

物理化学原理(卷一)刘叔仪主编

热力学与 化学热力学

RELIXUEYUHUAXUERELIXUE

刘 叔 仪 编 著
湖南科学技术出版社

物理化学原理(卷一)

刘叔仪主编

热力学与化学热力学

刘叔仪编著

湖南科学技术出版社

一九八一年·长沙

热力学与化学热力学

刘叔仪 编 著

责任编辑：刘孝纯

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1981年11月第1版第1次印刷

开本，850×1168毫米 1/32 印张，10.25 插页，1 字数：270,000

印数：1—4,300

统一书号：13204·42 定价：1.50元

JY11/146/28

序

为了培养青年科研人员，中国科学技术大学曾为地球化学、稀有元素、放射化学、化学物理等专业开设《大物理化学》课程，其目的在于使学生掌握实验研究及初级理论研究所必需的物理化学基本知识及理论方法，着重培养学生分析思考问题的能力，并能读懂中级理论水平的物理化学文献资料。为此，本书的作者主编了一部《大物理化学》，共分为四卷（1964）：

卷一 热力学（与化学热力学）；

卷二 物质结构与统计热力学；

卷三 化学动力学与物态学；

卷四 电化学、表面与胶体。

它们在1966年以前均被用作教材，当时参加任教的同志有陈世芝、伏羲路、陆集平、许澍谦等。在编写中得到了陈世芝同志的一些协助。

目前出版的这本《热力学与化学热力学》就是由上述《大物理化学》的卷一整编而成的。它着重严谨论证；同时将热力学中的一些传统教学难题，都从科研的角度提高到理论水平加以认真处理和解决。这样作的结果仅以1966年的一次课堂小测验为例：

时间 15分钟。

考生 27人。

考题 可逆绝热曲线互不相交（注：这是熟知的），用可逆绝热曲线能织成物体的状态曲面。由此你有什么发现？

目的 要求学生自己发现有一个态函数（熵）存在。

成绩 完全得出正确答案者14人；在理想气体基础上得出正确答案者10人；得不出答案者3人。

可见教学效果是令人鼓舞的。

值此书出版之际，作者谨希受教于海内外的同行们。如蒙指出书中错误或不当之处，深表谢意。

刘叔仪

1980年于中国科学技术大学

目 录

绪论	(1)
第一章 热力学系统的状态与过程	(3)
§ 1 热力学系统的状态	(3)
§ 2 可逆过程	(6)
§ 3 功与全微分	(11)
第二章 热力学第一定律	(14)
§ 1 态函数与态空间	(14)
§ 2 热力学第一定律	(17)
§ 3 理想气体的热力学性质与可逆过程	(21)
第三章 热化学	(25)
§ 1 热效应与盖斯定律	(25)
§ 2 标准生成热	(29)
§ 3 反应热与温度的关系——基尔戈夫定律	(31)
第四章 热力学第二定律	(35)
§ 1 卡诺原理与绝对温标	(35)
§ 2 可逆过程热力学第二定律	(39)
§ 3 可逆过程热力学第一、二定律的合律与熵	(43)
§ 4 不可逆过程热力学第二定律	(50)
§ 5 热力学第二定律总结	(59)

第五章	恒温过程与判据	(62)
§ 1	自由能与功函	(62)
§ 2	理想气体的恒温态函数变化计算	(68)
§ 3	大分子材料与固体的恒温力学过程	(71)
第六章	均匀物质的热力学关系及其应用	(75)
§ 1	均匀物质的特征热力学关系	(75)
§ 2	(T, V) 与 (T, P) 两空间内的非特征热力学关系	(80)
§ 3	热容理论	(82)
§ 4	等焓过程与焦耳-汤姆生效应	(87)
第七章	化学热力学的第一、二合律与化学位	(95)
§ 1	恒温恒压系统的偏摩尔态函数——偏摩尔数量	(95)
§ 2	化学热力学的第一、二合律与化学位	(100)
§ 3	复相平衡条件	(106)
§ 4	单元二相平衡——克莱普朗方程	(111)
第八章	溶液	(115)
§ 1	溶解热效应	(116)
§ 2	理想溶液与实际溶液	(118)
§ 3	溶液相图与分馏原理	(120)
§ 4	非电解质稀溶液的依数性质	(128)
第九章	化学位的对数表达式与逸度、活度、自由能	(137)
§ 1	实际气体元的化学位与逸度	(138)
§ 2	溶液元的化学位与活度	(146)

