

高等学校教材

能量化学

吴周新 林强 牛成◎等编著



化学工业出版社



高等学校教材

能 量 化 学

吴周新 林 强 牛 成 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书在介绍能量基本概念的基础上,以能量作为研究对象,物质作为能量的载体,通过能量的基本理论来研究能量的存在形式及变化规律,从而明确化学变化规律、物质的微观结构及化学能源的本质。

全书分为五章:第1章能量与热力学;第2章能量与化学动力学;第3章能量与电化学;第4章能量与物质结构;第5章化学能源。本书可作为化学、化工专业研究生、本科生的参考书,也可供科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

能量化学/吴周新等编著. —北京:化学工业出版社,
2011.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-10789-3

I. 能… II. 吴… III. 化学工程-能量转换-高等
学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 044561 号

责任编辑:徐雅妮
责任校对:周梦华

文字编辑:杨欣欣
装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张12½ 字数302千字 2011年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00 元

版权所有 违者必究

编写人员

主 编：吴周新

副主编：林 强

参 编：牛 成 张军峰

陈俊华 庞素娟

前言

化学是研究物质性质与变化的科学，自然界的物质是由大量的分子、原子构成的，从微观上看，化学所研究的物质变化，实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合的方式及运动方式的变化。按传统的观念，能量作为物质的性质，当物质发生变化时，亦会引起能量形式的变化，所以物质的变化与能量形式的转化是同一事物的两个不同侧面。

传统的化学都是以物质作为研究对象，而能量仅作为物质的一种性质。本书以能量作为研究对象，把物质作为能量的载体，通过研究能量的存在状态和变化规律来探讨化学变化规律及物质结构，从能量的性质来探讨能源的合理利用，故本书命名为能量化学。

本书在介绍能量基本概念的基础上，以能量作为研究对象，物质作为能量的载体，通过能量的基本理论（包括能量守恒定律、能量耗散理论、能量最低原理）来研究能量的存在形式及变化规律，从而明确化学变化规律、物质的微观结构及化学能源的本质。

全书分为五章：第1章能量与热力学，通过能量的研究来探讨化学反应的方向和限度；第2章能量与化学动力学，探讨化学反应的速率及机理与能量的关系；第3章能量与电化学，探讨化学能与电能相互转化的规律；第4章能量与物质结构，探讨静态的原子结构和分子结构与能量的关系。第5章化学能源，探讨各种化学能源的本质，并提出节能的新理论。

本书的内容是我们长期科研和教学思考的结果，并且多年来在物理化学、结构化学、化学热力学、能源化学等本科和研究生的教学中长期运用，教学效果很好。

由于作者学识有限，书中不妥之处在所难免，敬请读者不吝指正。

吴周新

2010年12月于海南大学

目 录

绪论	1
0.1 能量的基本概念	1
0.1.1 能量的定义	1
0.1.2 能量单位	1
0.1.3 能量的分类与形式	1
0.1.4 能量的性质	2
0.2 能量的基本理论	2
0.2.1 能量守恒定律	2
0.2.2 能量耗散原理	2
0.2.3 能量最低原理	3
0.3 以能量作为研究对象的观念转变 ——新的能量观	3
第1章 能量与热力学	4
1.1 热力学概述	4
1.1.1 热力学的研究对象	4
1.1.2 热力学的研究方法和局限性	4
1.2 热力学的一些基本概念	5
1.2.1 体系与环境	5
1.2.2 体系的宏观性质	5
1.2.3 状态与状态函数	5
1.2.4 过程与途径	6
1.3 热力学的能量守恒定律	6
1.3.1 热和功	6
1.3.2 热力学能	7
1.3.3 热力学第一定律	7
1.4 可逆过程与最大功	8
1.4.1 功与过程的关系	8
1.4.2 可逆过程	9
1.5 焓与热容	10
1.5.1 焓	10
1.5.2 热容	10
1.6 化学反应热	11
1.6.1 反应进度	11
1.6.2 热化学方程式	12
1.6.3 等压反应热与定容反应热 的关系	12
1.6.4 化学反应的焓变	13
1.6.5 盖斯定律	14
1.6.6 相变热	14
1.6.7 几种反应热	15
1.6.8 反应热与温度的关系	16
1.6.9 化学反应的内能变化	17
1.7 理想气体的热力学	18
1.7.1 焦耳实验	18
1.7.2 理想气体 ΔU 、 ΔH 的计算	18
1.7.3 理想气体 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系	19
1.7.4 理想气体的绝热可逆过程	19
1.7.5 从能量角度看 U 、 H 、 Q 、 W	19
1.8 能量与热力学第二定律	20
1.8.1 自发过程的特点	21
1.8.2 热力学第二定律	21
1.8.3 卡诺 (Carnot) 定理	22
1.8.4 熵增加原理	23
1.8.5 规定熵和熵的物理意义	26
1.8.6 熵变的计算	28
1.9 亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能 和化学势	31
1.9.1 亥姆霍兹自由能和吉布斯 自由能的定义	31
1.9.2 热力学判据	32
1.9.3 从能量的角度看 S 、 A 、 G	34

