

大学化学疑难辅导丛书

热 力 学 定 律

厦门大学出版社

序

化学的特点是什么？它的内容广泛、现象纷纭，犹如万花筒难穷其变。初学的人，起初会觉得新奇，随后又因为记忆负担重而困于繁杂难明义理。问题在于不善联系现象而把握规律，并进一步开动脑筋使感性知识上升为理性知识。学习化学，在增进知识的同时，首先要弄清概念。概念清楚了，才能把思维推入更深的层次，找出化学知识的内在联系。通过类比、分析、归纳等方法，把有关现象的来龙去脉理顺归源，并以此贯通知识。知识贯通了，驾驭知识的能力就相应提高，智力亦随之增强了，就是说，“从必然王国逐渐进入自由王国”。的确，化学中也有许多疑难之处，疑难的产生或者因为规律复杂，迄今尚无全面详尽的研究成果；或者由于理论艰深，正确的抽象概念不容易建立。一方面，这需要等待科学的深入发展，以求真相大白。例如，关于非经典“阳碳离子”概念的学术争论，竟持续了20年之久，最近才有人出来说：“问题大致清楚，可以结案了”；另一方面，对于正在学习的人来说，那就要求广开思路、努力实践，从而达到融会贯通的目的。初学者在学会正确的逻辑思维的同时，往往希望得到某些启发性指点，避免走弯路，争取高效率。现在，福建科技出版社组织编纂“大学化学疑难辅导丛书”，旨在帮助自学，解说化学教学中的一些

较不容易理解的疑难问题。在写法上，不是教科书的简单重复，但却起了引导入门的积极作用，诚为一套很有参考价值的课外辅助读物。参加撰稿者皆系执教多年的任课教师。以他们多年的教学经验编写这套课外参考书，相信必将受到广大读者的欢迎。

蔡启瑞

1984年9月于厦门大学

前 言

热力学是以宏观体系作为自己的研究对象，其内容涉及热机的效率，能源的利用，各种物理、化学乃至生命过程的能量转换以及这些过程在指定条件下有无发生的可能性等。化学热力学是应用热力学原理研究有关化学的各类平衡问题。这在物理化学中是一个重要的组成部分。离开了热力学原理，许多化学现象就无法深入探讨下去。

热力学的局限性在于只考察体系的宏观性质而不过问体系的微观行为。但这无伤大雅，统计力学的成就就可以弥补这方面的不足。

“能量守恒”和“熵值增加”是热力学的基本依据，它们分别构成热力学第一定律和第二定律。从应用的观点看，第一定律确定了过程发生时体系和环境之间的能量变换，第二定律则预示了过程的变化方向及其限度。此外还有第三定律作为补充，该定律导出物质的规定熵值，在化学热力学中，颇有实际意义。

内能和熵是热力学体系两个最本质的状态函数。其他的如焓，功函，自由能等，都是在特定条件下为方便使用而建立的特性函数。虽然温度、压力也是体系的状态性质，但两者同时是外界环境的变数。也就是说，可以通过改变环境的温度、压力来影响体系的性质（孤立系除外），故 T 、 p 也

叫作外参数。

热力学方法严谨，状态函数之间的关系式很多，每个公式都有其严格的成立条件，来不得半点含糊。初学的人总觉得头绪纷纭、模棱两可、似是而非的问题很多。其原因可能就在准确的概念还没有建立，对诸多的定理、公式和判据感到棘手，或多注重于形式上的数学推导，而忽视或误解了这些定理、公式必须满足的条件。为帮助初学者进一步理解、运用热力学原理及其规律，本书汇集了有关热力学定律的二十七个疑难问题，大多是教学中感到比较难以透彻理解的问题。各篇自成体系，独立成章，力求综合运用知识，针对问题的疑点、难点讲明道理，并适当扩充内容，以助加深理解。

本书由田昭武、周绍民主持编纂，参加撰稿的有苏文煨（1~11题），张朝炎（12~15，18，20，21题），庄启星（23~27题），黄森林（16，17，19题）和魏光（22题）等同志。由于分工编写，笔调风格难求一致，为保持各篇的独立性，个别内容可能稍有重复。况且，限于水平见识，文中疏漏、欠妥之处在所难免，恳望同行及读者批评指正。

