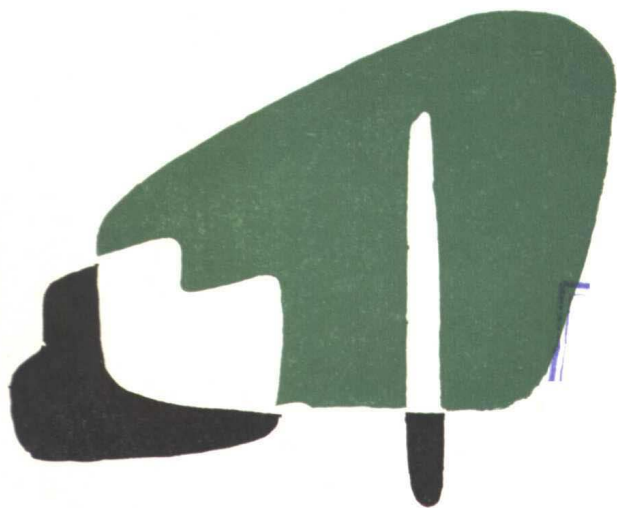


中等专业学校试用教材

# 物理化学 及 硅酸盐 物理化学

洛阳建筑材料工业专科学校  
湖南建筑材料工业学校

编



中国建筑工业出版社

中等专业学校试用教材

# 物理化学及硅酸盐物理化学

洛阳建筑材料工业专科学校  
湖南建筑材料工业学校 编

中国建筑工业出版社

# 期 限 三

本书是中等专业学校硅酸盐专业《物理化学及硅酸盐物理化学》试用教材。全书包括热力学基础、溶液、化学平衡、相平衡、晶体结构及结构缺陷、表面现象、胶体化学及化学动力学等八章。也可作为建材、冶金等行业中等技术人员的理论参考书。

中等专业学校试用教材  
**物理化学及硅酸盐物理化学**  
洛阳建筑材料工业专科学校  
湖南建筑材料工业学校 编

\*  
中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

\*  
开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 17½字数: 426千字  
1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷  
印数: 1—15,900册 定价: 2.35元  
统一书号: 15040·4796

## 前 言

本书是根据国家建材局1981年制定的中等专业学校硅酸盐专业《物理化学及硅酸盐物理化学》教学大纲和1983年召开的本教材编写大纲讨论会议精神编写的。根据中等专业学校的基本要求和“物理化学”与“硅酸盐物理化学”两门课程的内在联系，将这两门课程合并成一门课程。对于基本理论力求阐述清晰、透彻、避免复杂的数学推证，同时注意知识面的宽度，密切结合硅酸盐专业的工艺原理。各章附有一定数量的思考题及习题供参考。

本书由洛阳建筑材料工业专科学校孙全声主编并负责编写第五、六、八章；洛阳建筑材料工业专科学校贺可音负责编写第四、七章；湖南建筑材料工业学校陈政元负责编写第一、二、三章。

本书由武汉建筑材料工业学院林云飞主审，参加审稿的有：淄博建筑材料工业学院滕培墀，上海建筑材料工业专科学校叶之藩、陈惠君，湖北建筑材料工业学校肖义雄。

由于编者水平所限，书中错误和不妥之处在所难免，诚恳地希望读者指正。

编者 1984年10月

# 目 录

绪 论 .....	1	一、卡诺原理 .....	38
第一章 热力学基础 .....	3	二、熵函数和熵增量 .....	39
第一节 基本概念 .....	3	三、熵的统计意义 .....	42
一、系统和环境 .....	3	四、热力学第三定律 .....	44
二、状态和状态函数 .....	4	五、熵判据及熵增量的计算 .....	45
三、过程 .....	5	第十节 自由能和自由焓 .....	51
四、内能、热和功 .....	6	一、自由能 .....	51
五、可逆过程和最大功 .....	7	二、自由焓 .....	52
第二节 热力学第一定律 .....	11	三、热力学基本方程 .....	54
一、热力学第一定律的表达式 .....	11	四、化学位 .....	55
二、热力学第一定律的数学式 .....	12	第十一节 化学反应的热力学计算 .....	58
第三节 焓 .....	13	一、理想气体的恒温过程 .....	58
一、恒容过程 .....	13	二、相变过程 .....	58
二、恒压过程 .....	13	三、化学变化过程 .....	60
第四节 热容 .....	14	思考题及习题 .....	65
第五节 热力学第一定律对理想气体的应用 .....	19	第二章 溶液 .....	68
一、恒温可逆过程 .....	19	第一节 溶液的概念 .....	68
二、恒压可逆过程 .....	20	一、溶液的概念 .....	68
三、恒容可逆过程 .....	20	二、溶液浓度表示法 .....	68
四、绝热可逆过程 .....	20	第二节 理想溶液 .....	70
第六节 热化学 .....	22	一、液体的蒸气压 .....	70
一、热效应的概念 .....	22	二、拉乌尔定律 .....	71
二、盖斯定律 .....	23	三、理想溶液 .....	73
三、生成热和燃烧热 .....	25	四、稀溶液的沸点上升和凝固点下降 .....	73
四、溶解热 .....	28	第三节 真实溶液 .....	75
五、熔化热与结晶热 .....	30	一、亨利定律 .....	75
六、晶型转变热 .....	31	二、真实溶液 .....	76
七、水化热 .....	31	思考题及习题 .....	77
第七节 热效应与温度的关系 .....	31	第三章 化学平衡 .....	78
一、基尔霍夫定律 .....	31	第一节 平衡常数 .....	78
二、最高燃烧温度的计算 .....	33	一、化学平衡的概念 .....	78
第八节 热力学第二定律 .....	35	二、均相反应的平衡常数 .....	79
一、自然界的自动过程与不可逆的关系 .....	35	三、多相反应的平衡常数 .....	82
二、卡诺循环 .....	36	第二节 化学反应的标准自由焓变化与平衡常数 .....	83
三、热力学第二定律 .....	38	一、标准自由焓变化与平衡常数的关系 .....	83
第九节 熵 .....	38		

