

853198

343

2642; 1

高等学校教材

物理化学

(机械热加工及金属材料专业用)

大连理工大学 程兰征 编
上海交通大学 章燕豪

3
42; 1

上海科学技术出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(机械热加工及金属材料专业用)

大连理工大学 程兰征
上海交通大学 章燕豪 编

上海科学技术出版社

·1988·

高等学校教材
物理化学
(机械热加工及金属材料专业用)

大连理工大学 程兰征 编
上海交通大学 章燕豪

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.75 字数 395,000
1988 年 4 月第 1 版 1988 年 4 月第 1 次印刷
印数: 1—11,000

ISBN 7-5323-0461-2/O·40(课)

统一书号: 13119·888 定价: 2.90 元

前 言

本书是根据 1984 年机械工程材料和物理化学教材编审小组审订的高等学校物理化学教学大纲,专为机械热加工及金属材料专业的教学需要而编写的。初稿完成后,经编审小组于 1987 年 4 月召开编委扩大会议评审,作为高等学校教材出版。

本书结合编者多年的教学经验,编写中注意保持物理化学的学科系统性,着重阐明基本理论和基本概念,适当涉及物理化学的近代发展;叙述由浅入深、循序渐进,并考虑到专业的特点、学生的实际水平和教学时数的限制,力求深广度适当;并择要举例,以帮助读者对基本内容的理解和掌握。每章附有小结、思考题和习题,便于读者自学及复习。有 * 号的个别章节是加深加宽的内容,以利扩大学生的视野,但不属于基本要求,各校使用本书时可依据各自情况有所选择。各章节的安排顺序和讲法,也不强求一律。

本书采用我国法定计量单位,采用国家标准局颁布的 GB3100-3102 等文件规定的名称、符号及国际单位制(SI)。

全书共分八章,由大连理工大学程兰征编写绪言、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡和表面现象;上海交通大学章燕豪编写相平衡、电化学和化学动力学,其中应以南参加了部分编写工作;大连理工大学靳长德编写溶液。董泉玉协助整理 SI 单位及书写符号,并对全书习题作答案。全书由程兰征统稿,由哈尔滨工业大学韦永德主审。

本书编写过程中,得到机械工程材料和物理化学编审小组的指导和支持;主审韦永德教授在百忙中抽暇审阅,提出很多宝贵意见;一些兄弟院校的物理化学老师也给予热情的帮助和鼓励,在此致以深切的谢意。

由于编者水平有限,时间仓促,难免考虑不周,欢迎批评指正。

编 者, 1987 年 6 月

本书常用符号说明

a	活度	R	摩尔气体常数
A	面积、指前因子、化学反应亲合势	(s)	固体
b	吸附平衡常数	S	熵, 铺展系数
C	组分数	t	摄氏温度($^{\circ}\text{C}$), 时间
c	物质的量浓度	T	热力学温度(K)
C_p	等压热容	T_c	临界温度
C_v	等容热容	U	内能
D	扩散系数	V	体积, 吸附量
e	电子电荷	W	功
E	电动势	w_B	物质 B 的质量分数
E_a	活化能	x_B	物质 B 的摩尔分数
f	自由度	y_B	物质 B 的摩尔分数
F	赫姆霍茨能, 法拉第常数	$[\%B]$	物质 B 的百倍质量分数
(g)	气体	Z	碰撞数
G	吉布斯能	z	电荷数
h	普兰克常数	φ	电极电势
H	焓	ϕ	相数
$\Delta_f H$	生成热(生成焓)	σ	表面能(表面张力)
$\Delta_c H$	燃烧热(燃烧焓)	ν	化学计量数
I	电流强度, 离子强度	η	超电势
j	电流密度	μ	化学势
J	扩散通量	γ	活度系数, 热容比
k	亨利常数, 速率常数	δ	扩散层厚度
K	平衡常数	ω	热力学几率, 微观状态数
(l)	液体	ρ	密度
m	质量, 质量摩尔浓度	θ	接触角, 覆盖度
M	摩尔质量	ξ	反应进度
n	物质的量, 反应级数	exp	指数函数
N_A	阿伏加德罗常数	Γ	吸附量
p	压力	Σ	加和
Q	热量, 电量	Π	连乘
r	反应速率	(aq)	水溶液

