

绪 论

1 物理化学的内容和任务

物理化学属于化学科学的范畴。按现代化学科学的分类，化学科学包括六大基础学科，它们是物理化学、无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学和生物化学。后五门分支学科明显地侧重研究化学科学中某一方面内容的特殊规律，且这五门分支学科的研究所依据的原理均来源于物理化学。所以说，物理化学所研究的是化学变化的共性，它是研究化学科学中最基本、最普遍规律的一门分支学科。因此，物理化学又称为“理论化学”或“化学原理”。

化学科学作为自然科学的一个领域，是研究物质分子转变规律的科学（这里所说的分子是指广义的分子，包括原子、自由基及离子、原子团等）。它与物理科学不同，所研究的范围不包括原子核或其他基本粒子。物理化学作为化学科学的一个分支，是研究物质分子转变的最基本、最普遍规律的一门科学。那么，为什么称为物理化学呢？大家知道，物理与化学的联系是非常紧密的，在化学变化的同时，总是伴随着物理变化。比如随着反应的进行，将同时伴随着温度的变化、压力的变化、体积的变化、热效应、电效应、光效应等。反过来，当温度、压力、体积变化或者外加光照、电磁场时，也将对化学反应有很明显的影响。物理化学正是从这些与化学反应有紧密联系的物理现象入手，用物理学的原理和方法来探讨更高一级的化学变化的基本规律。

具体地讲，物理化学主要是研究和解决以下几方面的问题：

（1）化学变化的方向和限度问题

我们总是希望用尽量少的原料通过化学反应得到较多的人们所需要的产品。因此，对于所希望进行的化学反应，我们首先应该知道：在所处的环境下，这个反应能不能自动地向我们所要求的方向进行；如果能够自发地向我们所希望的方向进行的话，它最终进行到什么程度才能达到平衡。外界条件（如温度、压力、浓度等）对反应平衡有什么影响。如何控制这些外部条件，使反应向我们所希望的方向进行；反应过程中的能量关系如何等等。因为对于这些问题的研究是以物理学中的热力学为基础的，所以称为化学热力学。

（2）化学反应的速率与机理问题

用化学热力学判断能够进行的反应，实际上并不一定就能很快反应。例如氢气与氧气化合生成水的反应，由热力学数据可以判断这个反应的趋势是基本可以进行到底。但根据反应条件的不同，可能会出现在有限的时间内看不到有水生成、爆炸、以一定的速度进行（人为控制时）等几种情况。因此，对于一个化学反应仅仅知道其方向和限度还不够，

还需要弄清反应的速率如何；反应的具体机理是什么；影响反应速率和机理的因素有哪些。反应的速率与机理问题的研究属于物理化学的第二部分——化学动力学。

(3) 物质结构与性能之间的关系

物理化学的第三部分内容是物质结构。这部分内容探讨的是物质的内部结构以及结构与性能之间的关系。外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因是通过内因而起作用的。物质之所以具有不同的性质和状态，化学反应之所以具有不同的反应规律，其根本原因是由于物质内部化学结构不同这个内因在起作用。物质结构这部分内容对于我们深入了解变化的内因，指导我们设计合理的合成路线是非常有意义的。这部分内容已经独立成为一门新的学科——结构化学，一般在基础物理化学中不予介绍。

2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学，当然它的研究方法应该遵循自然科学研究方法的一般原则，也就是通过对大量的实验事实的归纳总结得出经验定律，再经过人的大脑的思维想象进一步提出假说，将所提出的假说再拿到实践中去检验，确定其正确性，最后成为理论学说。也就是按照“实践、认识、再实践、再认识”这一形式循环往复以至无穷，使得物理化学这门科学得以不断发展。

物理化学的研究方法可以分为理论研究方法和实验研究方法两个方面。其中，理论研究方法包括热力学方法、统计力学方法和物质结构方法。热力学方法是一种宏观方法，它的研究对象是大量的分子、原子所构成的宏观体系，得到的结论具有普遍性。热力学方法能够解决过程的方向限度和能量关系问题，但不能解决反应速率、反应机理和物质结构的问题。物质结构方法是一种微观方法，通过量子力学计算来探讨物质的微观结构以及结构与性质之间的关系。统计力学方法是从单个或少数粒子的运动规律通过统计力学的方法来推断大量粒子所组成的体系的宏观运动规律。它把大量粒子所组成体系的微观运动与宏观表现联系在一起，是联系宏观与微观的桥梁。

物理化学的实验方法包括化学方法（化学成分的分析）、热力学方法（测量 T 、 p 、 V 、热效应、表面张力等热力学数据）、电磁学方法（测量电势、电流等）、光学方法（测量折射率、旋光度等指标）、原子物理方法（测定放射性指标）等。

3 物理化学课程的特点及学习方法

物理化学的许多概念都是通过特殊过程抽象法得到的，即通过对一些具体过程的讨论，抽象出有关的概念，这些概念常常给人一种不好理解和难以捉摸的感觉。而掌握好基本概念是学习好物理化学课程的关键之一，因此必须重视对基本概念的把握。在学习过程中要注意利用一些具体的实例加以对照，使抽象概念具体化，这样有利于加深对基本概念的理解。

物理化学中所涉及的基本定律、基本规律、基本公式要比其他化学课程多得多。学习和掌握这些公式和定律的关键是要同时掌握它们的使用条件。物理化学中公式的使用条件是非常严格的，对于同一公式，条件稍有改变，就会改变其含义。因此，对于一个公式，不管是繁是简，都必须注意和重视其使用条件。另外，除了少数重要的公式外，对一般公式及其推导过程，一般没有必要去死记硬背。

