

手边不可缺少的学习帮手，伴你走过漫长的求学之路



## 药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

# 物理化学笔记

主编 吴文娟

板书与教案——重点难点，一目了然

重点词汇——中英对照，强化记忆

自我测试与考研实战——举一反三，注重应用

相关链接——趣味学习，博古通今

助记图表——提纲挈领，掌握规律



药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

# 物理化学笔记 *21*

主 编 吴文娟

副主编 夏春辉 张 荣

科学出版社

北 京

064  
14882-2

## • 版权所有 侵权必究 •

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303(打假办)

### 内 容 简 介

本书是《药学笔记系列丛书》的一个分册,根据全国高等医药院校本科教育的培养目标及物理化学的教学要求编写而成,与普通高等教育“十一五”规划教材《物理化学》配套。全书共分为绪论、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、胶体化学及大分子溶液等章节。每章尽量包括以下几部分:板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战、助记图表及相关链接。其中,板书与教案是本书的重点,对物理化学各章节的知识要点进行了分析和总结。

本书主要作为药学类各专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生学习的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材,对从事相关学科教学的教师和参加药学专业职称晋升考试的人员亦有很好的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学笔记 / 吴文娟主编. —北京:科学出版社,2009

(药学笔记系列丛书/谭毓治总主编)

ISBN 978-7-03-026131-1

I. 物… II. 吴… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 218213 号

策划编辑:王 霞 / 责任编辑:向小峰 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄 超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 1 月第一次印刷 印张:13 1/2

印数:1—5 000

字数:307 000

定价:24.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《药学笔记系列丛书》编委会

总主编 谭毓治

编 委 (以姓氏笔画为序)

龙晓英

刘云军

严寒静

吴文娟

宋粉云

张万金

赵 红

姬生国

程力惠

温金莲

谭毓治

秘 书 陈小夏



## 《物理化学笔记》编写人员

主 编 吴文娟

副主编 夏春辉 张 荣

编 者 (以姓氏笔画为序)

王菊平 朱再盛 吴文娟

张 荣 夏春辉 黄燕军

雷 彤 谭艳芝

## 《药学笔记系列丛书》前言

为帮助药学及相关专业学生学习、复习、掌握主要基础课、专业基础课及专业课的知识及其学习运用方法,今年初,科学出版社编辑和有关领导选定了这个题目,组织出版一套适合于药学及相关专业主要课程的笔记系列丛书,并把写作的任务交给了我们。参加撰写这套丛书的二十余所院校的近八十位作者,均是教学经验丰富的教学一线的老师。在编写过程中,主要参考了普通高等教育“十一五”国家级规划教材(供药学专业使用),以及全国几个主要药学院校有关课程的教学大纲,并结合了编者多年的教学经验。

这套丛书共选择药学专业的十一门主要课程,包括无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、药用植物学、生药学、药理学、药物分析、药物化学、天然药物化学、药剂学。

每章编写内容分为板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战(练习题均附有参考答案)、助记图表、相关链接等。板书与教案部分以各章节主要知识点为脉络,详解重点难点,是教学的重点和复习的重点。重点词汇列出了各章的主要专业术语或主要药名的中英文,强化学生记忆。自我测试与考研实战吸收历年考试及考研试题,并附有参考答案,可供学习者自我检测之用。助记图表将各章重要内容进行提炼、总结和归纳,形成图或表,把理解记忆、形象记忆、比较记忆结合起来,有利于对内容的记忆和掌握。相关链接收集了与各章内容相关的进展、小提示、背景知识、药物发展史或趣闻小品等,有利于活跃版面,扩展知识面。每本书的字数控制在各门课程教科书的40%左右,有利于帮助同学们在厚厚的教材中抓住重点。对于临考考生,本书又可以成为离开教材仍能独立使用的贴身笔记。

本套丛书主要作为药学类专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材使用。对从事药学教学的教师和参加药学专业人员职称晋升考试者,亦有很好的参考价值。

我们希望这套丛书变成一组开启药学知识宝库的钥匙,奉献给正在勤奋学习、不断思考、不断进步的同学们!