上标符号

- $\ominus$ 标准态
 $*$ 纯物质
 $\ddagger$ 过渡状态

下标符号

- B 物质 B
 b 沸腾
 c 燃烧
 f 生成
 fus 熔化

- i 任意序数 $1, 2, 3 \cdots k$ (或 n)
 ir 不可逆过程
 m 摩尔量
 mix 混合
 0 初始状态, 如 C_0 : 初始浓度
 p 压力一定
 T 温度一定
 V 体积一定
 trs 转换
 vap 蒸发
 fre 凝固
 e 外, 如 p_e : 外压

绪 言

物理化学是化学学科的一个重要分支。由于化学反应过程中常常是物理现象与化学现象相伴而生,因而启发人们从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,运用物理学的理论和实验方法来探索物质的性质与结构的关系,寻找化学反应过程中具有普遍性的规律。研究这些规律的科学就称为物理化学。

一、物理化学研究的目的及其内容

研究物理化学的目的,在于探讨物质变化的基本规律,并用以解决生产实践和科学实验中有关问题。归纳起来,物理化学所要解决的主要的问题,有下述三个方面:

(1) 化学反应的方向与限度以及能量的衡算 对于一个给定反应,在指定条件下能否自动进行,向哪个方向进行,进行到什么程度,外界条件(温度、压力、浓度等)对反应及平衡有什么影响,如何控制外界条件使反应朝预定的方向进行,反应过程中能量的变化关系怎样。这些问题的研究主要是以热力学理论为基础,以化学问题为研究的对象,称之为化学热力学。

(2) 化学反应的速度与机理 研究反应的快慢(速率)以及反应究竟是如何进行的(反应机理),外界条件(温度、浓度、催化剂等)对反应速率有什么影响,如何控制反应速率等。这些研究称为化学动力学。

(3) 物质结构 物质的性质从本质上说是由其结构所决定的。这方面主要探讨物质内部原子、分子的结构与物质化学反应性能的关系,了解反应的本质,进而为合成人们所需性能的新材料指出方向和提供线索。

热力学、动力学和物质结构三方面的问题并非彼此孤立而是紧密关联的,解决实际问题时也往往要从几方面进行分析,综合考虑。例如金属的相变,既需从热力学分析,也需从动力学探讨,同时相变还直接与金属结构密切相关。新材料的合成、冶金过程也是如此。

二、物理化学研究的方法

物理化学研究的方法有宏观和微观之分。宏观方法所研究的对象是大量原子、分子的平均行为或其总体表现,而不涉及物质内部结构和过程的机理,根据热力函数性质的特点,只从体系的始、终态来研究体系的变化情况。这种宏观的研究方法又称热力学方法。当研究微观粒子时引入量子概念来描述其运动和分布,探讨物质的结构与性质的关系,这种微观的研究方法称为量子力学方法。对微观粒子的运动假设一个微观模型,加以统计处理,用来探讨大量粒子所构成的宏观体系的性质,这就是统计力学方法,它将宏观性质和微观性质联系起来研究。上述三种方法各有其特点和适用范围,因而也各有其局限性,但这些方法的相互配合、相互补充、相互发展有力地推动了物理化学各个部门的发展。

三、物理化学与某些专业的关系

从物理化学课程内容来看,物理化学是化工、材料、选矿、冶金等各类专业的一门重要基础理论课;是金属学、热处理原理、铸造原理、焊接原理等的先修课程。高分子材料学是在物理化学与高分子有机化学的基础上发展起来的;金属学所研究的金属相变热力学(相平衡

