应计量方程	26	小结	67
		思考题	69
		习题二	71

第三章 溶液和相平衡	74	一、元素氧化反应的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 图形	137
§ 3-1 溶液的概念及浓度	74	二、碳-氧-金属系的平衡图	139
一、溶液的概念	74	§ 4-5 温度对平衡常数的影响——范特霍夫方程	141
二、溶液的浓度	74	一、范特霍夫方程	141
§ 3-2 偏摩尔量及化学势	75	二、范特霍夫方程的积分	142
一、偏摩尔量	76	§ 4-6 平衡常数的计算	144
二、化学势	81	一、热力学第三定律	144
§ 3-3 二组分系的气液平衡	82	二、标准焓值的计算	145
一、理想溶液	82	三、利用标准焓计算平衡常数	146
二、理想稀溶液	86	§ 4-7 压力对化学平衡的影响	148
三、非理想溶液或实际溶液	92	一、总压力对理想气体反应平衡的影响	148
四、 H_2 和 N_2 在金属中的溶解	100	二、惰性气体对理想气体反应平衡的影响	149
§ 3-4 相律	102	§ 4-8 同时平衡	150
一、基本概念	103	小结	152
二、相律的推导	103	思考题	155
§ 3-5 单组分系的相平衡及相图	106	习题四	156
一、相变规律	106	第五章 表面现象	159
二、相图	109	§ 5-1 表面张力及表面能	159
三、相图与吉布斯函数-温度图的关系	111	一、表面张力	160
§ 3-6 二组分系相图	112	二、表面能	160
一、液-液平衡相图	112	三、影响表面张力的因素	161
二、液-固平衡相图	114	§ 5-2 纯物质的表面热力学	164
小结	118	一、自发过程的热力学分析	164
思考题	122	二、弯曲界面	165
习题三	123	§ 5-3 分散度对物性的影响	167
第四章 化学平衡	127	一、分散度对物质蒸气压的影响	167
§ 4-1 平衡常数	127	二、分散度对熔点的影响	168
一、反应体系的吉布斯函数与反应进度的关系	127	三、分散度对溶解度的影响	169
二、平衡常数	128	四、介安状态及新相的生成	169
三、平衡常数的意义	129	§ 5-4 最大气泡压力法测表面张力	170
四、分解压力	132	§ 5-5 润湿现象	171
§ 4-2 化学反应恒温方程	133	一、接触角	171
一、化学反应恒温方程的推导	133	二、凝聚功与粘附功	172
二、化学反应恒温方程的应用	134	三、铺展系数	174
§ 4-3 标准状态的恒温方程	135	§ 5-6 毛细管现象	176
一、标准状态的规定	135	§ 5-7 吸附现象	177
二、标准状态恒温方程	135	一、基本概念	177
三、标准生成吉布斯函数	136	二、气体在固体表面上的吸附	178
四、溶解的标准摩尔吉布斯函数	136	三、固体在溶液中的吸附	183
§ 4-4 T 对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响	137		

四、溶液表面的吸附	184	二、固态膜电极	225
小结	185	§ 6-10 金属的腐蚀	226
思考题	187	一、电化学腐蚀	226
习题五	189	二、电化学腐蚀的防止	230
第六章 电化学	191	小结	231
§ 6-1 电解质的活度及活度系数	191	思考题	233
一、电解质溶液的化学势	191	习题六	234
二、电解质的平均活度及活度系数	192	第七章 化学动力学	236
三、电解质 γ 的理论计算	193	§ 7-1 引言	236
§ 6-2 原电池	195	§ 7-2 基本概念	237
一、电池图式符号的规定	195	一、反应速率	237
二、可逆电池和不可逆电池	196	二、基元反应	237
三、可逆电池的电动势	197	三、反应分子数	238
四、可逆电池电动势的测定	198	四、质量作用定律	238
§ 6-3 电动势的产生	200	§ 7-3 浓度对反应速率的影响	239
一、接触电位差	200	一、一级反应	239
二、电极与溶液界面间的电位差	200	二、二级反应	241
三、液体的接界电位	202	§ 7-4 反应级数的确定	245
§ 6-4 可逆电池的热力学	203	一、积分法	245
一、电池电动势与浓度的关系	203	二、作图法	245
二、电极电位与浓度的关系	203	三、微分法	245
三、电动势与平衡常数的关系	204	四、半衰期法	246
四、电动势与温度的关系	204	§ 7-5 反应机理的确定	247
§ 6-5 电极电位的测定及电极的种类	206	一、稳态近似法	247
一、电极电位的测定	206	二、平衡近似法	248
二、电极的种类	207	§ 7-6 温度对反应速率的影响	249
§ 6-6 电动势的计算及其应用	209	一、阿累尼乌斯经验式	250
一、判断化学反应的方向	209	二、活化能	250
二、求难溶盐类的溶度积	210	三、指前因子	252
三、 γ 的测定	211	四、活化能的应用	252
§ 6-7 浓差电池	211	§ 7-7 反应速率理论介绍	253
一、离子浓差电池	211	一、反应速率的碰撞理论	253
二、电极浓差电池	212	二、活化络合物理论	255
§ 6-8 电解和极化	214	§ 7-8 链反应	258
一、理论分解电压和实际分解电压	214	一、链反应特征	259
二、极化及超电压	215	二、链反应的速率方程	259
三、极化曲线的测定	216	三、支链反应——燃烧和爆炸反应	260
四、极化产生的原因	217	§ 7-9 多相化学反应	262
五、电解时的电极反应	219	一、多相反应的步骤	262
* 六、电位-pH图	221	二、扩散区和动力区	263
* § 6-9 离子选择性膜电极	223	三、扩散理论	263
一、玻璃电极	223	四、实例分析	266

