

绪 言

0.1 物理化学研究的对象及其方法

物质运动按照它们的特征可以区分为机械的、物理的、化学的、生物的运动,其中,与原子或原子团的重新排列或相互变化有关的一种运动形式称为化学运动。化学便是研究这类运动的科学。任何一个化学反应总是与各种物理过程相联系的。例如,化学反应有热量的吸收或释放,并常伴有体积或压力的变化;电池中的化学反应会产生电流;绿色植物从大气中吸收二氧化碳合成碳水化合物时需要吸收光能等等。另外,分子中电子的运动、分子的转动、振动、分子中原子的相互作用等微观物理运动状态又决定了物质的性质与化学反应的能力。这说明物理现象和化学现象是紧密相关的。物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,以便找出物质变化的基本规律的一门科学。物理化学主要解决下列几个方面的问题:

1. 化学反应的方向和限度问题

在指定的条件下,一个化学反应能不能按预定方向进行以及进行到什么程度;外界条件对反应的方向和平衡位置有什么影响等等。这些问题的研究属于物理化学的一个分支,称为化学热力学。

2. 化学反应进行的速率和机理问题

一个化学反应的速率有多快,反应究竟是如何进行的(即反应的机理);外界条件,如浓度、温度、压力、催化剂等对反应速率有何影响,如何控制反应速率等,这些问题的研究属于物理化学的另一个分支,称为化学动力学。

3. 物质的性质与其结构之间的关系

物质所具有的性质是由该物质内部的结构所决定的。研究物质的组成、结构与性能之间的关系属于物理化学的又一个分支,称为结构化学。

物理化学与化学中的其他分支(如无机化学、有机化学、分析化学等)有着密切的联系,这些分支学科各有自己特殊的研究对象,物理化学则着重研究更具普遍性、更本质的化学运动内在的规律性。现代化学的各分支在解决具体问题时,在很大程度上常常需要利用物理化学的规律与方法。

物理化学作为自然科学的一个分支学科,它的研究方法 with 自然科学中其他分支学科的研究方法有着共同之点,即遵循实践-理论-实践的认识过程。科学实验和生产实践是各种定律、假说、理论和学说的重要依据,又是检验和修正理论的唯一标准。在整个认识过程中,实践是第一位的。因此,在物理化学的研究中,应当充分认识实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论而轻视实验的想法都是不正确的。

除一般的科学方法外,物理化学本身还有其特殊的研究方法:热力学、统计力学和量子理论方法。热力学方法是以大量质点构成的系统为对象,研究系统变化时,宏观性质热、功、能三者间关系的一种宏观的方法;量子理论方法是以构成系统的质点为对象,研究质点的结构和性能间关系的一种微观的方法;统计力学方法是应用概率统计理论研究质点的微观性质与所构成的系统宏观性质间关系的方法。它们各有特点,也各有局限性,解决问题时可互相补充。在课

程中主要应用热力学方法，有时涉及到统计力学的一些基本概念，对量子理论方法也作了简单介绍。

在实验方面，除化学分析外，物理化学经常采用物理学的实验方法测定系统的温度、压力、热效应、电动势；测定分子的偶极矩、磁化率以及测得物质的各种吸收光谱、磁共振谱和质谱等。

0.2 物理化学在生命科学中的应用

生命现象是自然界物质长期演变、进化的结果，生命过程有其独特的规律，但它的基础仍然离不开物理及化学变化，因为各种运动形式是相互联系着的。

生命科学的研究需应用物理化学的基本原理。例如，生物体内物质与能量的吸收和代谢遵守热力学基本原理；肌肉活动、心脏压缩、肾脏做渗透功，其能量转换都符合能量守恒定律；化学动力学原理应用于生物体系可阐明酶催化作用的机理；电化学原理有助于了解生物呼吸链的电子转移过程及生物膜电势；表面与胶体化学知识可用于研究生物膜的性质和结构，以及生物体内物质、能量和信息的传递。

物理化学的实验方法对于生命科学的发展也是十分重要的。目前对生命现象的研究已推进到分子水平，从细胞中分离、提纯生物大分子，测定它们的摩尔质量和结构都要应用一系列物理化学实验方法，如选择吸附、排阻层析、电泳、渗透压、光散射等等，旋光色散、荧光、核磁共振、X 射线衍射等也常用于确定蛋白质分子的三级与四级结构。因此，对一个生物工作者来说，在他的工作中可能要付出许多时间与大量的辛勤劳动来从事上述分离、提纯与鉴定的工作。因而了解与掌握物理化学实验方法对生命科学工作者是十分必要的。物理化学的学习将为今后生命科学的研究奠定必要的理论和实验基础。

第一章 热力学第一定律

1.1 热力学的对象、限度及其发展

热力学是研究宏观系统在能量相互转换过程中所遵循的规律的学科。

用热力学的基本原理来研究化学及有关物理现象就称为化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量如何转换、在指定条件下化学反应能朝着什么方向进行以及反应进行的限度问题。其主要内容是利用热力学第一定律来计算化学反应中的热效应；利用热力学第二定律来解决化学和物理变化的方向与限度，以及相平衡和化学平衡的问题；用热力学第三定律阐明绝对熵的数值。

热力学研究的对象是由大量质点(原子、分子等)所构成的集合体。它所讨论的不是个别质点的行为，而是大量质点集体所表现出来的宏观性质(如温度 T 、压力 p 、体积 V ……等)。因此，所得到的结论是大量质点的平均行为，具有统计意义。而对个别或少数分子、原子的行为，热力学是无法回答的。其次，对热力学来说，只需知道系统的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件，就可进行相应的计算。它不依赖于物质结构的知识，也无需知道过程进行的机理，这是热力学所以能简易而方便地得到广泛应用的重要原因。但也正是由于这点，热力学不能深入到微观领域、从原子分子运动的水平上来阐明变化发生的原因。第三，热力学只能告诉我们在某种条件下，变化能否自动发生，发生到什么程度，但不能告诉我们变化所需的时间，即它不涉及过程进行的速度问题。虽然热力学的方法有这些局限性，但它仍然是一种非常有用的理论工具。它有着极其牢固的实验基础，其结论具有高度的普遍性和可靠性。我们切不要浪费时间和精力试图去做违背热力学结论的事情。

