

高等学校教学参考书

# 热力学·概念·原理·题解

肖青 刘水华 杨永华 编

吉林科学技术出版社

高等学校教学参考书

# 热 力 学

## 概念 原理 题解

肖青 刘水华 杨永华 编

吉林科学技术出版社

380

高等学校教学参考书

热力学 概念 原理 题解 肖青 刘水华 杨永华 编

---

责任编辑：吕广仁

封面设计：杨玉中

---

出版 吉林科学技术出版社 787×1092毫米 32开本 14,375印张

插表 2页 314,000字

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

发行 吉林省新华书店 印数：2008册 定价：4.10元

印刷 长春市东新印刷厂印刷 ISBN 7-5384-0128-8/TK·4

---

GF38/13

## 前 言

本书介绍热力学的基本原理及其在物理学和化学方面的应用，可作为高等院校物理、化学系的学生在基础课中学习热力学内容时的参考书，也可作为社会读者自学参考书。

全书共分八章，每章扼要地讲述基本原理，引出重要的概念和运算公式。为了巩固和加深对基本理论和基本概念的理解，为了培养和提高分析问题和解决问题的能力，我们选编了一定数量的习题并全部做了解答，附于每章之后。其中注有“\*”号的题目，选自国内高等院校、科研单位近年来招考研究生的试题及出国留学学生复试试题，因此本书不仅对正在学习基础课的大学生有所助益，而且对于报考研究生的学生和青年也有参考价值。

考虑到国际单位制通用之前，学生应该能对各种单位制进行换算，因此本书在使用单位制上未求一致。

本书第一、二、四、五及六（§ 1，§ 3）章由肖青、刘水华编写，第三、六（§ 2，§ 4，§ 5）、七及八章由杨永华编写。

赵振业副教授审阅了本书第一、二、四、五及六（§ 1，§ 3）章，提出许多宝贵意见，编者表示感谢。杨永华同志对全书进行了校订。

由于水平有限，书中存在的缺点错误，请读者批评指正。

编者

## 本书主要符号

- $A$  表面积  
 $a$  活度, 范德华常数  
 $a_{\pm}$  离子平均活度  
 $B$  磁感应强度  
 $b$  范德华常数  
 $c$  热容量, 当量浓度  
 $C$  比热  
 $C_P$  定压热容  
 $C_V$  定容热容  
 $\tilde{C}_P(\tilde{C}_V)$  摩尔定压(容)热容  
 $D$  电位移  
 $d$  全微分  
 $d$  微小变化  
 $E$  电场强度, 电池电动势, 电压  
 $E^0$  电池的标准电动势  
 $E_l$  液体接界电势  
 $e$  电子电荷(单位电荷)  
 $F$  自由能, 法拉第常数  
 $f$  自由度、逸度  
 $G$  吉布斯函数  
 $g$  气态物质, 重力加速度  
 $\tilde{G}$  摩尔吉布斯函数  
 $H$  焓, 磁场强度

$I$	离子强度, 电流强度
$J$	焦耳
$K$	组元数, 独立组分数, 平衡常数
$k$	压缩系数
$L$	电导
$\overline{L}$	电导率
$l$	长度, 液态物质
$M$	分子量, 磁化强度
$m$	质量, 重量摩尔浓度
$N$	粒子数
$n$	摩尔数
$P$	压强, 电极化强度
$P_c$	临界压强
$P_r$	对比压强
$Q$	热量
$q$	电量
$R$	独立化学反应数, 气体常数, 电阻
$r$	距离, 半径
$s$	固态物质
$S$	熵, 物种数
$T$	绝对温标, 开尔文温度
$T_c$	临界温度
$T_r$	对比温度
$t$	时间, 理想气体温标, 迁移数
$U$	内能, 离子淌度
$u$	速度
$V$	体积, 电压

