



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

冶金原理

赵俊学 李林波 李小明 王碧霞 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

冶金原理

赵俊学 李林波 李小明 王碧霞 编著

北 京

冶金工业出版社

2012

内 容 提 要

本书主要内容分为3篇15章,第1篇为冶金物理化学基础,包括:冶金热力学基础,相图基础,冶金反应动力学基础;第2篇为火法冶金原理,包括:冶金熔体,还原反应,氧化反应,硫化矿的火法冶金,氯化冶金,粗金属的火法精炼,熔盐电解,金属凝固;第3篇为湿法冶金原理,包括:物质在水溶液中的稳定性,矿物浸出,浸出液净化和金属的化学还原,水溶液电解质电解。

本书适用于冶金工程专业的本科生教学,也可供从事有色冶金、钢铁冶金和铁合金冶炼的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金原理/赵俊学等编著. —北京:冶金工业出版社,
2012.6

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5905-5

I. ①冶… II. ①赵… III. ①冶金—高等学校—
教材 IV. ①TF01

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第094510号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 张 晶 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5905-5

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销

2012年6月第1版,2012年6月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;22印张;528千字;334页

45.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

本书是编者在多年从事冶金原理和冶金学相关课程教学的基础上，吸收相关教材的特点，结合自己的教学经验和理解整理编写而成的。在内容编排上，考虑到和基础课“物理化学”的有机结合，本教材中增加了冶金物理化学基础部分。按照冶金方法，分别按火法冶金、湿法冶金进行归类成篇。对电冶金的内容，只介绍电解，不涉及电热法冶金问题（火法冶金基本原理已基本涵盖了其原理的内容），因这部分内容相对较少，未单独成篇。水溶液电解和熔盐电解分别归并到湿法冶金和火法冶金中。这样，本书的内容由三个部分组成：第1篇为冶金物理化学基础，简要地介绍和归纳物理化学的基本概念和定律，并将相图基础和冶金动力学基础等安排在这一篇。第2篇为火法冶金原理，以火法冶金过程的基本反应为主线，介绍火法冶金过程的物理化学及其基本原理。因冶金工程的研究已越来越多地涉及金属的凝固和控制，本部分增加了金属凝固的相关内容。第3篇为湿法冶金原理，介绍湿法冶金的物理化学及基本原理。

本书第1~4章由赵俊学编写，第5、6、9章由李小明编写，第7、8、11章由赵俊学和方钊编写，第12~14章由王碧霞编写，第10、15章由李林波编写。全书由赵俊学统稿。

由于编者水平所限，不当之处在所难免，殷切希望读者批评指正。

最后向本书引用的文献作者表示感谢。

编 者

2012年3月于西安

符号使用说明

1. 物理量名称、符号表

ΔU	过程内能变化 (J)	f	相律中自由度, 动力学中为转化率
ΔH	过程焓变 (J)	C	相律中独立组元数
ΔG	过程吉布斯自由能变化 (J)	E	电动势 (V); 活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS	过程熵变 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	F	法拉第常数, 96500 ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$); 作用力
C_p	摩尔定压热容 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	z	电荷数
C_v	摩尔定容热容 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ε	电极电势 (V)
Q	热量 (J); 电量 (C)	I	离子强度; 电流 (A)
T	热力学温度 (K)	η	电化学中为超电势(V); 动力学中为黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
p_i	组元 i 的蒸气压力 (MPa)	J_i	物质通量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
$p^\ominus$	标准态大气压 (101325Pa)	c_i	物质 i 的物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
V	体积 (m^3)	k	反应速度常数; 传质系数; 常数性质系数
K	平衡常数	D_i	扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Q'	与平衡常数相对应的非平衡态活度积	r_i	粒子半径 (m)
x_i	组元 i 的摩尔分数	γ	电导率($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
$[\%i]$	组元 i 的质量分数	θ	润湿角 ($^\circ$); 吸附分子所占面积比
a_i	组元 i 的活度	δ	边界层厚度 (m)
f_i, γ_i	组元 i 1% 标准态和纯物质标态活度系数	R	气体常数 ($8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
e_i^j, ε_i^j	1% 标准态和纯物质标态时组元 j 对组元 i 的活度相互作用系数	W	功 (J); 物质质量 (kg)
μ_i	组元 i 的化学势 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	n_i	物质的量 (mol)
σ	表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	M_i	组元 i 的相对分子质量
ρ	密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	D_c	电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
P	相数		
t	动力学中为时间 (s); 其他为温度 ($^\circ\text{C}$)		

