



高等学校教材

# 印刷化学基础

李羽葆 主编

测绘出版社

高等学校教材

# 印刷化学基础

李羽葆 主编

测绘出版社

## 内 容 简 介

本书是为了培养具有综合性理论基础和有较高创造能力的印刷科技专门人才而编写的。它不同于一般的无机化学、有机化学。其特点是从内容到结构体系都密切体现了印刷过程中所需要的化学理论知识及其实际应用。其重点内容有化学热力学、表面化学、胶体化学、感光化学、染色和染料化学以及光化学等，并介绍了一些相关的无机、有机、高分子化学等知识。本书内容丰富，体系新颖，适合印刷专业大专院校作教材使用，也可供印刷科技人员参考。

高等学校教材  
印刷化学基础  
李羽葆 主编

\*

测绘出版社出版  
朝阳新华印刷厂分厂印刷  
新华书店总店科技发行所发行

\*

开本 787×1092 1/16·印张 19.75·字数 471 千字

1990年10月第一版·1990年10月第一次印刷

印数 0,001—0,700 册·定价4.00元

ISBN 7-5030-0258-1/TS·1

## 前 言

现代印刷是综合性很强的行业，其中许多工艺过程都与化学息息相关。本教材是以无机化学、有机化学知识为基础，根据印刷专业的当前实际和发展的需要，从理论化学的高度，综合归纳了与印刷技术密切有关的化学基础理论，形成了教材的理论系统。本教材旨在使学生深入理解与印刷相关的化学理论和规律，并能解决专业中的化学问题。

本教材在教学中虽多次作了修改和增删，但由于编者水平所限，错误和不当之处在所难免。本书初稿曾经同行专家，解放军测绘学院陈世荣、周克兢副教授评审并提出宝贵意见，编者作了修改和补充，为了把教材改好，我们真诚希望读者给予批评指正。

本教材是在武汉测绘科技大学制图系张克权教授、邹毓俊、杜功顺副教授的督促和鼓励下完成的。其中第十章由许清芬执笔，插图由许红绘制。

编者

二〇〇〇元月

# 目 录

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 绪 论                   | ( 1 )  |
| 第一章 化学热力学基础           | ( 3 )  |
| § 1-1 基本概念和定义         | ( 3 )  |
| § 1-2 热、功和能           | ( 5 )  |
| § 1-3 体积功和最大功         | ( 7 )  |
| § 1-4 热容              | ( 11 ) |
| § 1-5 热力学第一定律         | ( 13 ) |
| § 1-6 焓               | ( 14 ) |
| § 1-7 热力学第二定律         | ( 17 ) |
| § 1-8 熵               | ( 20 ) |
| § 1-9 自由焓             | ( 24 ) |
| § 1-10 偏摩尔数量          | ( 29 ) |
| § 1-11 化学位            | ( 33 ) |
| § 1-12 纯物质两相平衡的规律     | ( 37 ) |
| 第二章 表面现象与吸附           | ( 41 ) |
| § 2-1 物体的表面           | ( 41 ) |
| § 2-2 表面张力与表面过剩自由焓    | ( 42 ) |
| § 2-3 液体的压力与表面曲率      | ( 46 ) |
| § 2-4 液体蒸气压与曲率的关系     | ( 49 ) |
| § 2-5 固体微粒的表面效应       | ( 50 ) |
| § 2-6 液体在另一液面上的展开     | ( 51 ) |
| § 2-7 固体表面与吸附         | ( 53 ) |
| § 2-8 等温吸附            | ( 55 ) |
| § 2-9 物理吸附与化学吸附       | ( 62 ) |
| § 2-10 固体表面吸附与溶质溶剂的关系 | ( 64 ) |
| § 2-11 离子吸附           | ( 65 ) |
| § 2-12 等张比容           | ( 68 ) |
| 第三章 表面活性物质            | ( 72 ) |
| § 3-1 表面活性物质的特征       | ( 72 ) |
| § 3-2 表面活性物质的分类       | ( 73 ) |
| § 3-3 溶液表面的吸附         | ( 74 ) |
| § 3-4 润湿、乳化与起泡        | ( 80 ) |
| § 3-5 胶束与 C.M.C.      | ( 85 ) |

