

导 论

物理化学的基本内容 20 世纪 50 年代，我国物理化学界的先驱黄子卿教授提出：“一种学科，从物理现象和化学现象的联系找出物质变化的基本原理叫做物理化学。”80 年代初，唐有祺教授根据当代学科的发展指出：“物理化学是化学学科中的一个重要学科，它借助数学、物理学等基础科学的理论及其提供的实验手段，研究化学科学中的原理和方法，研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律和理论的学科，是化学的理论基础”。

物理化学学科经过一个半世纪的发展形成了基础理论体系，包括研究物质的相变、化学变化方向及平衡规律的化学热力学和统计热力学，研究化学反应速率与机理的化学动力学，以及研究分子结构和化学键的量子化学、结构化学。这是物理化学理论体系的四大支柱，而热化学、电化学、光化学、催化和胶体化学可视为分门物理化学，各有特殊的研究对象，分别探讨各自体系的特殊规律，而又无一不是以物理化学的四大理论支柱为基础的。

物理化学发展简史 物理化学发展大致可分为三个阶段：

(1) 从 1887 年德文《物理化学杂志》创刊到 20 世纪 20 年代，以化学热力学理论的成熟和宏观化学反应速率理论的建立为特征，这一时期主要借助于物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。

(2) 20 世纪 20 年代至 60 年代，随着物理学中原子结构理论的创立、X 射线的发现以及量子力学的创立，尤其是 1927 年 Heitler 和 London 用量子力学处理氢分子问题，开创了物理化学进入物质微观结构及化学反应的基元反应速率理论的探索阶段，如提出化学键理论、化合物的微观结构、电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链反应机理及一些催化反应机理、电极过程的氢超电势理论等。

(3) 从 20 世纪 60 年代至今，随着计算机、波谱仪器、扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子技术、激光技术等不断更新和发展，极大地促进了物理化学向纵深发展，研究工作由分子的稳态、基态向瞬态、激发态发展，由单一分子结构向分子间的相互作用细节发展，由体相向界面相发展，由化学体系扩展到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构等，研究工作进入到分子水平，使物理化学学科迈上了一个新台阶。如由于对固体构效关系认识的深入，已能对固体表面“整容”，催化由技艺性走向科学化；又如由于超短脉冲激光使时间分辨率的提高，使短寿命

的瞬态分子可以检测，分子反应动态学取得了长足的进步。

物理化学的作用 物理化学的形成得力于数学、物理学的基本理论和技术，或者说物理化学是数学、物理学与化学的交叉所产生的学科，那么物理化学的发展必然推动物理学和数学的发展，丰富了他们的内涵，使物理学中的相关理论内容更丰富、应用更广泛。

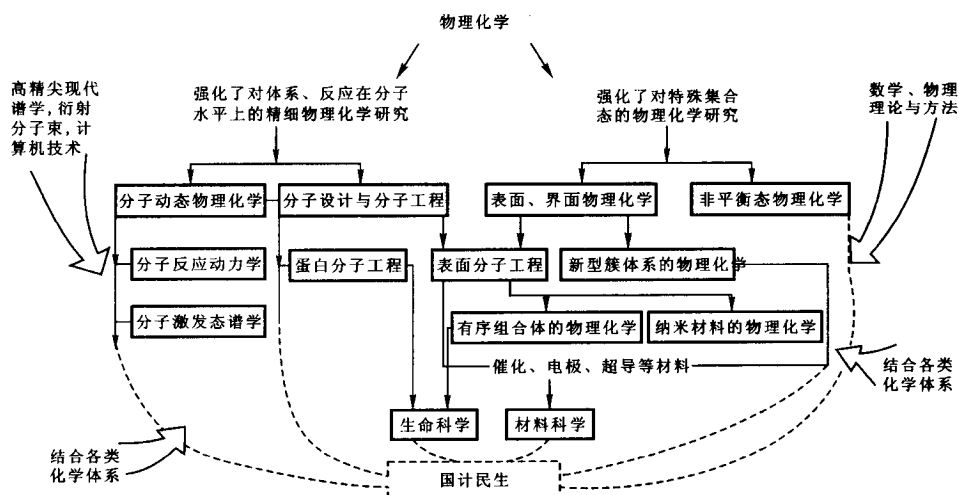
物理化学是化学学科的理论基础，是研究化学体系行为最一般的宏观和微观规律及理论，因此物理化学为无机化学、分析化学、有机化学……提供了最一般的原理，并由此形成了它们各自的理论和研究方法。同时，由于物理化学与化学学科其它分支学科的结合，极大地扩充了化学研究的领域，以致近几十年中出现了许多新的研究方向，如现代分析化学、激光化学、表面科学等。又如，生物学中的分子生物学需要物理化学提供其基本化学过程的细节及生物大分子结构等，在药物合成及药理研究中，非对称（手性）催化剂的应用可有效地控制药物手性，使疗效更显著。可以说，化学各分支学科间、化学与相邻学科间的交叉与渗透，主要是通过物理化学学科进行的。

