

高等学校教学用书

物理化学

山东工学院化学教研室编



机械工业出版社

高等学校教学用书

物理化学

山东工学院化学教研室编



机械工业出版社

1960

出版者的話

本书是根据高等工业学校机械系的金属学及热处理車間設備專業和鑄造工艺及机器專業的物理化学教学大綱編写的。主要是供这两个專業的物理化学課程作为試用教材。書中包括热力学基础、化学平衡、相平衡、溶液、表面現象、化学动力学和电化学等部分

北京工学院李承鵬

NO. 1976

1960年4月第一版

1960年4月第一版第一次印刷

850×1168 $1/32$ 字数141千字 印張5 $9/16$ 0,001—8,500册

机械工业出版社(北京阜成門外百万庄)出版

机械工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

北京市書刊出版业營業許可証出字第003号

定价(10) 0.90元

目 次

緒論 5

- § 1. 物理化学的研究对象..... 5
- § 2. 物理化学的研究方法..... 6
- § 3. 物理化学的意义..... 7
- § 4. 物理化学的发展..... 8

第一章 热力学第一定律 10

- § 1. 体系、状态和过程..... 11
- § 2. 热和功..... 12
- § 3. 可逆过程和最大功的概念..... 13
- § 4. 热力学第一定律, 内能..... 16
- § 5. 热函..... 19
- § 6. 热容..... 20
- § 7. 理想气体的等温过程..... 22
- § 8. 理想气体的绝热过程..... 23
- § 9. 理想气体的热效应..... 25
- § 10. 化学反应的热效应..... 25
- § 11. 盖斯定律..... 27
- § 12. 生成热..... 28
- § 13. 燃烧热..... 29
- § 14. 温度与化学反应热效应的
关系——基尔霍夫定律..... 30

第二章 热力学第二定律 33

- § 1. 热力学第二定律..... 33
- § 2. 基本的热力学循环 (卡诺
循环) 35
- § 3. 熵的概念..... 38
- § 4. 不可逆过程中熵的变化..... 39
- § 5. 熵的计算..... 42
- § 6. 热力学第二定律的统计性..... 45
- § 7. 绝对熵..... 47
- § 8. 特性函数及其相互

间的关系..... 49

- § 9. 平衡和自发过程的条件..... 52
- § 10. 热力学的计算举例..... 54
- § 11. 吉布斯-亥姆霍茨方程式 56
- § 12. 化学势..... 57

第三章 化学平衡和相平衡 61

- § 1. 化学平衡和质量作用定律..... 61
- § 2. 逸度和活度..... 64
- § 3. 多相反应的化学平衡..... 66
- § 4. 化学亲和力——化学反应中
自由能的变化..... 68
- § 5. 标准状态下自由能的变化..... 70
- § 6. 温度对化学平衡的影响..... 74
- § 7. 多相平衡的条件..... 78
- § 8. 相律..... 79
- § 9. 单组份体系..... 82
- § 10. 相变时的平衡关系..... 84

第四章 溶液 87

- § 1. 溶液的一般概念..... 87
- § 2. 理想溶液和实在溶液..... 88
- § 3. 气体在液体中的溶解..... 89
- § 4. 分配定律..... 90
- § 5. 稀溶液的蒸气压..... 91
- § 6. 稀溶液的凝固点和沸点..... 92
- § 7. 溶液的热力学..... 93
- § 8. 两液体混合物的蒸气压..... 94
- § 9. 溶液蒸气的组成和溶液
的沸点..... 97
- § 10. 部分混溶液体的溶解度..... 99

