

物理化学

陈丙义 郑海金 主编



武汉理工大学出版社
Wuhan University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/陈丙义,郑海金主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2003.8
ISBN 7-5629-2002-8

I. 物…

II. ①陈… ②郑…

III. 物理化学-高等学校-教材

IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 079976 号

出版者:武汉理工大学出版社(武昌珞狮路 122 号 邮编:430070)

印刷者:荆州市鸿盛印刷厂

发行者:武汉理工大学出版社

开 本:787×960 1/16

印 张:15

字 数:285 千字

版 次:2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1—2000 册

定 价:20.00 元

(本书如有印装质量问题,可向承印厂调换)

前 言

“物理化学”是一门重要的化学基础课,目前,国内已出版了好几种版本的《物理化学》,编者的水平都比较高,特色也比较鲜明。但是,多数版本的《物理化学》对于少学时的工科专业,如环境工程和给排水工程等专业,都显得内容过于庞杂,不太适应实际教学的需要。为此我们在参考国内诸家教材的基础上,并结合少学时工科专业的特点,本着够用为度的原则编写了这本《物理化学》,除适合环境工程和给水排水专业使用外,还可供工程类院校师生参考。

本书在继承以往工作的基础上着重介绍了化学热力学、化学平衡、相平衡、电化学、表面及胶体化学、化学动力学等最基本的内容,适当删减数学辅导和论证,侧重于运用物理化学基本理论、基本概念及基本方法去解决问题、分析问题。

本书中陈丙义编写了绪论、第一章;郑海金编写了第二章、第七章、附表;苏箐编写了第四章;刘向云编写了第三章、第六章;吕鹏飞编写了第三章、第五章;吴艳平负责全书的定稿及校核。

在编写过程中,编者参阅了国内外物理化学有关教材和给水排水物理化学教材,在此特向各位作者致谢。

由于本书编者水平有限,书中出现错误及不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2003年8月

目 录

0 绪论	(1)
1 化学热力学基础	(3)
1.1 基本概念	(3)
1.1.1 系统和环境	(3)
1.1.2 过程和途径	(4)
1.1.3 状态和状态函数	(4)
1.1.4 广延性质和强度性质	(6)
1.1.5 平衡状态及状态方程	(7)
1.2 热力学第一定律	(8)
1.2.1 内能、热和功的概念	(8)
1.2.2 准静态过程与可逆过程	(10)
1.2.3 热力学第一定律的数学表达式	(12)
1.2.4 焓	(14)
1.2.5 热容	(16)
1.3 热力学第一定律在气体变化过程中的应用	(17)
1.3.1 定容过程	(17)
1.3.2 定压过程	(17)
1.3.3 定温过程	(18)
1.3.4 绝热过程	(18)
1.4 热化学	(20)
1.4.1 反应热效应	(20)
1.4.2 盖斯(Hess)定律	(22)
1.4.3 几种热效应	(23)
1.4.4 反应热与温度关系——基尔霍夫(Kirchhoff)公式	(27)
1.5 热力学第二定律	(29)
1.5.1 自发过程的共同特性	(30)
1.5.2 熵和热力学第二定律	(31)
1.5.3 过程方向的判据——熵增加原理	(34)
1.5.4 熵变的计算	(35)
1.5.5 化学变化中熵变的计算——标准熵概念	(37)