小结	267
思考题	269
习题七	270
习题答案	273
附录	280
附录 1 某些元素及氧化物的相变温度、 相变热及恒压摩尔热容	280
附录 2 某些物质在 298K 的 $\Delta_f H_{m, B}^\ominus$	

	$\Delta_f G_{m, B}^\ominus$ 、 $S_{m, B}^\ominus$	283
附录 3	有机化合物的燃烧热	285
附录 4	某些化合物的标准恒压 摩尔热容	286
附录 5	不同元素在纯铁中溶解的标准摩 尔吉布斯函数	287
附录 6	某些反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的关系	287
附录 7	国际相对原子质量表	290

绪 言

§ 0-1 物理化学的任务

物质的运动按其特征,可分为机械的、物理的、化学的和生物等的几种基本形式。它们并不是各自孤立的,而是相互影响,相互制约的,彼此间存在着内在的联系。例如,化学变化与物理运动之间的联系很广泛且极其明显。物质的化学变化是物质内的原子或原子团的重新组合排列,是化学键破坏或重建的过程,常伴随着容积、压力和温度的变化,产生热效应、光效应和电效应。另一方面,各种物理因素的变化,如加热、加压、改变组成、光照和电磁场作用,又能引起或抑制化学变化的发生,改变其方向和速率。人们在长期的实践中注意到这种联系。所以,恩格斯曾将化学称为原子的物理学。在18世纪中叶,伟大的俄国科学家、唯物论者罗蒙诺索夫充分估计到化学与物理学相结合的重要性,第一个提出了“物理化学”这一概念,并于1752年首次讲授了这门课程并安排了实验。后来,工业的发展和生产的需求,促进了各门学科的发展并加强了学科之间的联系。19世纪中叶,蒸气机的广泛应用,促使人们对热功转换问题进行了广泛的研究,从而获得了能量相互转化的确切证明。在此基础上确立了热力学第一定律、热力学第二定律,并且逐步把物理学应用到化学中。1861年布特列洛夫化学结构理论的诞生和1869年门捷列夫元素周期表的伟大发现,标志着物理化学进一步的成熟与提高,使其逐步成为化学学科的一个独立分支。物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的基本原理和实验方法,探求化学变化规律的一门科学。

任何科学都是随着生产的发展和需要而发生和发展的。自然科学根据其研究对象而划分为各种学科。但总的目标都是为以下的三大长远目标提供科学依据和基础,即制备新的物质和材料、开发新的能源、发明和设计节约能量的机器设备。

就化学来说,应该为以下的具体任务提供科学依据和基础,即为制备新的产品寻求广泛易得的原料、设计既简便又快速的生产工艺、有效地利用反应能量、回收副产品、节约原材料。

解决这些问题要应用到各学科的基础知识,更需要有关生产部门的配合。而物理化学作为化学的基础,应解决以下的问题。

(1) 化学反应的方向和限度 化学反应在指定的条件下能否朝着预定的方向进行,如果能进行,则将达到怎样的限度,也就是说,反应达平衡时,其产物的最大产量是多少;化学反应过程中能量变化关系怎样,能提供多少能量;当外界条件如温度、压力、浓度改变时,反应进行的方向和限度又有何变化等,都是物理化学要研究的重要课题。这部分内容是化学热力学探讨的主要问题。