热力学发展至今已有一百多年的历史，在研究宏观系统平衡态性质、处理系统在可逆过程中能量相互转化问题上已形成一套完整的理论和方法。但热力学又是一门不断发展中的科学，它已经从平衡态热力学(可逆过程热力学)经线性非平衡态热力学发展到非线性非平衡态热力学(非线性不可逆过程热力学)。近几十年来，远离平衡态的不可逆过程热力学的研究已取得了一些成果。1969年比利时著名科学家 I. Prigogine (普利高京)等人经过几十年的研究创立了一门新学科——耗散结构理论，为此而荣获 1977 年 Nobel(诺贝尔)化学奖。

Prigogine 等人指出，一个远离平衡态的系统(物理、化学、生物的)，如果是不断与外界交换物质和能量的“开放系统”，当外界条件变化达到一定的阈值时，可能从原来的无序状态转变为一种在时间、空间或功能上有序的状态。这种远离平衡态时形成的新的有序结构，由于它是依靠不断耗散物质和能量来维持的，所以称为“耗散结构”。

生物机体是一种典型的、远离平衡态的、高度有组织的有序结构，它是靠与外界进行物质与能量的交换、不断进行新陈代谢而维持着的一种耗散结构。生命一旦由有序状态变为无序状态，即由非平衡态转变为平衡态，那就意味着生命的结束。耗散结构理论在生物学方面的应用正日益引起生物学家的很大兴趣。但是，平衡态热力学是研究非平衡态热力学的基礎，平衡态热力学中的许多概念和方法被用于非平衡态热力学的研究之中。另一方面，生物体新陈代谢过程中，就局部的、单个的反应而言仍然需要用平衡态热力学的规律来处理。作为基础，我们先讨论平衡态热力学，然后简单介绍非平衡态热力学和耗散结构。

1.2 热力学的一些基本概念

1.2-1 系统和环境

在用热力学方法研究问题时,首先要划出研究对象,确定其范围和界限.被划出来作为研究对象的这一部分物体及其空间就称为系统,而系统以外的其他部分就称为环境.为使问题简化,环境通常是指与系统有相互影响(物质或能量交换)的有限部分.系统和环境之间的边界可以是实在的物理界面,也可以是抽象的数学界面.例如在一封闭绝热的容器中,有液态水和被水蒸汽饱和的空气平衡共存.若我们以液态水作为系统,水蒸汽和空气为环境,那么在系统和环境之间有明显的分界面;若我们以液态水以及与其平衡的水蒸汽为系统,容器中的空气为环境,此时在系统与外界之间就没有明显的分界面.系统选择的原则是要使被研究的问题得到适当的解决,并使问题的处理尽量简单明确.

热力学中研究的系统又称为热力学系统.根据系统与外界的关系,热力学系统可分为三类:

- (1) 敞开系统(开放系统)系统与外界之间既有物质交换,也有能量交换.
- (2) 封闭系统(关闭系统)系统与外界之间只有能量交换,没有物质交换.
- (3) 孤立系统(隔离系统)系统与外界之间既无物质交换,也无能量交换.

自然界里显然没有真正的孤立系统,但是我们可以把所研究的对象连同与它有关系的周围环境看做一个整体,这时这个系统就可作为孤立系统来处理了.

1.2-2 状态和状态函数

热力学系统的状态有平衡态和非平衡态.热力学平衡包括热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡.处于热力学平衡态的系统,各部分的温度、压力相等,各相的组成和数量不随时间而改变;系统内无不平衡的力存在,无热量的流动和物质的净转移,与外界也没有宏观的物质交换或能量传递.处于非平衡态的系统,各部分的宏观物理量是不相等的,但若其状态不随时间而改变,称此系统处于定态.定态属于非平衡态,只是系统内部进行着的热传导、扩散或化学反应等宏观过程与与外界环境交换物质、能量过程的总效果使系统的宏观状态不随时间改变而已.生物体在发展的某个阶段可能处于一个宏观“不变”的状态,但生物体内必然进行着新陈代谢过程,因此就说生物体处于某个定态.生物体内新陈代谢过程停止就意味着死亡,此时生物体处于平衡态.在以后的讨论中,若无特别注明,说系统处于某个状态,即指热力学平衡态.

热力学系统的状态是该系统一切物理和化学性质的综合表现.热力学即用系统的宏观性质来描述和规定系统的状态.质量、体积、温度、压力等宏观物理量就是描述系统状态的状态性质.系统处于一定状态时,其状态性质都有确定的数值;这些性质中只要有一个发生了变化,我们就说系统的状态发生了变化.这些性质可分为两类:

- (1) 容量性质 这种性质的数值与系统中物质的数量成正比;整个系统的某容量性质数值是系统中各部分该性质数值的总和,具有加和性.体积、质量、热容量等都是容量性质.
- (2) 强度性质 这种性质的数值与系统中物质的数量无关,无加和性.温度、压力、粘度、密度、折光率等都为强度性质.有时往往两个容量性质之比就成为系统的强度性质.如密度(质量与体积之比),摩尔体积(体积与摩尔数之比),比热(热容量与质量之比)等.

系统的状态性质之间是相互有联系的,所以要规定一个系统的热力学状态,只需要确定其

中几个状态性质, 其他的状态性质亦就随之而定了. 规定系统的状态究竟需要确定几个状态性质, 热力学本身并不能预见, 这只有靠经验来归纳. 经验告诉我们, 对于纯物质单相系统, 要规定它的状态, 需要三个变量(即三个状态性质), 一般采用温度、压力和摩尔数(T, p, n). 例如理想气体的状态方程为 $pV=nRT$, 当 n, T, p 确定时, V 也就随之而确定. 因而我们可把 V 写成 n, T, p 的函数, 即

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

经验告诉我们, 液体、固体也都存在着类似的函数 $V=f(n, T, p)$. 当然, 也可把温度和压力分别表示成 n, p, V 和 n, T, V 的函数, 写成:

$$T=f(n, p, V) \text{ 和 } p=f(n, T, V)$$

对于多组分系统, 要确定它的状态, 除了 p, V, T 三个变量外, 还与其组成相关, 可写成:

$$T=f(p, V, n_1, n_2 \cdots n_i)$$

在系统的性质中, 通常我们选择最易测定的典型性质作为独立变量, 而把其他性质表示成这些独立变量的函数, 称它们为状态函数. T, p, V 以及热力学中讨论的热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、Helmholz(亥姆霍兹)自由能 F 和 Gibbs(吉布斯)自由能 G 都是状态函数.