物理化学与国民经济关系十分密切，在世界经济由工业经济向知识经济转变阶段，物理化学为国民经济提供的新技术将发挥越来越直接的作用，对人类生活与健康以及生态平衡将产生积极的作用和影响；在寻找新工艺、新材料及提高效率、减少消耗、防治污染方面，很多核心的基础研究是物理化学的中心课题，光化学及光电化学为新的“干净”能源提供方向和技术，在石油资源短缺时能预示新的化工资源；至于光电材料、金属非晶体材料等均依赖于物理化学的基础研究，新材料的功能设计也要应用在原子—分子水平上物质的组成、化学键和构型的研究；大气层臭氧空洞的形成和控制基本上是光化学过程，而化学动力学的进展揭示了燃烧过程的基元化学反应，为提高燃烧效率、减少污染提出指导性的建议……

下页的图表明了物理化学主要发展趋向、前沿及与国计民生的关系。

物理化学课程在培养化学人才上的作用 由国内 70 多位专家经调查研究撰写的自然科学学科发展战略调研报告中提出：凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生，适应能力强，“后劲足”。由于有较好的理论基础，他们容易触类旁通，自学深造，能较快适应工作的变动，开辟新的研究阵地，从而有可能站在国际科技发展的前沿。物理化学是化学课程的基础，无疑对其它化学专业课程的学习具有促进作用。在塑造一个出类拔萃的化学工作者，使其在未来的科研、教学工作中能开展创新性的工作，站到国际科技前沿方面，物理化学确实是一门基础性很强的课程，基础不坚实是难于建造高楼大厦的。

学习物理化学的方法 任何基础学科的理论体系总是由基础理论和基本方法所组成，属于基本内容的应具有基础性（构筑新领域的基石）、持久性（是基本



规律，长时间的发挥作用）、广延性（以此为出发点，通过渗透、融合伸向本学科和相关学科）。因此，在基础课层次上，重要的未必基本，而基本的一定重要。学习物理化学，从一开始就要正确地理解基本概念、理论模型、公式的物理意义及应用条件，切忌死记硬背。

物理化学理论的形成、发展相应地形成了有价值的基本方法，如平衡态热力学中的变量变换法、特性函数法、循环法、标准状态法、极值法、微元法、偏离理想法，在化学动力学中的稳态近似法、线性化方法等。可以说，方法论贯穿于整个物理化学学科，它是认识自然和改造自然的有力武器，掌握并深刻领会这种科学方法，对于学习物理化学甚至其它有关学科都是十分有益的，必须给予高度重视。

物理化学是研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律的学科，特别是给出定量化规律。一般方法是根据实验事实建立物理模型，应用数学原理进行严密的或近似的推演得到公式。而有的学生在学习物理化学时往往绕过应掌握的数学工具，这样就不可能正确地理解物理化学的基本原理，其后果是在他们脑中只留下一个“千疮百孔的物理化学”，必然会在以后的科研或实际工作中带来严重后果。如有的论文出现严重错误，往往与对物理化学原理理解不对或计算方法错误有关，但作者不以为然，反认为取得了“突破性”进展，这是在物理化学学习时应引以为戒的。

为了掌握物理化学的基本原理和基本方法，逐步提高分析和解决实际问题的能力，演算习题是重要的环节，怎样演算习题？诺贝尔奖获得者西依在回答学生提问时指出：“优秀的学生……做完一道题后返回去追问：为什么我做了这么长时间？我最后发现的通向正确道路的线索是什么？以后再遇到同类的问题怎

样才能尽快地解出？这就学会了解题的方法。因此，很多东西是通过解题之后才学到的。”可以说，不会解题就等于没有掌握物理化学。

对物理化学的学习不可能毕其功于一役，化学工作者在工作中一定会接触到许多物理化学问题，因此要不断地学习，要自觉地运用物理化学的理论和方法去分析和解决问题，通过“学中用”和“用中学”，提高能熟练应用物理化学的原理和方法创造性地进行科研和解决实际问题的能力。

参考资料及课外阅读资料

1. 黄子卿 .物理化学 .北京：高等教育出版社 ,1955
2. 唐有祺 .中国大百科全书 化学卷 II .北京：中国大百科全书出版社，1989: 1022
3. 国家自然科学基金委员会 .自然科学学科发展战略调研报告 物理化学（分册）.北京：科学出版社 ,1994
4. 韩德刚，高执棣，高盘良 .常教常精、常教常新 .大学化学 ,1994,9(6):12
5. 赵匡华编著 .化学通史 .北京：高等教育出版社 ,1990
6. 高盘良 .物理化学类课程的作用与地位 .中国大学教学 ,1999,6:24

