

全国教育科学“十五”规划课题项目

普通化学

主编 郭永

副主编 孟双明 黄丹

编委 郭永 孟双明 黄丹

薛万华 王海青 樊月琴

王尚芝 杨浩

南京大学出版社

摇图书在版编目(悦孕)数据

摇普通化学 摇郭永等主编—南京：南京大学出版社，
圆园园苑

摇新世纪高等师范院校专业系列教材

摇陈月瑶苑·猿缘·圆缘怨·怨

摇I援普援摇II援郭援摇III援普通化学—师范大学—教
材摇IV援远

摇中国版本图书馆 悦孕数据核字(圆园园苑)第 圆缘苑号

丛 书 名摇新世纪高等师范院校专业系列教材

书摇摇名摇普通化学

主摇摇编摇郭永

出版发行摇南京大学出版社

社摇摇址摇南京市汉口路 圆号摇邮编 圆缘猿

电摇摇话摇圆缘-猿缘圆摇圆缘-猿圆缘摇传真摇圆缘-猿圆苑

网摇摇址摇 渊猿// 猿缘猿猿猿猿猿

电子邮件摇 猿缘猿猿猿猿猿

经摇摇销摇全国各地新华书店

印摇摇刷摇江苏兴化印刷有限责任公司

开摇摇本摇圆缘伊圆缘摇员摇印张 猿摇字数 缘千

版摇摇次摇圆园园年 愿月第 员版摇圆园园年 愿月第 员次印刷

印摇摇数摇员—圆园园

陈月瑶苑·猿缘·圆缘怨·怨·圆远

定摇摇价摇圆缘元

摇 * 版权所有 ,侵权必究

摇 * 凡购买南大版图书 ,如有印装质量问题 ,请与所购

图书销售部门联系调换

目录

第一章 化学热力学基础	(1)
第一节 热力学基本概念	(1)
第二节 化学反应热	(1)
第三节 化学反应方向	(1)
第四节 化学反应限度——化学平衡	(1)
第五节 化学平衡移动	(1)
思考题	(1)
习题	(1)
阅读材料：非平衡态热力学和耗散结构理论简介	(1)
科学家介绍：吉布斯	(1)
第二章 化学反应速率	(1)
第一节 反应速率的概念	(1)
第二节 影响化学反应速率的因素	(1)
第三节 特殊类型化学反应的动力学规律	(1)
思考题	(1)
习题	(1)
阅读材料：化学振荡反应	(1)
科学家介绍：李远哲	(1)
第三章 溶液与胶体	(1)
第一节 溶液的通性	(1)
第二节 单相离解平衡	(1)
第三节 多相离解平衡	(1)
第四节 配位离子的离解平衡	(1)
第五节 胶体	(1)
思考题	(1)
习题	(1)
阅读材料：生物体液如何维持酸碱平衡	(1)
科学家介绍：路易斯	(1)
第四章 电化学基础	(1)
第一节 原电池	(1)
第二节 电极电势及其应用	(1)
第三节 原电池热力学	(1)

第四节摇电解与电化学技术	(四四四)
第五节摇金属的腐蚀与防护	(四四四)
第六节摇化学电源	(四四四)
思考题	(四四四)
习摇题	(四四四)
阅读材料：化学传感器简介.....	(四四四)
科学家介绍：法拉第.....	(四四四)
第五章摇物质结构基础	(四四四)
第一节摇氢原子结构的近代概念	(四四四)
第二节摇多电子原子结构和周期系	(四四四)
第三节摇化学键和分子构型	(四四四)
第四节摇晶体结构	(四四四)
思考题	(四四四)
习摇题	(四四四)
阅读材料：道尔顿与现代原子论.....	(四四四)
科学家介绍：门捷列夫.....	(四四四)
第六章摇化学与材料科学	(四四四)
第一节摇概述	(四四四)
第二节摇金属材料	(四四四)
第三节摇无机非金属材料	(四四四)
第四节摇合成高分子材料	(四四四)
第五节摇复合材料	(四四四)
思考题及习题	(四四四)
阅读材料：纳米科技与纳米材料.....	(四四四)
科学家介绍：吕·查德里.....	(四四四)
第七章摇化学与生命科学	(四四四)
第一节摇蛋白质、酶	(四四四)
第二节摇脱氧核糖核酸(阅鼻粤)与基因工程	(源源源)
第三节摇微量元素与人体健康	(源源源)
第四节摇常用药物简介	(源源源)
第五节摇农药简介	(源源源)
思考题及习题	(源源源)
阅读材料：化学仿生学.....	(源源源)
科学家介绍：多罗西·霍奇金.....	(源源源)
第八章摇化学与环境保护	(源源源)
第一节摇环境污染与人类的关系	(源源源)
第二节摇大气污染及其防治	(源源源)
第三节摇水污染及防治	(源源源)
第四节摇食品污染及防治	(源源源)
第五节摇土壤污染及防治	(源源源)