系统的状态确定之后, 它的每一个状态函数都有一个确定的数值. 系统的状态发生变化时, 状态函数的值可能发生改变, 但其改变值只与改变过程的始、终态有关, 而与系统变化的途径无关. 当系统复原时, 状态函数也恢复到原来数值, 其改变量为零. 例如, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 323 K 的水, 其密度、粘度、表面张力等状态性质都有确定的数值, 与它是由 273 K 水加热还是由 373 K 水冷却而来的过程无关. 若此水经一系列变化, 最终处于 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 293 K 状态, 那么水的上述性质都会相应改变, 其改变值与水是如何冷却、如何变化的过程无关. 数学上已经证明这些状态函数的微小改变量是全微分. 设 Z 为一状态函数, 它是 x, y 这两个参变量的函数, 则 dZ 是全微分

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ndy$$

其中

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x$$

对 Z 求二阶偏微商, 即

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

因 Z 是状态函数, 其二阶偏微商与求导次序无关, 因此

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (1.2-1)$$

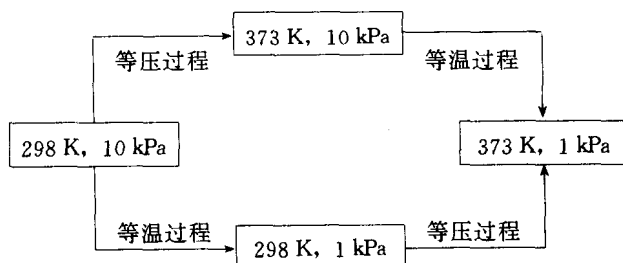
状态函数的这种性质给热力学函数中的数学处理带来很大的方便. 归纳起来, 状态函数有下述性质:

- (1) 状态函数是状态的单值函数.
- (2) 状态函数的改变量只与系统的始、终态有关, 与变化的途径无关. 在始、终态相同的循环过程中, 任意状态函数的变化必定为 0.
- (3) 状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数.

1.2-3 过程和途径

简单地讲,系统的状态随时间而发生的变化就称为“过程”。若系统状态的变化是在等温条件下进行,称为“等温过程”;若系统状态的变化是在等压条件下进行,称为“等压过程”;若过程中系统的体积始终保持不变,称为“等容过程”;若过程中系统与环境之间没有热交换,称为绝热过程;若系统从某一状态出发,经过一系列变化,最后又回到原来状态,则称此变化为“循环过程”。

完成某一状态变化所经历的具体步骤称为“途径”。当系统状态变化的始态和终态确定以后,实现系统状态变化的途径可以不同。例如,一定量的气体由 298 K、10 kPa 变到 373 K、1 kPa,完成这一变化的途径很多,下面列出两条具体途径:



1.3 热力学第一定律

1.3-1 热力学能,热和功

在化学热力学中通常是研究没有特殊外力场(如电磁场、离心力场等)存在的宏观静止系统。一般不考虑系统整体运动的动能及在外力场中的位能,只考虑系统的热力学能,用 U 表示。

热力学能又称内能,是热力学系统内物质所具有的各种能量的总和,它包括分子的平动、转动和振动能、分子间位能、电子运动能、原子核能等等。随着人们对于物质结构层次认识的不断深入,还会包括其他形式的能量,因此热力学能的绝对值是无法确定的。但是在处理热力学问题时并不需要知道其绝对值,而只涉及过程中的改变量。

热力学能 U 是系统内部能量的总和,所以是系统自身的性质,只决定于它所处的状态,在一定状态下应有一定的数值。可以证明,热力学能的变化(或称改变量)也只决定于起始和终止的状态,而与变化的途径无关。热力学能是一个状态函数。

对于一定量的单相、单组分系统, U 是 T 、 p 的函数,可写为:

$$U = f(T, p)$$

对于一个微小的变化,热力学能的增量在数学上应当是全微分,它可表示为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.3-1a)$$

如果把 U 看作是 T 、 V 的函数, $U = f(T, V)$, 则:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.3-1b)$$

注意, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ 。

热力学系统在发生变化时，它和环境就会有能量的交换。能量交换的方式可分为两种：一种是“热”，一种是“功”。热是由于系统和环境间有温度差而引起交换或传递的能量，用 Q 表示。热是与大量质点的无规则运动相联系着的。质点的无规则运动强度越大，它所构成的系统的温度就越高。当两个温度不同的系统相接触时，运动强度不同的质点通过碰撞而交换能量。经这种方式传递的能量就是热。物理化学中规定，系统在过程中吸热， Q 为正值；放热， Q 为负值。

除了热以外，其他各种被传递的能量都叫做功，用 W 表示。功作用于系统导致质点作有序运动。功的概念来源于力学，机械功等于力乘以在力的方向上发生的位移。广义地看各种形式的功都是由强度因素和广度因素组成的。物理化学中遇到的有体积功(或膨胀功)、电功和表面功等。例如：

各种形式的功	强度因素	广度因素的变化
机械功 $= f dL$	f (力)	dL (位移)
电功 $= E dQ$	E (外加电位差)	dQ (通过的电量)
体积功 $= p dV$	p (外压)	dV (体积的改变)
表面功 $= \gamma dA$	γ (表面张力)	dA (表面积的改变)

通常系统抵抗外力所作的功，可以表示为：

$$\delta W = p dV + (X dx + Y dy + Z dz + \cdots) = \delta W_{\text{膨}} + \delta W'$$

式中 $X, Y, Z \cdots$ 为强度因素， $dx, dy, dz \cdots$ 为相应的广度因素的变化， $\delta W_{\text{膨}}$ 为体积功， $\delta W'$ 则包括除体积功以外所有其他形式的功。功的数值若为负值，则表示外界向系统作了功。

功和热都是系统与环境间被传递的能量，与变化过程有关。它们不是系统的性质，不是状态函数。系统处于某个状态，无变化过程也就没有功和热。因而说系统能作多少功或含多少热是毫无意义的。

1.3-2 热力学第一定律及其数学表达式

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式。能量可以在物体之间传递，也可以从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量的总值不变，这就是著名的能量转化与守恒定律。这个定律应用于宏观的热力学系统就是热力学第一定律。

