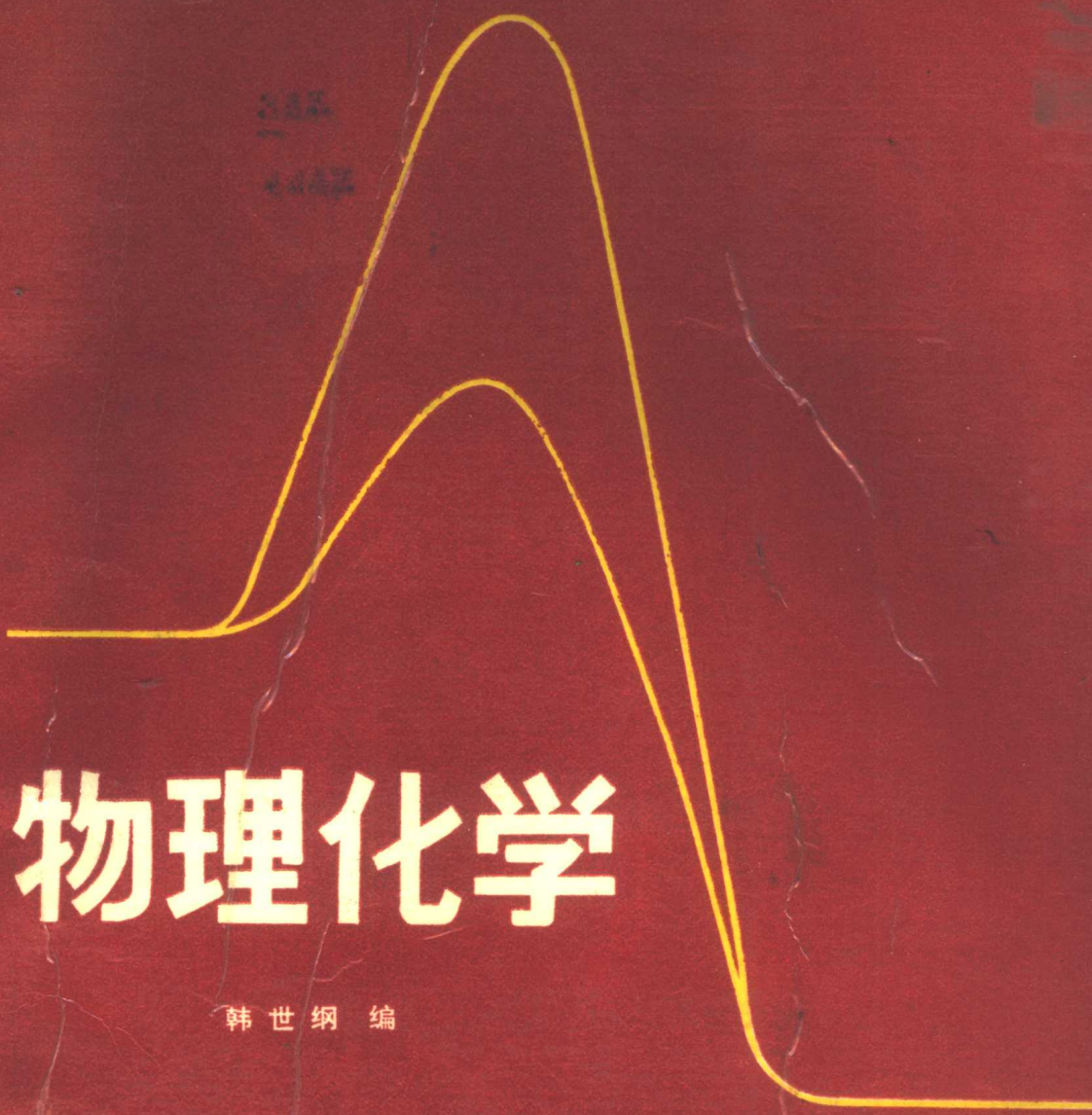


* 845679



物理化学

韩世纲 编

Wuli Huaxue

物 理 化 学

韩 世 纲 编

西安交通大学出版社

内 容 提 要

本书是工科院校各材料专业,包括无机材料、有机和高分子材料、金属材料及其热加工等专业使用的物理化学教材。全书包括十章:经典热力学基础(I),经典热力学基础(II),化学平衡,溶液,相平衡,电化学电池和电动势,表面现象,量子理论简介,统计热力学基础,化学动力学基础等。各章均有习题并附有答案。

全书内容基本上符合工科物理化学课程指导小组制订的“工科物理化学教学基本要求”(草案),所以也可供化工、冶金、轻工等专业使用。

物 理 化 学

韩世纲 编

责任编辑 黄德琇

●

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路28号)