思考题及习题	(源员)
阅读材料：二恶英与环境污染.....	(源圆)
科学家介绍：侯德榜.....	(源远)
第九章摇化学与能源	(源愿)
第一节摇能源与社会进步	(源愿)
第二节摇能量的化学转化	(源踟)
第三节摇节能技术	(缘缘)
第四节摇核能的开发利用	(缘缘)
第五节摇现代新能源	(缘缘)
思考题及习题	(缘缘)
阅读材料：明天的新能源——能源作物.....	(缘远)
科学家介绍：哈恩.....	(缘愿)
附录	(缘员)
习题参考答案	(缘圆)
后记	(缘圆)

第一章 化学热力学基础

内容提要：本章主要讨论化学反应中的能量变化，及其化学反应的方向、限度问题，从而使人们了解一个指定的化学反应在通常情况下是吸热还是放热？反应体系能为我们提供多少能量？及其在指定条件下反应又是朝哪个方向进行？进行到什么程度为止？总之，可对一个化学反应中的能量转化和方向、限度等问题做出判断。

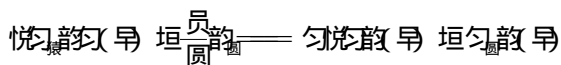
学习要点：(员) 了解热力学第一定律和热化学定律的意义，初步掌握化学反应热效应的计算和热化学定律的应用。(圆) 明确热力学第二定律的意义，了解自发变化的共同性质及其熵函数的微观意义。(猿) 初步掌握化学反应的标准摩尔吉布斯函数变($\Delta_r G_m^\ominus$)的近似计算，能应用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应进行的方向。(源) 理解标准平衡常数和实验平衡常数的关系、意义及其与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系，并初步掌握有关计算和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的应用。(缘) 掌握浓度和压力，惰性气体对化学平衡的影响规律。

热力学是在研究提高热机效率的人类长期实践中发展起来的。19世纪建立起来的热力学第一、第二两个定律奠定了热力学的研究基础，使热力学成为研究热能和机械能以及其他形式的能量之间的转化规律的一门学科。19世纪初建立的热力学第三定律使得热力学臻于完善。

将热力学原理用来研究化学现象以及与化学现象有关的物理现象

象,便产生了化学热力学。化学热力学不仅可以用其基本原理解释许多化学现象,而且还能依据这些原理来预测反应的可能性。即一个化学反应在指定条件下能否向预期的方向进行?如能自动进行,可以进行到什么程度?外界条件如温度、压力或浓度等变化对反应方向和限度有什么影响?反应过程中能量变化的数量关系如何?我们可以从体系获得或提供给体系多少能量?这一类有关化学反应方向及平衡问题均是由化学热力学来解决。

化学热力学的研究成果将为化学反应投入实际生产的可能性提供了理论依据。如甲醇脱氢制甲醛。化学热力学分析表明,常温常压下反应趋势很小,甲醇的转化率不到1%。但若体系中通入适量的氧气(空气),将发生甲醇部分氧化脱氢:



在同样的反应条件下,甲醇的转化率几乎达到100%。这是因为体系中同时发生了 CH_3OH 的氧化,使其浓度降到极低,甲醇将不断生成甲醛。这就是目前工业上所采用的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的生产工艺。又如热力学分析表明,常温常压下石墨碳不可能自动变为金刚石,由此使人们放弃了许多年来梦寐以求的“点石成金”的试验。但热力学分析还表明,常温常压下当压力提高到1.5万atm以上时,有可能实现这一转变,事实上在获得这样高压的装置中已成功地实现了这一转变。

化学热力学在讨论物质的变化时,着眼于宏观性质的变化,不涉及物质的内部结构。即只需知道体系变化过程的始、终态,无需注意变化过程的细节,因而所得结论非常可靠,就是在量子力学震撼全球的今天仍然稳如泰山。但因不考虑物质内部结构和变化过程的细节,又使得化学热力学的应用受到一定的局限性。