|            |                          |         |
|------------|--------------------------|---------|
| § 3-6      | 加溶作用 .....               | ( 89 )  |
| § 3-7      | 表面活性物质的 HLB 值 .....      | ( 91 )  |
| § 3-8      | 表面活性剂的性质与结构 .....        | ( 94 )  |
| <b>第四章</b> | <b>高分子溶液</b> .....       | ( 97 )  |
| § 4-1      | 概述 .....                 | ( 97 )  |
| § 4-2      | 高分子溶液的粘度 .....           | ( 99 )  |
| § 4-3      | 高分子溶液的溶剂化 .....          | ( 105 ) |
| § 4-4      | 高分子溶液的带电性 .....          | ( 107 ) |
| § 4-5      | 高分子的柔顺性和形态 .....         | ( 109 ) |
| § 4-6      | 高分子的溶胀和溶解 .....          | ( 110 ) |
| § 4-7      | 高分子的凝结 .....             | ( 112 ) |
| § 4-8      | 高分子电解质溶液 .....           | ( 114 ) |
| § 4-9      | 高分子溶液的敏化与保护作用 .....      | ( 119 ) |
| <b>第五章</b> | <b>凝胶</b> .....          | ( 121 ) |
| § 5-1      | 凝胶的概念 .....              | ( 121 ) |
| § 5-2      | 冻胶的结构 .....              | ( 122 ) |
| § 5-3      | 影响胶凝过程的因素 .....          | ( 123 ) |
| § 5-4      | 凝胶的性质 .....              | ( 124 ) |
| § 5-5      | 凝胶中的扩散与反应 .....          | ( 127 ) |
| <b>第六章</b> | <b>照相乳剂合成的化学原理</b> ..... | ( 129 ) |
| § 6-1      | 乳剂配方组成和计算 .....          | ( 129 ) |
| § 6-2      | 卤化银微晶体及其分布 .....         | ( 136 ) |
| § 6-3      | 卤化银微晶体的形成(乳化) .....      | ( 138 ) |
| § 6-4      | 卤化银微晶体的再结晶 .....         | ( 143 ) |
| § 6-5      | 化学成熟 .....               | ( 153 ) |
| <b>第七章</b> | <b>染料化学</b> .....        | ( 154 ) |
| § 7-1      | 染料及其分类 .....             | ( 154 ) |
| § 7-2      | 染料发色理论简述 .....           | ( 164 ) |
| § 7-3      | 现代染料发色理论的概念 .....        | ( 169 ) |
| § 7-4      | 染料化学结构对吸收光谱的影响 .....     | ( 174 ) |
| § 7-5      | 染色的结合力 .....             | ( 182 ) |
| § 7-6      | 外界因素对染料吸收光谱的影响 .....     | ( 186 ) |
| § 7-7      | 有机染料 .....               | ( 190 ) |
| <b>第八章</b> | <b>光化学原理</b> .....       | ( 211 ) |
| § 8-1      | 光的本性和能量 .....            | ( 211 ) |
| § 8-2      | 物质与颜色 .....              | ( 214 ) |
| § 8-3      | 光化学基本定律 .....            | ( 218 ) |
| § 8-4      | 溶液对光的吸收及其应用 .....        | ( 220 ) |

|                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| § 8-5 光对分子的作用 .....              | ( 228 ) |
| <b>第九章 光化学反应选论</b> .....         | ( 238 ) |
| § 9-1 光化学分解反应 .....              | ( 238 ) |
| § 9-2 光交联反应 .....                | ( 248 ) |
| § 9-3 光聚合反应 .....                | ( 252 ) |
| § 9-4 卤化银的光化学和显影原理 .....         | ( 254 ) |
| § 9-5 彩色摄影的显影化学 .....            | ( 264 ) |
| <b>第十章 光谱增感染料与减感染料</b> .....     | ( 283 ) |
| § 10-1 增感作用与增感剂 .....            | ( 283 ) |
| § 10-2 增感染料的结构特点及类型 .....        | ( 284 ) |
| § 10-3 菁染料的命名 .....              | ( 287 ) |
| § 10-4 菁染料的物理化学性质 .....          | ( 288 ) |
| § 10-5 菁染料的光吸收作用 .....           | ( 290 ) |
| § 10-6 菁染料的光谱增感作用 .....          | ( 295 ) |
| § 10-7 份菁染料 .....                | ( 301 ) |
| § 10-8 照相用增感剂 .....              | ( 301 ) |
| § 10-9 减感染料 .....                | ( 303 ) |
| <b>附录一 非卤化银感光成像方法</b> .....      | ( 304 ) |
| <b>附录二 各种高聚物在有机溶剂中的溶解性</b> ..... | ( 308 ) |
| <b>参考书</b> .....                 | ( 310 ) |



## 绪 论

现代印刷是一门综合性的技术科学，它渗透着多方面的化学理论和应用问题。由于在学科间有着广泛而紧密的联系，因此，作为一个有创造能力的印刷科学技术工作者，除了应掌握必要的印刷专业知识之外，还应具有与之相适应的化学知识。其中包括基础无机化学和有机化学知识，以及与现代印刷技术进展有普遍意义和直接联系的化学理论知识。这些化学理论知识是：化学热力学、表面化学、胶体化学、染色和染料化学以及光化学等等。根据上述有关知识在理论上的内在联系，从基础到应用，从理论到实际，编成现在的教材体系。本教材的编写目的，就是集中阐述印刷技术当前和发展所需要的，而在基础无机化学和有机化学课程中又难以包括的、更深一层次的化学理论知识。

