

物 理 化 学

● 王镜和 编著

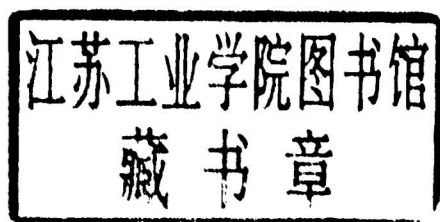
● 厦门大学出版社

汕头大学学术丛书

物 理 化 学

(应用化学专业教材)

王镜和 编著



厦 门 大 学 出 版 社

物 理 化 学
(应用化学专业教材)
王镜和 编著

*

厦门大学出版社出版发行
福建省新华书店经销
福建省闽北报社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 17.25 印张 432 千字
1991 年 8 月第 1 版 1991 年 8 月第 1 次印刷
印数 1—2000 册
ISBN 7—5615—0416—0/O · 32
定价:9.00 元

序 言

虽然应用化学专业正式列入国家教委的学科目录才几年,但是设立这种专业的高校现在已很普遍。为办好这个专业,物理化学课应该讲授哪些内容是尚待解决的重要问题之一。本书是就此所作的一种初步尝试。

应用化学专业以培养从事应用研究、技术和教学工作的高级科学技术人材为目标,要求学生具有比较扎实的理论基础和剖析问题的能力,同时也应具有处理工程技术问题的能力。按照教委的规定,这种专业物理化学课的学时为理科化学专业的70~80%。作者认为,化学过程图象的清晰度,对基本概念理解的准确性和对基础理论之间的联系把握是产品技术开发过程中成功思维的基础,因此,强调比较扎实的理论基础和剖析问题的能力无疑是正确的,为了实现这个培养目标,参考理科化学专业物理化学教学大纲及其相应的教材是必要的;但就处理工程技术问题的能力而论,基于我国目前产业的技术发展水平以及处理产业技术问题的基本特点是宏观处理问题,因此,现象的联系和预见现象的训练显得重要,而微观理论应放在提高图象、概念的清晰度和加深对现象的理解的地位,同时,与应用关系较密切的物理化学问题或其部分分支学科也应得到更多的重视。只有兼顾到上述两个方面,才能实现培养目标。

汕头大学化学系是我国较早设立应用专业的单位之一,它为适应学生将来从事轻化产品开发的需要,以作者编著的“应用胶化原理”为教材,将胶化部分单独设课,这样,“应用胶化原理”课和“物理化学”课结合起来为学生提供必要的化学理论基础。作者根据上述构想编写的物理化学讲义和习题,在几年的教学实践中受到学生的欢迎。为提高教学质量,进行整理,并使所用的物理量的单位和符号符合1986-05-19发布的《中华人民共和国国家标准》,将它出版,希望能够起到抛砖引玉的作用,敬请读者提出宝贵的意见,本人不胜感激。

本书的编写过程一直受到北京大学化学系韩德刚教授、顾惕人教授和学部委员、厦门大学化学系蔡启瑞教授的关怀和指导,这三位著名的物理化学家还审阅了本书的全稿并提出宝贵的意见,在此表示感谢。

汕头大学 王镜和

1989年10月

目 录

绪论	(1)
§ 0.1 什么是物理化学	(1)
§ 0.2 物理化学要达到的目标	(1)
§ 0.3 物理化学的研究方法	(2)
一. 化学热力学	(2)
二. 化学动力学和物质结构	(3)
§ 0.4 学习物理化学的意义	(4)
第一章 热力学第一定律	(5)
§ 1.1 几个基本概念	(5)
一. 体系和环境	(5)
二. 状态和状态函数	(5)
三. 过程和途径	(7)
四. 热力学平衡与热力学第零定律	(7)
§ 1.2 热力学第一定律	(8)
一. 内能、热和功	(8)
二. 热力学第一定律的表达式	(10)
§ 1.3 准静态过程与可逆过程	(11)
一. 准静态过程	(11)
二. 可逆过程	(12)
§ 1.4 焓 热容量	(14)
一. 焓	(14)
二. 热容量	(14)
§ 1.5 热力学第一定律对理想气体的应用	(15)
一. 理想气体的内能和焓	(15)
二. 理想气体的 C_p 与 C_v 之差	(16)
三. 理想气体的绝热可逆过程方程式	(16)
四. 理想气体的 Carnot 循环	(17)
§ 1.6 实际气体	(19)
一. Joule-Thomson 效应	(19)
二. 实际气体的 ΔH 和 ΔU	(20)
§ 1.7 化学反应的热效应与热化学方程式	(21)
一. 等压热效应与等容热效应的关系	(21)
二. 热化学方程式	(22)
§ 1.8 Hess 定律	(22)
§ 1.9 几种热效应	(23)

