

高等学校教材

物理化学

盛宗淇 主编

西北工业大学出版社

(陕)新登字 009 号

【内容简介】 本书是根据 1987 年国家教委颁布的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》编写的。理论体系脉络清晰、层次分明,对基本概念、基本理论、公式的叙述比较透彻完整,注重理论与实际的结合。书中编有较多典型例题的普遍解法和计算方法的总结。每章后均配有小结、思考题及习题。

全书除绪论外共分八章,包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、表面现象、电化学、化学动力学。

本书可供材料与热加工专业以及相近专业作教材使用。

高等学校教材
物 理 化 学

盛宗淇 主 编
责任编辑 孙华荃
责任校对 享力印

*

© 1995 西北工业大学出版社出版
(710072 西安市友谊西路 127 号 电话 4253407)

陕西省新华书店发行

西北工业大学出版社印刷厂印装

ISBN 7-5612-0739-5/O·98 (课)

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 21.125 字数: 513 千字
1995 年 6 月第 1 版 1995 年 6 月第 1 次印刷
印数: 1—3 000 册 定价: 16.50 元

购买本社出版的图书,如有缺页、错页的,本社发行部负责调换。

前 言

本书是根据 1987 年国家教委颁布的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》，为材料与热加工专业编写的。本书结合编者多年的教学经验，突出基本概念和基本理论的阐述，脉络清晰，条理清楚，辅以一定数量的例题来阐明基本概念和基本理论的应用，并归纳其计算要领，以帮助读者加深对基本内容的掌握和基本方法实质的理解，提高解题能力。对一些容易引起误解和疑难之处都作了较详细的说明，以便于深入理解和掌握。本书注意理论与实际的结合，力求以基础理论来阐明有关问题的内在规律，从而提高学生对工艺过程的理性认识水平。文字叙述深入浅出，简明扼要，便于自学。

全书所有物理量的符号和单位，一律采用国家标准局颁布的 GB 3100—3102 等文件所规定的名称、符号及国际单位制（SI 单位）。

本书由盛宗淇主编。参加编写的为 西北工业大学盛宗淇（绪论，第一、二、四、六章），北京航空航天大学郭红（第三、八章），南昌航空工业学院曾为民（第五、七章）。

在本书编写过程中，承西安交通大学秦效慈副教授精心审阅，提出了许多建设性的宝贵意见。并得到航空高校教学指导委员会责任委员西北工业大学胡德林教授的支持与帮助，在此一并致以深切的谢意。

限于编者的水平和经验，书中错误与不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1994 年 10 月

目 录

绪 论	1
§ 1 物理化学的研究对象与研究方法	1
§ 2 学习物理化学的方法	2
第一章 热力学第一定律	4
§ 1-1 热力学的研究对象、方法和范围	4
§ 1-2 热力学常用的几个术语	4
§ 1-3 可逆过程和最大功	10
§ 1-4 热容	14
§ 1-5 热力学第一定律	16
§ 1-6 恒压热、焓和恒容热	18
§ 1-7 热力学第一定律对理想气体的应用	20
§ 1-8 热力学第一定律对相变过程的应用	28
§ 1-9 热力学第一定律对化学过程的应用	33
§ 1-10 热化学计算	37
小 结	44
思考题	46
习 题	47
第二章 热力学第二定律	52
§ 2-1 热力学第二定律	52
§ 2-2 卡诺循环与卡诺定理	54
§ 2-3 熵函数与过程的热温商	56
§ 2-4 熵变的计算	58
§ 2-5 过程方向和限度的判据	67
§ 2-6 熵的物理意义	70
§ 2-7 热力学第三定律 规定熵	73
§ 2-8 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	76
§ 2-9 ΔG 的计算	80
§ 2-10 热力学函数间的基本关系式	83
小 结	89
思考题	92
习 题	93

第三章 多组分体系热力学

——混合物与溶液	97
§ 3-1 偏摩尔量	97
§ 3-2 化学势	103
§ 3-3 拉乌尔定律与亨利定律	107
§ 3-4 理想溶液	111
§ 3-5 理想稀溶液	116
§ 3-6 实际溶液和活度	126
小 结	133
思考题	138
习 题	139

第四章 相平衡

§ 4-1 几个基本概念	142
§ 4-2 相律	145
§ 4-3 单组分体系的相平衡	148
§ 4-4 形成简单低共熔混合物的二组分体系液-固平衡相图	153
§ 4-5 形成化合物的二组分体系液-固平衡相图	160
§ 4-6 形成完全互溶固溶体的二组分体系液-固平衡相图	162
§ 4-7 形成部分互溶固溶体的二组分体系液-固平衡相图	163
§ 4-8 部分互溶的二组分体系液-液平衡相图	166
小 结	167
思考题	169
习 题	171

