



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

给水排水 物理化学

石国乐 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

给水排水物理化学

主编 石国乐

参编 石 斌 王金萍 张凤英



机械工业出版社

本书根据全国高等学校给排水工程学科专业指导委员会组织制订的全国四年制给排水工程专业物理化学课程教学基本要求编写。计划讲授 48 学时。

本书内容有：化学热力学基础、化学平衡和相平衡、电化学、表面现象、胶体化学、化学动力学基础共 6 章。

本书可作为给排水工程、环境工程专业有关院校师生的教材，也可供从事环境保护工作人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

给排水物理化学/石国乐主编. —北京：机械工业出版社，2006.12

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-111-20477-0

I. 给… II. 石… III. ①给水工程—物理化学 ②排水工程—物理化学 IV. TU991

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 146185 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑：张 晶 版式设计：冉晓华 责任校对：申春香

封面设计：鞠 扬 责任印制：洪汉军

北京瑞德印刷有限公司印刷

2007 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm 7.625 印张 · 293 千字

定价：25.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

销售服务热线电话：(010)68326294

购书热线电话：(010)88379639 88379641 88379643

编辑热线电话：(010)88379847

封面无防伪标均为盗版

前 言

《给水排水物理化学》教材是给水排水工程专业指导委员会，于 20 世纪 80 年代经过评选后，推荐作为全国统编教材。其第一版、第二版均由中国建筑工程出版社出版。近 20 年来，经过 40 多所高等院校给水排水工程专业和环境工程专业 17 届师生的广泛使用（销售量已达 3 万余册）。本书的最大特点是针对给水排水专业对物理化学知识的需要，紧密联系给水排水专业的实践，因此，深受广大师生的欢迎和好评。

众所周知，物理化学是化学、化工及相关学科的重要理论基础。由于 48 学时所限，这就决定了教材内容不能太深、范围不能太广。本书以简洁的叙述，较短的篇幅，涵盖了物理化学的重点、难点和知识点，同时作者结合自己 40 余年的教学实践和科学研究，融入了本人的教学和科研的实践经验和见解编著而成。如胶体化学中胶粒的 ζ -电势概念，本书从不同的角度，用三种不同的图形来描述外加电解质对 ζ -电势（扩散层厚度）的影响。而这三种图形可相互比较，一一对应，从而使抽象的概念易于为学生接受和理解。这种图表直观性很强，国内外其他物理化学教材中还未曾见过，是本书独有的创新点。

教材编撰时我们在以下几方面做了努力：①本书采用国家技术监督局颁布的《量和单位》（GB3100~3102—1993）等文件规定的有关物理量的名称和符号；②取材精当，立论准确，深入浅出，通俗易懂，语言流畅，图表直观；③在每一章的最后附有小结和自测思考题，便于学生复习和自学。

本书有助于学生把握物理化学的知识框架，明确基本概念，了解基本理论和基本公式的应用，掌握重点、难点和要点，提高学生的学习效率。

本书由石国乐担任主编，参加编写的有石斌（第一~三章、附录、第一~六章小结和自测题），王金萍（第四~六章、习题集和答案、英文练习题），张凤英（实验指导）。全书经石国乐、张凤英通读整理，最后由石国乐统稿、定稿。