第一篇

化学热力学

1

热力学基础 概念 及基本定律

§ 1.1 热力学体系与环境

热力学所研究的、处在一定已知宏观约束下由大量粒子组成的客体，称之为热力学体系，也称为系统。

宏观约束是指体系满足的宏观条件或对体系施加的限制，可用宏观参量描述。当粒子被限定在特定的几何界面的空间内，可用体积 V 、表面积 A 、线长度 l 来描述。对全同粒子，边界为不允许粒子透过的壁，可用粒子数 N 描述。若体系处在温度为 T 的热源中，且边界是透热的，其宏观约束可用温度 T 来描述。

热力学体系可由一个或多个均匀的物质部分组成，即单相或复相体系。所谓均匀，就平衡态而言是指被限制在特定空间内的物质的分散度达到分子数量级，且任选一相等的局域部分，所有宏观性质彼此相等。每一个均匀的部分称为相，但在重力场中，相内的宏观性质随高度连续变化，当物体本身线度不大时，重力场导致的不均匀性是微不足道的，故在研究热力学性质时，除专门研究重力场热力学外，一般对重力场的影响忽略不计。

体系之外的客体称为体系的环境。体系与环境间有相互作用，如热源是与体系交换热量的环境，并保持体系与热源温度一致，它应是物质的量及热容为无限大的客体，在有限热量流出或流入时温度保持不变。热源是从地球、大气、海洋等实际物体为背景科学抽象出来的理想化物体，科学抽象形成的概念是实际物体的近似代表，科学抽象对任何科学都离不开，热力学也不例外。根据体系与环境之间能否交换能量与物质，热力学体系可分为：

(1) 隔离体系：体系与环境之间无物质交换和能量交换，但在地球上还找不到一种材料能隔离重力场，因此只能在近似意义上应用隔离体系概念。

(2) 封闭体系：通过体系与环境的边界（真实的或虚拟的）可交换能量，但不能交换物质。

(3) 敞开体系：通过体系与环境的边界能交换物质。

体系与环境的划分并不是绝对的，划分得当可使问题处理简化，确定体系是热力学解决问题程序的第一步。

§ 1.2 平衡态与宏观参量

热力学体系的宏观状态可分为平衡态与非平衡态。平衡态是指体系内各部分（本身）的宏观性质不随时间改变，而且不存在外界或内部的某些作用使体系内以及体系与环境间有任何宏观流（物质流与能量流）、化学反应等发生；不能完全满足上述条件者为非平衡态。对于管道中稳定流动的流体、两端分别与高温及低温热源接触并包以绝热层的金属棒，尽管体系的各部分宏观性质不随时间而变，但存在物质流或能量流，故属定态而不是平衡态。

自然界处于非平衡态，像时空有序结构、化学振荡、混沌等，因此，探讨自然界的规律应研究非平衡规律。平衡态是非平衡态的一种极限态，是理想化了的状态，这是本篇着重讨论的内容，因为平衡态能近似概括相当多的现象，具有代表性。同时，平衡态热力学的规律是非平衡态热力学的极限情况，并有助于对非平衡态的研究。事实上，目前的非平衡态热力学就是在平衡态热力学基础上推广而发展的。

在平衡态热力学中有一个重要的“平衡态公理”，即“一个隔离体系，在足够长的时间内，必将处于唯一的平衡态，而且永不能自动地离开它。”这是与实践基础上提出的一个假设，是热力学体系具有状态函数的理论基础。

表征体系及体系对环境关系的所有宏观属性称为体系的宏观参量，可分为外参量与内参量，外参量取决于体系之外的物体位置的宏观属性，如体积、电场强度、磁场强度；内参量是取决于组成体系的粒子的运动与分布的宏观参量，如温度、压力、内能等。应该指出，热力学中讨论外参量的意义在于作功总是与外参量的改变相联系，每一种外参量对应着一种形式的功。尽管热力学体系宏观参量实质上是相应微观量的统计平均值，有不同程度的涨落，但平衡态热力学中假设处在一定平衡态下的体系宏观参量具有确定的数值，可以用确定的连续函数表示。

依据宏观参量与物质质量的关系可分为广度量 and 强度量，对于只有体积为外参量的均相平衡态体系，若状态变量为 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$ ，则广度量 L 是关于 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的一次齐函数 即

$$L(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda L(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (1.2.1)$$

而强度量 l 是关于 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的零次齐函数 即

$$l(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = l(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (1.2.2)$$

