

普通高等教育“十三五”规划教材

JIANMING WULI HUAXUE

简明物理化学

赵国华 刘梅川 张亚男 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

JIANMING WULI HUAXUE

简明物理化学

赵国华 刘梅川 张亚男 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《简明物理化学》是为高等院校工科类专业编写的，是化工、材料、环境等专业的专业基础课，内容符合工科类专业的需要，理论推导简明扼要，例题结合工程实际，每章各知识点都有大量的练习题。本书内容涵盖了物理化学基础知识的各个方面，其中包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相平衡、化学平衡、化学反应动力学、电化学、胶体与界面化学。在知识点的分布和先后次序安排方面，力求突出前后内容的连贯性、系统性和严密性。在对具体内容的叙述方法上，力求通俗易懂，不拘一格。

《简明物理化学》可以作为高等院校化工、制药、材料、轻工、生物和环境工程等专业的教材，也可供相关专业的从业人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

简明物理化学/赵国华, 刘梅川, 张亚男主编. —
北京: 化学工业出版社, 2019.9
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-34679-7

I. ①简… II. ①赵… ②刘… ③张… III. ①物理化
学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 119404 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 陈 雨
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 刷: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 496 千字 2020 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

化学是一门创造性与实用性紧密结合的“中心学科”。化学学科不仅形成了完整的理论体系，而且为人类文明作出了巨大贡献。物理化学是化学的理论基础，是运用物理的理论和实验手段，结合数学的处理方法，来研究和解决化学中最基本问题的学科分支。因此，物理化学也被称为理论化学。

同时，物理化学又是化工、材料、生命、环境以及多个相关专业学生的基础理论课程，它在人才培养过程中发挥着重要作用，在交叉学科发展中的作用显得尤为突出。然而，我们在教学过程中发现，许多理工科专业学生谈及物理化学课程，往往觉得枯燥无味，深奥晦涩，理论要求高，数学推导繁多。事实上，物理化学所阐述的热力学定律、化学动力学均是源于自然中形成的基本科学原理，能够很好地去诠释日常生活现象、生产实例以及科学研究中一些具体化学反应的本质。为此，我们在教学中，有意识地设计和开发一些贴近实际生活的生动实例，引入物理化学课堂中。尝试通过对具体实例的分析和讨论，引出相关理论知识点的讲解，进而引导学生利用所学的理论知识去对一些物理化学例子、习题和实际问题进行解答和分析。

正是基于对这些教学理念的探索和实践，我们编写了这本《简明物理化学》教材。与传统的物理化学教材相比，本书的特色主要体现在：每一章开篇列出内容提要，表述言简意赅，提纲挈领，直奔主题，有利于引导学生抓住本章重点，深化掌握主要概念和原理；每一节以一个生动有趣的生产、生活或科学实验的案例为切入点，引人入胜，情趣盎然，生动地引出本节的主体内容，有利于克服经典物理化学教材中直叙抽象难懂理论的学习障碍；每一节结尾，设置了一段本节内容延伸的文献阅读内容，或者一道发散性的思考与讨论题，为学生深入思考相关知识原理留有足够的延展空间。在内容编排上，考虑到少学时物理化学课程，着重以化学热力学、化学动力学为理论基础，结合电化学、胶体与表面化学等内容，构成了本书总体框架，力求少而精；在概念、原理的阐述上，力求言简意赅，体现出简明的特点。同时，在例题和习题的编写上，也注重趣味性和案例性，体现出知识体系的启发性、实用性和可读性。

本书承蒙大连理工大学傅玉普教授的细心审阅，提出许多宝贵的修改建议，在此表示衷心感谢；在编写过程中，得到同济大学化学科学与工程学院物理化学教研室老师以及编者所在课题组研究生的大力支持和参与，谨此一并致以深深谢意。

由于编者水平所限，书中定有许多欠妥之处，恳请读者指正。

编者

2019年11月于同济

目 录

第 1 章 热力学第一定律 / 1

1.1 能量的转换形式——热与功····· 1	案例 1.3 鸣笛水壶的热量····· 15
案例 1.1 蒸汽机中的能量转换····· 1	1.3.1 焓····· 16
1.1.1 热····· 2	1.3.2 焓变 ΔH 的计算····· 16
1.1.2 功····· 3	1.3.3 C_p 与 C_V 的关系····· 18
1.2 热力学第一定律与热力学能····· 9	1.4 热化学与化学反应的焓变····· 21
案例 1.2 水升温的两种方式 ——加热与做功····· 9	案例 1.4 优异清洁燃料：甲烷还是 丁烷？····· 21
1.2.1 热力学第一定律····· 9	1.4.1 化学反应的热效应····· 21
1.2.2 热力学能 U 的微观理解····· 10	1.4.2 化学反应的标准摩尔焓变的 计算····· 23
1.2.3 热力学能变化 ΔU 的计算····· 10	1.4.3 基尔霍夫定律····· 27
1.3 焓与热容····· 15	习题 1····· 30