在本套丛书即将出版之际,感谢参与本套丛书编写和审校的人员,他们付出了很多心血和时间。尽管我们注入大量心血,但疏忽遗漏之处在所难免,恳请广大读者提出建议和批评。联系信箱:tanyuzhi@163.com。

总主编 谭毓治

2009年10月18日于广东药学院

# 前 言

物理化学理论严谨,概念抽象,公式应用条件严格,解题困难,被公认是一门比较难学的基础理论课程,学生学习时往往感到困难较多。为了帮助学生更好地学习这门课程,我们根据学生学习中的难点,编写了这本笔记。本书每章内容尽量包括板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战、助记图表及相关链接这几个部分。

板书与教案是根据我们多年的教学经验及体会编写的,对教材的主要内容、基本公式及知识要点进行了详细分析和归纳总结。自我测试与考研实战精选了近几年医药院校研究生入学考试试题及执业药师考试真题,题型多样(包括选择题、简答题及计算题),题目具有代表性。

本书内容难度适中,特别适合自学和初学者使用,也可作为考研及执业药师考试的参考书。

本书由广东药学院、广西医科大学及齐齐哈尔医学院三所院校共同编写。编写分工如下:朱再盛(第二章),谭艳芝(第三章),夏春辉(第一章、第四章),雷彤(第五章),黄燕军(第六章),王菊平(第七章),张荣(第八、十章),吴文娟(第九章)。全书由吴文娟教授统编和统稿。

因编者水平所限,书中难免存在缺点或错误,诚恳希望读者批评指正。

吴文娟

2009年10月

# 目 录

|                          |      |                                       |       |
|--------------------------|------|---------------------------------------|-------|
| 第一章 绪论 .....             | (1)  | 第一节 概述 .....                          | (47)  |
| 第二章 热力学第一定律 .....        | (2)  | 第二节 化学反应的平衡条件 .....                   | (47)  |
| 第一节 热力学概论 .....          | (2)  | 第三节 化学反应等温方程式和平衡常数 .....              | (48)  |
| 第二节 热力学基本概念 .....        | (2)  | 第四节 平衡常数的表示法 .....                    | (48)  |
| 第三节 热力学第一定律 .....        | (6)  | 第五节 平衡常数测定和反应限度的计算 .....              | (50)  |
| 第四节 可逆过程与体积功 .....       | (7)  | 第六节 标准状态下反应的吉布斯能变化及化合物的标准生成吉布斯能 ..... | (51)  |
| 第五节 焓 .....              | (8)  | 第七节 温度对平衡常数的影响 .....                  | (52)  |
| 第六节 热容 .....             | (9)  | 第八节 其他因素对平衡的影响 .....                  | (52)  |
| 第七节 热力学第一定律的应用 .....     | (10) | 第九节 反应的耦合 .....                       | (54)  |
| 第八节 热化学 .....            | (12) | 第五章 相平衡 .....                         | (60)  |
| 第九节 化学反应热效应的计算 .....     | (14) | 第一节 相律 .....                          | (60)  |
| 第三章 热力学第二定律 .....        | (23) | 第二节 单组分系统 .....                       | (63)  |
| 第一节 自发过程的特征 .....        | (23) | 第三节 完全互溶双液系统 .....                    | (66)  |
| 第二节 热力学第二定律 .....        | (23) | 第四节 部分互溶和完全不互溶的双液系统 .....             | (76)  |
| 第三节 卡诺循环 .....           | (24) | 第五节 二组分固-液系统平衡相图 .....                | (78)  |
| 第四节 卡诺定理 .....           | (25) | 第六节 三组分系统的相平衡 .....                   | (85)  |
| 第五节 熵 .....              | (26) | 第六章 电化学 .....                         | (98)  |
| 第六节 熵变的计算 .....          | (28) | 第一节 概述 .....                          | (98)  |
| 第七节 熵函数的物理意义 .....       | (30) | 第二节 电解质溶液的导电性质 .....                  | (98)  |
| 第八节 热力学第三定律及规定熵 .....    | (31) | 第三节 电解质溶液的电导 .....                    | (101) |
| 第九节 吉布斯能、亥姆霍兹能 .....     | (32) | 第四节 电解质溶液电导测定的应用 .....                | (103) |
| 第十节 $\Delta G$ 的计算 ..... | (33) | 第五节 溶液中电解质的活度和活度系数 .....              | (105) |
| 第十一节 热力学函数之间的关系 .....    | (34) | 第六节 原电池 .....                         | (106) |
| 第十二节 非平衡态热力学简介 .....     | (36) |                                       |       |
| 第十三节 偏摩尔量和化学势 .....      | (37) |                                       |       |
| 第十四节 化学势的标准态及其表达式 .....  | (40) |                                       |       |
| 第四章 化学平衡 .....           | (47) |                                       |       |