一. 生成热	(23)
二. 离子的生成热	(24)
三. 燃烧热	(24)
§ 1.10 反应热与温度的关系—Kirchhoff 方程	(25)
§ 1.11 绝热反应	(26)
习题	(27)
第二章 热力学第二定律	(31)
§ 2.1 自发过程及其特点	(31)
§ 2.2 热力学第二定律	(32)
§ 2.3 Carnot 定理	(33)
一. Carnot 第一定理的证明	(33)
二. Carnot 第二定理的证明	(34)
§ 2.4 熵函数与 Clausius 不等式	(34)
一. 可逆循环的热温商与熵函数	(34)
二. 不可逆过程的热温商与 Clausius 不等式	(35)
§ 2.5 熵增加原理与自发过程的熵表达	(36)
§ 2.6 熵变的计算	(37)
一. 等温过程的熵变	(37)
二. 非等温可逆过程的熵变	(38)
三. 非相变温度不可逆相变的熵变	(40)
§ 2.7 能量最低原理和熵最大原理的相互关联	(40)
§ 2.8 熵的物理意义	(43)
§ 2.9 熵与最可几分布和配分函数的关系	(44)
一. 最可几分布	(44)
二. 配分函数	(47)
§ 2.10 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	(50)
一. Helmholtz 函数	(50)
二. Gibbs 函数	(51)
三. 热力学函数与变化方向和平衡条件	(52)
§ 2.11 热力学函数之间的关系	(52)
一. 封闭体系的基本公式	(52)
二. 对应系数关系式	(53)
三. Maxwell 关系式及其应用	(54)
§ 2.12 ΔG 的计算	(57)
一. 等温变化的 ΔG	(57)
二. 相变过程的 ΔG	(57)
三. ΔG 随温度的变化	(58)
习题	(59)
第三章 成分可变的热力学体系	(64)
§ 3.1 偏摩尔量	(64)
一. 概念	(64)
二. 集合公式	(65)

三. Gibbs—Duhem 公式	(65)
§ 3.2 化学势	(67)
一. 定义及意义	(67)
二. 化学势与温度、压力的关系	(70)
§ 3.3 气体的化学势	(70)
一. 理想气体的化学势	(70)
二. 纯非理想气体的化学势——逸度的概念	(70)
三. 混合非理想气体的化学势	(74)
§ 3.4 理想溶液和稀溶液	(74)
一. 溶液的蒸气压, Raoult 定律和 Henry 定律	(74)
二. 理想溶液的化学势	(76)
三. 稀溶液的化学势	(77)
四. 稀溶液的依数性	(78)
§ 3.5 非理想溶液的化学势	(81)
一. 各组分的化学势与活度的概念	(81)
二. 活度的测定	(83)
三. 化学势表示式的应用示例——分配定律	(83)
习题	(83)
第四章 相平衡	(86)
§ 4.1 相平衡的一般条件	(86)
§ 4.2 相、组分、自由度的概念	(87)
一. 相和相数	(87)
二. 组分数和物种数	(87)
三. 自由度和自由度数	(89)
§ 4.3 相律的推导	(90)
§ 4.4 单组分体系	(90)
一. Clapeyron—Clausius 方程	(90)
二. 水的相图	(92)
§ 4.5 二组分体系	(93)
一. 双液系	(93)
二. 固液体系	(98)
§ 4.6 三组分体系的相图和应用	(105)
一. 等边三角形坐标表示法及其特点	(105)
二. 部分互溶的三液系	(107)
三. 二盐—水体系	(108)
习题	(110)
第五章 化学平衡	(117)
§ 5.1 化学反应的特点及其原因	(117)
§ 5.2 平衡常数	(120)
一. 表示式	(120)
二. 测定和求算	(122)
三. 同时平衡与耦合反应	(123)