对于我们所研究的热力学封闭系统来说，热力学第一定律可以表述为：“任何封闭系统，在平衡态有一热力学能 U ，它是状态函数。当系统从平衡态 A 出发经任一过程到达另一平衡态 B 时，系统热力学能的改变量 $\Delta U (\Delta U = U_B - U_A)$ 等于在该过程中系统从环境吸收的热 Q 与系统对环境所作的功 W 之差值。”用数学形式来表达即为：

$$\Delta U = Q - W \quad (1.3-2)$$

若系统发生的是一个无限小的变化，上式可以改写为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.3-3)$$

式中用“ δ ”是为了与微分符号“ d ”区分，表示 Q 和 W 不是状态函数，其微小改变量不具有全微分的性质。

在热力学第一定律表达式 $\Delta U = Q - W$ 中，左边的 ΔU 只与始、终态有关，与途径无关，而右边的 Q 和 W 却都与途径有关。系统始、终态确定后，不同变化途径将有不同的功和热，它们

的数值可由实验测得,但 $Q-W$ 之值必然相等.热和功作用于系统后,转变成系统的热力学能,使系统热力学能发生变化,其改变值由测得的功和热按热力学第一定律计算而得.热力学能是与微观粒子运动相联系的能量,若忽略粒子间的相互作用能,系统的能量是各个粒子能量的总和.在由 N 个粒子组成的封闭系统中,设这些粒子以 $n_1, n_2 \cdots n_i$ 粒子数分布在能量为 $E_1, E_2 \cdots E_i$ 的不同能级上,则有

$$N = \sum_i n_i \quad (1.3-4)$$

$$U = \sum_i n_i E_i \quad (1.3-5)$$

封闭系统与外界相互作用时,系统状态发生变化具体表现在 n_i 与 E_i 的改变上.微分式(1.3-5),得:

$$dU = \sum_i n_i dE_i + \sum_i E_i dn_i \quad (1.3-6)$$

显然,热力学能的变化值是由两项构成的:第一项是各能级上粒子数不变、能级改变而引起的能量变化值;第二项是能级不变、分布在能级上的粒子数改变而引起的热力学能变化值.对于组成不变的封闭系统,热力学能的改变只能是由于系统和环境发生了热和功形式的能量交换.将式(1.3-6)和式(1.3-3)相对照,第一项对应于功,第二项对应于热.图 1.1 形象地说明了功(a)与热(b)作用于系统的结果.

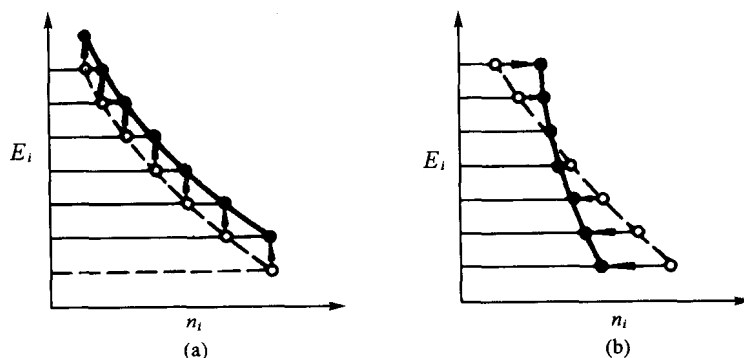


图 1.1 功(a)与热(b)作用于系统的微观说明

图中纵坐标代表能级能量,横坐标代表分布在各能级上的粒子数;虚线代表始态,实线代表终态.功作用于系统使所有粒子的能级改变而改变了系统的能量;而热传递给系统使部分粒子能级改变,粒子在能级上重新分布而改变了系统的能量.这与功是大量质点以有序运动而传递的能量,热是大量质点以无序运动方式而传递的能量相一致的.

热力学第一定律是由德国的 Mayer(迈厄尔)、英国的 Joule(焦耳)和 Grove(格罗夫)三位科学家几乎同时在 1842 年总结出来的,它是人类经验的总结.从第一定律所导出的结论,没有一个与实践发生矛盾,这就有力地证明了这个定律的正确性.根据第一定律可以设想,假若要制造一种机器,它既不靠外界供给能量,本身也不减少能量,却能不断地对外作功,这是不可能的.我们把这种假设的机器称为第一类永动机.因此,热力学第一定律也可以表述为:“第一类永动机是不可能造成的.”第一类永动机显然与能量守恒定律矛盾,反过来,由于永动机永远不能造成,也就说明了能量守恒定律的正确性.

1.4 功与过程

热力学能是状态函数, ΔU 值由系统的始、终态决定, 与过程无关. 功却与变化的途径密切相关. 现以气体膨胀为例说明.

1.4-1 体积功

假设将一定量气体置于横截面积为 A 的活塞圆筒中 (如图 1.2), 活塞质量可以忽略, 活塞与筒之间无摩擦力. 若筒内气体抵抗外力 $f_{\text{外}}$ 使活塞在抵抗外力方向向上移动了 dL 距离. 此时, 系统克服外力做功:

$$\delta W = f_{\text{外}} dL = p_{\text{外}} A dL = p_{\text{外}} dV \quad (1.4-1)$$

式中 $p_{\text{外}}$ 是外压, $p_{\text{外}} = \frac{f_{\text{外}}}{A}$, dV 是系统的体积变化, $dV = AdL$.

在等温下系统经由下列几种过程使体积从 V_1 胀大到 V_2 、压力由 p_1 降至 p_2 时系统对环境所作的功如下:

(1) 自由膨胀过程 $p_{\text{外}} = 0$ 的膨胀称为自由膨胀过程. 因为系统克服的外压为零, 系统对外不作功, 即

$$W_1 = 0$$

(2) 一次膨胀过程 外压维持恒定, 等于 p_2 (见图 1.3 (a)), 则

$$W_2 = p_{\text{外}} \Delta V = p_2 (V_2 - V_1)$$

功的数值在 p - V 图 (图 1.4) 上可用直线 CDB 下的矩形面积 CBV_2V_1 来表示.