1.6 吉布斯(Gibbs)函数和亥姆霍兹(Helmholtz)函数	(41)
1.6.1 吉布斯函数	(41)
1.6.2 吉布斯函数变化(ΔG)的计算	(43)
1.6.3 亥姆霍兹函数	(43)
1.6.4 热力学函数间的基本关系式	(44)
1.7 偏摩尔量	(46)
1.7.1 偏摩尔量的定义	(46)
1.7.2 偏摩尔量的集合公式	(47)
1.7.3 偏摩尔量的测定	(49)
1.8 化学势	(50)
1.8.1 化学势的定义	(50)
1.8.2 化学势的应用	(52)
1.8.3 理想气体的化学势	(54)
思考题	(56)
习 题	(57)
2 化学平衡	(60)
2.1 化学反应的平衡条件	(60)
2.2 化学反应等温式和化学反应的方向性	(61)
2.2.1 化学反应等温式及其应用	(61)
2.2.2 标准吉布斯函数变化与平衡常数	(64)
2.2.3 反应的标准吉布斯函数变化与化合物的标准生成吉布斯函数	(66)
2.3 温度对平衡常数的影响——等压方程式	(67)
2.4 平衡常数的测定和平衡转化率的计算	(70)
2.4.1 平衡常数的测定	(70)
2.4.2 平衡转化率的计算	(72)
思考题	(75)
习 题	(77)
3 相平衡	(77)
3.1 相律和相图	(77)
3.1.1 相律的数学式	(78)
3.1.2 单组分系统相图——水的相图	(80)
3.1.3 水-盐二组分系统相图	(84)
3.2 分配定律及其应用	(86)
3.2.1 分配定律	(86)

3.2.2	分配定律应用——计算萃取过程的效率	(88)
3.3	拉乌尔定律和亨利定律	(90)
3.3.1	拉乌尔(F. M. Laoult)定律和理想溶液	(90)
3.3.2	亨利(Henry)定律	(91)
3.3.3	拉乌尔定律和亨利定律的微观解释	(92)
3.4	唐南(Donnan)平衡	(95)
	思考题	(97)
	习 题	(97)
4	电化学	(99)
4.1	电解质溶液的导电机理及法拉第电解定律	(99)
4.1.1	电解质溶液的导电机理	(99)
4.1.2	法拉第(Faraday)电解定律	(101)
4.1.3	离子的迁移速度淌度概念	(102)
4.2	电导、电导率、摩尔电导率、电导测定及其应用	(104)
4.2.1	电导、电导率、摩尔电导率	(104)
4.2.2	电导测定及其应用	(105)
4.3	可逆电池反应的电势	(108)
4.3.1	可逆电池	(108)
4.3.2	可逆电池的表示方法	(109)
4.3.3	反应的电势	(110)
4.3.4	化学电池反应的电势和电极反应的电势计算 ——能斯特(Nernst)方程	(113)
4.3.5	几种常用电极	(115)
4.3.6	电池电动势的测定和应用	(118)
4.4	不可逆电极过程	(121)
4.4.1	分解电压、极化和超电压	(122)
4.4.2	电解产物析出的先后顺序	(125)
4.5	电解过程在水质处理中的应用	(127)
4.5.1	电解过程在水处理技术中的应用	(127)
4.5.2	电解法处理电镀含铬废水	(128)
	思考题	(132)
	习 题	(133)
5	表面现象	(135)
5.1	比表面、表面吉布斯函数和表面张力	(135)
5.1.1	比表面	(135)

5.1.2	表面吉布斯函数和表面张力	(136)
5.2	表面热力学	(138)
5.3	润湿现象和浮选	(139)
5.3.1	液体对固体表面的润湿作用	(139)
5.3.2	液体和气体对固体表面润湿的关系	(140)
5.4	气体在固体表面上的吸附	(141)
5.4.1	物理吸附和化学吸附	(142)
5.4.2	弗里德利希(Freundlich)吸附经验式	(143)
5.4.3	兰格缪尔(Langmuir)单分子层吸附理论	(145)
5.4.4	BET 多分子层理论	(148)
5.5	溶液表面的吸附	(149)
5.5.1	溶液的表面张力和表面活性物质	(149)
5.5.2	特洛贝(Traube)规则	(152)
5.5.3	吉布斯(Gibbs)吸附等温式	(153)
5.6	毛细现象	(155)
5.6.1	附加压力	(155)
5.6.2	毛细现象	(157)
	思考题	(158)
	习 题	(159)
6	胶体化学	(161)
6.1	胶体系统的分类及制备	(162)
6.1.1	胶体的分类	(162)
6.1.2	胶体系统的特征	(163)
6.1.3	胶体溶液的制备	(163)
6.1.4	胶体溶液的纯化	(163)
6.2	胶体溶液的光学性质	(164)
6.2.1	丁达尔效应	(165)
6.3	溶胶的动力性质	(167)
6.3.1	布朗运动和扩散	(167)
6.3.2	沉降和沉降平衡	(169)
6.3.3	沉降速度与离子半径的关系	(169)
6.4	溶胶的电学性质	(170)
6.4.1	电泳	(171)
6.4.2	电渗	(172)
6.5	双电层理论	(172)

