

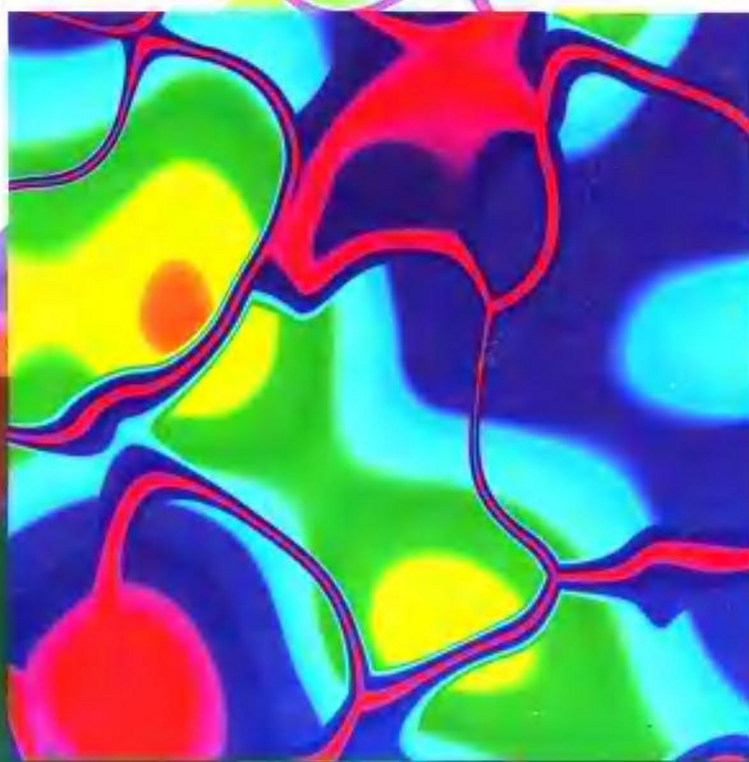
高等学校教材

物理化学

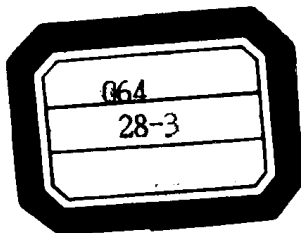
(第二版)

(机械热加工及金属材料专业用)

大连理工大学 程兰征 主编
上海交通大学 章燕豪
林青松 董泉玉等 修订



上海科学技术出版社



1751430

高等学校教材

物 理 化 学

(机械热加工及金属材料专业用)

(第二版)

JY111=6/28

大连理工大学 程兰征 主编
上海交通大学 章燕豪
林青松 董泉玉等 修订



上海科学技术出版社



北师大图书 B1369798

高等学校教材

物 理 化 学

(机械热加工及金属材料专业用)

(第 二 版)

程兰征 章燕豪 主编

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 常熟文化照相制版彩印厂印刷

开本 787 × 1092 1/16 印张 18.5 字数 435 000

1988 年 4 月第 1 版

1998 年 2 月第 2 版 1998 年 2 月第 6 次印刷

印数 38 001 — 44 000

ISBN 7-5323-4556-4/Q · 210 (课)