广度量具有加和性, 如体积 (V)、面积 (A)、内能 (U)、熵 (S)、焓 (H) 等; 强度量 l 有压力 (p)、温度 (T)、电动势 (E)、摩尔内能 (U_m)、物质 B 的化学势 (μ_B) 等, 不具有加和性。任何两个广度量相除得一强度量, 或广度量乘以强度量仍是广度量。

练习 请应用齐次函数的性质证明广度量具有加和性, 而强度量不具有加和性。

§ 1.3 状态函数

宏观状态的平衡态可以用一组独立的宏观参量来描述。如处于平衡态的纯气体, 物质的量为 n 处于 T, p, V 状态 共有 4 个宏观参量; 如为 n 一定的理想气体, 因有理想气体状态方程 $pV = nRT$, 故只需二个独立变量就能确定其状态, 说明体系的各宏观参量并不是彼此无关的。大量事实证明, 一个平衡态体系的独立宏观参量数目是唯一的, 并概括为状态公理: “一个平衡态的均相体系, 其独立宏观参量的数目 F 等于体系所含的可变物种数 R 与可逆功的形式数 W (体系外参量数) 之和加 1 (热交换方式)” 用数学式表示为

$$F = R + W + 1 \quad (1.3.1)$$

关于复相平衡时的独立宏观参量数将由 Gibbs 相律 (§ 2.11) 决定。

应指出, 一个物种如水, 不仅应指出其状态变量, 还应指出其相态, 因为 $H_2O(g, T, p, n)$ 、 $H_2O(l, T, p, n)$ 、 $H_2O(s, T, p, n)$ 分别表示不同的平衡态。

通常将联系均相系平衡态各宏观量的关系式称为该体系的物态方程, 而将用来描述热力学体系状态的独立宏观参量称为状态变量或热力学变量, 由这些变量所决定的体系的其它宏观量称为体系的状态函数。如理想气体物态方程为 $pV = nRT$ 若状态变量为 n, T, p 则状态函数 $V = nRT/p$ 。显然, 状态变量与状态函数是相对的, 可以互相替换。

根据平衡态公理, 一个平衡态只有唯一一组确定的热力学变量与状态函数描述, 不可能存在状态函数的多值性。因此, 当从平衡始态 i 变到平衡终态 f 时, 状态函数的改变量一定, 且与路径无关。设其中有一路径每一无限小步骤都处于平衡态, 则可用连续函数积分。简而言之, 状态函数 Z 的改变量 $\Delta_f^i Z = Z_f$

— $Z_i = \int_i^f dZ$ 如为循环过程 则 $\oint dZ = 0$ 。

当 Z 为只有二个独立变量 (x, y) 的状态函数, 则

$$\begin{aligned} Z &= Z(x, y) \\ dZ &= M(x, y)dx + N(x, y)dy \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

根据全微分条件, 存在如下的 Euler 关系 (倒易关系)

$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y \quad (1.3.3)$$

及循环关系

$$(\partial Z / \partial x)_y \cdot (\partial x / \partial y)_Z \cdot (\partial y / \partial Z)_x = -1 \quad (1.3.4)$$

以上这些规律会经常应用到, 应熟练掌握。

练习 纯理想气体的物态方程 $pV = nRT$, n 一定时, 请验证式 (1.3.4)。

§ 1.4 气体物态方程

均相平衡态宏观参量间存在的函数关系称为物态方程, 准确可靠的物态方程是由实验确定, 因此, 只有可测量的宏观量才能得出具体的形式, 如 p 、 V 、 T 、 n 间的关系方程。由于液体、固体比较复杂, 即使在近似情况下也很难找出它们共同形式的方程, 以下介绍有关常用的气体物态方程。

一、理想气体物态方程

$$pV_m = RT \quad (\text{理想气体, 低压或高温实际气体}) \quad (1.4.1)$$

式中 V_m 为摩尔体积 (强度量)。理想气体是分子间无相互作用 (除碰撞瞬间外) 而分子本身的线度 (大小) 相对于分子间距离而言可忽略 (即分子看做质点) 的气体。理想气体是实际气体的一种极限, 特别是低压或高温下的实际气体, 而许多实际气体状态方程是在它基础上建立起来的。

二、范德瓦耳斯 (van der Waals) 方程

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.4.2)$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.4.3)$$

范德华方程是对理想气体物态方程的修正, 式中 b 为 1 mol 气体分子本身体积及由于排斥力引起的使分子自由运动空间减少的体积。同时, 分子间存在

吸引力，因而有一指向气体内部的压力，称内聚压力（ a/V_m^2 ），与垂直于器壁的动压力 $[RT/(V_m - b)]$ 方向相反。式（1.4.3）中 a 、 b 是不依赖于 p 、 V 、 T 的经验常数，可从手册上查找。范德华方程是一个应用十分广泛的物态方程。