§ 11. 部分混溶液体的蒸气压 和沸点.....	100	§ 7. 活化能的概念.....	133
§ 12. 不混溶液体的蒸气压 和沸点.....	101	§ 8. 連鎖反应.....	137
§ 13. 二组份体系的典型状态图.....	102	§ 9. 扩散现象及其在多相反应 中的作用.....	139
§ 11. 热分析和冷却曲线.....	110	§ 10. 多相化学反应.....	140
第五章 表面现象	113	§ 11. 催化作用.....	141
§ 1. 表面现象的热力学.....	113	§ 12. 均相催化作用.....	142
§ 2. 分散度对饱和蒸气压, 熔 点和溶解度的影响.....	114	§ 13. 多相催化作用.....	143
§ 3. 介稳状态和新相的生成.....	116	第七章 电化学	145
§ 4. 一些晶体的成长过程.....	118	§ 1. 电解.....	146
§ 5. 吸附作用.....	121	§ 2. 法拉第电解定律.....	147
§ 6. 吸附等温线.....	122	§ 3. 原电池.....	149
§ 7. 溶液表面的吸附作用.....	124	§ 4. 电动势.....	150
§ 8. 吸附作用的实际应用.....	125	§ 5. 可逆电池与不可逆电池.....	152
§ 9. 固体的表面膜.....	126	§ 6. 电动势的测定.....	154
第六章 化学动力学	128	§ 7. 温度对于电动势的影响.....	156
§ 1. 化学反应速度.....	128	§ 8. 标准电极势.....	157
§ 2. 化学反应速度与反应物浓 度的关系.....	129	§ 9. 电极势与浓度的关系.....	160
§ 3. 化学反应在动力学上 的分类.....	131	§ 10. 浓差电池.....	161
§ 4. 一级反应.....	132	§ 11. 氢离子浓度的测定.....	162
§ 5. 二级反应.....	134	§ 12. 分解电压.....	165
§ 6. 温度对化学反应速度 的影响.....	134	§ 13. 极化作用与超电压.....	166
		§ 14. 电解氧化与还原.....	169
		§ 15. 电解的实际应用.....	171
		§ 16. 蓄电池.....	173
		§ 17. 金属的电化腐蚀.....	175

緒 論

§ 1. 物理化学的研究对象

物理化学是从物理現象和化学現象的联系，找出物質变化基本原理的一門科学。因为自然界中事物的变化是多种多样，錯綜复杂的。一般在有化学現象发生时，总会伴随着一些物理現象。因而可以从它們之間的联系来研究化学方面的一些問題，由此产生了物理化学。

物理化学在現在是一門丰富的，重要的科学。它的一些实验知識、定律和理論都是具有很大的实际意义的。为了研究和討論的方便，物理化学課程的內容往往分成若干基本部分，这些部分的内容决定了这門科学的研究对象。

1. 物質結構 主要是包括原子、分子結構及物質聚集状态的理論。

2. 化学热力学 研究热力学两个基本定律在化学过程中的应用。其中主要是：化学过程中各种形式能量相互轉化的关系，化学反应的可能性和方向，化学平衡和相平衡的条件，以及在外界因素影响下平衡移动的情形。

3. 溶液理論 研究溶液的性質和結構，溶液組份的濃度及本質对于溶液性質的关系。

4. 电化学 研究电解質溶液的性質，电解作用，原电池及金屬的电化学腐蝕。

5. 化学动力学 研究化学反应速度和各种因素对它的影響。

6. 表面現象及胶体化学 主要是研究物質表面的特性及胶体的性質。

很明显,这种区分方法不是绝对的。因为实际的变化过程通常是与各种现象联系在一起,所以这些部分在本质上是相互联系的。

由于考虑到本书适应的专业性质,本书的内容只涉及化学热力学、溶液理论、表面现象、化学动力学和电化学等部分。

§2. 物理化学的研究方法

物理化学的研究方法基本上和其他科学一样,都是由实验结果的搜集和整理着手的。这样我们通过概括由其中得到一些经验定律。为了使科学知识系统化,往往需要拟出一种假说来解释这些定律,由此将一些彼此间孤立的定律联系起来。然后就根据这种假说推论和预定新的事实和实验,并由实验的结果再来衡量假说的正确性。如果预测的结果和实验不符,这种假说就一定得抛弃或修改。如果有很多的预测结果和实验相符,我们就将这种假说叫做理论。当然,理论也还需要不断地经受实践的考验。

理论不是永远不变的。由于科学事实不断地发现和实验仪器精密度不断地改进,往往使得原有的理论不能解释新的事实和实验结果。因此必须将原有的理论加以修改,有时甚至要予以抛弃。

