

高等学校教学用书

物理化学

(上册)

冶金工业出版社

高等学校教学用书

物理化学

上册

北京钢铁学院 程述武 蔡文娟 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
物理化学
下册
北京钢铁学院 程述武 蔡文娟 编

冶金工业出版社出版

(北京市东直门74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 16 1/2 字数 392 千字

1982年5月第一版 1982年5月第一次印刷

印数00,001~10,000册

统一书号: 15062·3841 定价1.70元

前 言

一九七七年，冶金部高等院校教材会议确定冶金物理化学专业的物理化学教材由北京钢铁学院主编。本书除适用于冶金物理化学专业外，金属腐蚀与保护等其他有关专业亦可选用。

过去，北京钢铁学院物理化学专业为满足学生需要，也曾编写过一些讲义。但是它过份偏重于冶金应用而理论阐述不够。本书力求克服这个缺点，比较重视物理化学的理论系统，辅之以必要的冶金应用，其目的仍在于阐明物理化学原理，并为今后的应用指明途径，而不是取代冶金原理。本书还可供冶金专业、金属学专业的高年级学生与研究生，以及工厂与研究单位的冶金工作者、金属学工作者作为教学与研究工作的参考用书。

本书分上下册出版。

上册中绪论、第一章热力学第一定律、第二章热化学、第三章热力学第二定律、第四章热力学第三定律由北京钢铁学院程述武编写；第五章化学平衡、第六章多元系热力学性质、第七章非电解质溶液由北京钢铁学院蔡文娟编写。本册由蔡文娟整理定稿。

下册中第八章相图由北京钢铁学院李道子编写，廖为鑫删改；第九章化学动力学、第十章扩散由北京钢铁学院王旷编写；第十一章表面现象由东北工学院吴宣方编写；第十二章电解质溶液、第十三章电池电动势、第十四章电极过程动力学由北京钢铁学院罗经源编写；第十五章胶体化学由东北工学院杨光芝编写。本册由王旷、罗经源整理定稿。

编 者

一九八一年一月

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律	3
第一节 热力学基本概念	3
第二节 热力学第一定律、内能	6
第三节 功与可逆过程最大功	9
第四节 热	15
第五节 焓	15
第六节 热容	17
第七节 热力学第一定律对各种变化过程的应用	21
第八节 焦耳-汤姆逊 (Joule-Thomson) 效应	27
第九节 物理过程热的计算	28
第二章 热化学	36
第一节 化学反应热效应与热化学方程式	37
第二节 盖斯定律	38
第三节 生成热、燃烧热	41
第四节 反应热与温度的关系	45
第五节 热化学计算应用实例	49
第三章 热力学第二定律	56
第一节 引言	56
第二节 卡诺循环	59
第三节 熵、热力学第二定律数学表达式	62
第四节 熵的统计意义	65
第五节 熵的应用	70
第六节 熵的计算	73
第七节 自由能与自由焓	78
第八节 自由能与自由焓的计算	83
第九节 等温位与热力学位	90
第十节 平衡的热力学概念	92
第十一节 热力学函数关系式	94
第四章 热力学第三定律	104
第一节 热力学第三定律	104
第二节 热力学第三定律的实验依据	107
第三节 绝对熵值的计算及应用	110
第五章 化学平衡	112

第一节	化学反应 ΔG° 的计算	112
第二节	化学反应的 ΔG° 与温度的关系	116
第三节	ΔG° 与 T 的关系图	120
第四节	化学反应等温方程式	124
第五节	平衡常数	130
第六节	化合物的分解压	136
第七节	各种因素对化学平衡的影响	140
第六章	多元系热力学性质	150
第一节	混合体系中组元的性质——偏摩尔量	150
第二节	化学势	156
第三节	吉布斯-第哈姆 (Gibbs-Duhem) 方程	161
第四节	偏摩尔量的测定和计算方法	163
第五节	理想混合气体的热力学性质	166
第七章	非电解质溶液	170
第一节	溶液的概念及其浓度表示法	170
第二节	溶液的蒸汽压规律	172
第三节	理想溶液及稀溶液	179
第四节	真实溶液	185
第五节	活度	188
第六节	超额函数及正规溶液	205
第七节	有溶液参加的多相化学反应	209
第八节	溶液的沸点、冰点、渗透压及溶液的依数性	225
第九节	分配定律及其应用	241
第十节	平衡的汽液两相的组成关系及其应用	246