物理化学课程内容的系统性非常强，学习好后面的内容是在对前面内容的深入理解和掌握上的。在学习物理化学课程过程中，要不断总结，不能积累问题。如果不能及时复习，不注意各章节之间的联系，靠死记硬背是不能学好物理化学这门课程的。

另外，在学习过程中要重视对每一章后面所列思考题的思考和讨论。对一些典型问题的思考和讨论，有助于对所学内容的深入理解。这一点，对于物理化学这门抽象难学的课程来讲尤为重要。

第一章 化学热力学基础

1.1 热力学总论及热力学基本概念

1.1.1 热力学总论

热力学是研究自然界各种形式的能量之间相互转化的规律及其能量转化对物质性质影响的一门科学。它的任务就是研究物质变化引起的能量转化及变化可能性问题。

热力学的研究对象是以大量质点（在 10^{20} 以上）构成的宏观整体。它所得出的结论具有高度普遍性和可靠性，但不能用于解释个别粒子的行为，也不能解释微观结构和机理。

热力学的主要基础是两个基本定律：即热力学第一定律和热力学第二定律。热力学第一定律揭示了能量转化过程中在数量上具有的守恒关系。热力学第二定律进一步从能量转化的特点论证了过程进行的方向和限度。两个定律均来自经验，都属于现象学定律，它们构造了热力学的框架，是人类长期宏观实践经验的归纳与总结。将这两个定律应用于化学变化就形成了热力学的一个重要的分支——化学热力学。它研究的内容主要由以下三部分组成：(1) 化学反应以及化学反应所伴随的物理过程中的能量转换。(2) 化学反应的方向和限度。(3) 在平衡状态下研究对象所遵循的客观规律。

1.1.2 热力学基本概念

1. 系统与环境

我们所要研究的对象称之为系统，又称物系或体系。系统可以是物质也可以是空间。系统以外与之相联系的物质或空间则称为环境或外界。例如在图 1.1 所示的搅拌釜中，利用夹套内的水蒸气加热料液。如果目的是研究釜中料液的变化，就将料液取作系统，釜中料液以外的搅拌器、夹套蒸汽等就是环境。系统与环境是相互密切联系的整体，正是通过环境才能影响系统中进行的过程，这种影响可以概括为系统与环境间的能量传递与物质传递。此例中，搅拌器在搅拌时对系统做了机械功，夹套内的蒸汽将热量传给系统，这就是能量传递。如将进出料阀打开，不断进料出料，则意味着系统与外界存在着质量交换。

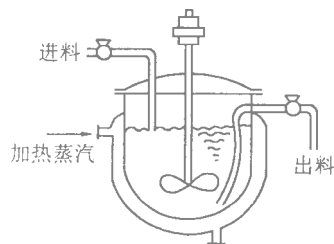


图 1.1 搅拌釜

按照能量和物质传递的不同情况，可将系统分为三类：

(1) 封闭系统：与环境只有能量交换而无物质交换的系统。其中所含物质的总量不变。一个密闭容器一般属于封闭系统。间歇投料出料的情况下，每次进出料之间若把装

置中的物料作为研究对象，则这部分物料就是封闭系统。

(2) 敞开系统：与环境既有能量交换又有物质交换的系统。连续投料及出料的生产装置或实验装置中的物料就是敞开系统。敞开系统又称开放系统。

(3) 隔离系统：与环境之间既无能量交换又无物质交换，环境对隔离系统中发生的任何变化不会有任何影响。隔离系统又称孤立系统。

系统是人为划定的。处理同一个问题时随考虑问题的角度不同可能选择不同的系统。封闭系统是化学热力学研究中最常见的系统，今后如不加说明就是指封闭系统。敞开系统是工程上常见的系统。

2. 强度性质和广延性质

热力学系统有许多宏观性质 如压力、体积、温度、组成、比热容等 常简称性质。系统的性质可区分为强度性质和广延性质。

(1) 强度性质：强度性质表现出系统质的特征，它与系统中物质的数量无关。例如上述釜中料液温度为 25°C ，如将料液放掉一半，温度仍为 25°C ，因此温度就是一个强度性质。其他如压力、密度、粘度、折光率等 都是强度性质。

(2) 广延性质：广延性质表现出系统量的特征，它与系统中物质的量成正比。即具有加和性。例如料液的体积，当将料液放掉一半时，体积即减少一半。体积和能量是两个最基本的广延性质。广延性质的摩尔量是强度性质。

3. 状态和状态函数

研究系统的性质，首先必须认识它所处的状态。所谓状态，就是系统一切性质的总和。拿上例料液来说 就有一系列的性质 如物质的量、组成、体积、温度、压力、密度、导热系数……，这些性质的总和，就构成了系统的状态。换句话说，当系统的状态一定，系统所有的性质都一定。任何一个性质发生了变化，状态就随之发生变化。