6.5.1	固体粒子表面电荷的来源	(172)
6.5.2	平板式双电层理论	(173)
6.5.3	扩散双电层理论	(174)
6.6	憎液溶胶的胶团结构、 ξ 电势	(175)
6.6.1	胶粒的扩散双电层结构	(175)
6.6.2	动电势— ξ 电势	(177)
6.7	胶体的稳定性与聚沉作用	(181)
6.7.1	胶体的稳定性	(181)
6.7.2	溶胶的聚沉	(182)
6.8	乳状液和泡沫	(185)
6.8.1	乳状液的形成和类型	(185)
6.8.2	乳化剂的作用	(185)
6.8.3	乳状液类型的鉴定	(186)
6.8.4	乳状液的转化和破坏	(187)
6.8.5	乳状液的应用	(188)
6.8.6	泡沫	(188)
	思考题	(189)
	习 题	(190)
7	化学动力学基础	(191)
7.1	化学反应速率的表示方法及测定	(192)
7.2	反应速率与浓度的关系	(194)
7.2.1	反应级数	(194)
7.2.2	一级反应	(196)
7.2.3	二级反应	(198)
7.2.4	三级反应	(199)
7.2.5	零级反应	(200)
7.3	反应速率与温度的关系	(201)
7.3.1	碰撞理论和活化能	(202)
7.3.2	阿累尼乌斯(Arrhenius)公式	(203)
7.4	催化作用及其特征 酶催化	(205)
7.4.1	催化作用对反应速率的影响	(205)
7.4.2	催化作用的特性	(206)
7.4.3	酶催化的特性及其应用	(208)
	思考题	(209)
	习 题	(211)

附录 I 《中华人民共和国法定计量单位》简介	(213)
表 1 国际单位制的基本单位	(213)
表 2 国家选定的非国际单位制单位(摘录)	(213)
表 3 用于构成十进倍数和分数单位的词头(摘录)	(214)
表 4 习惯使用而应废除的单位(摘录)	(214)
表 5 常见计量单位的错误符号(摘录)	(215)
表 6 几种表示浓度和密度的量	(215)
表 7 单位换算关系	(216)
表 8 常用元素相对原子质量	(216)
表 9 某些物理常数	(216)
附录 II 物理化学常用的最基本的数学公式	(217)
附录 III 一些物质的热力学性质	(218)
附录 IV 水中离子的热力学数据表	(223)
附录 V 电极反应的标准电势 $E^{\ominus}$ (25℃ 还原电势)	(226)

0 绪 论

物理学与化学,作为自然科学的两个分支,关系十分密切,任何一种化学变化总是伴随着物理变化,物理因素的作用也都会引起化学变化,人们在长期的实践中注意到物理学和化学的相互联系,并且加以总结,逐步形成了一门独立的学科分支:物理化学(Physical Chemistry)。物理化学又称理论化学,是化学学科的一个重要分支,它是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手来探求化学运动中具有普遍性的基本规律的一门学科。(用物理学的原理和方法来研究化学变化的学科。)

物理化学是化学类专业本科生的一门主干基础课,也是环境工程专业的专业基础课,它对于学生科学思维、综合素质的培养与提高起着至关重要的作用。下面介绍本课程的学习目的和教学基本要求。

0.1 学习课程的目的

学习本课程的目的主要有两个

(1)使学生能系统地掌握物理化学的基本知识和基本原理,加深对自然现象本质的认识,这些知识和原理不仅是化学的理论基础,也是其他与化学有关的科学技术的发展基础;