总的说来,科学的方法是从实验开始,经过定律进入假说和理论。再用理论指导新的实践,通过新的实践修改原有的理论。如此连续不断地下去,才能使人类逐步地更加深入地认识客观事物,才能更好地利用客观规律为生产服务。

由此应该了解,我们所研究的任何定律和理论都只是在不同的程度上反映客观事物的真象。所以我们在运用任何定律和理论时,都应该考虑到它们所适用的条件。

在物理化学的研究中,除了要用这种一般的科学方法外,还要运用两个特殊方法。这是因为物理化学的内容有两方面,需要用不同的方法来处理它们。

宏观方面:在实验中,我们所接触的物质都是由极大数目微

粒（分子或原子）所組成的体系。决定这样体系状态的一些可量的因素（如温度，压力等），都是許多分子的集体作用。所以它們都是宏观現象。处理宏观現象最好用热力学的方法。热力学的方法不需要任何关于体系或現象的内部机构的假設，而只要在宏观变化中找出一个体系的某种特性函数（如熵）的变量，就可以由此导出許多結論。但是这些結論是統計性的，只能用在极大量微粒的体系中。如果用在极少数微粒的体系中，就可能得到不准确甚至錯誤的結果。

微观方面：对于物質結構、物質变化的机理和内部情况等微观現象，用宏观的方法去处理，是不会得到什么結果的。而且热力学方法也不能解决任何有关速度，如扩散速度，結晶速度，化学反应速度等問題。所以在研究这些問題时，往往要用微观的方法。如气体分子运动理論、电解質电离理論、量子理論等等都是属于这种方法的范围。这些理論都是对物質的内部結構和变化过程給出一个物理模型，以使这个变化得到一个詳細的机理解釋。

§ 3. 物理化学的意义

事实上，物理化学不仅仅是作为一門純理論性的科学而发展起来的，而且是作为一門能促使各种生产过程的出現和改进而发展起来的科学。

在整个的化学工业中，物理化学有很大的实际意义。因为通过物理化学的知識，可以了解到生产中化学反应过程的本質，可以掌握化学反应的規律，从而提高生产效率和改进工作方法。另外物理化学对一些其他的科学技术，也是有很密切的关系。它的許多应用方面有些已被分为独立的科学技术部門，如金屬学、冶金原理和金屬腐蝕理論等等。物理化学中的一些重大发现往往大大促进这些科学的发展。例如吉布斯用热力学方法得出相律，由此建立了合金相平衡的理論基础，这对金屬学和冶金学的发展是有极大帮助的。庫尔納可夫創立了物理化学分析的研究方法，使

得金屬学和冶金学增加了新的有力工具，因而能更好地来研究合金形成規律和合金性能与組成的关系。能斯脫所提出的原电池电动势产生的机构理論，也为金屬电化学腐蝕理論的发展奠定了基础。其他如化学平衡和化学热力学研究，对冶金原理的发展也是起着很大的推动作用。

但是，物理化学的知識对工程师來說，不仅仅是为了更好地去研究与它有密切联系的科学技术。并且是使他們了解化学的基本原理，了解化学过程的机理，因而能有意識地用来改善和選擇有关生产的有利条件。

物理化学的研究方法，对于研究許多不同的生产过程和自然过程，是很有价值的，也是很有成效的。

§ 4. 物理化学的发展

物理化学之成为科学上的一个科目，是在十八世紀中叶。物理化学的开辟者是罗蒙諾索夫，他在物理化学上的研究是多种多样的。其中最重要的是他首先創立物質和运动永恒的普遍定律。

因为限于篇幅，所以在这里只将对物理化学各个部份发展起着重大作用的那些成就介紹一下。

热力学第一定律（即能量永恒定律）最初是买厄提出的，后来經过焦耳用实验証明，才取得了科学界的公認。紧接着这定律的建立，克勞修斯根据卡諾所提出的可逆热机最大效率的观点，建立了热力学第二定律。在这个基础上，范特荷夫将热力学的成就应用到化学平衡方面，作出了很大的成績。另吉布斯发现了相律，奠定了合金相平衡的热力学基础，大大丰富了热力学理論的内容和实际应用。后来能斯脫又补充了一个热力学第三定律，借助于它就能直接从热力学数据解决所謂化学亲力的問題。