定价: 12.80 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向承印厂联系调换

第二版前言

本书第一版出版以来已经十年了,在这期间得到许多兄弟院校的大力支持与关心,广大读者也给予了热情鼓励,在此我们表示衷心的感谢。

十年来,由于科学技术的迅猛发展和改革开放的不断深化,出现了许多新的变化,本书第一版已不能满足目前形势需要。例如,1993年颁布了新的国家标准,对某些名词术语及某些量的名称、符号等作了修订,教材有必要及时作出相应修改;随着科学技术的发展,新技术、新材料不断涌现,也需要在教材中有适当反映;此外,十年来广大读者所提建议和我们在教学实践中积累的经验,也应加以总结并体现到教材中。为此,我们对第一版进行了修订。修订版除保持原版特点外,主要贯彻了如下意图:(1)名词、术语及量的单位、名称和符号采用国家标准 GB3100-93~GB3102-93 的新规定,如吉布斯能改称吉布斯函数,活度系数等都作了相应修改;(2)注意了物理化学学科新动向,以新的认识与规定阐述基本概念与理论,如按国际规定区分了混合物和溶液,将原版“溶液”一章改为“液态混合物和溶液”;(3)更加突出了热加工与冶金专业特点,在阐述基础理论的同时,适当介绍与之密切相关的新技术和应用实例,以利于理论联系实际,扩大知识面。修订版将部分应用实例用小字排版,有*号的内容各校可根据具体情况有所选择;(4)将电解质溶液和复合反应动力学分别单独立章,主要是考虑到电解质溶液的知识对电解冶金、金属腐蚀与防护、表面处理等过程很重要;多相系统的复合反应对冶金及热加工领域中许多过程如熔炼、铸造、热处理及表面处理等有着重要和现实的意义。

第二版全书共分十章。负责修订的有主编程兰征、章燕豪,还有大连理工大学林青松、董泉玉。分工如下:程兰征(绪言及一、二章),林青松(三、四、九、十章),章燕豪(五、八章)和董泉玉(六、七章及习题解答)。哈尔滨工业大学韦永德教授主审,大连理工大学傅玉普、靳长德二位教授阅读了部分章节并提出宝贵意见,特此致谢。

尽管我们在修订过程中作了最大努力,但限于水平,加上时间仓促,疏漏、不当之处在所难免,欢迎批评、指正。

编者

1997年8月

第一版前言

本书是根据 1984 年机械工程材料和物理化学教材编审小组审订的高等学校物理化学教学大纲,专为机械热加工及金属材料专业的教学需要而编写的。初稿完成后,经编审小组于 1987 年 4 月召开编委扩大会议评审,作为高等学校教材出版。

本书结合编者多年的教学经验,编写中注意保持物理化学的学科系统性,着重阐明基本理论和基本概念,适当涉及物理化学的近代发展;叙述由浅入深、循序渐进,并考虑到专业的特点、学生的实际水平和教学时数的限制,力求深广度适当,并择要举例,以帮助读者对基本内容的理解和掌握。每章附有小结、思考题和习题,便于读者自学及复习。有 * 号的个别章节是加深加宽的内容,以利扩大学生的视野,但不属于基本要求,各校使用本书时可依据各自情况有所选择。各章节的安排顺序和讲法,也不强求一律。

本书采用我国法定计量单位,采用国家标准局颁布的 GB3100 ~ 3102 等文件规定的名称、符号及国际单位制(SI)。

全书共分八章,由大连理工大学程兰征编写绪言、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡和表面现象;上海交通大学章燕豪编写相平衡、电化学和化学动力学,其中应以南参加了部分编写工作;大连理工大学靳长德编写溶液。董泉玉协助整理 SI 单位及书写符号,并对全书习题作答案。全书由程兰征统稿,由哈尔滨工业大学韦永德主审。

本书编写过程中,得到机械工程材料和物理化学编审小组的指导和支持;主审韦永德教授在百忙中抽暇审阅,提出很多宝贵意见;一些兄弟院校的物理化学老师也给予热情的帮助和鼓励,在此致以深切的谢意。

由于编者水平有限,时间仓促,难免考虑不周,欢迎批评指正。

编者

1987 年 6 月

fus 熔化
 g 气体
 i, j, k 自然序数符号
 ir 不可逆
 l 液体
 m 摩尔的: V_m
 max 最大的
 min 最小的
 mix 混合的
 o 初始的: c_o ; 真空的: ϵ_o
 p 压力不变
 pra 实际的
 r 反应; 可逆; 相对的: M_r
 s 固体
 T 温度一定
 t 总的: p_t
 trs 晶型转变
 vap 蒸发
 sub 升华
 x 连续数; 组成一定
 ∞ 饱和的: V_∞