第 2 章 热力学第二定律 / 35

2.1 能量转换的方向和熵判据····· 35	2.2.1 热力学第三定律····· 47
案例 2.1 汽车的发动机效率是 多少？····· 35	2.2.2 规定熵····· 48
2.1.1 热力学第二定律····· 36	2.2.3 化学反应熵变的计算····· 48
2.1.2 熵····· 37	2.3 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能 判据及其计算····· 50
2.1.3 熵的本质····· 40	案例 2.3 氢气在空气中的燃烧（生成液 态水）是自发生反应吗？····· 50
2.1.4 等温过程熵变的计算····· 41	2.3.1 亥姆霍兹自由能····· 50
2.1.5 变温过程熵变的计算····· 43	2.3.2 吉布斯自由能····· 51
2.1.6 环境熵变的计算····· 44	2.3.3 ΔG 和 ΔA 的计算····· 52
2.2 规定熵与化学反应熵变的计算····· 47	2.4 各种热力学函数间的关系····· 56
案例 2.2 反应 $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ 会自发进行吗？····· 47	案例 2.4 石墨什么条件下可以

转化为金刚石?	56	2.4.3 基本关系式的推论	58
2.4.1 基本关系式	57	习题 2	61
2.4.2 麦克斯韦关系式	58		

第 3 章 多组分系统热力学 / 64

3.1 偏摩尔量	64	案例 3.4-1 海洋中 CO_2 组成标度的变化	79
案例 3.1 如何配制乙醇溶液?	64	3.4.1 两个经验公式	79
3.1.1 偏摩尔量的概念	65	3.4.2 理想液态混合物	82
3.1.2 偏摩尔量的测量方法	68	3.4.3 理想稀溶液	88
3.1.3 吉布斯-杜亥姆方程	69	3.4.4 稀溶液的依数性	90
3.2 化学势	71	案例 3.4-2 雪天为什么向路上撒盐?	90
案例 3.2 为什么染料会扩散?	71	3.5 真实液态混合物、真实溶液的热力学	95
3.2.1 化学势的概念	71	案例 3.5 为什么 NaOH 溶液的蒸气压比理论值小?	95
3.2.2 化学势与压力、温度的关系	72	3.5.1 真实液态混合物中任意组分 B 的化学势、活度、活度因子	95
3.2.3 化学势判据	73	3.5.2 真实溶液中溶剂和溶质的化学势、活度、活度因子	97
3.3 气体的化学势与逸度	75	习题 3	100
案例 3.3 为什么钢瓶中的压力小于理论值?	75		
3.3.1 纯组分理想气体的化学势	75		
3.3.2 混合组分理想气体的化学势	76		
3.3.3 实际气体的化学势与逸度	76		
3.4 理想液态混合物与理想稀溶液的热力学	79		

第 4 章 相平衡 / 103

4.1 相与相律	103	案例 4.3 如何分离煤焦油中的苯和甲苯?	114
案例 4.1 冷冻干燥是如何实现的?	103	4.3.1 二组分理想液态混合物的压力-组成图	115
4.1.1 相	104	4.3.2 二组分理想液态混合物的温度-组成图	117
4.1.2 相律	105	4.3.3 蒸馏与精馏原理	119
4.2 单组分系统	108	4.4 二组分真实溶液的气-液相图	121
案例 4.2 为什么棒冰在口腔中会融化?	108	案例 4.4 在汞面上加一层水能降低汞的蒸气压吗?	121
4.2.1 单组分系统的相图	108	4.4.1 二组分完全互溶真实溶液的气-液平衡相图	121
4.2.2 水的相图	110		
4.2.3 克劳修斯-克拉贝龙方程	111		
4.3 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	114		

4.4.2	二组部分互溶真实溶液的液-液平衡相图	124	4.6.1	形成完全互溶的固溶体系统	136
4.4.3	二组分不互溶双液系的气-液平衡相图	127	4.6.2	形成部分互溶的固溶体系统	137
4.5	二组分固态不互溶系统的液-固相图	130	4.7	三组分系统	141
案例 4.5	为什么感觉棒冰越吃越不甜?	130	案例 4.7	工业上怎样制取无水乙醇?	141
4.5.1	简单低共熔混合物系统的相图	130	4.7.1	三组分系统的图解表示法	142
4.5.2	有化合物生成的系统	132	4.7.2	一对液体部分互溶的三液平衡相图	143
4.6	二组分固态互溶系统的液-固相图	136	4.7.3	二盐一水相图	144
案例 4.6	如何制备高纯度材料?	136	习题 4		146