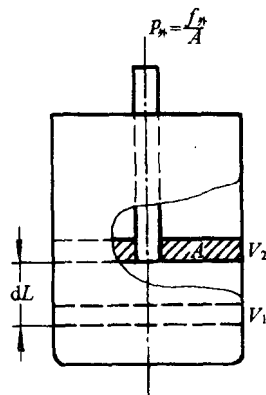


图 1.2 膨胀功示意图

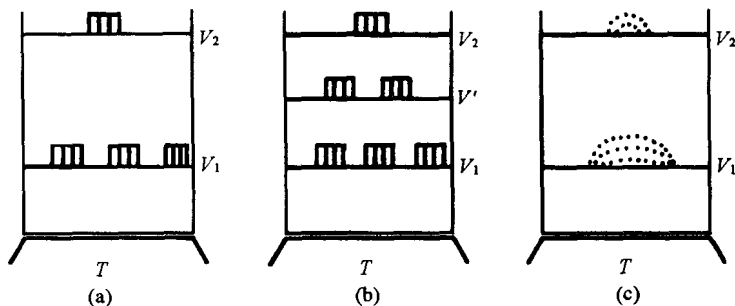


图 1.3 三种膨胀过程

(3) 二次膨胀过程 外压先降为 $\frac{p_1 + p_2}{2}$, 体积膨胀到 V' , 然后外压改为 p_2 , 气体体积再膨胀到 V_2 (见图 1.3(b)), 两次膨胀的功, 可分两步来计算.

$$W_3 = \frac{p_1 + p_2}{2} (V' - V_1) + p_2 (V_2 - V')$$

在 p - V 图上可用折线 $EFDB$ 下的面积 $EFDBV_2V_1$ 表示.

因为 $p_1 > p_2$, 所以 $\frac{p_1 + p_2}{2} > p_2$, 故

$$W_3 > p_2 (V' - V_1) + p_2 (V_2 - V') = W_2$$

显然两次膨胀所作的功大于一次膨胀所作的功. 假如膨胀的次数增多, 则功值可以增大.

(4) 准静态膨胀过程 设想活塞上有一堆细砂, 其重力造成对气体的压力为 p_1 , 然后每次拿下一粒砂子, 使外压降低 dp , 相应体积就膨胀 dV , 如此缓慢地进行, 直到活塞上剩余的细砂对气体造成的压力为 p_2 , 系统达终态时为止. 只要砂粒是无限的小, 这个过程所需的时间为无限的长. 在此过程进行的每一步, 系统的压力 $p_{\text{内}}$ 总是只比外压大一个无穷小量 dp , 系统非常接近于平衡态. 整个过程可以看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成, 这种过程称为准静态过程. 可以用积分来求算功的总值.

过程中 $p_{\text{外}} = p_{\text{内}} - dp$, 则

$$\begin{aligned} W_4 &= \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (p_{\text{内}} - dp) dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{内}} dV - \int_{V_1}^{V_2} dp dV \end{aligned}$$

由于 dp 与 dV 都是无穷小量, 因此 $dp dV$ 是二级无穷小量, 可以忽略不计. 若气体为理想气体且温度恒定, 则

$$\begin{aligned} W_4 &= \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{内}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (1.4-2)$$

在 p - V 图(图 1.4)上可用曲线 AFB 下的面积 $AFBV_2V_1$ 来表示.

由以上四个过程所作的功看出, 从同样的始态到同样的终态, 环境所得到的功的数值并不一样, 所以功不是状态函数, 而与过程有关. 等温准静态过程中系统对环境所作的功最大.

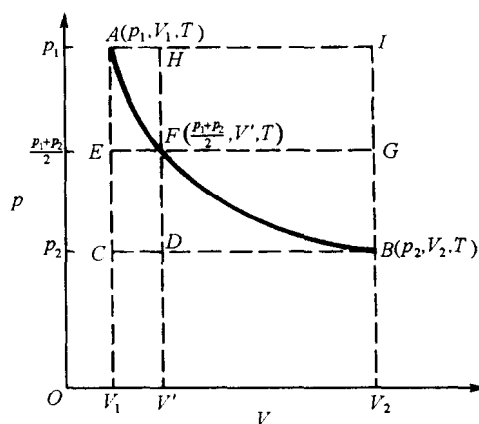


图 1.4 功与过程

1.4-2 可逆过程

如果我们对 1.4.1 中系统作功, 使系统从终态恢复到始态, 那么, 对一次压缩过程必须作功:

$$W'_2 = p_1(V_1 - V_2) = -p_1(V_2 - V_1) \quad |W'_2| > W_2$$

其值由图 1.4 中面积 AV_1V_2I 表示. 对于两次压缩过程必须作功:

$$W'_3 = \frac{p_1 + p_2}{2}(V' - V_2) + p_1(V_1 - V') \quad |W'_3| > W_3$$

其值由图 1.4 中面积 $V'V_2GF + V_1V'HA$ 表示. 显然, 一次或两次压缩时环境对系统作的功比一次或两次膨胀时系统对环境作的功大, 多作的功变成热传给了环境.

如果在缓慢膨胀之后再取下的砂粒重新一粒一粒地加在活塞上, 则在此压缩过程中, 外压始终比系统的压力大一个无限小值, 这时气体的状态就沿曲线 BA 以无限缓慢的速度上升, 而被压回到原体积. 在此压缩过程中所作之功为:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_2}^{V_1} p_{\text{内}} dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned} \quad (1.4-3)$$

其数值仍是图 1.4 中曲线下的面积 ABV_2V_1 , 与无限缓慢的膨胀过程所作之功大小相同、符号相反. 这就是说当系统恢复到原来状态时, 环境也同时恢复到原状, 在环境中没有留下任何痕迹. 这种能通过原来过程的反方向变化而使系统和环境都同时复原、不留下任何痕迹的过程称为可逆过程; 反之, 称为不可逆过程. 前述的(1)、(2)、(3)种过程属不可逆过程. 在这几种过程中, 使压缩气体恢复原状时环境所消耗的功大于原来在膨胀过程中所得到的功, 因此即使系统恢复到原状, 环境却不能复原, 它失去了一部分功却得到了一部分热. 准静态过程在没有任何能量耗散情况下就是一种可逆过程, 故(4)为可逆膨胀过程.

在膨胀过程中, 功的大小取决于 $p_{\text{外}}$ 的数值. 在等温可逆膨胀时, 系统对抗了始终只比 $p_{\text{内}}$ 差一个无限小的外压, 因而系统对环境作的功最大. 而在等温可逆压缩过程中, 由于 $p_{\text{外}}$ 始终只比 $p_{\text{内}}$ 大一个无限小的数值, 环境所消耗的功最小.