这些由状态所决定的性质，统称为状态函数。它的基本特征是：状态一定，状态函数的数值也一定，如果状态发生了变化，则相应的状态函数的变化值仅与系统的初态与终态有关，而与初终态间所经历的具体过程无关。如上例料液温度由 25°C 变为 60°C ，温度的变化 $\Delta T = T_2 - T_1 = 60^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C} = 35^{\circ}\text{C}$ 。至于如何变的，是先加热到 90°C 再冷却 还是冷却到 0 再加热 是靠夹套蒸汽加热 还是靠搅拌器与料液摩擦做功 都无关紧要 温度的变化只决定于初态与终态。状态函数的这种特性使它在数学处理时可以应用全微分的概念 状态函数 T 的微分必定是全微分，符号用 dT 表示 当从初态到终态 有

$$\Delta T = \int_{T_1}^{T_2} dT = T_2 - T_1 \quad (1.1)$$

积分值只决定于 T_1 与 T_2 。如果是循环过程 状态复原 则有

$$\oint dT = 0 \quad (1.2)$$

积分值为零，状态函数没有变化。

状态函数的基本特征也可以反过来说：如果有一个变量，只决定于系统的初终态，与此初终态间所经历的不同具体过程无关，那么它一定对应着一个状态函数的变化。如果能够证明某函数的微分是全微分，从数学上讲，此函数必定是一个状态函数。这种反过来的

说法非常重要，因为它可以帮助寻找新的状态函数。

4. 热力学平衡状态

在不改变环境条件的情况下，如果系统的所有性质（如温度、压力、组成）均不随时间而变化，且当系统与环境脱离接触后不会引起系统任何性质的变化，这时我们认为系统处于热力学平衡状态。不满足这个条件的状态称为非平衡态。

平衡状态是针对一定环境条件而言的，如果改变环境条件，系统的平衡状态一般便被打破而向新的平衡状态过渡。

热力学平衡状态包括以下四方面内容：

(1) 热平衡：在不存在绝热壁的条件下，系统各部分之间以及系统与环境之间没有温度差别。即系统中温度处处相等。

(2) 力平衡：在不存在刚性壁的条件下，系统各部分之间以及系统与环境之间没有不平衡的力存在。即系统中压力处处相等。

(3) 相平衡：我们把系统中物理和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。所谓相平衡是指系统中各相的组成与数量均不随时间而变化，即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在相间传递。

(4) 化学平衡：系统组成不随时间而变化。即宏观上化学反应已停止。

5. 过程与途径

一定条件下，系统从一个状态变化到另一个状态的经过称为过程，完成这个状态变化过程的具体步骤称为途径。在有些书中对于过程与途径并不加以区分，无论提法如何，均应牢记，系统状态发生变化时状态函数的增量只与系统的初、终状态有关，与变化的具体历程无关。有另外一类物理量，如系统状态变化时的热与功，它们不仅与系统的初、终状态有关，还与变化的过程或途径有密切关系。

下面概要介绍热力学中常见的过程。

(1) 恒温过程：过程中系统温度不变，并等于环境温度，即

$$T = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

(2) 恒压过程：过程中系统压力不变，并等于环境压力，即

$$p = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

(3) 恒容过程：过程中系统体积不变，即

$$V = \text{常数}$$

(4) 绝热过程：过程中系统与环境间隔绝了热量的传递。例如系统在保温瓶中发生的过程可近似看做绝热过程。

6. 热与功

功和热是能量的两种传递形式。功和热不是系统本身的能量，而是系统与环境之间传递的能量。因此只有当系统经历一个过程时才有功和热。它们均有能量单位，如焦耳（J）、千焦耳（kJ）等。

(1) 热：热是由于系统与环境的温度差别而引起的从高温到低温传递的能量，以符号 Q 表示。

若系统吸热，规定为正值，放热则为负值。由于物质的温度反映了其内部粒子无序热

运动的平均强度，所以热就是系统与环境间因粒子无序运动强度不同而交换的能量。当系统的初终态确定后， Q 的数值会随着具体途径或过程而变化，故热量不是状态函数。微量用 δQ 表示。

系统进行的不同过程所伴随的热，常冠以不同的名称，如汽化热、熔化热、标准反应热等等。许多特定过程的热都属于热力学中由实验测定的基础数据。由于热是途径（或过程）函数，所以各类热的基础数据都严格地对应着过程的种类与状态变化的具体途径。

（2）功：功是系统发生状态变化时与环境交换的另一种形式的能量，以符号 W 表示。我们规定系统得功（即环境对系统做功）时 W 为正值，而系统对环境做功时 W 为负值。上述正、负号的规定为国家计量法定表示方法，与以往不少书中的习用规定相反，务请读者注意。

热力学中涉及的功可分为两大类：由于系统体积变化而与环境交换的功称为体积功；除此之外的功就称为非体积功，或称为其他功，用 W' 表示。体积功本质上就是机械功，应当用力与力作用方向下位移的乘积来计算。因此，体积功为

$$|\delta W| = F \cdot dL = p_{\text{环}} dV$$

气体受热膨胀，所以 $dV > 0$, $p_{\text{环}} dV > 0$ ，按规定系统对外做功为负值，故

$$\delta W = - p_{\text{环}} dV \quad (1.3)$$

同理，气体被压缩时， $dV < 0$ 。被压缩，意味着外界对系统做功， δW 应为正值。显然，用 $\delta W = - p_{\text{环}} dV$ 计算也同样符合此规定。同热量一样，由于功也不是状态函数，故微量用 δW 而不用全微分符号。

若系统由初态 p_1, V_1, T_1 变化为终态 p_2, V_2, T_2 ，则过程的体积功应当是各微小体积变化时所交换功的总和，即

$$W = \sum_{V_1}^{V_2} \delta W = - \sum_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV \quad (1.4a)$$