绪 论

一、物理化学的研究目的

物理化学是物理学与化学之间的边缘科学。它既研究化学反应的物理效应,如反应的热效应等现象;也研究物理因素对化学反应的影响,如温度、压力、浓度等条件与反应的关系。

物理化学除了研究化学反应的规律性以外,也研究一些物理现象。例如物质的表面现象;物质在不发生化学变化条件下聚集状态(相态)的变化等问题。

上述问题都是生产与科学实验中的重要课题。物理化学的理论研究必将促进工农业生产与科学实验的发展。值得特别提出的一点是:物理化学与冶金学及金属学的关系极为密切。物理化学应用于冶金生产,即冶金原理。物理化学用于研究金属与合金的结构、相变等问题,即形成金属学的主要内容。

二、物理化学研究方法

1. 微观方法 对于构成物质的基本粒子或是化学反应的机理事先虚拟一个模型,按照这个模型,使用经典力学方法或是量子力学方法计算该粒子系的运动规律,如果计算的物质性质与实验测定的该性质高度近似或是吻合,则此模型的设计就是成功的,它就能反映出物质的构成及其运动的真实情况。从本世纪初开始,量子力学用在化学上研究分子结构及其性质和化学反应机理,形成了一门新的学科——量子化学。这对于研究物质结构以及在合成新材料的应用等各方面都起到了推动作用。但是这部份内容所需要的数学、物理学基础知识较多,又限于冶金物理化学课程的学时数,故本书不拟阐述这部份内容。留待物理化学专业高年级学生选修物质结构课程时专门阐述。

2. 宏观方法 对于物质粒子不需要假设任何模型,甚至不考虑物质基本粒子的结构问题;而是测量物质系统的表观物理性质,如温度、蒸气压、电池电动势等,经过抽象、总结、归纳成实验规律,然后经过严谨的推导,得出一般性的定律。这种方法在物理化学中亦称为热力学方法。由于本书主要是用这种方法,故下面将详加讲解。

三、热力学发展及其研究范围

热力学是一门严谨的自然科学,它是在人类长期利用自然能源与认识自然能源的基础上,尤其是在创制蒸汽机的过程中确立的。

生产的发展,特别是工业生产摒弃了手工作坊转入大工厂以后,则由于生产规模的增大,工艺变革就要求巨大的动力与能源。同时,生产发展必然促进自然科学的进展,其中一项重要内容就是对于能量的认识,这时人们第一次总结出来了“能就是物体具有的做功本领”这个正确观点,从而进一步将能量与机械功联系起来了。这不仅推动了物理学的进步,同时对于哲学亦具有重大意义。

1695年莱布尼茨提出“力乘路线等子活力的增加”。这是有关能的第一次定量解释。

十八世纪末,手工业向机械工业过渡,促使人们研究推动机械做功的能量来源问题。能不能不供给能量或少供给能量使机械运动做功呢?实践结果是失败了。永动机的失败可以

归结为能量不能无中生有,不能凭空创造,亦不能自行消灭。蒸汽机就是将煤燃烧获取化学能转为热能最后转化为机械能推动机器运动的。能量的相互转化使一些杰出的科学家如盖斯、迈尔等人相继提出了能量守恒的观念。

在研究热与功的转化关系问题时,焦耳的实验具有突出的重要意义。因为焦耳的热功当量的确立不仅对蒸汽机的研究制造有很大的促进作用,同时在哲学上奠定了具有重大历史意义的能量转化与守恒定律。恩格斯曾把能量转化与守恒定律誉为当世具有决定意义的三大发现之一。

从1842年以后,在研究各种变化过程中能量转变关系的时候,通过大量的实验得到了普遍适用的规律,即热力学第一定律。

热力学第二定律研究的是另一种类型的问题。它研究变化进行的条件,确切地说是研究在一定条件下一个变化进行的可能性、方向及其限度。特别是确定变化的平衡状态及其与外界条件的关系。进而使我们能够控制条件以致创造一定条件,使物质系统变化的方向以及其进行的程度符合我们的需要。

本书的大部份内容是在这两个定律的基础上研究化学反应的方向与平衡、溶液的物理性质以及溶液中化学反应(钢液中以及合金中的反应都属于这类反应)、物质体系的相变及其平衡、化学电池与电解和表面现象等问题。

在下册中还有不少与前面所说的热力学问题完全不同的内容,比如电极过程的机理、化学反应的速度及其机理,以及物质分散系(如胶体)的构成及特性。这些问题往往涉及物质内部的结构、过程进行的速度以致过程进行时的具体历程。

四、物理化学学习方法

物理化学的发展就是从宏观现象及其规律逐步深入到微观体系的过程;对于一个具体定律来说,经常是从实验事实出发,进入假设阶段,最后证明了它是个相对真理而成为定律。本书的写法也力求按照这个线索,从具体到一般,从实验到理论。