2. 上、下标变量符号及其他

上标:	$\ominus$	标准态	下标:	(s)	固态
	i	界面位置值		(l)	液态
	e	平衡值		(g)	气态
				0	初始值
				r	可逆过程值
				ir	不可逆过程值
				isol	隔离状态

[] 火法冶金中为金属溶液中组元; 湿法冶金中为水溶液中组元

() 炉渣中组元

目 录

第 1 篇 冶金物理化学基础

1 冶金热力学基础	1
1.1 引言	1
1.2 热力学中的几个基础性概念	2
1.2.1 体系与环境	2
1.2.2 体系的性质、状态、状态函数	2
1.2.3 过程和途径	2
1.2.4 热和功	2
1.2.5 内能	3
1.3 能量守恒——热力学第一定律	3
1.3.1 热力学第一定律	3
1.3.2 热与焓	4
1.3.3 热容与过程所需热的计算	4
1.3.4 物质状态改变过程的焓变计算	5
1.4 热力学第二定律	8
1.4.1 熵与克劳修斯不等式	8
1.4.2 熵变计算及其应用	8
1.4.3 亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能和吉布斯 (Gibbs) 自由能	9
1.4.4 自由能变化与 ΔH 、 ΔS 的关系	10
1.5 化学平衡及反应方向判定	10
1.5.1 化学反应的方向及平衡条件	10
1.5.2 反应的标准吉布斯自由能变化及其计算	11
1.5.3 化学反应的 $\Delta G^\ominus$ 与温度的关系	11
1.5.4 化学反应等温式	13
1.5.5 平衡常数	18
1.5.6 化合物分解平衡	20
1.5.7 $\Delta G^\ominus$ - T 关系图上的标尺	20
1.6 溶液	22
1.6.1 溶液及其分类	22
1.6.2 理想溶液	22

1.6.3 实际溶液	22
1.6.4 活度相互作用系数	24
1.6.5 溶液中组元的化学势	25
1.6.6 组元在各项间的分配	25
1.6.7 有溶液参加的多元体系中的反应实例	26
1.7 表面现象及其热力学	27
1.7.1 表面张力和表面吉布斯自由能	27
1.7.2 微小液滴(或颗粒)表面性质	28
1.7.3 润湿现象	30
1.7.4 表面吸附	30
1.8 电化学现象及其热力学	31
1.8.1 电化学中的基本概念	31
1.8.2 电量与化学反应量之间的关系——法拉第定律	31
1.8.3 可逆电池的热力学	32
1.8.4 电极电势(电极电位)	32
1.8.5 电解质溶液的活度	33
1.8.6 极化和离子的析出顺序	34
习题	34
2 相图基础	36
2.1 相律初步	36
2.1.1 相律中的几个基本概念	36
2.1.2 相律	37
2.2 相图及应用	37
2.3 二元相图	38
2.3.1 二元相图的一些特点	38
2.3.2 二元相图的组成规则及杠杆规则	39
2.4 三元相图有关表示方法和规则	40
2.4.1 三元系浓度三角形	40
2.4.2 浓度三角形的性质及规则	41
2.5 简单的三元共晶型相图	45
2.5.1 简单三元共晶相图的立体图及平面投影	45
2.5.2 简单三元共晶相图冷却过程的相组成及其相对量	46
2.5.3 简单三元共晶相图的等温线和等温截面	47
2.6 生成异分熔点化合物的三元相图	48
2.6.1 异分熔点二元化合物的三元相图的特点分析	48
2.6.2 物系点的冷却过程	49
2.6.3 异分熔点化合物构成的三元相图的一些特殊情况	51
2.7 生成三元同分熔点化合物的三元相图	52