盖斯是热化学的奠基者。他很早就用实验証明了：一切化学反应在各种途徑中的热量总和都相等。这就是盖斯定律。實質上就是热力学第一定律在化学中的应用。

关于溶液理論方面：范特荷夫在拉烏尔的一些实验的基础上，創立了稀溶液有关量方面的理論。庫尔納可夫所創立的物理化学分析方法，是建立在热力学基础上的，对合金和盐类的相平衡的研究是很重要的。另路易士所提出的逸度和活度的概念，对实在气体和实在溶液性質的研究方面提供了很大的便利。

关于化学动力学方面：阿累尼烏斯在范特荷夫所研究的基础上，提出了活化能的概念，闡明了温度与化学反应速度的关系。爱林在这基础上发展了活化絡合物的理論。另希洛夫、謝苗諾夫对于連鎖反应的机构和理論都作出了不少貢獻。至于催化剂方面，多相催化的有效中心理論是泰勒所提出的，后来巴兰金加以发展成多元吸附理論。

在电化学的发展中，起了重要作用的有：法拉第电解定律，阿累尼烏斯所創立的电离理論，能斯脫所提出的有关原电池电动势产生机理的理論。另外，能斯脫还和亥姆荷茨将热力学的种种成就推广到电化学中去，創立了原电池的热力学。

实际上，物理化学的发展也是和其他科学的发展一样，是受客观需要所推动的。

过去我国由于长期地受着封建統治和帝国主义的压迫，物理化学也和其他科学一样不可能得到什么发展。解放以来，由于党对科学事业的极端重視，在党的正确领导下，我国的各种科学，包括物理化学在内都有了很大的发展。十年来，我国在物理化学各方面的成就是很大的，尤其是在物质結構，电化学，化学动力学，溶液理論……等方面的成績比較显著。特别是在58年大跃进中，我国的物理化学更是飞跃发展。有許多重要的物理化学領域在全国内已建立了很有成績的研究中心，这将保証我国物理化学的繼續发展。我們相信，今后在党的坚强领导下，在总路綫的光輝照耀下，在工农业迅速发展而不断向科学提出更高的要求下，我国的物理化学一定能在不长的時間内，与其他科学一齐，赶上世界先进水平。

第一章 热力学基本概念及第一定律

§ 1. 热力学研究的对象和限度

热力学 是一门科学，它主要是研究各种形式能量的相互转变。它的发展也是和其他科学的发展一样，是被人类生产力的发展所推动的。因为在蒸汽机发明以后，人们迫切需要了解热转变成机械能的最大效率问题，由此产生了热力学这一门独立的科学。在它的发展初期，还只研究热和机械能之间的关系。但是随着电能、辐射能、化学能和其他形式能量的发现和研究，它们也渐渐地归入了热力学的研究领域。

研究各种形式能量的相互转变是具有很重要的意义的。这是因为热和其他各种能量在性质上是具有区别的，其他各种能量都可以无条件地转变成热，而热转变成其他各种能量却需要一定的条件。换句话说，就是其他各种能量都趋向于转变成热。而这种趋向的定量测定引导出一些重要的结论。我们在研究这些结论时，发现各种能量趋向于转变成热的这一方向性和其他自然界中一切变化的方向性有着密切的联系。所以热力学的结论是具有普遍性的意义，由此也可以知道热力学的应用范围是非常广泛的。对物理变化或化学变化来说，热力学不仅仅研究各种变化中能量的转变和能量的平衡，而且也研究这些变化在一定条件下自动进行的可能性、方向和限度。例如当我们要知道物质从一相转变到另一相，或从某一反应制备某一物质的可能性和条件，热力学能回答这些问题。并且如果某些变化的进行已经肯定，热力学还能回答在一定条件下这些变化进行的限度。因而，这就使得我们有可能确定适当的外界条件，以使变化能向我们所需要的方向及在我们所需要的程度上进行。