第五章 化学平衡

§ 5-1 化学平衡的热力学条件及标准平衡常数	174
§ 5-2 复相化学反应的标准平衡常数及分解压	179
§ 5-3 化学反应等温方程	183
§ 5-4 化学反应的标准摩尔吉布斯函数变化	184
§ 5-5 标准平衡常数的求算及应用	187
§ 5-6 温度对标准平衡常数的影响——范特霍夫等压方程	191
§ 5-7 其它因素对化学平衡的影响	196
§ 5-8 金属氧化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图	198
小 结	199
思考题	203
习 题	204

第六章 表面现象	208
§ 6-1 比表面吉布斯函数和表面张力.....	208
§ 6-2 表面现象热力学.....	212
§ 6-3 润湿现象.....	213
§ 6-4 分散度对物质性质的影响.....	216
§ 6-5 介稳状态和新相的生成.....	221
§ 6-6 吸附现象.....	226
§ 6-7 表面活性物质及其应用.....	232
小 结.....	235
思考题.....	238
习 题.....	238
第七章 电化学	240
§ 7-1 强电解质的平均活度和平均活度系数.....	240
§ 7-2 可逆电池.....	243
§ 7-3 可逆电池的热力学.....	247
§ 7-4 电极电势.....	251
§ 7-5 浓差电池和液接电势.....	254
§ 7-6 电动势测定的应用.....	259
§ 7-7 极化和超电势.....	262
小 结.....	264
思考题.....	267
习 题.....	268
第八章 化学动力学	272
§ 8-1 化学动力学的目的与任务.....	272
§ 8-2 反应速率的表示及测定.....	273
§ 8-3 反应速率公式.....	275
§ 8-4 具有简单级数的反应.....	278
§ 8-5 复杂反应动力学分析.....	286
§ 8-6 链反应.....	290
§ 8-7 温度对反应速率的影响.....	294
§ 8-8 反应速率理论简介.....	301
§ 8-9 催化反应.....	307
小 结.....	312
思考题.....	315
习 题.....	316

附 录.....	319
I 国际单位制 (SI)	319
II 一些基本的物理常数.....	320
III 一些物质的标准摩尔恒压热容与温度的关系.....	320
IV 某些气体自 298.15 K 至某温度的平均摩尔恒压热容	324
V 某些物质在 298.15 K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵.....	324
VI 在 298.15 K 有机化合物的标准摩尔燃烧焓	328
参考文献.....	329

绪 论

§ 1 物理化学的研究对象与研究方法

任何一个化学反应,总是与各种物理过程相联系着的。例如,发生化学反应时,总有热量的吸收或放出;电池中的化学反应使化学能转化为电能;光照使照相底片感光;原子间振动强度的增加使原子间的键力减弱物质发生分解;等等,都是化学现象与物理现象紧密联系的实例。物理化学正是从物理现象与化学现象的联系入手,应用物理学上的基本原理和实验方法来探求化学变化基本规律的一门科学。它是介于物理学和化学之间的边缘科学之一。

物理化学研究的内容丰富而广泛,大体说来,可归纳为以下三个方面:

1. 研究过程的方向和限度

一个化学反应在指定条件下,能否朝着我们所需要的方向进行?如果能进行,将进行到什么程度为止?外界条件如温度、压力、浓度等的改变对反应的方向和限度有什么影响?诸如此类的问题都涉及过程的方向和限度的问题,它是物理化学的主要研究内容之一。所谓限度就是达到平衡,方向就是趋向平衡,因此研究过程的方向和限度主要就是研究平衡的规律。这种研究是从宏观现象出发,运用热力学方法进行的,是以热力学理论为基础的,所以称为化学热力学。

2. 研究过程进行的速率和机理

速率是过程进行的另一个最基本的问题。研究化学反应的速率,是化学动力学的主要内容,它也是物理化学的组成部分。化学动力学一方面从宏观上研究浓度、温度、催化剂等外界条件对反应速率的影响;另一方面还从微观上探求反应的机理,并运用统计力学方法建立反应速率的微观理论。

3. 研究物质的结构和性质

物质的宏观性质归根结底是由物质的微观结构决定的。化学反应的方向、限度和速率的规律,从本质上说,也都决定于物质的微观结构。所以研究物质的结构也是物理化学不可缺少的组成部分。它一方面用量子力学原理来探讨化学键和化学反应的本质,通常称为量子化学;另一方面,用光谱、衍射、核磁共振等实验技术,研究分子的结构、晶体和液体的结构及分子间的力与物质宏观性质之间的关系,通常称为结构化学。