物理化学是一门比较抽象的课程。在学习中要注意学习方法。

1. 善于总结 一个定律,一个函数,首先要考虑它是研究什么问题,针对什么现象,亦即这个定律或函数的目的性是什么,然后再考虑这个定律或函数的内容:即它的推导、条件、应用的限制、解决一些什么问题、与其他定律或函数的关系及比较等等。

2. 勤于练习 学习物理化学,至少要作二百至三百道题目才行。作这些题目,就是理论与实际问题结合的初步。只有多作题、会作题,才能在以后工作中善于把碰到的冶金问题、金属学问题与物理化学联系起来,使理论能够指导实践。

第一章 热力学第一定律

第一节 热力学基本概念

热力学推理严谨，它有一些基本术语、概念。初学者必须明确其含意与熟练掌握其应用和范围。

1. 体系与环境 体系亦称物系或系统。它是指热力学的研究对象而言。在作法上是把某物体当作研究对象并指明其界限与范围。相对地说，是把这个物体暂时与其他物体隔离开来，而这部份被划定出来选作研究的对象的物体叫作体系。显然，这个体系是人为规定的，可大可小。大到一座电弧炉及其几十吨的钢液与炉渣，小到一个小烧杯内盛一摩尔（18克）水。它们都可以作为热力学体系。无论是大的或小的对象只要能够规定并且便于研究考察，即可作为体系。

无论什么样的体系，由于它是暂时地被人为地与其他物体划分开来的，那么它与外界总是有联系的，则此与外界有联系的部份称为环境。

所谓与外界有关是指与体系有物质和能量的传递。比如说一摩尔水（18克）在 100°C 时被环境加热，由环境（如电炉）供给了9720卡以上的热量，则液态水可以完全蒸发成汽态。如果水在 0°C ，且向环境放出1440卡的能量，则水将凝结成冰。

体系的选择要恰当才有利于研究。原则上一座大高炉也可以当作热力学体系来研究，但是，很明显的事实是这个体系过于庞大和复杂而不便于考察其物质与能量的出入。

化学热力学的研究，总是要求人们把体系划定简单一些。比如一个坩锅中的钢-渣反应；一个化学电池的放电与充电；一个二元系的相变；一件热处理的钢样等等。本书中一般采用这些体系。

根据体系与环境的不同关系，又可将其区分为：

（1）敞开体系。体系与环境之间既有物质的交换又可以有能量的传递，则称之为敞开体系。比如一个烧杯中放了半杯水，敞口放置。既可以加热、冷却；又可以有空气的溶入或水蒸汽的挥发。这样的体系就称为敞开体系。加热、冷却是能量传递；空气溶入或水汽挥发是物质的交换。

（2）封闭体系。体系的物质固定，体系与环境之间仅有能量交换。所谓封闭并不一定指封口的容器。比如一根铂丝，在空气中加热，对于铂丝而言，没有物质的增加与损失，即称为封闭体系。

这种体系，可以发生化学变化和由此而引起成份的变化，只要不从外界引入或向外界输出物质，依然称之为封闭体系。在热力学中应用最多的就是这一类体系。

（3）孤立体系。又称为隔离体系，是指与周围环境隔离，既没有物质交换，也没有能量传递的体系。

孤立体系是人为的概念，实际上不可能把体系与环境绝对地隔离开。在实验中把一个

冰箱、一只保温瓶、一间恒温室都可以暂时相对地当作孤立体系。例如，在一个大水槽中放置一个反应器，反应器内放入氢气与氧气混合物。用电火花引爆，氢氧反应生成水，并放出热量。依照惯例，总是把反应器当作体系，把水槽及水当作环境。放出的热量通过反应前后水槽的水温变化可以计算出来。若将反应器（体系）与水槽（环境）加在一起，当作一个体系，则这后一种体系就可以近似地被视为孤立体系。其实水槽之外的空气也许会受到这个反应的影响，只不过在极其短暂的时间内受影响极小而将其忽略不计而已。

通过上例不难看出，孤立体系与其说是一个真实的实验，不如说是一个科学的抽象。这是为了方便研究者从各种各样错综复杂的相互依存又相互制约的事物之中，把握住研究的对象或研究的问题中最本质最主要的一、两项进行深入的探讨；而将一些次要的、暂时的影响不大的因素置之不顾。这种方法是很有用的，但要注意这种方法不可滥用。如把一座大高炉当作孤立体系加以考察，这在实践上是不可能的，而且在理论上也是没有意义的。