第 5 章 化学平衡 / 153

5.1	化学反应的平衡条件	153	5.2.3	标准平衡常数 K^\ominus 的测定	165
案例 5.1	为什么夏天鸡蛋壳会比较薄?	153	5.2.4	由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算标准平衡常数 K^\ominus	166
5.1.1	化学反应的平衡条件	154	5.2.5	平衡组成的计算	167
5.1.2	化学反应等温方程和标准平衡常数	155	5.3	影响化学平衡的因素	171
5.2	标准平衡常数及平衡组成的计算	159	案例 5.3	为什么蛋清煮的时候会变性,但在常温下保持液态?	171
案例 5.2	如何使金属不被空气氧化?	159	5.3.1	温度对化学平衡的影响	171
5.2.1	各类反应的标准平衡常数	159	5.3.2	压力和惰性气体对化学平衡的影响	173
5.2.2	相关化学反应标准平衡常数之间的关系	164	5.3.3	组成对化学平衡的影响	176
			习题 5		177

第 6 章 化学反应动力学 / 181

6.1	化学反应速率与浓度的关系	181	案例 6.2	古文物年代的确认	188
案例 6.1	强效漂白剂还是普通漂白剂?	181	6.2.1	一级反应	189
6.1.1	化学反应速率	182	6.2.2	二级反应	191
6.1.2	化学反应速率的测定	183	6.2.3	零级反应	193
6.1.3	化学反应的速率方程	185	6.2.4	n 级反应	194
6.2	简单级数反应的动力学规律	188	6.3	反应级数的确定和反应速率常数的计算	198

案例 6.3 为什么在工业中乙烯催化加氢的反应速率会随着乙烯浓度的增加而减慢? ...	198	6.6.1 碰撞理论.....	227
6.3.1 反应级数的确定.....	198	6.6.2 过渡态理论.....	228
6.3.2 反应速率常数的计算.....	205	6.7 溶剂对反应速率的影响.....	231
6.4 复合反应的动力学.....	207	案例 6.7 为何泡沫灭火器用溶解的硫酸铝和碳酸氢钠, 而不用固态硫酸铝和碳酸钠?	231
案例 6.4-1 为何砷是有毒的?	207	6.7.1 溶剂的笼效应.....	231
6.4.1 平行反应.....	207	6.7.2 溶剂自身性质对反应速率的影响.....	233
案例 6.4-2 工业合成氨为什么要在高温高压条件下进行?	209	6.8 催化剂对反应速率的影响.....	235
6.4.2 对峙反应.....	210	案例 6.8 稻谷降解过程的差异	235
案例 6.4-3 醒酒的奥秘	213	6.8.1 催化剂.....	235
6.4.3 连续反应.....	213	6.8.2 催化反应的基本原理.....	236
案例 6.4-4 煤气为什么会发生爆炸?	216	6.8.3 几种经典的催化反应.....	237
6.4.4 链反应.....	216	6.9 光化学反应动力学.....	241
6.5 温度对反应速率的影响.....	222	案例 6.9 为什么在阳光强烈的夏、秋季, 天空中会出现一种极淡蓝色的“烟雾”?	241
案例 6.5 为什么要在冰箱中储存食物?	222	6.9.1 光化学反应基本定律及量子效率.....	241
6.5.1 阿伦尼乌斯公式.....	222	6.9.2 分子的光化学过程.....	242
6.5.2 活化能.....	223	6.9.3 光反应动力学.....	243
6.6 基元反应速率理论.....	227	习题 6	244
案例 6.6 为什么烹饪都需要加热? ...	227		

第 7 章 电化学 / 250

7.1 电解质溶液.....	250	7.3 电解与极化.....	271
案例 7.1 为什么将铝箔放进嘴里会感觉到疼痛?	250	案例 7.3 如何生产彩色(氧化)铝?	271
7.1.1 原电池和电解池.....	251	7.3.1 电解与分解电压.....	271
7.1.2 电解质溶液的电导.....	252	7.3.2 极化作用.....	271
7.1.3 电解质溶液的离子活度.....	256	7.3.3 电解时电极的竞争反应.....	274
7.2 可逆电池的电动势及其应用.....	259	7.4 电化学的应用.....	276
案例 7.2 新型“水锂电”可使电动车行程达 400km?	259	案例 7.4 电鳗是如何产生电流的? ...	276
7.2.1 可逆电池.....	259	7.4.1 金属的电化学腐蚀.....	276
7.2.2 可逆电池的热力学.....	261	7.4.2 化学电源.....	278
7.2.3 电池电动势的产生.....	263	7.4.3 电化学在处理环境污染物方面的应用.....	279
7.2.4 电极电势.....	264	习题 7	280
7.2.5 电动势测定的应用.....	267		