以上三方面问题的研究具有重要的意义,它是实现有效地控制化学反应,设计和合成(或炼制)指定性能的各种材料,更完全更合理地开发利用天然原料等的基础。物理化学原理在基本化学工业、有机合成工业、冶金工业、材料工业等领域中的广泛应用又极大地推动了它本身的发展。

“通过实践而发现真理,又通过实践而证实真理和发展真理”,这是辩证唯物论的认识论,也是各种科学的共同研究方法,物理化学当然也不例外。但是物理化学根据本身研究对象的特殊性,又有其特殊的研究方法。具体可区分为以下三种方法:

1. 热力学方法

热力学方法是典型的宏观方法,它是以大量微粒所组成的体系为其研究对象,以人类长期经验所概括的两个公理化定律(即热力学第一、第二定律)为基础来研究体系变化时的能量、热、功三者之间的关系。用这种方法处理问题时,可通过一些宏观可测的物理量的变化来推知体系内部性质的变化,无需知道体系内部的结构,而只需知道其起始状态和终了状态,因而其应用范围不受体系特性的限制有极大的普遍性。这种方法比较简捷,推理严谨,结论正确,至今尚未发现有不符合热力学结论的现象存在。但是热力学方法也有其局限性。首先,它不能用来研究物质的内部结构和变化的机理,因而只停留于对事物表象的了解而不能揭示其内在原因。其次,热力学所研究的变量中没有时间的概念,因而凡涉及与时间有关的反应速率、热传导、扩散等问题的研究,热力学就无能为力了。

2. 统计力学方法

统计力学方法是把物质的微观结构与宏观现象联系起来来研究宏观规律的。它首先根据物质的微观结构提出假想的模型,然后根据量子力学的规律,应用统计力学的原理,来探讨该物质体系所表现的宏观性质。这种方法把微观粒子的运动与物质的宏观性质联系起来,是沟通微观与宏观的桥梁。

统计力学和热力学都是以大量的微粒为对象的,所以由此两法求得的结果都具有统计意义,都不能代表个别微粒的行为。

3. 量子力学方法

该方法是一种微观研究方法,它是从原子、分子的构造和化学键的性质出发,以量子力学为工具来研究物质的性质的。这个方法能从本质上把握物质的内在规律,正确地反映微观世界的运动规律。但因需要大量的数学处理工作,因而在实际应用中仍有其局限性。量子力学方法是本世纪物理学中所取得的重大成就,正在有力地推动着物理化学,特别是物质结构和化学动力学的发展。

本课程中主要应用热力学的研究方法,并结合统计力学的基本概念进行讨论。量子力学方法本课程中不作介绍。

§ 2 学习物理化学的方法

物理化学是金属与非金属材料及热加工专业的专业基础课,它具有较强的理论性与系统性,概念比较抽象,公式繁多,需花较多精力才能学好。针对物理化学课程的特点,对如何学好物理化学这门课,提出以下几点注意事项:

1. 要注意逻辑推理的思维方法

任何逻辑推理方法,最重要的是前提,推理的结论正确与否,实际上已包含在前提之中。物理化学中逻辑推理的前提就是基本原理、基本概念和基本假设。从基本原理、基本概念出发,应用严密的数学演绎方法(在本课程所涉及的范围内主要以多元函数的微积分为数学工具进行推导),导出数学公式,由此出发得出一系列的结论。例如,热力学中内能作为一个状态函数存在是由热力学第一定律这一基本原理推理而得的,然后导出第一定律的数学表达式,由此得出一系列的结论。这种逻辑推理方法在物理化学中比比皆是,而且在推理过程中很讲究思维的严密性。如能在物理化学的学习过程中深刻领会热力学思维方法的实质并学到手,定能取得良好的学习效果。

2. 要注意公式、结论、定律的适用条件

物理化学课程中的一些公式、结论和定律等都有严格的限制和使用条件,如果不分场合地滥用,就会导致错误。掌握好它们的适用条件,知道什么情况下能用,什么情况下不能用,乃是学好物理化学的另一关键所在。要做到这一点的有效方法是须特别注意和重视推理与推证过程中所引入的条件,因这些条件往往就是公式、结论、定律等的限制和适用条件。

3. 要重视习题

习题是培养独立思考能力的重要环节之一。从某种意义上来说,做习题也是一种带有实践性的环节。通过解题可以加深对课程内容和热力学方法的实质的理解,训练运用所学理论解决实际问题的能力。只听课、读书而不做习题是绝对不可能学好物理化学的,所以必须对做习题给以充分的认识和重视。不要以做对习题答案为满足,而要训练自己的思路,能阐明每一步骤的理论根据。特别应重视那些一眼看上去不知如何做的习题,这些习题往往对培养自己的思维能力是大有裨益的。解题之后,应检查答案是否合理,并可进一步考虑此题是否还有其它更好的解法。