热力学是一门实验科学，它的基本定律都是由实验结果而得出的结论，所以热力学中所运用的一切物理量的变化，必须是可以直接和间接测定的。由于我们在实验中所接触的物质都是由极大数目的分子（或原子）所组成的。决定这些物质状态的一些可量的因素，如压力，温度都是由许多分子集体作用所产生的。所以热力学定律只能应用到分子数目极多的体系中，而对于分子数目很少的体系就不能应用。这是热力学的一个限度。热力学的另一个限度是它所用的变数中没有时间，所以一切由热力学得出的结论也没有时间性。例如热力学可以指出某一化学反应能够自发地进行，但是这个化学反应需要多少时间才能完成，热力学却不能回答。虽然热力学有这些限制，但是它的反面回答却是肯定的。如果热力学已经指出某些变化在任何情况下都不能进行，就应该避免从事这方面的试验，因为它是一定要归于失败的。这样就可以省掉我们许多冤枉的实验工作，对我们有很大帮助。

§ 2. 体系，状态和过程

我们为了研究的便利，往往用想象将我们所研究的一些物体从周围物体中孤立起来，这就叫做体系。在体系以外的物体，就叫做环境。

如果体系和环境之间没有热和功的联系，这体系便叫做孤立体系。

如果体系中各部分是完全均匀的，也就是体系由一个相所组成时，就叫做单相体系。如果体系中有一些界面将体系分成性质不同的部分，也就是体系由几个相所组成时，就叫做多相体系。

如果体系内物质的数量，化学成分和聚集状态都已经确定，并且是在一定的温度和压力下，我们就可以说这个体系是在一定的状态。所以体系的状态是由它的一切性质的总和所确定的。只要有一个性质发生变化，就意味着体系的状态发生了变化。因此可以说，体系的状态一定时，它的一切性质也就一定。即体系的

一切性質只決定于它的狀態。當體系發生變化時，它的一切性質的變化只決定于它的最初狀態和最後狀態，而與變化的途徑無關。因此體系的任一種性質都可以認為是體系的狀態函數。通常我們用一個总的名稱——**熱力學狀態參變數**（或簡稱**狀態參變數**）來稱呼那些規定體系狀態的那些性質，如溫度、壓力、體積、濃度、內能、熵……等。

我們將體系中所發生的一切變化叫做**過程**。熱力學的基本過程有下列幾種：

等溫過程是指在保持溫度不變的情況下所進行的過程。

等壓過程是指在保持壓力不變的情況下所進行的過程。

等容過程是指在保持容積不變的情況下所進行的過程。

絕熱過程是指體系和環境之間沒有熱的交換，但可能有功的聯繫的過程。

如果體系由某一狀態出發，經過一系列的變化後，仍回復到原來的狀態，這種過程叫做**循環**。明顯地，在循環過程中，體系的任何狀態參變數的變化都是等於零。

§ 3 熱和功

當體系和環境之間交換能量時，能量是可以以熱的形式或功的形式在它們之間轉移的。只有當體系和環境之間的热平衡破壞時，也可以說當它們之間有溫度差時，所引起的能量轉移被叫做**熱**。除了有溫度差者外，由其他的因素（如壓力差、電位差……）所引起的能量轉移，統統叫做**功**。能量在體系和環境之間轉移的結果，是恢復它們之間的平衡。

由於破壞體系和環境之間平衡的因素不同，所引起的功也不相同。如象壓力差能引起膨脹功或壓縮功，電位差能引起電功……等。一般任何種類的能量都是由兩種因素決定的，一個是**強度因素**，一個是**容量因素**。強度因素代表一種阻力。只有克服這種阻力後，才能引起能量的轉移。容量因素是代表作功時所產生效

果的量。如果在某一过程中强度因素保持不变，则功就等于强度因素和容量因素的乘积。例如，普通的机械功等于作用力乘距离，力是强度因素而距离是容量因素，气体的膨胀功等于压力 p 乘容积的变化 Δv ， p 是强度因素而 Δv 是容量因素。