|                         |       |                            |       |
|-------------------------|-------|----------------------------|-------|
| 第七节 可逆电池热力学 .....       | (108) | 第四节 铺展与润湿 .....            | (152) |
| 第八节 电极电势和电池的电动势 .....   | (109) | 第五节 溶液的表面吸附 .....          | (153) |
| 第九节 浓差电池 .....          | (111) | 第六节 不溶性表面膜 .....           | (155) |
| 第十节 电动势测定的应用 .....      | (112) | 第七节 表面活性剂 .....            | (156) |
| 第十一节 电极的极化和超电势 .....    | (114) | 第八节 气体在固体表面上的吸附 .....      | (159) |
| 第十二节 生物电化学基础 .....      | (117) | 第九节 固体自溶液中的吸附 ...          | (162) |
| <b>第七章 化学动力学</b> .....  | (123) | <b>第九章 胶体化学</b> .....      | (168) |
| 第一节 概述 .....            | (123) | 第一节 概述 .....               | (168) |
| 第二节 反应速率的表示方法及其测定 ..... | (123) | 第二节 溶胶的分类和基本特征 .....       | (168) |
| 第三节 基元反应 .....          | (124) | 第三节 溶胶的制备和净化 .....         | (169) |
| 第四节 反应速率方程 .....        | (125) | 第四节 溶胶的动力性质 .....          | (171) |
| 第五节 简单级数反应的速率方程 .....   | (126) | 第五节 溶胶的光学性质 .....          | (174) |
| 第六节 反应级数的确定 .....       | (128) | 第六节 溶胶的电学性质 .....          | (175) |
| 第七节 温度对反应速率的影响 .....    | (129) | 第七节 溶胶的稳定性和聚沉作用 .....      | (178) |
| 第八节 典型的复杂反应 .....       | (131) | 第八节 乳状液、泡沫和气溶胶 .....       | (181) |
| 第九节 光化反应 .....          | (134) | <b>第十章 大分子溶液</b> .....     | (189) |
| 第十节 溶液中的反应 .....        | (135) | 第一节 概述 .....               | (189) |
| 第十一节 催化作用的基本概念 .....    | (136) | 第二节 大分子的结构及平均摩尔质量 .....    | (189) |
| 第十二节 酸碱催化 .....         | (137) | 第三节 大分子的溶解特征及在溶液中的形态 ..... | (191) |
| 第十三节 酶催化 .....          | (138) | 第四节 大分子溶液的渗透压 ...          | (191) |
| 第十四节 碰撞理论 .....         | (139) | 第五节 大分子溶液的光散射 ...          | (192) |
| 第十五节 过渡态理论 .....        | (140) | 第六节 大分子溶液的流变性 ...          | (193) |
| <b>第八章 表面现象</b> .....   | (147) | 第七节 大分子溶液的超离心沉降 .....      | (195) |
| 第一节 概述 .....            | (147) | 第八节 大分子电解质溶液 .....         | (196) |
| 第二节 表面积与比表面吉布斯能 .....   | (147) | 第九节 凝胶 .....               | (198) |
| 第三节 弯曲表面的性质 .....       | (149) |                            |       |