本书在出版过程中，得到了北京工业大学建工学院的领导和原给水排水教研室吴珊、吕镒、郝瑞霞等老师的关心及帮助，特此对他们表示深切的谢意！

由于编者水平有限，难免有错误和不当之处，恳切希望读者和专家批评指正，以便再版时修改和提高。

编 者
于北京工业大学
2006 年 12 月

目 录

前言

绪论	1
----------	---

第一章 化学热力学基础	3
-------------------	---

第一节 热力学的研究对象	3
--------------------	---

第二节 基本概念	3
----------------	---

一、系统和环境	3
---------------	---

二、过程和途径	4
---------------	---

三、状态和状态函数	4
-----------------	---

四、广延性质和强度性质	7
-------------------	---

第三节 热力学第一定律	7
-------------------	---

一、内能、热和功的概念	7
-------------------	---

二、可逆过程和最大功	10
------------------	----

三、热力学第一定律的数学 表达式	11
---------------------------	----

四、恒容热、恒压热、焓	13
-------------------	----

五、热容	14
------------	----

第四节 热化学	18
---------------	----

一、反应热效应	18
---------------	----

二、盖斯 (Гесс) 定律	19
----------------------	----

三、生成热和离子生成热	21
-------------------	----

四、反应热与温度关系——基尔霍夫 (Kirchhoff) 公式	27
--	----

第五节 热力学第二定律	29
-------------------	----

一、自发过程的不可逆性	30
-------------------	----

二、熵和热力学第二定律	31
-------------------	----

三、过程方向的判据—— 熵增加原理	34
----------------------------	----

四、物理变化中熵变的计算	35
--------------------	----

五、化学变化中熵变的计算 ——标准熵概念	38
-------------------------------	----

第六节 吉布斯 (Gibbs) 函数和亥姆霍兹 (Helmholtz) 函数	42
---	----

一、吉布斯函数	42
---------------	----

二、吉布斯函数变化的计算	44
--------------------	----

三、亥姆霍兹函数	46
----------------	----

四、热力学函数间的基本 关系式	46
--------------------------	----

第七节 偏摩尔量、化学势	49
--------------------	----

一、偏摩尔量	49
--------------	----

二、化学势及其应用	52
-----------------	----

化学热力学基础小结	57
-----------------	----

自测 (思考) 题	58
-----------------	----

第二章 化学平衡和相平衡	60
--------------------	----

第一节 化学反应等温式和化学反应的 方向性	60
--------------------------------	----

一、化学反应等温式及其应用	60
---------------------	----

二、标准吉布斯函数变化与 平衡常数	63
----------------------------	----

三、反应的标准吉布斯函数变化与化 合物的标准生成吉布斯函数	65
--	----

第二节 温度对平衡常数的影响—— 等压方程式	66
---------------------------------	----

第三节 纯物质的两相平衡——克劳修 斯-克拉贝龙方程	69
-------------------------------------	----

一、克拉贝龙 (Clausius) 方程的 推导	69
-----------------------------------	----

二、克劳修斯-克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程	71
--	----

第四节 相律和相图	72
-----------------	----

一、相律的数学式	72
----------------	----

二、单组分系统相图——水的 相图	75
---------------------------	----

三、水-盐二组分系统相图	78
--------------------	----

* 第五节 分配定律及其应用	80
----------------------	----

一、分配定律	80
--------------	----

二、分配定律应用——计算萃取过程	
------------------	--

的效率	82	第四章 表面现象	128
第六节 拉乌尔定律和亨利定律	84	第一节 比表面、表面吉布斯函数和 表面张力	128
一、拉乌尔 (Raoult) 定律和 理想溶液	84	一、比表面	128
二、亨利 (Henry) 定律	85	二、表面吉布斯函数和表面 张力	129
* 第七节 唐南 (Donnan) 平衡	87	第二节 表面热力学	131
化学平衡和相平衡小结	89	第三节 润湿现象和浮选	131
自测 (思考) 题	91	一、液体对固体表面的润湿 作用	131
第三章 电化学	92	二、液体和气体对固体表面 润湿之关系	133
第一节 电解质溶液的导电机理及 法拉第定律	92	第四节 气体在固体表面上的 吸附	134
一、电解质溶液的导电机理	92	一、物理吸附和化学吸附	134
二、法拉第 (Faraday) 定律	95	二、弗里德利希 (Freundlich) 吸附经验式	136
第二节 电导、电导率、摩尔电导率、 电导测定及其应用	97	三、兰格缪尔 (Langmuir) 单分子层 吸附理论	137
一、电导、电导率、摩尔电 导率	97	* 四、B. E. T 多分子层吸附 理论	140
二、电导测定及其应用	99	第五节 溶液表面的吸附	141
第三节 可逆电池反应的电势	102	一、溶液的表面张力和表面 活性物质	141
一、电池反应的电势	102	二、特洛贝 (Traube) 规则	144
二、化学电池反应的电势和电极 反应的电势计算——能斯特 (Nernst) 方程	106	三、吉布斯 (Gibbs) 吸附等 温式	145
三、介绍几种常用电极	108	第六节 活性炭吸附剂在水质处理 过程中的应用	147
四、化学电池反应电势的测定和 应用	112	表面现象小结	147
第四节 不可逆电极过程	114	自测 (思考) 题	149
一、分解电压、极化和超电压	115	第五章 胶体化学	150
二、电解产物析出的先后顺序	119	第一节 分散系统及其分类	150
第五节 电解过程在水质处理中的 应用	120	第二节 胶体溶液的制备与纯化	152
一、电解过程在水处理技术中的 应用	120	一、制备	152
* 二、电解法处理电镀含铬废水 (简介)	122	二、胶体溶液的纯化	152
电化学小结	126	第三节 胶体的特性	152
自测 (思考) 题	127	一、胶体系统的光学性质	153