1.9.4 ΔG 的计算	36	1.11.2 平衡常数	45
1.10 热力学函数间的关系	38	1.11.3 平衡常数的计算	47
1.10.1 四个基本公式	38	1.11.4 化学平衡的影响因素	51
1.10.2 麦克斯韦关系式及其应用	40	思考题	53
1.11 能量与化学平衡	42	练习题	54
1.11.1 化学反应的等温式	42		

第2章 能量与化学动力学 58

2.1 能量与化学动力学的关系	58	2.5.4 链反应	69
2.1.1 化学动力学的研究对象	58	2.5.5 复合反应的近似处理	70
2.1.2 从能量的角度理解化学动力学	58	2.6 反应速率理论	71
2.2 化学动力学的基本概念	59	2.6.1 碰撞理论	71
2.2.1 转化速率	59	2.6.2 过渡态理论	73
2.2.2 化学反应速率	60	2.7 快速反应及其研究技术	75
2.2.3 基元反应和非基元反应	60	2.7.1 快速反应	75
2.2.4 反应级数和反应速率常数	61	2.7.2 现代动力学研究技术	75
2.3 简单级数反应	62	2.8 催化反应动力学	76
2.3.1 一级反应	62	2.8.1 催化剂与催化作用	76
2.3.2 二级反应	63	2.8.2 均相催化	77
2.3.3 三级反应和零级反应	63	2.8.3 酶催化反应	78
2.3.4 反应级数的确定	64	2.9 光化学	78
2.4 温度对反应速率的影响	65	2.9.1 光化学基本定律	78
2.4.1 阿伦尼乌斯方程	66	2.9.2 光化学反应的初级过程	79
2.4.2 活化能 E_a	66	2.9.3 光化学反应的次级过程	
2.4.3 活化能的测定与计算	67	和量子效率	81
2.5 复杂反应及近似处理	68	2.9.4 光化学反应动力学	81
2.5.1 平行反应	68	思考题	82
2.5.2 对峙反应	68	练习题	82
2.5.3 连串反应	69		

第3章 能量与电化学 86

3.1 电化学的基本概念和法拉第定律	86	电势差的形成	90
3.1.1 基本概念	86	3.3.2 标准电极电势	91
3.1.2 法拉第定律	88	3.3.3 能斯特公式	91
3.2 可逆电池	88	3.4 可逆电池热力学	92
3.2.1 电池	88	3.4.1 可逆电池电动势与活度和	
3.2.2 可逆电池	88	平衡常数	92
3.2.3 可逆电极的类型和电极反应	89	3.4.2 电动势与各热力学量	93
3.3 电动势的产生	90	3.5 电池电动势的测定及其应用	94
3.3.1 电极与电解质溶液界面间		3.5.1 对消法测电动势	94

3.5.2 标准电池	95	3.7 不可逆电极过程	103
3.5.3 电动势测定的运用	96	3.7.1 分解电压	103
3.6 电子活度及 pH-电势图	100	3.7.2 极化现象和超电势	104
3.6.1 电子活度	100	思考题	107
3.6.2 电势-pH 图及应用	101	练习题	107

第4章 能量与物质结构 109

4.1 能量与原子结构	109	4.2 能量和分子结构	137
4.1.1 微观粒子的波粒二象性	109	4.2.1 能量和离子化合物	137
4.1.2 能量与实物微粒的运动规律 ——薛定谔方程	110	4.2.2 能量和共价化合物	140
4.1.3 能量与原子轨道、电子云的 关系	122	4.2.3 能量和金属晶体	150
4.1.4 能量和核外电子的排布	126	4.2.4 能量与共轭分子结构	152
4.1.5 能量和元素性质	131	4.2.5 能量和配位化合物	159
		思考题	165

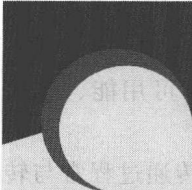
第5章 化学能源 168

5.1 概述	168	5.3.1 原电池	174
5.1.1 能源的基本概念和分类	168	5.3.2 蓄电池	175
5.1.2 能量与能量利用	169	5.3.3 燃料电池	177
5.1.3 能源与社会进步	169	5.4 新化学能源	178
5.1.4 节能	170	5.4.1 氢能	178
5.2 燃料能源	170	5.4.2 核能	181
5.2.1 煤	171	5.4.3 生物质能	183
5.2.2 石油和天然气	172	思考题	185
5.3 化学电源	173		