理论)和相变动力学也是在物理化学和固体物理等基础上发展起来的。从生产实践看,热处理工艺中所遇到的各种化学反应(金属和介质间的化学作用,如钢铁的氧化、渗碳、脱碳、腐蚀等);铸造工艺中所遇到的金属冶炼、铸造成型、砂型硬化;焊接过程中所涉及的焊条熔化、表面脱氧反应和金属的凝固及其在使用过程中的腐蚀及防护等等,都涉及物理化学原理。从科技发展来看,至十九世纪末,金属的冶炼及其热加工工艺仍然属于铁匠的“技艺”,而今天已上升发展为一门现代科学技术,其中物理化学原理的应用就起着重要的促进作用。同时,物理化学原理在这些部门的广泛应用,又为物理化学提供大量数据,推动了物理化学的迅速发展。这正是实践推动了理论,理论又指导着实践。

科学技术高度发展的今天,许多新技术的发展往往受到材料的限制,例如高速公路上运行的汽车,时速达二、三百公里,首先应有耐高速转动的车轴的材料和表面处理技术;又如迅速发展的核电站,首先应有耐高温器材。因此必须大力发展材料科学,才能满足科学技术的发展和国民经济的需要,而要发展材料科学,则必须重视其基础理论之一——物理化学。

物理化学学科的内容十分广泛丰富,根据专业的需要和教学时数的限制,本课程主要内容为化学热力学和动力学的基本原理及其在有关专业中的重要应用。

目 录

前 言

本书常用符号说明

绪 言

第 一 章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学研究的对象、方法及局限性	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 等容过程热、等压过程热、焓	11
§ 1-7 热容	13
§ 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 热化学	22
§ 1-12 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	32
小 结	36
思 考 题	37
习 题	39

第 二 章 热力学第二定律

§ 2-1 过程的不可逆性与可逆性	41
§ 2-2 热力学第二定律的经典叙述	42
§ 2-3 熵与热力学第二定律的表达式	43
§ 2-4 熵的统计意义	48
§ 2-5 熵变的计算	52
§ 2-6 赫姆霍茨能及吉布斯能	58
§ 2-7 ΔF 和 ΔG 的计算	63
§ 2-8 吉布斯能变化与温度的关系	66
§ 2-9 化学势	67
小 结	71
思 考 题	73
习 题	75

第 三 章 化学平衡

§ 3-1 理想体系的化学平衡	77
§ 3-2 复相化学平衡	81

§ 3-3 化学反应等温方程	83
§ 3-4 平衡常数的计算	84
§ 3-5 温度与平衡常数的关系——等压方程	87
§ 3-6 各种因素对平衡的影响	91
§ 3-7 平衡组成的计算	93
§ 3-8 $\Delta G_m^\ominus - T$ 图	97
小 结	100
思 考 题	102
习 题	103

第 四 章 溶液

§ 4-1 溶液组成的表示方法	106
§ 4-2 偏摩尔量	107
§ 4-3 拉乌尔定律和亨利定律	110
§ 4-4 理想溶液	113
§ 4-5 理想稀溶液	116
§ 4-6 理想稀溶液的几个相平衡规律	119
§ 4-7 实际溶液、活度和活度系数	123
§ 4-8 实际溶液的相平衡和化学平衡	128
小 结	129
思 考 题	130
习 题	131

第 五 章 相平衡

§ 5-1 相律	133
§ 5-2 单组分体系	135
§ 5-3 双组分体系	139
§ 5-4 有简单共晶的双组分固液平衡体系	140
§ 5-5 形成化合物的双组分体系	143
§ 5-6 形成完全互溶固溶体的双组分体系	144
§ 5-7 形成部分互溶固溶体的双组分体系	146
§ 5-8 双组分体系复杂相图的分析	147
小 结	148
思 考 题	149
习 题	150