(2)使学生学会物理化学的科学思维方法,培养学生提出问题、研究问题、分析问题的能力,培养他们获取知识并用来解决实际问题的能力。

通过介绍化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学的基本原理、方法及其应用,以及课堂讲授、学生自习、学科前沿介绍、习题课、讨论课、考试等教学环节达到本课程的目的。

0.2 教学基本要求

(1)化学热力学:掌握热力学两大定律、相平衡和化学平衡的基本原理及其在实际问题中的应用;明确重要热力学公式的物理意义、应用条件及其相互关系,熟练掌握各热力学函数变化值的计算方法,据以判断化学变化的方向和限度;了解非平衡态热力学的基本概念。

(2)化学动力学:掌握化学动力学的基本概念、反应速率常数、活化能的测定和计算方法;掌握推导速率方程、求算反应级数及推测反应机理的基本方法;了解基元反应速率理论、分子反应动力学的实验方法及其理论研究上的意义。

(3) 电化学:掌握电解质溶液基本概念和理论、电导及其应用,可逆电池热力学及其应用;了解电极过程动力学的基本内容及其应用。

(4) 表面化学:掌握表面吉布斯自由能及表面张力的概念及其应用;了解不同界面的热力学性质和动力学基本规律,表面活性剂的作用等。

(5) 胶体化学:了解胶体分散体系以及由此而产生的胶体分散体系的动力性质、光学性质、电学性质及胶体分散体系的稳定性。

研究方法:采用从简单到复杂,从理想系统到非理想系统的研究方法。①对大量生产实践和科学实验数据进行分析、归纳综合,概括为定律或原理;②在宏观理论的基础上,提出假说和模型,再通过数学演绎和推理,提出微观规律的理論。

学习方法:①准确理解基本概念;②区别对待重要公式和一般公式;③正确对待数学推导;④认真进行习题演算;⑤重视物理化学实验。

自 20 世纪以来,化学发展由于近代物理学的出现如虎添翼,化学与物理学的交叉也越来越多,物理化学已成为自然科学中的一门重要学科,也是化学科学的理论基础。

1 化学热力学基础

热力学的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。热力学第一定律是带有热量的能量守恒定律,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。这两个定律都是 19 世纪所建立起来的,是人类经验的总结,有着牢固的实验基础,属于物理化学中最基本的定律。20 世纪初又建立了热力学第三定律。

热力学的研究对象是大量分子的集合体,因此所得到的结论具有统计意义,而不适用于个别分子、原子等微观粒子。热力学方法的特点是,不考虑物质的微观结构和反应进行的机理,这两特点决定了它的优点和局限性。热力学只能告诉我们,在某种条件下,变化是否能够发生,进行到什么程度,但不能告诉我们变化所需要的时间,变化发生的根本原因以及变化所经历的历程。经典的热力学只考虑平衡问题,只计算变化前后的总账,而不考虑反应进行的细节;也无需知道对物质微观结构的知识。凡涉及与时间有关的反应速率和反应机理问题,都属于动力学范畴,这将在第七章讨论。

本章的主要学习内容:热力学第一定律及其应用,热力学基本概念,热力学第二定律及其应用,化学反应热,偏摩尔量和化学势的概念,初步掌握焓及吉布斯函数这两个特性函数。

1.1 基本概念

学习热力学时,首先应明确一些概念作为讨论问题的基本出发点。

1.1.1 系统和环境

为了便于研究与分析问题,将所要研究的对象与周围环境分隔开来,这种人为分隔出来的研究对象称为系统或物系(System)。而在系统以外与系统密切相关,影响所能及的部分,则称为环境(Surrounding)。

系统和环境之间常常进行着物质和能量的交换。按照物质和能量交换的不同情况,可将系统分为三种:

(1)敞开系统(Open System):系统和环境之间,既有物质交换,又有能量交换;

(2) 封闭系统 (Closed System): 系统和环境之间, 没有物质交换, 只有能量交换;