§ 3	分配定律、亨利定律与拉乌尔定律的推导	(153)
§ 4	二元系的自由能成分关系——平衡相 结构与互溶判别条件	(157)
第十章	恒温反应式与化学平衡	(165)
§ 1	恒温反应式与平衡常数	(165)
§ 2	理想气体反应与低压复相反应的平衡 常数公式	(171)
§ 3	压强对平衡常数的影响	(174)
§ 4	低压气体反应的平衡计算例题	(176)
第十一章	温度对平衡常数的影响与热力学 第三定律	(180)
§ 1	恒压反应式——温度对平衡常数的影响	(180)
§ 2	热力学第三定律与平衡计算	(187)
§ 3	熵与平衡计算	(189)
第十二章	相律与单元系的纯相平衡	(193)
§ 1	符号定义	(193)
§ 2	简单相律	(194)
§ 3	化学相律	(197)
§ 4	单元系的纯相平衡	(206)
第十三章	恒压二元系相平衡	(210)
§ 1	恒压二元系的相律与相平衡关系	(210)
§ 2	简单共晶系与包晶系	(213)
§ 3	固溶体与部分固溶二元系	(221)
第十四章	恒压三元凝聚相平衡	(225)
§ 1	三元系的成分表达	(225)

§ 2 恒温恒压三液系——共轭溶液与结 线杠杆	(227)
§ 3 恒压三元凝聚系	(231)
第十五章 热力学状态场论与几何表象	(235)
(I) (ϕ簇) 与不变定律	(235)
数学附录	(236)
§ 1 绪论	(243)
§ 2 可逆状态空间	(244)
§ 3 流压系统热力学方程组的状态场论表达	(246)
§ 4 态函数在单相态空间内的分布性质 与单相热力学现象的连续性	(249)
§ 5 物质状态属性(态函数)随物质状态的 延伸而延伸	(257)
§ 6 热力学的学科方程——第一、二定律合成 的不变定律	(260)
(II) 复相化学判据理论	(264)
§ 7 复相化学热力学特征函数的不变定律	(264)
§ 8 热力学判据的正交原理	(268)
§ 9 自由能簇中的恒 T, P 复相过程判据	(271)
§ 10 自由能簇中的恒 T, P 化学反应判据	(276)
(III) 多元系n维相图的分割原理(镶加原理)	(282)
§ 11 多元系 n 维相图的分割原理	(282)
§ 12 恒压四元完全固溶系的四度空间相图 (T, x_B, x_C, x_D)理论详解	(286)
附录: 热数据与熵数据方法表册	(292)
参考资料	(322)

绪 论

人们在生产实践中看到，原料经过某些物理化学力学过程变成了产物。其中有物质种类的变化，物体温度、体积、压强等状态的变化，物体与物体之间热的交换、电的交换与力学能的交换，等等。为了发展生产，要求控制这些自然现象，利用各种仪器来观测这些现象，研究这些物体，找寻这些现象之间的相互关系，进行概括分析，加以归纳抽象，从中得出规律。热力学就是这样发展而成的。

经典热力学的实验方法是一种宏观方法，它的特点是：

就宏观现象论宏观现象，研究宏观现象之间的关系与规律。

结果发现，实际中所涉及的物理、化学、力学等特性量之间有一些规律性的联系，这些量是：

温度： T ；

体积： V ；

压强： p ；

物质量：如 n = 摩尔数；

浓度：如 x = 摩尔分数；

.....；

热量： Q , δQ ；

功量： A , δA 。

热力学是一门严谨的自然科学，它只有从现象中归纳出的三个定律和热力学现象的数学特点，而不作零碎的假设。由于它的这种严格性，使经典热力学本身能肯定的规律和关系，只局限于以平衡态（或称可逆状态）为基础的规律和关系。本书本卷中，将只讨论经典热力学，仅就宏观论宏观。这门科学虽然在数学结

构上比较简单，但是它的严谨性对于物理学和物理化学，都是很好的入门锻炼。爱因斯坦对经典热力学的评价是：

“一种理论的前提的简单性越大，它所涉及的事物的种类越多，它的应用范围越广，它给人们的印象也就越深。因此，经典热力学对我造成了深刻的印象。我确信，这是在它的基本概念可以应用的范围内决不会被推翻的唯一具有普遍内容的物理理论”（爱因斯坦文集，第一卷，第15页）。