二、标准自由焓变化 $\Delta G^\circ$ 的求法	83	三、具有低共熔点的四元系统相图	152
三、通过标准自由焓变化求平衡常数	83	四、四元系统中界面、界线及无变量点上的几种析晶情况	154
第三节 化学反应恒温方程式	84	第九节 专业四元系统相图	157
一、化学反应恒温方程式	84	一、相图的概况	157
二、化学反应恒温方程式的用途	85	二、 $C_3S$ 初晶空间	159
第四节 温度对化学平衡常数的影响	85	三、硅酸盐水泥熟料的配料组成点	159
一、恒压方程式和恒容方程式	85	四、析晶过程举例	160
二、应用范特霍夫恒压方程式的计算	87	思考题及习题	161
第五节 平衡组成计算及影响平衡组成的因素	89	第五章 晶体结构及结构缺陷	166
一、平衡组成的计算	89	第一节 晶体与非晶体	166
二、各种因素对平衡组成的影响	92	第二节 晶格类型和晶格能	167
思考题及习题	94	一、晶格类型	167
第四章 相平衡	96	二、晶格能	169
第一节 基本概念	96	第三节 决定离子晶体结构的基本因素	170
一、相	96	一、原子半径和离子半径	170
二、组分数	97	二、最紧密堆积原理	172
三、自由度数	97	三、配位数和配位多面体	175
第二节 相律	97	四、离子极化	177
第三节 单元系统	98	五、结晶化学定律	178
一、单元系统相图类型	98	第四节 同质多象和类质同象	179
二、克劳修斯-克莱普朗方程	99	一、同质多象	179
三、可逆与不可逆多晶转变	99	二、类质同象	180
四、硅酸盐专业中的几个单元系统	100	第五节 简单离子型化合物的结构	180
第四节 二元系统	103	一、表示晶胞特性的标记符号	180
一、二元相图的表示方法	103	二、简单离子型化合物结构分类	181
二、二元相图的类型	103	第六节 硅酸盐晶体结构	182
第五节 专业二元系统相图	120	一、鲍林规则	183
一、 $Na_2O-SiO_2$ 系统	120	二、硅酸盐晶体结构的特点	184
二、 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统	121	三、硅酸盐晶体结构的分类	185
三、 $CaO-SiO_2$ 系统	122	第七节 晶体的结构缺陷	192
第六节 三元系统	124	一、晶体结构缺陷的概念	192
一、组成表示法	124	二、晶体的点缺陷	192
二、浓度三角形中各组成的变化规律	124	三、晶体的线缺陷	195
三、三元相图的类型	128	四、晶体的面缺陷	196
第七节 专业三元系统相图	140	五、固溶体	196
一、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统	140	六、非化学计量化合物	200
二、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统	147	思考题及习题	200
三、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统	149	第六章 表面现象	202
第八节 四元系统	151	第一节 物质的表面与界面	202
一、四元系统组成表示法	151	一、表面与界面	202
二、四面体的性质	151	二、表面积与比表面积	202