附录 186

附录 I 一些物质的标准热力学数据 (298.15K, $p^{\ominus}=10^5$ kPa)	186
附录 II 一些有机化合物的热力学数据 (298.15K, $p^{\ominus}=10^5$ kPa)	187
附录 III 国际单位制	188

参考文献 189



绪论

能量贯穿于整个化学领域，不管是从微观到宏观还是从静态到动态都与能量密切相关。当物质发生化学变化或当物质的状态发生变化时，必然伴随着能量的变化。以能量作为研究对象，物质就是能量的载体。从能量的角度理解化学热力学、动力学、电化学、物质结构、化学能源等有助于我们对这些知识更深刻地理解和掌握。因此，能量观的形成与建立都是相当重要的。

0.1 能量的基本概念

能量属于物理学中最重要、最基本的概念，物理学家认识它大约已经有 150 年了。随着科学的发展，人们对它的认识更加深入，能量概念已被人们广泛地接受，在当今人类社会中已成为不可缺少的用语。能量概念是在能量守恒定律建立的基础上确立起来的。能量守恒定律建立于 19 世纪中叶，它建立不久便得到几乎一切科学家的确认，并给予很高的评价。法拉第称之为万物现象的“最高定律”，克劳修斯称它为“宇宙的一条普遍的基本定律”。能量守恒定律至今已成为科学家坚信不疑的铁的定律。人们越来越深刻地认识到能量的重要性，不仅无机界的一切过程都离不开能量，生命过程、自然界的生存，甚至人类的经济生活也都离不开能量。

0.1.1 能量的定义

《辞海》中对能量的定义是：度量物质运动的一种物理量，一般解释为物质做功的能力，如光能、电能、动能等。在《基础物理》中，将能量表述为：能量是系统在一定状态下所具有的特性。当系统的状态一定时，就具有一定的能量，所以说能量是系统状态的单值函数。从热力学的观点来看，能量是系统做功的本领，是系统的重要热力学量，是物体做功能力的度量。

广义地说，能量是物质的属性，是描述物质运动状态的物理量，是物质运动状态的单值函数。当物质运动状态发生变化时，能量也必然发生变化，所以说，物质变化与能量变化是同一事物的两个不同侧面。

0.1.2 能量单位

在国际单位制 (SI) 中，能量与功、热量的单位相同，称为焦耳，用符号 J 表示。焦耳的定义是：1 牛顿 (N) 力使物体在力的方向上产生 1 米 (m) 位移所做的功。焦耳是由基本单位导出的具有专门名称的组合单位。此外，常用的能量单位还有千焦 (kJ)、尔格 (erg)、卡 (cal) 和千卡 (kcal)。在微观上，一个最常用的能量单位是电子伏特 (eV)，其定义是电量为 e 的基本电荷在通过 1 伏特电压降时所得到的能量，因为电子电量 $e = (1.60210 \pm 0.00002) \times 10^{-19}$ 库仑，所以 1 电子伏特 $= (1.60210 \pm 0.00002) \times 10^{-19}$ 焦耳。

0.1.3 能量的分类与形式

不同的物质所载的能量不同，当物质发生变化时必发生能量的变化。根据不同的物质所

载的能量来区分,可分为光能、电能、风能、核能、化学能。运动是物质存在的形式,因此一切物质都具有能量。物质运动有不同形式,相应地就有不同能量。迄今人类所认识的能量已经有多种。另外,还会见到有关能量的各种称呼,如自由能、可用能、不可用能、有序能、无序能等。

各种能量之间可以相互转化,做功和传热是能量传递的两种方式,能量传递过程常与转化形式结合在一起发生。理论上,机械能与电能之间可以完全地相互转化,它们又都可以完全地转化为热能,而热能则不能百分之百地转化为机械能。能量的可转化性不同,反映其可利用程度不等,也就是不同能量的品质有差异。机械能、电能一类能够无条件完全转化的能量是高品质能,热能一类不能完全转化的是中品质能,而完全没有转化能力的则是低品质能。能量品质的高低决定于能的有序或无序性,有序能是高品质能,可以完全转化为无序能;热能是无序能,无序能不能完全转化为有序能。热能的温度越低,其无序性越大,可转化的能力越小。等同于环境温度的热能完全没有转化能力,就是最低品质的能量。

0.1.4 能量的性质

能量是物质的属性,是系统在一定状态下所具有的特性,是系统状态的单值函数,是广度量,具有加和性。根据能量转化与守恒定律,能量可以从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中其总量守恒。这反映了能量的“量”的性质,即加和性与转化中“量”的守恒。