编者

1984年7月于厦门大学

目 录

一	体系、环境的规定及其划分	(1)
二	状态性质及其数学特性	(5)
三	温度和温标	(14)
四	热和功	(22)
五	体积功计算	(31)
六	自发过程	(44)
七	平衡状态与可逆过程	(47)
八	焓函数的引入	(58)
九	从范德华方程分析焦-汤系数	(61)
十	绝热过程及绝热方程	(71)
十一	键焓, 反应热	(82)
十二	不可逆过程的特征	(94)
十三	熵函数的另一种引入法	(100)
十四	熵变计算	(109)
十五	组成变化方向的判据	(122)
十六	麦克斯韦(Maxwell)关系式可变难为易	(129)
十七	偏摩尔量	(136)
十八	化学位判据	(151)
十九	真实气体的标准态与逸度	(157)
二十	ΔH° 和 ΔG° 的标准态和参考态	(168)
二十一	温-熵图	(178)
二十二	热力学函数图形表示法	(181)

二十三	奈恩斯特热定理与热力学第三定律·····	(194)
二十四	热力学第三定律的各种说法·····	(200)
二十五	负绝对温度·····	(204)
二十六	绝对熵和标准熵·····	(209)
二十七	德拜低温热容公式的来历·····	(217)

一 体系、环境的规定及其划分

热力学中，所谓体系就是研究的对象，而关于环境，则可能有两种不同的规定。比较广泛的说法是：“体系以外的部分皆为环境”。据此，环境的界限漫无边际。实际研究中，常常需要为体系设置一个条件稳定的环境（如恒温设备一类），才能精确测定体系的性质以及过程的状态变化。所以，真正对体系状态直接产生影响的外界仅是局部范围。若指定它为“环境”可能更加具体明确。因而，环境的另一种定义是：“体系以外与体系密切相关，影响所及的部分称为环境”。据此，则环境之外别有天地，为便于表述，一般就称它为“宇宙”。在讨论热力学第二定律时，或许还将牵涉到“宇宙”的变化。但应指出，此处所言之“宇宙”与天文学中的宇宙不尽相同，它指的仅是热力学体系及环境以外的部分。

任何热力学体系都必须是宏观体系，即体系中包含一定数量的物质（大量分子或其他粒子的集合）。环境对体系的影响主要是考虑两者之间的能量传递和物质传递。可能存在三种不同型式的热力学体系。它们是：（1）~~排~~闭体系；（2）孤立体系；（3）开放体系。

在无外加力场（如重力场，电、磁场等）情况下，关闭体系与环境之间的能量交换是以热和功的传递方式来实现

的。因此，实际的环境无非就是巨大的热库和功库。“巨大”意味着无论体系和环境以热或功的方式交换了多少量的“能”，均不足以影响热库的温度和功库的容量。至于开放体系，除能量的交换外尚有物质的交换。因此，环境的组成必须再加上巨大的物质库。

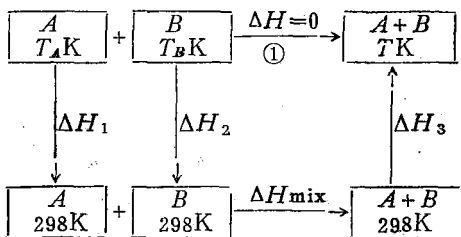
体系和环境之间究竟存在或者不存在真实的物理界面？这也不能一概而论。对孤立体系，必须有真实的物理界面；而关闭体系和环境之间一般也都存在真实的物理界面。譬如，置于恒温槽中的一瓶溶液，盛入气缸内的气体，其界面就是容器壁及活塞内侧。能量正是通过这个界面进行功和热的传递。然而，在某些特殊场合下，也可能划不出具体明确的物理分界面。例如，研究恒温下“外压”对液体饱和蒸气压的影响，“外压”的产生又是于气相中加入惰性气体而达到的。在近似处理中，假定惰性气体完全不溶于液体，便可将液体及其蒸气作为体系，而惰性气体也视为环境之一部分。如此一来，体系和环境之间的界面就分不清楚了。至于开放体系，体系和环境之间通常都未必有真实的物理界面存在。而当体系受到外加力场的影响时，如研究地面上大气层的密度分布，体系是空气，环境为重力场，就划不出物理界面。

必须指出的是，体系与环境之划分并非绝对不变的，常常是根据问题的性质而恰当地规定体系及其环境。原则上应便于建立有关过程的热力学关系式。当然，不同的划分其形式上的热力学表达式可能也就不同。但只要运用正确，结论自然不变。