4. 要善于总结

物理化学内容系统性强,前后联系密切,在学习要善于及时地归纳总结。通过总结,抓住每一节、每一章的重点,抓住章节之间的联系,新旧概念之间、前后公式之间的联系,要知道其来龙去脉,抓住处理某一类问题的基本思路、方法和要点。只有通过前后联系,反复思考,归纳比较,才能达到融会贯通,运用自如的境地。

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学的研究对象、方法和范围

现代热力学是由经典热力学和统计热力学两部分组成的。经典热力学(简称热力学)是人类长期实践经验的总结,有着坚实可靠的实验基础,在长期发展过程中经过严密的逻辑推理,得出了许多有用的推论和原理,已形成较完善的理论体系。

热力学研究的基本对象是能量均衡和平衡问题。前者是利用热力学第一定律来研究变化过程中各种能量相互转化的准则。后者则是根据热力学第二定律来研究在一定条件下,过程自动进行的方向和限度问题,即平衡问题。热力学第三定律总结了物质在低温时性质变化的规律,解决物质的规定熵问题,它对化学平衡的计算有很大意义。

热力学研究的方法是宏观方法,它是从两个基本定律(即热力学第一定律和第二定律)出发,运用严格的逻辑推理和数学推导,得出一系列有用的结论,来预示某条件下过程进行的可能性和过程的最大限度等。由热力学基本定律推得的这些结论,都是一些宏观性质之间的联系,在应用于具体体系时,还需要大量的由微观结构所决定的物质的宏观特性,如热容、生成热、饱和蒸气压等。热力学本身并不能给出物质的这些特性,要由实验测定,故其可靠程度则取决于这些实验数据的准确性。因此,从这个意义上来说,热力学仍然是一门实验科学。

把热力学的基本原理应用于研究化学现象以及化学变化中所伴随的物理现象就是化学热力学。

§ 1-2 热力学常用的几个术语

学习热力学,先要掌握以下几个基本概念:体系和环境、体系的性质、状态与状态函数、过程与途径、热与功。

一、体系和环境

为了便于研究和处理问题,常常将所研究的那部分物质或空间从周围其它物质或空间中划分出来,作为我们研究的对象。这部分被划定的研究对象,称之为热力学体系,简称为体系,也有称为物系或系统的。体系以外并与体系有相互作用的物质或空间统称为环境。

体系与环境的划分并无什么特定的原则,完全取决于问题的性质和处理问题的方便。体系与环境之间可能有实际的界面,也可能没有实际存在的界面,而是以人为想象的界限来划分的。例如,一个充有空气的钢瓶,如果把空气作为体系,则钢瓶及其它部分即为环境,钢瓶的内壁就是界面,体系与环境之间有实际存在的分界面。但若将一团正在大气中上升的云彩作为体系,在这种情况下,体系与环境之间就没有实际的分界面,界面就要加以想象了。

体系与环境是共存的,缺一不可,当我们考虑体系的问题时,切莫忘了环境的存在。

体系与环境之间的联系,包括物质的交换和能量的交换两个方面。依据体系与环境之间交换物质和能量的不同情况,热力学体系可分为三种类型。

(1) 开放体系。这种体系与环境之间既有物质的交换,又有能量的交换。

(2) 封闭体系。这种体系与环境之间只有能量的交换,而无物质的交换。

(3) 隔离体系。这种体系与环境之间既无物质的交换,又无能量的交换。隔离体系又称孤立体系。

例如,一杯未加盖的热水可视为开放体系,因为它既有水分子逸出水面进入空气,有物质的交换,又和环境交换热量。若将杯加盖密封,把杯内的水及水蒸气一起作为体系,则成为封闭体系。因为这时它和环境之间只有能量的交换而无物质的交换。若杯子再用绝热套保护,这时体系与环境之间既无物质的交换,又无能量的交换,体系便是隔离体系。

应该指出,绝对的隔离体系是没有的,因为自然界中的一切事物总是有机地互相联系,互相制约,错综复杂的,研究一个事物需要抓住主要方面来考虑,而暂时撇开那些次要的因素。隔离体系就是在这种思想指导下建立起来的科学抽象,完全是一个理想化的体系。其目的在于简化问题的研究,以便从复杂的事物联系中导出反映本质的普遍规律。