西北电讯工程学院印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

●

开本 787×1092 1/16 印张 19.5 字数: 471 千字

1987 年 8 月第 1 版 1987 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1—3 500 册

ISBN7-5605-0015-3/O-8

书号: 13340·154 定价: 3.60 元

前 言

本书是供工科院校各材料专业,包括无机材料、有机和高分子材料、金属材料及其热加工等专业使用的物理化学教材。和已有的同类型教材比较,在内容安排上有如下两个较大的区别。

一、鉴于目前国内外的普通化学或无机化学教程中都不同程度地引进和应用了化学热力学的一些基本概念和结论,因此本书在与经典热力学相关的各章中,在保持系统性的条件下,注意与各先修课程的衔接性。在阐述基本原理时,力求简要而不失严谨,有重复但旨在提高。

二、这类专业一般都不另设微观描述的化学课程。为了使这些专业的学生能有机会接触到在了解物质结构和微观反应动力学中所必需的一些量子的和统计的基本知识,本书增设了量子理论和化学统计热力学基础两章,供各校根据实际情况选用。这样安排也是笔者想改革这类专业的物理化学教材的一个尝试。

书中各章末附有习题,用来说明基本原理,其中约80%附有答案(习题的详细题解另行编印)。

全书内容基本上满足1985年工科物理化学课程指导小组制订的“工科物理化学教学基本要求”(征求意见稿),所以也可供化工、冶金、轻工等专业使用。

笔者要感谢西北大学申洁如教授,她详细审核了本书的原稿并提出了许多建设性意见;还要感谢本书责任编辑黄德琇副教授的大力支持和帮助。

参加本书编写工作的有上海交通大学刘若萍同志和徐秀桃同志。

限于编者的水平和经验,书中的错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

1986年元旦于
西安交通大学

目 录

第一章 经典热力学基础 (I)

§ 1—1	基本概念	1
§ 1—2	热力学性质和全微分	5
§ 1—3	热力学第一定律	7
§ 1—4	等容过程和等压过程, 焓	10
§ 1—5	热容	12
§ 1—6	纯物质的焓和内能	15
§ 1—7	第一定律在热化学中的应用	18
	习题	26

第二章 经典热力学基础 (II)

§ 2—1	可逆过程	29
§ 2—2	用态函数作为过程判据的需要	30
§ 2—3	卡诺循环和卡诺原理	31
§ 2—4	熵和可逆过程热温商	32
§ 2—5	熵和不可逆过程热温商	33
§ 2—6	热力学第二定律的数学式	34
§ 2—7	自由能与自由焓	35
§ 2—8	定组成闭合相的热力学基本方程及其应用	37
§ 2—9	敞开相热力学基本方程和化学势	42
§ 2—10	化学反应和相变化的自由焓变化及其平衡条件	44
§ 2—11	纯物质的化学势	45
§ 2—12	理想的气体混合物中各组元的化学势	46
§ 2—13	热力学第三定律和标准熵	47
	习题	49

第三章 化学平衡

§ 3—1	等温反应的自由焓变化——范特荷甫(van't Hoff)等温方程式	52
§ 3—2	化学平衡常数	55
§ 3—3	平衡常数的计算	59
§ 3—4	平衡常数(或 ΔG°)和温度的关系——等压方程式	61
§ 3—5	用吉布斯函数计算平衡常数	66

§ 3—6	各种因素对平衡的影响	68
§ 3—7	平衡组成的计算	69
§ 3—8	同时平衡	72
	习题	73

第四章 溶 液

§ 4—1	偏摩尔性质	76
§ 4—2	拉乌尔定律和理想溶液	79
§ 4—3	亨利定律和理想稀溶液	81
§ 4—4	实际溶液和活度	84
§ 4—5	不同标准态活度间的换算	87
§ 4—6	活度测定举例	88
§ 4—7	实际溶液的热力学性质	90
§ 4—8	溶液中的化学平衡	91
§ 4—9	气体在金属中的溶解平衡	94
§ 4—10	分配平衡	95
§ 4—11	溶液的凝固平衡	96
§ 4—12	电解质溶液	99
	习题	102

第五章 相 平 衡

§ 5—1	相律及其应用	105
§ 5—2	单元系的相平衡	109
§ 5—3	单元系状态图	115
§ 5—4	二元状态图概论	117
§ 5—5	有限互溶双液系	119
§ 5—6	低共熔混合物系	121
§ 5—7	连续固溶体体系	123
§ 5—8	有限固溶体体系	125
§ 5—9	形成化合物体系	127
§ 5—10	固态转变体系	129
§ 5—11	二元状态图的实例	132
§ 5—12	状态图的实验制定	134
	习题	137