能量不仅有量的多少,也有“质”的高低,在自发过程中,能“质”总是以衰退为代价,这就是能量的耗散性,能“质”的差值是自发过程的推动力。

0.2 能量的基本理论

0.2.1 能量守恒定律

能量既不会凭空产生,也不会凭空消失,只能从一种形式转化为其他形式,或以一个物体转移到另一个物体;在转化或转移的过程中,能量的总量不变。这就是物质能量的守恒。

能量守恒定律由法国哲学家、物理学家和数学家笛卡儿,德国化学家迈尔和物理学家赫尔霍茨,英国物理家焦耳以及格罗沃等人加以论证和发展。这是自然科学中关于物质运动的最重要的普遍定律之一,能量守恒定律和细胞学说、进化论一起被恩格斯称 19 世纪自然科学的三大发现,是宇宙的一条普遍规律。

热力学第一定律是能量守恒定律在热力学中的表现形式。在热力学中,系统的状态一定,其热力学能一定,当系统发生了某一过程,即从环境吸收了热,又得到了功,系统的热力学能即增加了相应值。故热力学第一定律的数学表达式的微分式为 $dU = \delta Q + \delta W$, 积分式为 $\Delta U = Q + W$ 。

0.2.2 能量耗散原理

能量不仅有量的多少,也有“质”的高低,在自发过程中,能“质”总是以衰退为代价,能“质”的差值是自发过程的推动力。这就是能量的耗散原理。它指出了自发过程的方向和限度。

众所周知,自然过程有一种自发趋于平衡的趋势,例如水总往低处流;热自发地由高温物体传到低温物体,直到温度相等为止;气相自发地由高压区向低压区膨胀,直到压强相等为止;物质自发地由高浓度区向低浓度区扩散;铁会生锈等。一个自发过程总有某种方向性和限度。能量守恒定律虽然普遍有效,但它不能说明自发过程的方向和限度。它只反映了

能量转化过程中的数量守恒，并没有说明能量在“质”上的差异。

1950年，28岁的德国物理学家克劳修斯重新研究和证明卡诺定理时，根据热传导这一不可逆过程，对其规律性的内涵提出了一种说法，也就是后来被称为热力学第二定律的克劳修斯说法：“热可以自发地由高温物体传到低温物体，但不可能由低温物体传到高温物体而不引起其他变化”。

热力学第二定律的开尔文说法：“不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其他影响”。热力学第二定律的这两种表述方法均指出了自发过程的不可逆性。克劳修斯说法指出了热量传递过程的不可逆性，开尔文说法指出了热功转换的不可逆性，它们是等效的。从能量的角度来看，自发过程的不可逆性均系能量耗散的结果，根据能量耗散原理就能理解热力学第二定律的本质。

0.2.3 能量最低原理

能量最低原理是在研究原子结构时提出来的，它是指原子中的电子总是尽可能排布到能量最低的轨道，以使整个原子的能量最低。

能量最低原理不仅在原子结构上使用，对分子结构也可以使用。它不仅在微观的原子、分子结构上适用，对宏观的平衡结构也适用。

能量最低原理表明，一个稳定的平衡结构其对应的能量最低，而能量最低包含两个方面的意思，一是能量中的“量”最小，二是能量中的“质”最低。例如在原子、分子结构中，电子在原子轨道、分子轨道上的排布符合能量最低原理。根据能量最低原理，电子在最低的轨道上排布，这就是基态，也就是最稳定的状态。它反映了这种原子、分子结构的能量最低，而能量最低状态对应着最稳定的状态。能量最低原理是自然界最普遍的规律之一。

0.3 以能量作为研究对象的观念转变——新的能量观

在自然科学中，不管是微观还是宏观，不管是物理、化学还是生物，其研究对象都是以物质作为研究对象，而能量仅作为物质的一种属性来对问题进行研究。如果我们以能量作为研究对象，而物质仅作为能量的载体，通过研究能量的存在状态和变化规律来洞察自然界的一切变化（包括物理、化学、生物的变化），将会有什么样的结果呢？这个问题值得深入探讨。

能量观认为：①一切物质均是能量的载体。以能量作为研究主体（对象），把物质看成是能量的载体。不同的物质所载的能量不同；即使相同的物质所载的能量也不尽相同，如光能、电能、化学能、核能等，均系不同载体而得的称谓，其实它们的本质是相同的，都是能量，只不过是能量的不同存在状态而已。②一切物质的运动、变化均是其能量变化的结果。不管是物理变化、化学变化还是生物变化，不管是微观粒子的运动还是宏观物体的运动，其运动的最根本的原因都是因为能量的存在状态发生变化所造成的，从这个角度讲，能量是物质的灵魂。

总之，能量贯穿于整个化学领域，贯穿于化学学习的始终，能量观的形成有助于理解化学理论，有助于系统掌握化学知识，同时，也可以运用能量的观点去预测物质的性质、定量反应过程中的热效应、判断物质转化的方向等。因此，大家在化学学习中要逐步学会从能量的角度去理解问题。