化学热力学涉及的内容深刻而广泛,作为基础我们只对其化学热力学最基本的概念、原理、方法和应用作一介绍。

第一节 热力学基本概念

热力学是从经验总结出的三大定律出发,通过严密准确的逻辑推理来推求体系宏观性质的变化,得出许多有用的结论。在逻辑推理过程中常常用到一些基本概念,其中一些已成为热力学中的专门术语。掌握这些基本概念对于准确领会热力学基本原理是十分重要的。

一、体系与环境

在进行实验观察和科学研究时,首先,我们必须明确讨论对象,一般我们将所注意的一部分物质和空间与其余的物质和空间分开,这被区分出来的部分作为研究对象称为体系,有时强调称它为热力学体系;而把与体系密切相关(有物质和能量交换)的周围部分(有限空间)称为环境。体系与环境之间存在着界面,该界面可以是真实的,也可以是虚构的。例如研究冰、水、汽之间的转化时,若将水和冰作为研究体系,周围的水蒸气和容器便是环境,它们之间存在着真实的界面;若以冰、水与水汽作为一个体系,其周围的物质如容器与空气便是环境,则它们之间界面是虚构的。

需要注意的是,体系与环境是为了研究问题的方便而人为划分的,是相对的,并不是固定不变的。原则上讲,对同一问题,无论选取哪一部分作为体系都可解决,只是在处理问题上有简便和繁琐之分,当然我们应尽量选取便于处理问题的部分作为体系。因此正确确立体系是研究热力学问题关键的一步。值得强调的是,体系一旦确定,不得随意变更,否则会出现矛盾。

根据体系与环境之间是否有物质交换和能量交换,把体系分为三类:

(1) 敞开体系:体系与环境之间既有能量交换也有物质交换;

猿

(圆) 封闭体系与环境之间只有能量交换, 但无物质交换;

(猿) 孤立体系与环境之间既无物质交换, 也无能量交换;

孤立体系的概念在热力学中是一个重要的概念, 但这只是一个相对的概念, 绝对的孤立体系实际上是不存在的。因为体系与环境之间能量交换不可能完全避免(地球上还找不到一种材料能隔绝重力场和电磁场的影响), 只能尽可能减小。在热力学研究中, 往往把体系和对体系有影响的部分(环境)合并在一起作为孤立体系。例如, 研究水的蒸发过程。用电阻丝加热盛放在烧杯中的水, 水吸收热量, 一部分蒸发变为水蒸气。当把烧杯内的水视为体系时, 则体系与环境(空气与电阻丝)之间既有能量交换又有物质交换, 这种体系为敞开体系; 如果把水和蒸发到空气中的水蒸气一起视为体系, 则体系与环境之间只有能量交换而无物质交换, 这种体系为封闭体系; 但是, 如果把水放置在一个绝热的封闭容器内让其蒸发, “容器内的水和水蒸气”与环境之间既无物质交换又无能量交换, 这种体系就是一个孤立体系。

二、体系的状态与状态函数

一个热力学体系在一定条件下, 它的温度、压力、体积、浓度、粘度 η …… 等这些宏观物理量有完全确定的值, 这时体系处于一定的状态。因此, 状态是体系所有宏观性质(包括物理性质和化学性质)的综合表现。而温度、压力、体积、浓度、粘度 η …… 等称为体系的性质。可以说体系的状态是由体系的宏观性质来确定的, 或者说是用体系宏观性质来描写的。这些性质改变时, 体系的状态就随着变化, 因此又把这些性质称为热力学变数或热力学函数。

热力学函数是描述体系状态的, 是体系状态的单值函数。而体系处于一定状态时, 体系的这些热力学函数有唯一确定的值, 体系状态改变时, 这些热力学函数随之变化。数学上讲, 二者具有变数与函数的关系, 即任一热力学性质既是决定体系状态的变数, 又是由体系状态