(2) 化学反应的速率及机理 对于一个能进行的化学反应,其反应速率有多大,是怎样进行的,经历了哪些过程(机理);外界条件如温度、压力、浓度和催化剂对反应速率有何

影响，在主要反应中如何抑制副反应的产生等，都是物理化学的重要研究课题。这部分内容属于化学动力学研究的问题。

(3) 物质结构与性能的关系 化学变化是一种宏观现象，其本质是由于物质内部分子、原子、电子的运动引起的，是物质的结构发生的变化。结构与性能间的关系问题，构成了物理化学的另一重要组成部分，属于量子化学研究的对象。对这部分内容，机械类各专业一般不讨论。

本书主要讲述化学热力学及化学动力学。首先介绍化学热力学的基本知识和基本理论，即热力学第一定律、第二定律、第三定律，然后讨论与热力学紧密相关的化学平衡、溶液及相平衡、表面现象和电化学，最后讨论化学动力学。必需的微观物质结构知识及分子运动论，已分别在普通化学及普通物理中讲解，本书不再讨论。

§ 0-2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学中的一个分支，它的研究方法与其它科学有着许多共同之处。总的来讲，都是“实践、认识、再实践、再认识”的过程。而实践是检验真理的唯一标准，此外再无别的标准。在实践过程中，人们对某一方面的问题积累了大量的感性知识后，再经过归纳分析，通过思维、判断和推理，提出假说或建立模型，总结规律。经过实践的反复检验，假说或模型如果和客观实际符合，则可成为公认的理论。在此过程中，人们也将会发现大量有待于解决的新问题，于是又进行总结新规律和新理论的过程。而认识和实践的每一次循环，人们的认识都将进入高一级的层次。这就是辩证唯物论的认识论，也就是科学的认识论。物理化学也不例外。

物理化学又有其特殊的研究方法，可以分为热力学的研究方法、统计热力学的研究方法和物质结构的研究方法。本书主要讲述热力学的研究方法。这种方法是通过大量质点的微观运动反映出的宏观平均性质（温度、压力和体积等）来研究过程的方向和限度。在处理问题时不需要知道体系内部物质的结构，也不需要了解过程的细节，而只需知道过程始末状态物理特性的变化。这种研究方法从一切实际可测的物理量的变化出发，归纳总结规律，其中不加任何假设，因此结论正确无误，方法简便可行，应用有效。这种热力学研究方法已成为许多学科的研究基础，广泛应用于物理学、化学、热工学、冶金学、医学、地质学等学科。

当然，热力学研究方法也有它的不足，它不能探讨变化的机理和速度。为了分析过程发生的机理及实质，还需要辅以微观理论，如结构化学、分子运动论、统计热力学和化学动力学等来完善和补充热力学的研究方法。

物理化学的实验方法大致可分为以下几种：

(1) 热力学方法 如温度、压力、体积的测定，热效应的测定，表面张力和粘度的测定等；

(2) 电磁学方法 如电极电位、电流、电阻的测定，偶极矩、磁化率的测定等；

(3) 光学的方法 旋光、折射率和光谱的测定；

(4) 原子物理学的方法 如放射性和同位素元素的应用，质谱分析等；

(5) 化学分析方法 如比色法、容量法和重量法等。

最后还应着重强调，研究物理化学必须坚持正确的辩证唯物主义观点和思想方法，一切

从客观实际出发，按照自然界的客观实际去认识世界，总结规律。然后再将此规律应用于客观实际去改造世界。而这些规律和理论的应用，如果超过客观实际范围，就会产生谬误。例如，克劳修斯提出了热力学第二定律和熵的概念，无疑是一个很大的贡献，但他将此定律无限推广应用于整个宇宙，于是得出荒谬的“热死论”。每一个从事科学研究的人，都必须自觉地应用辩证唯物主义的观点去认识世界和改造世界。

§ 0-3 物理化学与机械类热加工各专业的关系； 物理化学的学习方法

机械热加工专业，如铸造、焊接，金属材料与热处理等专业所接触的工艺，都属于高温的化学过程，其中涉及到化学反应、相变和溶解过程、界面化学、电化学和动力学的原理及理论。因此，物理化学是这些专业的技术基础理论课程，是为学习专业课程打基础的重要课程。另一方面，在生产实际中，制备新型材料、进行金属热加工、设计新工艺等都要应用到物理化学的基础知识及基础理论。在选择原材料、选用造型材料和加热介质；制备合金、焊条和配制淬火介质；精炼和熔焊金属；在金属表面渗入合金元素；进行热处理或浇注成型以及节约原材料，充分利用和开发能源；设计各种加热炉体；加强劳动保护和环境保护；防止金属腐蚀等方面，都要用到物理化学的基本原理。因此，从事金属热加工的科技工作者，应该深刻理解和熟练掌握物理化学基础知识和基础理论，并应适当了解和掌握物理化学的各种基本测试技术。只有这样，才能在工作中充分发挥其专业特长，避免产生盲目性。因此，机械类金属热加工各专业教学计划中安排了物理化学这门重要课程。它是为学生学习专业理论课和进一步开展金属热加工的课题研究所必需的。