第六章 化学电池和电动势

§ 6—1	电池的电动势	141
-------	--------	-----

§ 6—2	可逆电池的热力学	143
§ 6—3	可逆电极	145
§ 6—4	电极的还原电位	146
§ 6—5	电极的分类	149
§ 6—6	标准电极电位的测定和计算	151
§ 6—7	扩散电位	153
§ 6—8	浓差电池	154
§ 6—9	可逆电池的应用	155
§ 6—10	离子选择膜电极	157
§ 6—11	熔盐电池	158
§ 6—12	固态电解质电池	159
§ 6—13	电极的极化	160
§ 6—14	金属的钝化	163
§ 6—15	金属的电化学腐蚀	164
§ 6—16	金属的电化学防腐蚀	166
	习题	167

第七章 表面现象

§ 7—1	表面自由焓和表面张力	170
§ 7—2	表面张力和结构、温度及组成的关系	171
§ 7—3	润湿现象	172
§ 7—4	曲面上的附加压力	174
§ 7—5	液体蒸气压和分散度的关系	175
§ 7—6	从蒸气中成核的热力学	176
§ 7—7	从液体或溶液中结晶时的过饱和现象	179
§ 7—8	新相的生成和介稳状态	181
§ 7—9	溶液表面上的吸附	182
§ 7—10	气体在固体上的吸附	182
§ 7—11	固体自溶液中吸附	188
§ 7—12	表面活性剂及其应用	189
	习题	192

第八章 量子理论简介

§ 8—1	微观粒子的运动特点	194
§ 8—2	波函数和薛定谔方程	197
§ 8—3	箱中的粒子	200
§ 8—4	一维谐振子	205

§ 8—5	刚性转子	209
§ 8—6	类氢原子和原子轨道	212
§ 8—7	氮原子	214
§ 8—8	氢分子和分子轨道法	215
§ 8—9	金属和半导体	219
	习题	222

第九章 统计热力学基础

§ 9—1	分布和微观状态数的概念	224
§ 9—2	粒子在能级上的分布	227
§ 9—3	分布定律	228
§ 9—4	以分子配分函数表示热力学量	230
§ 9—5	配分函数的分解	231
§ 9—6	平动配分函数	232
§ 9—7	转动配分函数	234
§ 9—8	振动配分函数	236
§ 9—9	电子配分函数	237
§ 9—10	理想双原子分子气体的热力学性质	237
§ 9—11	平衡常数的统计表示	239
§ 9—12	理想原子晶体的热力学	242
	习题	243

第十章 化学动力学基础

§ 10—1	反应速度	245
§ 10—2	浓度对反应速度的影响	246
§ 10—3	反应速度式的测定	249
§ 10—4	反应机理	250
§ 10—5	温度对反应速度的影响	253
§ 10—6	碰撞理论	256
§ 10—7	过渡态理论	259
§ 10—8	分子反应动力学简介	262
§ 10—9	链反应	266
§ 10—10	扩散过程	270
§ 10—11	溶液中的反应	272
§ 10—12	多相反应	274
§ 10—13	电极过程动力学	275
	习题	278

附录 A 国际原子量表(1979)	282
附录 B 国际单位制和常用单位换算	283
表 B—1 基本SI单位	283
表 B—2 导出SI单位	283
表 B—3 SI词冠	284
表 B—4 常用换算因数表	284
表 B—5 近似的能量换算因数表	285
附录 C 常用物理常数和常用关系	286
附录 D 物质的性质	287
表 D—1 25°C 标准热力学性质	287
表 D—2 25°C 水溶液中物质的标准热力学性质	291
表 D—3 一些物质的相对 $H^\circ - H_{298}^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	293
表 D—4 根据 H_{298}° 的吉布斯函数	294
表 D—5 根据 H° 的吉布斯函数	295
表 D—6 双原子分子的性质(同核分子)	298
表 D—7 双原子分子的性质(异核分子)	299
习题答案	300

第一章 经典热力学基础 (I)

经典热力学主要从能量观点出发,研究宏观平衡体系的性质并建立平衡的一般规律。它最初只研究热和机械能的相互转换,所以历史上留下了这个名不符实的名称——热力学。

物理化学中研究热力学的主要目的是为了确定一个变化的方向和限度。例如化学中需要知道一个化学反应或相变化在何种条件下才能自动发生。若变化的自发性已经肯定,还希望进一步知道可能得到的产率是多少,以及如何选择变化的最优条件(如温度、压力等)。这些问题都能用热力学解决。