2. 状态与状态函数 体系在一定状态下存在，这里所说的一定状态，系指这个体系的各相物理性质与化学性质都处于均匀的、一致的、固定的状态。在描述这个体系的状态时，就是指该体系的温度、压力、体积、密度、粘度、表面张力等性质的总和。当然，在这些性质之间，彼此是有一定关系的。用一个具体的体系为例：一摩尔的水在 20°C 条件下。这时水的性质就被规定了：它的蒸汽压力必然是 17.535 毫米汞柱；它的密度是 0.99823 克/毫升；它的表面张力是 72.8 达因/厘米；其它性质如导电、比热、折光率等等也都是固定的了。这个例子又说明了一件重要的事实，即温度是体系重要的性质，它的确定对体系的状态有极为重要的甚至是决定性的作用。对水来说，在通常的情况下， 100°C 以上水是气态；在 0°C 以下水是固态。这些都是人们所熟知的常识。

进一步地分析上例可知，体系的性质彼此有关。其中某些性质固定之后，另一些性质必随之而定。用数学的表达方式来说，前者称为变数，后一类性质称作函数。以理想气体为例，只要是一摩尔理想气体，在它的各种性质中只要确定了其中两个（如温度、压力），则其他性质（如体积）就可以按理想气体方程式

$$PV = RT$$

进行计算，这时可以说

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

热力学的基础部份，将确定五个状态函数，以此为工具，解决热力学的问题。

在开始考察一个体系时，它的各项性质一定了，则状态一定了，此时称该状态为始态。若经过一些物理变化或化学变化又达到另一个性质一定、状态一定的情况时，则称此状态为末态或终态。

凡属状态函数，必然具有以下的特点：

(1) 当体系各个性质固定时，体系处在一定状态，体系的状态函数具有一个确定的数值。它的绝对值或是可求的，或是不可求的，但当变数一定时（被规定时），其函数值一定；

(2) 当体系性质变化，状态变化时，状态函数随之而变，状态函数的变化仅仅随着状态的改变而变化，即状态函数的变量仅由始末状态决定，而与体系变化的途径无关。状态函数的这个特点与物体的位能极其相似。如一个重物自 h_1 降落到 h_2 时，其位能差值只决定于 $h_1 - h_2$ ，而与该物降落时的途径无关；

(3) 当体系的性质仅在其邻域作无限小的变化时(性质用坐标表示时, 状态是坐标图的一个点), 状态函数的变量是全微分。

描述系统的状态时, 必然涉及到各项性质。体系的宏观性质分为两大类:

强度性质: 体系的这种性质与体系的总量无关, 没有加合性。如温度、粘度、密度、浓度等。如两杯水都是 25°C , 倒在一起仍是 25°C , 不会是 50°C 。这水的一部份或全部份都是 25°C , 不会因水的数量多少而异, 这种性质, 即称为强度性质。

容量性质: 体系的这种性质与体系内物质总量成正比, 容量性质具有加合性。如体系的总体积、重量、内部能量、化学电池电量等都属于这类性质。正因为体系的这种性质与量有关, 在考察一个体系时, 往往需要先确定它的量。从化学上看, 体系的量选用摩尔为宜。

3. 过程与途径 体系从一个状态, 发生变化后到达另一个状态叫做经历一个过程。变化所遵循的具体步骤叫做途径。其分类如下:

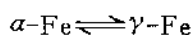
(1) 等温过程。在变化过程中, 体系的始态和末态的温度相同, 并等于环境的温度, 即 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ 。

(2) 等压过程。在变化过程中, 体系的始态和末态的压力相同, 并等于外压, 即 $P_1 = P_2 = P_{\text{外}}$ 。

(3) 等容过程。体系在不变的体积中发生状态变化时即为等容过程。

(4) 绝热过程。体系自始态到末态的变化过程中, 既不从外界吸热, 也不向外界放热。

(5) 相变过程。一般地是指体系在一定温度、压力条件下由一相转变为另一相的变化过程。例如, 一大气压下, 910°C 时



从金属学的角度看这个过程, 它乃是铁由体心立方晶体转变为面心立方晶体。但是热力学却只考察宏观的性质变化而不考究其内部原子结构排列的区别。因此, 它仅论及铁的体积变化和相变时的热量变化等宏观现象, 由此可见, 热力学只研究体系表现的宏观现象, 不涉及内部分子、原子、电子等微观结构。这种作法虽然具有简单、直接的优点, 但也存在着严重的局限性。