这就是计算膨胀功的一般公式。应该注意气体做体积功时，系统压力与环境压力原则上并不相等。即膨胀时， $p_{\text{环}} < p$ ；压缩时， $p_{\text{环}} > p$ 。体积功计算必须用 $p_{\text{环}}$ 与 dV 的乘积，而不能用 p 与 dV 的乘积表示。例如气体向真空自由膨胀， $p_{\text{环}} = 0$ ，环境并没有得到功，故膨胀功为零。

当全过程 $p_{\text{环}}$ 恒定时，式 (1.4a) 可简化为

$$W = - p_{\text{环}} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (1.4b)$$

$$W = - p_{\text{环}} (V_2 - V_1) = - p_{\text{环}} \Delta V \quad (1.4c)$$

综上所述可知：热和功都不是系统的性质，不是状态函数，二者均为与具体过程有关的过程函数。系统既不含热也不含功，热和功都只是能量交换的不同形式。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热力学第一定律的表述

热力学第一定律指出，隔离系统无论经历何种变化，其能量守恒。也就是说，隔离系统

中能量的形式可以相互转化,但不会凭空产生,也不会自行消灭。第一定律的原则早在 17 世纪就被提出,经大量的科学实践后,直到 19 世纪中叶才成为一条公认的定律。热力学第一定律还有多种其他叙述方法,它们的本质是相同的。例如“第一类永动机是不能创造的”又如“内能是系统的状态函数”等等。所谓第一类永动机是指不需要消耗环境任何能量而可以连续对环境做功的机器,这种机器明显地违背了能量守恒原理。另外,若内能不是系统的状态函数,则系统沿任一途径进行循环过程时亦将发生能量凭空产生或自行消灭的现象。

1.2.2 热力学能

热力学能是蕴含在系统内部各种能量的总和,以符号 U 表示,单位仍为能量的单位(焦耳 J)。过去,热力学能也被称为内能。热力学能包括:系统中所有分子或原子的平动、转动及振动能;分子内部各种粒子(电子及原子核)等的运动能量;分子间相互作用的位能等。但不包括系统整体动能以及整体势(位)能。

由于系统的热力学能是该系统内部各种形式能量的总和,它是系统自身的性质,只决定于系统内部物质的数量、组成及系统所处的状态,因此,热力学能为一广延性质,且热力学能是系统的一种状态函数。

1.2.3 热力学第一定律的数学表达式

对于任意的封闭系统,其热力学能的变化可能是由于系统与环境发生热交换,也可能是由于系统对环境或环境对系统做功而引起的。为了简便,直接以 Q 及 W 分别表示系统与环境交换的总热(净值)及总功,则能量守恒的等式可具体化为

$$\Delta U = Q + W \quad (1.5)$$

若系统状态仅发生微小的变化,根据热力学能是系统的状态函数及热、功与具体过程有关的特性,式(1.5)可表示为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.6)$$

式(1.5)及(1.6)均为封闭系统热力学第一定律的数学形式。其物理意义是:系统所吸收的总热量 Q 加上环境对其所做的总功 W 等于系统热力学能的增加 ΔU 。也可表述为:系统吸收的净热量一部分用于系统热力学能的变化,另一部分用于对外界做功。

这两个公式表明,尽管系统在某状态下热力学能的绝对值不能确定,但封闭系统状态变化时的热力学能变化,可由过程中的热和功按上述公式计算。同时,两式也说明了尽管热和功均为过程函数,但二者的和是状态函数 U 的增量。

对隔离系统而言,由于系统与环境之间无任何能量交换,故 $Q = 0, W = 0$ 。根据式(1.5),必有 $\Delta U = 0$ 。因此,隔离系统的热力学能恒定不变,这是热力学第一定律的一种表达方式。

对于敞开系统,即与环境有物质和能量交换的系统,式(1.5)和(1.6)不能适用。

在没有相变化和化学变化的情况下,即单纯的 pVT 变化,理想气体的热力学能在温度恒定时不随体积而变化。或者说,理想气体的热力学能只是温度的函数,即

$$U = f(T) \quad (\text{理想气体单纯 } pVT \text{ 变化}) \quad (1.7)$$

1.3 等容过程热、等压过程热与焓

等容过程热 Q_V 是系统进行的等容且非体积功为零的过程中与环境交换的热。等压过程热 Q_p 则为系统进行等压且非体积功为零的过程中与环境交换的热。上述等容、非体积功为零及等压、非体积功为零的两种过程是化学实验与化工生产中常遇到的，有必要用热力学第一定律的数学式对 Q_V 及 Q_p 作进一步分析。

1.3.1 等容热

因等容过程 $dV = 0$ 所以过程的体积功必为零。如果过程中没有非体积功交换 则过程的总功应等于零。按式 (1.5) 可得

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (dV = 0, W' = 0) \quad (1.8)$$

该式表明 在 $dV = 0$ 及 $W' = 0$ 的条件下，过程的等容热与系统的热力学能变化 ΔU 相等。由于热力学能是状态函数 其增量 ΔU 只与系统的初、终态有关 所以 Q_V 也只取决于系统的初终状态，与过程的具体过程（或途径）无关。