在热力学中，是只考虑体系和环境之间功和热的转移。一般用符号 Q 来表示热，用符号 A 来表示功。并且规定体系吸收的热是正值，而体系放出的热是负值；体系对环境所作的功是正值（如气体的膨胀，液体的蒸发等）；环境对体系所作的功是负值（如气体的压缩）。至于体系内部各部分彼此之间所发生的热和功的转移，热力学是不考虑的。

应该注意，热和功都不是体系的状态函数，它们的变化是和过程的途径相关联着的。即使体系在一定的最初状态和最后状态时，过程进行的途径不同就能得出不同的热和功。以蓄电池的放电为例，我们可以用电动机将其中的电能完全变成机械功（不考虑电能电阻上的消耗），但也可以用电炉将其中的电能完全变成热。由此可见热和功是和过程的途径有关。

§ 4. 可逆过程和最大功的概念

一个体系发生变化以后，如果仍然有可能使体系和环境同时回复到最初状态，这种变化叫做可逆过程。如果使体系回复到最初状态的同时，并没有能使环境回复原状，这就叫做不可逆过程。

为了说明可逆过程和不可逆过程的区别，现在用气体的等温膨胀作为例子。设气体装在一个气缸中，如图1，气压为 p ，活塞上加重物构成外压力 p_e ，并假设活塞移动时没有摩擦力。气缸是放在恒温器内保持等温。在静平衡的状态下， $p = p_e$ 。现将 p_e 略为减少，使 p 与 p_e 之差为一无限小的值，

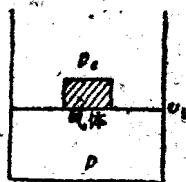


图1 气体的膨胀

$$p_e = p - dp_e$$

则气体就将膨胀使容积增加了 dv 。同时气体由恒温器中吸入无限小的热量来保持体系原来的温度。这时体系所作的功是：

$$dA = p_e \cdot dv = (p - dp) dv = p dv.$$

这时内压力因气体膨胀而减少了 dp 的数值，而再和外压力相等，又建立起新的平衡状态。

如果连续重复这手续，体系对环境连续地作了一系列的功，同时经过一系列的状态。当气体由容积 v_1 膨胀到 v_2 时，这过程中所做的功就等于：

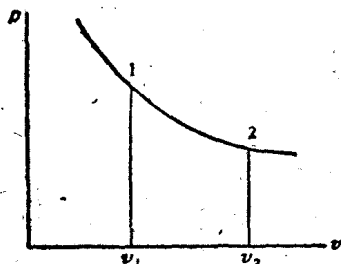


图 2 可逆过程的图解表示

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

这个过程是可逆过程。因为如果将上面手续反转过来，使每个无限小过程中，外压力比内压力只增加一个无限小数值，气体就会逐渐被压缩到原来的体积。在压缩时，环境对气体所做的功等于膨胀时气体对环境所作的功。压缩时体系所放出的热等于它在膨胀时所吸收的热。所以这样就使得体系和环境完全恢复原状。

在可逆过程中，由于容积的改变是无限小的，因此整个过程是需要无限长的时间来完成，而且由于这种过程是在外力改变无限小的一系列步骤下完成的，可以将可逆过程看作是由一系列的平衡状态组成的。

由于膨胀过程中，外压力一定得小于内压力，否则膨胀不会发生。而在可逆过程中，外压力比内压力只低一个无限小值。显然这是这个过程（气体由 v_1 膨胀到 v_2 ）所能做的最大功。图 2 的等