四. 平衡常数的一些应用	(124)
§ 5.3 温度 压力 惰气对化学平衡的影响	(125)
一. 平衡常数随温度的改变	(125)
二. 压力对平衡的影响	(126)
三. 惰性气体的影响	(127)
四. Le. Chatelier 原理	(128)
§ 5.4 用 $\Delta G_{m,T}^\ominus$ 估计化学变化	(128)
一. 用 $\Delta G_m^\ominus$ 粗估	(129)
二. 用 $\Delta G_{m,T}^\ominus \approx \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$ 作估计	(129)
三. 视 $\Delta C_{p,m}^\ominus$ 为常数进行估计	(129)
§ 5.5 熵变对化学平衡的影响	(130)
习题	(131)
第六章 电化学	(134)
§ 6.1 电解质溶液导电的基本特点	(134)
一. Faraday 定律	(134)
二. 离子的电迁移	(135)
三. 电解质溶液的电导	(138)
§ 6.2 电解质溶液理论	(142)
一. Arrhenius 电离理论	(142)
二. 强电解质的平均活度和平均活度系数	(143)
三. 强电解质溶液的离子互吸理论	(145)
四. 强电解质溶液的电导理论	(146)
五. 强电解质的离子缔合理论	(147)
§ 6.3 电池表示式与可逆电池热力学	(147)
一. 原电池表示式及电池反应	(147)
二. 可逆电池及其热力学	(149)
§ 6.4 电池的电动势和电极电位	(153)
一. 电动势与电极溶液界面电位差	(153)
二. 氢标电极电位	(155)
三. Nernst 公式	(156)
四. 浓差电池和液接电位的计算公式	(159)
§ 6.5 电动势的测定及其应用	(161)
一. 电动势的测定	(161)
二. 电动势测定的应用	(164)
§ 6.6 电解与极化作用	(166)
一. 电解时的电流电压曲线	(166)
二. 电极的极化	(167)
三. 氢超电位	(170)
四. 超电位对电极析出物质的影响	(171)
习题	(173)
第七章 化学动力基础	(180)
§ 7.1 概述	(180)
一. 化学反应速度表示法及测定	(180)

二.	化学反应图象概观	(181)
§ 7.2	化学反应速度方程式	(182)
一.	基元反应与质量作用定律	(182)
二.	反应分子数和反应级数	(183)
§ 7.3	简单级数的反应和反应级数的确定	(184)
一.	简单级数的反应	(184)
二.	反应级数的确定	(186)
§ 7.4	温度对反应速度的影响	(188)
一.	Arrhenius 公式	(188)
二.	对活化能 E_a 的理解	(189)
§ 7.5	碰撞理论和过渡状态理论	(190)
一.	Arrhenius 公式与碰撞理论	(191)
二.	过渡状态理论	(192)
三.	反应速度理论的进展	(195)
§ 7.6	活化能的含义和估算	(195)
一.	活化能的含义	(195)
二.	活化能的估计	(196)
§ 7.7	几种典型的非基元反应	(197)
一.	对峙(可逆)反应	(197)
二.	平行反应	(198)
三.	连串反应	(198)
四.	链反应	(200)
§ 7.8	光化学反应	(203)
一.	光与物质的作用	(203)
二.	激发态粒子的特征	(205)
三.	光化学定律和量子产率	(208)
四.	光化平衡和温度对光化反应的影响	(209)
五.	激光反应	(209)
§ 7.9	在溶液中进行的反应	(210)
一.	溶液反应的分子动力学图象	(210)
二.	碰撞理论应用于溶液反应	(211)
三.	溶剂对反应速度的影响	(211)
四.	溶液中的快速反应——弛豫技术	(213)
习题		(214)
第八章	催化作用基础	(221)
§ 8.1	概述	(221)
一.	催化剂和催化作用	(221)
二.	催化作用的类型	(221)
三.	催化作用的基本特点	(222)
§ 8.2	均相催化作用	(225)
一.	酸碱催化作用	(225)
二.	配位络合催化作用	(226)
§ 8.3	多相催化作用	(229)

一. 固体催化剂概述	(229)
二. 固体催化剂催化原理	(232)
三. 多相催化的动力学	(236)
§ 8.4 酶催化	(241)
一. 酶催化也是靠化学力来进行的	(242)
二. 酶催化动力学	(243)
习题	(244)
主要参考书	(248)
附录	(249)
I. 常用的物理常数	(249)
II. 常用的换算关系	(249)
III. 某些物质在 101325Pa 的摩尔热容及在 101325Pa、298.15K 的热力学函数	(250)
IV. 某些离子在 298.15K 的标准摩尔生成热	(261)
V. 某些有机物在 298.15K 的标准摩尔燃烧热	(262)
VI. 国际原子量表(以 $^{12}\text{C}=12$ 为基准)	(263)