对于一微小的等容且非体积功为零的过程，则

$$\delta Q_V = dU \quad (dV = 0, \delta W' = 0) \quad (1.9)$$

1.3.2 等压热与焓

等压的字面含意是压力保持恒定，即 $dp = 0$ 。为了维持 $dp = 0$ 的条件 实际上应当满足

$$p = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

由式 (1.4c) 可得等压过程的体积功为

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

因过程的非体积功为零，过程的总功就等于体积功，所以恒压热 Q_p 可按第一定律的数学式推导为

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

故 $Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad (dp = 0, W' = 0)$

由于 U, p, V 均为系统的状态函数，其组合仍应是状态函数，故可定义

$$H = U + pV \quad (1.10)$$

新组合的状态函数 H 称做焓。此定义式代入 Q_p 表达式 得

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (dp = 0, W' = 0) \quad (1.11a)$$

即过程的等压热与系统的焓变 ΔH 相等。因 ΔH 是状态函数的增量，所以等压热 Q_p 也只取决于系统的初态及终态，与过程的具体途径无关。

同理，当系统进行一个微小的等压且非体积功为零的过程，可得

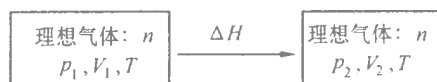
$$\delta Q_p = dH \quad (dp = 0, \delta W' = 0) \quad (1.11b)$$

根据式 (1.11a) 所示状态函数焓的定义，还可看出 H 应具有能量单位，一般用 J 或 kJ

表示。又因 U 、 V 为广延性质而 p 为强度性质故 $(U + pV)$ 应当表现为广延性质。鉴于热力学能 U 的绝对值无法获知，所以焓的绝对值也无法获得。作为 $(U + pV)$ 的组合函数， H 并没有明确的物理意义，只在 $dp = 0$ 及 $W' = 0$ 的特定过程中焓的变化与过程的等压热相等。

【例 1.1】物质的量为 n 的理想气体由初态 p_1, V_1, T 恒温变化到达终态 p_2, V_2, T ，求过程的焓变 ΔH 。

解 系统进行该过程的初态、终态为



焓的定义提供了计算的基本原则，即

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV)$$

因为是理想气体系统 故

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$$

理想气体恒温的单纯 pVT 变化中 $\Delta U = 0$ 所以

$$\Delta H = \Delta(nRT) = nR\Delta T = 0$$

例 1.1 的计算表明：由于理想气体单纯 pVT 变化时服从 $U = f(T)$ 且初终状态都符合 $pV = nRT$ 的关系，所以理想气体作单纯 pVT 变化时，其焓不随系统的压力、体积而变化，或者说这种情况下系统的焓只是温度的函数，即

$$H = f(T) \quad (1.12)$$

对于液、固体系统进行单纯 pVT 变化时， $H = f(T)$ 的关系亦近似成立。

1.4 可逆过程和最大功

1.4.1 可逆过程

在热力学中，若系统的每一步状态变化都可以向相反的方向进行，并使系统和环境都恢复原状而不留下任何其他痕迹，或者说在无限接近平衡时所进行的过程称为可逆过程。

可逆过程的特点是：自始至终过程的推动力无限小，速度无限慢，时间无限长，由一系列无限接近平衡的状态所构成。例如把 1mol 内部无相变化及化学反应的理想气体，放在一个活塞无质量也没有摩擦的气缸中，整个气缸置于 298K 的恒温大热源中 活塞上放一堆极细的砂粒，砂的重量连同活塞及 101.325kPa 的大气压总共是 $p_{\text{环}} = 303.975\text{kPa}$ ，平衡时缸内气体的状态为 $p_1 = p_{\text{环}} = 303.975\text{kPa}$ 、 $T_1 = T_{\text{环}} = 298\text{K}$ 及 $V_1 = 8.15 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 。如图 1.2 所示 自活塞上取走一粒细砂 则环境压力减小 dp (dp 为一正的无穷小值) 引起缸内气体膨胀 当系统恒温膨胀了 dV 体积后，再次处于平衡。再取走一粒细砂，气体又将恒温膨胀 dV 体积而达平衡。依

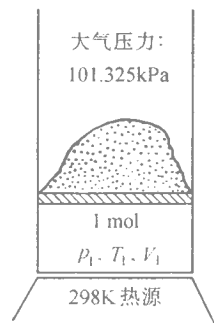


图 1.2 可逆过程示意图

次类推 直到细砂全部取完 则气体膨胀到 $p_2 = p_{\text{环}} = 101.325\text{kPa}$ 、 $T_2 = T_{\text{环}} = 298\text{K}$ 及 $V_2 = 2.45 \times 10^{-2}\text{m}^3$ 时达到终态。上述恒温膨胀过程中系统内部及其与环境间是在无限接近平衡情况下进行的 故为恒温可逆过程。又如液体在 101.325kPa 及正常沸点下的汽化，水在 101.325kPa 及 273.15K 条件下结冰等都属可逆过程。

可逆过程是一种理想的极限过程，它是在相同初、终态之间各种过程中效率最高的一种过程。

若系统发生状态变化后，逆向进行时不能使系统和环境完全恢复原状，这样的过程称为不可逆过程。

1.4.2 最大功

如前所述，功是一个与过程（途径）有关的物理量。由于系统由初态变化到终态的过程可以经历多条不同的途径，所做的功不同，所以存在某途径使环境从系统得到功最大或者环境对系统做的功最小，这个问题的研究在理论与实践中都具有重要意义。

下面以气体的膨胀和压缩为例进行分析。

如图 1.3 所示 将 1mol 理想气体装入一导热性很好的气缸中，并使气缸置于一个很大的恒温装置中，保持温度恒定为 27°C 。气缸上有个既无重量又无摩擦的活塞 活塞上放置相当于 $4.00 \times 10^5\text{Pa}$ 的四个砝码，用以调节外压。现在通过三种不同途径来分析从 $4.00 \times 10^5\text{Pa}$ 恒温膨胀至 $1.00 \times 10^5\text{Pa}$ 时所做的功。