例 1 有 A 、 B 两种纯液体，其摩尔数、热容及所处温度依次为 n_A 、 $\tilde{c}_p(A)$ 、 T_A 和 n_B 、 $\tilde{c}_p(B)$ 、 T_B ，今在绝热恒压下将 A 、 B 混合，求混合后 A 、 B 溶液的温度。已知 A 、 B 形成

非理想溶液, 298K时混合热为 ΔH_{mix} 。为了简化, 设溶液热容 $\tilde{c}_{p(A,B)}$ 及 $\tilde{c}_{p(A)}$ 、 $\tilde{c}_{p(B)}$ 皆与温度无关。

解 此例宜以 $(A+B)$ 为体系, 其终态温度可通过下列非等温过程热衡算求之。



如图, 想象将纯 A 及纯 B 温度分别降到298K, 然后进行混合再升温至终态。由于原过程①是绝热恒压, 故可得出:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_3 = 0 \quad (1-1)$$

且

$$\Delta H_1 = \int_{T_A}^{298} n_A \tilde{c}_{p,A} dT = n_A \tilde{c}_{p,A} (298 - T_A) \quad (1-2)$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_B}^{298} n_B \tilde{c}_{p,B} dT = n_B \tilde{c}_{p,B} (298 - T_B) \quad (1-3)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \int_{298}^T (n_A + n_B) \tilde{c}_{p(A,B)} dT \\ &= (n_A + n_B) \tilde{c}_{p(A,B)} (T - 298) \end{aligned} \quad (1-4)$$

代入 (1-1) 式, 即有

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{(n_A + n_B) \tilde{c}_{p(A,B)}} \times \left\{ 298[(n_A + n_B) \tilde{c}_{p(A,B)} \right. \\ &\quad - (n_A \tilde{c}_{p(A)} + n_B \tilde{c}_{p(B)})] + (n_A \tilde{c}_{p,A} T_A + n_B \tilde{c}_{p,B} T_B) \\ &\quad \left. - \Delta H_{\text{mix}} \right\} \end{aligned} \quad (1-5)$$

若为理想混合, 则 $\tilde{c}_{p(A,B)} = \tilde{c}_{p(A)} = \tilde{c}_{p(B)}$ 及 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$,

$$\text{上式即简化为: } T = \frac{n_A T_A + n_B T_B}{n_A + n_B} \quad (1-6)$$

应注意，此例切忌指定 A (或 B) 为体系， B (或 A) 为环境，然后试图根据 A 、 B 热量得失相当以求 T 。若是那样，将无法确定能量变化关系。

例 2 在过量空气中燃烧水煤气(或其他可燃性气体)，毛估其最高火焰温度。

解 这是非等温热衡算的一个典型示例。宜取水煤气 ($H_2 + CO$) 及过量空气为体系，然后通过绝热恒压途径估算火焰最高温度。若误以水煤气及燃烧时必须的氧量为体系，而空气中的氮及过量的氧为环境，势难求解。

例 3 测定某种无机盐 (MA) 在水中的溶解热，应先确定该盐在水中溶解度 (x) 随温度的变化关系，然后根据溶解度热力学关系式 (假定 ΔH 与温度无关)，

$$\ln x = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

以 $\ln x \sim \frac{1}{T}$ 作用，其斜率即 $-\frac{\Delta H}{R}$ 。

此例当然以盐 (MA) 和水组成二组分体系，而环境则为控温装置。

例 4 如前所述，研究恒温下由惰性气体产生的压力对液体 B 饱和蒸气压的影响。若假定该惰性气体完全不溶于 B ，就可将 B 及其蒸气作为单组分两相体系处理。但如严格考虑惰性气体在水中仍有微小溶解度，体系的组成便应是 B 和惰性气体。

例 5 研究气体在固体表面的吸附，一般均取吸附相 (固体表面吸附质) 及其平衡气体作为复相关闭体系，并根据吸附平衡条件导出吸附方程。但在统计力学中，也可采用巨正则系统方法，指定吸附相为体系，而气体则视为环境之一部分 (物质库)，然后通过系综平均导出朗格缪尔或 B 、 E 、

