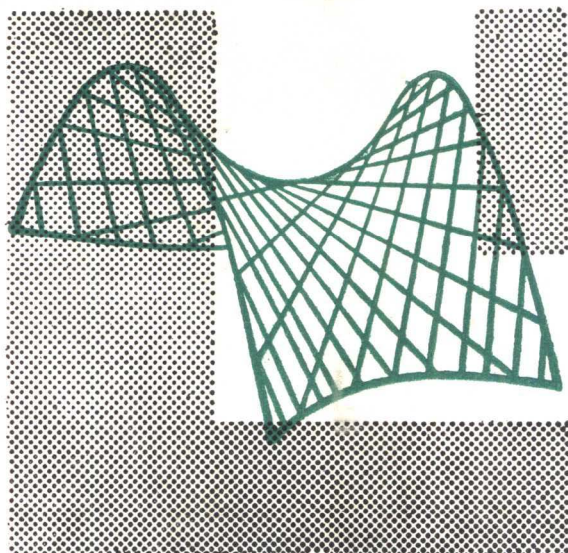


高等学校试用教材

给水排水 物理化学

石国乐 张凤英 编

● 中国建筑工程出版社



高等学校试用教材

给水排水物理化学

石国乐 张凤英 编

中国建筑工业出版社

(京)新登字 035 号

本书是根据高等工业学校给水排水及环境工程类专业教材编审委员会1986年组织制订的全国四年制给水排水工程专业物理化学课程基本要求编写的。计划讲授60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，化学动力学基础共六章。

本书可作为给水排水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。

高等学校试用教材

给 水 排 水 物 理 化 学

石国乐 张凤英 编

*

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）

新华书店总店科技发行所发行

北京市顺义县板桥印刷厂印刷

*

开本：787×1092 毫米 1/16 印张：11³/₈ 字数：274 千字

1989年12月第一版 1995年11月第三次印刷

印数：11,771—15,870 册 定价：9.00元

ISBN 7-112-00880-8

TU·622 (5946)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题，可寄本社退换

（邮政编码 100037）

前 言

“给水排水物理化学”试用教材是在北京工业大学土建系过去几年使用的物理化学讲义(上、下册)的基础上,根据高等工业学校给水排水及环境工程类专业教材编审委员会组织制订的高校四年制给水排水工程专业物理化学课程教学基本要求修改编写而成。

教学时数约需60学时,其中包括12学时实验课。加•的部分为选修内容,学时少时可供自学。

为了结合当前专业培养方向和教学实际,我们在编写时在以下几方面做了努力:

1.结合给排水专业对物理化学知识的需要,有重点的加强基本理论、概念和方法的内容。

2.在叙述方法上着重物理概念和应用,适当删减数学推导和论证,便于学生自学。并力图联系实践,多举例题,简明易懂。

3.按照国务院《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,本书所用的物理量的名称、符号和单位采用国家标准和国家法定计量单位。为了计算方便,本书附录中给出了国家法定计量单位与其它单位的换算。

本书的插图和习题,由我校环化系物理化学实验室主任张凤英工程师绘制,编写和演算。

在编写过程中,主要参阅了国内外物理化学和给排水专业有关教材和参考书。本书承天津大学化学系王正烈副教授审稿。在审稿过程中,王正烈副教授提出很多具体修改意见。特致以深切的谢意!