8.1 界面现象及界面自由能·····	284	8.3 固体的界(表)面吸附·····	297
案例 8.1 为什么气泡、小液滴 都呈球形? ·····	284	案例 8.3 水蒸气如何液化到 玻璃上? ·····	297
8.1.1 界面现象与界面特征·····	285	8.3.1 吸附作用·····	297
8.1.2 表面能与表面张力·····	285	8.3.2 吸附曲线·····	298
8.1.3 弯曲表面上的附加压力·····	286	8.4 胶体性质和结构·····	301
8.1.4 弯曲表面上的蒸气压·····	289	案例 8.4 为什么在空气清新时能 看见蓝天白云? ·····	301
8.1.5 表面铺展和润湿·····	290	8.4.1 胶体分散系统·····	301
8.2 溶液的界(表)面吸附·····	293	8.4.2 胶体的结构·····	302
案例 8.2 为什么生活中很多 食物会产生泡沫? ·····	293	8.4.3 胶体的动力学和光学性质·····	303
8.2.1 溶液的界面吸附·····	293	8.4.4 溶胶的电动现象·····	304
8.2.2 表面活性剂·····	295	8.4.5 溶胶的稳定性和聚沉作用·····	305
		习题 8 ·····	307

第1章

热力学第一定律

内容提要

热力学是研究宏观系统的热现象和其他形式能量之间转换关系的科学。功和热是能量转换的两种方式，热力学第一定律认为， $\Delta U=Q+W$ ，即在能量转换过程中，其总值是不变的。

热力学第一定律可以用来计算各种过程中功和热的能量转换，包括等温过程、等压过程以及绝热过程等。在此基础上，又引出了焓变的概念，方便反应热的测量。焓是状态函数，系统在等压过程中吸收的热量全部用于增加系统的焓。

本章对物理变化和化学变化中热、功、热力学能以及焓的变化进行了详细的叙述。

1.1 能量的转换形式——热与功

案例 1.1 蒸汽机中的能量转换

人类在几千年前就学会了使用燃料生火取暖，却一直没有更大的突破。人力、动物力等都一直被用作动力源。随着人类对动力需求的进一步增加，18世纪中叶的一系列技术革命引起了从手工劳动向动力机器生产转变的重大飞跃，被称为工业革命。在工业革命时期，机器取代人力，大规模工厂化生产取代个体工场手工生产。工业革命产生的部分原因是因为蒸汽机的改良，而蒸汽机车也是因为蒸汽机的改良以及后人的应用而产生的。当时英国鼓励发明，并且在人口增加需要提高生产速度之时，便开始有人努力地改进生产设备，瓦特便是其中之一。瓦特改良蒸汽机引发了一系列技术革命，引起了从手工劳动向动力机器生产的转变，也成为引起工业革命的重要原因之一。譬如，蒸汽机车是一种以蒸汽引擎作为动力源的铁路机车，若没有蒸汽机的改良

便不可能有这项交通工具的诞生。

图 1.1 为蒸汽机工作原理示意图。蒸汽机中的蒸汽需要从一个高温热源吸收热量 Q ，这个高温热源是一个使用木头、煤、石油或天然气，甚至垃圾，作为热源产生高压蒸汽的锅炉。在蒸汽吸热膨胀之后，滑动阀（起加压和排气的作用）来到汽缸的左面，推动活塞向右运动，右面汽缸中的蒸汽通过转换阀的排气口排出（这就是为什么老式蒸汽火车是从两个前轮冒着白气的原因）。活塞运动到右面顶点后，由飞轮上的一个连动机构作用于滑动阀，这时滑动阀的加压口变成排气口，排气口变成加压口，压力作用于活塞，使活塞由右向左运动，从而完成一次做功。

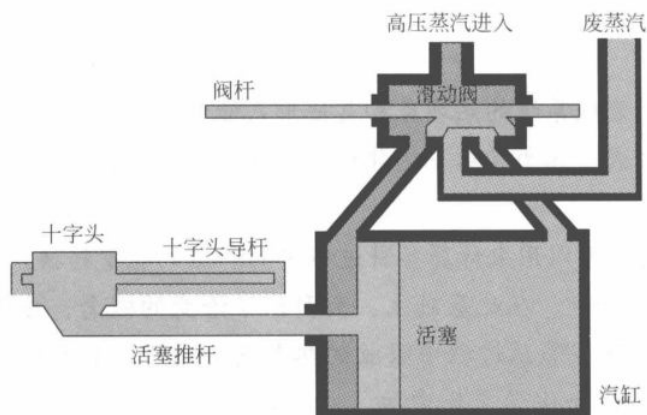


图 1.1 蒸汽机工作原理示意图

假设蒸汽吸收一定热量 Q 之后， F 增加到 $40\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，气体膨胀过程中没有能量的损失，若活塞直径 400mm ，单程 600mm ，那么气体膨胀一次，对外界输出了多少机械功？（气体膨胀做功过程）

根据功的定义，气体膨胀做功为：

$$W = Fl = 40\text{N} \cdot \text{cm}^{-2} \times \pi(20\text{cm})^2 \times 0.6\text{m} \approx 3 \times 10^4 \text{J}$$