热力学理论是唯象理论。它的全部内容是建立在由自然界的宏观现象归纳而成的几条基本定律上面,用数学方法推论演绎而成。它适用于大量粒子所组成的宏观体系,且不涉及物质的微观性质或结构。

热力学理论是根据实验结果建立的,它的推论有高度的准确性(只要在推论过程中不加入其它假设),它不考虑物质结构,其应用范围不受体系特性限制而有极大的普遍性,这是热力学被广泛应用于各种学科,如物理、化学、工程、生物等的原因,以上都是它的优点。它的局限性是:第一,它是宏观理论,不能用来研究微观世界的问题,如物质的结构或变化的机理等;第二,它只给出物质各种宏观性质间的一般关系,而对于物质性质本身(例如热容或熵值是多少)则不能作出任何估计,根据物质的结构预见其物理-化学行为是统计热力学和量子力学的任务;第三,经典热力学只讨论不随时间而变的平衡态,在它所用的各变数中不含时间,所以它的结论没有时间性,例如热力学能回答在指定条件下一个化学反应有无可能发生,以及发生到什么限度,但完全不能肯定它在何时发生以及以怎样的速度发生,凡涉及与时间有关的问题,如热传导、扩散或化学反应速度等,经典热力学就无能为力了。

§ 1—1 基本概念

a. 体系及其分类

体系是客观世界中的一部分物体(包括一定种类和一定数量的物种),被我们用确定的界限把它和其它物体区分开来,作为研究的对象。体系以外,和它直接或间接发生相互作用的其它物体概称环境。体系和环境的划分并无什么特定原则,完全取决于问题的性质和讨论的方便。不过,除在微观世界的研究中,可以选取为数不多的粒子,如分子、原子或其它基本粒子作为体系,一般体系,特别是用热力学方法处理的体系,总是拥有大量的(例如1摩尔)分子或原子。

体系与环境间的相互作用不外是能量传递和物质交流*。既有能量传递又有物质交流的体系,称为敞开体系;仅有能量传递而无物质交流的体系,称为闭合体系;既无能量又无物质

* 能量本是物质存在的一种形式。每当有能量传递,必然也有物质传递,因此在严格意义上并不存在真正的闭合系。不过在一般变化中,能量传递的量是如此之小,以致相应的质量变化测量不出,所以我们仍能抽象定出闭合系。

传递的体系，称为孤立体系。绝对的孤立体系是没有的，因为事实上只能使体系受环境的影响减小，而不能完全隔绝。不过当这种影响已降低到极不重要的位置时，便可相对地说该体系是孤立体系。在物理化学中主要研究闭合体系。今后除非特别指明，所谓体系都指闭合体系而言。

按照体系内包含相数的多寡，可将体系分为单相系(或均匀系)和复相系(或不均匀系)。前者体系内包含一个相，后者包含多个相。相是指宏观(用肉眼或普通显微镜看)均匀部分。均匀的标志是每种宏观的物理性质和化学性质都是均一的*。复相系的特征是系内有多种在性质上互有区别的均匀部分存在，各部分之间被一些明显的界面隔开，且可用机械方法使它们互相分离。

一种物质可以因物理状态不同而形成几种不同的相，如水、冰、水蒸汽是由于聚集状态不同而形成的三相；石墨和金刚石是由于晶型不同而呈两相。不同的物质也可构成单一的相，如气体混合物、溶液、固溶体等。其次相数不同于聚集态的数目。气体一般能以任何比例相互混合，所以只有一个气相。几种液体或固体混合后，视其相互溶解与否，可成为单相如水-酒精溶液或铜-锌固溶体，或为复相如水和油的浊液，铋和镉的共晶体等都是双相系。此外，一个相必然是均匀的，但不一定是连续的，它可能分散成许多晶粒或液滴。例如油分散在水中，可能水为连续相，油呈不连续相。

按照体系内所含组元(或组分)数的不同又可将体系分为单元系和多元系。组分数是指构成体系内各相所需的最少的化学物质的数目。例如水蒸气、水和冰形成单元三相系，虽然水中除有 H_2O 外还有 H_3O^+ 、 OH^- 离子以及由于氢键形成缔合程度不同的缔合体 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ，但只要一种化学物质——水就能构成体系内的三个相。食盐水溶液是二元单相系，尽管除有 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 H_3O^+ 和 OH^- 外，还有 Na^+ 和 Cl^- 以及这些离子的水合物等。

b. 平衡

一个宏观尺度的体系有许多可以观测的宏观性质——热力学性质，如温度、压力、体积、密度、介电常数、磁化率等。由于外界的影响或内在的原因，体系的这些性质可能不断地随时间而变，我们称这类体系为非平衡的。若在指定的外界条件下，体系的一切宏观性质均不随时间而变，则称该体系处于平衡态。显然这里所说的平衡和力学上的平衡有所不同。后者只要求单纯的静止，前者不仅静止，而且要求能观测到的一切宏观性质都不随时间而变。