第 六 章 电化学

§ 6-1 电解质的活度和活度系数	154
§ 6-2 原电池的电动势	156
§ 6-3 可逆电池热力学	159
§ 6-4 电极与电极电势	162
§ 6-5 电动势测定的应用	166
§ 6-6 浓差电池	170
§ 6-7 电解与极化	174

§ 6-8 金属的腐蚀和防护	177
小 结	179
思 考 题	182
习 题	183

第 七 章 界面现象

§ 7-1 表面吉布斯能	186
§ 7-2 表面热力学	189
§ 7-3 液体的表面现象	190
§ 7-4 新相生成与介安状态	196
§ 7-5 固体表面的吸附作用	198
§ 7-6 溶液表面的吸附	206
§ 7-7 润湿现象	210
小 结	215
思 考 题	216
习 题	217

第 八 章 化学动力学

§ 8-1 化学动力学的任务与目的	219
§ 8-2 反应速率	220
§ 8-3 浓度对反应速率的影响	222
§ 8-4 复杂反应的机理	225
§ 8-5 链反应	228
§ 8-6 温度对反应速率的影响	230
§ 8-7 反应速率理论	233
§ 8-8 多相反应动力学	236
§ 8-9 催化作用	239
小 结	241
思 考 题	244
习 题	245

附录 I 某些物质的标准生成热、标准熵、标准生成吉布斯能及摩尔热容	247
附录 II 某些有机化合物的标准燃烧热*(25°C)	249
附录 III 某些反应的标准吉布斯能变化与温度的关系	250
附录 IV 某些物质的相对焓	252
附录 V 吉布斯函数表	252
附录 VI 273K-T 各种气体的平均热容	253
习题答案	253

第一章 热力学第一定律

热力学是研究各种过程能量相互转换所应遵循规律的科学,它以人类长期实践总结出来的热力学基本定律为基础。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。热力学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。热力学第三定律总结了物质在低温时性质变化的规律,阐明了熵的数值,这对化学平衡计算有重要意义。

本章从热力学研究的对象出发,阐明热力学的某些重要概念;从研究体系能量变化来讨论各种过程中的守恒关系,并将体系变化时热、功、内能三者关系用热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 来表示,进而将其应用于各不同过程中以计算 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W ,将其应用于化学反应而发展成为热化学。

§ 1-1 热力学的对象、方法及局限性

热力学的研究方法是宏观方法,研究对象是由大量粒子所组成的宏观体系,它所涉及的体系性质(如温度、压力等)都是大量微观粒子集体的平均表现,而不涉及个别粒子的行为;它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,它依据从宏观现象归纳得到的定律,以物理学的原理和实验方法为基础,再用数学方法推论演绎导出许多有用的规律,因此它推理严谨、结论可靠。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。这是它的优点。但因此也带来了局限性:(1)热力学只研究宏观世界,诸如物质的内部结构、变化的机理等就不能说明;(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。热力学与动力学是研究问题的两个方面,是相辅相成的。通常研究一个反应,首先应进行热力学探讨,以确定反应能否进行,然后再考虑如何提高反应速率。因此,热力学方法是研究物理化学的一种重要方法。

§ 1-2 热力学的基本概念

一、体系和环境

用热力学方法处理问题时,选取物质世界的一部分作为研究的对象,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范围来决定。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(含 CO 和 CO_2 等)之间的作用,则工件与炉气为体系,而炉壁及炉体等为环境。

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质量传递和能量传递。按照不同的传递内容,可把体系分为三类:

- (1) 敞开体系: 体系和环境之间,既有物质传递又有能量传递。
- (2) 封闭体系: 体系和环境之间,没有物质传递而只有能量传递。
- (3) 孤立体系: 体系和环境之间,既没有物质传递也没有能量传递。

例如,一杯未加盖的热水可视为敞开体系,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能量的传递而无物质的传递。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,没有能量和物质的传递,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可忽略不计,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方面来考虑,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。因此孤立体系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