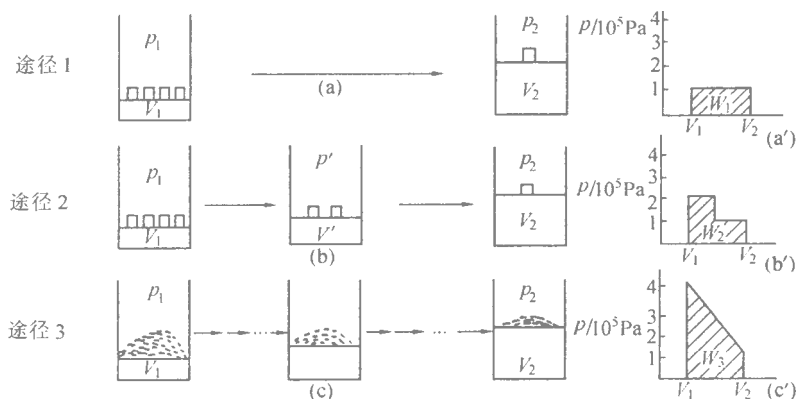


图 1.3 气体以不同途径恒温膨胀的示意图

途径 1 将活塞上砝码取走三个，外压由 $p_1 = 4.00 \times 10^5\text{Pa}$ 一次降到 $p_2 = 1.00 \times 10^5\text{Pa}$ 并在恒定外压 p_2 条件下使气体的体积由 V_1 膨胀到 V_2 。这时系统膨胀所做的功为 W_1 如图 1.3(a') 中长方形阴影面积所示 即

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = - p_{\text{环}} (V_2 - V_1) = - p_{\text{环}} \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = - nRT p_{\text{环}} \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = - 1.87\text{kJ}$$

其逆过程是将外压一次加到 $4.00 \times 10^5\text{Pa}$ 将膨胀后的理想气体从 V_2 压缩回到 V_1 其压缩功

$$W'_{1} = -p_{\text{环}}(V_1 - V_2) = 7.48\text{kJ}$$

计算结果表明,在正向膨胀过程中系统对环境做功 1.87kJ 吸热 1.87kJ 而在逆向压缩过程中 环境对系统做功 7.48kJ 系统对环境放热 7.48kJ。正逆过程的总结果是 系统恢复了原状 但在环境中留下了功变热的痕迹 即环境损失了 5.61kJ 的功 得到了 5.61kJ 的热。可见途径 1 为不可逆过程。

途径 2 分两次取下活塞上的砝码,先从 $p_1 = 4.00 \times 10^5 \text{Pa}$ 减至 $p' = 2.00 \times 10^5 \text{Pa}$,待膨胀平衡后再减至 $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$,膨胀功分两步计算为 w_2 如图 1.3(b') 阴影面积所示。

$$W_2 = -[p'(V' - V_1) + p_2(V_2 - V')] = -2.49\text{kJ}$$

其逆过程分两步压缩时的体积功

$$W'_2 = -[p(V' - V_2) + p_1(V_1 - V')] = 4.99\text{kJ}$$

正逆过程的总结果是系统恢复原状,环境损失 2.50kJ 的功 得到 2.50kJ 的热而留下了功变热的痕迹。所以途径 2 也为不可逆过程。

途径 3 将活塞上的四只砝码换成一堆细砂 (p_1 仍为 $4.00 \times 10^5 \text{Pa}$) 取走一粒细砂后 外压降低 dp 体积膨胀 dV 气体压力降为 $p_1 - dp$; 然后依次不断地取走细砂粒,每次一粒直至外压到 $p_2 = 1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ 。显然 在每次取走一粒砂的瞬间 系统的压力 p 与外压 $p_{\text{环}}$ 仅差无限小量 dp 系统和环境的状态极接近于平衡状态。如图 1.3(c') 中阴影面积所示 其膨胀功为

$$W_3 = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$

因为 $dp dV$ 为二阶无穷小 相对于 $p dV$ 可以略去 所以

$$W_3 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = -3.46\text{kJ}$$

其逆过程每次加一粒细砂,使外压始终比内压大 dp 即 $p_{\text{环}} = p + dp$ 依次将其压回原来状态 则压缩功

$$W'_3 = -\int_{V_2}^{V_1} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} (p + dp) dV = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV =$$

$$nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 3.46\text{kJ}$$

正逆过程的总结果是系统恢复到原状,环境也恢复到原状,未留下任何痕迹,可见途径 3 是可逆过程。

综合分析 我们发现 在正向膨胀过程中 不同途径时 系统对环境所做的功的绝对值顺序为

$$|W_3| > |W_2| > |W_1|$$

而逆向压缩中,不同途径时,环境对系统所做的功的顺序为

$$W'_3 < W'_2 < W'_1$$

由此可见,在普遍意义上,一切可逆过程都具有以下几点共同特征:

(1) 可逆过程是由一连串无限接近于平衡的状态组成的。

(2) 系统能够由终态沿着可逆过程的逆过程步步回复, 直到系统和环境都恢复到原来的状态而不留下任何变化的痕迹。

(3) 在恒温可逆过程中, 系统对环境做最大功 $W_{\max}$ 而环境对系统做最小功 $W_{\min}$ 。这就说明可逆过程是功效最高的过程, 它是热力学中极为重要的过程。