物质既然是由分子、原子、离子、电子及核内粒子等所组成的，一摩尔物质的微观状态的细节描写既然需要很多很多（ 10^{23} 的二十几次幂以上）的微观变量，那么，为什么宏观现象中只有 p, V, T 等为数不多的（有时只有一两个）变量？对此问题可以这样来看，例如：

眼力很好的观测者由温度计上读定一个温度数值所需的时间不会短于 10^{-2} 秒，而在此时程内，分子中的原子振动大约经过了 10^{12} 个周期。因此，宏观观测到的物体性质，只是微观粒子运动性质的某种平均表现。微观变量的数目虽然多得很，但在消除了细节情况的平均表现中，所能反映出来的就少得很。这便是热力学中的那些为数很少的宏观性质： P, V, T 等。

所以说，热力学，作为一门由宏观实验中所产生出来的科学，它所研究的物体性质是相对于微观情况而言的平均性质，即宏观性质。至于宏观性质和微观性质如何具体地联系，这要在统计热力学中去讨论。现在是着重于就宏观论宏观。

热力学系统的状态与过程

§1 热力学系统的状态

(一) 系统

将含有宏数（如 10^{23} ）微观粒子（分子、原子、离子、电子等）的研究对象物，称为**系统**，例如**气体系统**。而对系统作观测的各种仪器，包括热源与做功物，总称之为**环境**。系统可按各种条件分类。例如，**闭系与开系**：与环境只有能量交换而无物质交换的系统，称为**闭系**；如有物质交换，则称为**开系**。

(1) **恒温系统**：为保持系统的温度不变，可以用热容很大的热源，以使系统与热源之间有限大的热交换不影响热源的温度。也就是说，系统由于某种物理化学变化而放热或吸热时，热源能适应地吸热或放热，以使两者的温度相等且不变。这种理想热源，看来是经典热力学的一种思考方法，它等价于一个有能源供应和调整的温度控制器。

(2) **绝热系统**：热交换为零的系统（功交换不一定为零）。

(3) **孤立系统**：与环境完全隔绝、没有热功交换的系统。

上述各系统都是一些模型系统，在实际上，只能作到逼近于这些条件的系统。

(二) 平衡态

这是指**整个系统**的平衡态。热力学平衡条件是概括性的平衡条件。当一个系统处于热力学平衡态时，它必须满足各种平衡条件，即，

(1) 力平衡条件:系统与环境之间不相互作用功.例如气体内部各处的压强相等,内压力与反向外力相等,且三者不随时间而变.

(2) 热平衡条件:系统内部的温度均匀,而且等于热源温度,两者不随时间而变.

(3) 相平衡条件:后详.

(4) 化学平衡条件:后详.

系统在热力学平衡态下的宏观性质,称为**平衡态性质**.只有 (P, V) 一组静力学变量的系统,称为(静)流压系统.对于只有热学过程和力学过程的均匀流压系统,热力学平衡态条件可作:

- (1) 宏观性质的空间分布均匀;
 - (2) 宏观性质不随时间改变;
 - (3) 此时: $f(T, P, V) = 0$.
- } (1)

(三) 平衡状态方程

(1) 式中 $f(T, P, V) = 0$ 的关系,代表均匀流压系统的热力学平衡态条件,式中的 (P, V, T) 三个平衡态性质的数值,是在(A)、(B)两个实验条件下测出的.也就是,实验证明, (P, V, T) 三个平衡态性质中,只有两个是独立的,三者之间有一个平衡条件方程 $f(P, V, T) = 0$,这个关系一般叫做物态方程或状态方程,即平衡状态方程:

$$\left. \begin{array}{l} f(P, V, T) = 0 \dots\dots\dots \text{一个方程;} \\ (P, V, T) \dots\dots\dots \text{三个平衡态性质;} \\ f = (3 - 1) = 2 \dots\dots\dots \text{状态自由度.} \end{array} \right\} (2)$$

独立变量的数目叫状态自由度 f .对于理想气体,则有

$$PV = nRT. \quad (3)$$

这是理想气体(的平衡状态)方程, R 为理想气体常数(注).

