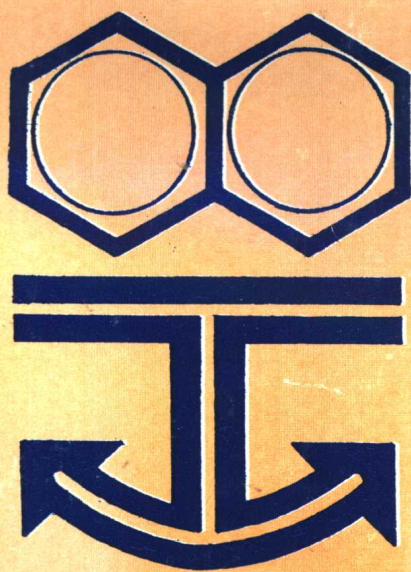


航海化学

林有修 编 鱼行洲 审



人民交通出版社

航 海 化 学

Hanghai

Huaxue

林有修 主编

鱼行洲 主审

人民交通出版社

内 容 提 要

本书共有十章,主要内容为:化学热力学基础;化学反应速率;现代原子结构和分子结构理论概述;危险货物的分类和名称;爆炸品;气体;易燃物品和氧化性物质;毒害品、放射性物品和腐蚀品;电化学与金属腐蚀;船舶防污染等。

本书可作为航海驾驶专业的教材,也可供从事危险货物管理和运输工作的人员参考。

航 海 化 学

林有修 主编

鱼行洲 主审

人民交通出版社出版发行

(100013 北京和平里东街 10 号)

上海建工印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.25 字数:258 千

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷

印数:0001—1500 定价:17.50 元

ISBN7-114-02523-8

U. 01775

前 言

船舶驾驶员的重要职责之一,就是组织好货物(其中包括危险货物)的安全运输。他们必须掌握包括危险货物在内的各类货物的物理、化学性质及其它与化学有关的知识。《航海化学》主要是为此目的而开设的一门课程。

化学作为自然科学基础之一,几乎在所有应用科学领域内都能发挥一定的作用,船舶运输科学也不例外。

物质世界是多种多样的。当前世界上已知的物质已超过一千万种。在交通运输中,有显著危险性和潜在危险性的货物有数千种之多,要熟悉和掌握这些危险货物,必须具备最基本的化学知识。运用这些知识,才能认识危险品的性质,掌握它们的变化规律,只有掌握了这些规律,才能为进一步掌握安全运输知识打好基础。

很多危险货物的危险性都是由于发生化学反应才表现出来的。例如:危险品的燃烧、爆炸,从本质上看,大多数是氧化还原反应。那么,氧化还原反应有什么特点?在什么条件下发生?只有正确地解答出这些问题,才能避免或控制反应的发生和发展,确保安全运输。再如,受热分解的货物,温度与反应速度的关系是控制货舱温度的依据;某些危险货物与水的化学反应是这类货物一旦着火时不能用水扑救的依据;性质互相抵触的两种货物之间的化学反应,是积载中决定它们应远离或分隔的依据;放射性货物的核化学反应是决定必须如何防护的依据;毒物的化学性质与毒理反应是防毒和急救的依据,等等。不懂得这些依据就是只知其然,不知其所以然。

规章制度是安全运输的重要保证,但各种规章制度也是以科学知识和实际经验为依据的。特别是危险品的运输规则,是在深入研究各类危险品的物理、化学性质基础上制定的。只有了解规章制度的依据,才能正确执行并能灵活运用。

《航海化学》的研究对象,除了上述危险货物的组成、性质及变化规律之外,还包括船舶运输科学中所涉及的其它化学问题,如腐蚀问题,船舶防污染问题等。这些课题也是重要的,只是由于课时的限制,课堂讲授时可以从简。有些内容也可作为阅读材料,根据需要进行选读、自学。