二、胶体的动力学性质	155	第四节 反应速率与温度关系	187
三、胶体的电学性质	158	一、范特霍夫 (Van't Hoff)	
第四节 憎液溶胶胶团结构、 ζ -电势	159	规则	187
一、胶粒的扩散双电层结构	159	二、阿累尼乌斯 (Arrhenius)	
二、动电势—— ζ -电势	162	公式	187
第五节 憎液溶胶的聚沉	166	三、活化能 (E)	189
一、电解质的作用	167	第五节 催化作用及其特征、 酶催化	190
二、混合电解质对憎液溶胶聚沉 的影响	168	一、催化作用的特性	191
三、溶胶的相互聚沉	169	二、酶催化的特性及其应用	192
四、高分子聚沉剂的应用	169	第六节 酶催化反应在污水处理中 的应用	193
第六节 乳状液和泡沫	170	化学动力学基础小结	194
一、乳状液的形成和类型	170	自测 (思考) 题	195
二、乳状液类型的鉴定	173	附录	196
三、乳状液的破坏	173	附录 A 《中华人民共和国法定计量 单位》简介	196
四、乳状液的应用	174	附录 B 物理化学常用的最基本 的数学公式	198
五、泡沫	174	附录 C 某些物质的热力学性质	200
第七节 凝聚剂、乳化剂在给水排水 处理过程中的应用	175	附录 D 水中离子的热力学 数据表	205
胶体化学小结	178	附录 E 电极反应的标准电势 e° (25℃ 还原电势)	206
自测 (思考) 题	178	附录 F 物理化学习题集和答案	207
第六章 化学动力学基础	179	* 附录 G Exercises of Physical Chemistry	218
第一节 化学动力学研究对象与 内容	179	附录 H 物理化学实验教学的基本 要求和 5 个实验指导	221
第二节 反应速率表示法及其 测定	180	附录 I 中外文名词词头缩写 对照表	233
第三节 反应速率与浓度的关系	181		
一、反应级数	181		
二、一级反应	183		
三、二级反应	185		
四、零级反应	186		

绪 论

物理化学及其研究对象：

物理化学是化学的一个分支。它是从物质的物理现象和化学现象的联系入手，应用物理学的观察、测量和数学处理方法来探讨化学变化基本规律的科学。物理化学是物理学与化学之间的边缘科学。它既研究化学反应的物理效应，如反应的热效应等现象；也研究物理因素对化学反应的影响，如温度、压力、浓度、光、电等条件与化学反应的关系。

物理化学除了研究化学反应的规律性以外，也研究一些物理现象。例如物质的表面现象，物质在不发生化学变化条件下聚集状态（相态）的变化等问题。

学习物理化学的目的就是通过研究这些变化的相互关系以及有关因素的影响来掌握物质变化的基本规律，以求应用到生产实际或科学研究。值得特别提出的一点是：物理化学的许多知识，日益渗透到水处理技术中，形成各种废水的物理化学处理方法。所以对于给水排水专业来说，物理化学是一门重要的专业基础课。为了研究和讨论的方便，物理化学课程的内容往往分成若干基本部分，这些部分的内容决定了这门学科的研究对象。

(1) 化学热力学：研究热力学的两个基本定律在化学过程中的应用。其中主要是：化学过程中各种形式能量相互转化的关系，化学反应的可能性、方向和限度。

(2) 化学平衡和相平衡：主要是用热力学的基础讨论有关平衡的理论。研究平衡的条件，以及外界因素对平衡移动的影响。

(3) 电化学：研究电解质溶液的导电性，原电池的作用以及电解超电压，极化现象。

(4) 表面现象：研究具有巨大表面系统的特性，吸附作用，润湿现象与浮选原理。

(5) 胶体化学：研究胶体分散系统的性质以及乳状液和泡沫的基本概念。

(6) 化学动力学：研究反应机理、反应速率和各种因素对它的影响。

应当指出，物理化学的各个部分虽然各有重点，然而它们却是有联系的整体。当把这些基本理论知识联系到实际问题时，往往不限于某一部分的理论的应用，而是要综合各部分来解决实际问题。物理化学的内容十分广泛。本教材考虑到教学时数的限制和专业的需要，仅就上述 6 章内容的基本原理简明加以介绍。