由于编者水平有限,难免有错误和不当之处,恳切希望广大读者在试用中提出意见和批评指正。

编 者

1988年10月于

北京工业大学

本书常用符号及名词表

符 号	符 号 意 义
A	表面积, 指前因子。
b	吸附系数。
C	$\bar{C}$ 平均热容, $C_{v,m}$ 恒容摩尔热容, $C_{p,m}$ 恒压摩尔热容。
c	摩尔浓度, c_B 物质B的浓度, 库仑。
D	介电常数, 扩散系数。
d	直径, 密度, 厚度。
E	电动势, 活化能, 电场强度。
e	单位电荷。
F	亥姆霍兹函数, 法拉第常数, 力。
f	自由度, 力, f_{A-B} A-B分子间引力。
G	吉布斯函数, $\Delta_f G_m^\circ$ 标准摩尔生成吉布斯函数, 电导。
g	气态物质。
H	焓, $\Delta_f H_m^\circ$ 标准摩尔生成热, $\Delta_f H_m^\circ(aq)$ 氢离子的标准摩尔生成热。
h	高度, 普朗克常数。
I	电流强度, 散射光强度。
J	焦耳, k_J 千焦。
K	平衡常数, 组分数, K_{κ} 电导池的电池常数。
k	速率常数, 波兹曼常数。
l	液态物质, 长度。
M	摩尔质量, M_r 相对分子质量。
m	质量, 质量摩尔浓度。
N	粒子数, N_A 阿佛加德罗常数。
n	反应级数, 物质的量。
P	压力, $P_{\text{外}}$ 外压, P° 标准压力。
Q	热量, Q_p 恒压反应热, 电量。
R	摩尔气体常数, 可逆过程, 电阻。
r	反应速率的温度系数。
S	熵, S_m° 标准摩尔熵。
s	固态物质。
T	热力学温度。
t	时间, 摄氏温度, $t_{1/2}$ 半衰期。
U	内能。
u	电泳速度, 电迁移率。
V	V_m 摩尔体积, V_B 物质B的偏摩尔体积。
W	功, $W_{\text{体(膨)}}$ 体(膨)胀功, $W_{\text{电}}$ 电功, $W_{\text{表}}$ 表面功。

- X 摩尔分数, X_B 物质B的偏摩尔量。
- Z 离子价数。
- α 解离度。
- Γ 吸附量, 表面过剩量。
- Δ 表示终态和始态的改变量。
- δ 固定层厚度, 变分符号。
- ε 电极反应的电势, ε° 电极反应的标准电势。
- ξ 电动电势。
- η 热机效率, 电流效率, 超电势, 粘度系数。
- θ 润湿角, 复盖度。
- κ 电导率。
- λ λ_m 摩尔电导率, 波长。
- μ 化学势, μ_B° 物质B的标准化学势。
- ω 圆周率。
- σ 表面张力。
- ϕ 相数。
- ρ 电阻率。

目 录

前言	
本书常用符号及名词表	
绪 论	1
第一章 化学热力学基础	2
第一节 热力学研究对象	2
第二节 基本概念	2
一、系统和环境	2
二、过程和途径	3
三、状态和状态函数	3
四、广延性质和强度性质	5
第三节 热力学第一定律	5
一、内能、热和功的概念	5
二、可逆过程和最大功	8
三、热力学第一定律的数学表达式	9
四、恒容热, 恒压热, 焓	10
*五、热容	11
第四节 热化学	14
一、反应热效应	14
二、盖斯(Гесс)定律	16
三、生成热和离子生成热	17
*四、反应热与温度关系——基尔霍夫(Kirchhoff)公式	21
第五节 热力学第二定律	24
一、自发过程的不可逆性	24
二、熵和热力学第二定律	26
三、过程方向的判据——熵增加原理	28
四、物理变化中熵变的计算	29
五、化学变化中熵变的计算——标准熵概念	31
第六节 吉布斯(Gibbs)函数和*亥姆霍兹(Helmholtz)函数	35
一、吉布斯函数	35
二、吉布斯函数变化的计算	37
*三、亥姆霍兹函数	38
四、热力学函数间的基本关系式	39
第七节 偏摩尔量、化学势	41
一、偏摩尔量	41
二、化学势及其应用	44
第二章 化学平衡和相平衡	49
第一节 化学反应等温式和化学反应的方向性	49
一、化学反应等温式及其应用	49
二、标准吉布斯函数变化与平衡常数	52
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	53
*第二节 温度对平衡常数的影响——等压方程式	54
第三节 纯物质的两相平衡——克劳修斯-克拉贝龙方程	56
一、克拉贝龙(Clapeyron)方程的推导	56
二、克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程	58
第四节 相律和相图	59
一、相律的数学式	59
二、单组分系统相图——水的相图	62
三、水-盐二组分系统相图	64
*第五节 分配定律及其应用	65
一、分配定律	65
二、分配定律应用——计算萃取过程的效率	67
第六节 拉乌尔定律和亨利定律	69
一、拉乌尔(Raoult)定律和理想溶液	69
二、亨利(Henry)定律	70
*第七节 唐南(Donnan)平衡	72
第三章 电化学	74
第一节 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	74
一、电解质溶液的导电机理	74
二、法拉第(Faraday)定律	76
第二节 电导、电导率、摩尔电导率、电导测定及其应用	78