1.1 热力学概述

热力学 (thermodynamics) 的形成经历了一个漫长的历史时期, 直到 19 世纪中叶焦耳 (James Prescott Joule) 建立了热力学第一定律以及开尔文 (Lord Kelvin) 和克劳修斯 (Rudolf Clausius) 建立了热力学第二定律之后, 热力学才形成了一个比较完整的系统。

热力学研究热和其他形式能量相互转换过程所遵循的规律。将热力学中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称为化学热力学 (chemical thermodynamics); 将热力学方法应用在工程学上称为工程热力学。热力学是以热力学第一定律和热力学第二定律为主要基础的, 它们是物理化学中最基本的定律。热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算变化中的热效应, 热力学第二定律可以解决变化的方向和限度的问题, 以及相平衡和化学平衡中的有关问题, 热力学第三定律是一个关于低温现象的定律, 主要是阐明了规定熵的数值。但是热力学也有其自身的局限性: 不研究物质的微观结构, 只能判断变化的可能性, 而无法了解变化的本质。

1.1.1 热力学的研究对象

19 世纪, 随着蒸汽机的发明和应用, 人们开始关注热和功的转化关系。热力学在发展初期, 主要是研究热和机械功之间的相互转化关系。焦耳历经 20 余年研究得出了热功当量:

$$1\text{cal}=4.184\text{J}$$

这就为能量守恒奠定了基础, 后来才把电能、化学能、辐射能等纳入热力学的研究范围。

热力学基本定律是无数经验的总结, 至今尚未发现热力学理论与事实不符合的情形, 因此, 它们具有高度的可靠性。热力学理论对一切物质体系都适用, 具有普遍性。这些理论是根据宏观现象得出的, 因此称为宏观理论。

将热力学方法应用在化学上称为化学热力学。化学热力学主要研究: ①化学过程以及与化学密切相关的物理过程中的能量转换关系; ②判断在某条件下, 指定的热力学过程, 如化学反应、相变化等的变化方向, 以及可能达到的最大限度。

1.1.2 热力学的研究方法和局限性

热力学研究的是大量分子的集合体, 所得结论具有统计意义, 只反映它们的平均行为, 而不适用于个别分子的行为, 研究的是对象的宏观性质。热力学方法的特点是: 只研究在某种条件下, 变化是否能够发生以及能进行到什么程度, 而无法告知变化所需的时间、发生变化的根本原因以及变化所经历的具体过程; 只计算变化前后的静结果, 而不考虑变化过程的细节, 也无需知道物质的微观结构。

从热力学的研究方法上, 也看出了它的局限性: 能判断变化的方向, 而无法说明变化的本质, 知其然而不知其所以然; 只能判断变化能不能发生, 而无法说明如何才能使它发生, 只讲可能性, 不讲现实性。热力学中没有时间这个变量, 不考虑变化的速率和进行的细节。

热力学只能对现象之间的联系作宏观了解，而不能从微观上计算宏观性质的数值。例如，热力学能给出蒸气压与蒸发热的关系，但不能计算某液体的实际蒸气压是多少。

虽然热力学方法有这些局限性，但它仍不失为一种非常有用的理论工具。当合成一个新产品时，首先要用热力学方法判断该反应能否进行，若热力学认为不能进行，就不必去浪费精力。热力学给出的反应限度是理论上的最高值，只能设法尽量接近它，而绝不可能逾越它。这些对指导科学研究和生产实践无疑是有重要意义的。

1.2 热力学的一些基本概念

1.2.1 体系与环境

在进行科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余的分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系 (system)，亦称为物系或系统。与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境 (surroundings)。

根据体系与环境之间在物质与能量方面的交换情况，可将体系分为三类。

① 敞开体系 (open system)：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

② 封闭体系 (closed system)：体系与环境之间有能量交换，无物质交换。

③ 孤立体系 (isolated system)：体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为隔离体系。

由于系统是人们出于研究需要自己划定的，因此有时也会把封闭体系以及与其密切相关的环境合在一起，当作隔离体系来处理。体系不同，描述它们的变量也不同，所适用的热力学公式也有所不同。

1.2.2 体系的宏观性质

通常用体系的可测量性质 (如体积、压力、温度、黏度等) 来描述体系的热力学状态。这些性质又称为热力学变量。它们可分为两类。

(1) 广度性质 (extensive properties) 也称为容量性质，它的数值与系统的数量成正比，如体积、质量等。这种性质具有加和性，即整个系统的某个广度性质是系统中各部分该种性质的总和。

(2) 强度性质 (intensive properties) 其数值取决于体系自身的特点，与体系的数量无关，不具有加和性，如温度、压力等。指定了物质的量的容量性质即为强度性质，如摩尔热容。

两个容量性质相除，或将某广度性质除以体系的物质的量，就得到强度性质。例如，质量除以体积就得到密度，体积除以体系的物质的量得到摩尔体积，密度和摩尔体积就是强度性质。