所以当活塞压缩一次气体之后，所做的功为 $3 \times 10^4 \text{J}$ 。上述问题涉及了热力学中能量转化的两种形式——热与功，本节将对热与功作详细的讲述。

1.1.1 热

当两个温度不同的物体相接触时，由于组成物体分子的无规则运动的混乱程度是不同的，它们就有可能通过分子的碰撞而交换能量。经这种方式传递的能量就是热 (heat)，用符号 Q 表示。由于表征分子无规则运动强度的宏观物理量是温度，所以，宏观上热的定义可以认为是系统与环境之间由于温度不同而交换的能量。一般规定当系统吸热时， Q 取正值；当系统放热时， Q 取负值。

热是一个过程量，其变化值与具体的途径有关，微小的变化值用符号“ δ ”代替。在没有发生相变的物理变化中，很小的热量施加到系统中会相应地引起系统温度的变化，可以用式 (1-1) 表示：

$$\delta Q = CdT \quad (1-1)$$

式中, δQ 表示转移到物体上的无限小的热, dT 表示温度变化的无限小的值, 常数 C 被称为系统的热容 (heat capacity)。

如果加热一个物体, 使其温度由 T_1 变化到 T_2 , 其间无相变或者化学变化发生, 则物体的热量转移可以表示为:

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1-2)$$

如果热容 C 与温度无关, 则有:

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = C(T_2 - T_1) \quad (1-3)$$

例题分析 1.1

① 计算把 3.20 mol 水由 25.00°C 加热到 95.00°C 所需的热量。已知水的比热容为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

② 铝的比热容为 $0.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。把温度为 90.00°C、质量为 25.00 g 的铝片放到 100.00 g 的水中, 水的起始温度为 20.00°C, 求水的最终温度。

解析:

$$\text{① } Q = 3.20 \text{ mol} \times 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \times 70.00 \text{ K} = 16.9 \text{ kJ}$$

所以 3.20 mol 水由 25.00°C 加热到 95.00°C 所需的热量为 16.9 kJ。

② 将水和铝看成一个系统, 则该过程中没有发生热量的输出和输入, 即总的 $Q=0$;

$$C_{\text{Al}} = 0.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \times 25.00 \text{ g} = 22.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \times 100.00 \text{ g} = 418.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为系统总的 $Q=0$, 则有:

$$22.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 363.15 \text{ K}) + 418.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 293.15 \text{ K}) = 0$$

$$T = 296.65 \text{ K} = 23.6^\circ\text{C}$$

1.1.2 功

功 (work) 也是能量转化的一种方式, 热力学中规定, 除热以外的其他各种形式传递的能量都叫功。常见功的形式有机械功、体积功、电功、表面功等。

在具体讲述各种不同形式的功之前, 需要首先对热力学研究过程中关于系统与环境的概念进行介绍。通常, 将用于研究的对象称为系统 (system), 而将系统以外、与系统密切联系的物质或者空间部分, 称为环境 (surrounding)。根据系统和环境之间的能量与物质交换的关系, 通常可以将系统分为以下三类:

① 封闭系统 (closed system): 系统与外界之间, 可以发生能量的交换, 但没有物质的交换;

② 开放系统 (open system): 系统与外界之间, 既可以有能量的交换, 也可以有物质的交换;

③ 孤立系统 (isolated system): 系统与外界之间, 既没有能量的交换, 也没有物质的交换。

系统的状态可以用它的可观测的宏观性质来描述。这些性质称为系统的性质, 系统的性质可以分为两类: 广度性质 (extensive property), 其数值与系统的量成正比, 并且具有加和性, 整个系统的广度性质是系统中各部分同一性质的总和, 通常的广度性质包括体积、质量、热力学能以及熵等; 强度性质 (intensive property), 其数值取决于系统自身的特性,

不具有加和性，如温度、压力、密度等。通常地，系统的强度性质可由一个广度性质除以系统总的物质的量或质量之后得到。比如广度性质质量 m 除以物质的量 n 之后，可得强度性质物质的摩尔质量 M 。

下面具体介绍几种常见的功。

(1) 机械功 (mechanical work)

物理学上将力对位移累积的物理量称作机械功，指从物理系统一到物理系统二的能量转变，尤其是指物体在力的作用下产生位移而导致的能量转移。机械功等于力沿受力点位移方向的分量与受力点位移大小的乘积。如果力 F 沿 z 的方向作用于一个物体上，则在 z 的方向上产生一个无限小的位移所需做的功是：

$$\delta W = F_z dz \quad (1-4)$$

式中， δW 是做功的量。力的国际单位是牛顿 ($N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)；功的国际单位是焦耳 ($J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)。