体系的温度、压力、体积、质量及密度等都属于体系的热力学性质,简称体系的性质。根据其于体系中物质数量的关系,可将其分为两类:

- (1) 广度性质: 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,即它们在体系中具有加和性。例如,体积、质量等。
- (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,温度、压力等。

广度性质虽与强度性质有上述区别,但是广度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、体积是广度性质,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,必须涉及它的一系列的性质,如质量、温度、压力、体积、聚集状态、组成等。当体系的所有物理性质及化学性质都有一个确定的值,就称体系处于一定状态。所以热力学体系的状态就是其物理性质与化学性质的综合表现。确定体系状态的性质称为状态性质。应强调的是,体系的热力学状态性质只决定体系当时所处的状态,而与体系如何达到这一状态无关。例如1公斤水无论是由冰熔化得到的还是由沸水冷却得到的,只要都在同样温度、压力下达到了平衡状态,它的体积、粘度、折射率等等宏观性质就都是确定的。这些仅仅决定于状态的物理量,在热力学中统称为状态函数。

状态不变时,所有状态函数都保持原有的数值,只有当状态改变时,状态函数才可能改变。既然状态函数的值只决定于状态,那末显然状态函数的改变值只和体系的始态与终态有关,而与体系如何由始态变到终态的途径无关。这个结论在后面讨论完过程与途径后可以清晰地看出来。

状态性质之间都是相互联系相互制约的。其中某一性质发生变化,另一些性质也随之

而变。用数学语言来讲,前者称为自变量,后者称为函数。这种函数关系用数学式表达出来,就称为状态方程。

例如对于一定量的理想气体, P 、 V 、 T 之间存在着一个状态方程 $PV = nRT$, 在 P 、 V 、 n 、 T 这四个状态变量中,只要知道三个,通过状态方程就可以确定第四个状态变量。它们之间,每一个状态函数皆可以表示为另外几个状态变量的函数,如

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

状态函数 状态变量

综上所述,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) 状态发生变化时,其变量只由始态及终态决定,而与途径无关。用数学语言表达则为:如果 x 是状态函数, 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:

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

- (3) 任何一个状态函数都是其它状态变量的函数。但体系的性质中哪些性质作为状态变量,哪些性质定为状态函数,这要由处理问题时的需要和方便来决定。

四、过程和途径

在一定条件下,体系从一个状态变化到另一个状态的经过称为过程。完成这个过程的具体步骤则称为途径。根据变化途径的不同而给过程以不同的名称。下面介绍几种常见的过程:

- (1) 等温过程 变化过程中,体系的始态和终态的温度相等,并等于环境的温度,即 $T_1 = T_2 = T_{\infty}$ 。

- (2) 等压过程 变化过程中,体系的始态和终态的压力相等,并等于外压,即 $p_1 = p_2 = p_{\infty}$ 。

- (3) 等容过程 体系在不变的体积中发生状态变化的过程。

- (4) 绝热过程 在变化过程中,体系与外界没有热交换。

- (5) 循环过程 体系从一个状态出发,经历一系列变化又回到原来状态。其特点是体系的任何状态函数在过程前后不变,例如 $\Delta p = 0$, $\Delta T = 0$ 等。