在热力学中,有时将体系与环境加和在一起,组成一个新体系,称为总体(亦称“宇宙”)。总体可以作为隔离体系来对待,这也是人为的,是研究问题的需要。

物理化学中主要研究封闭体系。今后除非特别指明,所谓体系都指封闭体系而言。

二、体系的性质

体系的温度、压力、体积、质量、浓度等统称为体系的热力学性质,简称为体系的性质。体系的性质按其特征可分为两类:

(1) 强度性质。其数值与体系中物质的量无关,如温度、压力、浓度、密度等。强度性质不具有加和性,整体的强度性质的数值与体系中各部分的强度性质的数值相同。例如一滴血的酸度(浓度)就代表全身血的酸度,它与血的数量多少无关。

(2) 容量性质。又称广度性质,如体积、质量、能量等,其数值与体系中物质的量成正比,例如,将一个容器中的水增加1倍(其它条件如温度、压力等均不变),则其质量、体积等性质的数值均要增加1倍。容量性质具有加和性,即整体容量性质的数值,等于体系中各部分该性质数值的总和。例如,体系的总体积 V ,等于各部分体积之和: $V = V_1 + V_2 + \dots$ 。

如果将某一容量性质除以另一个描述体系物质的数量的容量性质(如物质的量、质量等),所得的结果则为强度性质。例如,摩尔体积(体积/物质的量)、摩尔质量(质量/物质的量)等均为强度性质。

三、状态与状态函数

描述一个体系所处的状态,必须涉及它的一系列的宏观性质,如质量、温度、压力、体积、组成等。当体系的所有热力学性质确定以后,体系就处于某一确定的状态。反之,当体系的状态确定后,体系的各种性质就有完全确定的数值。如果这些性质中的一个或多个发生了变化,就意味着体系的状态发生了变化。这就是说,热力学中是用体系的性质来确定(或者说,来描述)体系的状态和状态变化的。由于体系的性质与状态之间存在有这种相互对应的关系,所以热力学性质又称为状态函数。状态函数是物理化学中的一个十分重要的基本概念,它具有如下的

特征:

(1) 在一定状态下, 状态函数具有唯一确定的值。它们的数值仅仅取决于体系所处的状态, 而与此状态是如何达到的无关。这是状态函数最基本的特征。例如, 一杯 298.15 K, 101.325 kPa 的水, 它的密度是 $9.970 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 比热容是 $4.177 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表面张力是 $7.91 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 等等。这杯水可能是由冷水加热而得, 也可能是由热水冷却而得, 甚至可能由水蒸气凝聚而得。但上述状态函数的数值并不因这杯水的来源不同而异。

(2) 状态变化时, 状态函数的改变量 ΔZ (通常以增量形式表示) 只取决于体系所处的始态和终态, 而与变化的路线无关。即

$$\Delta Z_{A \rightarrow B} = Z_B - Z_A$$

根据这一特征, 我们在计算体系的状态函数的改变量时, 可以在给定的始态和终态之间任意设计一条方便的路线去计算, 完全不必拘泥于实际变化的过程。这是热力学研究中一个极其重要的方法, 常称为热力学的状态函数法。

在数学上, 一个变量 (Z) 的变化值只取决于最初点和最终点的坐标而与变化的路线 (积分) 无关, 则此变量的无限小变化是全微分, 用 dZ 表示。因此我们可以应用全微分的特性来讨论状态函数。全微分具有如下三个特点:

(1) 全微分的积分与积分路线无关, 只决定于最初和最终点的坐标。写成数学表示形式为

$$\Delta Z = \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = Z_2 - Z_1$$

(2) 全微分的封闭积分等于零。即

$$\oint dZ = 0$$

反之, 若 $\oint dZ = 0$, 则 dZ 必为全微分。

(3) 若一变量其无限小的变化为全微分时, 则其二阶偏导数与求导的先后次序无关。例如, 二元函数 $Z = f(x, y)$, 若可写成全微分

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

则必定有

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

上式是 dZ 为全微分时应有的结果; 反过来, 它又是 dZ 为全微分的必要、充分条件。因此利用全微分的这个性质, 我们可以验证某一物理量是否为状态函数。而且能够从它导出许多联系各热力学性质的关系式 (见 § 2-10 节)。

全微分的上述三个特点不仅在引出一些状态函数 (如熵) 和验证一些状态函数过程中极为有用, 而且状态函数的全微分性质可以广泛应用于热力学过程的推导、论证和计算。

大量的实际经验表明, 体系的各性质之间彼此是相互关联的, 即体系的所有性质中只有少数几个是独立的, 指定了几个独立性质后, 其余的性质也就随之而定。所以描述一个给定的状态, 并不需要罗列出所有性质的数值。例如, 对理想气体来说, 只要指定了它的温度、压力, 则根据状态方程, 体系所有的强度性质 (如摩尔体积、密度等等) 即可确定; 若再知道气体的物质的量, 则所有的容量性质也可完全确定了, 体系的状态也就确定了。应该指出, 体系的任何一个性