绪 论

§ 0.1 什么是物理化学

为了了解物理化学,须知化学与物理学的关系。化学是研究一种物质变成另一种物质的科学。而一种物质与另一种物质的区别包含化学性质和物理性质两方面的内容。所以,化学性质的变化常伴有物理性质的变化。即从变化的结果来看,

一系列 $\begin{matrix} \text{化学} \\ \text{物理} \end{matrix}$ 性质 $\longrightarrow$ 另一系列 $\begin{matrix} \text{化学} \\ \text{物理} \end{matrix}$ 性质

例如石墨变成金刚石,这两种物质的性质就很不同。

从变化过程来看,一系列化学现象的出现常伴随一系列物理现象,如热、电、光、体积、压力等的变化。

从变化条件来看,化学变化能否发生不仅要求一定的化学环境,而且也要求一定的物理环境,如温度、压力、光、电、磁等等。

若从物质变化的本质考察,这种关系也极为明显。归根结底,化学变化是一系列按一定顺序排列成化学键的原子或原子基团按新顺序重新排列成化学键。物理变化也是原子、分子们在不同条件下的行为表现。所以要追究化学变化或物理变化的根源都必须穷尽物质的根本属性。

什么是物理化学已经从上面的论述中引伸出来:物理化学是研究化学现象和物理现象之间的相互联系,以便找出化学运动中最普遍的一般规律的一门科学。当然还可以从别的角度给物理化学下其他的定义,但是上述定义能直观地说明这一学科命名为“物理化学”的原因,它所采用的方法和达到的目标,因而更易于被初学者所理解和接受。

§ 0.2 物理化学要达到的目标

物理化学要达到找出化学运动的最普遍的一般规律的目标,这个目标包含如下的内容:

A. 用什么原材料和生产条件生产产品,消耗多少原材料和能量得多少产品?也就是化学反应的可能性,方向和限度,即化学平衡问题。这是物理化学的一个分支学科叫做化学热力学的研究范围。

B. 要得到上面所说的东西需要多长时间?即化学反应的速度问题。为了快出产品,出好产品,就要明白反应快慢的道理,即反应机理,掌握控制反应速度的主动权。这由物理化学另一个分支学科——化学动力学所研究。

C. 产品的质量问題。这关系到物质的性质与结构之间的关系,它是物理化学又一支学科——物质结构的任务。

尽管随着研究工作的深入发展,物理化学出现了很多分支学科,例如电化学、胶体与界面

化学、催化理论、结晶化学等等,它们是针对某种特定的物质、物质的特定状态,或从某种角度来研究化学现象和物理现象的相互联系的。但其研究内容也是平衡、速度和结构这类问题。因物质结构已立专课,本课程着重讨论前二类问题。

§ 0.3 物理化学的研究方法

自物理化学的定义可知,它采用了把化学现象和物理现象相联系的研究方法,必须进一步了解的问题是如何采用这种方法达到研究目标。

一、化学热力学

把物理学的热力学理论用于化学反应就产生了化学热力学。故欲知化学热力学必先了解热力学的主要基础。热力学的确立主要根据三件事。

1. 第一类永动机是不可能的

我们知道,自然界发生的各种变化总伴随着能量的变化,这种能量的变化可以用来为我们做功,这当然是人类所十分关心的问题。所以从上古以来就有很多人想制造出一种不需要管理就能永远为我们做功的机器。如图 0.1,利用高位水槽的水流向低位水槽开动发电机,所产生的电能部分用于开动电动机,而部分作其他用途,电动机带动水泵,将低位槽中的水泵回高位槽,希望能往复无穷,以便从发动机源源得到能量;或者用氢气和氧气燃烧产生之热开动发电机,所产生的电能部分用于电解燃烧所生成之水,供给燃烧的氢气和氧气达到往复无穷的目的,也能从发动机处源源得到能量。经过无数人的努力,这种企图全失败了,1847 年 Helmholtz 根据这些失败的结果发表了一篇经典