物理化学是一门比较抽象的课程，在学习中要注意学习方法。

(1) 善于总结：一个定律，一个函数，首先要考虑它是研究什么问题，针对什么现象，亦即这个定律或函数的目的是什么？然后再考虑这个定律或函数的内容：即它的推导、条件、应用的限制，解决一些什么问题、与其他定律或函数的关系及比较等。

(2) 勤于练习：学习物理化学，至少要作 50 ~ 60 道题目才行。作这些题目，就是理论与实际问题结合的初步。只有多作题、会作题，才能在今后的给水排水处理工作中，用物理化学理论指导实践。

第一章 化学热力学基础

第一节 热力学的研究对象

早在 19 世纪初期, 热力学只是研究热和机械能之间的转化规律, 随着科学技术的发展, 目前它所研究的范围不论广度和深度都已超出原有的范畴。

热力学是以人类长期实践总结出来的两个基本定律为基础。热力学第一定律是带有热量的能量守恒定律, 它指出变化过程中各种能量相互转化的准则。热力学第二定律指出在一定条件下, 自发变化的方向和限度, 从而了解怎样改变条件使过程向指定的方向自发进行。20 世纪初能斯特 (Nernst) 等人根据低温下许多实验事实, 又提出了热力学第三定律, 它的基础没有热力学第一、二定律广泛, 但对于阐明熵的数值、熵的物理意义以及对化学平衡计算有重要意义。

热力学虽然可以应用来解决上述许多问题, 但也有它的不足之处。热力学的研究对象是由大量质点所构成的宏观系统, 所以不能用它来研究个别分子原子的行为。一旦涉及到微观现象的问题、有关物质结构问题、有关化学反应机理的问题、化学反应速率问题, 热力学就无法回答。凡涉及与时间有关的反应速率和反应机理问题, 都属于动力学范畴, 这将在第六章中讨论。但即使研究对象的微观结构和变化机理还不很清楚或完全不清楚, 应用热力学方法也能得出正确的结论, 这就是热力学的特点。

化学热力学是物理化学中的一个主要部分, 作为给水排水物理化学教材, 这里只提供一个学习化学热力学的入门基础。在现代化学文献和手册中, 已积累了不少化学热力学方面的数据资料, 学习这一部分, 要求初步了解化学热力学基本理论及如何解决实际问题; 学会查阅热力学参数, 进行化学反应热及平衡常数的计算, 初步掌握焓及吉布斯函数这两个特性函数。熵函数也是热力学中一个重要的特性函数, 是个比较抽象的概念, 这里只要求初步了解。

第二节 基本概念

学习热力学时, 首先应明确一些概念作为讨论问题的基本出发点。

一、系统和环境

为了研究方便, 常常人为地将研究对象从其余部分划分出来, 被划分出来的

这部分物体就称为系统（或物系）。而把系统以外的和系统有关联的物体称为环境。

系统和环境之间常常进行着物质和能量（传热、做功）的交流。按照物质和能量交换的不同情况，可将系统分为3种类型：

- （1）敞开系统：系统和环境之间，既有物质交换，又有能量交换。
- （2）封闭系统：系统和环境之间，没有物质交换，只有能量交换。
- （3）孤立系统：系统和环境之间，既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一杯未加盖的热水可视为敞开系统，因为它既有水分子逸出水面进入空气，又和环境交换能量，若将杯加盖盖紧后，则杯内水及水分子所在空间为封闭系统。因为这时它和环境只有能量交换而无物质交换。如果加盖盖紧，用良好的绝缘材料包起来，使得系统与环境完全隔绝，没有能量和物质的交换，则成为孤立系统。当然，真正的孤立系统是不存在的，因为在地球上，任何系统都脱离不了地心引力和电磁场的影响，即使做得很好的绝热系统也不可能避免热的微小传递。因此，通常把和外界联系极小的情况看作是孤立系统。

本书中，若不特别指明，所谓系统都指封闭系统。

二、过程和途径

当系统和环境间发生物质交换和能量交换时，系统的状态就会发生变化，这种变化称为过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。

例如，在101325Pa下，将25℃水加热到75℃的过程，可以通过多种途径达到。例如途径Ⅰ，直接加热升温到75℃；途径Ⅱ，先把水用废热蒸汽加热到90℃，然后再冷却到75℃。