考虑到目前实际工作中尚未完全使用 SI 单位,故本书在采用 SI 制的同时,部分常见的旧单位仍然保留,以便学习时对照。

本教材力求使化学知识与海上货物运输的需要相结合,目前还是一种探索,错误和不足之处敬请读者不吝指正。

编 者

1996 年 4 月

目 录

第一章 化学热力学基础	1
第一节 化学热力学基本概念.....	1
第二节 化学反应的热效应.....	3
第三节 化学反应的方向.....	7
第四节 化学平衡	15
思考题与习题	18
第二章 化学反应速率	20
第一节 化学反应速率的概念	20
第二节 影响化学反应速率的因素	21
思考题与习题	28
第三章 现代原子结构和分子结构理论概述	29
第一节 原子结构	29
第二节 分子结构	31
思考题与习题	35
第四章 危险货物的分类和名称	37
第一节 危险货物的化学分类	37
第二节 危险货物的运输分类	40
第三节 危险货物的名称	42
思考题与习题	47
第五章 爆炸品	49
第一节 爆炸品的分类和组成	49
第二节 爆炸反应	52
第三节 常见的爆炸品	55
思考题与习题	59
第六章 气体	60
第一节 气体的性质	60
第二节 易燃气体	66
第三节 几种常见的气体	70
第四节 气体浓度测定简介	76
思考题与习题	78
第七章 易燃物品和氧化性物质	80
第一节 易燃液体	80

第二节 易燃固体	87
第三节 易自燃物品	89
第四节 遇湿易燃物品	93
第五节 氧化剂	96
第六节 有机过氧化物	100
思考题与习题	103
第八章 毒害品、放射性物品和腐蚀品	105
第一节 毒害品	105
第二节 放射性物品	114
第三节 腐蚀品	126
思考题与习题	132
第九章 电化学与金属腐蚀	135
第一节 氧化还原反应与电极电势	135
第二节 化学电源	141
第三节 电化学腐蚀及其防止	143
思考题与习题	150
第十章 船舶防污染	152
第一节 环境污染概述	152
第二节 船舶对环境的污染	152
第三节 船舶主要污染物的危害	155
第四节 船舶污染监测与含油废水处理	156
思考题与习题	158
附表	159
主要参考文献	161

第一章 化学热力学基础

化学反应与能量变化的关系是化学热力学的内容。本章主要讨论化学反应的热效应、化学反应自发进行的条件及进行到什么程度为止。化学热力学是研究危险货物性质的基本理论之一。

第一节 化学热力学基本概念

一种物质或几种物质混和在一起,在给定条件下能否发生反应?如果能发生反应,能量关系是怎样变化的?反应进行到什么程度为止?这就是化学热力学要解决的问题。为了讨论这些问题,我们先学习几个基本概念。

一、体系、环境和相

在用热力学方法研究问题时,首先应明确研究的对象。人为地将所注意的一部分物体或空间与其余部分(物体或空间)分开,被划出来作为我们研究对象的这一部分,就称为体系或系统(system),体系以外的部分,则叫做环境(surroundings),环境通常是指对体系有影响的有限部分。

根据体系与环境的关系,可将体系分为三种:

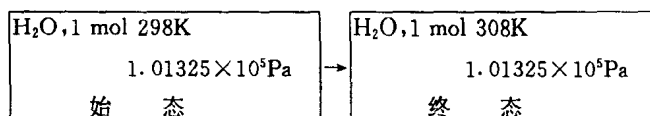
- (1)敞开体系:体系与环境之间既有物质交换,又有能量交换;
- (2)封闭体系:体系与环境之间无物质交换,有能量交换;
- (3)孤立体系:体系与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

体系中任何物理性质和化学性质完全相同的部分叫做相(phase)。相与相之间有分界面,可以用机械方法分开。相是一个宏观的概念。只有一个相的体系称单相体系(也叫均相体系或均匀体系);至少含有两个相的体系称多相体系(又称非均相体系或非均匀体系)。