三、其它实际气体物态方程

维利（Virial）形式的物态方程是用级数展开的实际气体方程，有二种形式

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \quad (1.4.4)$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 \quad (1.4.5)$$

式中 B 、 C 、 D 、 B' 、 C' 、 D' 称为维利系数，只是温度的函数，式（1.4.5）较式（1.4.4）收敛慢，主要用于低密度的情况，实用上只取前 2~3 项。

此外，尚有贝塞罗（Berthelot）方程

$$\left(p + \frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.4.6)$$

它是对范德华方程的修正，认为内聚压力与温度有关。

四、压缩因子形式的物态方程

任何纯物质都存在着一个临界状态，即气液平衡共存的最高温度及最高压力，临界状态时的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度（ T_c ）、临界压力（ p_c ）和临界体积（ $V_{m,c}$ ）。在临界状态时，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.4.7)$$

将式（1.4.7）应用于范德华方程，可得

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27Rb}, V_{m,c} = 3b$$

假设在临界状态时范德华方程仍适用，并定义对比压力 $p_r = p/p_c$ ，对比温度 $T_r = T/T_c$ ，对比体积 $V_r = V_m/V_{m,c}$ ，可将范德华方程改写为

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (1.4.8)$$

上式称为对比态形式的范德华方程，说明处在相同对比温度和对比压力下的不同物

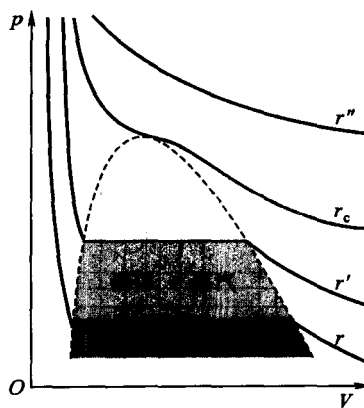


图 1.4.1 实际蒸汽的 $p - V$ 等温线

质气体具有相同的对比体积，这表明用对比参量可获得具有普遍性的物态方程而不含有各种物质的特殊常数。

令 1 mol 实际气体物态方程表示如下

$$pV_m = ZRT \quad (1.4.9)$$

显然, $Z=1$ 即理想气体, $Z \neq 1$ 即非理想气体, 式 (1.4.9) 改写为

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c p_r V_{m,c} V_r}{RT_c T_r} = Z_c \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1.4.10)$$

作为一级近似, $Z_c = p_c V_{m,c} / RT_c$ 可当作常数, 绝大多数气体在 0.2~0.3 区间内。根据状态公理, 对于物质的量一定的 pVT 体系, 只有两个独立变量, 故写作

$$Z = f(T_r, p_r) \quad (1.4.11)$$

上式说明不同的物质在相同的对比状态下有相同的压缩因子 Z , 因此当在相同的 T_r 下作 $Z-p_r$ 图, 应都在同一条曲线上。实验证明, 上述推论基本上正确, 并将 $Z-p_r$ 图称为压缩因子图, 但对 H_2 、He、Ne 则按下式求对比压力和对比温度。

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8K}, \quad p_r = \frac{p}{p_c + 8p^\ominus}$$

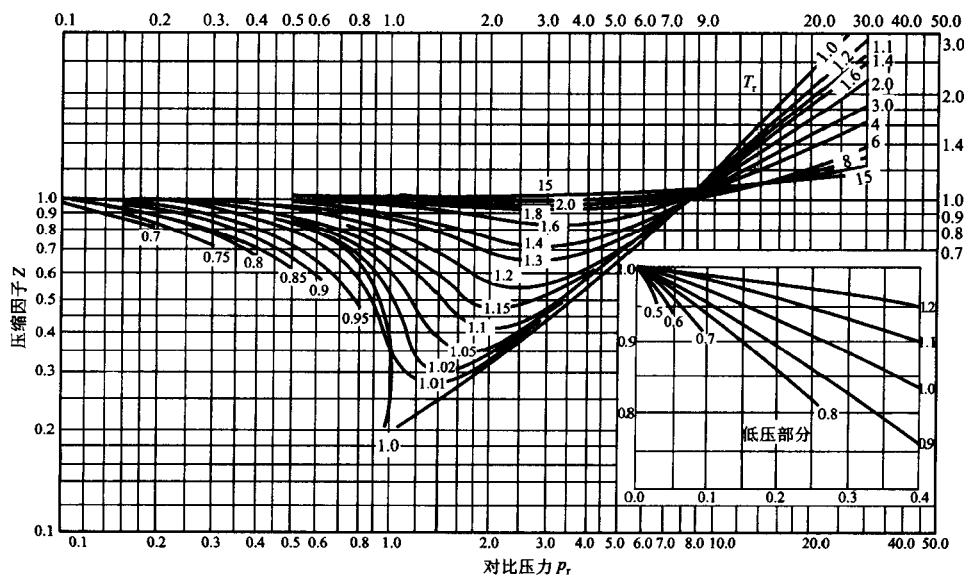


图 1.4.2 压缩因子图

五、膨胀系数和压缩系数

与物态方程一样，热力学中还定义三个量，即体膨胀系数 α 、等温压缩系数 κ 及压力系数 β 分别定义为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.4.12)$$