# 第一章 绪 论

## 一、物理化学的任务和内容

物理化学(理论化学)是从物理变化和化学变化的联系入手,探求化学变化的基本规律的一门科学。物理化学通常包括三方面内容:

- { (1) 化学热力学:研究化学反应能量转化与化学变化的方向及限度。
- { (2) 化学动力学:研究化学反应的速率和反应机制。
- { (3) 物质结构:研究原子在空间结合分子的规律及结构与性能之间的联系。

## 二、物理化学在化学与药学中的地位与作用

- { (1) 物理化学是化学学科理论的一部分。
- { (2) 新型药物和新剂型的设计、合成、反应速率、反应机制及药物在体内的吸收、分布代谢等方面都与物理化学密切相关。

## 三、物理化学的学习方法

1. 抓住三基 抓住基本概念、基本理论及基本计算。
2. 学习定性概念定量化的研究方法
  - { (1) 准确掌握公式的物理意义。
  - { (2) 学习物理化学思维方法和逻辑推理过程。
  - { (3) 重视习题。

(夏春辉 齐齐哈尔医学院)

## 第二章 热力学第一定律

### 板书与教案

### 第一节 热力学概论

#### 一、热力学的研究内容

热力学是研究各种形式的能量相互转化过程中所应遵循规律的科学。用热力学来分析物质进行的各种变化,一般反映在两个问题上:

- (1) 物质按指定要求发生变化时,必须与外界交换多少各种形式的能量?
- (2) 物质在指定条件下能否自动发生所指定的变化、变化的限度是多少?

#### 二、化学热力学的研究内容

把热力学的基本原理用于研究化学现象以及和化学有关的物理现象,就形成了化学热力学。化学热力学主要讨论解决两大问题:

- (1) 化学过程中能量转化的衡算问题。
- (2) 判断化学变化与物理变化的方向和限度问题。

#### 三、热力学的方法和局限性

热力学的研究采用严格的数理逻辑推理方法。有以下特点:

- (1) 热力学研究的是由大量微粒组成的系统的宏观性质,所得结论具有统计意义。
- (2) 热力学只需知道系统的始态和终态及过程进行的外界条件,就可以进行相应的计算和判断,无需考虑物质的微观结构和反应机制。
- (3) 热力学只研究系统变化的可能性及限度问题,不研究变化的现实性问题。不涉及时间的概念,无法预测变化的速率和过程进行的机制。

#### 相关链接

不适用个别或少数微观粒子行为的研究。

### 第二节 热力学基本概念

#### 一、系统与环境

1. 系统 从其他部分中划分出来,作为研究的对象的这一部分物质。

2. 环境 系统之外与系统密切相关的部分。

3. 系统的分类 根据系统与环境间物质与能量交换情况的不同,可将系统分为以下三种:

- (1) 敞开系统:系统与环境间既有物质交换,又有能量传递。
- (2) 封闭系统:系统与环境间只有能量传递,没有物质交换。
- (3) 孤立系统:系统与环境间既无物质交换,又无能量传递。

举例:以保温瓶为例说明三大系统的划分(见图 2-1)。

#### 相关链接

系统与环境间可有实际存在的或假想的界面。



图 2-1 保温瓶示意图

注意点:

(1) 系统与环境都必须是由大量分子组成的,少数几个粒子,不能组成系统或环境;真空不能作为系统或环境。

(2) 环境对系统的作用、影响,是通过能量传递或物质传递来进行的。在本书讨论中,只研究系统的变化情况,不讨论环境的变化情况,就是说把环境当为成巨大的热库、功库、物质库,环境得到或消耗多少都保持不变化。

## 二、系统的性质

描述系统状态的宏观物理量称为系统的性质,如  $T$ 、 $V$ 、 $p$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$ 、 $F$  等。

【思考】两杯水具有相同的体积  $V$  和相同的温度  $T$ ,当把它们混合在一起时,会有什么结果?