第二节 表面自由焓与表面张力 .....	203	思考题及习题 .....	238
一、表面能与表面自由焓 .....	203	第八章 化学动力学 .....	239
二、表面张力 .....	204	I 化学反应速度 .....	239
三、影响表面张力的因素 .....	206	第一节 化学反应速度表示法 .....	239
第三节 润湿现象 .....	206	一、平均速度 .....	239
第四节 弯曲表面下的附加压力和蒸气压 .....	208	二、瞬时速度 .....	239
一、弯曲表面下的附加压力 .....	208	第二节 化学反应速度与浓度的关系 .....	240
二、弯曲表面上的蒸气压 .....	211	一、基元反应和非基元反应 .....	240
三、介稳状态和新相的生成 .....	212	二、基元反应的速度方程式——质量作用定律 .....	240
第五节 吸附作用 .....	214	三、非基元反应速度方程式 .....	241
一、溶液表面的吸附 .....	214	第三节 反应级数和反应分子数 .....	241
二、固体表面上的吸附作用 .....	216	一、反应级数 .....	241
第六节 固体的表面结构 .....	219	二、反应分子数 .....	242
一、晶体的表面结构 .....	219	三、反应级数与反应分子数的区别 .....	242
二、玻璃的表面结构 .....	220	四、零级反应 .....	242
思考题及习题 .....	220	五、一级反应 .....	243
第七章 胶体化学 .....	222	六、二级反应 .....	244
第一节 分散系统的分类 .....	222	第四节 化学反应速度与温度的关系 .....	246
第二节 胶体系统的动力性质 .....	223	一、范特霍夫规则 .....	247
一、布朗运动理论 .....	223	二、阿累尼乌斯经验式 .....	247
二、扩散 .....	223	三、化学反应的活化能 .....	247
三、沉降与沉降分析 .....	224	II 扩散过程 .....	248
第三节 胶体系统的光学性质 .....	225	第五节 扩散机理 .....	248
一、丁达尔效应 .....	225	一、固体中扩散的微观机构 .....	249
二、雷莱方程 .....	225	二、晶格缺陷与扩散方式 .....	250
第四节 胶体系统的电学性质 .....	226	三、几种固体物质中的扩散 .....	250
一、动电现象——电泳和电渗 .....	226	第六节 扩散的基本规律 .....	252
二、胶体颗粒带电的原因 .....	226	一、菲克第一定律 .....	252
三、扩散双电层理论及胶团结构 .....	227	二、菲克第二定律 .....	253
四、热力学电位和动电位( $\zeta$ 电位) .....	228	第七节 扩散推动力 .....	253
五、电解质对动电位的影响 .....	229	第八节 影响扩散的因素 .....	254
第五节 溶胶的稳定和聚沉 .....	229	一、温度对扩散系数的影响 .....	254
一、溶胶的稳定性 .....	229	二、扩散活化能对扩散系数的影响 .....	254
二、溶胶的聚沉 .....	230	III 固相反应过程 .....	255
第六节 悬浮液 .....	231	第九节 固相反应的概念和特点 .....	255
一、悬浮体的概念 .....	231	一、固相反应的概念 .....	255
二、粘土—水系统 .....	232	二、固相反应的特点 .....	256
三、水泥浆形成过程中的胶体结构 .....	235	第十节 固相反应的机理 .....	256
第七节 乳状液、泡沫、气溶胶 .....	235	一、固相反应的分类 .....	256
一、乳状液及其性质 .....	235	二、固相反应的机理 .....	257
二、泡沫 .....	236	第十一节 固相反应动力学 .....	259
三、气溶胶 .....	237		

一、化学动力学范围 .....	260	三、影响玻璃结晶的因素 .....	266
二、扩散动力学范围 .....	260	第十四节 玻璃分相 .....	267
第十二节 影响固相反应的因素 .....	262	V 烧结过程 .....	268
一、反应物化学组成的影响 .....	262	第十五节 烧结机理 .....	269
二、反应物粒度、均匀性及紧密程度的影响 .....	263	一、烧结过程的三个阶段 .....	269
三、反应物活性的影响 .....	263	二、烧结推动力 .....	270
四、温度的影响 .....	263	三、烧结过程中物质的迁移过程 .....	270
五、气体的影响 .....	263	第十六节 影响烧结的因素 .....	272
六、矿化剂的影响 .....	264	一、原料粉末的粒度 .....	272
IV 相变过程 .....	264	二、外加剂的作用 .....	272
第十三节 熔体和玻璃体析晶的相变过程 .....	265	三、成形压力 .....	272
一、熔体与玻璃体的成核机理 .....	265	四、烧成制度 .....	272
二、晶体长大过程机理 .....	266	五、气氛影响 .....	272
		思考题及习题 .....	273



## 绪 论

“物理化学及硅酸盐物理化学”是根据物理现象和化学现象之间的互相关联来研究物质变化规律的科学，它既研究化学反应伴随的物理效应，也研究物理因素对化学反应的影响。

“物理化学及硅酸盐物理化学”研究的内容包括三个方面：

(一) 化学热力学：它是研究化学反应进行时的能量转换关系，从能量变化的角度来判断化学变化过程和相变化过程的方向（趋向平衡）及限度（达到平衡）。同时，也研究与之密切相关的表面化学及电化学过程的方向和限度。

(二) 化学动力学：它是研究化学变化过程以及其他有关过程的速度、反应机理以及外界因素（温度、压力、浓度及催化剂等）对反应速度的影响。

(三) 物质结构：它是用量子力学和统计力学来研究化学键的本质、分子结构、晶体与液体结构和分子间力，即研究物质的微观结构，从而阐明化学现象的本质以及结构与性能的关系。物质结构作为一个分支多单独开设一门课程。