(3) 孤立系统 (Isolate System): 系统和环境之间, 既没有物质交换, 也没有能量交换。

例如, 一杯未加盖的热水可视为敞开系统, 因为它既有水分子逸出水面进入空气, 又和环境交换能量。若将杯加盖盖紧后, 则杯内水及水分子所在空间为封闭系统。因为这时它和环境只有能量交换而无物质交换。如绝热良好的保温瓶, 使得系统与环境完全隔绝, 没有能量和物质的交换, 则成为孤立系统。当然, 自然界真正孤立的系统是不存在的, 因为在地球上, 任何系统都脱离不了地心引力和电磁场的影响, 即使做得很好的绝热系统也不可能避免热的微小传递。因此, 通常把和外界联系极小的情况看作是孤立系统。

本书中, 若不特别指明, 所谓系统都指封闭系统。

1.1.2 过程和途径

当系统和环境间发生物质交换和能量交换时, 系统的状态就会发生变化, 这种变化称为过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。

例如, 在 101325Pa 下, 将 25°C 冰加热到 75°C 的过程, 可以通过多种途径达到: 途径 I, 直接加热升温到 75°C ; 途径 II, 先把水用废热蒸汽加热到 90°C , 然后冷却到 75°C 。

根据过程发生的条件, 通常可将过程分别称为:

- (1) 等温过程——温度保持恒定 ($T_1 = T_2 = T_{\text{env}}$ (环境温度)) 的过程;
- (2) 等压过程——压力保持恒定 ($p_1 = p_2 = p_{\text{env}}$ (环境压力)) 的过程;
- (3) 等容过程——体积保持恒定 ($V = \text{const}$) 的过程;
- (4) 绝热过程——系统和环境间没有热交换的过程;
- (5) 循环过程——系统从一个状态出发, 经过一系列变化后又回到原来状态的过程;
- (6) 可逆过程——热力学可逆过程有其严格的含义及特殊用途, 在本章第二节中将详细论述。

1.1.3 状态和状态函数

描述一个系统, 必须确定它的一系列性质, 如质量、温度、压力、体积、密度、粘度、表面张力、组成等, 这些物理性质和化学性质的综合体现叫系统的状态。这一类确定系统状态的性质称为状态性质。当系统的这些性质确定后, 系统的状态也就确定了。若系统的任一性质发生变化, 就意味着系统的状态也就发生改变, 因此又把这些性质叫做系统的状态变数。

系统的性质之间通常是互相关联着的,所以系统的状态并不需要每一个性质都确定后才能决定。如 1mol 的水在 20℃ 条件下,这时水的性质就被确定了:它的蒸气压力必然是 2 337.8Pa;它的密度是 0.998 23g/cm³;它的表面张力是 72.8×10⁻³N/m;其他性质如电导、比热、折光率等也都是固定的了。这个例子说明了一个重要事实,即温度是系统重要的性质,它的确定对系统的状态有极为重要的甚至是决定性的作用。对水来说,在通常情况下,100℃ 以上的水是气态,在 0℃ 以下的水是固态,这都是人们所熟知的常识。

进一步分析上例可知,系统的性质彼此有关,其中某些性质固定之后,另一些性质必随之而定。用数学的语言来说,前者称为变数,后者称为函数。以理想气体为例,如是一摩尔的理想气体,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)就可按理想气体状态方程 $pV = RT$ 进行计算,这时可以说 $V = f(T, p)$,因此我们常将 V 这样依赖于其他变数的状态性质称为状态函数。可见,对于同一对象,一共有 3 个名称:状态性质、状态变数和状态函数,随讨论的情况不同而采用不同的名称。通常都把最易测定的性质作为独立变数,而把其他性质表示成为这些独立变数的函数。

状态函数的一个重要特点就是其数值只取决于系统当时所处的状态,而与系统在此以前所经过的历程无关。例如 1mol 理想气体在 0℃, 101 325Pa 的体积为 22.4L,这完全是由该系统当时所处的状态决定的,而和系统在此之前是否曾经受到冷却、加热、或压缩、膨胀等历程无关。无论系统曾经受过什么变化,只要它恢复到 0℃, 101 325Pa 的原来状态,则其体积必然是 22.4L,而不可能是别的数值。