源

态规定的单值函数。如理想气体,描述其状态时,在 p, V, T 四个变量中,只要确定三个变量,另一个变量随着而定,即 p 越 V 越 T , V 越 p 越 T , 或 T 越 p 越 V 。可见四个变量中任一个既是描述体系状态的变数又是状态的函数,这仅是讨论问题的角度不同而称呼不同而已。这种函数有两个重要的特征:① 这些函数值只与体系当前的状态有关,而与这个状态是由怎样变化得来的无关。如水在 p, V, T 压力下密度为 ρ , 无论从海水淡化,还是从高山上冰雪融化得来的都是如此;② 热力学函数的改变值只决定于体系变化过程的始、终态,与变化过程所经历的具体途径无关。在热力学上把具有这种特征的函数称为状态函数。因此热力学性质、热力学函数、状态函数只不过是描述体系状态的这些宏观性质的不同称呼。

体系的热力学性质可以分为广度性质和强度性质。

广度性质:又称为容量性质,这种性质与体系中物质的数量成正比,具有简单的加和性,即体系总的性质是组成该体系各部分该性质的简单加和。如体积 V 、热力学能 U 、熵 S 、焓 H 、熵变 ΔS 、热容量 C_p 、等等。

强度性质:与体系内物质的数量无关,由体系自身性质决定,不具有简单的加和性。如温度 T 、压力 p 、浓度 c 、等等。

显然,广度性质除以体系的量后就变成与体系的量无关的强度性质,如摩尔体积 V_m 、摩尔热容 $C_{p,m}$ 、等等。

如果体系内各部分的所有强度性质皆相同,则此体系是均匀的,称为均相体系,否则为复相体系。

应该注意,体系内各个性质是相互依赖、相互关联的,并不完全独立。只要少数几个性质确定后,其余的性质也就完全确定了,体系的状态也就确定了。如一定量的液态水,在 p, V, T 的压力下,其密度 ρ 、折光率 n 等都有确定的值。大量事实证明,在无外力场存在的条件下,对于无化学变化和相变化的均相封闭体系,只要指定两个独立变化的性质,则体系的其余性质随之而定,这种体系又叫做双变量体系。

三、热力学平衡态与过程

热力学状态实际上是指热力学平衡态,一个热力学体系处于平衡态时,体系的宏观性质均匀而不随时间变化,这时体系的性质才有确定的值。热力学平衡态一般说来包括下列四个平衡:

热平衡:若体系内各部分无绝热壁存在,体系达热平衡后各部分温度相等。

力学平衡:体系内无刚性壁存在时,达力学平衡后各部分压力相等。

相平衡:若体系内存在有几个相,体系达相平衡后,相与相之间无物质转移。

化学平衡:体系达化学平衡时,体系内无宏观化学反应进行,反应体系各物质的浓度不随时间改变。

应当注意,当体系处于热力学平衡态时,体系的宏观性质必须是均匀的。如两端维持恒定温差热流的液体,会形成稳定温度梯度,虽各处的温度不随时间变化,但不均匀,此种状态属于定态而不是平衡态。

体系处于热力学平衡态是相对的,有条件的,一旦条件发生变化(如环境的温度、压力发生变化),体系的性质与状态也会随之改变。当体系从一个平衡态变化到另一个平衡态,这时称体系发生了一个过程,而体系在变化过程中所经历的具体步骤称为途径。在热力学中可以将常遇到的过程分为三大类:

(一) 简单物理变化过程指体系的状态参数随外界发生变化的过程。如体系的温度保持不变的恒温过程,压力保持不变的恒压过程,体积保持不变的恒容过程,环境压力不变的恒外压过程,体系反抗环境压力为零的自由膨胀过程,绝热过程,循环过程……等等。

(二) 相变化过程指体系相态发生变化的过程,如液体的蒸发,固体的熔化、升华,以及两种晶型之间相互转变过程。

远 此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

(猜) 化学变化过程指体系内发生了化学反应。

热力学主要内容就是研究在各种不同变化过程中热力学函数的变化规律,并根据这些变化规律来判断体系与环境之间的能量交换以及变化自动进行的方向和限度问题。显然,不同的变化过程有各自不同的规律,因此掌握各种变化过程的特征尤为重要。

四、热和功

体系状态发生变化时,体系与环境之间的能量交换有两种方式:传热和作功。

显热(显)

体系状态发生变化时,由于温度之差而在体系与环境之间通过界面所传递的能量形式称为热量,或简称为热。必须强调指出,热量的传递只有在体系状态发生变化时才体现,当体系处于一定状态时,说“体系含有多少热”是毫无意义的。如“煤炭中包含着许多热量”这句话是不对的,而应表达为“煤炭燃烧时放出许多热量”或者说“煤炭中储存许多能量”。因为环境将热量传给体系后,这些热量变成了体系的内部能量。由于热量存在于传递过程,因此热量总是与体系状态变化的具体途径密切相关,沿不同的途径变化,体系与环境交换热的数值不同。因此,热不是状态函数,而是途径的函数。