1.5 热 容

1.5.1 热容的定义

热容 C 是使系统的温度升高 1K 时所吸收的热量。它的定义式为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.13)$$

其单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于 δQ 与过程有关, 所以必须指明条件, 热容才具有确定的值。在等容、非体积功为零的条件下, 仅因温度升高 1K 所需要的热称等容热容 C_V 。其定义式为

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad (1.14)$$

由于在等容、非体积功为零的条件下, 系统所吸收的热量等于其热力学能的增加, 即 $\delta Q = dU$ 所以

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.15)$$

上式说明等容热容就是恒容条件下, 系统热力学能随温度增加的变化率。于是有

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (\text{等容、非体积功为零}) \quad (1.16)$$

在等压、非体积功为零的条件下 温度升高 1K 所需要的热称等压热容 C_p 。其定义式为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (1.17)$$

由于在等压、非体积功为零时 $\delta Q = dH$ 所以

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{或} \quad dH = C_p dT \quad (1.18)$$

于是有 $Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ (等压、非体积功为零) (1.19)

此外 热容还与物质的量有关, 它是广延性质。若物质的量为 1mol 则称为摩尔热容, 如等容摩尔热容 $C_{V,m}$ 和等压摩尔热容 $C_{p,m}$ 。物质的量为 1kg 的等压热容为比热容。

1.5.2 $C_{p,m}$ 与温度的关系

热容与温度的关系是由实验测定的。它的经验关系式常有两种形式

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= a + bT + cT^2 \\ C_{p,m} &= a + bT + \frac{c'}{T^2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

式中 a, b, c, c' 等是经验常数, 可参见有关手册。

1.5.3 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系

在同样温度下, 同一物质的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的值不同 按照两种热容的定义 可推导它们之间的关系如下:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

因所分析的过程为单纯 pVT 变化 故得

$$dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$

则

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

此结果代入 $C_{p,m} - C_{V,m}$ 的推导式中 得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (1.21)$$

气态物质的 $(\partial V_m / \partial T)_p$ 恒大于零。理想气体系统服从 $pV_m = RT$ 且 $(\partial U_m / \partial V_m)_T = 0$ 结合式 (1.21) 可得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (\text{理想气体}) \quad (1.22)$$

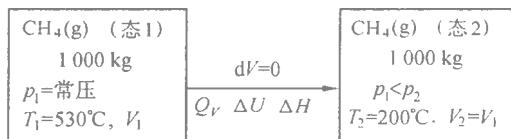
从能量均分原理可知, 理想气体的热容分别为

$$\text{单原子分子气体} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2} R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2} R$$

$$\text{双原子分子气体} \quad C_{V,m} = \frac{5}{2} R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2} R$$

【例 1.2】101.325kPa 下 530 的 1 000kg 甲烷气体恒容降温至 200℃ 试求 $Q_V, \Delta U$ 及 ΔH 。

解 系统的初态 1、终态 2 及过程特性的框图如下所示。



因系统进行了恒容的单纯 pVT 变化 故

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

本题中系统压力等于常压, 故 $\text{CH}_4(\text{g})$ 可视为理想气体。经查 在 298 ~ 1 500K 范围内, CH_4 的等压摩尔热容可表示为

$$C_{p,m} = \{14.15 + 75.496 \times 10^{-3} T - 17.99 \times 10^{-6} T^2\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

按式

$$C_{V,m} = C_{p,m} - R$$

有

$$C_{V,m} = \{5.84 + 75.496 \times 10^{-3} T - 17.99 \times 10^{-6} T^2\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

CH_4 的摩尔质量 $M = 0.016\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1\,000\text{kg CH}_4$ 的物质的量

$$n = 6.25 \times 10^4 \text{mol}$$

所以 $Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT =$

$$\left[6.25 \times 10^4 \int_{T_1}^{T_2} \{ 5.84 + 75.496 \times 10^{-3} T - 17.99 \times 10^{-6} T^2 \} dT \right] \text{J}$$

$$T_1 = 273.15 + 530 = 803.15\text{K} \quad T_2 = 273.15 + 200 = 473.15\text{K}$$

则

$$Q_V = \Delta U = -8.395 \times 10^8 \text{J}$$

同理可得

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = -9.840 \times 10^8 \text{J}$$

1.6 热力学第一定律对理想气体及相变过程的应用

1.6.1 理想气体的热力学能和焓

1. 焦耳实验

1843 年, 焦耳做了如下的实验来测定气体的 $(\partial U / \partial V)_T$ 。实验装置如图 1.4 所示。两个容器 A 和 B 中间由旋塞连通 放在大水浴中。将 A 容器充满气体, B 容器抽成真空。打开旋塞, 气体由容器 A 向容器 B 自由膨胀。当两边压力达到平衡时, 焦耳发现膨胀前后水温没有变化 所以 $Q = 0$ 。取气体作为系统, 由于向真空膨胀, $W = 0$ 且 $W' = 0$ 。按热力学第一定律 $\Delta U = 0$ 。

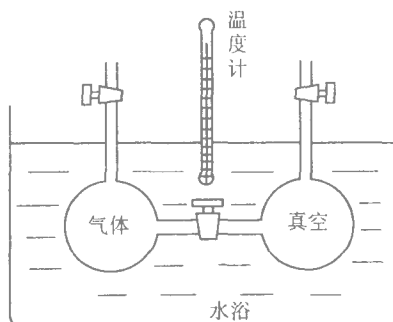


图 1.4 焦耳实验装置图

对于焦耳实验中的气体可以导出: $dT = 0$, $dV > 0$; $dp < 0$, $dU = 0$ 。已知一定数量物质的 U 可表示为 T 、 V (或 T 、 p) 的函数, $U = f(T, V)$ 则