本教材分章阐述了有关化学理论，并紧密联系印刷过程中相应的实际应用。例如，了解金属版的表面结构，是认识在金属（锌、铝）版材上建立图像及吸附层的基础；表面和界面现象及性质是制图、晒图到照相、晒版、印刷过程中频繁遇到的问题；界面张力的探讨关系到界面的许多重要性质，如亲和力、吸附、润湿、乳化、起泡等，这些性质在有关工艺中对中间过程或最终成像质量发生多种影响；表面活性物质及其作用是控制界面性质所不可忽视的；而要使印刷版表面的性质适应印刷的要求，即在印版上如何建立适度的亲水—亲油平衡状况，就必须在理论上弄清版面上有关物理吸附和化学吸附的实质，以及表面上分子定向吸附的概念和作用；亲水—亲油平衡值和表面活性物质化学结构与其性质关系的讨论，对人们在实践和理论上选择适用的表面活性剂起着一定的指导作用。

在几个主要的工艺中都碰到感光物质或染料色淀处于各种不同的高分子介质中，因此必须理解高分子溶液的共同特性和结构状况，并明确在有关工艺中高分子的作用；而高分子的凝胶状态也是在印刷过程中经常遇到的物质聚集状态，如感光乳剂膜层，拷贝版印刷版的感光固化膜层以及油墨层等，对这些凝胶态结构特征和性质的理论认识、对控制有关的工艺来说是不可缺少的基础知识。

在照相和晒版中所利用的各类光致成像工艺，都遵循光化学的基本定律和有关原理，又具体反映在卤化银微晶、重铬酸盐和感光树脂等不同性质和机理的光化学反应中；从理论上弄清这些感光化学过程，有益于驾驭这些性质各异的感光过程，还有助于分析和研究改进在工艺中碰到的某些技术问题；在掌握和应用染色工艺（如拷贝版），理解彩色成像、光谱增感、油墨的显色等方面作用时，还需要染料化学基础理论知识，这些将在第六至第十章中加以阐述。

在印刷化学的许多方面，如表面张力与表面过剩自由焓，微晶分散度和尺寸对溶解度的影响，液体的附着和内聚作用，液体表面的吸附状况，吸附和胶束形成热效应，高分子的溶胀作用，染料的亲和力等，都与化学热力学有着内在的联系，这些理论的掌握，有益于发挥理论认识的能动作用，这就是在教材开始第一章阐述化学热力学基础的目的。



随着现代印刷技术的发展，一些新的感光成像材料的开发和工艺应用，涉及化学方面的理论也将继续展宽；本教材立足于当前印刷的进展状况，着重于化学理论的拓 宽 和 提 高。

《印刷化学基础》课程在印刷专业教学中是一门为专业服务的化学后续课程，将为研究现代印刷中的化学问题提供必要的理论基础。

# 第一章 化学热力学基础

热力学的研究是从研究力的现象和热现象的关系开始的，经过近 200 年的发展，它已成为一门有着严密科学系统，而且研究范围很广，影响很深的学科；将热力学应用于化学领域，即衍生为化学热力学，它主要的课题是研究化学反应中能量是怎样转化的，化学反应可能朝向什么方向进行，以及化学反应的限度，即在什么情况下化学反应达到平衡状态。热力学第一定律可以解决前面的问题，第二、三定律可以解决后面的课题。热力学的研究对象是足够大量的物质质点或微粒，至于那些个别的少数的分子、原子或电子就不是热力学研究的对象。在热力学里，研究某一对象的状态，都是使用可以直接量度得到的变量（如温度、压力、体积、浓度等）来确定的，这些可以量度的变量都是物质的通性。热力学，它并不研究变化过程的细节、机理和物质的结构。广义来说，热力学的研究包括了热的变化，物质的变化（如物态的变化），化学变化等，这些变化又常常同时发生，混在一起，难以分开。热力学给我们指出物质变化的方向和控制变化过程的可能的实验条件。在热力学研究中，总是只考虑一组物体所构成体系的种种变化，而并不去问及这些变化是属于什么学科，所以热力学这个名词已不足以表示其研究的范围，这是科学发展造成的结果，但热力学它突出了温度在这门学科中的重要性，是很有意义的。

热力学研究方法是宏观方法，根据实验观测结果，总结有普遍意义的规律，并用它来判断和指导人们在物理化学上的研究和实验活动；它通常把要研究的一组物体设想为一个体系，观察其内部的变化，即从初态变化为终态。初终两个状态通常都是指平衡状态，平衡状态是指当外界环境条件不变时，体系的性质不随时间而变化，即状态维持原状。