(6) 化学过程。或称化学反应, 一般系指在一定温度、压力条件下由反应物变化得到生成物的过程。

(7) 循环过程。体系从一个状态出发, 经过一系列过程又回到原来状态, 叫做经历一个循环过程, 或简称循环。

(8) 可逆过程。热力学可逆过程有其严格的含义及其特殊用途。在本章第三节及下一章中将详细论述。

4. 热力学第零定律 在讲述热力学的主要内容——一、二定律之前, 首先要简单叙述一下热力学第零定律。

确定体系状态的一个重要性质是温度。温度的观念源出于人体对于外界冷热的感受。但是仅凭人体的感受不仅缺乏定量的数值, 而且有时还可能发生错觉。例如严寒的冬天, 室外侧的门板与门上的黄铜门柄温度是一致的, 但是给予人手的感受却以为黄铜比木板更冷一些。实际上这是黄铜与木板导热快慢的区别, 绝非温度的差异。因此, 温度的确定在

热力学中是很重要的。

测定温度的原则是热力学第零定律。热力学第零定律的主要内容是，当两物体长时间接触后，各自经历一系列变化最后达到一定状态，即达到平衡。这种平衡称为热平衡。两物体达到热平衡时的温度必然相等。

使用温度计测温就是将温度计与欲测物体接触达到热平衡。温度计上显示的温度就是被测物体的温度。

温度的测量及其标定都是选用一种已知其物理性质与温度有关的物质，比如某气体（ H_2 ）的体积，或是铂丝的电阻等；反之，亦可用这种气体的体积或铂丝的电阻数值标定温度的度数。这已经是物理学中热学范围的问题了，对于化学专业的工作者来说，更现实的问题是如何校正温度计。校正温度计的方法，通常采用定点法。

利用下列物质在常压下的熔点或沸点是稳定的特点，就可以校准温度计（三相点是纯水三相平衡）。

在本书中如果不特别标明的话，温度都是用绝对温标，它和摄氏温标的关系是：

$$TK = t^{\circ}C + 273.16$$

通常用

$$TK = t^{\circ}C + 273$$

室温一般指298K。

温 度 标 准

表 1-1

物 质	名 称	平 衡	绝对温度 (K)
O_2	氧 点 T_{O_2}	$l \rightleftharpoons g$	90.19
H_2O	三相点 T_3	$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$	273.16
H_2O	汽 点 T_1	$l \rightleftharpoons g$	373.16
S	硫 点 T_S	$l \rightleftharpoons g$	717.76
Sb	锑 点 T_{Sb}	$s \rightleftharpoons l$	903.70
Ag	银 点 T_{Ag}	$s \rightleftharpoons l$	1234.00
Au	金 点 T_{Au}	$s \rightleftharpoons l$	1336.20

第二节 热力学第一定律、内能

一、热力学第一定律

热力学第一定律从属于能量转化与守恒定律。自然界中物质具有多种多样的运动形式，因而也就有相应的多种多样的能量。物质运动形式之间有着无限的相互转化的能力，不同形式的能量也随着发生相应的转化。

热力学第一定律是研究体系在各种运动中功、热、内能三者的关系，并且用数学式把这个关系定量地确定下来。

热力学第一定律的叙述方法很多，择其中主要的有以下几种：

“第一种永动机是不可能的”。它的意思是说：“一部机械不从外界获取能量，却能够无休止地自行运转，从而创造出能量是不可能的。”

“任何体系在一定平衡态时有一定的能量。”它的意思是说：“体系内部能量是个状态函数。状态一定，能值一定。”由始态到末态的能量变化仅与状态有关而与途径无关。

热力学第一定律（或称能量转化与守恒定律）若是从哲学的角度加以概括，则如恩格

斯所说：“没有运动的物质和没有物质的运动是同样不可想象的。因此，运动和物质本身一样，是既不能创造也不能消灭的”（《反杜林论》第五十七页，人民出版社1970年12月第1版）。

恩格斯的这一段论述从两个方面反对了唯心论。他一方面反对了把各种运动形态说成是神秘莫测的“质”或“素”的唯心学说；另一方面反对了否定物质，把运动看做是一切的所谓“唯能论”的唯心学说。辩证唯物主义从来不把物质与运动互相隔裂开来，而坚持运动是物质的存在形式；坚持物质与运动都是不能自生自灭的这个正确观点。

第一定律是根据无数事实总结得到的，它的正确性并不是依靠某种公理的逻辑推导结果。它的正确性为千千万万事实所证明，而且迄今为止没有任何一种体系、任何过程曾经违背第一定律。第一定律是自然界一个普遍规律，它与细胞学说、进化论一起被恩格斯称为十九世纪具有决定意义的三大发现。