现在来考虑热力学上的功。在带有活塞的汽缸中存在一种气体，忽略所有摩擦力，在活塞上施加一个外力 F ，如果外力大于气体作用在活塞上的力，则活塞会加速向下移动，同时，环境会对系统做功。如果外力小，则活塞会加速向上移动，同时系统对环境做功。如果活塞移动的高度为 z ，增加量是一个无限小的 dz ，则对环境做的功可由式 (1-4) 得：

$$\delta W = -F_{\text{环境}} dz \quad (1-5)$$

式中， δW 是系统对环境做的功。环境对系统做的功为正；系统对环境做的功为负。即 $W > 0$ 表示环境对系统做功（环境以功的形式失去能量）； $W < 0$ 表示系统对环境做功（环境以功的形式得到能量）。

例题分析 1.2

在一个绝热箱中装有水，水中放有绕着的电阻丝，由蓄电池供给电流。假设蓄电池在放电时无热效应，显然通电后电阻丝和水的温度皆会升高（类似“热得快”的工作原理）。围绕电池、水和电阻丝，分别变换系统和环境的划分，讨论 W 如何变化？

解析：

以电池为系统时，该加热过程由系统对外输出电功，对外做功 $W < 0$ ；若以电阻丝为系统，水和电池为环境，环境中电池对电阻丝输入了电功，所以 $W > 0$ ；若以水为系统，以电池和电阻丝为环境，电池只对电阻丝输入电功，与水之间没有任何功的形式，所以 $W = 0$ ；若以水和电阻丝为系统，以电池为环境，则电池对系统内的电阻丝输入电功，所以 $W > 0$ ；最后，若以电池和电阻丝为系统，以水为环境，则系统中的电池对系统内电阻丝做电功，跟环境无关，所以 $W = 0$ 。

(2) 体积功 (volume work)

由于系统的体积发生变化引起系统与环境之间能量的交换而产生的功称为体积功。在恒定外压 p_1 下将一定量 n (mol) 的气体由 p_2 、 V_2 压缩到状态 p_1 、 V_1 。系统中的 T 、 p 、 V 等数值仅取决于系统所处的状态；它的变化值仅取决于系统的始态和终态，而与变化的途径无关。具有这种特性的物理量称为状态函数 (state function)。上述压缩过程属于恒压压缩过程，类似于自行车打气过程。

在上述恒压压缩过程中：

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} \delta W = -\int_{V_2}^{V_1} p_1 dV = -p_1(V_1 - V_2) \quad (1-6)$$

即为图 1.2 中阴影部分的面积。

当压缩的气体首先克服外压为 p'' ，体积从 V_2 压缩到 V'' ；接着在外压 p' 下，体积从 V'' 压缩到 V' ；最后在外压 p_1 下，体积从 V' 压缩到 V_1 ，即多次恒外压压缩过程，可得

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_2}^{V''} p'' dV - \int_{V''}^{V'} p' dV - \int_{V'}^{V_1} p_1 dV \\ &= -p''(V'' - V_2) - p'(V' - V'') - p_1(V_1 - V') \end{aligned} \quad (1-7)$$

即为图 1.3 中阴影部分的面积。

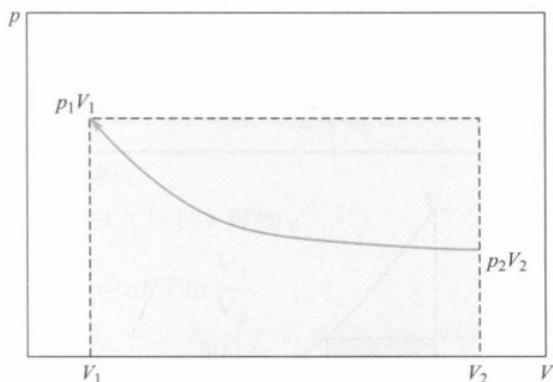


图 1.2 恒外压压缩 p - V 图

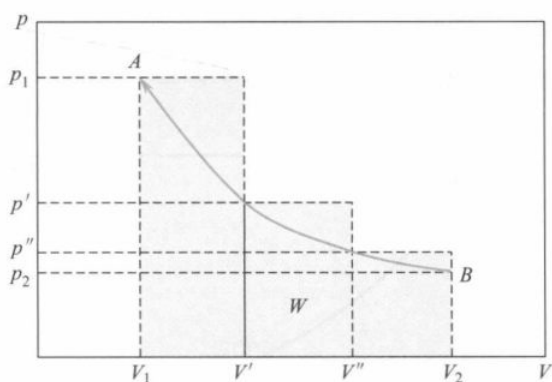


图 1.3 多次恒外压压缩 p - V 图

将多次恒外压压缩的过程，分为无限多次，即每一次压缩中，外压比系统的压力大 dp 的压缩过程，这种过程可视为准静态压缩过程：

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} p_e dV = -\int_{V_2}^{V_1} (p + dp) dV = -\int_{V_2}^{V_1} p dV - \int_{V_2}^{V_1} dp dV \quad (1-8)$$