侧 标

g 气体
 l 液体
 s 固体
 STP 标准温度压力: $V(\text{STP})$
 sln 溶液 $\mu_B(\text{sln})$
 slv 溶剂 $\mu_B(\text{slv})$
 slu 溶质 $\mu_B(\text{slu})$

上 标

\ominus 标准的: p^\ominus

* 纯物质的: p^*
 \neq 过渡状态
 ∞ 无限稀薄: V^∞, Δ^∞
 s 表面的: G^s ; 固态的
 b 体相的: G^b

希 文

α 体胀系数; 解离度; 相
 β 等温压缩系数; 相
 γ 热容比; 活度因子: γ_B
 Γ 表面超量
 Δ 差值: ΔS
 δ 扩散层厚度
 ϵ 介电系数
 η 超电势, 粘度
 θ 接触角; 复盖度
 κ (比电导) 电导率
 Λ 摩尔电导率
 μ 化学势
 ν 化学计量系数: ν_B
 ξ 化学反应进度
 Π 连乘; 渗透压
 ρ 密度; 质量浓度: ρ_B ; 电阻率
 Σ 求和
 σ 表面张力; 比表面积
 τ 时间
 υ 反应速率
 ϕ 相数, 溶剂渗透因子: ϕ_A
 φ 体积分数: φ_B
 ω 热力学几率; 微观状态数

绪 言

物理化学是化学学科的一个重要分支。由于化学反应过程中常常是物理现象与化学现象相伴而生,因而启发人们从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,应用物理学的理论和实验方法来探索物质的性质与结构的关系,寻找化学反应过程中具有普遍性的规律。研究这些规律的科学就称为物理化学。

一、物理化学研究的目的及其内容

研究物理化学的目的,在于探讨物质变化的基本规律,并用以解决生产实践和科学实验中有关问题。归纳起来,物理化学所要研究的主要问题,有下述三个方面:

(1) 化学反应的方向与限度以及能量的衡算 对于一个给定反应,在指定条件下能否自动进行,向哪个方向进行,进行到什么程度,外界条件(温度、压力等)对反应及平衡有什么影响,如何控制外界条件使反应朝预定的方向进行,反应过程中能量的变化关系怎样。这些问题的研究主要是以热力学理论为基础,以化学问题为研究对象,称之为化学热力学。

(2) 化学反应的速率与机理 研究反应的快慢(速率)以及反应究竟是如何进行的(反应机理),外界条件(温度、压力、催化剂等)对反应速率有什么影响,如何控制反应速率等。这方面的研究称为化学动力学。

(3) 物质结构 物质的性质从本质上说是由其结构所决定的。这方面主要探讨物质内部原子、分子的结构与物质化学反应性能的关系,了解反应的本质,进而为合成人们所需性能的新材料指出方向和提供线索。

热力学、动力学和物质结构三方面的问题并非彼此孤立而是紧密关联的,解决实际问题时也往往要从几方面进行分析,综合考虑。例如金属的相变,既需从热力学分析,也需从动力学探讨,同时相变还直接与金属结构密切相关。新材料的合成、冶金过程也是如此。

二、物理化学研究的方法

物理化学研究的方法有宏观和微观之分。宏观方法所研究的对象是大量原子、分子的平均行为或其总体表现,而不涉及物质内部结构和过程的机理,根据热力学函数性质的特点,只从系统的始、终态来研究系统的变化情况。这种宏观的研究方法又称热力学方法。当研究微观粒子时引入量子概念来描述其运动和分布,探讨物质的结构与性质的关系,这种微观的研究方法称为量子力学方法。对微观粒子的运动假设一个微观模型,加以统计处理,用来探讨大量粒子所构成的宏观系统的性质,这就是统计力学方法,它将宏观性质和微观性质联系起来研究。上述三种方法各有其特点和适用范围,因而也各有其局限性,但这些方法的相互配合、相互补充、相互发展有力地推动了物理化学各个分支的发展。