二、状态与状态函数

为了讨论一个体系中所发生的变化,先要规定体系的状态(state)。当体系处在某一特定的状态时,体系的性质是一定的。所谓体系的状态就是指用来描述这个体系的诸如温度、压力、体积、质量和组成等物理性质和化学性质的总和。当这些性质都有确定的值时,体系处于一定的状态。例如,要描述某气体的状态,通常可用给定的压力 P 、体积 V 、温度 T 和摩尔数 n 来实现(实际上只要确定其中三种性质的数值,通过气体状态方程式也就确定了第四种性质的数值)。由于用来描述体系的这些性质仅决定于状态本身而与变化的途径无关,因此称之为状态函数(state function)。当体系从一种状态变为另一种状态时,状态函数也就改变了。但是,它只与变化前后体系的状态(即始态和终态)有关,与体系变化的途径无关。例如在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下,把 1 mol 水从 298 K 升高到 308 K ,不论经历什么途径变化,温度的变化只取决于体系的始态和终态,与途径无关,即

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 308 - 298 = 10 \text{ K}$$



三、热和功

热只能从温度高的地方向温度低的地方传递。这就是说,体系与环境之间,当有温度差别时,就可能发生热的交换或传递。在化学反应中,体系的化学能可以变为热,也可以变为其它形式的能。我们把除了热以外的其它一切能量叫做功,如体积功、电功等。热和功的单位都是焦耳(J)。

热的符号用 q 表示,它与反应的途径有关。

功的符号用 w 表示,也与反应的途径有关。

当体系向环境放热时, q 是负值;当体系从环境吸热时, q 是正值。同样,当体系向环境作功时, w 是负值;当环境向体系作功时, w 是正值(目前也有不少书刊,规定体系向环境作功时, w 为正值,环境向体系作功时, w 为负值,阅读时请予以注意)。热和功与途径有关,都不是状态函数。

四、热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。这是人类长期实践经验的总结。在自然界中,能量既不会消失,也不能创造,它只能从一种形式变为另一种形式。不论怎样转变,总量则是不变的。

如果体系初始状态(始态)具有的能量为 U_1 ,当它从环境得到一定的热量 q ,并从环境得到一定的功 w 而为另一种状态(终态)时,内能由 U_1 变为 U_2 ,根据能量的守恒定律可得:

$$U_2 - U_1 = q + w \quad (1-1)$$

这就是能量守恒定律的数学表达式。

五、理想气体的状态方程

为了便于讨论,假设一种气体的分子是没有体积的,且分子之间没有作用力,这种气体称为理想气体(ideal gas)。理想气体的压力、体积、温度的关系是

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

这个公式称为理想气体状态方程。

式中:

P ——气体的压力;

V ——气体的体积;

T ——气体的绝对温度;

n ——气体的摩尔数;

R ——通用气体常数。

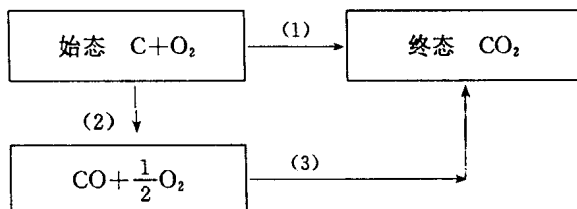
使用理想气体状态方程时,必须注意选用的单位。在标准状况(STP)下,即温度为 273.15K,压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 1mol 气体的体积是 $22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3$,由此测得 R 的数值是 $8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。也就是说,当我们选用 R 的这一数值时,气体的压力要用 Pa,体积要用 m^3 ,温度要用 K 作单位。如果压力仍用大气压(atm),体积用升(L)温度用开(K)作单位,则 R 的数值是 $0.082 \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

第二节 化学反应的热效应

一、盖斯定律

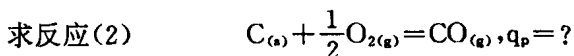
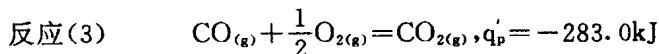
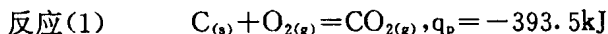
盖斯(G·H·Hess)通过研究化学反应的热效应实验,总结出—条重要的定律:在恒压下进行反应的热效应,只与物质的始态和终态有关(包括温度、反应物及生成物的量、聚集状态等),而与变化的途径无关。

例如,碳完全燃烧变成二氧化碳有两个途径:



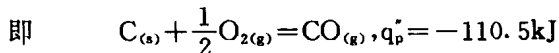
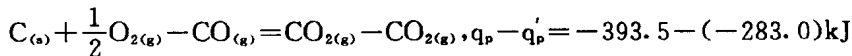
途径1通过反应(1)由始态变为终态。而途径2通过反应(2)和反应(3)两步由始态变为终态。这两个途径的始态和终态相同,因此反应的热效应是相同的。在本例中,反应(1)的热效应等于反应(2)与反应(3)的热效应之和。根据盖斯定律,一些实验较难测定的反应热效应可以通过设计反应途径,从较易测定的反应的热效应通过计算求得。如反应(2)的热效应是很难通过实验测定的,因为很难控制反应只生成CO而不生成CO₂。因而只能用反应(1)的热效应减去反应(3)的热效应求得。

根据盖斯定律,恒压下反应的热效应也可以通过热化学反应方程式的代数运算方法求解。例如298K下,



解:

反应(1) - 反应(3)得



二、焓的概念

能量有各种形式,化学反应与能量变化的关系是非常密切的,任何化学反应都伴随着能量的变化。化学反应中的能量变化是以热和功的形式表现出来的。

在恒容的条件下,由于体积不变, $\Delta V = 0$,即体系与环境所发生的体积功为零($w = 0$),则式(1-1)变为

$$\Delta U = q_v \quad (1-3)$$

也就是说,恒容反应的热效应 q_v 在数值上等于体系内能的变化值 ΔU 。

然而,大多数化学反应是在敞口容器中进行的,可认为是恒定的大气压下进行的。在恒

压下,反应体系的体积会发生很大的变化(从 V_1 变到 V_2),体系与环境之间的体积功 w 就不等于零,即 $w = -P(V_2 - V_1)$ 或 $w = -P\Delta V$ 。当 $V_2 > V_1$ 时,表示体系对环境作了体积功(膨胀功), w 为负值;当 $V_2 < V_1$ 时,表示环境对体系作了体积功, w 为正值。此时,反应的热效应为恒压反应的热效应 q_p ,于是式(1-1)变为

$$\Delta U = q_p - P\Delta V \quad (1-4)$$

或

$$U_2 - U_1 = q_p - (PV_2 - PV_1)$$

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

定义

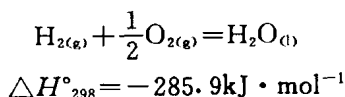
$$H = U + PV \quad (1-5)$$

则

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-6)$$

$U + PV$ 是一种能量的组成形式,因 U 、 P 、 V 都是状态函数,组合起来也是状态函数。这个复合的状态函数叫做焓(enthalpy),以 H 表示。 ΔH 是焓的变化,简称焓变。反应的焓变 ΔH 等于恒压下反应的热效应,因此,恒压下反应的热效应只与体系的始态和终态有关,与反应的过程无关。这在理论上证明了盖斯定律的正确性。

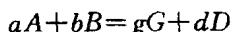
如果反应是吸热反应,即体系从环境吸收热量,则 ΔH 为正值;如果是放热反应,即体系向环境放出热量,则 ΔH 为负值。例如,



ΔH 为负,表示该反应向环境放热。该热量是在 298.15K 和 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下测定的。这个条件称为标准状态(standard state)。 ΔH°_{298} 表示标准状态下反应的焓变。右上角的小圆圈表示 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$,298 表示 298.15K。在标准状态下由稳定单质生成 1mol 纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准生成焓(standard enthalpy of formation),以 $\Delta H^\circ_{f,298}$ 表示。例如 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 的标准生成焓 $\Delta H^\circ_{f,298} = -285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。任何处于稳定状态的单质的标准生成焓规定为零。一些物质的标准生成焓数据见表 1-1。

三、化学反应标准焓变的计算

根据标准生成焓的定义,可以导出反应标准焓变的一般计算规律:反应的标准焓变等于生成物的标准生成焓的总和减去反应物的标准生成焓的总和。对任一反应

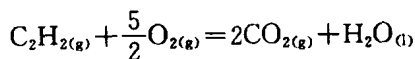


$$\Delta H^\circ_{298} = \sum(\Delta H^\circ_{f,298 \text{ 生成物}}) - (\sum \Delta H^\circ_{f,298 \text{ 反应物}}) \quad (1-7)$$