【注】 $R = 8.3143 \times 10^7$ (尔格)(摩尔) $^{-1}$ (K) $^{-1}$
 $= 8.3143$ (焦尔)(摩尔) $^{-1}$ (K) $^{-1}$
 $= 1.9872$ (卡)(摩尔) $^{-1}$ (K) $^{-1}$
 $= 0.082054$ (升×大气压)(摩尔) $^{-1}$ (K) $^{-1}$.

冰点: $0^\circ\text{C} = 273.150\text{K}$ ——一般约化为273.2,以用于对精确度要求不高之处,在研究工作中,现行国际标准采用三相点.

(四) 一个平衡态是一个点子

例如，对于一摩尔理想气体，下面是两个不同的平衡态：

$$(P, V, T)_1 = (2, 3, 6R^{-1}) \dots \dots (\text{平衡态1});$$

$$(P, V, T)_2 = (1, 1, R^{-1}) \dots \dots (\text{平衡态2}).$$

而下面 (P, V, T) 值就根本不是平衡态：

$$(P, V, T) = (1, 2, 3R^{-1}) \dots \dots (\text{非平衡态})$$

1, 2两个平衡态各是 (P, V, T) 坐标系中的、满足 $PV = RT$ 关系的点子。状态方程 (如 $PV = RT$) 在 (P, V, T) 坐标系中的几何图像是一个曲面，称为**状态曲面**，它的热力学意义是：

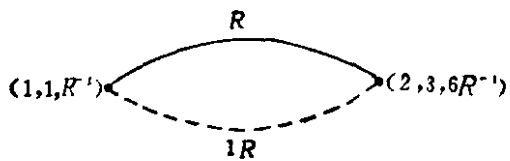
(1) 状态曲面内的一个点，代表系统的一个平衡态。例如， $(2, 3, 6R^{-1})$ 与 $(1, 1, R^{-1})$ 这两个点，就代表着理想气体的两个平衡态；

(2) 系统的一切平衡态的代表点，**填满**状态曲面；

(3) 状态曲面上的一段曲线所描写的状态变化过程，称为**可逆过程**。例如：

R 表示可逆过程，轨迹在状态曲面之内；

IR 表示不可逆过程，轨迹在状态曲面之外。



(五) 热力学坐标系

用状态曲面来描写平衡态与可逆过程，其优点是概念明晰。然而，曲面上的曲坐标关系却过于复杂，而且 (P, V, T) 三个平衡态性质中只有两个是独立的，用两个就能够描写一个平衡态，例如上述的：

(态2)： $(P, V)_2 = (1, 1)$ ；必然 $T = R^{-1}$ 。

所以，热力学中用来描写平衡态的坐标系，是由**独立的**平衡态性质所定义的直线坐标 (欧几里德几何坐标)，如： (P, V) ，或 (T, P) ，或 (T, V) ，皆可任选作一个系。例如，用 (P, V) ，这是说将状态曲

面连同它的 (1)、(2)和(3) 三项热力学意义影到 (P, V) 平面内。 (P, V) 坐标系中的 P 和 V ，它们不是一般的 P 和 V ，而是平衡态下的 P 和 V 。以后，将按热力学习惯采用独立的平衡态变量所定义的直角坐标系，称为**热力学坐标系**。因而，在热力学坐标系中，有

- (1) 一点代表一个平衡态；
 - (2) 可逆过程是一段曲线或直线；
 - (3) 可逆过程不是平衡态。
- } (A)

(A) 式的概念，贯穿于整个可逆过程热力学，它包括化学系统在内。此时，热力学坐标系包括化学变量，自由度或独立变量数可能超过 $f = 2$ 。这些细节情况的分析，后述从略，在第十五章再详加论证。但有关的几何方法，将在第二章中继续作些必要的阐述。下述的“态”或“状态”是指平衡态。

§2 可逆过程

系统状态的变化称为过程。

如果系统所在的初平衡态被破坏后，又达到一个终点平衡态，则初终两态之间的过程，只能是某种动力过程。因为实际的状态变化，必须通过某种动力过程才能发生。系统在动力过程中的每一个中间态都是非平衡态。但动力过程可能有各种速率。当系统的状态变化速率趋近于零而不等于零时，则此过程称为**准静态过程**。