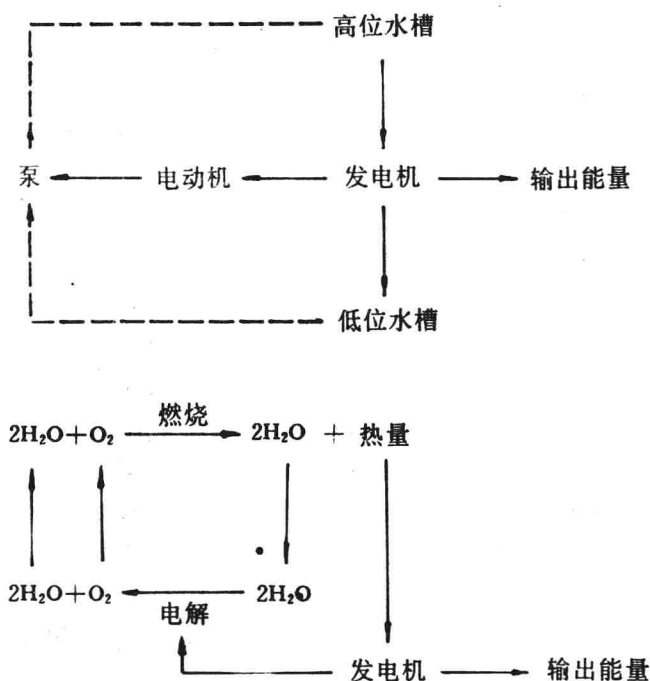


图 0.1 第一类永动机示意

论文《关于力的不灭》。他主张这种机器是不可能的,因为做功需要能,而机器不能不断地自己制造能量,当然就不能永远为我们做功。历史称这种机器为第一类永动机,把 Helmholtz 的观点称为热力学第一定律,其所说的内容是能量可转换且守恒。

2. 第二类永动机是不可能的

尽管第一类永动机造不出来,但让机器无偿地为我们做功的事太吸引人了。18 世纪末,19 世纪初,由于发明蒸汽机开始了一场“工业革命”,提高蒸汽机效率成为热门研究课题。蒸汽机作功用的是热,从 1840 年开始 Joule 用各种实验证明了热是能量的一种形式。那么,能不能制

造一种机器把热 100% 变成功而不留其他变化? 这是一个十分重大的课题, 若能如此, 大气、海洋都是受用不尽的能源。这种机器与第一类永动机不同, 它的能量不是自己创造的, 而是从其他能源来的, 叫做第二类永动机。事实是, 能符合热力学第一定律的事情也未必一定能够发生。1852 年 Kelvin 指出: “不可能从单一热源取出热使之完全变成功而不留其他变化。” 因若非如此则可用此机器在低温热源取热并全变成

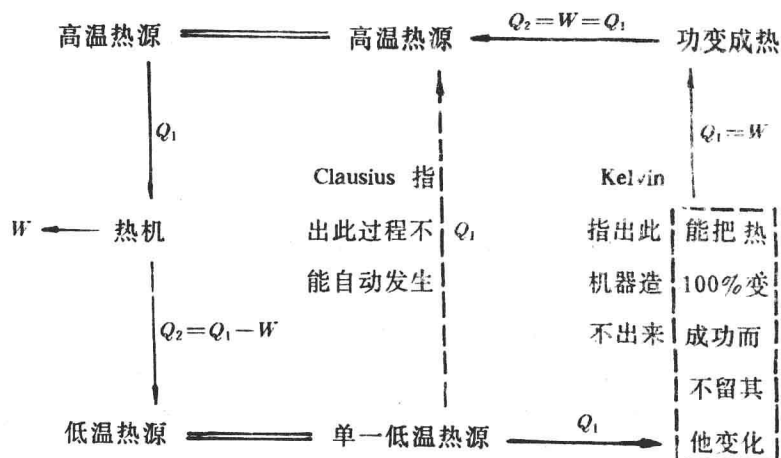


图 0.2 Kelvin 说法和 Clausius 说法实际是相同的

功, 又将此功变成热加于高温热源, 结果机器复原了, 热量自低温物体流向高温物体, 高温物体的温度不断上升, 就可用来做蒸汽机的热源, 也达到不断开动机器的目的。1854 年 Clausius 用更容易为我们接受的话叙述了这一自然界的基本法则, 指出: “热量不可能自动地从低温物体流向高温物体。” 从图 0.2 不难看出, Kelvin 说法和 Clausius 说法实质上相同的, 都称之为热力学第二定律, 讲的是变化的方向和限度问题。