或

$$\Delta H^\circ_{298} = [g\Delta H^\circ_{f,298(\text{G})} + d\Delta H^\circ_{f,298(\text{D})}] - [a\Delta H^\circ_{f,298(\text{A})} + b\Delta H^\circ_{f,298(\text{B})}] \quad (1-8)$$

[例] 计算乙炔完全燃烧的标准焓变。



(反应方程式的系数表示摩尔数,括号中的 g 表示气态,l 表示液态;s 表示固态)。

解: $\Delta H^\circ_{298} = [2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O})]$

$$\begin{aligned} & - [\Delta H^\circ_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_2) + \frac{5}{2}\Delta H^\circ_{f,298}(\text{O}_2)] \\ & = [2 \times (-393.5) + (-285.9)] - [226.8 + 0] \\ & = -1299.7 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

在 298.15K 和 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 的标准状态下, 1mol 可燃物质完全燃烧时放出的热量称为物质的燃烧热。上例中的标准焓变 $-1299.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 也就是乙炔的燃烧热。

工程上往往把 1kg 燃料的热效应作为该燃料的燃烧热。1kg 乙炔等于 38.46mol, 其燃烧热也应是一 1299.7 的 38.46 倍。因此要注意, 反应的热效应与热化学方程式中的系数(摩尔数)有关。另外, 也与物质的聚集状态有关。例如反应生成物中的水一定要标明是气态的水还是液态的水, 因为气态水凝结为液态水要放热(气化潜热), 相反, 液态水变为气态水则要吸热。

应当指出, 这里只讨论温度为 298K 下的化学反应的焓变, 在其它温度下的反应焓变是略有变化的, 但因变化不大, 在本课程中用 ΔH°_{298} 来近似地代替其它温度的反应焓变。

表 1-1 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据

物 质	$\frac{\Delta H^\circ_{f, 298}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G^\circ_{f, 298}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ_{298}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ag(固)	0	0	42.72
AgCl(固)	-127.0	-109.7	96.11
AgI(固)	-62.38	-66.32	114
Al(固)	0	0	28.3
AlCl ₃ (固)	-695.4	-636.8	167
Al ₂ O ₃ (固, α, 刚玉)	-1669.0	-1576.4	51.00
Br ₂ (液)	0	0	152
(气)	30.7	3.1	245.4
C(固, 金刚石)	1.9	2.9	2.4
(固, 石墨)	0	0	5.69
CO(气)	-110.5	-137.3	197.9
CO ₂ (气)	-393.5	-394.4	213.6
Ca(固)	0	0	41.6
CaSO ₄ (固)	-1434.11	-1321.85	106.7
CaCO ₃ (固方解石)	-1206.9	-1128.8	92.9
CaO(固)	-635.6	-604.2	40
Ca(OH) ₂ (固)	-986.59	-896.76	76.1
Cl ₂ (气)	0	0	223.0
Co(固)	0	0	29
CoCl ₂ (固)	-326	-282	106
Cr(固)	0	0	23.8
Cr ₂ O ₃ (固)	-1128	-1047	81.2
Cu(固)	0	0	33.3
CuO(固)	-155	-127	43.5
CuO ₂ (固)	-166.7	-146.4	101
F ₂ (气)	0	0	203
Fe(固)	0	0	27.2
FeO(固)	-267	-244	59.4
Fe ₂ O ₃ (固, 赤铁矿)	-822.2	-741.0	90.0
Fe ₃ O ₄ (固, 磁铁矿)	-1117	-1014	146
H ₂ (气)	0	0	130.6