三、物理化学与某些专业的关系

从物理化学课程内容来看,物理化学是化工、材料、选矿、冶金等各类专业的一门重要基础理论课;是金属学、热处理原理、铸造原理、焊接原理等的先修课程。高分子材料学是在物理化学与高分子有机化学的基础上发展起来的;金属学所研究的金属相变热力学(相平衡理

论)和相变动力学也是在物理化学和固体物理等基础上发展起来的。从生产实践看,热处理工艺中所遇到的各种化学反应(金属和介质间的化学作用,如钢铁的氧化、渗碳、脱碳等);铸造工艺中所遇到的金属冶炼、铸造成型、砂型硬化;焊接过程中所涉及的焊条熔化、表面脱氧反应和金属的凝固,以及金属在使用过程中的腐蚀及防护等等,都涉及物理化学原理。从科技发展来看,至19世纪末,金属的冶炼及其热加工工艺仍然属于铁匠的“技艺”,而今天已上升发展为一门现代科学技术,其中物理化学原理的应用就起着重要的促进作用。同时,物理化学原理在这些部门的广泛应用,又为物理化学提供大量数据,推动了物理化学的迅速发展。这正是实践推动了理论,理论又指导着实践。

科学技术高度发展的今天,许多新技术的发展往往受到材料的限制,例如高速公路上运行的汽车,时速达二三百公里,首先应有耐高速转动的车轴材料和表面处理技术;又如迅速发展的核电站,首先应有耐高温器材。因此必须大力发展材料科学,才能满足科学技术的发展和国民经济的需要,而要发展材料科学,则必须重视其基础理论之一——物理化学。

物理化学学科的内容十分广泛丰富,根据专业的需要和教学时数的限制,本课程主要内容为化学热力学和动力学的基本原理及其在有关专业中的重要应用。

目 录

本书常用符号说明

绪 言

第一章 热力学第一定律	1
§ 1-1 热力学研究的对象、方法及局限性	1
§ 1-2 热力学的基本概念	2
§ 1-3 热和功	4
§ 1-4 热力学第一定律和热力学能	6
§ 1-5 功的计算、可逆过程和最大功	8
§ 1-6 等容过程热、等压过程热、焓	11
§ 1-7 热容	13
§ 1-8 焓和温度的关系、相对焓变*	15
§ 1-9 热力学第一定律对理想气体的应用	17
§ 1-10 热力学第一定律对相变过程的应用	22
§ 1-11 热化学	22
§ 1-12 反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律	32
小结	36
思考题	38
习题	39
第二章 热力学第二定律	41
§ 2-1 过程的不可逆性与可逆性	41
§ 2-2 热力学第二定律的经典叙述	42
§ 2-3 熵与热力学第二定律的表达式	43
§ 2-4 熵的统计意义	47
§ 2-5 熵变的计算	51
§ 2-6 亥姆赫兹函数及吉布斯函数	58
§ 2-7 ΔA 和 ΔG 的计算	63
§ 2-8 吉布斯函数变化与温度的关系	66
§ 2-9 化学势	67
小结	71
思考题	73
习题	75