二 状态性质及其数学特性

(一) 体系的状态性质

体系的性质系指热力学性质。也就是说，只有在平衡状态下，体系的全部性质才有确定值。当体系状态发生变化时，必有某些性质（不一定全部）相应地改变，但其改变量仅决定于变化前后的始态与终态，而与过程所取途径无关。所以，体系的性质又称状态性质或状态函数(*state function*)。

(1) 广度性质、强度性质及其例外 状态函数按其特性一般被分为广度变数 (*extensive variables*) 和强度变数 (*intensive variables*) 两类。前者如质量、内能、体积等等，其值与组成体系的物质数量成正比，或称具有加和性。强度变数则与体系存在的物质数量无关，如温度、压力、密度以及各种偏摩尔量等等，不具有加和性。

*extensive*和*intensive*这两个词是托尔曼 (Tolman) 于1917年提出的。1923年路易斯 (Lewis) 和兰德尔 (Randall) 才以简炼的形式说明其意义。但严格而论，这样的分法纯粹是形式上的，未必能概括体系的全部性质⁽¹⁾。对于象电阻、电容此类物理量，就很难断定它们是强度变数或广度变数。比方说，有一根质量为 m_1 、长度为 l_1 、截面积为 a_1 的金属棒，其电阻设为 R ，若使其质量扩大一倍($m_2 = 2m_1$)，则电阻的变化显然还与 m_2 金属棒的几何形状有关。由于 R

$= \bar{R} \frac{l}{a}$ ($\bar{R}$ 为比电阻), 只要 $\frac{l_2}{a_2} = \frac{l_1}{a_1}$, 则

$$R_2 = R_1$$

但如 $a_2 = a_1$ 且 $l_2 = 2l_1$ (相当于串联), 则

$$R_2 = 2R_1$$

或者 $l_2 = l_1$, 但 $a_2 = 2a_1$ (相当于并联), 则

$$R_2 = \frac{R_1}{2}$$

以上无非表明, R 之变化根本不符合广度性质的加和性和强度性质的非加和性。类似的例子当然还可继续举出一些。但在这里, 我们并非否定区分两类状态性质的实际意义。因为不能纳入以上两类的热力学性质毕竟不多。

(2) 加和性的确切含义 所谓加和性指的是: “体系的某一广度性质即等于体系中各部分该性质之总和”。要点乃在组成及其状态确定的体系, 并且指的是同一体系。读者切勿误解为把原先分开的几个体系混合起来, 其广度性质即等于混合前各体系的广度性质之和。例如, 有温度、压力皆相等的 A 、 B 两种气体, 其内能及熵依次为 U_A 、 S_A 及 U_B 、 S_B 。今在 T 、 p 不变下使其混合, 只有对理想气体, 其混合后体系 ($A+B$) 的内能才可表示为

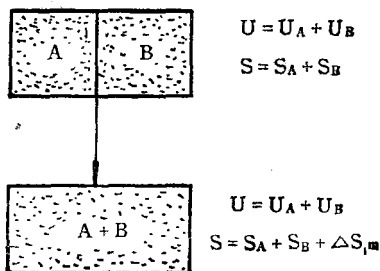


图2—1

$$U = U_A + U_B$$

但熵函数，尽管也是体系的广度性质，却不等于 $S_A + S_B$ 了。因为气体混合后，组成改变，有混合熵产生所致。其他如自由能（ G ）、功函（ F ）等热力学性质亦均有此特性。所以，对于加和性，应十分明确指的是组成、状态确定的一个体系，在广度性质定义中，事实上已经隐含了物质数量增加、组成状态不变的意思。

(3) 状态函数相互依存 状态函数之间并非彼此独立而是存在一定相互依赖关系。这意味着，体系的任何一个状态性质均可表示为其他状态性质的函数，即

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad (2-1)$$

但不可误会， y 的确定应以全部其他性质作为独立变数。事实上，对于一般的体系，仅需选择少数几个独立变数也就足以确定体系的全部性质并进而描述体系的状态。最简单的情形是纯组分单相关闭体系，其独立变数为2，一般选择温度、压力或温度、体积比较方便。例如，纯物质的内能及焓可分别表示为：

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

$$H = f(T, p)$$

附带指出，温度和压力不仅是体系的属性，并且在关闭体系场合下，当体系的状态被确定之后，体系与环境之间还要维持热平衡（ $T_{\text{体}} = T_{\text{环}}$ ）和机械平衡（ $p_{\text{体}} = p_{\text{环}}$ ）。也就是说，外界可以通过温度和压力的变化来影响体系的性质及状态，因此， T 、 p 有时亦叫做外参数。