可以证明，三者存在下列关系

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (1.4.13)$$

式中 α 、 β 、 κ 都是强度量，是实验上可测定的量，也是体系的状态函数，是热力学的基本数据，又称 pVT 体系的力学响应函数。

应指出，不仅气体，固体及液体也有 α 、 κ 值，但一般较小，它们随 T 、 p 变化不大，因此在不大的温度、压力区间内可当作常数处理。

表 1.4.1 常温常压下不同相态的 α 、 κ 数量级

相 态	α	κ
气体	$1/T$	$1/p$
液体	$(10^{-4} \sim 10^{-3})\text{K}^{-1}$	10^{-10}Pa^{-1}
固体	$(10^{-5} \sim 10^{-4})\text{K}^{-1}$	10^{-11}Pa^{-1}

显然， α 、 κ 、 β 与物态方程有密切关系，由物态方程可求 α 、 β 、 κ ，反之也可由 α 、 β 、 κ 获得物态方程。

§ 1.5 热力学过程

平衡态公理表明，处在平衡态的体系，在与环境没有新的相互作用时，它自己不能改变自身的宏观态。因此，改变体系宏观平衡态需要体系与环境发生相互作用，从平衡态的变化中研究体系的性质及规律性。

体系与环境之间的宏观相互作用有三种形式：

(1) 力学或机械相互作用。它是在广义力的作用下，外参量改变时体系与环境通过作功的方式交换能量。

(2) 热相互作用。它是体系与环境之间由于温差而引起能量的交换，这种相互作用下所交换的能量称为热量。

(3) 化学相互作用。它是体系与环境中的同种物质存在化学势差的条件下进行物质交换。在此作用下，体系与环境物质的量及能量分别都将发生改变。

上述三种相互作用统称为热力学相互作用。由以上讨论可知，封闭体系只能与环境进行热及力学相互作用，敞开体系则可进行热、力学及化学三种相互作用，而隔离体系则与环境不能发生任何一种作用。

若体系的宏观状态随时间而变，说明体系进行着宏观过程或称热力学过程。体系（或环境）变化前的状态称为始态，变化后的状态称为终态。所谓状态变化是指相态及热力学变量有所改变。有各式各样的热力学过程，今择其重要者加以讨论。

1. 膨胀过程

设理想气体物质的量为 n 始态为 298 K 、 $2p^\ominus$ ($p^\ominus = 100\text{ kPa}$) 体积为 V 。使它与 298 K 的热源接触。我们可以分别用下面三种方式改变体系的状态，而使它达到相同的终态 298 K 、 $p^\ominus$ 体积成为 $2V$ 见图 1.5.1)。

(a) 气体向体积为 V 的真空中膨胀；

(b) 气体始终对抗恒定的外压 $p^\ominus$ 膨胀；

(c) 气体对抗的外压无限小地从 $2p^\ominus$ 降至 $p^\ominus$ 的膨胀。

这三种方式膨胀后，体系的相态和温度未变，但压力和体积变了，故说体系进行了热力学过程。它们分别称为自由膨胀、等温对抗等外压及恒温准静态过程。(a)过程是通过撤除障碍物进行的，而(b)、(c)是通过交换能量进行的。

等温过程就是体系与环境通过透热壁接触，而体系的始态、终态以及过程进行中环境的温度彼此相等的过程（如 a）、(b)）。至于体系的温度，在过程进行中可能没有统一的数值。如果等温过程中体系的温度也维持不变，就称之为恒温过程（如 c)）。等温过程常见的实例就是将具有透热壁的体系放在与它始态温度相同的一个热源中进行的过程。

所谓准静态过程，就是在过程进行中的任何时刻体系都处于平衡态的过程。实际上这种过程不可能实现，因为过程的进行必然要破坏平衡，从而引起状态的改变，体系就不能维持平衡态。我们只能将它想象成为无限缓慢的实际过程的