本教材根据硅酸盐专业的要求选择如下几章内容：

(一) 热力学基础：化学热力学的三个基本定律及硅酸盐热力学的基本计算。

(二) 化学平衡：从化学热力学判断化学变化过程的方向及限度；外界条件对化学平衡的影响。

(三) 溶液：理想溶液的基本性质及真实溶液的偏差。

(四) 相平衡：凝聚系统相变化过程的方向及限度；外界条件（温度、浓度）对相平衡的影响；硅酸盐专门系统的相平衡。

(五) 晶体结构及结构缺陷：理想晶体内部质点的排列规律；结构与性能的关系；实际晶体存在的几种缺陷。

(六) 表面现象：以热力学的观点研究物质的表面现象并阐明硅酸盐材料生产过程中的一些表面现象。

(七) 胶体化学：介绍胶体系统的特性及硅酸盐材料加工过程中涉及的胶体有关理论。

(八) 化学动力学：化学变化过程的速度及影响速度的因素；扩散过程、固相反应过程、相变过程及烧结过程等四种过程的速度问题。

建材工业是重要的原材料工业，它是个多行业、多品种的工业部门。建材行业中传统的硅酸盐材料（水泥、玻璃、建筑陶瓷及胶凝材料制品）根据四个现代化建设的要求均需有一个较大的发展。近数十年来，随着技术的进步，又发展了许多高温材料、高强材料以及其他各种性能的新材料，它们的成分已不限于硅酸盐或氧化物，实际上已扩大为无机非金属材料。新产品、新工艺将逐步改变原来的落后状况，目前世界上以新技术为基础的工业蓬勃发展，它是新的产业革命到来的标志。“物理化学及硅酸盐物理化学”做为——门专

业基础课，它的基本知识、基本原理及实验方法对于由原材料加工成制品的物理化学过程、固体物质的结构及性能、产品质量的提高以及新型材料、新工艺、新技术的出现等方面都是重要的理论基础，学好本门课程对硅酸盐材料工作者来说是十分重要的。

本课程与基础课程及后继的工艺原理课程密切相关，涉及的范围日益广泛，其理论也日益成熟和深化。学习本课程要着重掌握基本概念和原理；对问题提出的根据和结论应用的限制条件要十分清晰；要勤于思考善于总结，此外，要注意把理论知识和分析解决生产实际和科学实验中的问题结合起来，重视实践才能真正掌握所学的理论知识。

# 第一章 热力学基础

## 第一节 基本概念

自然界有各种形式的能，如热能、机械能、电能、光能、原子能等。最初的热力学就是研究热能转化为机械能的一门科学。

不仅热能和机械能之间可以互相转变，电能和机械能之间的互相转变也非常容易。人类在实践活动中进一步认识到：各种能量之间都可以互相转变，但能量既不能创造也不能消灭，其总量是守恒的。这就是能量守恒和转换定律。因而热力学就成为研究自然界各种能量之间转换的规律及研究能量转换与物质性质之间的关系的一门科学。

能是物质运动的形式，而不是物质本身。在各种能量中，热能是物质大量分子混乱运动的宏观表现，其它形式的能是物质微观质点有方向的一种运动。在热力学中，把除热之外的各种能量传递都称为功。因此，热力学也是研究热、功及其转换规律的科学。

热力学研究的方法是宏观的方法，即研究由大量质点组成的宏观系统的集体行为和性质，而不是研究个别质点的个别行为和性质。在人类长期实践中所总结出来的热力学第一定律和第二定律，是整个热力学的基础。

热力学用来解决在化学过程及物理化学过程中物质的变化及能量的转移，称为化学热力学，它是热力学的一个分支。本书主要阐述化学热力学。运用热力学第一定律解决化学过程及物理化学过程中能量转换的衡算、能量与温度的关系；运用第二定律解决化学反应的方向和限度，即反应进行的可能性、生成物可能达到的最大量及其实现的条件。

在阐述化学热力学的规律以前，先讨论一些基本概念。

### 一、系统和环境

在研究物质的变化时，要选定需要研究的对象，划出一定的范围。这种人为地选定研究的物质的总体，称为系统，或称体系、物系。与系统有密切联系但又在系统之外的物质和空间，称为环境。系统和环境之间有边界可以分开。这种边界可以是实际的，也可以是假想的；可以是固定的，也可以是能膨胀收缩或运动着的。例如我们研究水泥立窑时，如果选定的系统是包括整个立窑筒体在内的物质，那么窑体、窑内的物料及物料间的气流都是系统，而系统周围的大气和厂房则是环境；如果缩小选定范围，只选定窑内的物料，那么这些物料便是系统，而穿过物料之间的气流以及窑墙等都是环境。

按照系统与环境之间的关系，即有没有物质交换或能量交换，可以把系统分为三类：

(一) 孤立系统，也称隔离系统，指系统与外界之间没有物质交换和能量交换的系统。

(二) 封闭系统，指系统与外界之间有能量交换但无物质交换的系统。

(三) 开放系统，也称敞开系统，指系统与外界之间有物质交换也有能量交换的系统。

以上三类系统是随我们所选定的物质范围的不同而相对存在的。例如我们设想一个保温杯能够绝对保温（实际是不可能的），若选定的范围为整个保温杯，则此系统为孤立系统。因为保温杯这个系统与周围大气（即环境）之间没有物质交换，也没有能量交换。若选定的范围为杯内所盛的物质即热水和蒸汽，则此系统为封闭系统。因为此时杯内物质（系统）与杯的内壁（环境）之间只有能量交换而无物质交换。若选定的范围仅限于杯内的热水，则此系统为开放系统。因为此时系统只是热水，杯的内壁及杯内空间都成了环境，热水能够向杯内的空间进行蒸汽和水的物质交换，还能向杯的内壁进行能量交换。