2.7.1 生成三元化合物的三元相图	52
2.7.2 生成两个以上同分熔点化合物的典型三元相图	52
2.8 冶金领域应用的典型相图简介	52
2.8.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图及其应用	53
2.8.2 $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ 三元相图及其应用	54
习题	55
3 冶金反应动力学基础	57
3.1 引言	57
3.2 化学反应的动力学基础	57
3.2.1 化学反应速度的表示方法	57
3.2.2 质量作用定律	59
3.3 冶金反应动力学基础	60
3.3.1 冶金反应动力学特点	60
3.3.2 冶金反应的限制性环节	60
3.3.3 限制性环节的确定方法	62
3.3.4 界面反应和吸附	63
3.3.5 传质理论基础	64
3.3.6 多相反应动力学的基本特征及分类	70
3.3.7 气-固相反应的动力学	72
3.3.8 液-液相反应的动力学	77
习题	79

第2篇 火法冶金原理

4 冶金熔体	81
4.1 引言	81
4.2 金属熔体	81
4.2.1 金属熔体的结构	81
4.2.2 金属熔体的物理性质	82
4.2.3 元素在金属熔体中的溶解和相互作用	89
4.2.4 熔铁中各种元素的相互作用和相互作用系数	92
4.3 冶金炉渣	93
4.3.1 炉渣的来源、化学组成及其作用	93
4.3.2 熔融炉渣的结构	95
4.3.3 熔渣的物理性质	99
4.3.4 熔渣的化学性质	105
4.3.5 熔渣相图	110

习题	112
5 还原反应	114
5.1 引言	114
5.2 燃烧反应	114
5.2.1 C-O 系燃烧反应热力学	115
5.2.2 H-O 系和 C-H-O 系燃烧反应	119
5.3 气体还原	120
5.3.1 氧化物用 CO 还原	120
5.3.2 氧化物用 H_2 还原	123
5.3.3 熔体中氧化物用气体还原	123
5.4 固体碳还原	124
5.4.1 低温时用 C 还原 MeO	125
5.4.2 高温下用 C 还原 MeO	126
5.4.3 铁氧化物还原实例	126
5.4.4 锌氧化物还原	129
5.5 金属热还原	130
5.5.1 常压下的金属热还原	130
5.5.2 真空热还原	130
5.6 选择性还原	132
习题	132
6 氧化反应	134
6.1 引言	134
6.2 钢铁冶金中的氧化反应	134
6.2.1 氧化剂的种类及传递、反应的方式	134
6.2.2 脱碳反应	135
6.2.3 硅、锰的氧化反应	139
6.2.4 脱磷反应	140
6.2.5 脱硫反应	143
6.2.6 脱氧反应	146
6.3 钢铁冶金中气体的溶解与去除	149
6.3.1 气体溶解平衡——西华特 (Siverts) 定律	149
6.3.2 气泡冶金	150
6.4 钢铁冶金中的选择性氧化——不锈钢去碳保铬	151
6.4.1 $[Cr]$ 的氧化	151
6.4.2 $[C]$ 的氧化	152
6.4.3 $[Cr]$ 和 $[C]$ 共存时的氧化	152
6.5 有色金属冶金中的氧化反应	154