质都可以作为独立性质,通常选取实验上容易测定的或比较方便的性质作为独立性质。至于至少需要几个独立性质才能确定一个体系的状态,这只能由实验来决定,热力学是不能断定的。广泛的实验事实证明,在没有外场(如重力场、电场、磁场等)存在的条件下,对于一个物质的量一定的单相封闭体系而言,一般来说,只要确定两个独立性质,就可以确定其状态;对多组分均相体系,则除此之外,尚需确定其组成。

还需指出,经典热力学中所涉及的状态均是指平衡状态,简称平衡态。在这种状态下,如果不改变环境的条件,体系所有的宏观性质均不随时间而变化。一个处于热力学平衡状态的体系,应该同时满足下述三个平衡条件:

(1) 热平衡。体系内各部分之间以及与环境之间的温度相等。

(2) 力平衡。体系内各部分之间、体系与环境之间均没有不平衡的力存在。

(3) 物质平衡。物质平衡包括相平衡和化学平衡。体系内无物质在相间净转移,且各个相的数量和组成不随时间而变化。

上述三个平衡条件中任何一个得不到满足时,则体系处于非平衡态。热力学中强调研究平衡态的原因在于,只有这时,许多性质才有确切的含义。如果体系偏离平衡状态,体系中就会出现温度、压力或组成的不均匀,因而不能用对整个体系统一的宏观性质来描述体系的状态。只有对热力学平衡体系才可以用不含时间的、对整个体系统一的宏观性质来描述体系的状态。

四、过程与途径

体系从一个状态变化到另一个状态,称为热力学过程,简称过程。我们把变化前的状态称为始态或初态,变化后的状态称为终态或末态。状态变化可以是不改变化学组成和聚集状态的简单变化[例如仅是改变体系的温度或(和)压力],也可以是相变化(聚集状态的改变,如熔化、升华、蒸发等或晶型转变)或化学变化(化学组成的改变)。下面介绍几种常见的过程。

(1) 恒压过程。变化过程中,体系的压力保持不变,且自始至终等于环境的压力。即

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

下标“1”和“2”分别代表体系的始态与终态。

(2) 恒温过程。变化过程中,体系的温度保持不变,且自始至终等于环境的温度。即

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

(3) 恒容过程。体系的体积保持不变的过程。

(4) 绝热过程。体系与环境之间没有热交换的过程。理想的绝热过程实际上是不存在的。但当体系被一良好的绝热壁所包围,或当体系内经历一些速率极快的过程(如爆炸、压缩机气缸中气体被压缩等等),以至于在过程中热几乎来不及传递,故可近似当作绝热过程来处理。

(5) 循环过程。体系由某一状态出发,经历一系列的变化,又回到原来状态的过程。由于循环过程中体系的始、终态是同一状态,因此状态函数的改变量为零。

一个热力学过程可以经由不同的步骤来实现。例如,体系由始态(300 K, 100 kPa)变到终态(400 K, 200 kPa),可以先恒温加压再恒压加热,也可以先恒压加热再恒温加压。两个步骤,如图 1-1 所示。这种实施热力学过程的具体步骤叫做途径。体系的始终态确定后,原则上有无数条具体途径。

显然,尽管变化的途径不同,但状态函数的变化只与始态和终态有关,与变化途径无关。如上例中,体系的 $\Delta T = 100 \text{ K}$, $\Delta p = 100 \text{ kPa}$,不因途径的不同而异。状态函数的这个重要特性,

可以使问题大大简化。实际的变化过程往往是十分复杂的,由实际途径计算状态函数的改变量可能比较困难。但是根据上述状态函数的特性,我们可以设计出比较简单的途径来计算状态函数的改变量,其结果与实际发生的过程一样。热力学方法之所以简便就基于此。