可逆过程，在此指准静态可逆过程，它有两个定义条件：

- (1) 速率为无限慢；
- (2) 有二向重演性。

所谓二向重演性指的是：正过程定下一条轨迹，可以使反过程在同一轨道上回来，即反过程是正过程在反方向上的重演。因为速率为无限慢，所以系统在每一个中间状态附近所逗留的时间都很长，这样每一个中间态都差不多（“准”）是一个不变的状态，即差不多是一个平衡态，不准确的是一个变化速率等于零的平衡态。这

里，将这种准静态可逆过程的中间态称为**准平衡态**。它与平衡态有着无限小的差别，其热力学意义是：

(1) 准平衡态指示有一个状态变化过程存在，虽然它的速率为无限慢。

(2) 在肯定有过程存在的前提下，无限小的差别可以不计，则：

① 可逆过程的轨迹曲线是热力学平衡态坐标系中的一段曲线或直线（而不是一个点）；

② 可逆过程中的平衡态性质变化可以用状态方程或其他平衡关系式作计算。

这点，是作习题时要用的关系。

可逆过程的概念，是物理化学中广泛涉及到的一个概念，因此必须先进行较详细的讨论，甚至要大致地提一提以后才作理论处理的各种过程，诸如下例：

(一) 气体的可逆恒温膨胀过程(图1—1)

如有过程，气体的内压 $P(\text{内})$ 与外压 $P(\text{外})$ 不能相等。在膨胀过程中，必须使

$$P(\text{内}) > P(\text{外})。$$

当 $P(\text{内}) \gg P(\text{外})$ 时，过程为不可逆过程，以高速发生。为使两个可逆过程条件被满足，必须

(1) 内外压强差为无限小，以使过程为无限慢；

(2) 系统在过程中不遇到摩擦阻力，以使过程能二向重演。

在这些条件下，正过程的压强关系为

$$P(\text{外}) = P(\text{内}) - dP。$$

略去无限小，则准平衡条件为

$$P(\text{外}) = P(\text{内}) = P_{\text{正}}。$$

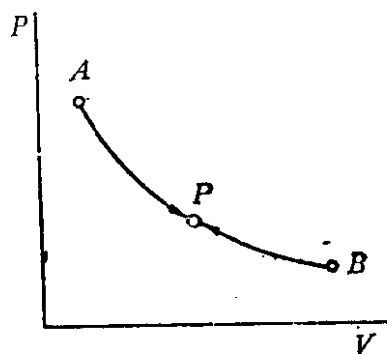


图1—1 气体的可逆恒温膨胀过程

因为没有摩擦阻力，所以反过程与正过程重合，即：

$$P_{\text{正}} = P_{\text{反}} = (\text{平衡态之单值压强}) = P.$$

这样，对应于一个中间状态，才有一个单值压强 P ， P 值与过程方向无关（可逆性的实质），由正反方向皆可达到同一个 P 值。因此，气体的可逆恒温过程才能用热力学平衡坐标系 (P, V) 中的恒温曲线 AB (图1—1) 来描述；反之，如过程为不可逆过程，则中间状态与过程轨迹都不能用 (P, V) 平衡坐标系来描述。这就是说，不可逆过程是在 (P, V) 系之外。对于不可逆过程，功在膨胀中为

$$\int_A^B P(\text{外})dV = \int_A^B [P(\text{内}) - \Delta P]dV.$$

对于可逆过程， $\Delta P \rightarrow 0$ ，功为最大：

$$A = \int_A^B P(\text{外})dV = \int_A^B P(\text{内})dV = \int_A^B PdV,$$

$$\delta A = PdV. \quad (\text{注})$$

最后注意到：不具有二向重演性的准静态过程仍是不可逆过程。二向重演性的一般意义是：过程的任一个中间态都可以由正反两方向达到，正反过程重合，当系统回到原态时，系统中曾经发生过的一切改变都恢复。

(二) 可逆加热(或冷却)过程

可逆加热过程须有一个温度比系统温度高 dT 的变温热环境。在过程中，热源与系统之间保持 dT 温差，热源温度以无限慢的速率上升。或者说，用无限多个温度逐次相差 dT 的热源，将过程分为无限多段，而每一段用一个热源；冷却时，在反方向上重复同样的理想实验程序。

关于热力学的这类可逆过程的理想实验程序，有必要指出如下三点：

【注】 这个可逆微功表达式，对任一形状的流压系统皆可证明，对于活塞内的气体，

$$\delta A = (P \times \text{活塞面积})(\text{位移}) = P(\text{面积} \times \text{位移}) = PdV.$$