学习物理化学时应注意以下几点：

(1) 扩大知识面，深刻理解各种知识之间的联系 物理化学的先行课有普通化学、普通物理学及高等数学，后续课有金属学、冶金原理、熔焊原理、热处理和固态相变等课程。要有意识地去体会本课程与先行课及后续课的关系。例如，在物理化学中要结合具体的体系、应用全微分、偏微分的概念，运算求解中要应用积分的规律。如果有意识地去体会它们之间的联系，不但能加深对高等数学抽象微积分的理解，还能更深刻地体会物理化学中体系的物理变量之间的因果关系。同样，在学习后续课程时，应用到物理化学基础理论时，也应有意识地去体会二者之间的关系。这样，能使自己所学的知识升华到更高层次。领会到科学的分工及其内在联系，进一步提高认识。

(2) 学习前人提出问题和解决问题的方法 通过物理化学的学习，不仅要掌握和应用科学的结论，更应该了解得出科学结论的过程及思维方法。通过这方面的学习，逐步培养自己独立思考、发现问题和解决问题的能力，掌握科学逻辑推理的方法。

(3) 通过实验，了解物理化学的基本实验方法及实验技能 只有这样，在将来开展科研和生产时，才能灵活选用这些实验方法。

第一章 热力学第一定律

(The First Law of Thermodynamics)

§ 1-1 引言

热力学是研究自然界中与热现象有关的各种状态变化和能量转化规律的一门科学。它的理论基础是热力学第一定律和热力学第二定律。对于完全隔离的体系，热力学第一定律指出能量是守恒的，热力学第二定律指出熵是不可能减少的。从这两个定律出发，经过严密的逻辑推理和数学分析，原则上可以得出描述宏观物体平衡性质的一切结论。本世纪又从经验事实总结出热力学第三定律，指出热力学温度的零度是不可能达到的。此定律的应用没有前两个定律广泛，但对平衡常数的计算具有重要意义。这些经验定律虽然不是通过其它定律推导出来，但它们的结论经过实践的检验都是完全正确的，具有高度的可靠性。

热力学的理论依据于经验，其结论不涉及物质的结构，属于现象性理论。正因为这样，热力学除具有可靠性的优点外，还具有普遍性。它的结论对于一切物质、一切变化过程皆适用。但热力学理论不能说明宏观变化的机理和速率，不能揭示变化过程的微观实质。尽管如此，热力学仍然不失为科学研究和生产实践所依据的重要理论。因为它能判断所研究的过程能否实现，这样可避免试验工作的盲目性，少走或不走弯路。另外，它还可确定过程进行的限度，这对于改善条件、提高效率、增加产量和节约原材料等方面具有重要意义。

本章主要论述热力学第一定律，也称为能量转化和守恒定律。自1840年起，焦耳通过各种实验证明了机械能、热能和电能之间的转化关系，从而求得热功当量（1 cal 等于 4.184 J）。焦耳实验为能量转化和守恒定律的建立奠定了坚实的实验基础。

19世纪，能量转化和守恒定律的发现，大大改变了人类对自然界的认识。定律揭示了表面看来毫无关系的力学、热学、电学和光学的内在联系，揭示了物理学和其它学科，特别是和化学的关系。

任何一种形式的能量输入物体以后，都将导致物体的状态变化，同时和周围环境产生各种形式的能量转换。而要定量地研究这些转换关系，就必须依据能量转化和守恒的原则建立数学公式。这就是热力学第一定律的内容和任务。

§ 1-2 基本概念

为了叙述热力学的研究方法，分析问题和进行严密的逻辑推理，首先对所用的术语和名词作一些规定。

一、体系与环境 (System and Surrounding)

在热力学中，为讨论问题的方便，把研究的对象称为体系。与体系密切相关的部分称为环境。体系与环境的划分完全是根据研究的需要人为规定的，具有任意性。体系与环境间的界面一般是真实的，但也可能是想象的。例如，冲天炉内有炉壁、铁水、炉渣和炉气四个

相，相与相间有界面分开。根据研究的需要可将其中任一相（或几相）作为体系，其它的三相（或几相）作为环境。但炉气与空气间并没有界面分开，为了讨论问题的方便，此界面可在想象中存在。