可逆过程是以无限小的变化进行的, 进行时系统的作用力与作用于系统的力几乎相等, 在过程进行中系统始终处于非常接近平衡的状态, 整个过程是由一系列连续的近似平衡的过程所构成. 在反向的过程中, 用同样的程序, 循着原过程逆向进行, 可以使系统和环境同时完全恢复到原来的状态. 这是一种理想的过程, 是一种科学的抽象. 客观世界中并不真正存在可逆过程, 但有些实际变化接近于可逆过程: 如液体在其沸点时的蒸发, 固体在其凝固点的熔化, 原电池在外电压等于电池电压时的充电或放电等. 在等压或等容下加热系统, 若直接让系统与高温热源接触, 升温达终态, 传热是一个不可逆过程如图 1.5(a); 若使系统依次与无限多个温差为无限小的热源接触(如图 1.5(b)), 无限缓慢地使系统升温, 其中每一步都趋于热平衡, 整个过程是由一系列连续的近似于平衡所构成, 这种传热过程也是一个可逆过程.

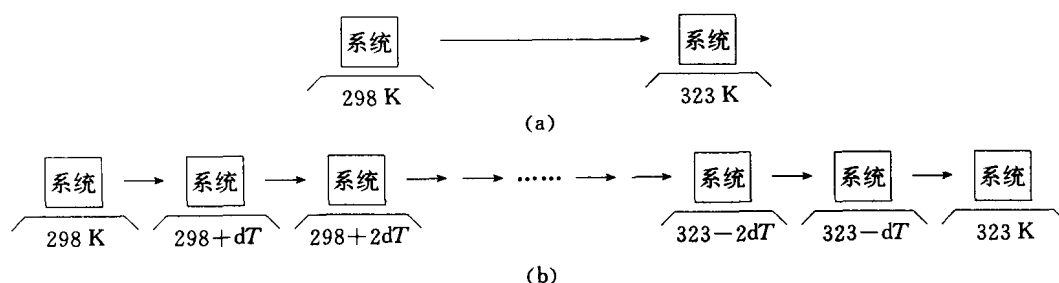


图 1.5 不同传热过程

(a) 不可逆 (b) 可逆

可逆过程的概念很重要。可逆过程是在系统接近于平衡的状态下发生的，因此它和平衡态密切相关。以后我们可以看到一些重要的热力学函数的改变量，只有通过可逆过程才能求得。当系统对外作功时，可逆过程作最大功；当环境对系统作功时，可逆过程作最小功。从实用的观点看，这种过程最经济，效率最高。

1.4-3 相变过程中的体积功

物质发生相变，特别是凝聚相变成气相时也作体积功，其数值与具体过程有关。以水蒸发为例：

(1) 自由蒸发。将 1 mol 373 K、 $p^\ominus$ 的水向真空蒸发变成 373 K、 $p^\ominus$ 的水蒸气。由于 $p_{\text{外}}=0$ ，系统对外作功

$$W_1 = p_{\text{外}} dV = 0$$

(2) 水在外压为 $0.5p^\ominus$ 、373 K 时汽化为水蒸气，再将此水蒸气等温可逆压缩为 373 K、 $p^\ominus$ 的水蒸气。若将水蒸气视为理想气体，系统对外所作之功为两步所作功之和：

$$W_2 = p_{\text{外}}(V_g - V_l) + nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

式中 V_l 为液体水的体积， V_g 为水蒸气的体积， $V_g \gg V_l$ ， V_l 可以忽略，则：

$$\begin{aligned} W_2 &= 0.5p^\ominus \times \frac{nRT}{0.5p^\ominus} + nRT \ln \frac{0.5p^\ominus}{p^\ominus} \\ &= nRT(1 + \ln 0.5) \end{aligned}$$

(3) 水在 373 K、 $p^\ominus$ 下，等温等压汽化成 373 K、 $p^\ominus$ 水蒸气。由于 $p^\ominus$ 是水在 373 K 时的饱和蒸气压，故 373 K、 $p^\ominus$ 时，气液两相平衡共存，此时蒸发是一个可逆过程， $p_{\text{外}}=p^\ominus$ (水的饱和蒸气压)。因此，

$$W_3 = p_{\text{外}}(V_g - V_l) = p^\ominus V_g = nRT$$

由于 $\ln 0.5 < 0$ ，故 $W_3 > W_2 > W_1$ 。可逆过程作功最大。

1.5 热 与 焓

在一般情况下系统的变化可分为三类：(1) 化学变化(2) 相变(3) 无化学变化，无相变，只是系统的温度、压力、体积改变的简单状态变化。在实际过程中，伴随这些变化，常有热量的吸收和放出。化学变化的热效应已形成化学的一个分支——热化学，在后面叙述。下面先讨论后两种情况中热的计算，然后介绍一个新的热力学函数——焓。

1.5-1 简单变温过程

在这种过程中没有相变和化学变化，只是由于吸收或放出热量而使系统的温度发生改变。系统每升高 1 度时需要吸收的热量称为系统的热容量，用 C 表示，其单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若物质的量为 1 mol，则称为摩尔热容，用 C_m 表示，单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。热容量常随温度而变，故用以下形式表示：

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.5-1)$$

δQ 表示温度增加 dT 时系统所吸收的热, 热量与过程有关, 因此热容也与过程相关. 等容过程中测得的热容称为等容热容, 用 C_V 表示. 等压过程中测得的称为等压热容, 用 C_p 表示.

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}, \quad Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1.5-2)$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}, \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.5-3)$$

C_V, C_p, C_V 一般都不是常数, 它们都是温度的函数, 具体形式可在手册上查到. 通常是把各种物质的摩尔等压热容 $C_{p,m}$ 表示成温度函数的形式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

或

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2}$$

式中 a, b, c, c' 都是经验常数, 使用时必须注意所对应的经验式形式及所适用的温度范围. 确定 $C_{p,m}$ 的函数形式, 代入式 (1.5-3) 可求得 Q_p 值.