## § 1-1 基本概念和定义

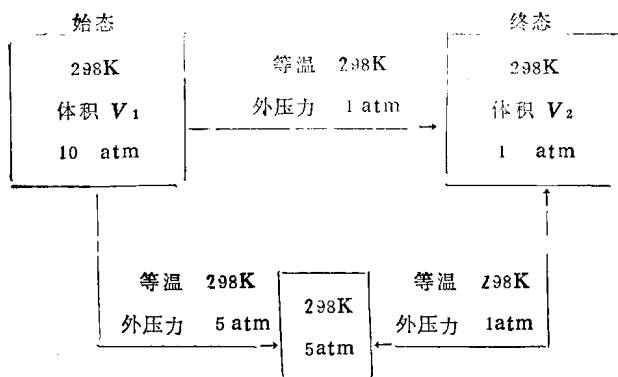
热力学研究问题和讨论问题，有一套方法和专用的术语。

**宏观性质** 这并不是指单个原子或分子的性质，而是指含有很多分子的物质整体的性质，例如温度、压力、体积、组成、物质的量等，热力学只研究宏观性质。

**体系和环境** 作为研究的对象（宇宙的某一部分）叫体系，体系以外而与体系有密切关系的部分，叫作环境。

**过程** 体系的状态在外界条件改变时，由始态（平衡态）到终态（平衡态）的变化经过。

**途径** 完成过程的具体步骤。完成同一过程，是可以采取不同的途径的，但是变化的始态和终态却都是确定了的，例如，在 25℃ 恒温条件下，10 大气压(atm)的混和气体变成 1 大气压时，它可以有下列两种（或多种）途径：



虽然上面与下面的变化途径不同，但由于体系的始态和终态是相同的，所以体系的状态性质变化（如体积变化值）也应该是相同的，即： $V_2 - V_1 = \Delta V$ 是不变的。

**体系的状态** 就是指体系的物理性质和化学性质的综合表现。所谓体系处于一定状态，是指体系中物质的聚集态，化学组成、物质的量，以及一系列的温度、压力、体积、密度、粘度等宏观性质均已知道，并且都有确定的值；描述这一状态的温度，压力等性质的值称为状态变数，因为它是随体系状态的变化而发生变化的；对一定的体系而言，它的性质或状态变数之间存在着一定的数学函数关系，通常选择最易测定的那些性质为自变量，而把另外的性质表示成这些自变量的函数，称为状态函数。所以，这样同一事物（如 $PV=nRT$ 式中的 $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$ ）就有了三种表述：①性质；②状态变数；③状态函数。注意，体系状态函数的变化，只与始态与终态有关，而与变化的途径无关。

### 体系的分类

1. 敞开体系 这种体系和环境之间，既有物质的交换，又有能量的交换。
2. 封闭体系 这种体系和环境之间，只有能量的交换，没有物质的交换。
3. 孤立体系 这种体系与环境完全隔离开来，既无能量的交换，也没有物质的交换。

### 体系性质的分类

1. 容量性质 这种性质的数值是与体系中物质的数量成正比例，并具有加和性，例如体积、物质的量、内能 $U$ 、焓 $H$ 、自由焓 $G$ 、熵 $S$ 等都是容量性质。
2. 强度性质 这种性质的数值与体系中物质的数量无关，也没有加和性，如密度、温度、压力、浓度、表面张力、化学位等都是，一般两个容量性质之比如摩尔/升（mol/L）就是强度性质。

**可逆过程** 就是指体系由始态到终态后又回复到始态，而不在环境中留下任何变化的过程。这是一种理想化的过程，可逆过程可以通过外界（环境）的无限小变化，而使体系沿着原来（从始态到终态）的变化路线逆转，即使体系重新由终态回复到始态，而同时，环境也回复到原来的状态；因为上述的变化量只能是无限小，因此可逆过程变化的速度是无限缓慢的，慢到几乎看不到有什么变化，故又称为准静态过程。在可逆过程中，每一次无限小变化都非常接近于平衡态，因为体系不仅要与外界环境达成平衡，例如内外压力之差，内外温度之差，都是无限小，而且体系内部也要形成平衡，即体系内各处的强度性质要均匀一致，因此整个可逆过程可以看成是由一系列平衡态所组成的。

严格的讲，可逆过程在现实中是不存在的，它是一种极限的过程概念，自然界的自发过

程都是不可逆过程，但是，许多热力学状态函数的增量，都要靠假设一个可逆过程来计算求得的，所以从理论上讲，可逆过程是具有重要意义的，是简单而有用的抽象概念。请注意，在热力学上可逆过程的概念与普通化学中的可逆反应在范畴上和概念的内涵上，都是不相同的。

**内能** 就是从体系的总能量中，除了整个体系的动能和对外界力场有关的能量以外的能量；内能是状态函数，它包含了体系内部分子的平移，振动和转动能量，分子间相互作用而产生的势能，以及分子内部原子核，电子等粒子的动能和位能等等。在化学反应中，可以不考虑整个体系的动能和位能，所以可以把内能当作体系内部总能量来看。