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2$$

$$T_{\text{总}} = T_1 = T_2$$

根据它们与系统中物质数量的关系不同,可将系统的性质分为两大类:

- (1) 广度性质:其数值大小与系统所含物质的量成正比,具有加和性,如  $m$ 、 $V$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$ 、 $F$  等。
- (2) 强度性质:其数值与系统物质含量无关,无加和性,如  $T$ 、 $p$ 、 $\rho$ 、 $\mu$  等。

一般来说,两个广度性质之比成为系统的强度性质。

#### 相关链接

例如:密度  $\rho = m/V$   
 摩尔体积  $V_m = V/n$   
 摩尔热容  $C_m = C/n$



### 三、热力学平衡态

当系统的性质不随时间而改变时,则该系统就处于热力学平衡态。热力学平衡态应同时存在以下四个平衡:

- (1) 热平衡:系统各部分的温度相等。
- (2) 力学平衡:系统各部分之间没有不平衡的力存在。
- (3) 相平衡:系统中各相的组成和数量不随时间变化。
- (4) 化学平衡:系统中化学反应达到平衡时,系统的组成不随时间变化。

### 四、状态函数与状态方程

#### 1. 定义

- (1) 状态:系统的物理性质及化学性质的综合表现。即系统在一定条件下存在的形式。
- (2) 状态函数:由系统状态确定的系统的各种热力学性质。

#### 2. 状态函数的特点

- (1) 状态函数是状态的单值函数。
- (2) 状态函数的改变量只与系统的始、终态有关,而与变化的途径无关。
- (3) 状态函数的微小改变量是全微分。例如,理想气体的体积是状态函数,可以表示成温度  $T$  和压力  $p$  的函数:  $V=f(T, p)$ , 所以  $dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$ 。
- (4) 状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数。

#### 相关链接

即状态确定,状态函数就有确定值。

3. 状态方程 系统状态函数间的定量关系式称为状态方程式。例如某理想气体的封闭系统,其状态方程为

$$pV=nRT$$

### 五、过程和途径

1. 过程 系统状态所发生的一切变化称为过程。例如:气体的压缩、冰的熔融、水升温、化学反应等,都是不同的过程。

热力学常见的变化过程有:

- (1) 等温过程:系统的始、终态温度相同且等于环境温度的过程。  $T_{\text{始}}=T_{\text{终}}=T_{\text{环}}$ 。
- (2) 等压过程:系统的始、终态压力相同且等于环境压力的过程。  $p_{\text{始}}=p_{\text{终}}=p_{\text{环}}$ 。
- (3) 等容过程:系统的体积保持不变的过程。