## 二、状态和状态函数

### （一）系统的性质

系统是由物质组成的，根据系统中物质的各种宏观性质与数量之间的关系，可以分成两类：

1. 容量性质。也称广度性质。指系统的性质与它的数量有关，性质随数量的改变而改变。如体积、流量、热容等等。由于系统的总体积等于组成这个系统的各组分的体积之和，系统的总质量等于组成这个系统的各组分的的质量之和，因此系统的总容量性质等于各组分的容量性质之和，即容量性质具有加和性。

2. 强度性质。指系统的性质与它的数量无关，性质不因数量的改变而改变。例如温度、压力、密度等等。当我们把一桶水倒去一半时，剩下的一半仍然是原来的温度。因此系统的强度性质不具有加和性。

如果把容量性质除以摩尔量、质量或体积，就变成了强度性质。例如体积除以摩尔量就成为摩尔体积，质量除以体积就成为密度，体积除以质量就成为比容，而摩尔体积、密度、比容等都是强度性质，与数量无关。

### （二）状态和状态函数

系统中物质的所有物理性质和化学性质的总和，表示系统所处的状态。

物质的物理性质和化学性质很多，当系统处于一定的状态时，物质的所有性质都有一定的数值。由于这些性质彼此间互相联系、互相制约，所以描述系统的状态并不需要把所有的性质一一列举出来，而只需列出几种可以直接测定的强度性质就行了。这些性质的物理量称为基本参变量。对于一个由任意物质组成的系统，描写它的状态时，至少应当选择的基本参变量的个数，是根据经验来确定的。对于单组分的均匀系统，基本参变量一般有温度、压力及摩尔体积；对于多组分的均匀系统，如果由 $m$ 个组分组成，除温度、压力、体积之外，还要考虑 $m-1$ 个组分的摩尔组成比或体积组成比。当系统中物质的任一种性质改变时，系统的状态也跟着发生变化。状态不同，与之相对应的性质的数值也不同。基于状态和性质之间的依从关系，我们就把决定系统状态的各种性质称为系统的状态函数。

设系统由一个状态变到另一个状态，开始时的状态为始态，其状态函数为 $Z_1$ ，变到另一个确定的状态为终态，其状态函数为 $Z_2$ ，从始态到终态，系统状态函数的增量 $\Delta Z = Z_2 - Z_1$ 。由于一定的状态对应一定的性质，因此，系统经过一个变化过程以后，状态函数的变化只分别与始态和终态有关，而与系统的变化途径无关。例如有一水的系统，其始态温度 $t_1 = 30^\circ\text{C}$ ，终态温度 $t_2 = 80^\circ\text{C}$ ，温度的改变 $\Delta t = t_2 - t_1 = 50^\circ\text{C}$ 。至于把 $30^\circ\text{C}$ 水加热到 $80^\circ\text{C}$ ，是经过什么途径和采用什么方法都没有关系。温度的增量是 $50^\circ\text{C}$ 。

当状态经过了一系列的变化又回到原来的状态时，状态函数也经过了一系列的变化而

回到原来的数值，状态函数的增量为零。

### (三) 热力学平衡

以上所说系统处于一定状态是热力学平衡状态，即系统的性质无论经过多长时间都不会发生变化。当系统处于热力学平衡态时，必然同时处于力学平衡、热平衡、化学平衡和相平衡。

1. 力学平衡。指系统内各部分及系统与环境之间，没有不平衡力。在不考虑重力场的条件下，系统各部分之间没有压力差。

2. 热平衡。系统各部分之间没有温度差。

3. 化学平衡。系统中如果几种物质之间发生化学反应，建立化学平衡时，系统各部分组成不随时间而改变。

4. 相平衡。系统中各相的组成与数量不随时间而改变。

### 三、过程

系统的状态由始态变化至终态，就经历了一个过程。因此，所谓过程，就是系统的状态随时间的变化所经历的途径。例如， $\text{CaCO}_3$  经历分解过程而生成  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ ；水经历结冰过程而成为冰，这些都是过程。

(一) 按照系统发生变化的条件，过程可分为恒温过程等 7 种：

1. 恒温过程。在状态变化过程中，系统的温度不变，并且等于环境的温度，即  $T_{\text{系统}} = T_{\text{环境}} = \text{常数}$ 。

2. 恒压过程。在状态变化过程中，系统的压力不变，并且等于环境的压力，即  $P_{\text{系统}} = P_{\text{环境}} = \text{常数}$ 。

3. 恒容过程。在状态变化过程中，系统的体积不变，即  $V_{\text{系统}} = \text{常数}$ 。

4. 绝热过程。在状态变化过程中，系统与环境之间没有热交换，系统的状态变化完全是由功的传递引起的，称绝热过程。

5. 循环过程。系统从某一状态出发，经过一系列的变化之后，又回到最初的状态，这一过程称为循环过程。系统经过循环过程后，状态函数的变化为零。

6. 恒温恒压过程。系统在变化过程中，温度和压力为一常数，并且都等于环境的温度和压力。

7. 恒温恒容过程。系统在变化过程中，温度和体积都是常数，系统的温度等于环境的温度。

(二) 按照系统的状态发生变化时与平衡态接近的程度，分为可逆过程和不可逆过程两种：

1. 可逆过程。当系统的状态发生变化时，每一瞬间的变化都非常缓慢，非常微小，以致每个状态都无限接近平衡态，这种过程称为可逆过程。对于可逆过程来说，系统从始态变到终态，又由终态回到始态，都可以沿着原来的途径进行。可逆过程是一种理想的过程，在实际中是不可能达到的，但它是衡量实际过程的最高标准。