上面对热量的定义仅适用于无相变化和化学变化的均相体系。体系从环境吸收热量时温度升高,体系放热时温度降低,这种热称为显热。如果体系相态发生变化时,如蒸发热、熔化热、升华热等,这些热量在传递过程中可维持在恒温条件进行,相对于显热称这种热为潜热。

热量的符号在热力学中常用“ Q ”表示。热力学上规定体系从环境吸收热量为正值,体系放热给环境时为负值。热量的单位在 SI 制中为焦耳(J)或千焦耳(kJ)。

功(δW)

在热力学中,功是指除热以外体系与环境之间交换的其它各种能量的形式。它包括体积功、机械功、电功、表面功……等等。在热力学中功的符号用“ δW ”表示,并规定:体系对环境作功时 δW 取正值,环境对体系做功时为负值。功的单位和热是一样的能量单位,在 SI 制中为 J 或 kJ。

功的概念来源于机械功,它等于力(F)与在力的方向上发生位移(dx)的乘积。体系在微小的变化过程中各种功的形式为:

$$\delta W_{\text{机械}} = F \cdot dx$$

$$\delta W_{\text{电}} = q \cdot d\phi$$

$$\delta W_{\text{表面}} = \gamma \cdot dA$$

$$\delta W_{\text{体积}} = p \cdot dV$$

.....

一般说来,各种形式的功都可以看成是由强度因素和广度因素组成,均可由下式表示:

$$\delta W = F \cdot dx$$

F 为广义力, dx 为广义位移。

功和热一样,是体系状态发生变化的过程中与环境交换的能量形式,其值随体系状态变化的途径而异,所以功也不是体系的状态函数。

五、标准态

热力学体系中某些热力学量的绝对值是未知的,只能测得由温度、压力等参数改变引起的变化值,因此有必要为物质确定一条基准线。该基准线就是由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所引用和推荐的物质的热力学标准状态,简称标准态。原则上讲,标准态是带有任意性的,但基点是应该实用和统一的。由于热力学量均可表示

为温度、压力和组成的函数,但这些参量又不易于精确测量,故选择标准态时便规定了压力、温度和组成。

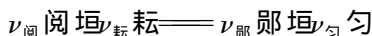
国际标准中规定 $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ 为标准压力^①,用 $p^\ominus$ 表示。在标准压力下各类体系的标准态规定如下:对于气相,每种气态物质的压力均处于标准压力时,即为标准态;对液体和固体物质,在其标准压力下,纯液体和固体中最稳定的晶态为标准态;对于溶液,其浓度为标准浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的状态^②,即为该溶液的标准态。标准态没有特别指明温度,通常用的是 298.15 K (即 25°C)。物理化学部热力学委员会已推荐优先选择 298.15 K 作为参考温度,可不必指出。如为其它温度,则需标明该温度的数值。

对于某一化学反应,在指定温度下,反应中各物质均处于标准态下,只要反应物和生成物的温度相同,则在该温度下状态函数的变化值 Δ_f (即终态 z 与始态 y 之差)称为该状态函数的标准变化值。

六、反应进度

反应进度是用来描述某一化学反应进行程度的物理量,它具有与物质相同的量纲,单位为 mol ,用符号 ξ 表示。

对于任意一个化学反应:



可用如下通式来表示

$$\Delta \xi = \sum \nu_{\text{月}} \cdot \Delta n_{\text{月}} \quad (\text{员-员})$$

摇摇式中 月 代表 阅 耘 鄢 匀 等各种物质, $\nu_{\text{月}}$ 代表反应物 阅 耘 和产物

① 原定的标准处于 10^5 Pa 压力下的凝聚相物质,根据 1982 年决定以 10^5 Pa 作为新的标准压力。这一变动给纯物质的热力学数据产生一定的影响,本书将忽略这些极小的影响。

② 溶液浓度为标准浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从亨利定律的状态,尽管浓度这样高,它却有无限稀释溶液的理想性质,为实际溶液的假想态。

反应的计量系数 $\nu_{\text{阅}}, \nu_{\text{耘}}, \nu_{\text{鄢}}, \nu_{\text{匀}}$ 并规定 $\nu_{\text{月}}$ 对于反应物取负号, 产物取正号。