温线就是表明这个可逆过程。面积 $v_1 1 2 v_2$ 代表相当于 $\int_{v_1}^{v_2} p dv$ 的功。

如果在降低外压力时，每一次降低一定的数值，气体就迅速

膨胀, 气体容积也相应地改变某一定的数值。只有当气体膨胀后的内压力与外压力相等时, 体系与环境之间才又建立了平衡。以后再連續重复这手續使气体由容积 v_1 逐渐膨胀到 v_2 。这过程可以用图 3 a 中的实綫 1 abc... 2 来表示, 折綫上的阶数等于降低一定数值外压的次数。这过程中所做的功就等于:

$$A = \sum_{v_1}^{v_2} p_i \Delta v.$$

式中 p_i 是外压, Δv 是在該压力下的容积变化。

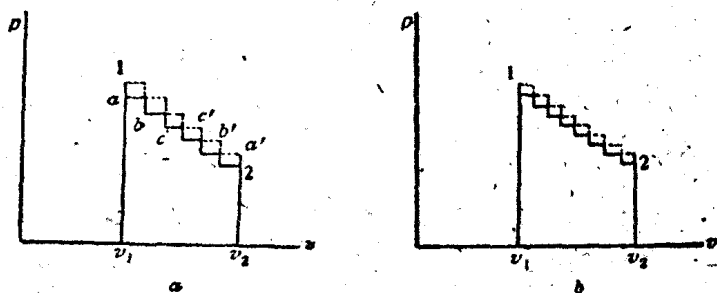


图 3 不可逆过程的图解表示

这是一个不可逆过程。因为如果将上述手續反轉过来, 每次增加一定数值的压力, 气体容积就迅速减少, 直到重新建立平衡。連續重复这手續使体系回复(压缩)到原来的状态。这过程可以用图 3 a 的虚綫 2 a'' b'' c''... 1 来表示。这样体系虽然恢复原状, 但环境却没有恢复原状。因为压缩时环境对体系做的功是相当于虚綫下的面积 $v_2 a'' b'' c'' \dots 1 v_1$, 而膨胀时体系对环境所作的功却只相当于实綫下的面积 $v_1 abc \dots 2 v_2$ 。这样环境是消耗了相当于实綫和虚綫所夹面积 $1 abc \dots 2 a'' b'' c'' \dots 1$ 的功(变成了热)。

如果使每次降低的外压力数值减少, 于是体系在这过程中将逐渐有較多的平衡状态, 但仍然是不可逆过程, 如图 3 b。只有当外压力每次降低一个无限小时, 体系在这过程中将連續地经过一系列的平衡状态。这就是图 2 中所表示的可逆过程。所以可逆

过程是一种极限的情形。

将可逆过程和不可逆过程相比较。通过以上的讨论可以知道，可逆过程中体系所做的功是最大的。但如果做功于体系，则可逆过程的功将是最小的（这相当于图2中 $v_2 21 v_1$ 的面积要比图3a中 $v_2 \cdot a'b'c' \dots 1 v_1$ 的面积为小）。

总括起来，可逆过程是有着下列的几个特点：

(1) 可逆过程中必须没有任何损耗功的变化存在（如摩擦力，非弹性碰撞……等）。

(2) 可逆过程是在体系的反抗力和对体系的作用力之间相差无限小的情况下，以无限小的变化进行的。它是经过一系列的平衡状态，整个过程是无限慢的。

(3) 对于可逆过程，可以使沿着逆方向的途径变化，使体系和环境完全恢复原来的状态。

(4) 在可逆过程中一个体系所做的功是最大的。

真正的可逆过程在实际上是不存在的。因为几乎所有自然界中的过程都是带有摩擦、辐射等各种不可避免的功的损耗；而且都是在体系的反抗力和外界对体系的作用力有一定程度的差异下，以一定速度来进行的。天然过程都是不可逆过程。只有在一些适当的条件下，有些实验是可以接近可逆过程，如象铅蓄电池的充电和放电。

但是由于可逆过程是一种理想的最高工作效率的过程。研究了这种理想过程的规律，才能基本上掌握实际过程的规律性，就可以确定在任何一个真实过程中提高工作效率的可能性。

§ 5. 热力学第一定律，内能

在中古时期，人类曾追求一种不需要另外加入能量而本身能够永远作功的机器，这被叫做第一种永动机。经过很长的时间，这种永动机始终没有被制造成功。另外，人们由各种能量相互转变的许多实验中，发现能量只能以严格的当量关系从一种形式转