二、热力学第一定律数学式

一个体系经历一个过程，如果它内部能量发生变化，则环境也应该有与之相对应的能量变化。即体系若增加能量，环境必降低能量；反之亦应成立。

体系内部能量的变化可分为两种形式表现出来：功与热。功包括膨胀功、电功、表面功等。

若体系吸收热量 q ，对环境作功 W ，则体系内部能量的变化按下式进行

$$\Delta U = q - W \quad (1-1)$$

若体系所发生的变化极小，则其能量变化为

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1-2)$$

式(1-1)，式(1-2)就是热力学第一定律数学式。

举一个浅显的例子来说明公式的各项意义及其数值：一克水在 100°C 时若吸收539卡的热量，则它将蒸发成蒸汽；由于蒸汽体积约占1700毫升而大大超过原来的液态水所占的体积（约1毫升），因而由水成汽是个向外界膨胀作功的过程，这部分功约为41卡。用公式(1-1)计算得

$$\Delta U = 539 - 41 = 498 \text{ 卡}$$

公式中的 ΔU 是体系内部能量的增值。计算的结果是一克水蒸汽的能量大于一克水的能量；吸热539卡之中就有498卡用于这项能量的储存。从分子运动学说来看 ΔU ，它的意思是说蒸汽体积大，意味着分子与分子之间距离很大，而原来液态水体积小，分子之间距离小，吸引力很强，增加的能量就是克服分子间吸引力，拉开了分子之间的距离，则使分子内部的位能增高了。对于公式(1-2)，从数学上说可以有无限小；但从物理学或化学上看，就无法安排一个实验其内能改变为 dU 。因而公式(1-2)中的 dU 只是描述内能的增量。

三、内能

体系内部各种形式的能量总和称为内能 U 。热力学体系在考察一个体系时，这个体系必须处在一定的状态，这意味着这个体系的各相物理性质、化学性质都是均匀的、一致的，且在相当时间间隔内固定不变。这种相对静止的状态在热力学上称为平衡状态。宇宙间静止是相对的、暂时的，因而这仅仅是局部体系在有限时间内表面的平衡。就以这种平衡状态而言，体系内部分子与分子之间、原子之间、电子之间却在无休止地运动着。这种

运动还会随温度上升而加剧，既然这些微粒都在不停地运动，就必然具有各种形式的能量。称这些能量的总和为内能。

四、内能是状态函数

体系在一定状态时具有一定内能值，当体系发生变化，从一个状态到另一个状态时，内能随之而变，即内能是状态的函数。

如果内能是状态函数，图1-1中状态A有内能 U_A ，状态B有内能值 U_B ，由A到B状态的变化，叫做一个过程，其内能的变化为

$$\Delta U = U_B - U_A$$

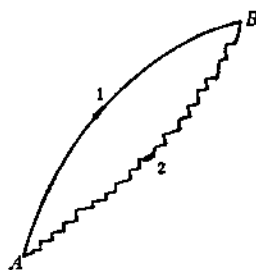


图 1-1 状态与过程示意图

这个变化仅由A、B两点的状态决定，而与具体途径无关。

再用反证法予以证明：

若内能不是状态函数，则内能数值不仅与状态有关而且与所经的途径有关。设由A到B有两条路1与2。既然途径不同，内能变量不同，就应该有 ΔU_1 与 ΔU_2 的区别。而且 ΔU_1 必不等于 ΔU_2 。

假设： $\Delta U_1 > \Delta U_2$ （反之设 $\Delta U_2 > \Delta U_1$ 亦可）

若自A到B循1途径；而自B返回A循2途径，最后回到A状态，则能量变化的总和为

$$\Delta U_1 + (-\Delta U_2) = \Delta U_1 - \Delta U_2 > 0$$

计算的原则是自A到B若循2途径，其内能变量为 ΔU_2 ，则返回应是 $-\Delta U_2$ ，其结果是自A出发经过B又回到A时能量增加了。既然如此，就可以反复进行这个循环，则A状态能量愈来愈高，实际意味着A状态可以创造出能量。这个结果显然是违背热力学第一定律的，因而是错误的。唯一正确的前提是自A到B无论有几个途径，其内能变量都应该一致

$$U_B - U_A = \Delta U_1 = \Delta U_2 \cdots \cdots$$

$$\Delta U_1 - \Delta U_2 = 0$$

亦即物体只要返回到原来状态A，内能亦必恢复到原来的数值 U_A ，这就是说内能必是状态函数。

内能既是状态函数，那么一个体系在一定状态下内能的数值应该是个定值。这个数值是否可求呢？这就涉及内能的内容问题。内能是体系内部各种微粒能量的总和。体系内物质微粒是无限可分的，这些微粒的运动及其能量的转化能力是无限的。因此，我们暂时只能计算 ΔU ，即体系由始态经过变化到达终态时，前后两状态的差值而不是内能的绝对值。