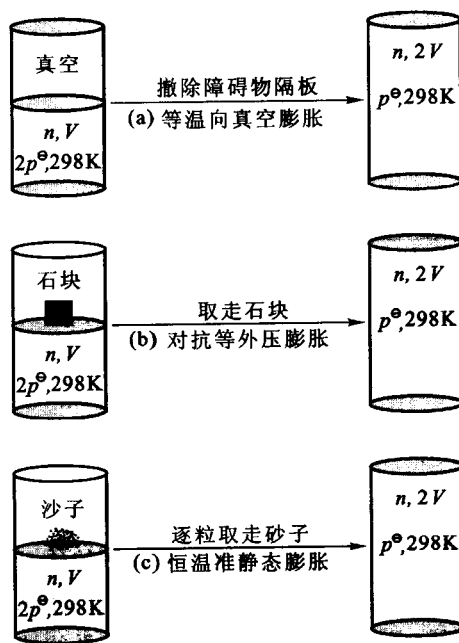


图 1.5.1 三种膨胀过程示意图

极限情况。所以，准静态过程是经科学抽象后的一种理想化过程，可以当作缓慢进行的实际过程的近似代表。如果准静态过程中无摩擦发生（例如，本例中的活塞与桶壁都非常光滑），这时就称为无摩擦的准静态过程。在热力学理论中，准静态过程占有重要的地位，本例中的（c）过程就是重要的一种准静态过程。

在本例中，三种方式的膨胀过程虽然都使体系由相同的始态变到相同的终态，但环境的变化却不相同，它们是属于不同性质的过程，其中准静态过程（c）所需时间较长，但它是最“经济”的过程，这将在热力学第二定律中详细讨论。

压缩过程是膨胀过程的反过程，它也是重要的热力学过程。

2. 变温过程

今有 1 mol 氮气，始态为 298 K、 $p^\ominus$ ，将它置于压力恒定为 $p^\ominus$ 的环境中，现在可用下述两种方式加热体系，使它达到相同的终态 323 K、 $p^\ominus$ 。

（a）直接将 298 K、 $p^\ominus$ 的氮气放在一个 323 K 的热源上加热；

（b）在一连串由 298 K 至 323 K 而且相邻两个温差都是无限小的热源上，使体系从 298 K 热源缓慢地移动到 323 K 热源，逐渐升温加热（见图 1.5.2）。

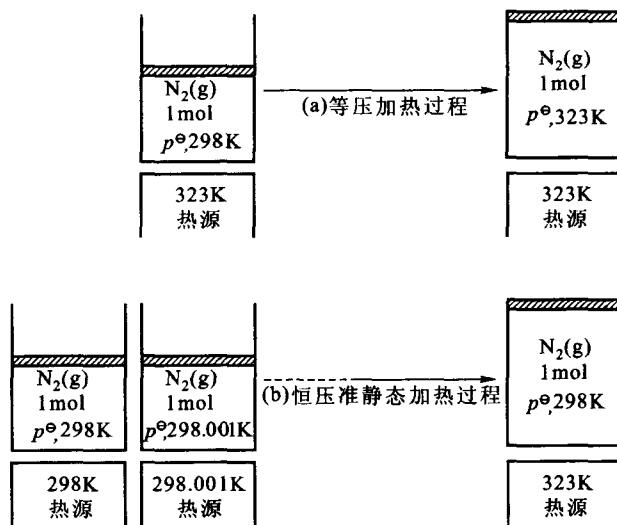


图 1.5.2 两种加热过程示意图

这两种方式加热后，体系的相态与压力未变，但温度和体积变了。前者是等压变温过程，它是非准静态过程；后者是恒压准静态变温过程。

等压过程是指体系的始态、终态以及过程进行中体系在任何时刻对抗环境的压力都相同的过程。至于体系的压力，在过程进行中可能没有统一的数值。如果等压过程中体系的压力也维持不变，就称为恒压过程。

3. 混合过程

体系为容器中用隔板隔开的 1 mol N_2 气和 1 mol O_2 气，今假设它们皆为理想气体 分别都处在 298 K 、 p 的状态。我们采用两种方式将它混合成相同的终态 298 K 、 p 的混合气体。

(a) 将隔板抽去，两种气体自动混合；(b) 用两个半透膜，一个是只允许 N_2 透过的半透膜 A 放在容器中部偏左 另一个是只允许 O_2 透过的半透膜 B 放在容器中部偏右。缓慢地将 A、B 向容器左右两边移动，当移动到靠近器壁后，两气体就完全混合。如果将两个半透膜 A、B 按反方向向中部移动，就可使混合气体重新分离（见图 1.5.3）。