第三章 化学平衡	77
§ 3-1 理想气体的化学平衡	77
§ 3-2 复相化学平衡	79
§ 3-3 化学反应等温方程	82
§ 3-4 标准平衡常数的热力学计算	83
§ 3-5 标准平衡常数与温度的关系——范特荷夫等压方程	86
§ 3-6 各种因素对平衡的影响	90
§ 3-7 平衡组成的计算	91
§ 3-8 $\Delta G_m^\ominus - T$ 图	94
§ 3-9 生产中的化学平衡计算举例	98
小结	99
思考题	101
习题	102
第四章 液态混合物和溶液	105
§ 4-1 液态混合物及溶液组成表示法	105
§ 4-2 拉乌尔定律和亨利定律	107
§ 4-3 偏摩尔量	111
§ 4-4 液态混合物与溶液组分的化学势	113
§ 4-5 液态混合物和溶液的相平衡	120
§ 4-6 物质在两相间的分配平衡	126
§ 4-7 液体混合物和溶液中的化学平衡	127
§ 4-8 气体在金属中的溶解平衡	129
小结	131
思考题	132
习题	132
第五章 相平衡	134
§ 5-1 相律	134
§ 5-2 单组分系统	136
§ 5-3 双组分系统液液平衡	139
§ 5-4 有简单共晶的双组分系统	141
§ 5-5 形成化合物的双组分系统	144
§ 5-6 有固熔体的双组分系统	145
§ 5-7 双组分系统复杂相图的分析 and 应用	148
小结	150
思考题	151
习题	152

第六章 电解质溶液	156
§ 6-1 导体的分类	156
§ 6-2 电解质溶液的导电原理	156
§ 6-3 离子的水化作用	157
§ 6-4 电解质溶液的电导	158
§ 6-5 离子的电迁移	160
§ 6-6 电解质溶液的活度	162
小结	165
思考题	166
习题	166
第七章 电池电动势及极化现象	168
§ 7-1 电极电势和电池电动势	168
§ 7-2 可逆电池热力学	170
§ 7-3 能斯特(Nernst)方程式(电动势与活度的关系)	172
§ 7-4 可逆电极的种类	173
§ 7-5 电池电动势测定的应用	176
§ 7-6 浓差电池	180
§ 7-7 电化学反应的不可逆性—极化现象	183
§ 7-8 超电势的种类及影响因素	185
§ 7-9 金属的电化学腐蚀原理	186
§ 7-10 极化与去极化对腐蚀的影响	187
§ 7-11 金属的电化学保护	188
小结	189
思考题	191
习题	192
第八章 界面现象	195
§ 8-1 表面吉布斯函数	195
§ 8-2 弯曲液面的表面现象	200
§ 8-3 新相生成与介安状态	205
§ 8-4 固体表面的吸附作用	207
§ 8-5 溶液表面的吸附	216
§ 8-6 润湿现象	220
小结	225
思考题	227
习题	228

第九章 化学动力学基础	230
§ 9-1 化学动力学的目的与任务	230
§ 9-2 反应速率	230
§ 9-3 浓度对反应速率的影响	233
§ 9-4 温度对反应速率的影响	237
§ 9-5 活化能	240
小结	242
思考题	243
习题	243
第十章 复合反应动力学及反应速率理论	246
§ 10-1 平行反应	246
§ 10-2 对行反应	247
§ 10-3 连串反应	247
§ 10-4 复合反应机理近似处理方法	248
§ 10-5 链反应	250
§ 10-6 反应速率理论	253
§ 10-7 多相反应动力学	255
§ 10-8 催化作用	258
小结	261
思考题	262
习题	262
附 录	264
I 标准态压力改变对标准热力学函数的影响	264
II 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵、标准摩尔生成吉布斯函数及摩尔 热容	264
III 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	268
IV 某些反应的标准摩尔吉布斯函数变化与温度的关系	268
V 某些物质的相对焓 $[H_B(T) - H_B(298K)] / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	271
VI 吉布斯能函数表	272
VII 273K ~ T 各种气体的平均热容 $C_p / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	272
VIII 高等工业学校物理化学课程教学基本要求	273
习题答案	277

第一章 热力学第一定律

绪论中已提到,化学热力学是物理化学重要内容之一,它研究化学反应的方向和限度以及能量的衡算。这些问题在生产和科学研究中是经常遇到的。学好这一理论,对提高生产能力、降低能耗、开发新产品都有指导意义。现在从基础热力学谈起。