根据过程发生时的条件，通常可将过程分别称为：

- （1）等温过程——温度保持恒定（ $T_1 = T_2 = T_{\text{env}}$ 〈环境温度〉）的过程。
- （2）等压过程——压力保持恒定（ $p_1 = p_2 = p_{\text{env}}$ 〈环境压力〉）的过程。
- （3）等容过程——体积保持恒定（ $V = \text{const}$ ）的过程。
- （4）绝热过程——系统和环境间没有热交换的过程。
- （5）循环过程——系统从一个状态出发，经过一系列变化后又回到原来状态。
- （6）可逆过程——热力学可逆过程有其严格的含义及特殊用途。在本章第三节中将详细论述。

三、状态和状态函数

描述一个系统，必须确定它的一系列性质，如质量、温度、压力、体积、密度、黏度、表面张力、组成等。这些物理性质和化学性质的总和确定了系统的状态。这一类确定系统状态的性质称为状态性质。当系统的这些性质确定后，系统的状态也就确定了。若系统的任一性质发生变化，就意味着系统的状态也就发生

改变。因此，又把这些性质叫做系统的状态变数。

系统的性质之间通常是互相关联着的，所以系统的状态并不需要每一个性质都确定后才能决定。如 1mol 的水在 20℃ 条件下，这时水的性质就被规定了；它的蒸汽压力必然是 2337.8Pa，密度是 0.99823g/cm³，表面张力是 72.8 × 10⁻³ N/m；其他性质如电导、比热容、折光率等也都是固定的了。这个例子又说明了一个重要事实，即温度是系统重要的性质，它的确定对系统的状态有极为重要的甚至是决定性的作用。对水来说，在通常情况下，100℃ 以上水是气态，在 0℃ 以下水是固态，这些都是人们所熟知的常识。

进一步分析上例可知，系统的性质彼此有关，其中某些性质固定之后，另一些性质必随之而定。用数学的语言来说，前者称为变数，后者称作函数。以理想气体为例，如是 1mol 的理想气体，在它的各种性质中只要确定了其中 2 个（如温度、压力），则其他性质（如体积）就可按理想气体状态方程 $pV = RT$ 进行计算，这时可以说 $V = f(T, p)$ ，因此，我们常常将 V 这样依赖于其他变数的状态性质称为状态函数。可见，对于同一对象我们一共有 3 个名称：状态性质、状态变数和状态函数，随讨论的情况不同而采用。通常都把最易测定的性质作为独立变数，而把其他性质表示成为这些独立变数的函数。

状态函数的一个重要特点就是其数值只取决于系统当时所处的状态，而与系统在此以前所经过的历程无关。例如 1mol 理想气体在 0℃，101325Pa 下的体积为 22.4L，这完全是由该系统当时所处的状态决定的，而和系统在此之前是否曾经受到冷却、加热或压缩、膨胀等历程无关，无论系统曾经受过什么变化，只要它恢复到 0℃，101325Pa 的原来状态，则其体积必然是 22.4L，而不可能是别的数值。

正因为状态函数的数值只决定于系统所处的状态，所以当系统由某一状态变化到另一状态时，状态函数的数值改变就只决定于系统的初态和终态，而与实现这一变化的具体途径无关。例如 1mol 理想气体，由初态（273K、100kPa、0.0227m³）变化到终态（546K、50kPa、0.0908m³）可以由许多途径来实现。图 1-1 是其中的两个不同途径：

尽管途径不同，但状态函数的改变量，却只决定于初态和终态，而与变化的途径无关。例如状态函数 V 的增量，按途径 I，有

$$\begin{aligned}\Delta V_I &= (V' - V_I) + (V_2 - V') = V_2 - V_I \\ &= 0.0908\text{m}^3 - 0.0227\text{m}^3 = 0.0681\text{m}^3\end{aligned}$$

若按途径 II，有

$$\begin{aligned}\Delta V_{II} &= (V'' - V_I) + (V_2 - V'') = V_2 - V_I \\ &= 0.0908\text{m}^3 - 0.0227\text{m}^3 = 0.0681\text{m}^3\end{aligned}$$