2. 不可逆过程。系统的状态发生变化时，每一步骤都离平衡态很远，这种过程称为不可逆过程。

实际的反应过程往往很复杂，但利用状态函数的改变只与始态和终态有关而与过程无关的特性，可以在实际的过程中，设计简单的、易于计算的过程来计算状态函数的增量。

## 四、内能、热和功

### (一) 内能

对于一个物质系统，能量表现为三种形式：一是整体运动时的动能；二是系统处于外力场（例如重力场）中的位能（势能）；三是系统内部的内能。这里我们只讨论第三种。

系统的内能是系统内部分子的移动能、转动能、振动能，分子之间的位能，质点中的电子能及核能。它包含系统内部的一切能量。因此系统的内能是系统的一种性质，是状态函数。内能与系统中物质的量有关系，因此它属于容量性质。内能以符号  $U$  表示。

因为内能只决定于系统中质点的结构形式及运动状况，而这种结构形式和运动状况是复杂的，因而无法确定系统内能的绝对值。但是当系统的状态发生变化时，例如从始态 1 变到终态 2，相应的内能从  $U_1$  变到  $U_2$ ，此时内能的增量  $\Delta U = U_2 - U_1$ 。若  $U_2 > U_1$ ，则  $\Delta U$  为正值，表示系统的内能增加；若  $U_2 < U_1$ ，则  $\Delta U$  为负值，表示系统的内能减少。

既然内能是系统的性质，是状态函数，那么内能必然和表示系统性质的其它状态函数密切相关，例如与温度、压力等数值密切相关。如果一壶  $30^\circ\text{C}$  的水，这时定为始态，在火炉上加热到  $100^\circ\text{C}$ ，这时定为终态，我们就可以说水在  $100^\circ\text{C}$  的内能大于  $30^\circ\text{C}$  的内能。又如一个气缸中的气体是 2 大气压，而环境的压力是 1 大气压，则气缸中的气体一定推动活塞，使气体体积膨胀到气缸内的压力与环境的压力相等为止。从膨胀前的始态变到膨胀后的终态，气体的压力降低了，因而系统的内能也减少了。虽然  $30^\circ\text{C}$  水和  $100^\circ\text{C}$  水的内能是多少无法测定，但从  $30^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  水的内能增量是可以计算出来的。同样，气体从 2 大气压膨胀到 1 大气压时内能降低了多少，也是可以计算的。下面讨论热力学第一定律时将讨论内能增量的计算。

### (二) 热和功

前面所举的两个例子： $30^\circ\text{C}$  的水在火炉上加热到  $100^\circ\text{C}$ ，如果以水为系统，火炉为环境，则这时系统与环境所进行的能量交换过程是以热的形式进行的；气体在气缸内膨胀时，如果以气体为系统，外界为环境，气体膨胀推动活塞，对外做了功，则这时系统与环境所进行的能量交换过程是以功的形式进行的。因此可以说，系统与环境进行能量交换时，可以有两种不同的形式，一种是热，一种是功。

系统与环境由于温度差进行的能量交换就是热，除热以外的其它形式的能量交换都称为功。

热是系统状态变化时与环境交换能量的一种形式，所以热是与过程相联系的。它不是系统的性质，因而它不是状态函数。

热的符号以  $Q$  表示。在国际单位制中，单位为焦或千焦；在工程制中，单位为卡或千卡。按照热力学的习惯，系统吸热为正，放热为负。

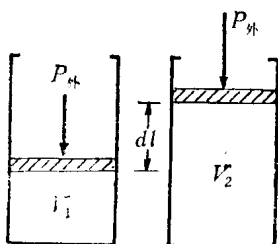


图 1-1 体积功

在热力学中，功分为两种：一种是体积功，也称膨胀功；一种是其它功，也称非体积功或有用功。除体积功以外的功都是其它功。

热力学中广泛用到体积功。体积功是系统克服环境的压力，体积发生变化时对环境所做的功。

如图 1-1 所示，气缸内盛有理想气体，假定气缸的活塞没有重量，与气缸壁没有摩擦。设系统的压力  $P_{\text{系}}$  大于外压（环境

的压力)  $P_{\text{外}}$ , 系统反抗外力而对外膨胀使活塞向前推进。设活塞的表面积为  $A$ , 受到的全部外力为  $f_{\text{外}}$ , 则活塞上所受的力  $P_{\text{外}}$  为:

$$P_{\text{外}} = \frac{f_{\text{外}}}{A}$$

设活塞向外推进了一小段距离  $dl$ , 则根据功的定义: 功=力×距离。系统所做的微小功为:

$$*\delta W = f_{\text{外}} \cdot dl$$

由于

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

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

由于  $A \cdot dl$  项为气体膨胀增加的微小体积  $dV$

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

对于外压不变的恒压过程, 从始态 1 到终态 2 所做的全部功为

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

或

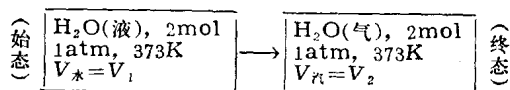
$$W = P_{\text{外}} \Delta V \quad (1-2)$$