对多组分体系，独立变数的个数自然相应增加。由于多组分体系的许多性质直接地决定于组成，故最合理的选择是以温度、压力（或体积）和浓度作为独立变数。简言之，若

体系中含有 n 种物质，则独立变数除温度、压力(或体积)外，还应包括 n 个浓度变数项。如果采用百分比表示组成，则因有 $\sum_i x_i = 1$ 的限制(x_i 即 i 种物质的组成百分数)，其独立的浓度变数自然减少一个。既然，多组分体系的状态性质与其组成密切相关，所以在恒温恒压下，体系任何广度性质给出值即应等于各别组分的偏摩尔量与该组分存在的摩尔数之乘积的和，可表示为：

$$z = \sum_i n_i \bar{z}_i \quad (2-2)$$

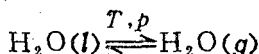
式中， $\bar{z}_i$ 是 i 种物质 z 状态性质的偏摩尔量。例如，二元溶液的体积 V 及熵 S 各等于：

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (2-3)$$

$$S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 \quad (2-4)$$

以上， n_1 和 n_2 分别是溶液中组分1和2的摩尔数； $\bar{V}_1$ 、 $\bar{V}_2$ 及 $\bar{S}_1$ 和 $\bar{S}_2$ 分别为组分1和2的偏摩尔体积及偏摩尔熵。值得注意，在 $\bar{S}_1$ 或 $\bar{S}_2$ 中，已经包含了组分1或2对体系混合熵的贡献。

如果体系中含有多个物相，各相的状态性质给出值不一定全同。为此，应分别标明某性质的某值是属于某相的。例如，对下列两相平衡体系，



其温度、压力是通体一致的，且两相的化学位必相等， $\mu^l = \mu^g$ 。但内能，体积密度等其他性质就未必如此了。不过，作为广度性质，均应满足加和关系，即

$$U = U^l + U^g$$

$$V = V^l + V^g$$

以上结论很容易推广到多组分多相体系，读者可自行演

绎。

(二) 状态函数数学特性

数学上说, 状态函数必具有全微分性质, 且任何广度性质都是一次齐函数, 而强度性质则为零次齐函数。状态函数的这一数学特性十分重要, 利用它可简炼地导出一系列很有实用价值的热力学关系式。以下扼要介绍全微分及齐函数的某些基本定理⁽²⁾。

(1) 全微分 设函数 $z = f(x, y)$ 具有全微分性质, z 的改变量为:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx \quad (2-5)$$

必然有:

① 循环积分 $\oint dz$ 等于零

$$\oint dz = 0 \quad (2-6)$$

这表明, Δz 只决定于过程的始、终态而与积分途径无关。

② 对易关系于 (2-5) 式中, 令

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = M(x, y); \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = N(x, y)$$

$$\text{则} \quad \left[\frac{\partial M(x, y)}{\partial x} \right]_y = \left[\frac{\partial N(x, y)}{\partial y} \right]_x \quad (2-7)$$

对易关系不仅是全微分的必要条件, 并且是充分条件。因此, 反过来可以检验某一物理量是否全微分。

例 1 已知理想气体状态方程为 $pV = nRT$, 试检验 V 是否全微分。

解 当 n 不变时, V 仅为 T 、 p 的函数, $V = nR \frac{T}{p}$, 故有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp$$

于是

$$\left[\frac{\partial M(T, p)}{\partial p} \right]_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nR}{p} \right)_T = -\frac{nR}{p^2}$$

$$\left[\frac{\partial N(T, p)}{\partial T} \right] = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p^2} \right) = -\frac{nR}{p^2}$$

两式相等，可见 V 必为全微分，即状态函数。

③循环规则 (2—5)式中，当 z 不变时，则

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx$$

进一步得出

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} \quad (2-8)$$

式表示为

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \quad (2-9)$$

此式的功能是，若能直接求得两个偏微商，便可确定第三个偏微商。结果也很容易记忆，只须将三个变数依上下外次序，即 $(zyx)(yxz)(xzy)$ 循环就行了。

例 2 设 $p = f(T, V)$ ，则

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

式中， $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 可分别由膨胀系数 α 和压缩系数 β 确定，即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{\alpha V}$$