正因为状态函数的数值只决定于系统所处的状态,所以当系统由某一状态变化到另一状态时,状态函数的数值改变就只决定于系统的初态和终态,而与实现这一变化的具体途径无关。例如 1mol 理想气体,由初态 (273K、100KPa、0.022 7m³) 变化到终态 (546K、50KPa、0.090 8m³) 可以由许多途径来实现。图 1.1 是其中的两个不同途径:

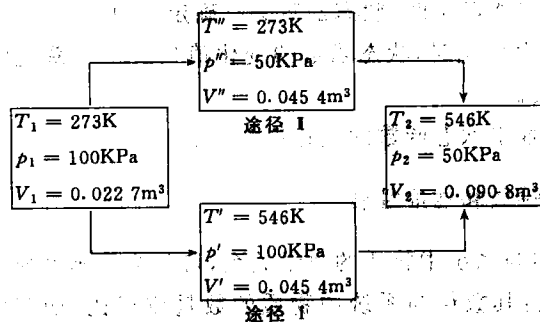


图 1.1 状态函数改变量只取决于初态和终态而与途径无关

由图 1.1 可知状态函数的改变量,只决定于初态和终态,而与变化的途径无关。例如状态函数 V 的增量,按途径 I,有

$$\begin{aligned}\Delta V_I &= (V' - V_1) + (V_2 - V') = V_2 - V_1 \\ &= 0.0908 \text{ m}^3 - 0.0227 \text{ m}^3 = 0.0681 \text{ m}^3\end{aligned}$$

若按途径 II,有

$$\begin{aligned}\Delta V_{II} &= (V'' - V_1) + (V_2 - V'') = V_2 - V_1 \\ &= 0.0908 \text{ m}^3 - 0.0227 \text{ m}^3 = 0.0681 \text{ m}^3\end{aligned}$$

再看状态函数 P ,

$$\Delta p_I = (p' - p_1) + (p_2 - p') = p_2 - p_1 = 50 \text{ kPa} - 100 \text{ kPa} = -50 \text{ kPa}$$

$$\Delta p_{II} = (p'' - p_1) + (p_2 - p'') = p_2 - p_1 = -50 \text{ kPa}$$

同理,温度的增量 $\Delta T_I = \Delta T_{II} = 546 \text{ K} - 273 \text{ K} = 273 \text{ K}$ 。状态函数的增量只决定于初态和终态,与变化途径无关,这是状态函数的一个重要特点,它在热力学中得到了广泛的应用。例如一些重要热力学公式的推导和一些重要热力学函数的引进,就应用了状态函数这一特点。

用数学公式表示为

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 \quad (1.1)$$

根据这个特点,人们还可以通过简单途径中状态函数增量的计算来代替复杂途径中状态函数增量的计算。

如果系统从某一状态出发,经历了一系列的变化之后,又重新回到了原来的状态。即在循环过程中,状态函数总的变化为零,这是状态函数的另一个特点。用数学式来表示为

$$\oint dz = 0 \quad (1.2)$$

公式(1.1), (1.2)中 z 表示任一状态函数, dz 表示 z 的微分。

状态函数是热力学中重要基本概念之一。概括起来,对状态函数可以作如下理解:

- (1) 当系统的状态确定时,状态函数必有确定的值。
- (2) 当状态发生变化时,状态函数的变化值只决定于系统的初态和终态,而与变化的途径无关。
- (3) 在循环过程中状态函数的变化值为零。

1.1.4 广延性质和强度性质

系统性质按照与系统中物质的数量关系,可分为广延性质与强度性质两类。

(1) 广延性质: 其数值与系统中物质的数量成正比,如 V (体积), U (内能) 等,它们具有加和性。例如两杯 100mL 的水混合在一起后,总体积为 200mL,所

以体积是广延性质。

(2) 强度性质: 其数值不随系统中物质的总量而变, 仅仅由系统中物质本身的特性决定, 如 T 、 p 等。例如两杯 25°C 的水混合在一起, 温度仍为 25°C , 故温度是强度性质, 它没有加和性。