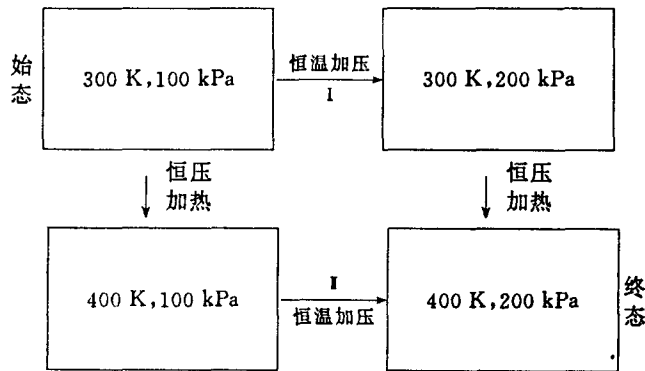


图 1-1

五、热与功

当体系的状态发生变化时,往往伴随有体系与环境之间能量的传递。这种能量的传递是以热和功两种形式进行的。

体系与环境之间因温度差而引起的能量传递形式,称之为热,以符号 Q 表示。没有温度差就没有热交换,即使是恒温过程中的热交换也是指体系与环境之间有极度微小的温度差而产生的能量传递。一个隔离体系,即使体系内部发生了变化,比如发生了化学反应,因而引起了体系自身温度的改变,但由于与环境没有能量传递,也就无所谓吸热或放热,即 $Q = 0$ 。

除温度差以外,体系与环境之间因存在其它强度性质的差异而引起的能量传递形式,统称为功,以符号 W 表示。

热和功既然是能量的传递,便具有两种可能的传递方向。本书规定:体系吸热, Q 为正值;体系放热,则 Q 为负值。体系对环境做功, W 为正值;反之,环境对体系做功,则 W 为负值(目前有的物理化学教材中,对功的数值符号的规定与本书相反,由此而得到的热力学第一定律的数学表达式也与本书不同,希读者在阅读时注意)。

必须强调指出的是,热和功都是能量传递的一种形式,而不是能量的形式,它们都是和体系状态的变化过程紧密相关的,没有状态的变化也就没有热和功。因此说体系有多少功和(或)热量,是没有意义的。热、功的数值由所循的途径所决定,始终态相同,而变化的途径不同,则热、功的数值也不同。只知道体系始终态的性质,而不知道具体途径是无法求算功和热的数值的。显然,热和功不是体系本身的性质,不是状态函数,故无限小变化中的微量热(dQ)和微量功(dW)都不是全微分。

功的种类很多,在物理化学中常见的功有体积功、电功、表面功等。体积功是体系发生体积变化时做的功。除体积功以外,其它形式的功统称为其它功,并用符号 W' 表示。各种功的具体表达式都可概括为两个因子的乘积,一个是强度因素,另一个是容量性质的改变量。例如

功的形式	强度因素	容量性质改变量
机械功	$f(\text{力})$	$dl(\text{位移})$

体积功	p (外压力)	dV (体积改变)
电功	E (电位差)	dQ (电量改变)
表面功	σ (表面张力)	dA (表面积改变)

由于一般过程中总伴随有体积的变化,所以体积功在热力学中占有特殊的地位。下面讨论体积功的计算。

如图 1-2 所示,设有一个带有理想活塞(既无质量,又无摩擦力)的圆筒,截面积为 A ,筒内盛有气体。活塞上的外压力为 $p_{\text{外}}$,则活塞上受到的外力 $f_{\text{外}} = p_{\text{外}} \cdot A$ 。当筒内的气体因膨胀将活塞向外推移了 dl 的距离时,气体反抗外压所做的体积功为

$$dW = f_{\text{外}} dl = p_{\text{外}} Adl$$

其中 Adl 即筒内气体体积的改变量 dV ,所以

$$dW = p_{\text{外}} dV \quad (1-1)$$

注意, d 不是全微分符号,只表示微量的意思。

式(1-1)即为体积功的计算公式。膨胀功与压缩功均可按式(1-1)计算,当体系膨胀时,体系对环境做功, $dV > 0$,所以 $dW > 0$;反之,体系被压缩时,环境对体系做功, dV

< 0 ,所以 $dW < 0$ 。注意,计算体积功时必须用外压(即环境压力),体系本身的压力仅仅决定变化的方向是膨胀还是被压缩,是体系对环境做功还是环境对体系做功而已。今以下例说明体积功的计算。

例 1-1 2.00 mol 理想气体始态为 25℃、200 kPa,若分别按下列两个不同途径膨胀到 25℃、100 kPa 的终态,试计算两途径的体积功。

(1) 向真空膨胀(自由膨胀)。

(2) 外压恒定为 100 kPa。

【解】 两途径的外压值在膨胀过程中都恒定。由式(1-1)得

(1) 向真空膨胀时:

因为气体向真空膨胀时 $p_{\text{外}} = 0$,所以 $W_1 = 0$,体系没有对环境做功。

(2) $p_{\text{外}} = 100 \text{ kPa}$ 时:

$$\begin{aligned} W_2 &= p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_{\text{外}} nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) \\ &= 100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad \times 298 \text{ K} \left(\frac{1}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} - \frac{1}{200 \times 10^3 \text{ Pa}} \right) \\ &= 2.48 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