1.5-2 相变过程

系统在等温等压下聚集态发生变化时总伴有热量交换, 此时, 热量的吸收与放出并不引起系统温度的改变, 只是用来克服分子间的相互作用力, 改变系统的状态, 这种热量称为相变热. 一般手册中都收集有各种物质的摩尔相变热.

$$\text{系统相变热} = \text{摩尔相变热} \times \text{摩尔数} \quad (1.5-4)$$

1.5-3 焓

设系统在变化过程中只作体积功而不作其他功, 即 $W' = 0$, 则

$$\Delta U = Q - W_{\text{膨}}$$

若系统的变化是等容过程, 则 $dV = 0, W_{\text{膨}} = 0$

$$\Delta U = Q_V \quad (1.5-5)$$

若系统的变化是等压过程, 即 $p_2 = p_1 = p_{\text{外}} = p$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

式中 U, p, V 都是系统的状态函数, 故 $(U + pV)$ 也是状态函数. 在热力学上定义为焓, 用 H 表示, 具有能量量纲. 即

$$H \equiv U + pV \quad (1.5-6)$$

因此,

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.5-7)$$

由于系统热力学能的绝对值不能确定, 焓的绝对值也无法确定. 但是, 在一定条件下我们可以从系统和环境间热的传递来衡量系统热力学能与焓的变化值. 在没有其他功的条件下, 系统在等容过程中所吸收的热全部用以增加热力学能; 在等压过程中所吸收的热, 全部用于增加焓. 这就是式 (1.5-5) 和 (1.5-7) 的物理意义. 应当指出, 式 (1.5-6) 中 pV 不是“功”, H 也不是“系统所含的热”. 焓是系统的性质, 在特定的情况下它的变化值可用 Q_p 来衡量. 在非等压过程中系统也有焓变, 只是其值不等于 Q_p , 可用它的定义式计算.

由于一般化学反应和生物过程大都是在等压下进行的, 所以焓比热力学能更有实用价值.

1.6 热力学第一定律对理想气体的应用

1.6.1 理想气体的热力学能和焓——Gay · Lussac-Joule(盖 · 吕萨克-焦耳)实验

Gay · Lussac(盖 · 吕萨克)在 1807 年, Joule(焦耳)在 1843 年做了如下的实验:将两个容量相等的容器以活塞相连,放在大水浴中(图 1.6),其一装有气体,另一抽成真空.打开活塞,

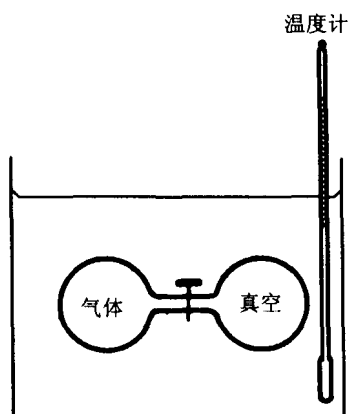


图 1.6 Joule 实验装置示意图

气体向真空膨胀.实验过程中没有观察到水浴的温度发生变化,即 $\Delta T=0$.由此可知,系统与环境没有热量的交换,即 $Q=0$.气体向真空膨胀, $p_{\text{外}}=0$,膨胀功 $W=0$.根据第一定律得出: $\Delta U=0$.所以可从实验得出:气体经自由膨胀,热力学能不变.即:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

上述实验中温度不变,即 $dT=0$, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT=0$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

$$\because dV \neq 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1.6-1)$$

此式的意义是:在恒温时改变体积,气体的热力学能不变.

同法可证明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1.6-2)$$

从式(1.6-1)和(1.6-2)可以说明气体的热力学能仅为温度的函数,与体积、压力无关,即

$$U = f(T) \quad (1.6-3)$$

Gay · Lussac-Joule 的实验是不够精确的.因为水浴中水的热容量很大,即使气体膨胀时吸收了一点热,水温的变化也未必能够测出.后来的精确实验表明:气体的压力越小,越趋近于(1.6-3)式.因此,当 $p \rightarrow 0$ 时,式(1.6-3)完全符合.对于理想气体可得出,其热力学能仅为温度的函数.这是因为理想气体是分子体积可忽略不计,分子间没有相互作用力的气体.当 T 不变而改变气体的 p 、 V 时,只是改变了分子间的距离.由于分子间无作用力要克服,因而无需吸收或放出能量,系统热力学能不变.只有改变 T ,即改变分子的平均平动动能时,才需要吸收或放出能量,此时系统的热力学能改变.

式(1.6-3)也称为 Joule 定律,可把它作为气体达到理想气体条件的判据.至此,我们看到理想气体同时具有下列两种性质:

$$(1) \quad pV = nRT$$

$$(2) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

这两点都是实际气体在低压下的极限情况.

对于理想气体,在等温条件下 $pV = \text{常数}$.根据焓的定义,很容易证明理想气体的焓也仅为温度的函数,即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

或

$$H = f(T) \quad (1.6-4)$$

理想气体的热力学能和焓都仅为温度的函数，而与 p 、 V 无关。因此，在理想气体的任何简单状态变化过程中皆有以下关系式：

$$dU = C_V dT \quad (1.6-5)$$

$$dH = C_p dT \quad (1.6-6)$$

1.6-2 理想气体的 C_p 与 C_V 之差

根据焓的定义可得：

$$dH = dU + d(pV)$$

对于一定量的理想气体，将式 (1.6-5)、(1.6-6) 和理想气体状态方程 $pV = nRT$ 代入上式，得：

$$C_p dT = C_V dT + nR dT$$

$$\text{即：} \quad C_p = C_V + nR, \quad C_p - C_V = nR \quad (1.6-7)$$

$$\text{或} \quad C_{p,m} = C_{V,m} + R, \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1.6-8)$$

$C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 分别是理想气体的摩尔等压热容和摩尔等容热容，它们都是常数。根据物理学中能量均分原理，在常温下考虑各种分子平动和转动自由度的不同，其数值如下：

	单原子分子	双原子分子	非线性型多原子分子
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
$C_{p,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

等容加热时，系统从环境所吸收的热全部用于增加它的热力学能。而等压加热时，系统除增加热力学能外，还要对外作膨胀功，升高 1 K 所需的能量要多一些，故 $C_{p,m}$ 比 $C_{V,m}$ 大。其差值就是等压时 1 mol 理想气体升高 1 K 时体积膨胀对外所作的膨胀功。

1.6-3 绝热过程

在绝热过程中，系统与环境之间无热量交换，即 $Q=0$ 。按热力学第一定律：

$$dU = -\delta W$$

$$W = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (1.6-9)$$

此式表明，在绝热过程中，功是由改变系统的热力学能得到的。若系统绝热膨胀对环境作功，系统温度下降。

对于理想气体绝热可逆过程，由于 $dU = C_V dT$ ， $\delta W = p dV = \frac{nRT}{V} dV$

$$\text{故有：} \quad C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\text{整理后得：} \quad \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