一、电导、电导率、摩尔电导率.....78	一、胶粒的扩散双电层结构.....124
二、电导测定及其应用.....80	二、动电势—— ζ -电势.....126
第三节 可逆电池反应的电势.....83	第五节 憎液溶胶的聚沉.....129
一、电池反应的电势.....83	一、电解质的作用.....130
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.....85	二、混合电解质对憎液溶胶聚沉的影响.....131
三、介绍几种常用电极.....88	三、溶胶的相互聚沉.....132
四、化学电池反应电势的测定和应用.....91	四、高分子聚沉剂的应用.....132
第四节 不可逆电极过程.....93	第六节 乳状液和泡沫.....133
一、分解电压、极化和超电压.....93	一、乳状液的形成和类型.....133
二、电解产物析出的先后顺序.....97	二、乳状液类型的鉴定.....135
三、电解过程在水质处理中的应用.....98	三、乳状液的破坏.....135
第四章 表面现象.....100	四、乳状液的应用.....136
第一节 比表面、表面吉布斯函数和表面张力.....100	五、泡沫.....136
一、比表面.....100	第六章 化学动力学基础.....138
二、表面吉布斯函数和表面张力.....100	第一节 化学动力学研究对象与内容.....138
第二节 表面热力学.....102	第二节 反应速率表示法及其测定.....139
第三节 润湿现象和浮选.....103	第三节 反应速率与浓度的关系.....140
一、液体对固体表面的润湿作用.....103	一、反应级数.....140
二、液体和气体对固体表面润湿之关系.....104	二、一级反应.....142
第四节 气体在固体表面上的吸附.....105	三、二级反应.....143
一、物理吸附和化学吸附.....105	四、零级反应.....143
二、弗里德利希(Freundlich)吸附经验式.....107	第四节 反应速率与温度关系.....144
三、兰格缪尔(Langmuir)单分子层吸附理论.....108	一、范特霍夫(Van't Hoff)规则.....144
四、B、E、T多分子层吸附理论.....110	二、阿累尼乌斯(Arrhenius)公式.....145
第五节 溶液表面的吸附.....112	三、活化能(E).....146
一、溶液的表面张力和表面活性物质.....112	第五节 催化作用及其特征、酶催化.....147
二、特洛贝(Traube)规则.....114	一、催化作用的特性.....147
三、吉布斯(Gibbs)吸附等温式.....114	二、酶催化的特性.....148
第五章 胶体化学.....116	附录.....150
第一节 分散系统及其分类.....116	附录 I 《中华人民共和国法定计量单位》简介.....150
第二节 胶体溶液的制备与纯化.....117	表 1 国际单位制的基本单位.....150
第三节 胶体的特性.....118	表 2 国家选定的非国际单位制单位(摘录).....150
一、胶体系统的光学性质.....118	表 3 用于构成十进倍数和分数单位的词头(摘录).....151
二、动力学性质——布朗(Brown)运动 and 扩散现象,沉降和沉降平衡.....120	表 4 习惯使用而应废除的单位(摘录).....151
三、胶体的电学性质.....123	表 5 常见计量单位的错误符号(摘录).....151
第四节 憎液溶胶胶团结构、 ζ -电势.....124	表 6 几种表示浓度和密度的量.....152

表 7	单位换算关系	153	附录 VI	法拉第定律 (采用电化当量暂时保留内容)	160
表 8	常用元素相对原子质量	153	附录 VII	物理化学习题集和各章习题答案	162
表 9	某些物理常数数值	153	附录 VIII	物理化学实验教学的基本要求	171
附录 II	物理化学常用的最基本的数学公式	154	附录 IX	中外文名词词头缩写对照表	171
附录 III	一些物质的热力学性质	155			
附录 IV	水中离子的热力学数据表	158			
附录 V	电极反应的标准电势 e^* (25°C 还原电势)	159			

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,仅就上述六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,解决一什么问题、与其它定律或函数的关系及比较等等。

2. 勤于练习:学习物理化学,至少要作五、六十道题目才行。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