热力学是一门严谨的学科,它的主要基础是热力学第一定律和第二定律,二者都是经验规律,是人类长期生产实践和大量实验结果的归纳和总结。热力学第一定律从属于能量守恒定律,它指出变化过程中各种能量相互转化的准则。热力学第二定律指出在一定条件下,自动变化的方向和限度,从而了解怎样改变条件使过程向指定方向自发进行。20世纪初又建立了热力学第三定律,总结了物质在低温时性质变化的规律,阐明了熵的数值,这对化学平衡计算有重要意义。

本章从热力学研究的对象出发,阐明热力学的某些重要概念;从研究系统能量变化来讨论各种过程中的守恒关系,并将系统变化时热、功、热力学能三者关系用热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 来表示,进而将其应用于各种不同过程中以计算 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W ,将其应用于化学反应而发展成为热化学。

§ 1-1 热力学研究的对象、方法及局限性

热力学的研究方法是宏观方法,研究对象是由大量粒子所组成的宏观系统,它所涉及的系统性质(如温度、压力等)都是大量微观粒子集体的平均表现,而不涉及个别粒子的行为;它只考虑系统从一个状态转变到另一个状态,而不涉及过程的机理和所需的时间。所以热力学是研究物质宏观性质的科学,它依据从宏观现象归纳得到的定律,以物理学的原理和实验方法为基础,再用数学方法推论演绎导出许多有用的规律,因此它推理严谨、结论可靠。又因它不涉及物质结构和反应机理,所以不受所研究系统特性的限制,因而具有极大的普遍性,这是它的优点。但因此也带来了局限性:(1)热力学只研究宏观世界,诸如物质的内部结构、变化的机理等就不能说明;(2)热力学只讨论不随时间而变的平衡态,在它所用的变数中没有时间变数,它只能回答在给定条件下,变化是否可能发生以及变化进行到什么程度,至于变化在什么时候发生,又以怎样的速度来进行等问题都不能确定。因此,凡涉及与时间有关的反应速率、扩散速率、结晶速率等问题,都属于动力学范畴。热力学与动力学是研究问题的两个方面,是相辅相成的。通常研究一个反应,首先应进行热力学探讨,以确定反应能否进行,然后再考虑如何提高反应速率。因此,热力学方法是研究物理化学的一种重要方法。

§ 1-2 热力学的基本概念

系统学习热力学之前,先介绍热力学中某些常见的基本概念和术语。准确掌握这些基本知识是正确、灵活地解决实际问题的基础,初学者必须足够重视。有些基本概念要在不断的学习中逐步加深理解。这也是理论性较强的课程应注意的。

一、系统和环境

用热力学方法处理问题时,选取物质世界的一部分作为研究的对象,称之为系统,而把与系统有联系的其余部分称为环境。至于如何划分系统和环境,完全根据所研究问题的范围来决定。例如,当研究箱式炉中的热处理工件时,则工件为系统,而炉气、炉壁等皆为环境。如果研究工件与炉气(含 CO 和 CO₂ 等)之间的作用,则工件与炉气为系统,而炉壁及炉体等为环境。

热力学系统与环境之间的相互联系是指它们之间可以发生质量传递和能量传递。按照不同的传递内容,可把系统分为三类:

- (1) 敞开系统:系统和环境之间,既有物质传递又有能量传递。
- (2) 封闭系统:系统和环境之间,没有物质传递而只有能量传递。
- (3) 隔离系统:系统和环境之间,既没有物质传递也没有能量传递。

例如,一杯未加盖的热水可视为敞开系统,因为它既有水分子逸出水面进入空气,又和环境交换热量。若将杯加盖盖紧后,则杯内水及水分子所在空间为封闭系统,因为这时它和环境只有能量的传递而无物质的传递。如果加盖盖紧,用良好的绝热材料包起来,使得系统与外界完全隔绝,没有能量和物质的传递,则成为隔离系统。当然,真正的隔离系统是不存在的,因为没有一种绝对的绝热材料,也不可能完全消除外场(重力场、电磁场等)的影响。但是如果这些影响很微小可忽略不计,就可将此系统设想为隔离系统。自然界中的事物都是相互联系、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。隔离系统就是在这种思想指导下建立起来的科学抽象,它虽然不存在,但可无限接近它。实际上也有这种近似的系统。因此隔离系统作为一种有代表性的重要模式,供研究探讨是有现实意义的。