体系由某一始态变到某一终态,可以通过不同的途径来完成。例如,某一定量理想气体

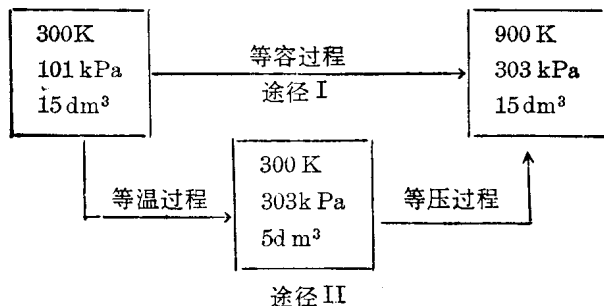


图 1-1 过程可通过不同的途径来完成

由始态(300 K, 101 kPa, 15 dm³)变到终态(900 K, 303 kPa, 15 dm³), 可以通过如图 1-1 所示的两个途径来实现。

显然, 尽管途径不同, 状态函数的变化只与始态和终态有关, 而与变化的途径无关。如上例中, 体系的 $\Delta T = 600$ K; $\Delta p = 202$ kPa; $\Delta V = 0$, 不因途径不同而改变。状态函数的这一特点, 在热力学中有广泛的应用。例如, 不管实际过程如何, 可以根据始态和终态选择理想的过程建立状态函数间的关系; 可以选择较简便的途径来计算状态函数的变化等等。这种处理方法是热力学中的一种重要方法。

五、热力学平衡

热力学所研究的状态主要是平衡态。设体系在一定的环境条件下, 经过足够长的时间, 体系各部分可观测到的宏观性质都不随时间而改变; 此后即使切断体系与环境间能量与质量的传递, 体系的宏观性质仍不改变。这时我们就说体系达到了一个平衡状态。

热力学平衡, 体系必须同时实现四个方面的平衡:

(1) 热平衡: 体系的各个部分和环境的温度均相等。

(2) 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。

(3) 相平衡: 物质中各个相可以长时间共存, 即各相的组成及数量不随时间而变。

(4) 化学平衡: 体系的组成不随时间而改变。

以后的讨论若不特别说明, 则我们所指的体系处于定态, 都是指这种热力学平衡的状态。从微观上看, 体系达到平衡并非粒子的运动趋于停止, 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, 是因为正反应速率等于逆反应速率。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。

§ 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传递。经过一段时间后, 两物体的温度就相等了。这种由于温度不同而进行的能量传递称为热(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传递, 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能量传递, 与一般习惯上所说的“冷”“热”概念不同。后一种概念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。体系吸热, Q 为正值; 放热, Q 为负值。

除热以外, 体系与环境之间以其他形式的能量传递统称为功。例如施力于静止物体, 物

体位移并得到动能。按能量守恒原理, 施力方面应减少能量。换言之, 通过做功的方式, 施力方面将能量传递给物体。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的建议, 我们把体系接受的功(亦即外界对体系所作的功)定为正值, 而把体系所作的功定为负值①。

功有多种形式, 各种形式的功都是由强度因素与广度因素的变化两部分所组成。

功 = 强度因素 × 广度因素的变化

如: 机械功为作用力 × 位移 $W = F \Delta x$

体积功为外压力 × 体积变化 $W = -p_e \Delta V$

表面功为表面张力 × 面积变化 $W = \sigma \Delta A$

热力学中体积功是经常遇到的, 占有特殊地位。常将它与其他功区分开来, 而将功分为体积功与非体积功(以符号 W' 表示)两类。本章只讨论有体积功的情况, 至于涉及某些非体积功(如电功、表面功)的内容将在以后的有关章节中介绍。

如图 1-2 所示, 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 , 筒内装有一定量的气体, 圆筒活塞上环境压力为 p_e 。今分别讨论气体膨胀或压缩的情况。若使活塞移动 dl , 此时体系体积改变 dV 。 $\delta W = |F_e dl| = |p_e A dl| = |p_e dV|$ 。膨胀和压缩两种功的对比如下:

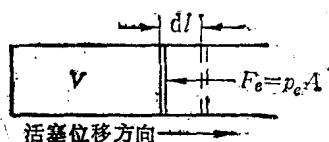


图 1-2(a) 体系膨胀(体系作功)