从微观角度看，体系到达平衡并非分子运动陷于停止。例如平衡时气体的温度或压力有定值，是由于分子的运动速度或能量获得稳定的统计分布；化学反应到达平衡时各物质的浓度所以能保持恒定，是由于正向反应速度等于逆向反应速度。因此，热力学上的平衡在微观上是动态平衡。

另外，这里所谓的平衡也是个相对概念。例如氢和氧的气体混合物，即使它有均匀的温度、压力和浓度，满足了热平衡、力学平衡和扩散平衡等条件，但它对氢-氧化合成水的化学反应而言可能未达平衡，因而体系的组成仍可能随时间而变。即使对这个化学反应已经达到

* 在无外场(重力场、电磁场等)存在时，相的这个定义是充分的。相的更一般定义是体系内这样的一种独立部分，其中各区域的每种强度性质或是完全相同，或是若有不同也是连续地改变。例如一瓶气体，由于重力场的作用而使其密度随高度而变；或者由于温度场的存在使气体各部的温度不均一。但这种变化是连续的，所以仍然是一相。

平衡,但对其他可能的反应(例如氢气、氧气分解为原子的反应)或核反应未必到达平衡。所以绝对的平衡是没有的。不过,若在通常温度且无催化剂存在时,化学反应和核蜕变的速度是如此缓慢,以致体系的性质随时间的改变小于实验仪器的分辨率,上述体系便可相对地认为处于平衡。这在理论上相当于对体系加上了一些不能发生化学反应或核蜕变的限制。

c. 体系的状态和状态的描述

在指定一组条件下,体系到达平衡时,它的所有宏观性质各有定值,我们说该体系处于某一定的平衡状态(以后简称状态),即体系的状态是由其宏观性质的集合来决定。

经验表明,体系在某个状态时,它的各性质之间并非彼此独立而是有一定的依赖关系:即体系的所有性质中只有少数几个是独立的,指定了几个独立性质,其余性质也就随之而定,体系的状态也就确定。例如对于指定了化学成分的气体,在通常情况下,只要指定它的温度和压力,则其摩尔体积、密度、介电常数……等性质便都随之而定,该气体的状态便被确定。或者,指定了该气体的温度和摩尔体积,则其压力、粘度等也就不能随意变化。通常把体系的各宏观性质看成确定体系状态的热力学变数,体系的状态便由指定它的化学成分、物理状态和独立热力学变数的方法来确定。上述结论是对单相系而言的。对于复相系,它的状态就用规定各相的状态的办法来确定。

一个体系的独立变数的数目究竟是多少,只能由实验确定,而且往往随体系的个性及实验条件等而变。例如对于纯粹的气体、液体或各向同性的固体,独立变数通常是2;对于混合相(如气体混合物、溶液或固溶体)便要加入浓度变数;若考虑外场(重力场、电磁场等)的影响,又要增加场强这类变数;对于高度分散的体系,还应该考虑表面积的大小等。

至于确定体系的状态究竟选用哪些性质作为独立变量,则是可以任意的。但独立变数选得适当,在处理问题时会有不少方便。

d. 态变化及其记述

体系在某一状态时,它的化学成分、物理状态和所有的宏观性质均有定值。这些性质中若有一种或多种发生了改变,体系的状态便有了变化。我们把变化以前的状态称为始态,变化以后的状态称为终态,而把体系由始态向终态的过渡称为态变化。态变化可以是不改变化学成分和物理状态的简单变化(例如仅是改变体系的温度或(和)压力),也可以是相变化(物理状态的改变,如熔化、升华、蒸发等物质聚集态的改变或晶型转变等)或化学反应(化学成分改变)。

热力学所关切的是在态变化中体系的某些性质的改变值。即将阐明(见§1-2),因体系性质的改变值只决定于变化的始态和终态,所以在热力学中,允许用只记出始态和终态的办法来记述一个态变化,而无需说明变化的中间途径,举例如下:

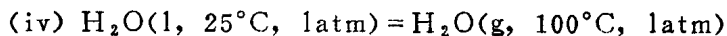
(i) 简单变化: $\text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 25^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C})$ 。

(ii) 相变化: $\text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(g, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C})$ 。

(iii) 化学变化: $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g); (P = 1\text{atm}, t = 25^\circ\text{C})$