再看状态函数 p ，

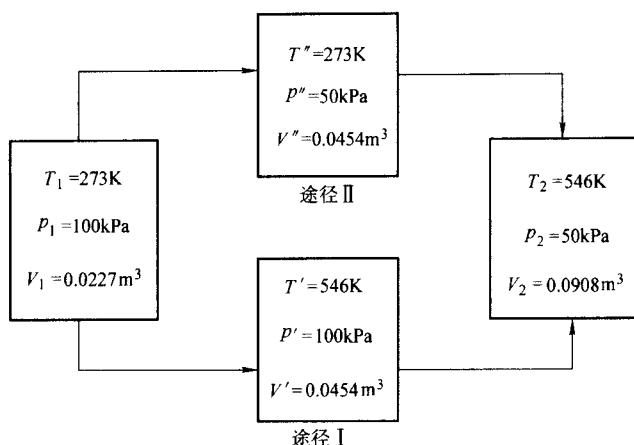


图 1-1 状态函数改变量只取决于初态和终态而与途径无关

$$\begin{aligned}\Delta p_I &= (p' - p_1) + (p_2 - p') = p_2 - p_1 \\ &= 50\text{kPa} - 100\text{kPa} = -50\text{kPa}\end{aligned}$$

$$\Delta p_{II} = (p'' - p_1) + (p_2 - p'') = p_2 - p_1 = -50\text{kPa}$$

同理，温度的增量 $\Delta T_I = \Delta T_{II} = 546\text{K} - 273\text{K} = 273\text{K}$ 。状态函数的增量只决定于初态和终态，与变化途径无关，这是状态函数的一个重要特点。它在热力学中得到了广泛的应用。例如一些重要热力学公式的推导和一些重要热力学函数的引进，就应用了状态函数这一特点。此外，根据这个特点，人们还可以通过简单途径中状态函数增量的计算来代替复杂途径中状态函数增量的计算。

如果系统从某一状态出发，经历了一系列的变化之后，又重新回到了原来的状态。在循环过程中，状态函数总的变化为零。这是状态函数的另一个特点。用数学式来表示为

$$\oint dZ = 0 \quad (1-1)$$

公式 (1-1) 中， Z 表示任一状态函数， dZ 表示 Z 的微分，也就是 Z 的微小变化； $\oint$ 表示循环积分。上式表示在循环过程中，状态函数 Z 的增量等于零。

状态函数是热力学中重要基本概念之一。概括起来，对状态函数可以作如下理解：原则上系统的宏观性质都可以称作状态函数，当系统的状态确定时，状态函数必有确定的值；当状态发生变化时，状态函数的增量只决定于系统的初态和终态，而与变化的途径无关；在循环过程中，状态函数的增量为零。

根据微分学原理，状态函数的微分是全微分。以体积为例： V 可以表示为 T 和 p 的函数，即 $V = f(T, p)$ ， V 的微分为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-2)$$

公式 (1-2) 中, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 是恒压下 V 随 T 的变化率, 即温度改变 1K 时系统体积的变化, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$ 表示压力不变时, 由于温度改变了 dT 而引起的 V 的变化; 同理, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 表示恒温下 V 随 p 的变化率, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$ 表示温度不变时, 由于压力改变了 dp 所引起的 V 的变化。 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$ 都叫做 V 的偏微分, 而 dV 则是 V 的全微分。整个式子的意义是: 当 T 、 p 发生变化时, V 总的变化等于 T 和 p 单独变化时所引起的 V 的变化总和。

四、广延性质和强度性质

系统性质按照与系统中物质的数量关系, 可分为两类:

(1) 广延 (容量) 性质: 其数值与系统中物质的数量成正比, 如 V (体积)、 U (内能) 等, 它们具有加和性。例如两杯 100mL 的水混合在一起后, 总体积为 200mL, 所以体积是广延性质。

(2) 强度 (内定) 性质: 其数值不随系统中物质的总量而变, 仅仅由系统中物质本身的特性决定, 如 T 、 p 以及后几节要学到的 μ (化学势) 等。例如两杯 25℃ 的水混合在一起, 温度不会升到 50℃, 仍旧是 25℃, 故温度是强度性质, 它没有加和性。

应当指出, 任何两个广延性质的比值, 是一个新的强度性质。例如密度可表示为质量 m 与其体积 V 之比, 亦即广延性质加上 “一个单位” 的限制就变为强度性质。如摩尔体积、摩尔热容、比热容等。

第三节 热力学第一定律

一、内能、热和功的概念

(1) 内能: 又称为热力学能。系统的能量共有三部分组成, 即系统整体的动能、系统整体的势能和系统内部贮存的能——内能。在化学热力学中, 通常只研究系统内能的变化, 而不研究系统的整体运动。所以系统的内能 (用 U 表示) 是指静止系统内部所有能量的总和, 例如分子、原子、电子、原子核等运动的动能 (包括平动、转动和振动等), 以及这些质点之间相互作用的势能。由于物质是无限可分的, 所以我们不可能把所有形式的能量都举出来。正因为如此, 系统本身拥有内能的多少, 目前还不可能确定。