6.5.1 锌精矿焙烧中的氧化反应	154
6.5.2 铜铈吹炼中的氧化反应	154
6.5.3 粗铜精炼中的氧化反应	155
6.5.4 镍冶炼中的氧化反应	156
6.5.5 铅冶炼中的氧化反应	157
习题	158
7 硫化矿的火法冶金	159
7.1 引言	159
7.2 金属硫化物的稳定性	160
7.2.1 硫化物的热分解	160
7.2.2 金属硫化物的离解-生成反应	161
7.3 硫化物的焙烧	162
7.3.1 硫化物的氧化	162
7.3.2 硫酸化焙烧	167
7.4 硫化矿焙烧的动力学	169
7.5 硫化矿的造铈熔炼	170
7.5.1 金属硫化物与氧化物转化的吉布斯自由能图	171
7.5.2 造铈反应	172
7.5.3 Me-Fe-S 三元系状态图	173
7.5.4 冰铜的主要性质	174
7.6 铈的吹炼过程	174
习题	177
8 氯化冶金	179
8.1 引言	179
8.2 氯化反应的热力学	179
8.2.1 金属与氯的反应	179
8.2.2 金属氧化物与氯的反应	181
8.2.3 金属氧化物的加碳氯化反应	181
8.2.4 金属硫化物与氯的反应	183
8.3 氯化剂的选择	184
8.3.1 氯化氢作氯化剂	184
8.3.2 固体氯化物作氯化剂	185
8.3.3 氯化过程添加物的影响	186
8.4 氯化反应的动力学	187
习题	188
9 粗金属的火法精炼	190
9.1 引言	190

9.2 熔析精炼	190
9.3 萃取精炼	192
9.4 区域(带熔)精炼	193
9.5 蒸馏精炼	194
9.6 氧化精炼	195
9.6.1 粗铜氧化精炼除铁	196
9.6.2 粗铜氧化精炼除硫	197
9.6.3 粗铅氧化精炼除锡	198
9.7 硫化精炼	198
9.7.1 粗铅加硫除铜精炼	199
9.7.2 粗锡加硫除铜铁精炼	199
9.7.3 锑中加硫除铁及铜精炼	200
习题	200
10 熔盐电解	202
10.1 引言	202
10.2 熔盐的结构	202
10.2.1 “似晶格”或“空位”模型	203
10.2.2 “空穴”模型	203
10.2.3 液体自由体积模型	204
10.2.4 特姆金(Temkin)模型	204
10.2.5 熔盐结构的计算机模型(“硬核软壳”模型)	204
10.2.6 几种模型之间的关系	206
10.3 熔盐电解质的物理化学性质	207
10.3.1 盐系的熔度图	208
10.3.2 熔盐的密度	209
10.3.3 熔盐黏度	211
10.3.4 电导率	213
10.3.5 熔盐的界面性质	214
10.3.6 熔盐中质点的迁移	217
10.4 电解的基本概念	217
10.4.1 电解过程的阴极和阳极反应	217
10.4.2 分解电压	218
10.4.3 电极极化	219
10.4.4 槽电压	221
10.4.5 电流效率	223
10.4.6 电能效率	225
10.5 熔盐电解过程的特殊现象	226
10.5.1 阳极效应	226

10.5.2 去极化	228
10.5.3 熔盐与金属的相互作用	229
习题	230
11 金属凝固	232
11.1 引言	232
11.2 纯金属的凝固	232
11.2.1 纯金属凝固过程的温度变化	232
11.2.2 温度梯度的影响	233
11.3 合金的凝固	234
11.3.1 平衡凝固	234
11.3.2 非平衡凝固	235
11.4 合金凝固中溶质的再分布	236
11.4.1 合金凝固时溶质在液固两相中的重新分配	236
11.4.2 溶质在液相中的混合与分布	237
11.4.3 有效分配系数及其表达式	238
11.4.4 合金凝固后溶质分布的数学表达式	238
11.5 合金凝固过程的成分过冷	239
11.6 凝固过程组织控制	240
11.6.1 铸锭(件)的宏观组织	240
11.6.2 三个晶区的形成机理	241
11.6.3 凝固组织的控制	242
11.7 凝固金属中的缺陷	242
11.7.1 偏析	242
11.7.2 缩孔和疏松	244
11.7.3 裂纹	245
11.7.4 气体和夹杂	246
11.8 典型金属——铁碳合金的凝固	247
11.8.1 铁碳相图	247
11.8.2 碳钢	248
习题	250