1.2.3 状态与状态函数

讨论一个体系所述的状态时，必须要用一系列物理量进行描述，比如用 p 、 V 、 T 、 n 等物理量来描述一瓶气体的状态 (state)。这些物理量是体系中大量粒子集中表现出来的宏观性质。当它们都具有确定的数值时，体系的状态便确定了。但实际上，体系的各种宏观性质之间并不是各自独立的，它们之间存在某种函数关系，如理想气体状态方程。因此，这类物理量称为体系的状态函数 (state function)。状态函数具有两个重要特性。

(1) 单值性 当体系处于某一个确定的状态时 (不管体系原来的状态如何)，它的每一个状态函数都具有一个确定的数值；当体系中任一个状态函数发生改变时 (由于状态函数之

间的联系,一般不可能只改变一个状态函数,而其他的状态函数都不变),体系的状态也就随之发生了变化,即体系的状态与体系的状态函数的组合之间具有一一对应的关系。

(2) 状态函数的增量与路径无关 当体系从一个状态(始态)变化到另一个状态(终态)时,状态函数的改变值(增量)只决定于体系的始态和终态,而与导致改变的路径无关。也就是说,体系无论经过了怎样的过程或路径,只要从相同的始态到达相同的终态,其增量都是相同的。

状态函数的这两个特性给用热力学的方法解决问题带来了极大地方便,使问题大大地简化了。

1.2.4 过程与途径

当体系的状态发生变化时,把状态变化的经过称为过程(process),而把完成变化的具体步骤称为途径(path)。热力学常用的过程有:①定温过程,是指体系的始态温度 T_1 、终态温度 T_2 及环境温度 T_{sur} 均相等,即 $T_1 = T_2 = T_{\text{sur}}$;②定压过程,是指体系的始态压力 p_1 、终态压力 p_2 及环境压力 p_{sur} 均相等,即 $p_1 = p_2 = p_{\text{sur}}$;③定容过程,是指体系变化时体积不变的过程;④绝热过程,是指体系与环境间无热交换的过程;⑤循环过程,是指体系从一状态出发经一系列变化后又回到原来状态的过程。

1.3 热力学的能量守恒定律

能量守恒定律是指:自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能量既不会凭空产生,也不会凭空消失,它只能从一种形式转化为另一种形式,或者从一个物体转移到另一个物体,在转化或转移的过程中其总量保持不变。能量守恒定律是自然界最普遍、最基本的规律。热力学第一定律是能量守恒定律在热现象领域内所具有的特殊形式。

热能可从高温物体传到低温物体,传热的结果是高温物体失去一些热量温度降低,低温物体得到一些热量温度升高,高温物体失去的热量和低温物体得到的热量一定相等,传热前后两物体具有的热能总和不变。摩擦生热是机械能转化为热能,运动物体具有的机械能通过摩擦做功,做功的结果是相互摩擦的物体的温度升高,机械能减少的量一定等于热能增加的量,做功前后所有物体的能量总和不变。根据能量守恒与转化定律,对一个物体或一个体系可以建立起能量变化过程的平衡式,即

$$\text{输入能量} = \text{输出能量} + \text{内能的变化量}$$

理论上对内能不变的过程(这常常是能量传递转化设备正常工作的必要条件)输出能量与输入能量相等。实际上能量转移或转化过程中总有能量损失和部分转化为热能散失掉,因此输出能量总是小于输入能量,这时能量过程的平衡关系式就变为

$$\text{输入能量} = \text{有效利用能量} + \text{损失能量}$$

1.3.1 热和功

体系状态发生变化时通常与环境进行能量交换。热力学变化中所交换的能量有两种形式。一种是因体系与环境间由温度差所引起的能量流动,称为热(heat),体系状态变化时表现为吸热或放热。热以符号 Q 表示,按热力学习惯规定:体系吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。除热以外,体系与环境间除了温差以外的能量的其他传递方式统称为功(work)。功以符号 W 表示,根据习惯规定:体系对环境做功, W 为负值;环境对体系做功, W 为正值。功的种类有多种,如体积功(volume work)、电工、表面功等。热力学中把除体积功(或称为膨胀功)以外的功统称为有用功,或非体积功(nonvolume work)。

热和功是体系的状态发生变化时与环境交换的能量，因此热和功不是状态函数，而是过程量。

1.3.2 热力学能

焦耳 (Joule) 自 1840 年起，经历多年，证明了这样一个事实：在巨额热的条件下，将一定量的物质从同样的始态出发，升高相同的温度，达到同样的状态，所耗的各种形式的功（如机械功、电工等）在数量上完全相同。从而得到了著名的热功当量，也表明了系统的内部能量，这个物理量被称为热力学能 (thermodynamic energy)，也称为内能，用符号 U 表示，其单位为 J。