式中物质的量均以摩尔为单位。符号 atm 是大气压 ($1\text{atm} = 101325\text{Pa}$) 的缩写。s、l、g 分别表示固体、液体和气体。若固体有几种晶型,应指明是何种晶型参与变化。如式(iii)中的碳指石墨而非金刚石。若变化前后温度和压力不变,可将它们记于方程式的后面从简记载。例如(iii)表明始态是1摩尔石墨(12.0克)和1摩尔氧气(16.0克);终态是1摩尔二氧化碳气(28.0克)。变化前后的温度、压力分别是 25°C 和 1 大气压。

值得注意的是相变化和化学反应常在等温等压下讨论，这是为了使其中不包括简单变化而突出相变化和化学反应本身的特点。即使相变化或化学反应不是等温等压地完成，我们可以把它分解为等温等压的步骤和另一些简单变化之和。例如态变化



是变化(i)、(ii)之和。

e. 状态方程

前面谈到，体系的各种性质中，只有少数几个是独立的。任何其余的性质都可表示为这些独立性质的函数。对于只有两个独立变量的纯气体、液体或各向同性的固体，有三个重要的基本变量即温度 T 、压力 P 和体积 V 。此三者中任何一个都可表示为其它两个的函数：

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

或

$$F(T, P, V) = 0 \quad (1-1)$$

这就是通常所说的某给定体系的状态方程。

知道了一个体系的状态方程，就能够用热力学理论推定它的多种平衡性质。一个物质的状态方程的具体形式与物质的本性和实验条件等有关。它依靠实验测定或借微观理论导出，而仅用热力学理论是得不出结果的。以后会看到，低密度气体的状态方程一般较为简单；高密度气体、液体及固体，因其分子间相互作用力的复杂性，它们的状态方程很难甚至不能用简单函数表达。在许多场合，我们往往只将实验测得的 P - V - T 数据作图或列表，而不用解析方程式表达它们三者之间的联系。

例如，对于低密度气体——理想气体，它的状态方程是

$$PV = RT \quad (1-2)$$

其中 V 是气体的摩尔体积， R 是气体常数，其值如下：

R	8.31441	0.08205
单位	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

表中升(l)和大气压(atm)都是非国际单位，化为国际单位为：

$$1\text{l} = 1\text{dm}^3, 1\text{atm} = 101,325\text{Pa}.$$

真实气体不同程度地偏离理想气体，其状态方程往往是对式(1-2)作不同形式的半经验修正。例如常见的有：

范德华(van der Waals)方程：

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-3)$$

a 和 b 是经验常数；

维里(Virial)方程：

$$PV = RT + AP + BP^2 + CP^3 + \dots \quad (1-4)$$

A 、 B 、 C 等是依赖于温度的经验常数，

固体、液体的可压缩性和热膨胀性都很小，一般可以近似地把它的状态方程取为

$$V = \text{常数} \quad (1-5)$$

较高一级的近似是假设其体积随温度、压力线性变化

$$V = V_0(1 + \alpha T - \kappa P) \quad (1-6)$$

α 和 κ 是经验参数, 这相当于假设体积的温度系数 $\partial V/\partial T$ 或体积的压力系数 $\partial V/\partial P$ 均为常数。

§1—2 热力学性质和全微分

热力学性质是宏观物理量, 它是某种微观量的统计平均值。例如温度是分子平均动能的平均量度, 压力是分子的动量变化率的统计贡献等。

性质分为两类。一类是外延性质或容量性质, 它有加和性, 即一个相的某种性质的总值等于它们各部分的性质之和, 如质量、体积等。另一类称为内定性质或强度性质, 它在一个相中有均一值, 与相的尺寸无关, 如温度、压力、密度、浓度等。两个外延性质相除后所得的比量是内定性质。例如质量和体积之商——密度、或体积和物质的量之商——摩尔体积等都是内定性质。

体系在指定的状态, 它的任何一个性质必有一个、也仅有一个定值, 与体系到达这一状态的历程无关。即性质 Z 是体系状态的单值函数(简称态函数)

$$Z = Z(\text{状态}) \quad (1-7)$$

这是热力学性质的极重要特征, 由此可作如下两个推论:

(i) 当体系由态 A 变到态 B 时, 不管变化的路线如何, 体系某性质的改变值 ΔZ (通常以增量形式表示) 必等于该性质在终态时的数值 Z_B 和在始态时的数值 Z_A 之差。

$$\Delta Z_{A \rightarrow B} = Z_B - Z_A \quad (1-8)$$

即性质的改变与变化的路线无关, 而仅决定于变化的始态和终态。

(ii) 若体系由某态出发, 经历一系列变化后, 最终返回原态(即体系完成一循环过程), 体系的每个性质都必须恢复到它原先的数值, 即循环过程中体系性质的变化是零。