## § 1-2 热、功和能

### 热与热量 ( $q$ )

热的实质是微粒的运动，在日常生活里，热和冷是互相对立的概念，辨别热物体与冷物体的简单办法是利用触觉，但这是很主观的方法，在科学上则使用温度计准确地测量热与冷的差别；将两个温度不同的物体放在一起，热物体就慢慢地冷下去，冷物体就慢慢地热起来，最后达到的温度是介于两物体初始温度之间的某一共同温度，此时这两物体就处于热平衡状态，这个规律，常称为热力学第零定律。最后人们较普遍地认为热是能量传递的一种形式，物体之间或体系与环境之间的温度差可以引起的能量传递，而热量就是热能传递的数量，和其它问题一样，要想解决数量的问题，必须先有一个标准。量热的标准物质是纯水，若是所加之热能够使 1 克纯水，在 1 大气压下的温度自 14.5℃ 升高到 15.5℃ 时，所需要的热量叫作 1 卡 (cal)，相当于 4.1855 焦耳 (J)。

在实际中经常可以见到热量的吸收或放出，如物体在升降温度时会吸热或放热（每摩尔物质温度上升绝对温度 1 度，所需的热量称为摩尔热容），水蒸气冷凝时放出的相变的潜热，在化学反应过程中伴随有热量的交换等等；在习惯上规定把体系从环境中吸收的热量表示为正值，把体系释放给环境的热量写为负值，这和日常生活的收支关系相同，也便于记忆；热量在热力学上常用小写符号  $q$  表示之。注意，一个体系在变化过程中，如果始态和终态是确定的，而所经历的途径不同时，其热量的变化  $q$  值是不相同的，故热量不是状态函数。

**功** 的概念是指除热以外的其它的能量传递形式，按照力学概念，功 ( $w$ ) 是力乘位移，即

$$w = \int F dl \quad (1.1)$$

从广义概念出发，可把功看作是强度性质与容量性质的乘积，功可以有多种类，见表 1-1。

表 1-1

| 功 的 形 式         | 强 度 性 质               | 容 量 性 质      |
|-----------------|-----------------------|--------------|
| 机械功 ( $w_{机}$ ) | $F$ (力)               | $dl$ (位移)    |
| 电 功 ( $w_{电}$ ) | $E$ (电动势)             | $dQ$ (电量改变)  |
| 体积功 ( $w_{体}$ ) | $P$ (外压)              | $dV$ (体积改变)  |
| 引力功 ( $w_{引}$ ) | $hg$ (高 $\times$ 加速度) | $dm$ (质量改变)  |
| 表面功 ( $w_{表}$ ) | $\sigma$ (表面张力)       | $dA$ (表面积改变) |

当一个体系对环境同时作几种功时，则所作的功可表示为：

$$\begin{aligned} w &= w_{\text{体}} + w_{\text{机}} + w_{\text{电}} + w_{\text{表}} + \dots \\ &= w_{\text{体}} + w' \end{aligned}$$

在热力学中，把体积功以外的各种功，统称之为有用功或有效功，并用  $w'$  表示之。

体系与环境之间能量交换的形式，总不外乎热和功这两种形式，化学反应过程也往往伴随着作功，一般条件下的化学反应，只是发生体积的变化，即产生体积功，而不产生有用功，这时  $w'$  可以略去，即可表示为：

$$w = w_{\text{体}}$$

我们将热以外的其它一切的能，都叫作功，因为其它能是可以互相完全转化的。各种功的数量常用不同的单位来表示，既然各种功可以互相转变，这些单位之间当然也有一定的关系，今将化学中最常用的各种单位及其数值关系列于表 1-2。

表 1-2

| 卡 (cal)               | 尔格 (erg)            | 焦耳 (J)              | 升·大气压 (L·atm)           |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 1                     | $4.184 \times 10^7$ | 4.184               | 0.0413                  |
| $2.39 \times 10^{-8}$ | 1                   | $10^{-7}$           | $9.871 \times 10^{-10}$ |
| 0.239                 | $10^7$              | 1                   | $9.871 \times 10^{-3}$  |
| 24.21                 | $1.013 \times 10^9$ | $1.013 \times 10^2$ | 1                       |

如果热量的单位用卡，功的单位用焦耳，根据精确的实验测定，并为国际计量会议所确认，热与功的等当关系是 1 卡等于 4.184 焦耳，即

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

注意，功和热量都不是状态函数。

**能与化学的关系** 在化学反应过程中，体系的能量就发生了改变，例如碳在燃烧时，总是有大量的热释放出来，而须吸收相当多的热，又如在有些碳与硫化合生成二硫化碳时，却化学反应进行的同时，可以产生电能或需要消耗电能，若将一块锌和一块铜浸在稀硫酸溶液中（见图 1-1）组成化学电池，在铜与锌之间用一个电流计联结之后，即可测知在导线上有电流产生，电子从锌极经过导线流向铜极，同时可观察到锌极逐渐溶解而在铜极表面不断有氢气产生，其化学反应式为