始态时热力学能为 U_1 ，终态时为 U_2 ，则在绝热的条件下，热力学能的改变量就等于绝热过程中的功

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W \quad (Q=0) \quad (1-1)$$

式(1-1)可作为热力学能的定义式。

热力学研究的是宏观静止的平衡系统，无整体运动，也不考虑电磁场、离心力场等外力场的影响。所以热力学能主要是指系统内分子运动的平动能、转动能、振动能、电子和核的能量，以及分子和分子相互作用的势能等能量的总和。

热力学能的绝对值无法测定，只能测定其变化值。它是一个广度性质，与物质的数量成正比。而摩尔热力学能 $U_m = U/n$ 是强度性质，其单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 。

热力学能是状态函数，它的变化值只取决于系统的始态和终态，而与变化的途径无关。在数学上它具有全微分的性质。

1.3.3 热力学第一定律

在 19 世纪中叶，焦耳 (Joule)、迈耶尔 (Mayer) 和亥姆霍兹 (Helmholtz) 等独立研究，却得出了几乎相同的结论：能量可以从一种形式转变为另一种形式，但在转变过程中能量的总值保持不变。他们为能量守恒定律和热力学第一定律 (first law of thermodynamics) 的确立做出了卓越的贡献。

能量守恒定律应用范围较广，热力学第一定律是能量守恒定律在热现象领域内所具有的特殊形式。实验证明，系统从始态变到终态，热力学能的变化值既可用绝热过程的功来测定，又可用无功过程的热交换来衡量，两者所得的结果是一致的。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W \quad (Q=0)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q \quad (W=0)$$

如果系统与环境既有热的交换，又有功的传递，则系统热力学能的变化值可表示为

$$\Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

式(1-2)可作为热力学第一定律的数学表达式，即系统环境可以发生热和功的传递，但能量的总值保持不变。如果发生了一个微小的变化，则式(1-2)可写为

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

式(1-3)中的功是总功， $W = W_e + W_f$ 。由于热力学基本定律中一般不考虑非膨胀功 W_f ，因此常常将膨胀功的下标“e”略去，写为 W 。

热力学第一定律是人类经验的总结，无数事实证明了这个定律的正确性。历史上曾有人想制造一种机器，它既不靠外界供给能量，本身也不减少能量，却可以不断地对外做功，人们把这种机器称为第一类永动机。由于该机器违背了能量守恒定律，尝试多次，都以失败告终，因此热力学第一定律也可以表述为：“第一类永动机是不可能造成的”。

1.4 可逆过程与最大功

1.4.1 功与过程的关系

若体系反抗外压 p_e 体积改变了 dV , 则体积功为

$$\delta W = -p_e dV \quad \text{或} \quad W = \int -p_e dV \quad (1-4)$$

若 $dV > 0$, $-p_e dV < 0$, 表示体系消耗能量对环境做功; 若 $dV < 0$, $-p_e dV > 0$, 表示环境消耗能量对体系做功。

考察物质的量为 n (mol) 的理想气体定温下由始态 (n, T, p_1, V_1) 经四种途径膨胀至终态 (n, T, p_2, V_2) 所做的体积功, 四种途径分别如下:

① 向真空膨胀至终态。体系向真空膨胀时, 反抗的外压 $p_e = 0$, 所以体积功为

$$W_I = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

② 一次膨胀。恒定外压 $p_e = p_2$, 体系膨胀至终态时体系所做的体积功为

$$W_{II} = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -p_2 (V_2 - V_1)$$

③ 二次膨胀。先恒定外压 $p_e = p'$ ($p_1 > p' > p_2$), 使体积膨胀至 V' , 再恒定外压为 $p_e = p_2$, 膨胀至 V_2 , 这个过程体系的功为

$$\begin{aligned} W_{III} &= - \int_{V_1}^{V'} p' dV - \int_{V'}^{V_2} p_2 dV' \\ &= -p' (V' - V_1) - p_2 (V_2 - V') \end{aligned}$$

因为 $p' > p_2$, 所以

$$W_{III} < W_{II}$$

即

$$|W_{III}| > |W_{II}|$$

体系的二次膨胀比一次膨胀要大。如果膨胀次数增多, 体系做功可以增大。

④ 可逆膨胀。设想每次膨胀都使外压 p_e 比体系的压力 p 小一个无穷小的量 dp ($p_e = p - dp$), 体系膨胀 dV 。经过无限长的时间无限多次膨胀, 体系由始态到达终态。过程进行的每一步, 体系都非常接近平衡态, 这种由一连串无限接近平衡态所构成的过程, 热力学上称之为“可逆过程”(reversible process)。又由于体系在每一瞬间都反抗最大的外压, 经过无数次膨胀至终态, 因此它做的功最大。因为 $p_e = p - dp$, 所以体系所做的膨胀功为

$$W_{IV} = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$

略去二级无穷小量 $dp dV$, 并代入理想气体状态方程, 则有

$$\begin{aligned} W_{IV} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \quad (1-4a)$$