二、系统的性质

系统的温度、压力、体积、质量及密度等都属于系统的热力学性质,简称系统的性质。根据其系统与系统中物质的量的关系,可将其分为两类:

- (1) 广延性质 其数值与系统中物质的量成正比,整个系统的某个广延性质的数值、是系统中各部分该性质数值的总和,即它们在系统中具有加和性。例如,体积、质量等。
- (2) 强度性质 其数值与系统中所含物质的量无关,它没有加和性。例如,温度、压力等。

广延性质虽与强度性质有上述区别,但是广延性质除以物质的量就成为强度性质。例如,热容、体积是广延性质,而摩尔热容、摩尔体积就是强度性质了。

三、状态和状态函数

热力学用系统的性质来描述它的状态。当系统所有的性质确定后,状态就完全确定。换句话说,系统状态确定后,它的所有性质都有确定值,所以热力学系统的状态就是其物理

性质与化学性质的综合表现。确定系统状态的性质称为状态性质。应强调的是,系统的热力学状态性质只决定系统当时所处的状态,而与系统如何达到这一状态无关。例如 1 千克水无论是由冰熔化得到的还是由沸水冷却得到的,只要都在同样温度、压力下达到了相同状态,它的体积、粘度、折射率等宏观性质就都是相同的。鉴于状态与性质之间这种单值对应关系,所以系统的这些热力学性质又称为状态函数。

状态不变时,所有状态函数都保持原有的数值,只有当状态改变时,状态函数才可能改变。既然状态函数的值只决定于状态,那末显然状态函数的改变值只和系统的始态与终态有关,而与系统如何由始态变到终态的途径无关。这个结论在讨论完过程与途径后可以清晰地看出来。

状态性质之间都是相互联系相互制约的。其中某一性质发生变化,另一些性质也随之而变。用数学语言来讲,前者称为状态变量,后者称为状态函数。这种函数关系用数学式表达出来,就称为状态方程。

例如对于一定量的理想气体, p 、 V 、 T 之间存在着一个状态方程 $pV = nRT$,在 p 、 V 、 n 、 T 这四个状态变量中,只要知道三个,通过状态方程就可以确定第四个状态变量。它们之间,每一个状态函数皆可以表示为另外几个状态变量的函数,如

$$V = f(T, p, n) = \frac{nRT}{p}$$

综上所述,状态函数有如下的特点:

(1) 状态一经固定,状态函数有一定的数值。换言之,状态函数是状态的单值函数。

(2) 状态发生变化时,其状态函数的改变只由始态及终态决定,而与途径无关。用数学语言表达则为:如果 Z 是状态函数, dZ 必为全微分。全微分的积分结果与途径无关,只决定于始态与终态,即:

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

(3) 当系统经一循环过程,恢复到原来状态时,任何状态函数均不变,即全微分的封闭积分为零, $\oint dZ = 0$ 。

(4) 任何一个状态函数都是其它状态变量的函数。但系统的性质中哪些性质作为状态变量,哪些性质定为状态函数,这要由处理问题时的需要和方便来决定。

四、过程和途径

在一定条件下,系统从一个状态变化到另一个状态的经过称为过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。根据变化途径的不同,给过程以不同的名称。下面介绍几种常见的过程:

(1) 等温过程 变化过程中,系统的始态和终态的温度相等,并等于环境的温度,即 $T_1 = T_2 = T_{\text{ex}} = \text{恒值}$ 。