式中  $V_1$  及  $V_2$  分别表示气缸内理想气体始态及终态时的体积, 在 (1-1) 和 (1-2) 式中的  $P_{\text{外}} \cdot dV$  和  $P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$  或  $P_{\text{外}} \Delta V$  都是体积功。

按习惯规定: 系统膨胀对环境做功为正; 系统被压缩, 环境对系统做功为负。

**【例题 1-1】** 在  $100^\circ\text{C}$ 、1 大气压下, 2 摩尔水从液相蒸发为气相—水蒸气。求此系统所做的体积功。

解: 把状态变化过程画成如下方框图:



这是恒温恒压过程。若把水蒸气看成理想气体, 由于  $V_{\text{水}} \ll V_{\text{汽}}$ , 故  $V_{\text{水}}$  可忽略不计。

按公式 (1-2),

$$W = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P_{\text{外}}(V_{\text{汽}} - V_{\text{水}}) \approx P_{\text{外}}V_{\text{汽}}$$

而

$$V_{\text{汽}} = \frac{nRT}{P_{\text{汽}}}, \quad P_{\text{外}} = P_{\text{汽}}$$

$$\therefore W = P_{\text{汽}}V_{\text{汽}} = nRT = 2 \times 0.082 \times 373 \\ = 61.172 \text{ (大气压} \cdot \text{升)}$$

或

$$W = 61.172 \times 101.3 = 6197 \text{ (焦)}$$

故系统所做的体积功为 6197 焦。

## 五、可逆过程和最大功

对于图 1-1 所示的气缸内理想气体推动活塞, 系统对环境做体积功的问题, 分四种情况加以讨论。

### (一) 自由膨胀

\* 功是能量传递过程中的一种形式, 与过程有关, 它不是状态函数。故微小功以  $\delta W$  表示, 以便与表示状态函数的微分符号 “ $d$ ” 相区别。

自由膨胀是指气体向真空膨胀。若气缸处于真空环境中，系统的体积从 $V_1$ 膨胀到 $V_2$ 。由于在真空环境中外压为零，即 $P_{\text{外}}=0$ ，

$$\therefore \delta W_{\text{真空}} = P_{\text{外}} \cdot dV = 0$$

或

$$W_{\text{真空}} = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 0$$

此时所做的体积功为零。故气体的自由膨胀不做体积功。

### (二) 一次膨胀

如图1-2(1)所示，设系统的始态为 $a(P_1, V_1)$ ，终态为 $b(P_2, V_2)$ 。若外压 $P_{\text{外}} = P_2$ ，系统的体积从 $V_1$ 一次膨胀到 $V_2$ ，则系统所做的体积功为 $W_1$ ，在 $PV$ 图上的面积为 $gef b$ 。膨胀过程所经历的途径是 $a \rightarrow g \rightarrow b$ 。

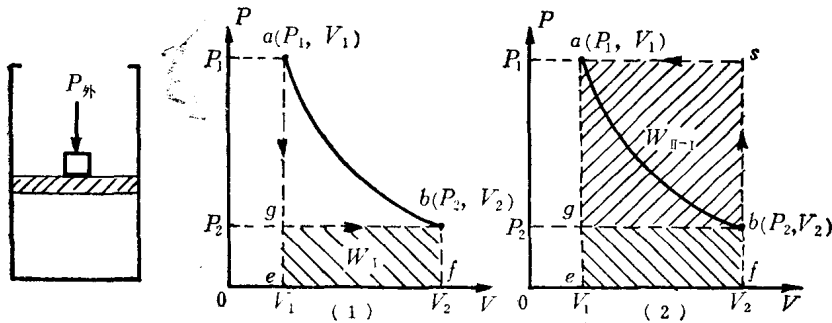


图 1-2 一次膨胀和一次压缩

(1)一次膨胀；(2)一次压缩

一次压缩是一次膨胀的逆过程。若环境对系统做功，使系统从始态 $b(P_2, V_2)$ 一次压缩到终态 $a(P_1, V_1)$ ，如图1-2(2)所示，则 $P_{\text{外}}$ 必须等于 $P_1$ ，环境对系统所做的功为 $W_n$ ，系统接受环境的功为负值，在 $PV$ 图上的面积为 $ae f s$ 。压缩过程所经历的途径是 $b \rightarrow s \rightarrow a$ 。

要使系统恢复原状，环境对系统压缩所做的功比系统向环境膨胀所做的功要多 $W_{n-1}$ ，即

$$W_{n-1} = W_n - W_1$$

在图1-2(2)中以面积 $agbs$ 表示。

由此得出一个重要的概念，要想使系统恢复原状，环境必须付出多于系统所做的功，而由于环境消耗了功，其本身不能恢复原状，我们把这种情况称为环境留下了痕迹。从图1-2可以看出，膨胀过程与压缩过程所经历的途径也是不同的。一次压缩和一次膨胀是不可逆过程。