这四种定温变化过程的功可用图 1-1 来表示。向真空膨胀做的功 $W_I = 0$; 一次膨胀做功 W_{II} 的绝对值由图 1-1(a) 阴影的面积表示, 二次膨胀做功的绝对值由图 1-1(b) 阴影的面积表示, 可逆膨胀做功的绝对值由图 1-1(c) 阴影的面积表示。由图 1-1 可见, 四种过程做

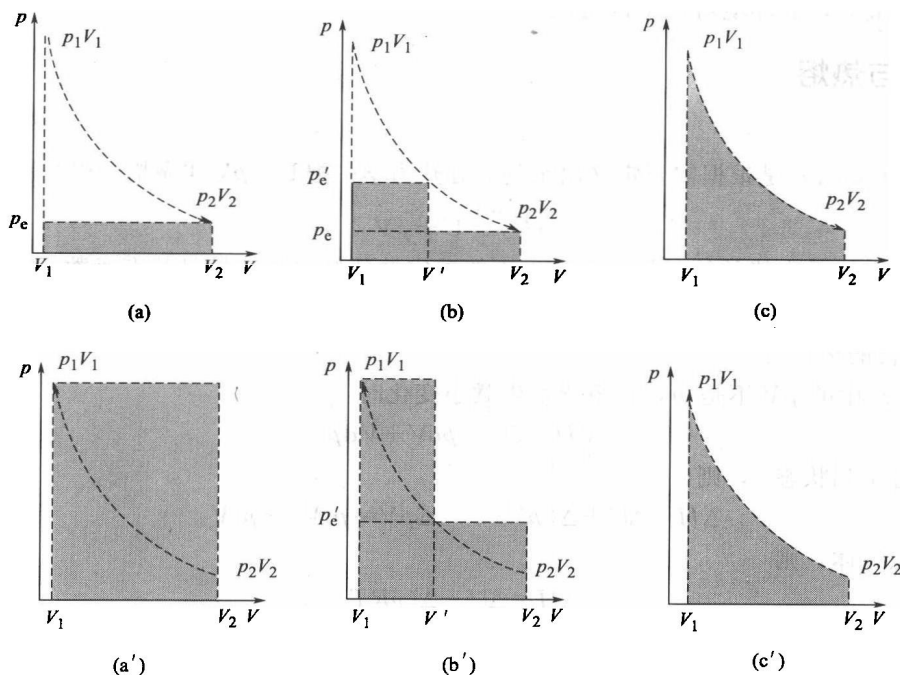


图 1-1 各种过程的膨胀功

功的大小顺序为 $|W_{\text{I}}| < |W_{\text{II}}| < |W_{\text{III}}| < |W_{\text{IV}}|$ 。在定温可逆过程中做功最大。

如果将过程逆转，即让体系始终在外压比气体压力大 dp 的情况下，定温地由 p_2V_2 压缩回到 p_1V_1 ，则环境在此过程中对体系做的功为

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-4b)$$

在整个压缩过程中，环境对体系的变化始终使用了最小的外压，环境做的功最小。

比较式 (1-4a) 和式 (1-4b) 可知，体系经定温可逆膨胀与经定温可逆压缩两过程所做的功大小相等而符号相反。说明体系经可逆变化恢复原状后，环境得功 $W_{\text{IV}} + W = 0$ ，根据热力学第一定律，因体系变化的 $\Delta U = 0$ ，故环境得热 $Q = 0$ ，即环境没有功和热的得失，也恢复了原状。其他三种过程中，体系恢复原状时，环境均发生变化，损失功而得到热，即在中环境中留下了永久的痕迹，它们均为不可逆过程。

1.4.2 可逆过程

可逆过程 (reversible process) 是热力学中一种极其重要的过程。假设某系统从状态 1 变到状态 2，变化速率极其缓慢，每一步都基本接近于平衡态，若把该变化过程中的热和功的能量传递积聚起来，可以使系统再由状态 2 变回到状态 1，系统和环境都恢复原状，没有留下任何影响，这种变化称为可逆过程。否则，就是不可逆过程。

可逆过程是一种理想的过程，客观世界中并不存在真正的可逆过程，实际过程只能无限地趋近于它。但是可逆过程的概念非常重要，因为它是在系统接近于平衡的状态下进行的，它和平衡态密切相关。

因此，可逆过程有如下特点：①可逆过程是由一连串无限接近平衡态的微小变化组成的；可逆过程进行时，因变化的动力和阻力相差一无穷小量，故过程进行得无限缓慢；②若按原过程相反的方向无限缓慢地变化，可使体系与环境同时恢复原状；③可逆过程中，体系