(2) 等压过程 变化过程中,系统的始态和终态的压力相等,并等于外压,即 $p_1 = p_2 = p_{\text{ex}} = \text{恒值}$ 。

(3) 等容过程 系统在不变的体积中发生状态变化的过程。

(4) 绝热过程 在变化过程中,系统与外界没有热交换。

(5) 循环过程 系统从一个状态出发,经历一系列变化又回到原来状态。其特点是系

统的任何状态函数在过程前后不变,例如 $\Delta p = 0, \Delta T = 0$ 等。

系统由某一始态变到某一终态,可以通过不同的途径来完成。例如,某一定量理想气体由始态(300K, 101kPa, 15dm³)变到终态(900K, 303kPa, 15dm³),可以通过图 1-1 所示的两个途径来实现。

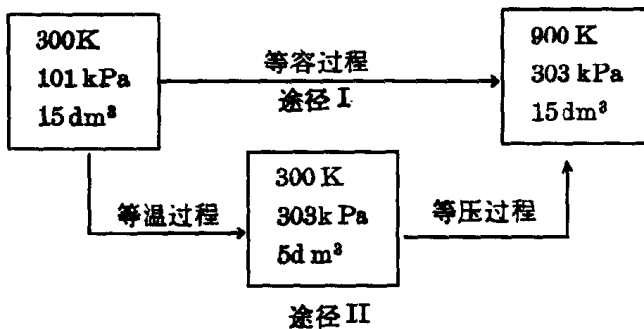


图 1-1 过程可通过不同的途径来完成

显然,尽管途径不同,状态函数的变化只与始态和终态有关,而与变化的途径无关。如上例中,系统的 $\Delta T = 600\text{K}; \Delta p = 202\text{kPa}; \Delta V = 0$, 不因

途径不同而改变。状态函数的这一特点,在热力学中有广泛的应用。例如,不管实际过程如何,可以根据始态和终态选择理想的过程建立状态函数间的关系;可以选择较简便的途径来计算状态函数的变化等等。这种处理方法是热力学中的一种重要方法。

五、热力学平衡

热力学所研究的状态主要是平衡态。设系统在一定的环境条件下,经过足够长的时间,系统各部分可观测到的宏观性质都不随时间而改变;此后即使切断系统与环境间能量与质量的传递,系统的宏观性质仍不改变。这时我们就说系统达到了一个平衡状态。

热力学平衡系统必须同时实现四个方面的平衡:

- (1) 热平衡 系统的各个部分和环境的温度均相等。
- (2) 力平衡 系统各部分之间及系统与环境之间,没有不平衡的力存在,宏观上看,不发生相对的运动。即在不考虑重力场影响的情形下,系统的各个部分的压力都相等。
- (3) 相平衡 系统中各个相可以长时间共存,即各相的组成及数量不随时间而变。
- (4) 化学平衡 系统的组成不随时间而改变。

以后的讨论若不特别注明,则我们所指的系统处于定态,都是指这种热力学平衡的状态。从微观上看,系统达到平衡并非粒子的运动趋于停止,而只是粒子运动的统计平均值不随时间而变。例如气体到达平衡时,其温度和压力各有定值,是由于分子的运动速度或能量获得稳定的统计分布;化学反应系统到达平衡时,各物质的组成能够保持恒定,是因为正反应速率等于逆反应速率。因此,物理化学中的平衡在微观上是动态平衡。

这里所谓的平衡是个相对概念,绝对的平衡是不存在的。系统能够处于暂时的、相对的平衡这一事实,在自然科学的研究中起着非常重要的作用。物理化学中,正是在研究有均匀温度、压力和组成(即满足热平衡、力平衡和化学平衡条件)这类相对平衡系统的基础上,揭示出各种物理化学过程的规律。

§ 1-3 热 和 功

我们知道,温度不同的两个物体相接触时,它们之间就会产生能量传递。经过一段时间后,两物体的温度就相等了。由于系统与环境存在温度差而进行的能量传递称为热。一个隔离系统,即使系统内部发生了变化,比如发生了化学反应,因而引起了系统自身温度的改