若将无限小过程中, 性质 Z 的无限小改变记为 dZ , 上述两个推论分别获得如下的数学表示:

(a) dZ 的线积分与路线(设沿 α 、 β 两条路线求积)无关, 而仅决定于始终两态

$$\int_{(\alpha)}^B dZ = \int_{(\beta)}^B dZ = Z_B - Z_A = \Delta Z_{A \rightarrow B} \quad (1-9)$$

(b) dZ 的任意环状线积分为零

$$\oint dZ = 0 \quad (1-10)$$

数学上可以证明*, 方程式(1-9)、(1-10)以及 dZ 是全微分, 三者是等价的。对于一个二元微分表达式

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (1-11)$$

它是全微分的必要、充分条件, 是满足欧拉(Euler)关系:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1-12)$$

* 可参看清华大学《高等数学》, 下册, p 776~778, 人民教育出版社(1964)。

当 Z 为态函数时, 欧拉关系容易验证如下: 取 Z 为某两个独立变量的函数并求其全微分

$$Z = Z(x, y) \quad (1-13)$$

$$\begin{aligned} dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \\ &= M dx + N dy \end{aligned} \quad (1-14)$$

其中

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \quad (1-15)$$

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \quad (1-16)$$

dZ 与变化的路线无关, 所以对 Z 求偏导的次序可以变化

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

这就是式(1-12)。热力学中称(1-12)式为互易关系式, 能够从它导出许多联系各热力学性质的关系式(参见 § 2-8)。

令式(1-14)中 $dZ = 0$, 又得到另一个有用的式子

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial Z} \right)_x = -1 \quad (1-17)$$

例如从状态方程式(1-1)有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \quad (1-18)$$

它给出了体积的压力系数($\partial V/\partial P$)、压力的温度系数($\partial P/\partial T$)和体积的温度系数($\partial V/\partial T$)三者间的关系。

[例 1-1] 证明遵守波义耳(Boyle)定律(恒温时气体的体积和压力成反比)和盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律(恒压时气体的体积和温度成压力正比)的气体, 其状态方程是:

$$PV = RT$$

V 是摩尔体积。

解: 摩尔体积是体系的性质, 从状态方程 $V = V(T, P)$ 其全微分为:

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

据波义耳定律和盖-吕萨克定律求出 $\partial V/\partial P$ 和 $\partial V/\partial T$ 是

$$V = \frac{k}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{k}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

$$V = k'T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = k' = \frac{V}{T}$$

由此有

$$dV = -\frac{V}{P} dP + \frac{V}{T} dT$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} = 0$$

$$d \ln V + d \ln P - d \ln T = 0$$

$$d \ln \left(\frac{PV}{T} \right) = 0$$

积分结果

$$\ln\left(\frac{PV}{T}\right) = \ln R$$

即

$$PV = RT$$

§ 1—3 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。它是辩证唯物主义的一个根本原理——物质及其运动不灭原理在自然科学中的具体表现。

早在17世纪中叶，随着牛顿(Newton)力学建立，纯动力学体系内的机械能守恒原理即已建立。但当时对热现象及其本质无所认识，所以在许多非保守体系(内部存在如摩擦等消耗性力的体系)中，能量守恒原理似乎并不成立。1748年俄国学者罗蒙诺索夫(Ломоносов)表述过物质及其运动不灭的基本原理并论断热是分子运动的表现，可惜这一超时代的见解并未及时地得到科学界公认。直到上世纪中叶由许多学者，其中特别是迈耶(Meyer)和焦耳(Joule)等用实验证明了热也是能量之后，这个自然规律才从机械能守恒的狭隘形式之下解放出来，成为自然科学中最基本的定律之一。

第一定律出自经验，以不同的经验为基础就得到不同的说法。各种说法之间有其逻辑联系，承认了任意一种说法，其它说法就可作为推论得到，但决不能不依赖于任何经验而将第一定律“证明”出来。选择哪一种说法作为论述问题的出发点有一定的任意性，这基本上由理论的严密性和应用上的方便等意图来决定。我们将建立一个态函数——内能，用它来表达第一定律。

a. 功和热

体系在变化时，能够以两种方式和环境交换能量——传热和作功。热力学中，“功”的含意比力学中的广泛和严格，“热”也不同于日常生活中的理解。

热力学中，凡体系和环境间交换的能量总能通过某种装置使之当量地转换为环境中重物的升降者称之为功；由于体系和环境之间存在着温度差而传递的能量称之为热。所以热交换总是热平衡被破坏的结果，没有温度差就没有热交换，即使等温过程中的热交换也是指体系和环境间有极度微小的温度差而产生的能量传递。功和热都是代数量。我们规定，凡能量以功或热的方式从环境流入体系、即体系从环境吸热或从环境得到功(环境对体系作功)时，功和热都取正值*。