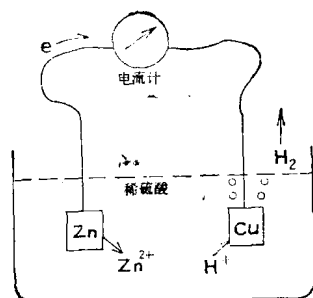
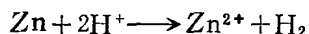


图 1-1 化学电池

这是因为原来的体系  $\text{Zn} + 2\text{H}^+$  的化学能量高，反应后的生成物体系  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$  的化学能量低，反应发生后，有一部分化学能转变为电能而释放出来了。电解反应则与此反应相反，它是利用电能引起一个化学反应的进行，将电能转变为化学能。其它如汽油火药的爆炸，使体系的体积骤然膨胀，这是化学能转变为机械能。从上例可知：各种形式的能可以转变为热，也可以转变为其它能的形式，若问各种能量的形式是否都可以互相转变而没有限制？许多精确实验的结果说明：任何形式的能都可以全部变为热，但是若将热转变为其它形式的能时，却常要打很大的折扣，不可能作到百分之百的转变。在化学反应中，常常有热释放出来，这种热

并不是由于摩擦作用产生的，而是由于分子的改变使分子的位能降低造成的，这样的反应热效应是无法避免的，所以要将化学能转变为其它形式的能量，往往是作不到很完全的，所以说“往往”，是因为还有例外的情况，一种叫作燃料电池的新化学电源，它具有将燃料的化学能直接地转变成电能的可能性，大大提高了能量的转换效率，理论上可达100%，目前已能达到的实际效率为50~70%，（火力发电的化学能利用总效率，一般不超过30%），并曾被用作阿波罗宇宙飞船的电源，现仍处于研究和改进阶段。

### § 1-3 体积功和最大功

功既然是能量传递的一种形式，在种类很多的功的形式中，体积功（又称膨胀功）在热力学中有特殊的意义，因为我们经常研究的大多是只受外压作用的体系，即体系与环境之间只作体积功，体系的体积发生了变化；在热力学上规定凡体系对环境所作的功为正值，环境对体系作的功为负值。

现在计算在外压不变的条件下，一个体系对外界环境膨胀时所做的功。设在一个带有活塞的圆筒中盛有理想气体（见图1-2），圆筒的截面积是 $a$ ，圆筒活塞上的外压是 $P_{\text{外}}$ ，在 $a$ 面积上承受的力是 $f$ ，则：

$$P_{\text{外}} = \frac{f}{a} \quad (1.2)$$

当气体在筒中膨胀时，把活塞向上推的距离是 $dl$ ，则体系所作的体积功（ $\delta w$ ）是

$$\delta w = f dl = \frac{f}{a} a dl = P_{\text{外}} dV \quad (1.3)$$

上式中 $a dl$ 为膨胀增加的体积 $dV$ 。

设气体始态体积是 $V_1$ ，终态体积膨胀至 $V_2$ ，而外压维持恒定，则整个膨胀过程，体系作的体积功是：

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) = P_{\text{外}} \Delta V \quad (1.4)$$

从上式可知，当体系膨胀时， $\Delta V > 0$ ，体积功为正值，当体系被压缩时， $\Delta V < 0$ ，则体系的体积功变为负值。

#### 等温膨胀过程的体积功

设有一带活塞的圆筒，内盛有一定量的理想气体，经过一个等温过程，压力发生了变化，由始态 $P_1$ 为1大气压，变到终态 $P_2$ 为0.5大气压，即 $P_1 > P_2$ ，体积由 $V_1$ 变到 $V_2$ ，其过程可表示如下：

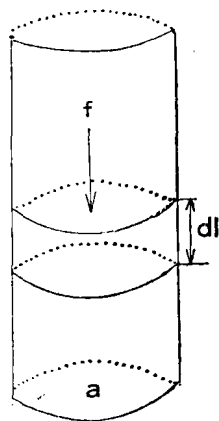
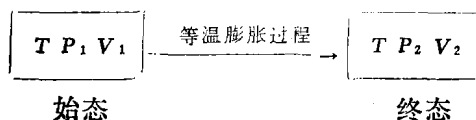


图 1-2 体积功示意图

热力学上的等温过程，是指体系的始态和终态的温度相等，而且与环境的温度也相等，可以把环境看作是一个大的恒温箱，可以随时吸收或供给热量，但其温度保持恒定，与体系的温度一致而不变。对于上述封闭体系的等温膨胀过程，可以设想通过以下四种途径来完成，现在对这四种途径所作的体积功，分别进行说明和计算，请看其是否相同。

(1) 真空膨胀(自由膨胀) 若把体系置于一个真空箱内，再令气体经过一个活门向真空膨胀至终态(见图1-3)，即压力由 $P_1$ 达到 $P_2$ 为止，此过程具体步骤可分两步：