体系与环境之间的关系体现在物质与能量的传递上。按照物质和能量传递的不同情况，可将体系分为三种类型：

1. 封闭体系 (closed system) 只与环境间传递能量，而没有物质的传递。
2. 敞开体系 (open system) 与环境间既有能量的传递，也有物质的传递。
3. 孤立（或隔离）体系 (isolated system) 与环境间既无能量的传递也无物质的传递。实际上真正的孤立体系是不存在的，因为并没有绝对不传热的保温材料，更不可能完全消除外力场对体系的影响。而只要这些影响减少到可忽略不计的程度，仍然可近似地认为是孤立体系。在物理化学中有时为了研究问题的方便，把与环境有关的部分与原体系组合成一个新体系，此时也就符合孤立体系的条件了。所以，孤立体系往往是为了研究的需要人为假设的。

二、状态和状态函数 (State and State Function)

(一) 状态

体系物理和化学性质的总和称为状态。热力学中研究的状态为平衡态，即在环境影响因素不变的条件下，体系的各种性质不随时间改变。也就是说，在宏观体系内部虽允许存在某些微观的不均匀性，但不能出现粒子流和热流等。故体系内部必须满足：

1. 热平衡 (thermal equilibrium) 在体系没有绝热壁的情况下，体系与环境以及体系的各部分间没有温差，无热的传递；
2. 力平衡 (mechanical equilibrium) 指体系与环境及体系的各部分间没有力差存在。体系和体系内各部分长时间不发生因力的不平衡而引起的坐标（广义）位移。如体积、表面积和电量的变化；
3. 物质平衡 (material equilibrium) 指体系与环境间没有物质的交换，且体系内各部分的组成和物质的量不变。即体系内各物质间必须达到相平衡和化学平衡。

(二) 状态函数

描述体系状态的宏观性质，如物质的量 (n)、温度 (T)、压力 (p) 和体积 (V) 等，皆称为状态函数。因为它们的量值由状态单值确定。就是说，对于确定的状态，所有的状态函数都有确定的值。相反，当状态函数发生变化时，状态也就随之变化。故称状态的宏观性质为状态函数。

状态的性质之间是相互影响，相互制约的，体系的状态性质中只要有一个变化，必将引起其它性质的变化。例如，物质的量为 1 mol 的理想气体，其体积大小要受到温度和压力的制约。因为， n 、 T 、 p 和 V 之间必须满足状态方程 $pV = nRT$ (R 为摩尔气体常数)。所以，描述一定量理想气体的状态，只需要状态方程中的三个变量就够了。三个变量一经确定另一个变量则随之而定。对于较复杂的多组分体系，至少需要多少变量才能确定其状态，则要根据具体情况而定，其规律性将在后面讨论。

根据状态函数的定义，它应具有以下二特性：

1. 状态一定，状态函数单值确定；
2. 状态函数的改变量，仅取决于状态变化的始末态，与变化所经路径无关。这是很

容易理解的。例如，25°C的一壶水加热至100°C，经一次加热，或两次加热，其始末态的温差 (Δt) 总是75°C。显然， Δp 和 ΔV 的特性亦应如此。

可应用全微分的概念来表述状态函数的特性和处理它们的变化关系。设 x 为某状态函数，当从始态1变到末态2时，其微小变化量为 dx ，则

$$\Delta x = \int_1^2 dx = x_2 - x_1$$

如果是经过循环过程，状态复原，则

$$\oint dx = 0$$

由状态函数的基本特性可推论：如果状态变化后，某变量具有全微分的特性，则此变量必定是状态函数。此推论对于判断某变量是否为状态函数，具有重要意义。

根据状态函数与物质数量的关系，可将体系的性质分为强度性质和容量性质两类：

强度性质 (intensive property)：凡与体系中物质的数量无关的性质称为强度性质。因此，描述整体和其中某一部分的强度性质应是一致的，如温度、压力、浓度 (c) 和密度 (ρ) 等。

容量性质 (extensive property)：凡与体系中物质的数量有关的性质称为容量性质。因此，描述整体的容量性质应等于体系中各部分该性质之和。例如，在常温常压下，1 mol N_2 和 1 mol O_2 组成混合气体的体系，则整个体系物质的量就等于 2 mol。所以，容量性质具有加和性。如体积、质量等。

容量性质加以单位量的限制以后，就变为强度性质。例如，密度 (m/V)、摩尔体积 (V/n)、摩尔质量 (m/n) 等。

三、过程 (Process)

体系状态发生变化的历程，称为过程。按过程进行的特定条件可分为：

1. **恒温过程 (isothermal process)** 体系在环境温度不变的条件下发生的变化历程，称为恒温过程。由于环境温度恒定，则体系始末状态的温度不变。故此过程的温度必定满足：