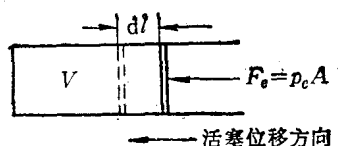


图 1-2(b) 体系压缩(环境作功)

$$\delta W < 0$$

$$\therefore \delta W = -|p_e dV|$$

$$\because dV > 0$$

$$\therefore -|p_e dV| = -p_e dV$$

$$\therefore \delta W = -p_e dV$$

$$\delta W > 0$$

$$\therefore \delta W = |p_e dV|$$

$$\because dV < 0$$

$$\therefore |p_e dV| = -p_e dV$$

$$\therefore \delta W = -p_e dV$$

因此, 无论膨胀或压缩, 体积功的表达式都是

$$\delta W = -p_e dV \quad (1-1)$$

计算整个途径的功, 要作定积分:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (1-2)$$

功是能量传递的一种形式, 只伴随过程发生, 它与过程密切相关。今以下例说明。

设体系由一定的始态变化到终态, 由式(1-2)可知 W 随具体途径的 p_e 而变化。如图 1-3 所示, 1 mol H_2 于 273 K 、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下其体积为 22.7 dm^3 , 等温下经二条不同途径膨胀到终态 ($0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 45.4 dm^3)。途径 I 真空膨胀, $p_e = 0$, $\therefore W_1 = 0$ 。途径 II 减压膨胀, $p_e = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\therefore W_2$

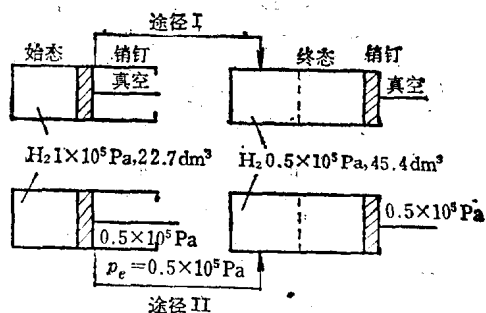


图 1-3 不同途径膨胀的功和热

① 由于历史的原因, 有些书上采用体系作功为正。在看参考书时必须加以注意。从物理化学的观点看来, 量的符号以体系为主体较为合理。

$\approx -1 \text{ kJ}$ 。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 $Q_1=0$, $Q_2 \approx 1 \text{ kJ}$ 。因此,热和功都不是状态函数,都随不同途径而异。所以微小过程中体系和环境之间传递的微量功和微量热不能用全微分符号 dW 、 dQ 表示,而只能用 δW 及 δQ 表示。

[例 1-1] 求在 101325 Pa 下, 1.00 mol 铁由 $\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{1183\text{K}} \gamma\text{-Fe}$ 时所做的体积功。已知 $\alpha\text{-Fe}$ 的密度 $\rho_\alpha = 7575 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\gamma\text{-Fe}$ 的密度 $\rho_\gamma = 7633 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。铁的摩尔质量 $= 55.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: 此晶型转变是等温等压过程, 故体积功为:

$$\begin{aligned} W &= -p_\circ \Delta V = -p_\circ (V_2 - V_1) \\ &= -101325 \text{ Pa} \times \left(\frac{55.85 \times 10^{-3} \text{ kg}}{7633 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{55.85 \times 10^{-3} \text{ kg}}{7571 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} \right) \\ &= -6.071 \times 10^{-3} \text{ J} \end{aligned}$$

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

十八世纪中,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,或者说能量转化为机械功的问题,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,结果这些尝试都失败了,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 (Gess)、迈耶尔 (Meyer) 等相继提出能量守恒的概念,其中焦耳 (Joule) 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: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。这为能量守恒原理提供了科学的实验证明。

对宏观体系而言,热力学第一定律实质上是能量守恒定律在热现象领域内所具有的特殊形式。通常表述为:“能量有各种不同的形式,可以从一种形式转变为另一种形式,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改变违反这个定律,可见这个定律的正确性。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,热力学第一定律也可表述为:第一类永动机是不可能造成的。

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°C 的水中,不论是通过均匀转速的叶片作机械功,或者通过稳定电流作电功,使水温升至 30°C ,它们对体系所作的功值都是相等的。这些实验事实导出了一个重要结论:对绝热封闭体系,无论以何种方式从某一始态变到某一终态,所需