譬如两块等重的铁，其中一块温度为 100°C ，另一块是 0°C 。当两块铁互相接触时，必有热量自第一块铁传到第二块铁中去，最后导致两块铁温度相等。从内能的数值来讲，高温铁块是降低内能，低温铁块是升高内能。这是内能的改变伴随着热量传递的情形。由此可见，内能与热量是可以互相转换的。

内能转换为机械功的情况也是有的，如在冷冻机内，工作物质（如 NH_3 ）在绝热条件下膨胀做功，此时外界并不供给热量，氨气做功所需之能量只有靠消耗它自身的内能。内能降低的标志是温度下降，这就是内能与膨胀功（机械功）相互转换的情况。

内能、热、功三者之间既可以互相转变，则它们之间就有一定的量的联系，这就是公式（1-1）。

第三节 功与可逆过程最大功

在物理学中功的定义是力乘位移。右图汽缸中有一活塞，面积为 A 。如活塞受外力 $F_{\text{外}}$ 并沿着这个力行进了 dx 距离，则此外力 $F_{\text{外}}$ 对活塞作了微小的功

$$\delta W = F \cdot dx$$

外力 $F_{\text{外}}$ 是平均施加在整个活塞面积 A 上的。

$$F_{\text{外}} = P_{\text{外}} \cdot A$$

$$\delta W = P_{\text{外}} \cdot A \cdot dx$$

距离 dx 乘以 A ，实际上是一段圆柱体的体积 dV

$$\delta W = P_{\text{外}} \cdot dV \quad (1-3)$$

如果作功是有限量的，则体积的变化是自 V_1 到 V_2

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV \quad (1-4)$$

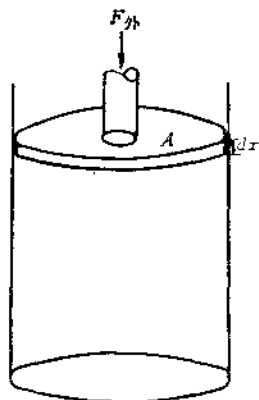


图 1-2 气体膨胀作功示意图

在(1-3)、(1-4)两公式中 $P_{\text{外}}$ 是正值， dV 是指体系的体积变化呢？还是指环境的体积变化呢？由1-2图可见是指体系的体积变化。 dV 还有个数值正负符号问题， dV 是正值，则 W 为正值；反之， dV 为负值， W 必是负值。 dV 是正值，意味着体系体积膨胀，或者说汽缸内气体在膨胀。如果我们把汽缸内的气体当作体系，则汽缸以外是环境。如是气体膨胀，功是正值，亦即体系向环境作功为正；反之，环境向系统作功即气体被压缩时，功为负值。这样就确定了膨胀（压缩）功的正负符号及其相应的意义。

上述膨胀功实际上是机械功，功的形式是多样的，在本书范围内，至少还有电功、表面功等。形式众多的功大体上可分为两大类：一类是体积功（膨胀或压缩）；另一类是非体积功，或称为有用功，电功等属于这一类，以符号 $\delta W'$ 表示

$$\delta W = PdV + \delta W' \quad (1-5)$$

在这一章中暂不讨论有用功的问题。则作功就只剩下膨胀功，亦即公式(1-3)

$$\delta W = P_{\text{外}} \cdot dV$$

对于初学者来说，体系对外压作功这一点较难理解。总是以为气体膨胀似乎应该是气体本身的压力顶着汽缸活塞向上走。因而公式(1-3)之中的压力似应指气体本身的压力，但为什么在公式(1-3)中竟然指明是外压呢？除了上述的解释以外，不妨把气体膨胀作功与举重运动员把杠铃从地面举起作功作一比较。举重运动员把杠铃从地面高举过头顶的距离是固定的，则作功的大小就取决于杠铃的重量，该杠铃的重量就好比是图1-2中的外压。也就是说运动员作功大小并不取决于他本身的力量，而只决定于杠铃重，因而可知，气体膨胀作功的大小只取决于外压大小而不是决定于气体本身的压力。只有当气体压力 P 与外压 $P_{\text{外}}$ 之间相差为无限小时， $P_{\text{外}}$ 才可以用气体压力 P 代替（在数值上而不是在意义上）。

$$P = P_{\text{外}} - dP$$

$$\delta W = P_{\text{外}} \cdot dV = (P + dP)dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (P + dP)dV$$

由于 $dP \cdot dV$ 是二级无限小量，故可以舍弃，则此时公式(1-4)可以写成

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-6)$$

公式(1-6)中压力虽然换上了气体压力 P ，但在概念上或者说在原则上膨胀功是对抗外压作功。只因为气压与外压在数值上基本相当，故以气压数值代入后就形成了公式(1-6)。如果气压与外压不等，不具备上述条件，则(1-3)、(1-4)两公式可以成立而公式(1-6)不能成立。