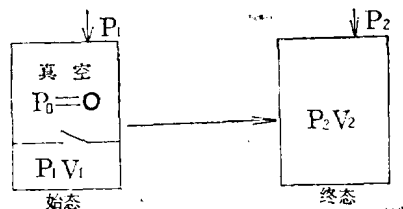


图 1-3 等温真空膨胀

第一步 $P_1 V_1$ 体系开始向真空膨胀，膨胀时真空对体系并没有施加任何的外加压力，所以在第一步膨胀时：

$$P_{\text{外}} = P_0 = 0$$

所以第一步体系作的体积功 $w_1$ 为：

$$w_1 = \int_{V_1}^{V_2} P_0 dV = 0$$

第二步，即膨胀至终态之后，此时外压力与体系内压力相等，都等于 $P_2$ ，体积无变化，仍为 $V_2$ ，在第二步体系作的体积功 $w_2$ 为：

$$w_2 = P_{\text{外}} \Delta V = P_2 (V_2 - V_2) = 0$$

故经过真空膨胀，体系所作的体积功 $w_{\text{真空}}$ 为零：

$$w_{\text{真空}} = w_1 + w_2 = 0$$

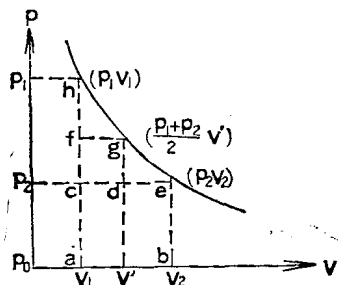


图 1-4 等温膨胀 $P-V$ 变化关系

体系 $P_1 V_1$ 在向真空膨胀的整个过程中，其外压和体积变化的路径，从图1-4的 $P-V$ 变化关系图上来看，应该是 $h a b e$ ，体系作的体积功应是 $a b$ 线下与横坐标轴之间的面积，等于零，即没有作体积功。

(2) 一次膨胀 与上述途径不同的是，当膨胀一开始，就把外压突然降到 $P_2$ ，并保持恒定，这时内压也突然膨胀到与外压相等，由于在整个过程中，外压始终等于 $P_2$ ，所

$$w_{\text{一次}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1.5)$$

其外压和体积变化的路径是 $h c e$ ，一次膨胀所作体积功( $w_{\text{一次}}$ )的数量等于图1-4中的 $a c e b$ 的面积，此面积显然大于零，从上述积分式结果也可看出：因为 $V_2 > V_1$ ， $P_1 > P_2 > 0$ ，所以：

$$w_{\text{一次}} > w_{\text{真空}}$$

即一次膨胀作的体积功大于真空膨胀作的体积功。

(3) 二次膨胀 与上述一次膨胀情况类似，先将外压突然降到 $(P_1 + P_2)$ 的一半 $(\frac{P_1 + P_2}{2})$ (见图1-4)即为0.75大气压，等到体系内压也达到0.75大气压而停止膨胀时，再把外压突然降到 $P_2$ ，体系也就继续膨胀到 $P_2$ 为止，二次膨胀体系所作的体积功( $w_{\text{二次}}$ )应



是:

$$w_{\text{二次}} = \left( \frac{P_1 + P_2}{2} \right) (V' - V_1) + P_2 (V_2 - V') \quad (1.6)$$

二次膨胀时, 其外压和体积变化的路径是图 1-4 中的  $hfgde$ , 体系作的体积功的数量可用  $fgdeb$  的面积大小来表示, 显然  $afgdeb$  的面积比  $aceb$  面积要大, 大的面积差值为  $cfgd$  的面积, 所以二次膨胀作的功大于一次膨胀作的功。

(4) 可逆膨胀 如果设想体积膨胀时, 所受到的外压是一堆细沙子的重力, 见图 1-5, 若把每粒沙子看作是无限小的重量, 开始时, 沙的总重量(外压)与体系始态的内压  $P_1$  相等, 即处于平衡态, 当取走一粒沙子, 外压即减少一个无限小的数值  $dP$ , 此时的外压变成了  $P_{\text{外}} = P_1 - dP$ , 因此引起了体系发生无限小的膨胀, 体积也增加  $dV$ , 体系作的体积功  $\delta w$  ①为

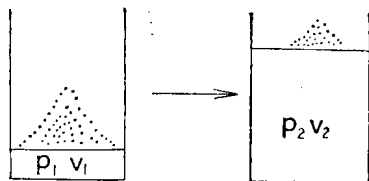


图 1-5 可逆膨胀示意图

$$\delta w = P_{\text{外}} dV = (P - dP) dV$$

经过这无限小体积膨胀之后, 体系又处于平衡状态, 如果按以上方式, 逐粒将沙子取走时, 可以使体系的体积逐步膨胀到终态, 即内压变到  $P_2$  为止, 在整个变化过程中, 每一步的外压与体系的内压总是保持少了一个无限小量  $dP$ , 由于变化极小, 很接近于平衡态, 即  $P_{\text{外}} = P - dP$ , 整个过程作的总功可表示为:

$$w_{\text{可逆}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV \quad (1.7)$$