3. 绝对零度是不能达到的

这个定律称为热力学第三定律, 它是大量事实的推论, 能使热力学第二定律在解决变化的限度问题时更加彻底。

当我们把化学现象与物理现象相联系时, 立刻就会发现化学反应有热效应是普遍的和一般的, 化学反应的热效应当然有它深刻的化学内涵, 但热现象也必须服从物理的热力学规律。所以, 化学热力学所研究的问题自然是: (a) 化学变化过程的能量变化和转换, (b) 化学反应的方向和限度。无机物氢气和氧气燃烧有热效应; 有机物甲烷燃烧有热效应; 酸碱滴定的分析化学反应有热效应。所以现代无机化学、有机化学、分析化学在解决具体问题时要用到物理化学的规律和方法, 不仅物理化学各分支学科之间有密切的联系, 而且化学各主要分支学科之间也有密切的联系, 这就是物理化学规律的普遍性和一般性所在。

化学热力学研究的是化学平衡问题, 其研究方法的特点是不管物质的结构和过程的细节。正是这个特点使得在量子力学震撼许多科学领域的时代, 热力学的基础仍然稳如泰山, 在严格导出的热力学结论中没有任何假设成分, 结论绝对可靠。但不管物质结构就不能使人们对现象有深刻的理解。不管过程的细节就不能解决速度问题。因此, 化学热力学的功能限于预言和指示途径。

二、化学动力学和物质结构

化学热力学必须有化学动力学和物质结构的配合, 才能完全答复化学反应过程中的问题。化学反应需要活化能, 都有速度问题, 这是普遍的, 一般的。而分子的能量分布服从能量分布定律这一物理学的规律, 把这种规律应用于化学反应可使我们认识造成反应速度快慢的原因。当

我们对不同反应所需的活化能的差别为何如此之大发生疑问时,就要进一步求助于物质结构的知识,穷尽化学键的本质。这个问题对化学反应来说也是普遍的,一般的。而这一分支学科的理论基础正是物理学中的量子力学。

§ 0.4 学习物理化学的意义

物理化学知识的重要性是显然的。没有对物质结构的深入了解就无法把握化学变化的本质,并最终掌握控制反应的主动权。炸弹的威力在于它爆炸得迅速,否则就根本没有可怕之处,可见反应速度问题的重要性。然而一件根本就不能发生的事情无从谈论其速度,足见化学热力学更是处理一切化学问题的基础。正是由于物理化学所研究的问题的重要性,使它成为化学的重要分支学科。掌握物理化学所展示的规律能够大大提高驾驭化学变化的能力。

学习物理化学对提高开拓能力也很有用。物理化学采用把化学和物理两种现象联系起来的研究方法,对读者联系并预言现象的能力是一种很好的训练,而这种能力对产品开发人员有重要的现实意义。技术开发人员需要有严谨的思维和表达能力,物理化学理论本身的严密性提供训练这种素质的极好机会。例如,化学热力学从人们习见的基本现象出发导出变化万端的化学变化的各种规律,其中的做学问的方法能使读者的开拓能力大为提高。

第一章 热力学第一定律

§ 1.1 几个基本概念

在讲热力学第一定律之前,要明确几个热力学基本术语的含义。

一、体系和环境

为明确讨论问题,需将所注意的一部分物质或空间与其余的物质或空间分开。被划定的研究对象称为体系。体系以外的部分称为环境。根据体系与环境的关系,热力学体系可分为三种:

1. 隔离(孤立)体系

与环境无任何物质或能量交换,不受环境改变影响的体系。

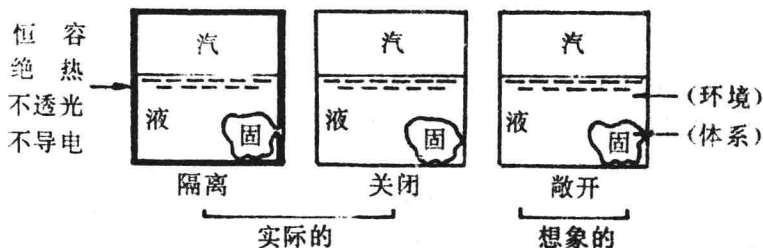
2. 关(封)闭体系

此种体系与环境只有能量而无物质交换。但这并不意味着体系不能因化学反应而改变成分。

3. 敞开体系

与环境有物质及能量交换的体系。

应当注意,这种分类是人为的,目的是为了处理问题而不是体系本身有什么本质上的不同。图 1.1 示出把一杯饱和的糖水放在一个恒容、绝热、不透光、不导电的箱子内,它与环境不可能有物质、体积功、热和其他能量交换,这就是隔离体系;若将它放在盖紧的玻璃瓶中,虽不能有物质交换,但可以有能量交换,就成了关闭体系;倘若将固体的糖当作体系,溶液当作环境,虽将瓶盖盖紧也是敞开体系,此时体系与环境的划分不是实际的而是想象的。



二、状态和状态函数

如果知道了体系内所有分子的详情,如它们的内部组织,运动类型、分布、相互影响等等,就知道了体系的微观状态,体系的一切性质皆为其微观状态所决定,故体系的一切性质也是已知的。然而,我们没有这种知识,其实热力学也不管这些细节。在热力学中采用了相反的办法,认为性质是可以区别状态的量。

体系的各种性质(如质量、温度、压力、体积、浓度、粘度、表面张力...)都有一定的量值,称体系处于一定的状态,或者叫做一定的热力学状态。

图 1.1 热力学体系

把性质分为物理性质和化学性质是我们已经习惯了的分类方法。但为了对性质进行定量研究,必须使用数学工具,因此根据其数学特征,把热力学状态的性质分成两类。

A. 广度(容量)性质

如体积、质量、热容量等,其量值与体系的物质量成正比,即此种性质在一定条件下有加和性,整个体系的性质是体系中各部分该种性质的总和。这种性质就是广度性质。

B. 强度性质

像密度、压力、温度、粘度等性质并无加和性,不必指定体系之物质量即可确定。这类性质往往决定变化的方向,称为强度性质。

这两种性质可有一定关系,某些广度性质除以总物质量之后就变成强度性质,

$$\text{广度性质} / \text{总量} = \text{强度性质} \quad (1.1)$$

例如体积、热容量是广度性质,但摩尔体积或比热就是强度性质;反之,如果知道了体系的某些强度性质和总量就可知道某些广度性质。例如知道摩尔体积和总量,总体积就可以算出来。

体系处于一定状态的含义可以理想气体为例作说明。从方程

$$pV = nRT \quad (1.2)$$

可知理想气体有 p 、 V 、 n 、 T 四种性质。只要这四种性质的量值确定,体系的状态就确定。还应注意,这四种性质由一个方程式联系着,只要指定三个,另一个必是确定的。有时,一些性质与他种性质的关系难以用简单的数学方程式表示,但只要是确实存在,也应该承认它是确定了。所以,只要指定足够推定体系各种性质的若干性质就可以说体系处于一定的状态。若所指定的性质数量不足,如仅指定上例中的两种,就不足以确定全部性质的量值,就不能说体系有确定的状态。究竟要指定多少个性质才能确定体系的状态,这不能光凭热力学来断定,时常要借助经验。对于只含一种化合物的单相关闭体系,一般来说,只要指定两个强度性质,其他的强度性质也就随之而定,再知道体系的总量则广度性质也就一定了。习惯上对于一定量的单组分体系多采用 T 、 p 为独立变量,而把体系的其他性质 z 表示为 T 、 p 的函数。

$$z = f(T, p) \quad (1.3)$$

对含 n 种物质的体系还与组成有关,常写成

$$z = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (1.4)$$

或以 x 表示摩尔分数则为

$$z = f(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{i-1}) \quad (1.5)$$

按照状态的定义,体系的任何一种性质发生变化,体系就从一种状态过渡到另一种状态。例如,状态为 n_1, T_1, p_1 的理想气体体系三种性质中有一种或一种以上起变化,体系就从一种状态变到另一种状态。

把状态定义为各种性质有确定量值,其自然结果是状态也决定性质。用数学的话来说,体系的每一种性质都是状态的函数。这句话有三个意思:

A. 状态一确定,体系的各种性质的量值就确定。

B. 状态改变性质也随之改变。

C. 性质改变的程度仅决定于始态和终态而与变化途径无关。

因为只要始态和终态定了,其各自的各种性质的量值自然是定的,其差值当然也是定的。反之,若性质的改变仅决定于始态和终态而与变化的途径无关,这种性质的量值就单纯由状态确定。所以不论是 A 还是 C 都同出于一个原因,只是从不同角度说明同一问题,都可作为状态函数的定义。

状态确定,体系的各种性质都确定这句话的数学术语是性质是状态的单值函数,而性质的改变程度仅决定于始终态而与途径无关,在数学上称性质是状态的连续函数。单值与连续的相关性不难自图 1.2 看出。根据高等数学,单值连续函数有如下的数学特征:

A. 状态函数的微变是全微分。即偏微分之和。如:

$$dT = (\partial T / \partial V)_p dV + (\partial T / \partial p)_V dp \quad (1.6)$$

状态函数的这个性质以后要经常用到,很重要应记好用熟。

B. 二阶偏微分的次序可以调换。若 $z = z(x, y)$, 则

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \right]_y \quad (1.7)$$

数学家已证明这不但是全微分的必要条件,而且也是充分条件。

C. 若 $z = z(x, t)$, $x = x(y, t)$ 则复合函数的偏微分为:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_t = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_t \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_t \quad (1.8)$$

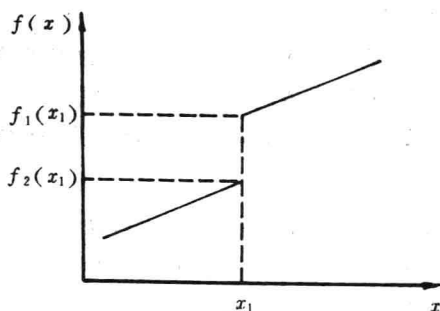
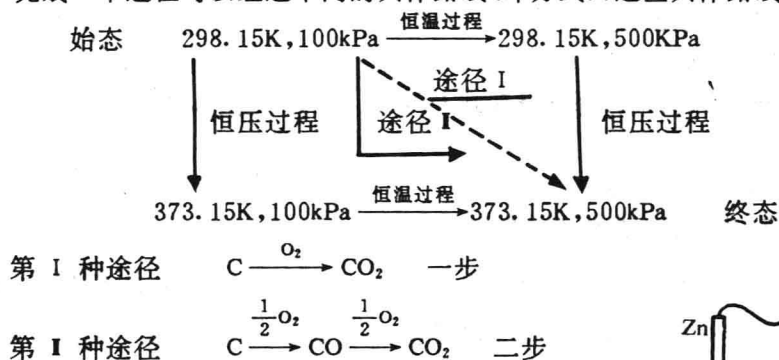


图 1.2 不连续函数

三、过程和途径

体系由一种状态(始态)变到另一种状态(终态)称为过程。若该过程始终态的温度相等,称为恒(等)温过程;若始终态的压力相等,称为恒(等)压过程;若体积相等则称为恒(等)容过程。即哪个状态函数不变就称为恒什么过程。

完成一个过程可以经过不同的具体路线(即方式),这些具体路线叫做不同的途径。例如:



四、热力学平衡与热力学第零定律

热力学平衡是指体系诸性质的量值不随时间而改变的状态。它包括热平衡、力学平衡、化学平衡、相平衡。这里特别要提出的是热平衡,它指体系各部分温度相等的状态。而特别要说明的是温度,它是热力学中最基本最重要的概念,起源于我们对冷热的感觉。温度测量的依据是:当体系 A 与体系 B 和 C 都达成热平衡时,体系 B 和 C 也成热平衡,这就是热力学第零定律。本看之时可能觉得这个结果太明显了,其实不然,如图 1.3,把铜棒和锌棒同插入稀硫酸中,则它们分别与稀硫酸接触并达成电平衡,

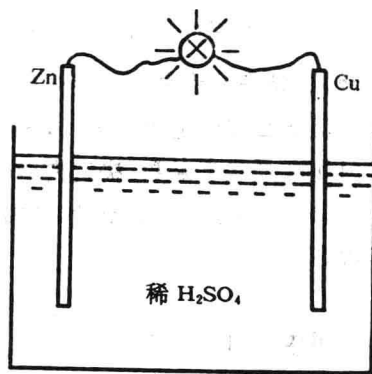


图 1.3 电池