早在十九世纪初期,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。本世纪初能斯特(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,阐明了熵的数值,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,但也有它不足之处。热力学研究的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、作功)的交换。按照物质和能量交换的不同情况,可将系统分为三种类型:

- (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。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°C水加热到75°C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°C。途径II,先把水用废热蒸汽加热到90°C,然后再冷却到75°C。

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($T_1 = T_2 = T_{\text{env}} < \text{环境温度} >$)的过程。
- (2) 等压过程——压力保持恒定($P_1 = P_2 = P_{\text{env}} < \text{环境压力} >$)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、粘度、表面张力、组成等等。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°C条件下,这时水的性质就被规定了;它的蒸气压力必然是2337.8Pa;它的密度是0.99823g/cm³;它的表面张力是72.8×10⁻³N/m;其它性质如电导、比热、折光率等等也都是固定的了。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°C以上水是气态,在0°C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,另一些性质也随之而定。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,如是一摩尔的理想气体,在它的各种性质中只要确定了其中两个(如温度、压力),则其它性质(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 这样依赖于其它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三个名称: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，而把其它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 1 mol 理想气体在 0°C ， 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°C ， 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 1 mol 理想气体，由初态 (273K 、 100kPa 、 0.0227m^3) 变化到终态 (546K 、 50kPa 、 0.0908m^3) 可以由许多途径来实现。图 1-1 是其中的两个不同途径：

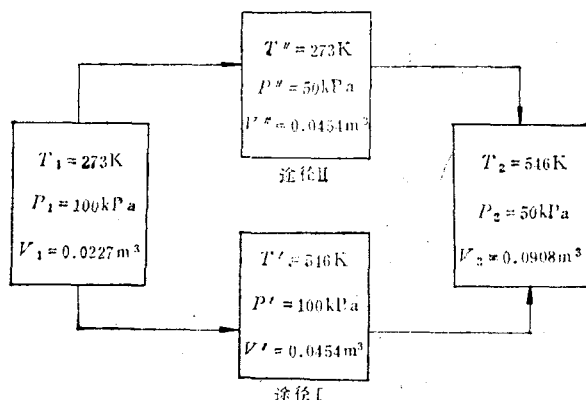


图 1-1 状态函数改变量只取决于初态和终态而与途径无关

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

$$\begin{aligned}\Delta V_1 &= (V' - V_1) + (V_2 - V') = V_2 - V_1 \\ &= 0.0908\text{m}^3 - 0.0227\text{m}^3 = 0.0681\text{m}^3\end{aligned}$$

若按途径 II，有

$$\begin{aligned}\Delta V_2 &= (V'' - V_1) + (V_2 - V'') = V_2 - V_1 \\ &= 0.0908\text{m}^3 - 0.0227\text{m}^3 = 0.0681\text{m}^3\end{aligned}$$

再看状态函数 P ，

$$\begin{aligned}\Delta P_1 &= (P' - P_1) + (P_2 - P') = P_2 - P_1 \\ &= 50\text{kPa} - 100\text{kPa} = -50\text{kPa} \\ \Delta P_2 &= (P'' - P_1) + (P_2 - P'') = P_2 - P_1 = -50\text{kPa}\end{aligned}$$

同理，温度的增量 $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 546\text{K} - 273\text{K} = 273\text{K}$ 。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°C的水混合在一起, 温度不会升到50°C仍旧是25°C, 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, 比热等等。

第三节 热力学第一定律

一、内能、热和功的概念

1. 内能: 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

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，内能有唯一确定的值，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。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 ）。那末，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下式：

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

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：除热以外的其它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。

功的种类繁多，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_{surf} 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

① 热化学卡（ $1\text{cal} = 4.184\text{J}$ ）
国际蒸气卡卡（ $1\text{cal} = 4.1868\text{J}$ ）

积。常见类型的功见表1-1。

几种常见类型的功

表 1-1

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 $F(\text{N})$	距离改变 $dX(\text{m})$
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 $E(\text{V})$	通过电量 $dQ(\text{C})$