由于内能是指系统内部所有质点运动能量的总和, 它的大小直接反映系统内

分子、原子等质点的运动和性质，因此，内能必然是系统的性质，即状态函数。换言之，由于系统在给定状态下，内能有惟一确定的值，所以内能是状态函数。内能的大小与系统内物质的量及其状态有关，如果物质的量一定，以 T 、 V 作为状态变量，则 $U=f(T, V)$ ，如以气体纯物质为例，当系统处于一定的状态时，就是指它的 T 、 V 都有定值。温度一定，意味着分子的平均动能一定 ($\epsilon_k = 3kT/2$)。体积一定，意味着分子间势能（即分子间相互引力）一定。所以系统内能就应该有一定值 (U_1)，只要系统的性质稍有改变，系统就处于另一状态。在新的温度和体积下，内能就应为另一定值 (U_2)。那么，内能的改变量是多大呢？显然 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。因为内能是系统的状态函数，它的改变量是由系统的初态和终态决定的。到目前为止，对系统内能的绝对值还无法测定。但这并不影响计算内能的改变量，只要内能发生改变，总要影响到环境，可以从环境发生的改变去衡量系统内能的改变。当 ΔU 为正值时，就是系统终态的内能 U_2 比系统初态的内能 U_1 要大，就是说系统发生变化后内能增加了。反之， $U_2 < U_1$ 时，系统经历了一个过程后内能降低了， ΔU 是负值。

U 是广延性质，单位是 J (焦耳)。

理想气体的内能：理想气体分子间没有相互作用力，所以它的内能与体积无关。由 $PV=nRT$ 可知，温度一定时，一定量理想气体的压力与体积成反比，所以理想气体的内能亦与压力无关。故可推知：一定量理想气体的内能只是温度的函数，而与压力和体积无关。这一结论可简单地表示为

$$U = U(T) \quad (\text{注意：仅仅适用于理想气体})$$

(2) 热和功：当封闭系统的状态发生变化时，可以有两种不同的方式与环境交换能量，一种为热，另一种为功。

热：因为系统与环境间存在着温度差而在系统与环境间传递的能量称为热，因此，热是一种传递中的能量，它总是与过程相联系的，热不是系统的性质，也就不是系统的状态函数。我们不能说系统含有多少热，而只能说系统在某一过程中放出或吸收多少热。

热通常以符号 Q 表示，因为能量传递具有方向性，热力学以 Q 值的正或负来表示热的传递方向。习惯上规定系统吸热（即能量由环境传到系统）， Q 值为正；系统放热 Q 值为负。热的单位过去常用 cal，现在应以 J 为能量的计量单位 ($1\text{cal} = 4.184\text{J}$)^①。

功：除热以外的其他各种形式的能量传递，都称为功。与热一样，功是与过程相联系的量，所以，功也不是系统的状态函数。热力学中功以符号 W 表示。按照国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的建议，把系统所接受的功（即环

① 热化学卡 ($1\text{cal} = 4.184\text{J}$)；国际蒸汽表卡 ($1\text{cal} = 4.1868\text{J}$)。

境对系统所作的功) 定为正值; 而把系统作出的功定为负值[⊖]。

功的种类繁多, 由于最初功的概念来源于机械功, 所以按照力学概念, 它等于力和位移的乘积, 即

$$W = \int F dx$$

在热力学中, 经常出现的是体积增减的体积功 (也称膨胀功以符号 W_{exp} 表示), 液体表面积增减的表面功 (以符号 W_{sur} 表示), 以及电解或电池放电、充电时的电功 (以符号 W_{ele} 表示) 等。所以从广义的概念出发, 可把功看作是强度性质与广延性质的乘积。常见类型的功见表 1-1。

表 1-1 几种常见类型的功

功 的 种 类	广义力 (强度性质)	广义位移 (广延性质的改变)
机械功	力 $F(N)$	距离改变 $dx(m)$
体积功	压力 $p_{\text{ext}}(\text{Pa})$	体积改变 $dV(\text{m}^3)$
表面功	表面张力 $\sigma(\text{N/m})$	面积改变 $dA(\text{m}^2)$
电 功	电压 $E(V)$	通过电量 $dQ(C)$

一个系统对环境同时作几种功时, 则有

$$W = W_{\text{exp}} + W_{\text{ele}} + W_{\text{sur}} + \cdots = W_{\text{exp}} + W'$$