前已证明： $C_p - C_V = nR$ 。令 $C_p/C_V = \gamma$ ，则

$$\frac{nR}{C_V} = \gamma - 1$$

因此,

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数}$$

即

$$T V^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1.6-10)$$

将理想气体的状态方程代入上式还可得到:

$$p V^{\gamma} = \text{常数} \quad (1.6-11)$$

或

$$p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{常数} \quad (1.6-12)$$

式(1.6-10)、(1.6-11)和(1.6-12)是描写理想气体绝热可逆过程的过程方程式.过程方程式与状态方程式不同,状态方程式 $pV=nRT$ 是联系某一状态时系统 p 、 V 、 T 关系的方程式,而过程方程式是联系变化过程中系统所经历各个状态之间的 p 、 V 、 T 关系的方程式.类似的还有等温过程方程式 $pV=\text{常数}$,等压过程方程式 $V/T=\text{常数}$,等容过程方程式 $p/T=\text{常数}$ 等.在 p - V

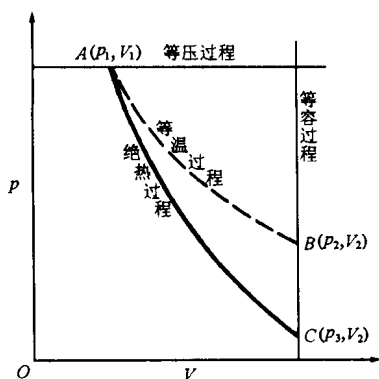


图 1.7 过程方程式示意图

图(如图 1.7)上,任一点都代表系统的一个状态,任一点所对应的 p 、 V 、 T 都符合状态方程式 $pV=nRT$.而过程方程式对应的是联系系统各个状态的一条线,线上各个状态的 p 、 V 或 T 之间关系符合过程方程式.

从图 1.7 可以看出,绝热过程曲线(实线)的坡度比等温过程曲线(虚线)陡些,这是因为它们的过程方程式不同.用它们来求 $(\partial p / \partial V)$ 时分别得到值 $(-\gamma p / V)$ (绝热过程)和 $(-p / V)$ (等温过程),而 $\gamma > 1$.因此,如果从同一始态 A 出发,增加相同的体积(从 $V_1 \rightarrow V_2$),那么在绝热膨胀过程中系统压力的降低要比等温膨胀过程中大些 ($p_2 > p_3$).这是因为在绝热膨胀过程中系统的温度降低了.应该

说明的是,对于理想气体绝热不可逆过程,式(1.6-10)~(1.6-12)就不成立.但 $dU = -\delta W$ 仍然成立.

【例 1.1】 氮气可看做双原子理想气体.若它从 273.2 K 、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 10 dm^3 始态,经(1)绝热可逆过程,(2)在恒外压 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下绝热膨胀,到压力为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 终态.试计算两个过程的终态温度以及过程中的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH .

解 气体的摩尔数为:

$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{5 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.2 \text{ K}} = 2.2 \text{ mol}$$

$$\text{双原子理想气体 } C_{V,m} = \frac{5}{2} R, C_{p,m} = \frac{7}{2} R$$

$$(1) \text{ 绝热可逆膨胀, } T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5}$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left(\frac{5 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} \right)^{\frac{1-\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}}} \times 273.2 \text{ K} = 172.5 \text{ K}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 2.2 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (172.5 - 273.2) \text{ K} = -4604.7 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2.2 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (172.5 - 273.2) \text{ K} = -6446.6 \text{ J}$$

$$W = -\Delta U = 4604.7 \text{ J}$$

(2) 绝热不可逆过程: $W = -\Delta U$

$$p_2 \left(\frac{nR T_2}{p_2} - \frac{nR T_1}{p_1} \right) = n C_{V,m} (T_1 - T_2)$$

$$T_2 = \left(\frac{5}{7} + \frac{2p_2}{7p_1} \right) T_1 = \left(\frac{5}{7} + \frac{2 \times 1 \times 10^5 \text{ Pa}}{7 \times 5 \times 10^5 \text{ Pa}} \right) \times 273.2 \text{ K} = 210.75 \text{ K}$$

$$Q = 0$$

$$\begin{aligned} W &= p_2 \left(\frac{nR T_2}{p_2} - \frac{nR T_1}{p_1} \right) = nR \left(T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right) \\ &= 2.2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \left(210.75 - \frac{273.2 \times 1 \times 10^5}{5 \times 10^5} \right) \text{ K} \\ &= 2855.4 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 2.2 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (210.75 - 273.2) \text{ K} = -2855.6 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2.2 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (210.75 - 273.2) \text{ K} = -3997.9 \text{ J}$$

由此可见, 从同一始态出发经绝热可逆和绝热不可逆过程不可能到达同一个终态, 即使终态的压力相同, 终态的温度却不同. 因此, 若系统从某一始态出发经历绝热不可逆过程到达某一终态, 那么在该始、终态之间不可能再设计一条绝热可逆过程来实现这一状态变化. 这与前面讨论的等温过程是不同的. 由 1.4 节可知, 等温下, 理想气体从同一始态 (p_1, V_1) 出发, 经自由膨胀, 等外压膨胀和可逆膨胀可以到达同一个终态 (p_2, V_2).

【例 1.2】298 K 时 2 mol 单原子理想气体分别以三种方式从 15.00 dm^{-3} 膨胀到 40.00 dm^{-3} : (1) 等温可逆膨胀, (2) 等温对抗 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 外压, (3) 在外压与气体压力相等并保持恒定下加热. 求过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH .

解 (1) 理想气体的热力学能和焓只是温度的函数, 等温过程

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K} \ln \frac{40.00 \text{ dm}^{-3}}{15.00 \text{ dm}^{-3}} = 4865 \text{ J}$$

$$Q = W = 4865 \text{ J}$$

(2) 同上理由, $\Delta U = \Delta H = 0$

$$W = p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (40.00 - 15.00) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 2500 \text{ J}$$

$$Q = W = 2500 \text{ J}$$

(3) 气体压力为:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{15.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 330.56 \text{ kPa}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 330560 \text{ Pa} \times (40.00 - 15.00) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 8264 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_p = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$C_{p,m} = \frac{5}{2} R$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n R} = \frac{330560 \text{ Pa} \times 40.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 795.2 \text{ K}$$

$$\Delta H = Q_p = 2 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (795.2 - 298.2) \text{ K} = 20660 \text{ J}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$= 2 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (795.2 - 298.2) \text{ K} = 12396 \text{ J}$$