二阶无穷小量 $dp dV$ 可以忽略不计，则可得

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} p dV \quad (1-9)$$

若过程中温度不变，且将气体视为理想气体，根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，则有

$$W = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-10)$$

即为图 1.4 中阴影部分的面积。

相反地，气体膨胀过程做功，也可以用类似的方法求出功的大小。若膨胀过程中，外界的压力为 0，如真空条件下的膨胀，称为自由膨胀过程 (free expansion)，则

$$W = -\int p_{\text{外}} dV = 0 \quad (1-11)$$

当外压不为 0 时，系统由始态体积 V_1 膨胀到终态体积 V_2 ，此过程称为恒定外压膨胀过程。此时可得

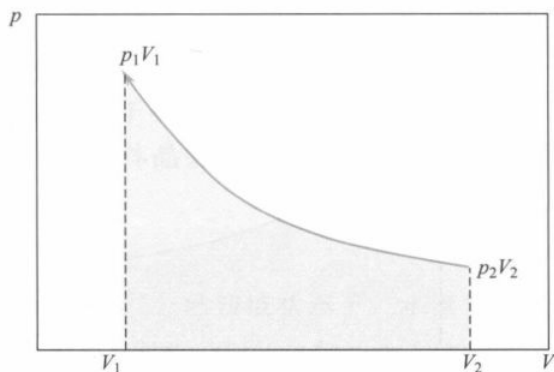


图 1.4 准静态压缩 p - V 图

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1-12)$$

即为图 1.5 中阴影部分的面积。

倘若系统首先克服外压 p' ，体积从 V_1 膨胀到 V' ；接着在外压 p'' 下，体积从 V' 膨胀到 V'' ；最后在外压 p_2 下，体积从 V'' 膨胀到 V_2 ，称为多次等外压膨胀。此时可得系统对环境所做的功为：

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V'} p' dV - \int_{V'}^{V''} p'' dV - \int_{V''}^{V_2} p_2 dV \\ &= -p'(V' - V_1) - p''(V'' - V') - p_2(V_2 - V'') \end{aligned} \quad (1-13)$$

即为图 1.6 中阴影部分的面积。可以发现，当外压与系统间差距越小，膨胀次数越多，做的功也就越多。

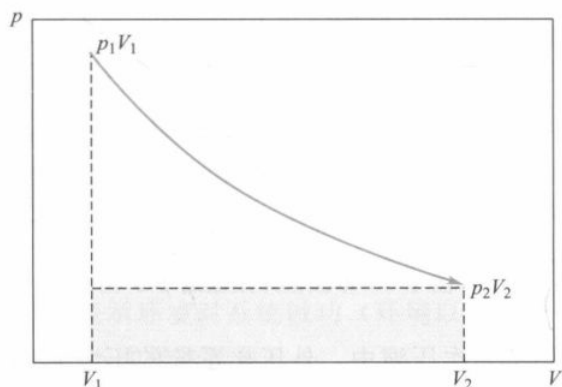


图 1.5 恒外压膨胀 p - V 图

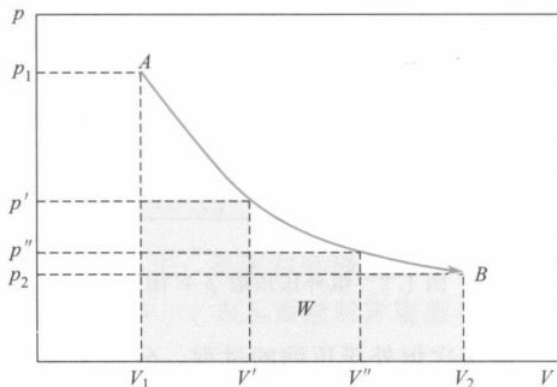


图 1.6 多次恒外压膨胀 p - V 图

同样地，将多次恒定外压膨胀的过程，分为无限多次，即每一次膨胀中，外压比系统的压力小 dp 的膨胀过程，这种过程可视为准静态膨胀过程。在这种条件下，系统的体积由始态 V_1 膨胀到终态 V_2 ，此时系统对环境所做的功为：

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_1}^{V_2} dp dV \quad (1-14)$$