$V_c(V_r)$	临界 (对比) 体积
$W$	功, 重量
$x$	摩尔分数
$Z$	离子价数
$\alpha$	电离度, 膨胀系数, 反应进度
$\beta$	压强系数
$\gamma$	热容商 $\left(\frac{C_p}{C_v}\right)$ , 活度 (逸度) 系数
$\sigma$	表面张力
$\rho$	密度
$\theta$	任意温标
$\mu$	化学势
$\nu_i$	反应中 $i$ 组元的计量系数
$\phi$	相数
$\phi^0$	标准电极电势
$\phi$	电极电势
$\varepsilon$	介电常数, 制冷系数
$\eta$	热机效率
$\Lambda$	当量电导
$\lambda$	离子当量电导

# 目 录

第一章 温 度	1
§ 1 物理系统的状态和决定它的物理量	1
§ 2 热动平衡与温度	2
§ 3 温 标	7
§ 4 物态方程	9
§ 5 膨胀系数 $\alpha$ 、压强系数 $\beta$ 、压缩系数 $k$	12
习题解	13
第二章 热力学第一定律	21
§ 1 基本概念	21
§ 2 系统所做的功	22
§ 3 热力学第一定律	25
§ 4 热容量及比热	29
§ 5 绝热过程的微分方程、两种热容之比	32
§ 6 气体的内能	34
§ 7 循环过程及卡诺循环	39
习题解	42
第三章 热化学	67
§ 1 化学反应的热效应	67
§ 2 盖斯 (Гесс) 定律	69
§ 3 几种热效应	70
§ 4 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	73
§ 5 非等温反应	76
习题解	77
第四章 热力学第二定律	101
§ 1 热力学第二定律、基本原理表述	101



§ 2	卡诺定理	104
§ 3	热力学温标	106
§ 4	熵	108
§ 5	熵增加原理	112
§ 6	自由能、吉布斯函数	114
	习题解	116
<b>第五章</b>	<b>热力学函数</b>	<b>140</b>
§ 1	独立变量的选择与热力学函数	140
§ 2	热力学基本函数的确定	145
§ 3	特性函数	148
§ 4	热力学定律的应用	151
	习题解	157
<b>第六章</b>	<b>相变平衡</b>	<b>193</b>
§ 1	热动平衡条件	193
§ 2	相律	198
§ 3	单元复相系的平衡	202
§ 4	二元系相图	214
§ 5	三元系相图的平面表示法	219
	习题解	221
<b>第七章</b>	<b>化学平衡</b>	<b>299</b>
§ 1	化学反应的方向与限度	299
§ 2	化学反应等温方程式	301
§ 3	平衡常数的表示式及理论产率的计算	304
§ 4	标准生成吉布斯函数与平衡常数计算示例	310
§ 5	各种因素对平衡的影响	317
§ 6	同时平衡	325
	习题解	327
<b>第八章</b>	<b>电化学</b>	<b>368</b>
§ 1	电解质溶液	368

§ 2	可逆电池电动势	384
§ 3	可逆电池热力学	388
§ 4	电极电势及标准电极电势	390
§ 5	可逆电极的类型	393
§ 6	电池的类型	395
§ 7	电动势测定的应用	398
	习题解	401

# 第一章 温 度

## § 1 物理系统的状态和决定它的物理量

热力学是从宏观现象出发研究热力学系统（或叫体系）的宏观状态及其变化规律的一门科学。在研究和物理系统的性质有关的问题时，特别是在研究关于系统内部的平衡问题时，我们每次都应当确切地规定我们所研究的是一个什么样的具体系统。以一定的方式把我们所研究的系统从所有物体中划分出来，并且给出所研究的系统的状态参量和所处的外界条件。