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$$

2. **恒压过程 (isobaric process)** 体系在环境压力不变的条件下发生的变化历程，称为恒压过程。同理，此过程的压力必定满足：

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$$

3. **恒容过程 (isochoric process)** 容积不变的体系发生的变化历程，称为恒容过程。显然，体系的容积不变环境的容积也不变。

4. **绝热过程 (adiabatic process)** 体系在与环境间无热量交换的条件下发生的变化历程，称为绝热过程。

§ 1-3 热力学第一定律

一、热力学第一定律的表述

热力学第一定律是一个经验定律，它是能量转化与守恒法则在热力学中的应用和发展。

所谓能量守恒是指隔离体系的能量既不能创造，也不能消灭，它只能从一种形式转化为另一种形式，而各种形式能量的总和保持恒定。根据这一法则，显而易见，制造一种对外不断做功而又不需供给能量的机器是不可能的。历史上称这种机器为“第一种永动机”。

热力学第一定律是一个自然法则，带有普遍性。根据它可以解决许多科学实验和生产中的问题，具有重大的意义。在物理化学中，计算能量平衡、热量平衡、平衡常数和溶解度，以及计算相变温度等方面，都可借助热力学第一定律实现。用这些计算方法，往往可以解决那些难以测定的未知量，具有很大的实用价值。

热力学第一定律有多种说法。一般的表述是：热力学过程的能量守恒。也可用“在隔离体系中，储存的总能量保持不变”或“第一种永动机的制造是不可能的”来表述热力学第一定律。

物理化学研究的能量形式有两类，一类是体系内部物质所具有的能量(内能)；另一类是体系发生变化时与环境交换的能量，即热和功。显然，只有当体系的状态发生变化时后者才能发生。

二、内能 (Internal Energy)

体系内部物质所具有的能量，称为内能，用符号 U 表示。它包括分子的移动能及转动能、分子间的位能、分子中原子的振动能、原子内部电子的能量和原子核能等。但不包括体系整体运动的宏观动能，也不包括体系整体受外力场作用所产生的位能。因为在热力学中，体系的状态为平衡态，因而内能是体系处于平衡态时内部物质所具有的能量。热力学第一定律着重研究内能与热和功之间的转换关系。

由于物质内部结构和运动形式是多种多样的，所以，人们对物质内部各种相互作用的能量的认识，也是不断深化，永无止境的。体系内能的绝对值尚无法确定，但这并不影响应用它来分析体系能量的守恒及转化问题。因为热力学研究中并不需要知道内能的绝对值，而只需要知道体系变化前后内能的改变值 (ΔU)。

对于处于指定条件下，含有一定量物质的聚集态来说，其内能具有确定值。内能是体系的状态函数，且具有容量性质。

三、功和热 (Work and Heat)

功和热都是体系在变化过程中与环境间交换的能量。显然，如果离开过程，则不会产生功和热。所以，它们是与过程特性密切相关的物理量，而不是仅由状态确定的状态函数。在热力学中，分别用符号 W 和 Q 来表示功和热。由于它们不是体系的性质，所以体系发生变化时所做的微量的功和传递的热，只能分别用 δW 和 δQ 来表示，以区别于状态函数 (x) 微小变化的表示形式 dx 。

功和热的区别，在于能量传递的条件和存在的形式不同。此外，它们的“量”具有代数性。按照目前物理学和化学热力学的规定，以体系为基准来规定它们“量”的符号。即体系吸热或环境对体系做功， Q 或 W 的量值为正；体系放热或对环境做功， Q 或 W 的量值为负。

(一) 功

力学上将力乘以沿力的方向发生的位移，定义为功。物理化学中所讨论的功，概念更严密，内容更广泛。凡体系在外力的作用下，产生广义坐标的位移(距离、体积、面积和电量的变化等)时所传递的能量，皆称为功。因此，功也可以用强度性质和容量性质增量的乘积来度量，其单位名称是焦耳，用符号 J 表示。物理化学中常接触的功列于表 1-1。

表1-1 各种类型的功

功的类型	强度性质	容量性质增量	功的类型	强度性质	容量性质增量
机械功	力	距离变化量	表面功	表面张力	面积变化量
体积功	压力	体积变化量	电功	电位差	电量变化量

表中所列各种类型功中，以体积功最为普遍。因为，不论是在简单状态变化（无相变也无化学反应）、相变化和化学反应变化中，还是在没有任何条件限制的情况下，体积功往往都是不可避免的。它在能量衡算中具有重要的意义。其它类型的功（机械功除外）都是在特殊条件下才研究。例如，当体系的表面积相当大时，才研究表面功；当化学反应在特殊装置中进行时，才做电功。为了区别于体积功，将它们称为有用功，并以符号 W' 表示。