二阶无穷小量 $dp dV$ 可以忽略不计，则可得

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-15)$$

如果膨胀过程中温度不变，且将气体视为理想气体，则有

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-16)$$

即为图 1.7 中阴影部分的面积。

从以上的膨胀与压缩过程中体积功的变化可以看出，功与变化的途径有关。虽然始、终态相同，但是途径不同，所做的

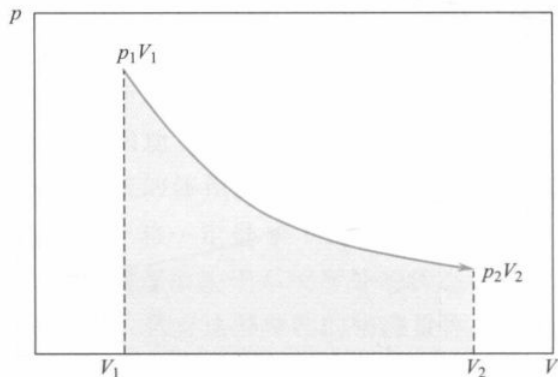


图 1.7 准静态膨胀 p - V 图

功也大不相同。显然，准静态膨胀过程中，系统对环境做最大功；准静态压缩过程中，环境对系统做最小功。

此外，对于理想气体，经过无限多次压缩，环境对气体所做的功为 $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ，而无限多次膨胀过程中，气体对环境所做的功为 $nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$ ，状态恢复到压缩前。这说明该系统经某个过程由状态 a 变到状态 b，又能经该过程的逆过程使得系统和环境都复原，这样的过程称之为可逆过程 (reversible process)。可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程由一连串无限接近于平衡的状态所构成；且在反向过程中，用同样的手段，循着原来过程的可逆过程，可以使系统和环境都完全恢复到原来的状态，而无任何耗散效应。

例题分析 1.3 封闭系统中有 5kg 氩气，假定氩气为理想气体，在温度为 298.15K 时把它由 5000L 等温可逆膨胀到 10000L，求该过程所做的功。

解析：

由式 (1-16) 可知：

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= \frac{5000\text{g}}{39.948\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} \ln \frac{5000}{10000} \\ &= -2.15 \times 10^5 \text{J} \end{aligned}$$

表明该过程系统对环境做功 $2.15 \times 10^5 \text{J}$ 。

一般情况下，物质发生相变的过程是在一定的温度和压力下进行的，如液体的蒸发和凝固、固体的熔化和升华、固体晶型的转变等，这些相变过程均会由于体积的变化而发生体积功。这一类功称之为相变过程中的体积功。

以液体的蒸发为例，当外界压力与液体的饱和蒸气压相比，小无限小的数值 (dp) 时，液体将蒸发为气体，缓慢的液体蒸发可视为每一步都处于平衡态，可得：

$$W = - \int p_{\text{外}} dV = - \int (p - dp) dV \approx - \int p dV = - p \Delta V \quad (1-17)$$

式中， p 为液体在相变温度下的饱和蒸气压。对于液体的蒸发来说， $\Delta V = V_g - V_l$ ，由于蒸发过程的温度与临界温度相比相差很远，所以 $V_g \gg V_l$ ，可以认为：

$$W = - p V_g \quad (1-18)$$

假设气体为理想气体，则上式可变换为：

$$W = - p V_g = - nRT \quad (1-19)$$

式中， n 为蒸发得到气体的物质的量。该公式适用于有气体参加的相变过程，如液体蒸发、固体升华、气体凝结和凝华。由于固液相变以及固体晶型转变过程体积的变化很小，一般认为所做体积功很小。

例题分析 1.4

在标准压力下， 100°C 的 1mol 液体水蒸发成水蒸气，已知该状态下，水蒸气的比体积为 $1677\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，水的比体积为 $1.043\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，则此过程的体积功为多少？如果将水蒸气视为理想气体，体积功又是多少？

解析:

相变前液体的体积:

$$V_l = 1.043 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \times 18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{mol} = 18.774 \text{cm}^3;$$

相变后气体的体积:

$$V_g = 1677 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \times 18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{mol} = 30186 \text{cm}^3;$$

则体积功 W 为:

$$W = -p\Delta V$$

$$= -10^5 \text{Pa} \times (30186 - 18.774) \times 10^{-6} \text{m}^3$$

$$= -3.017 \times 10^3 \text{J}$$

如果将水蒸气视为理想气体, 则

$$W = -nRT = -8.314 \times 373.15 \text{J} = -3.102 \times 10^3 \text{J}$$

可见, 在有气体参加的相变计算体积功时, 将气体视为理想气体之后, 所计算的体积功与实际情况相比差别不大, 因此将气体视为理想气体也是合理的。

思考与讨论:

(1) 相变过程中的热量如何计算?

根据热量的定义式 $\delta Q = CdT$, 可见其只能在温度发生变化的条件下使用。那么当发生相变时, 热会在系统中发生转移而不会引起温度或压力的变化。这种情况下, 相变过程的热量该怎么计算?

(2) 非理想气体做可逆体积功如何计算?

质量为 10000g 的实际气体 CO_2 在恒温 25.00°C 的情况下从 10000L 可逆膨胀到 50000L, 请计算需做功多少。已知 CO_2 在此温度下的范德华因子为 $-128 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果假设 CO_2 为理想气体, 请重新计算该过程所做的功。