热力学中最常见的量可以分为两大类。一类为广延量，一类为强度量。

设想将一处于热力学平衡的系统分为相等的两部分。如果一个热力学量对其一部分的数值和对整个系统的数值相等，则这个量便叫做强度量。此处所指的强度量指的是与总质量无关仅由系统的内在性质所决定的量。如果一个热力学量对其一部分的数值等于整个系统的数值的一半，则这个量叫做广延量。换句话说，广延量与系统的总质量成正比，强度量与质量无关。例如，气体的体积  $V$ ，液体薄膜的表面积  $A$ ，磁介质的磁矩  $M$  都是广延量。另外，广延量除以总质量或总摩尔数后即成为强度量。如 1 克物质的体积或 1 摩尔物质的体积便是强度量。我们还可以举出一些强度量的例子，

如气体的压强  $P$ 、液体的表面张力  $\sigma$ 、磁场强度  $H$ 、以及温度  $T$  都是强度量。

通常在热力学的讨论中，为了方便起见，我们还用如下的方法来确定各物理量之间的关系。当描述所研究系统的热力学状态时，由与系统相互作用着的外物的位置所确定的物理量叫做该系统的外参量。由系统的内部状态所确定的量叫做该系统的内参量。

例如，气体封闭在容器内时，我们所研究的系统就是由分子组成的气体。它与容器壁相互作用着。器壁上某部分的气体压强是气体分子的速度及器壁位置的函数，这是因为气体分子与器壁的相互作用力与它们的速度有关，所以我们认为压强是内参量。

对于任何一个所研究的系统，都可以引入它的定义：

由外物状态所确定的物理量，或者是这些量的函数的物理量，是与该系统相互作用着的外物的广义坐标的函数，而与该系统的分子速度及位置无关，叫做外参量。

系统内所有分子的坐标及速度的任何函数构成系统的内参量。

例如，在重力场中的气体，气体的状态不仅与其温度及器壁的状态有关，而且还与重力有关。这是因为它依赖于外物重力源的位置。在电场中的气体场强是外参量，因为它决定于产生的电场，不取决于本系统内的电荷的位置。但气体的电极化强度则是内参量，它决定于气体分子中的电荷位置。

## § 2 热动平衡与温度

研究物体状态的一种特殊形态是平衡态。即在没有任何外界

条件影响之下物体各部分的状态在长时间内不发生变化。

我们考察热均匀系统。在盛有气体的密封容器内，气体所处的外界条件决定于容器壁的位置，即容器体积  $V$ 。而温度  $T$  及气体的压强则是内参量。处在体积不改变的容器内的气体如果起始的密度不是均匀的，则慢慢地其密度  $\rho$  趋为一致，所有各部分的压强也将趋向只与容器的体积、温度有关的某一确定值  $P = P(V, T)$ 。这就是我们所说的热动平衡。这种状态就叫做平衡态。对于物质的均匀系，在热动平衡时，气体的密度  $\rho$ ，压强  $P$  均只是体积  $V$  及温度  $T$  的函数。即系统所有的内参量都是我们所研究系统的外参量及温度的函数。

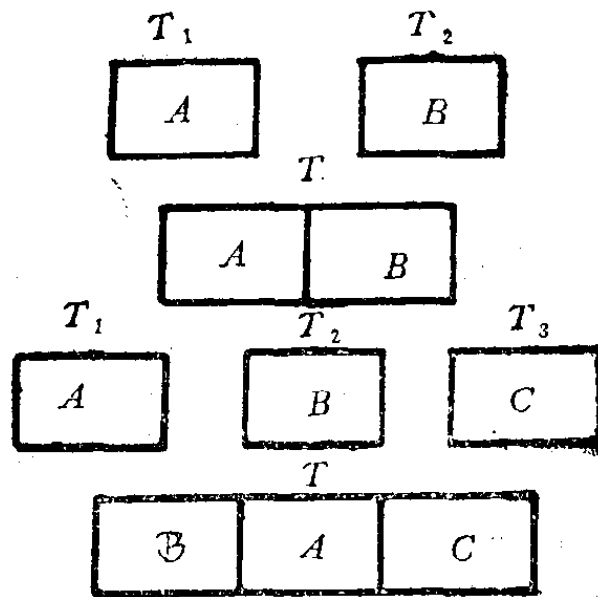


图 1—1.2

假设两个热力学系统  $A$  与  $B$ ，如图 1—1.2（上部）所示。原各处于一定的平衡态，当两个系统相互接触时，它们之间将发生热传导，实验告诉我们，热接触后两个系统的状态都将变化，经过一段时间，每个系统的状态便不再发生变化，这告诉我们  $A$ 、 $B$  最终达到了一个新的平衡态。