化学反应中反应物消耗的量或生成物增加的量可根据反应方程式的计量关系进行换算, 若反应开始时各物质的物质的量为 $n_{\text{月},0}$, 反应进行到 t 时刻时各物质的物质的量为 $n_{\text{月},t}$, 则有

$$\begin{array}{cccc} \nu_{\text{阅}} & \nu_{\text{耘}} & \nu_{\text{鄢}} & \nu_{\text{匀}} \\ \text{阅} & \text{耘} & \text{鄢} & \text{匀} \\ \text{时} & & & \\ \text{时} & & & \\ \Delta n_{\text{月}} & n_{\text{月},0} & n_{\text{月},t} & n_{\text{月},t} \end{array}$$

各物质的物质的量的增量 $\Delta n_{\text{月}}$ 彼此不一定相等, 但 $\Delta n_{\text{月}}/\nu_{\text{月}}$ 则是相同的, 即

$$\frac{\Delta n_{\text{阅}}}{\nu_{\text{阅}}} = \frac{\Delta n_{\text{耘}}}{\nu_{\text{耘}}} = \frac{\Delta n_{\text{鄢}}}{\nu_{\text{鄢}}} = \frac{\Delta n_{\text{匀}}}{\nu_{\text{匀}}}$$

定义 $\xi = \frac{\Delta n_{\text{月}}}{\nu_{\text{月}}} = \frac{n_{\text{月},t} - n_{\text{月},0}}{\nu_{\text{月}}}$ (1-1)

ξ 为反应进度, 其单位为“ mol ”。将(1-1)改写为:

$$\Delta n_{\text{月}} = \nu_{\text{月}} \cdot \xi$$

显然 $\Delta n_{\text{月}} > 0$, $\xi > 0$, 表示反应尚未进行。

$\Delta n_{\text{月}} = \nu_{\text{月}} \cdot \xi$ 表示反应进行了一摩尔反应, 或称进行了一个单位反应。即按化学反应计量式这样一个特定的组合完成了一个摩尔反应。

引入反应进度 ξ 后, 其最大优点是在反应进行到任何时刻时, 用任一反应物或任一产物的改变量来表示反应进行的程度, 所得结果是相同的。

例 1-1 当 H_2 和 O_2 的混合气通过合成氨塔, 经过多次循环反应后有 NH_3 生成, 试分别以如下两个计量式为基础计算反应进度 ξ 。



解

并对这些热值进行精确测定,无论在理论研究或在生产实践中都具有十分重要的价值。一个化学反应发生,必须知道反应需要吸收或放出多少热量,以便确定外界应补给反应体系多少热量或从反应体系中取走多少热量;化学平衡常数的计算,更是离不开反应热的数据;利用测定反应进行过程中放出的热量随时间的变化规律,来研究反应的热力学是近年来发展起来研究反应速率的一种方法。

一、热力学能

能量是体系做功和放热的潜在能力。它可以表现为各种具体形式,常见的有机械能、电能、光能、化学能和核能等等。宏观的静止物质均具有一定的能量,称为热力学能(或内能),用符号 U 表示。物质的热力学能包括组成物质的分子和原子的平动能、转动能、振动能和原子间相互作用的势能,以及组成原子的电子和原子核的能量等。它不包括物质在重力场中整体运动的能量。由此可知,热力学能是体系内部能量的总和。对不同物质,由于其内部运动形式不同,热力学能也不相同。但到目前为止,热力学能的绝对值是无法测量的,这一点并不妨碍热力学能的应用,因为我们最关心的是体系变化过程中热力学能的改变值 ΔU 。当体系从一种状态变化到另一种状态时,其热力学能的改变值(ΔU)可以根据能量守恒原理来测量的。

热力学能是体系内部能量的总和,是体系自身的性质,其值决定于体系的状态。当体系处于一定状态时,热力学能就有完全确定的值;当体系状态发生变化时,热力学能也随着变化,其改变值只决定于体系变化过程的始、终态,与经历的途径无关,所以热力学能是状态函数。现我们用反证法证明如下:

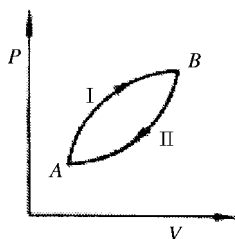


图 1-1 热力学能变化
与途径无关

设热力学能不是状态函数,若体系自