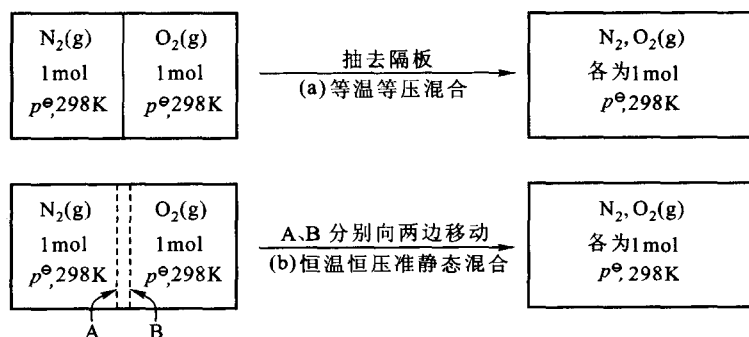
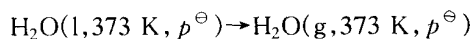


图 1.5.3 两种混合过程示意图

半透膜是只允许特定物质通过的一种物体，自然界实际存在着这种膜，如羊皮、细胞膜、 $\text{Pt}(\text{H}_2 \text{ 可透过})$ 、分子筛、高分子膜等。在热力学理论中经常引用半透膜讨论问题，这里是经抽象后的理想半透膜，它只能是实际膜的近似代表。

4. 相变过程

今欲使 1 mol 373 K 、 $p^\ominus$ 的水完全变为 373 K 、 $p^\ominus$ 的水蒸气，用方程式表示为



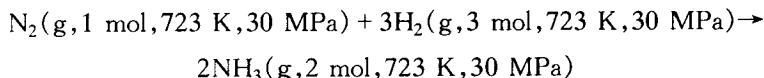
当然可采用多种方式进行，我们只讨论下面两种：

- (a) 使始态的水与 373 K 的热源接触向真空蒸发；
- (b) 使始态的水与 373 K 的热源接触，对抗 $p^\ominus$ 的恒外压缓慢蒸发。

经过这两种过程后，体系的温度、压力未变，但相态发生了改变（由液相变为气相）。前者是等温向真空蒸发（或汽化）的过程。后者是恒温恒压的准静态蒸发过程（请思考两者是否为等压过程？）。这些过程的逆过程为凝聚（或液化）过程。因为蒸发或凝聚都是体系的相态发生改变，故统称为相变过程。

5. 化学反应过程

以 N_2 、 H_2 、 NH_3 体系为例。使下列反应



完全进行，可用多种方式实现，今讨论两种。

(a) 用非准静态方式进行

第一步：将始态的 N_2 与 H_2 等温等压混合；

第二步：在反应器（如合成塔）中等温等压进行反应，生成分压为 p_{NH_3} 的 NH_3 ；

第三步：将生成的 NH_3 从反应器中分离出来，剩余的 N_2 和 H_2 再继续反应，这样反复进行就能完全生成 NH_3 ；

第四步：将压力为 p_{NH_3} 的 NH_3 等温压缩到 30 MPa。

总的热力学过程由四个热力学分过程组成，总过程是非准静态过程。

(b) 用准静态方式进行

我们采用 van't Hoff 平衡箱就能使反应准静态进行，平衡箱的装置如图 1.5.4 所示。

平衡箱上装三个活塞筒，分别用 A、B、C 表示，筒与箱之间装上分别能通过 N_2 、 H_2 、 NH_3 的半透膜，平衡箱要足够大，而且箱内气体达到化学反应平衡，平衡分压各为 p_{N_2} 、 p_{H_2} 、 p_{NH_3} 。平衡箱与 723 K 的热源接触。起初，在 A、B 筒中分别盛 1 mol N_2 、3 mol H_2 ，它们的状态皆为 g、723 K、30 MPa 而 C 空着，其活塞紧靠半透膜。

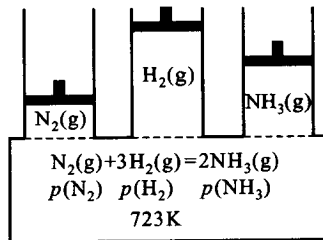


图 1.5.4 van't Hoff 平衡箱

第一步：将 N_2 与 H_2 分别用恒温准静态过程使压力变为与箱中的平衡分压 p_{N_2} 、 p_{H_2} 相等；

第二步 将 N_2 与 H_2 按 1:3 的物质的量比同时无限缓慢地压入平衡箱，由于箱内进入无限小量的 N_2 与 H_2 ，它们的分压也就有无限小的增大，反应就向生成 NH_3 的方向移动，从而生成无限小量的 NH_3 ，将它通过半透膜引入 C 筒。这样箱内又恢复到平衡态，依此无限缓慢地不断进行下去， N_2 与 H_2 就完全转变成状态为 723 K、 p_{NH_3} 的 NH_3 ；

第三步：用恒温准静态过程将 NH_3 的压力由 p_{NH_3} 改变为 30 MPa。

另外，有的化学反应可在电池中以准静态过程进行，此不详述。