我们把体积功以外的各种功统称为有用功 (非体积功), 并用 W' 表示加以区别 (本书采用新的规定确定功的正负值)。

化学反应也往往伴随着作功。一般条件下的化学反应, 只作体积功, 而不作有用功, 这时 $W' = 0$, $W = -W_{\text{exp}}$ 。

关于体积功的一般计算式问题:

体积功在热力学中有着特殊的意义, 如图 1-2 所示。

设一圆筒内盛以气体, 圆筒的截面积为 $A (\text{m}^2)$, 筒上有一无质量、无摩擦力的理想活塞, 活塞上的外压为 $p_{\text{ext}} (\text{N/m}^2)$, 则圆筒活塞上所受到的外力为 $p_{\text{ext}}A$ 。当气体膨胀, 将活塞向外推了 $dl (m)$ 距离时, 则所作之功应为

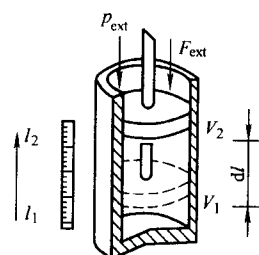


图 1-2 体积功示意

$$\delta W = -F_{\text{ext}} dl = -p_{\text{ext}} A dl = -p_{\text{ext}} dV \quad (1-3)$$

所以膨胀功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV \quad (1-3a)$$

⊖ 注意某些书籍由于历史的原因, 采取正好相反的规定。本教材按 IUPAC 建议, 以系统为主规定符号, 即系统得热 Q 和功 W 均为正; 反之为负

式 (1-3) 中的 p , 必须是环境加在活塞上的外压 p_{ext} , dV 为膨胀时气体体积的变化。(要注意 pV 或 Vdp 均不是膨胀功)。从式 (1-3) 可知, 膨胀功的大小, 取决于 p_{ext} 的大小以及 dV 的大小, 其中一项为零, 功便为零。即使 p_{ext} 再大, 但若系统的体积不变 $dV=0$, 则 $W=0$ 。同样, 若气体向真空膨胀时, 即使系统的体积变得很大, 因 $p_{\text{ext}}=0$, 功也等于零。

应用式 (1-3a) 计算膨胀功时, 对功的符号必须强调指出, 现国内外物理化学书籍对功的符号规定, 系统得功为正, 系统对外作功符号为负, 这种规定已成为发展趋势。因此, 本书亦采用新规定: 系统对环境作功为负值; 环境对系统作功为正值。

W' 的符号, 采取与膨胀功相同的规定。

功的单位是 J (热力学中, 功曾经用过其他单位, 例如用 cal、L-atm 表示)。

二、可逆过程和最大功

可逆过程是热力学中的一个十分重要的概念。

当系统发生某一过程时, 如果作用力在任一瞬间都与反抗力相差一个无限小的数值, 且过程中的每一步骤都可在相反方向进行, 经反方向变化后系统恢复原状而在环境中又不引起任何其他变化 (如功的得或失等), 则这种过程称为可逆过程, 若一个过程发生后, 使系统恢复到原状态的同时, 在环境中留下了一些影响 (如有功的得或失等), 则称为不可逆过程。兹以理想气体作等温膨胀为例来详细说明可逆过程的特征。

设圆筒 (图 1-2) 上有若干相同的砝码与气体压力呈平衡。拿去一个砝码以后, 压力降低, 气体就膨胀到新的体积, 系统又达到平衡。再依次拿去砝码, 这种过程可假定以 $p-V$ 图上的下降折线表示之, 如图 1-3a 所示。下折的次数就是从活塞上拿去砝码的次数。反之, 依次将砝码放在活塞上, 压力跳跃式地增高, 体积减小, 系统返回到原来状态 (压缩), 这过程以上升的折线表示。显然, 正向和反向过程都是不可逆过程。

若以较小的砝码进行同样的过程 (图 1-3b), 虽然这两条折线中有更多的接触点, 但是过程依然是不可逆的。但正逆两过程所作的功趋于接近。

在极限时, 用无限个砝码, 每个砝码的质量为无限小, 则在正向或反向过程中, 系统都呈现了连续平衡状态 (如图 1-3c 等温线 $1 \leftrightarrow 2$ 所示) 就是可逆过程。

不可逆过程所作的功等于 p_{ext} 乘以体积变化 ΔV_i 各项之和, 即等于 $-\sum_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} \Delta V_i$ 。

如气体的压力 p 时刻等于 p_{ext} , 则功就达到最大值。

$$W_{\text{max}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$