计算结果表明:① 两种膨胀方式,尽管体系的始终态相同,但因变化途径不同,功的数值也不同。这再一次有力地说明了,功不是状态函数,它的数值不仅与体系的状态变化有关,而且与变化的途径有关;② 决定体系做功大小的是环境压力,而不是体系本身的压力。膨胀时,若环境压力越大,即体系与环境之间的压力差越小,则体系对环境做功就越大。压缩时,若环境压力越大,即体系与环境之间的压力差越大,则环境对体系做功就越大。

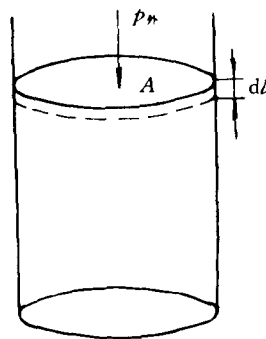


图 1-2 体积功示意图

§ 1-3 可逆过程和最大功

上节中我们讨论了体积功的定义及一般的计算公式,并从例 1-1 的计算中看到功的数值与变化的途径有关。下面我们再通过一个具体的实例来研究功与途径的关系,并将从中引出一个热力学中十分重要的概念:可逆过程。

现以气体的等温膨胀、压缩为例来说明。如图 1-3 所示,设有一定量的气体贮于汽缸中,把汽缸置于一很大的恒温器中,汽缸上有一既无质量又无摩擦的理想活塞。活塞上放置三个砝码用以调节外压,此时气体的压力为 p_1 , 体积为 V_1 (即为始态)。现经三种不同的途径从始态等温膨胀到终态,终态的压力为 p_2 , 体积为 V_2 。

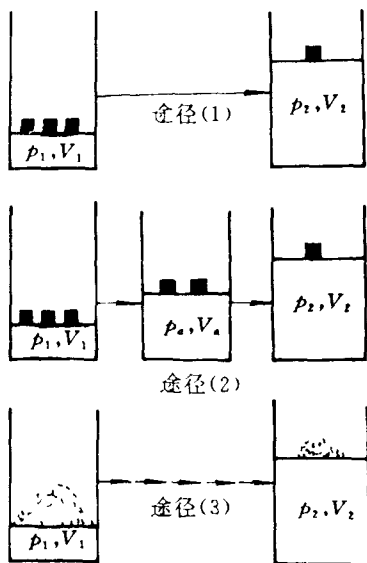


图 1-3 等温膨胀过程示意图

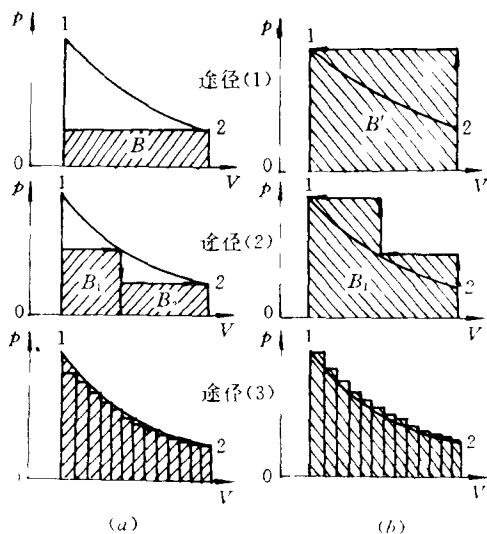


图 1-4

(a) 膨胀功 $p-V$ 图

(b) 压缩功 $p-V$ 图

(1) 第一种途径。一次膨胀与压缩。将活塞上的砝码同时取走两个,使外压由 p_1 一次降低到 p_2 ,并在 p_2 外压下,气体由 V_1 膨胀到 V_2 。在此过程中体系反抗恒定外压 p_2 所做的膨胀功

$$W_1 = p_2(V_2 - V_1)$$

W_1 相当于 $p-V$ 状态图 1-4 (a) 中的矩形面积 B 。

现与上述的手续相反,将取下的两个砝码重新加到活塞上,使外压由 p_2 一次增加到 p_1 ,并在 p_1 外压下体系被压缩回到始态。在此过程中环境对体系做的功

$$W'_1 = p_1(V_1 - V_2)$$

W'_1 相当于图 1-4 (b) 中矩形面积 B' 。

(2) 第二种途径。二次膨胀与压缩。砝码分两次移去,每次移去一个,使外压由 p_1 降低到 p_2 。(与此相应的体系的体积为 V_a),再降低到 p_2 。体系由始态经两次恒外压膨胀到达终态,在此