第3篇 湿法冶金原理

12 物质在水溶液中的稳定性	251
12.1 引言	251
12.2 影响物质稳定性的主要因素	252
12.2.1 pH 值对物质稳定性的影响	252

12.2.2 电位对物质稳定性的影响	253
12.2.3 形成配合物对反应的作用	255
12.3 水的热力学稳定区	256
12.3.1 水的热力学稳定区域图的绘制	256
12.3.2 水的热力学稳定区域图的分析	257
12.4 ε -pH 图的绘制方法与分析	258
12.4.1 ε -pH 图的概念	258
12.4.2 ε -pH 图的绘制方法	258
12.4.3 ε -pH 图的分析	260
习题	262
13 矿物浸出	263
13.1 概述	263
13.1.1 浸出的概念	263
13.1.2 浸出的分类	263
13.2 浸出反应的热力学	265
13.2.1 锌焙砂浸出	267
13.2.2 硫化矿酸浸出	269
13.2.3 金银配合浸出	272
13.3 浸出反应的动力学	274
13.3.1 简单溶解反应的动力学方程	274
13.3.2 化学溶解反应的动力学方程	275
13.3.3 电化学溶解反应的动力学方程	277
13.4 影响浸出速度的因素	279
13.4.1 各种因素对浸出速度的影响	280
13.4.2 提高浸出速度的措施	281
习题	281
14 浸出液净化和金属的化学还原	282
14.1 引言	282
14.2 化学沉淀净化法	282
14.2.1 水解沉淀法	283
14.2.2 硫化物沉淀法	285
14.3 置换沉淀法	287
14.3.1 置换沉淀过程的热力学	287
14.3.2 置换沉淀过程的动力学	289
14.4 气体还原法	290
14.4.1 加压氢还原的热力学分析	290
14.4.2 加压氢还原的动力学分析	292

14.5 共沉淀法	292
14.5.1 破坏胶体的方法	292
14.5.2 共沉淀法净化溶液	293
习题	294
15 水溶液电解质电解	295
15.1 引言	295
15.2 水溶液电解过程	295
15.2.1 阴极过程	296
15.2.2 阳极过程	303
15.3 电解过程实例分析	308
习题	311
附 录	312
参考文献	334

第 1 篇

冶金物理化学基础

1 冶金热力学基础

本章要点

本章是对物理化学相关知识的浓缩与总结，是本书内容的基础，知识点较多，主要有如下几个方面：

- (1) 热力学第一定律与第二定律的表达式及其内涵；
- (2) 焓、熵、自由能的含义、作用及计算；
- (3) 化学反应等温式的应用；
- (4) 非理想溶液、活度的概念及其应用；
- (5) ΔG° - T 关系图、区位优势图的绘制及其应用；
- (6) Kilven 公式及含义；
- (7) 能斯特方程与电极电位。

1.1 引言

热力学是自然科学的一个重要分支，按它的实际内容，它是研究物质的热运动和运动形式相互关系的一门科学。热力学适用于宏观体系，它的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是人类长期实践经验的总结，有其广泛、坚实的实验基础。将热力学基本原理用于研究冶金过程、化学变化及相关的物理现象即为热力学。其中第一定律用于研究这些变化中的能量转化问题，第二定律用于研究上述变化过程的方向、限度以及化学平衡和相平衡。

热力学方法的特点是既不考虑物质内部的微观结构，也不涉及过程的速率和机理。这一特点决定了它的局限性，即只指出某一变化在一定条件下能否发生，若能发生，其方向和限度如何，而无法解释其发生的道理，也不可能预测实际产量。只预测反应发生的可能

性，而不问其现实性；只指出反应的方向、变化前后的状态，而不能得出变化的速率。

对冶金过程而言，需要解决的问题主要包括冶金反应可否进行，反应能进行到什么程度，过程的能量消耗如何等，这些都是典型的冶金热力学问题。

1.2 热力学中的几个基础性概念

1.2.1 体系与环境

体系即指研究对象，体系以外的、与体系有某种关联的部分称为环境。在研究热力学问题时，总需要先确定研究对象的范围，即要区分开体系与环境。

体系和环境可有不同的划分方式，划分方式不同时，体系变量及环境的取值也不同。

1.2.2 体系的性质、状态、状态函数

体系表现出来的宏观性质称为体系的热力学性质，也称热力学变量，如质量、温度、体积、压力、密度、表面张力、电导率等。其中一些体系的性质取值与物质量成正比，具有加和性，如质量、体积等，称为广延函数；一些体系性质与物质量没有关系，不具有加和性，如温度、压力等，称为强度函数。