应当指出, 任何两个广延性质的比值, 是一个新的强度性质。例如密度可表示为质量 m 与其体积 V 之比, 亦即广延性质加上“一个单位”的限制就变为强度性质。如摩尔体积, 比热等等。

1.1.5 平衡状态及状态方程

1.1.5.1 平衡状态

用状态函数描述系统状态特性, 只有在平衡状态下才有可能, 否则系统各部分状态不同就不可能用确定的函数值描述整个系统的特性。平衡的概念是热力学的基本概念。

系统在不受外界影响的条件下, 如果宏观热力学性质不随时间而变化, 系统内外同时建立了热和力的平衡, 这时系统的状态称为热力学平衡状态, 简称平衡状态。如果有化学反应的系统, 还应考虑化学平衡。总之, 欲使系统达到热力学平衡, 系统内部及相联系的外界起推动力作用的强度性质, 如温度、压力等都必须相等, 否则在某种势差作用下平衡将被破坏。显然, 完全不受外界影响的系统是不存在的, 因此, 平衡状态只是一个理想的概念。〔对于偏离平衡状态不远的实际状态按平衡状态处理将使分析计算大为简化。〕

1.1.5.2 状态方程

描述系统特性的函数有许多, 它们之间有内在的联系, 当某些状态函数确定后, 系统的平衡状态便完全确定, 所有其他状态函数也随之有确定的值。对于简单可压缩系统的平衡状态可由任意两个独立函数确定。纯物质简单可压缩系统的三个基本状态函数有如下函数关系:

$$p = f_1(T, V)$$

$$T = f_2(p, V)$$

$$V = f_3(p, T)$$

以上三式建立了温度、压力、比容这三个基本状态函数之间的函数关系, 称为状态方程。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 内能、热和功的概念

1.2.1.1 内能

内能又称为热力学内能,是气体内部所具有的分子动能与分子位能的总和,总的包括:①分子直线运动的动能;②分子旋转运动的动能;③分子内部原子和电子的振动动能;④分子位能。气体的分子之间存在着作用力,因此,气体内部还具有因克服分子之间的作用力所形成的分子位能,也称气体的内位能。分子位能的大小与分子之间的距离有关,亦即与气体的比容有关。前三项总称为气体分子的内动能。温度的高低是内动能大小的反映,内动能大,气体的温度就高。

内能通常用 U 表示,既然气体的内动能决定于气体的温度,内位能决定于气体的比容,所以气体的内能是温度和比容的函数,即 $U=f(T, V)$ 。

又因为 p, V, T 三者之间存在着一定关系,所以内能也可以写成:① $U=f(T, p)$; ② $U=f(p, V)$ 。

内能也是气体的状态函数,是广延性质,单位是 J(焦耳)。

对于理想气体,因分子间不存在相互作用力,没有内位能,故其内能仅包括分子内动能,所以,理想气体内能只是温度的单值函数即: $U=f(T)$

1.2.1.2 热和功

(1)热:因为系统与环境间存在着温度差而在系统与环境间传递的能量称为热,因此,热是一种传递中的能量,它总是与过程相联系的,因此它是过程函数,不是状态函数。我们不能说系统含有多少热,而只能说系统在某一过程中放出或吸收多少热。

热通常以符号 Q 表示,因为能量传递具有方向性,热力学以 Q 值的正或负来表示热的传递方向。习惯上规定系统吸热, Q 值为正;系统放热, Q 值为负。热量的单位用 J(焦耳)来计量($1\text{kJ}=1000\text{J}$)。

(2)功:除热以外的其他各种形式的能量传递,都称为功。与热一样,功是与过程相联系的量,所以功也不是状态函数。热力学中功以符号 W 表示。系统所接受的功(即环境对系统所作的功)定为正值,而把系统作出的功(系统对环境所作的功)定为负值。

功的种类繁多,由于最初的概念来源于机械功,所以按照力学概念,它等于力和位移的乘积。即: $W = \int F dx$

在热力学中,经常出现的是体积增减的体积功(也称为膨胀功,以符号 W_{exp}