### (三) 二次膨胀和有限多次膨胀

如图1-3(1)所示，仍设系统的始态为 $a(P_1, V_1)$ ，终态为 $b(P_2, V_2)$ 。若从 $a$ 到 $b$ 的过程中经过中间状态 $c(P', V')$ ，并设 $P' = \frac{P_1 + P_2}{2}$ ，此时系统进行了二次膨胀。第一次膨胀外压为 $P'$ ，第二次膨胀外压为 $P_2$ 。从 $a$ 到 $c$ 所做的体积功为 $W_{a \rightarrow c}$ ，在 $PV$ 图上面积为 $hedc$ 。从 $c$ 到 $b$ 所做的体积功为 $W_{c \rightarrow b}$ ，在 $PV$ 图上面积为 $idfb$ 。在图1-3(1)中，设面积 $hgic$ 表示体积功 $W'$ ，面积 $gef b$ 表示体积功 $W_1$ ，则总体积功 $W_{\text{总}}$ 为：

$$W_{\text{总}} = W' + W_1$$



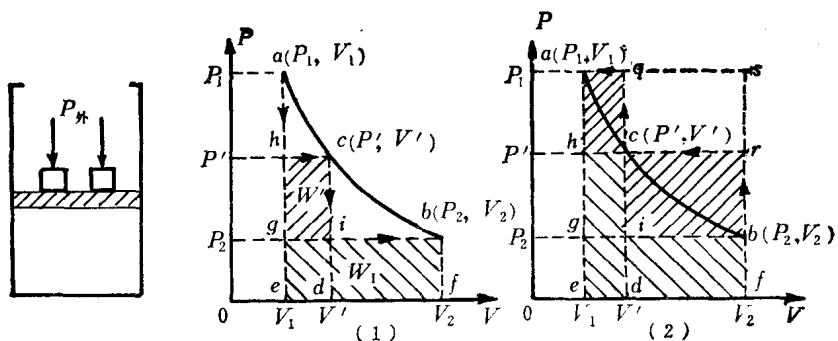


图 1-3 二次膨胀和二次压缩。

(1)二次膨胀；(2)二次压缩

式中 $W_1$ 就是从始态 $a$ 到终态 $b$ 一次膨胀所做的功。可见系统的二次膨胀比一次膨胀增多了体积功 $W'$ 。二次膨胀所经历的途径是 $a \rightarrow h \rightarrow c \rightarrow i \rightarrow b$ 。

如图1-3(2)所示，若二次压缩过程从始态 $b(P_2, V_2)$ 到终态 $a(P_1, V_1)$ ，经过中间状态 $c(P', V')$ 。仍设 $P' = \frac{1}{2}(P_1 + P_2)$ ，第一步压缩时外压必须升高到 $P'$ ，此时状态点为 $r(P', V')$ ，从 $b$ 压缩到 $c$ 所做的功为 $W_{b \rightarrow c}$ ，进一步压缩时外压必须升高到 $P_1$ ，从 $c$ 压缩到 $a$ 所做的功为 $W_{c \rightarrow a}$ ，二次压缩所做的总功 $W_{总,逆}$ 为：

$$W_{总,逆} = W_{b \rightarrow c} + W_{c \rightarrow a}$$

从图1-3(1)及(2)可见，二次压缩比二次膨胀多做了面积 $ahcq$ 及面积 $cibr$ 所表示的体积功，二次压缩所经历的途径是 $b \rightarrow r \rightarrow c \rightarrow q \rightarrow a$ 。因此二次压缩和二次膨胀是不可逆过程。

从图1-3(2)与图1-2(2)的比较中也可以看出，二次压缩比一次压缩少做了面积 $qcrs$ 的功。

一个由理想气体组成的系统，从始态 $a(P_1, V_1)$ 到终态 $b(P_2, V_2)$ ，膨胀的次数越多，则其所做的体积功越大。膨胀过程所经历的途径有如图1-4(1)所示的锯齿形。这些锯齿形在曲线 $ab$ 之下。膨胀次数越多，锯齿越密，越接近曲线 $ab$ 。但在有限多次膨胀中，沿锯齿形经历的途径总是不能与曲线 $ab$ 相重合。有限多次压缩过程所经历的途径也是锯齿形，如图1-4(2)所示。这些锯齿形在曲线 $ab$ 之上，只能接近曲线 $ab$ 而不能与曲线 $ab$ 相重合。

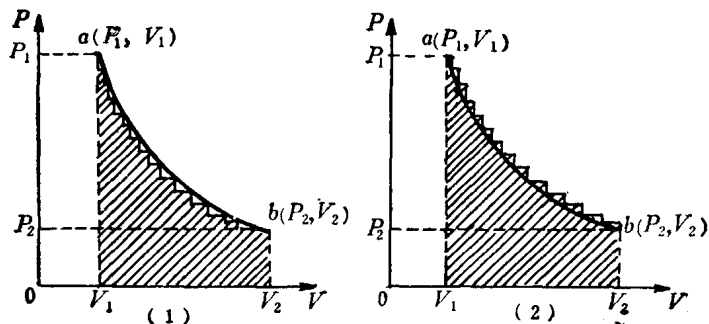


图 1-4 有限多次膨胀和压缩

(1)膨胀；(2)压缩