一个系统对环境同时作几种功时，则有

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

$$= W_{\text{exp}} + W'$$

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

化学反应也往往伴随着做功。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 $P_{\text{ext}} \cdot A$ 。当气体膨胀，将活塞向外推了 dl 米的距离时，则所作之功应为：

$$\delta W = F_{\text{ext}} dl = P_{\text{ext}} \cdot A \cdot dl = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$\therefore \text{膨胀功} \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV \quad (1-3)$$

(1-3) 式中的 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 $P \cdot V$ 或 $V \cdot dP$ 均不是膨胀功）。从 (1-3) 式可知，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，即使系统的体积变化很大，因 $P_{\text{ext}} = 0$ ，功也等于零。

应用 (1-3) 式计算膨胀功时，对功的符号必须加以说明。当 $dV > 0$ 时， $W > 0$ ；当 $dV < 0$ 时， $W < 0$ 。因此本书规定：系统对环境做功为正值；环境对系统做功为负值[●]。例如，系统被压缩时， $dV < 0$ ， $W < 0$ 。说明环境对系统做功，也相当于系统对环境作负功。

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，功曾经用过其它单位，例如用 cal，L-atm 表示）

● 注意某些书籍有相反的规定。现在国际上物理学和化学界建议以 W 代表环境作的功。因此， $W > 0$ ，表示环境作正功； $W < 0$ ，表示环境作负功。无论采用哪一种习惯，只要一经规定，在全书所有公式中一致遵守，都是可以的。

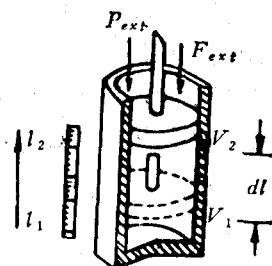


图 1-2 体积功示意

二、可逆过程和最大功

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其它变化(如功的得或失等)则这种过程称为可逆过程,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,压力减低,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1-3(a)。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,体积减少,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(如图1-3(b)),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1-3(c)等温线1↔2所示)就是可逆过程。不可逆过程所做的

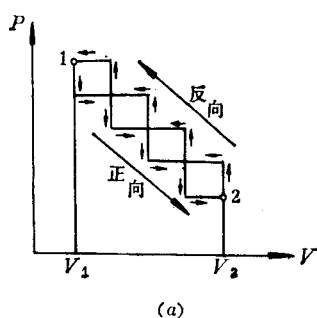


图 1-3(a) 不可逆过程示意图

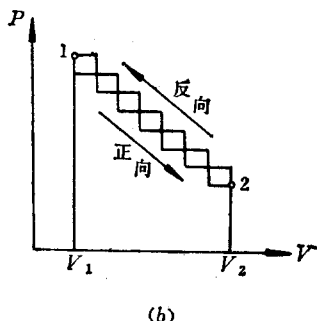


图 1-3(b) 不可逆过程示意图

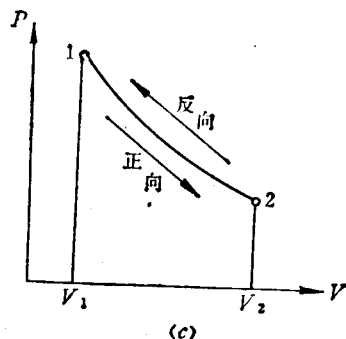


图 1-3(c)可逆过程示意图

功等于 P_{ext} 乘以体积变化 ΔV_i 各项之和,即等于 $\sum_{i=1}^n P_{\text{ext}} \Delta V_i$ 。如气体的压力 P 时刻等于 P_{ext} ,则功就达到最大值。

$$W_{\text{max}} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

如果是环境对系统做功,则可逆过程的功是最小的,所以系统在可逆过程中所接受的功是环境所做的最小功,也等于系统在可逆过程中对环境所做的最大功。所以系统必须在过程中对环境作最大功,才能保证将来回复原状时不费去环境的功,也就是说,才能保证系统与环境同时恢复到原来的状态。可逆的意思就在于此。只有这样的过程,才叫可逆过程并非系统自甲态变为乙态后,复能自乙态变回甲态的过程就叫可逆过程。

从上面的讨论中,我们可以看到可逆过程中系统所作的功是最大的,可逆过程的特征是:它是经历了一系列连续的平衡状态而形成的,变化是以无限小的步骤进行,因而时间是无限长的。可逆过程是一种理想过程,自然界的过程都是不可逆过程。但是可逆过程是