由于  $dP dV$  是二级无限小, 对于  $P dV$  来说可以忽略不计, 而体积的内压  $P$ , 由理想气体状态方程式的关系可写成:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

故可得可逆膨胀所作的功是:

$$w_{\text{可逆}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.8)$$

可逆膨胀时, 其外压和体积变化的路径是  $hge$  这条等温曲线, 所作的功的数量等于  $hge$  曲线下面的面积, 此面积显然是最大的, 由此可见, 功的数量大小与途径有关, 因此功不是状态函数; 在等温过程中, 等温可逆过程作的膨胀功是最大的。

若有一理想气体, 在始态时压力是 6 atm, 体积为 1 L, 在恒温 25°C 条件下, 经过下面四种途径, 膨胀到 1 atm 和 6 L 的终态时, 体系作功的数量可计算如下:

(1) 真空膨胀 从图 1-6 可看出, 由于向真空膨胀时:

① 因为只有具备状态函数性质的物理量, 才有数学上的全微分性质, 而功和热量都不是状态性质, 变量  $\delta w$  和  $\delta q$  就不是全微分, 而只是具有部分全微分的性质而已, 因此不能把功和热量的变量写成  $dw$  和  $dq$ , 而只能写成  $\delta w$  和  $\delta q$ , 以资区别。

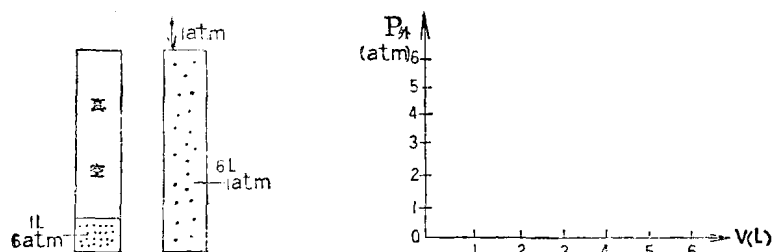


图 1-6 真空膨胀示意图与PV变化关系

$$P_{\text{外}} = 0$$

所以真空膨胀的体积功:

$$w_{\text{真空}} = 0$$

(2) 一次膨胀 见图 1-7, 外压由 6 atm 突然降至 1 atm, 体积由 1 L 突然膨胀到 6 L。

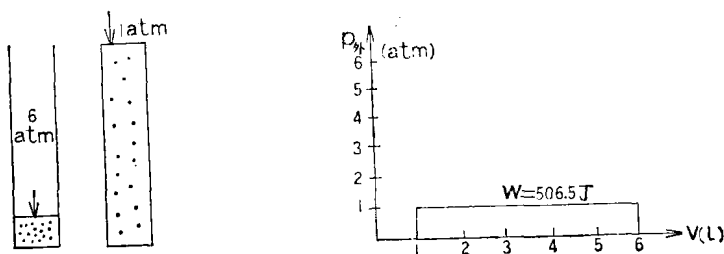


图 1-7 一次膨胀示意图与PV变化关系

$$w_{\text{一次}} = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 1(6 - 1) = 5 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$\because 1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

$$\therefore w_{\text{一次}} = 506.5 \text{ J}$$

(3) 二次膨胀时, 第一步外压由 6 atm 突降至 2 atm ( $P_2$ ), 同时体积由 1 L ( $V_1$ ) 膨胀至 3 L ( $V_2$ ), 然后外压又突降至 1 atm ( $P_3$ ), 同时体积也从 3 L 膨胀到 6 L ( $V_3$ ); 见图 1-8, 二次膨胀过程体系所作的体积功( $w_{\text{二次}}$ )为

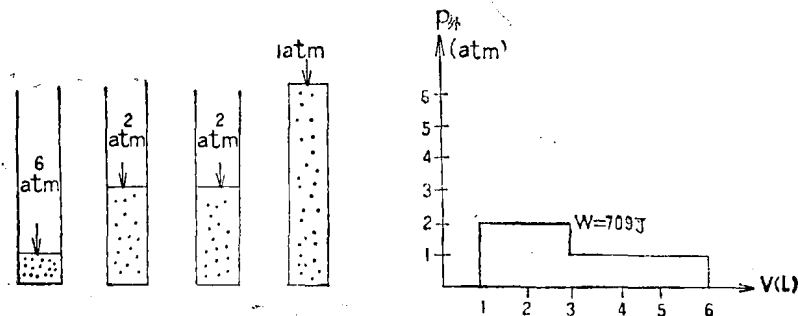


图 1-8 二次膨胀示意图与PV变化关系

$$w_{\text{二次}} = P_2(V_2 - V_1) + P_3(V_3 - V_2)$$

$$= 2(3 - 1) + 1(6 - 3)$$