重新审阅公式(1-3)，发现功等于压力乘以体积变量。在这个乘积中压力是属于强度性质的，体积是属于容量性质的。

功 = 强度性质 × 容量性质的变量 (或容量性质)

上述关系是个通式，具有普遍意义，例如

电功 = 电动势 × 电量

表面功 = 表面张力 × 表面积的变化

公式(1-3)用 δW 表示微小的功，这一点在公式(1-2)中即已出现，这是为了表明功与内能有着原则区别。内能是状态函数，它的微小变量 dU 是内能增量，是个全微分；功不是状态函数，不是体系本身具备的性质，也不是全微分，只不过是在状态变化的过程中作了微小的功而已。可能在某些参考书上写作 dW ，希望初学者有个正确认识，意识到这种写法尚欠严谨。

体系作功不能仅由状态决定，功不是状态函数而只与具体途径有关，可以用一个浅显的例子来说明。如一个旅行者自北京(始态)出发，到达延安(末态)如果循不同途径就要消耗不同的功。

可逆过程与最大功。当始末态确定之后，过程循不同途径进行时，内能变量都是相同的

且不受途径的影响；而不同途径时，所作的功却不相同。这样，就可以对这两个物理量有个深刻的印象并理解其原则区别。现举下述例题来说明不同途径所作之功是不同的，其中第四条途径即为最大功，同时初步阐述热力学可逆过程的概念。

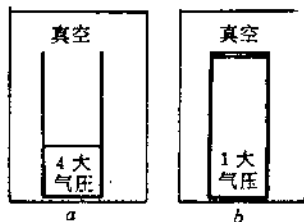


图 1-3 气体自由膨胀示意图

解 (1) 向真空膨胀。图 1-3 a 所示是一个汽缸，其中气体为 4 大气压，外界环境是真空，亦即外压为零。

$$\delta W = P_{\text{外}} dV$$

$$W = P_{\text{外}} \Delta V = P_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

$$\because P_{\text{外}} = 0 \quad \therefore W = 0$$

膨胀以后成为图 1-3 b 所示的情景。这样就可以建立起一个概念，即气体向真空膨胀时不作功，称这种膨胀为自由膨胀。

由于外界环境没有供给热量或是获取热量，因此，实际上气体不作功，亦不需要热量

$$q = 0$$

按热力学第一定律数学公式

$$\Delta U = q - W = 0$$

要注意这个体系状态的变化是压力，体积都发生变化而温度不变，故此时内能不变。内能是状态函数，但尽管 P 、 V 都改变，温度不变则内能亦不变。由此可见，温度对理想气体内能具有决定性意义。

(2) 外压始终是一个大气压。图1-4所示是一个恒定外压过程。系统对抗外压恒等于一个大气压。

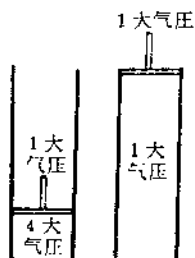


图 1-4 气体恒压下做功示意图

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{\text{外}} \cdot (V_2 - V_1)$$

依据理想气体状态方程式

$$P_1 V_1 = RT$$

$$V_1 = \frac{RT}{P_1} = \frac{300}{4} R$$

$$P_2 V_2 = RT$$

$$V_2 = \frac{RT}{P_2} = \frac{300}{1} R$$

$$W = P_{\text{外}} \cdot (V_2 - V_1)$$

$$= P_{\text{外}} \cdot RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

$$= 1 \times 300 \times 1.987 \left(1 - \frac{1}{4} \right)$$

$$= 447 \text{ 卡 (1861 焦耳)}$$

体系不能凭空作功，作功所需之能依靠自外界环境吸热

$$q = W = 447 \text{ 卡 (1861 焦耳)}$$

$$\Delta U = q - W = 0$$

(3) 气体膨胀分两步进行：第一步是使外压为二大气压，膨胀一次；第二步是待膨胀停止后，再把外压减为一大气压，再膨胀一次，最后使平衡状态与上两次过程所达到的末态一致。

膨胀过程既然分两步进行，则体系作功也是两次。

$$W = W_1 + W_2 = P_{\text{外}} \cdot RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) + P'_{\text{外}} \cdot RT \left(\frac{1}{P_3} - \frac{1}{P_2} \right)$$

公式右端的 P_1 、 P_2 、 P_3 分别是四大气压、二大气压与一大气压。右端两项的 $P_{\text{外}}$ 与