体系的状态是体系所有性质的综合体现。当体系的所有性质的值确定之后，体系的状态随之确定。这种对应关系可以采用数学函数表示，即称为状态函数。

由于体系状态和状态函数是单值对应的，所以，状态函数的变化只取决于体系的初始态，而与体系变化所经历的路径无关。正是这种性质，决定了状态函数具有较非状态函数更易于表述和运算的特点，在热力学理论中得到广泛的应用。

1.2.3 过程和途径

体系状态发生变化要经历一个过程（或途径），常见的过程有：

- (1) 等温过程：温度恒定。
- (2) 等压过程：压力恒定。
- (3) 等容过程：体积不变。
- (4) 绝热过程：与外界无热交换。
- (5) 可逆过程：是一种理想的过程，主要用于理论研究。

对复杂的冶金过程，一般无法用单一过程描述，但可以结合状态函数的特点，将复杂过程分解成若干个上述的单一过程的组合。

1.2.4 热和功

热和功是体系发生变化时与环境交换能量的两种形式。它们都不是体系的性质。热和功使用能量单位，常用焦耳（J）、千焦耳（kJ）表示。

体系与环境之间由于温度的不同而传递的能量为热，以 Q 表示。

体系与环境之间传递的其他形式的能量统称为功，以 W 表示。功可以是机械功，也

可以是非机械功,如光、电功等。

1.2.5 内能

内能是体系内部储存的总能量,包括体系内分子运动的动能、分子间相互作用的势能、分子内部各粒子动能及粒子间相互作用的势能等,常用 U 表示,单位为 kJ 或 J。

由于人们对体系内质点的作用及其运动等尚无清楚的认识,无法知道内能的绝对值。但因体系状态改变后,内能的变化常以功、能的形式表现出来,而这一部分能量是可测的,所以,常用到内能的变化值 ΔU 。

在热力学内容体系中,“ Δ ”一般以末态的函数值减去初始值,所以 $\Delta U < 0$ 时,内能是降低的。

内能是体系的性质,是状态函数,所以状态变化时,内能的变化值只取决于体系的初始和终态,而与变化的途径无关。内能与物质质量有关,是广延函数。

1.3 能量守恒——热力学第一定律

1.3.1 热力学第一定律

体系在变化过程中往往伴随着不同形式的能量转换,例如化学反应中的放热是化学能向热能的转换;气体受热膨胀向外做功是热能向机械能的转换;原电池产生的电能是化学能的转换等。

对一个孤立的体系,所有外能和内能之和是守恒的,虽然其能量的赋存形式可能发生变化。对不同体系,热力学第一定律可以表述为“能量不会被创造也不会被消灭”。以 Q 表示热能, W 表示体系状态变化所做的功,则内能的变化可表示为:

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

若体系能量只发生无限小的变化,则有:

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

符号 d 表示微分; δ 表示微小变化。由于 U 为状态函数,可用微分表示。而 W 、 Q 为非状态函数,不能用微分表示。变量 δQ 和 δW 取决于经过的路径,而 dU 仅取决于始末态。

功 W 可以是机械功或者是某种其他形式的功(化学功、电功等),机械功一般是由压力引起的,并可表示为 $-pdV$,如果以 W' 表示非机械功,则式(1-2)可表示为:

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W' \quad (1-3)$$

多数情况下,功被认为完全是机械功,由此有:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (1-4)$$

一般取体系传到环境的热 Q 为负值,而体系吸收的能量 Q 为正值。环境对体系做功, W 为正;体系对环境做功, W 为负。例如,一个反应结果使体积增加,体系对外做功,机械能 W 为负值;如为放热反应,体系向环境传热,则 δQ 为负,内能变化为负(内能减少)。

内能的变化可用量热法测定。当一个反应发生在恒温条件下的量热器时,由压力引起