#### 相关链接

物理化学中可作等容过程的有:①在刚性容器中发生的过程。②分子数不变的等温、等压反应。③液相中的反应(凝聚相中反应)。

(4) 绝热过程: 系统与环境之间没有热量传递的过程。

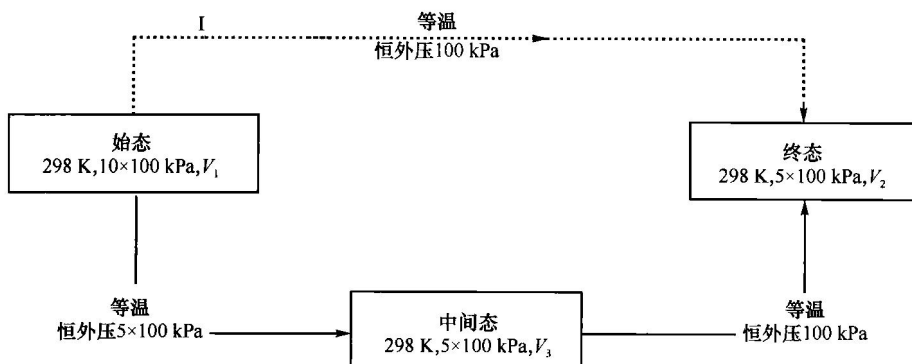
### 相关链接

下列当成绝热过程: ① 系统与环境之间有绝热壁隔开。② 某些反应极快的反应, 环境与系统之间来不及交换热量。如爆炸反应, 也认为是绝热的。

(5) 循环过程: 系统由某一状态出发, 经一系列变化, 又回到原来状态的过程。

2. 途径 完成某一状态变化所经历的具体步骤。

例: 一定量的理想气体从指定的始态变到终态, 可以设计不同的途径。



途径 I: 反抗 100 kPa 膨胀, 一次膨胀到终态。

途径 II: 先反抗  $5 \times 100$  kPa 膨胀到中间态, 再反抗 100 kPa 膨胀到终态。

又如: C 与  $O_2$  反应生成  $CO_2$

途径 I:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

途径 II:  $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$

## 六、热 和 功

### 相关链接

热力学中热与我们通常说的冷热的概念完全不同, 冷热指的是物体温度的高低, 而热力学中的热是一种能量传递形式。

1. 热 系统与环境间因温度不同而传递的能量, 以  $Q$  表示。

规定: 系统吸热,  $Q > 0$ ; 系统放热,  $Q < 0$ 。

2. 功 除热以外, 系统与环境间所传递的其他一切形式的能量, 以  $W$  表示。

规定: 系统对环境做功,  $W < 0$ ; 环境对系统做功,  $W > 0$ 。

注意:

(1) 功的种类很多, 如体积功、电功、表面功等。各种形式的功都可以分解为两个因素的乘积。一个因素为系统的某一强度性质, 另一因素为系统某一广度性质的改变值。几种不同功的表示形式见表 2-1。

表 2-1 几种功的表示形式

| 功的种类 | 强度性质            | 广度性质的变化      | 功的表示式       |
|------|-----------------|--------------|-------------|
| 机械功  | $F$ (力)         | $dl$ (位移的变化) | $Fdl$       |
| 电 功  | $E$ (电动势)       | $dq$ (通过的电量) | $Edq$       |
| 体积功  | $-p_e$ (外压)     | $dV$ (体积的变化) | $-p_e dV$   |
| 表面功  | $\sigma$ (表面张力) | $dA$ (面积的变化) | $\sigma dA$ |

(2) 在化学热力学中,常把各种形式的功分为体积功( $W$ )与非体积功( $W'$ )。

(3) 功和热都是过程函数,不是状态函数。在数学上不能用全微分的方法处理,其微小变量用  $\delta W$ 、 $\delta Q$  表示。

(4) 从微观上看,热是大量质点以无序运动形式而传递的能量;而功是大量质点以有序运动方式而传递的能量。

## 第三节 热力学第一定律

### 一、热力学第一定律的文字表述

1840 年焦耳(Joule)在大量科学实验的基础上,建立了“热功当量”的转换关系,即  $1 \text{ cal}$  (卡) =  $4.184 \text{ J}$  (焦耳),  $1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$ 。

热功当量的精确测定,给能量守恒提供了科学依据。对热力学系统而言,能量守恒原理就是热力学第一定律。

热力学第一定律常见表述如下:

- (1) 不供给能量而可连续不断对外做功的第一类永动机是不可能造成的。
- (2) 自然界的一切物质都具有能量,能量有多种不同的形式,能量可以从一种形式转化为另一种形式,在转化中能量的总量保持不变。

### 二、热力学能

热力学能(内能) $U$  是系统内部能量的总和,包括系统内分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的能量以及分子间相互作用的位能等。

内能的特点:

- (1)  $U$  是系统的状态函数。
- (2)  $U$  是广度性质。
- (3)  $U$  的绝对值未能测定。

对于一定量的单组分均相系统,指定两个参数就可以确定系统状态,因此可以把系统的内能看做是任意其他两个状态性质的函数。

$$\text{若 } U=f(T,V), \text{ 则 } dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