取三个热力学系统  $A$ 、 $B$ 、 $C$  做实验。如图 1—1.2(下部) 所示。将  $B$  和  $C$  互相隔绝开, 使它们同时与  $A$  热接触, 经过一段时间,  $A$  和  $B$  及  $A$  和  $C$  都将达到热平衡。这时若使  $B$  和  $C$  接触, 则可发现  $B$  和  $C$  的状态都不发生改变。这就告诉我们,  $B$  和  $C$  也处于热平衡。由此我们可知: 如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡, 则它们彼此也必定处于热平衡。这个结论通常被称为热力学第零定律。

设我们讨论的三个系统为质量一定, 化学成分单一的气体, 这种系统的平衡态可以用两个独立状态参量  $P$ 、 $V$  完全确定。由于系统  $A$  及系统  $B$  处于热平衡, 则描述它们的状态参量就不完全独立。由热平衡条件得:

$$F_{AB}(P_A, V_A; P_B, V_B) = 0 \quad (1-1)$$

同样  $A$ 、 $C$  处于热平衡有:

$$F_{AC}(P_A, V_A; P_C, V_C) = 0 \quad (1-2)$$

根据上述结论系统  $B$  和  $C$  必定处于热平衡, 所以必有:

$$F_{BC}(P_B, V_B; P_C, V_C) = 0 \quad (1-3)$$

因 (1—1) 式和 (1—2) 式都含  $P_A$ , 故可将  $P_A$  表为下式:

$$P_A = \varphi_{AB}(P_B, V_B, V_A); \quad (1-4)$$

$$P_A = \varphi_{AC}(P_C, V_C, V_A) \quad (1-5)$$

$$\text{则 } \varphi_{AB}(P_B, V_B, V_A) = \varphi_{AC}(P_C, V_C, V_A) \quad (1-6)$$

现在我们讨论  $\varphi_{AB}$ 、 $\varphi_{AC}$  的某些性质。我们知道 (1—6) 式和 (1—3) 式是等价的, 而 (1—3) 式中不含有  $V_A$ , (1—6) 式两边包含  $V_A$ , 那么则要求函数  $\varphi_{AB}$  及  $\varphi_{AC}$  具有下述形式:

$$\varphi_{AB} = \phi(V_A) [g(V_A) + f_B(P_B, V_B)] \quad (1-7)$$

$$\varphi_{AC} = \phi(V_A) [g(V_A) + f_C(P_C, V_C)] \quad (1-8)$$

我们从(1-7)和(1-8)式就可得到(1-3)式。(1-7)式中 $f_B$ 由 $P_B$ 、 $V_B$ 完全确定,是系统B的状态函数。(1-8)式中 $f_C$ 由 $P_C$ 、 $V_C$ 完全确定,是系统C的状态函数。将(1-7)和(1-8)式代入(1-6)式便有

$$f_B(P_B, V_B) = f_C(P_C, V_C) \quad (1-9)$$

将(1-8)式代入(1-5)式得:

$$P_A = \varphi_{AC}(P_C, V_A, V_C) = \phi(V_A) [g(V_A) + f_C(P_C, V_C)],$$

$$\text{故} \quad f_C(P_C, V_C) = \frac{P_A}{\phi(V_A)} - g(V_A)$$

上式右端只包含 $P_A$ 和 $V_A$ ,所以用 $f_A(P_A, V_A)$ 代之

$$\text{即} \quad f_C(P_C, V_C) = f_A(P_A, V_A) \quad (1-10)$$

由(1-9)和(1-10)两式可得:

$$f_A(P_A, V_A) = f_B(P_B, V_B) = f_C(P_C, V_C) \quad (1-11)$$

这是由热力学第零定律得到的结果。它表示互为热平衡的系统具有一个数值相等的状态函数。这个决定系统热平衡的状态函数我们定义为温度,用 $T$ 表示。

$$\text{则} \quad T_A = f_A(P_A, V_A)$$

$$T_B = f_B(P_B, V_B)$$

$$T_C = f_C(P_C, V_C)$$

温度是决定一系统是否与其它系统处于热平衡的宏观性质。它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。实验表明,若干个系统做为一整体达到热平衡后,如果再把它们分开,并不会改变每个系统本身的热平衡状态,即热接触只是为热平衡创造了条件,每个系统热平衡时的温度仅仅决定于系统内部的热运动状态,也就是说,温度反应了系统本身内部运动状态的特征,反映了组成系统的大量分子

的无规则运动的剧烈程度。

说明几个问题

1. 在本节我们所叙述的热平衡状态是不因时间改变而变的状态，并且认为这些状态所有内参量都是常数，但是内参量又是分子坐标及速度的函数。事实上在热动平衡时，由于分子热运动，分子坐标及速度也必定是随时间而变的，因此任何内参量也都要随时间而改变，但恒定的不是这些函数本身，而是它们在相当长时间内的平均值，这些平均值正是“在热动平衡时内参量之值。”热力学中的一切论断就是对这些平均值而言的。

2. 在热力学平衡时，系统所有的内参量都是系统的外参量及能量的函数。系统的状态不仅决定于外参量，而且还决定于另一些量，特别是可以取能量或温度做为这个量。至于取什么量这要根据具体情况而定。

3. 从温度的定义  $T = f(P, V)$  我们可以看到，温度并不是单值决定的。因为  $f(P, V)$  是任意函数，这样就可以用不同温标表明温度。在我们的定义中，只规定了温度的相等，但不能确定温度的高低。为了使高温和低温这两个概念有严格的物理意义，温度定义可补充如下：在外参量不变时，物体的温度随物体的能量增加而增加，这是由于在热动平衡时，系统的能量在各部分是完全确定的，当系统的总能量增加时，各部分的能量也增加。

4. 在我们引入温度概念时，实质上利用了系统的能量为其各部分能量之和的性质，即能量是广延量，而广延量具有可加性。

5. 引入温度而做出的一切推导都是对热动平衡而言的。温度是对自身处于平衡态的系统的整体或其中一部分规



定出来的。对于近于平衡态的系统温度只能作为一个近似的概念应用。对于非平衡态,温度的概念一般失去意义,例如发生放电现象的稀薄气体,当电流的增加时会引起平衡态的很大偏离,因此这里不能用一个一定的温度表征气体,从而要引入和电子热平衡相关联的电子温度的特殊概念,对于离子的激发则要引入离子温度的概念。

### § 3 温 标

温度的数值表示称为温标。我们现在讨论如何确定温度的数值。

温度的数值确定要用一种仪器,这种仪器叫做温度计。

理想气体温度计:

在温度的计量工作中实际采用理想气体温标作为标准温标,这种温标是用气体温度计实现的。实验告诉我们,对于气体温度仅是压强  $P$  和体积  $V$  的函数,  $T = f(P, V)$ , 因此有两种形式的温度计。

在气体的体积保持不变时,其压强随温度变化而改变,便称为定容气体温度计。 $f(P, V)$  可以表示为压强  $P$  的线性函数。

$$t_v = 100 \frac{P - P_0}{P_1 - P_0} \quad (1-12)$$

当  $t_v = 0$  时,  $P = P_0$  ( $P_0$  为冰点时的气体压强)

在气体压强保持不变时,其体积随温度变化而改变,便称为定压气体温度计。 $f(P, V)$  可以表为体积  $V$  的线性函数。