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

若热力学能 U 表示为 T 、 p 的函数, $U = f(T, p)$ 则有

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

将 $dT = 0$, $dV \neq 0$, $dp \neq 0$, $dU = 0$ 代入上两个全微分表达式, 就得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1.23)$$

因此, 焦耳实验直接得出的结论是, 理想气体的热力学能只是温度的函数, 它与体积或压力无关。

当然,焦耳实验是不够精确的,因为水浴的热容很大,普通的温度计未必能觉察水温的微小变化。严格地说只有当气体的压力 $p \rightarrow 0$ 而处于理想气体的状态时,它的结论才完全正确。换言之,理想气体的热力学能只决定于温度,而与体积或压力无关,这正是式(1.23)所表明的物理意义。

根据焓的定义 $H = U + pV$ 以及理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 可以得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(nRT)}{\partial V}\right]_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(nRT)}{\partial p}\right]_T = 0$$

可见,理想气体的焓和热力学能都只是温度的函数,不随体积、压力而变。

2. 第一定律对理想气体 pVT 变化过程的应用及其计算公式

(1) 理想气体恒温可逆过程:一定量理想气体的热力学能和焓只是温度的函数,所以发生恒温膨胀或压缩时 $dT = 0$ 则有

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

当 $n\text{mol}$ 理想气体经恒温可逆过程(膨胀或压缩)由初态 p_1, V_1, T 变到终态 p_2, V_2, T 由于过程是可逆的系统的压力等于外压 即 $p = p_{\text{环}} \pm dp$ 则可逆过程做最大功 即

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.24)$$

由于理想气体恒温过程中 $\Delta U = 0$ 于是恒温可逆热

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.25)$$

(2) 恒容过程 恒容时有

$$dV = 0 \quad W = - \int p_{\text{环}} dV = 0$$

若 $C_{V,m}$ 在 $T_1 \sim T_2$ 范围内为常数 则

$$Q_V = \Delta U - W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nC_{V,m}\Delta T$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = nC_{p,m}\Delta T$$

(3) 恒压过程 恒压时 $dp = 0$ 此时系统的压力必定等于外压 即 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ 则

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = - p(V_2 - V_1) = - p\Delta V = - nR(T_2 - T_1)$$

若 $C_{p,m}$ 在 $T_1 \sim T_2$ 范围内为常数 则

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = nC_{p,m}\Delta T$$

$$\Delta U = Q + W = nC_{V,m}\Delta T$$

(4) 理想气体绝热可逆过程:绝热过程中系统与环境间隔绝热量传递,即 $\delta Q = 0$ 由第一定律可得 $dU = \delta W$ 。对于理想气体, $U = f(T)$, $pV = nRT$, $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 且 $dU =$

$nC_{V,m}dT$ 并令

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad (1.26)$$

式(1.26)是理想气体的等压摩尔热容与等容摩尔热容之比,称为理想气体的绝热指数。经推导得

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1.27a)$$

若以 $pV = nRT$ 代入得

$$pV^{\gamma} = \text{常数} \quad (1.27b)$$

$$\text{及 } p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{常数} \quad (1.27c)$$

这三个关系式都可用于计算理想气体从态 $1(p_1, V_1, T_1)$ 经过可逆绝热过程所能到达的任意状态 p, V, T 。

【例 1.3】1mol 理想气体自 $p_1 = 101.325\text{kPa}$ 、 $T = 298.15\text{K}$ 的初态,分别经 (1) 绝热可逆压缩, (2) 用 $p_{\text{环}} = 303.975\text{kPa}$ 的恒定环境压力绝热不可逆压缩。两途径达到终态的压力均为 303.975kPa , 求两途径的气体终态温度与过程的体积功。已知该气体的绝热指数 $\gamma = 1.4$ 。

解 (1) 计算过程的功 需首先算出终态温度。对于绝热可逆过程终态温度 依题给数据可由式

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(1-\frac{1}{\gamma})}$$

并将 $T_1 = 298.15\text{K}$ 、 $p_1 = 101.325\text{kPa}$ 、 $p_2 = 303.975\text{kPa}$ 及 $\gamma = 1.4$ 代入得

$$T_2 = 298.15 \left(\frac{303.975}{101.325}\right)^{(1-\frac{1}{1.4})} = 408.1\text{K}$$

计算表明, 气体经绝热压缩后温度升高。这是因为环境对系统做功, 而且这部分功全部转化为系统的热力学能。

由 $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ 计算 W 。因 $C_{V,m}$ 数值题中未给, 需求解。对理想气体而言, $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 存在关系

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma = 1.4$$

两式联立求解得

$$C_{V,m} = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此

$$W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1\text{mol} \times 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(408.1\text{K} - 298.15\text{K}) = 2.29\text{kJ}$$

(2) 计算绝热不可逆过程 W 。与 (a) 相同的是亦需求终态温度 T_2 不同的是终态温度不能用方程 $T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(1-\frac{1}{\gamma})}$ 去求, 此点应切记。

下面求取理想气体不可逆过程的 T_2 。由于绝热 $\delta Q = 0$ 所以 $dU = \delta W$ 。又因

$$dU = nC_{V,m}dT \quad \delta W = -p_{\text{环}}dV$$