现举例分析体积功的计算方法。

如图 1-1 所示，设气缸处于恒温槽中，气缸内装有定量的理想气体。

气缸的横截面积为 \mathcal{A} ，装有一个对气缸壁无摩擦力、本身无质量的活塞。设有一外压力（external pressure） p_{ex} 作用于活塞上，则活塞上承受的总外力为 $p_{ex}\mathcal{A}$ 。体系内的气体反抗外力的作用，使活塞移动了 dl 的距离，此时，体系内的气体作用于活塞上的总力正好等于总外力，且方向相反，达到力的平衡。以符号 p_{op} 表示气体作用在活塞上的压力，则气体对活塞作用的总力应为 $p_{op}\mathcal{A}$ 平衡时，

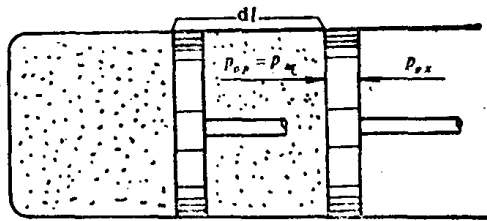


图1-1 气体的压缩功

$$p_{op}\mathcal{A} = -p_{ex}\mathcal{A} \quad (1-1)$$

体系做的功为：

$$\begin{aligned} \delta W &= p_{op}\mathcal{A} dl \\ &= -p_{ex}\mathcal{A} dl \\ &= -p_{ex}dV \end{aligned} \quad (1-2)$$

当活塞产生位移的方向与 p_{op} 的方向相反时，即 $dl < 0$ ，则 $dV < 0$ 。显然，根据 (1-2) 计算的功量值应为正。表示环境对体系做了功，气体被压缩。此结论与功量符号的规定是一致的。

当活塞产生位移的方向与 p_{op} 的方向相同时，即 $dl > 0$ ，则 $dV > 0$ 。根据式 (1-2) 计算的功量值应为负。表示体系对环境做功，气体膨胀。此结论与功量符号的规定也是一致的。

经分析可知，式 (1-2) 为体积功的计算式。功量值的正或负，取决于 dV 的负或正。

例1-1 如图 1-2，1 mol 理想气体由 0°C ，101.3 kPa ($1.01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 或 1 atm) 的始态，分别经 I、II 两种途径到达 0°C ，50.7 kPa (0.5 atm) 的终态。试计算两种途径所做的功。

途径 I：向真空作恒温膨胀；

途径 II：反抗恒定外压作恒温膨胀。

解 如图 1-2，始态体积为 22.4 L，终态体积为 44.8 L，即分别为 0.0224 m^3 和 0.0448 m^3 。

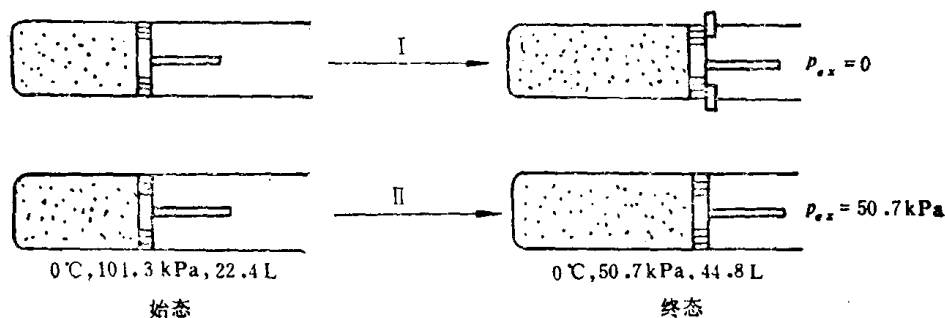


图1-2 功与途径的关系

体积功的计算式为 $\delta W = -p_{ex}dV$ 。则

$$W_I = -p_{ex}(V_2 - V_1) = -0 \times (0.0448 \text{ m}^3 - 0.0224 \text{ m}^3) \\ = 0$$

$$W_{II} = -50.7 \text{ kPa}(0.0448 \text{ m}^3 - 0.0224 \text{ m}^3) \\ = -50700 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 0.0224 \text{ m}^3 \\ = -1.136 \text{ kJ}$$

从此例题的计算结果可知，由始态变化到末态，虽然都是恒温过程，但由于途径不同，体系所做的功量不等。而且，在始末态相同的情况下，外压力（或者说阻力）越大，体系所做的功越大。如果阻力为零，则体系膨胀不用做功，进行自由膨胀。功是与途径有关的物理量，也称为过程函数（path function）。因此，计算功量时，必须分析状态变化的具体途径。