### 三、热力学第一定律的数学表达式

封闭系统的状态发生变化时,其内能的改变值等于所吸收(或放出)的热与所得(或所做)的功之和,即

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ 或 } \Delta U = Q + W$$

热力学第一定律在不同的条件下具有特定的含义。

- (1) 对封闭系统的循环过程:  $\Delta U = 0, Q = -W$ 。
- (2) 对于孤立系统:  $Q = W = 0, \Delta U = 0$ , 即孤立系统内能不变。
- (3) 对绝热系统:  $Q = 0, \Delta U = W$ 。
- (4) 对等容且不做体积功的过程:  $W = 0, \Delta U = Q_V$ , 即在非体积功为零的条件下, 封闭系统经等容过程所吸收的热全部用于增加系统的内能。

#### 相关链接

热力学第一定律说明了内能、热、功可以相互转化, 以及转化时的数量关系。

**【思考】** 功、热、内能都是能量, 它们的性质是否相同?

功和热是封闭系统状态发生变化时与环境所交换能量的两种方式, 是过程中所传递的能量, 不是系统的性质; 而内能是系统内部的总能量, 是系统的性质。只能说系统在某一状态时具有多少内能, 但不能说系统具有多少功、多少热。只有在某一过程中才能说系统与环境交换了多少功、多少热, 所以功和热与内能是不同的。

## 第四节 可逆过程与体积功

### 一、体 积 功

体积功: 热力学中, 因系统体积变化而引起的系统与环境之间交换的功。

体积功的计算公式为

$$\delta W = -p_e dV$$

关于体积功有两点要说明:

- (1) 不论系统是膨胀还是压缩, 其体积功均为  $-p_e dV$ 。
- (2) 只有  $-p_e dV$  这个量才是体积功, 而  $-p_e V$  或  $-V dp$  都不是体积功。

### 二、功 与 过 程

功不是状态函数, 对指定的始态和终态, 不同途径中功的数值是不同的。

- (1) 自由膨胀过程: 此过程  $p_e = 0$ , 所以  $W = 0$ 。
- (2) 等容过程: 此过程  $dV = 0$ , 所以  $\delta W = -p_e dV = 0$ 。
- (3) 恒外压膨胀或压缩过程: 此过程外压恒定不变, 则  $W = -p_e (V_2 - V_1)$ 。
- (4) 理想气体等温可逆过程:
 
$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV = \int_{V_1}^{V_2} -p_i dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- (5) 等温、等压可逆相变过程: 计算体积功时, 一般有一相为气相(蒸发、升华等), 忽略液体或固体的体积, 把气体看成理想气体, 可得  $W = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT$ 。
- (6) 等温、等压化学反应过程: 忽略反应系统中液、固态物质的体积, 把气态物质看成理想气体, 可得

$$W = -p(V_{\text{产}} - V_{\text{反}}) \approx -RT\Delta n$$

### 三、可逆过程

在热力学中, 由一系列非常接近于平衡状态所组成的、中间每一步都可以向相反的方向进行而不在环境中留下任何痕迹的过程称为可逆过程。

若系统发生某一过程后, 不可能使系统和环境都同时恢复到原状, 则该过程称为热力学不可逆过程。

可逆过程的特点:

- (1) 可逆过程是以无限小的变化进行, 系统始终无限接近于平衡态。即整个过程是由一连串非常接近于平衡的状态所构成, 速度无限缓慢。
- (2) 系统在可逆过程中做最大功; 环境在可逆过程中做最小功, 即可逆过程效率最高。
- (3) 沿与过程原来相反方向进行, 可使系统和环境都完全恢复原来的状态, 而没有任何耗散效应。

#### 相关链接

热力学中, 以下过程可以被当做可逆过程:

- (1) 理想气体在无摩擦下准静态膨胀, 压缩。
- (2) 物质在正常的相变温度、压力下发生相变。
- (3) 原电池的放电、充电等。

## 第五节 焓

### 一、 $H$ 的定义

$$H \equiv U + pV$$

注意:

- (1) 焓是状态函数。
- (2) 焓是广度性质。
- (3) 焓无确切的物理意义, 焓的绝对值无法测定。

### 二、 $\Delta U$ 与 $QV$

根据热力学第一定律:  $dU = \delta Q + \delta W$

等容过程,  $W' = 0$ , 则

$$dU = \delta Q_V$$

积分后可得