功和热都是被传递的能量。当能量传递过程停止时，被传递的能量就以某种能量形式存贮在体系或环境中，功和热的概念就不复存在。体系在某个状态下既不含功也不含热。所以功和热不是体系的性质，它们不是状态函数。态变化中功和热的数值一般说来和变化的路线有关，无限小变化中的微功和微热都不是全微分(见例 1-2 和 1-3)。

b. 压力-体积功的计算

功有多种类型。如伸展导线所做的机械功，迁移电荷所作的电功，反抗压力所作的压

* 在七十年代以前的物理化学和现今的工程热力学中，功的符号规定恰好相反，即以体系向环境作功为正值，环境对体系作功为负值。

力-体积功(P - V 功)等。下面讨论 P - V 功的计算。

设有一筒气体,筒上装有无摩擦的活塞,活塞的截面积是 A , 气体所受的外压是 $P_{e,x}$ (图 1-1)。若外压降低 dP , 气体便向外膨胀一微小距离 dl 。对于这一无限小的过程,可以认为外压未变,故体系作出的微功是

$$dw = -fdl = -P_{e,x}Adl$$

Adl 是气体体积的改变 dV , 故有

$$dw = -P_{e,x}dV \quad (1-19)$$

这里 $P_{e,x}$ 是气体所受的外压。负号表示当 $dV > 0$ 时, 气体膨胀, 体系对外界做功。当气体体积由 V_1 变至 V_2 时, 作出的功便是

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{e,x} dV \quad (1-20)$$

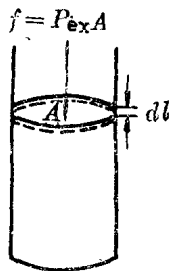


图 1-1 P - V 功

为计算功的数值,必须知道 $P_{e,x}$ 如何变化。一般说来, $P_{e,x}$ 往往是时间和空间的函数, 对式 (1-20) 积分属于流体力学范围内的问题, 仅用热力学不能讨论。热力学中重要的是下列两种最简单的情况。

一种情况是准静态过程或可逆过程。它是这样一类假想的过程, 在过程中的每一步, 体系都无限接近于平衡态。当体系按可逆过程膨胀或压缩时, 在整个过程中, 作用于体系的外压 $P_{e,x}$ 和体系本身的压力 P 之差一直是无限小, 即 $P_{e,x} = P + dP$, 因此

$$\begin{aligned} dw_r &= -(P \pm dP)dV \\ &= -PdV \mp dPdV \end{aligned}$$

$dPdV$ 是二级无穷小, 略去, 于是可逆过程中的 P - V 功可以用体系在平衡态的压力来表示

$$dw_r = -PdV \quad (1-21)$$

$$w_r = - \int_1^2 PdV \quad (1-22)$$

脚注 r 强调可逆(reversible)。体系在平衡态时的压力 P 和 V 的函数关系由状态方程确定。已知体系遵守的状态方程并指定了膨胀的路线, 即能从 (1-22) 式求出可逆功。例如对理想气体可用状态方程 $PV = nRT$ 代入得

$$w_r = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

若指定路线是等温的, 则有

$$w_r = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{理想气体、等温}) \quad (1-23)$$

这里体现了引用可逆过程的目的之一: 可逆功可用体系在平衡态时的变数来表达。

在可逆过程中的每一步, 外压和体系在平衡态时的压力(内压)始终只相差一个微分值 $\pm dP$ 。改变这个微分值的符号, 就能改变过程的方向。从 (1-20) 式可知, 膨胀时 $P_{e,x}$ 愈大, 体系对外作出的功愈大。但是最大的外压总是比内压小一微分值(否则就不能膨胀甚至要发生压缩)。因此, 可逆膨胀中体系对外作出的功总比相应的不可逆路线中的大些, 即可逆过程中体系作出最大功。同理, 压缩时的外压愈小, 体系接受的(即环境耗费的)功愈小; 最小的外压是比内压大一微分值, 即压缩时以可逆方式体系得到的功(或环境消耗的功)最小。可逆过程的这一重要特点, 在后面另有讨论(见 § 1-8a)。

另一种情况是等压过程, 它是指在恒定的外压下, 体系由一个平衡态过渡到另一平衡态