（二）热

体系和环境间的温度差引起的能量交换，称为热。显然，传热时热交换双方的温度应发生变化。但体系状态变化的特性不同，温度变化的方式也不一样。例如，25°C水被加热至100°C，体系吸热引起明显的温度变化。这种过程传递的热，一般称为显热。如果100°C的液态水，在101.3 kPa条件下吸热，变成100°C的水蒸汽，每克水虽吸收了2.259 kJ的热量，但体系并不显示温度的变化。吸收的热全部用来克服分子间的作用力，体系发生了相变。此过程传递的热，一般称为相变潜热，这时温度的变化反映为环境热源的降温。而在实际进行的化学反应中，显热和潜热往往同时产生。

热和功一样也是过程函数，热量的传递是与途径有关的。例如，在恒容条件下和在恒压条件下，加热25°C的液态水，使其变成100°C的液态水，所吸收的热量是不等的。因为前者吸的热（ Q_V ），全部用来升高体系的温度，而后者吸的热（ Q_P ）除了用来升温外，还要用于做膨胀功。所以， Q_P 大于 Q_V 。

根据SI单位制的规定，热量的单位也采用J。在以往的物理化学教材中多采用卡(cal)，它们之间的关系是 $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。

四、热力学第一定律的数学表示式

在指定条件下，在从始态变化至末态的过程中，封闭体系可能对环境做功和放热，也可能从环境得到功和吸热。过程完成后，就可能引起体系内能的变化。按照能量守恒和转化定律， ΔU 、 Q 和 W 的代数值间有以下恒等式：

$$\Delta U = Q + W$$

(1-3)

当体系发生微小变化时, 上式可写成

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-4)$$

式(1-3)和(1-4)就是对封闭体系而言的热力学第一定律(有些书中热力学第一定律的表达式为 $\Delta U = Q - W$, 则功的符号规定与本书正好相反)的数学表示式。

式(1-3)和(1-4)中的 W 代表体系所做的总功, 等于体积功和非体积功之和。所以, 封闭体系的热力学第一定律的表达式又可写为

$$\Delta U = Q + W + W' \quad (1-5)$$

$$dU = \delta Q - p_{ex}dV + \delta W' \quad (1-6)$$

对于只做体积功的过程

$$dU = \delta Q - p_{ex}dV \quad (1-7)$$

在应用以上各式时, 应注意

1. ΔU 、 Q 和 W 的单位皆用J。
2. ΔU 为状态函数的改变量, 其值仅仅取决于始末状态, 与体系变化的路径无关。
3. Q 和 W 为过程函数, 它们的数量不仅与始末状态有关, 还与体系变化的具体途径有关。

例1-2 101.3kPa压力下和100°C时, 1mol水变成同条件下的水蒸汽。计算该过程的 ΔU 、 Q 及 W 。已知蒸发 10^{-3} kg水需吸热2271J; 在上述条件下, 1kg水的体积为 $1.043 \times 10^{-3} \text{m}^3$; 1kg水蒸汽的体积为 1.677m^3 ; 水的摩尔质量为 $18.02 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 $Q = 18.02 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{mol} \times 2271 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 40.92 \text{ kJ}$

$$W = -p_{ex}(V_{\text{气}} - V_{\text{水}}) = -101.3 \times 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} (1.677 - 1.043 \times 10^{-3}) \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ \times 18.02 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{mol} = -3.059 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 40.92 \text{kJ} - 3.059 \text{ kJ} \\ = 37.86 \text{ kJ}$$

例1-3 同上例的始末态。100°C的水, 处于101.3kPa时为液态, 现在使外压突然降到零, 液态水汽化。当水蒸汽在100°C下膨胀至压力等于101.3kPa时, 设法使其停止膨胀, 达到和上例相同的末态。求 ΔU 、 Q 和 W 。

解 此题的始末态和上例完全相同, 则 ΔU 和例1-2一样, 即

$$\Delta U = 37.86 \text{ kJ}$$

由于
所以
因为
所以

$$p_{ex} = 0$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 37.86 \text{ kJ}$$

§ 1-4 焓 (Enthalpy)

热力学第一定律用于具体过程将有具体的形式。在科学实验和生产实际中常接触的过程有两类: 一类是在常压下进行的过程, 如相变、化学反应、某些冶金反应、焊接和热处理等, 都可认为是在恒压下进行的过程; 还有一类是恒容过程, 在密闭容器中进行的化学反应, 以及某些体积变化可忽略不计的凝聚体系的相变过程, 都可以认为是恒容过程。这两类过程的