续表

物 质	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{f,298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_{298}^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
HCl(气)	-92.30	-95.27	186.7
HF(气)	-269	-271	173.5
H ₂ O(气)	-241.8	-228.6	188.7
(液)	-285.9	-237.2	69.96
H ₂ S(气)	-20.15	-33.02	205.6
Hg(气)	60.84	31.8	175
(液)	0	0	77.4
HgO(固,红)	-90.71	-58.534	72.0
I ₂ (气)	62.25	19.4	260.6
(固)	0	0	117
K(固)	0	0	63.6
KCl(固)	-435.89	-408.32	82.68
Mg(固)	0	0	32.5
MgCl ₂ (固)	-641.83	-592.33	89.5
MgO(固)	-601.83	-569.57	27
Mn(固, α)	0	0	31.8
MnO(固)	-385	-363	60.3
N ₂ (气)	0	0	191.5
NH ₃ (气)	-46.19	-16.64	192.5
NH ₄ Cl(固)	-315.4	-203.9	94.6
NO(气)	90.37	86.69	210.6
NO ₂ (气)	33.9	51.84	240.5
Na(固)	0	0	51.0
NaCl(固)	-411.0	-384.1	72.38
Na ₂ O(固)	-416	-377	72.8
Ni(固)	0	0	31.1
NiO(固)	-244	-216	38.6
O ₂ (气)	0	0	205.03
O ₃ (气)	142	163.3	238
P((固,白)	0	0	44.4
Pb(固)	0	0	64.89
PbCl ₂ (固)	-359.2	-314.0	136
PbO(固,黄)	-217.9	-188.5	69.5
S(固,斜方)	0	0	31.9
SO ₂ (气)	-296.9	-300.4	248.5
SO ₃ (气)	-395.2	-370.4	256.2
Si(固)	0	0	18.7
SiO ₂ (固,石英)	-859.4	-805.0	41.84
Ti(固)	0	0	30.3
TiO ₂ (固,金红石)	-912.1	-852.7	50.25
Zn(固)	0	0	41.6
ZnO(固)	-348.0	-318.2	43.9

续表

物 质	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{f,298}^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_{298}^\circ}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
CH ₄ (气)	-74.848	-50.794	186.2
C ₂ H ₂ (气)	226.75	209.20	200.82
C ₂ H ₄ (气)	52.283	68.124	219.5
C ₂ H ₆ (气)	-84.667	-32.89	229.5
C ₃ H ₈ (气)	82.927	129.66	269.2
C ₄ H ₁₀ (液)	49.036	124.14	173.26
C ₂ H ₅ OH(液)	-277.63	-174.8	161

第三节 化学反应的方向

一、自发过程与可逆过程

自然界中所进行的一切过程都是有方向性的。例如,水的流动方向是从高处流到低处,这个过程不要对水做功就能自动进行。水不能自动从低处流到高处。除非对水做功。

不需要做功就能进行的过程,称为自发过程(spontaneous process)。一切自发过程都有方向性,向相反的方向是不自发的。那么,怎样判断某一过程是不是自发过程?自发的倾向性大小如何?最终进行到什么程度?从表 1-2 列举的例子中,可以发现共同的规律。

表 1-2 一些自发过程的判据及最终限度

自 发 过 程	判 据	最终限度(平衡状态)
水由高处流向低处	水位差(Δh)	$\Delta h=0$
热由高温物体流向低温物体	温度差(ΔT)	$\Delta T=0$
气体由压力高处流向压力低处	压力差(ΔP)	$\Delta P=0$
溶质由浓度大处扩散到浓度小处	浓度差(ΔC)	$\Delta C=0$

这些过程都有明显的方向性,即自发地朝平衡状态的方向进行,有方向性也就是不可逆性。

由表 1-2 可知,不可逆性是自发过程的特征。也就是说,自然界自动发生的过程,都是不可逆的。如果不对体系做功,自发过程不能向逆方向进行。

需要做功才能进行的过程是非自发过程,例如,要使水从低处流向高处,就必须做功。

什么是可逆过程呢?我们先研究理想气体恒温膨胀的例子。

理想气体在等压下从 V_1 膨胀到 V_2 其体积功 $w = -P(V_2 - V_1)$ 即 $w = -P\Delta V$ 。假设有一理想气体,在一密闭容器内推动一个理想的活塞(没有重量、没有摩擦力)作体积功。起始状态为 $P_1 = 1.00 \times 10^5 \text{Pa}$, $V_1 = 0.0100 \text{m}^3$,在恒温下减少活塞上的压力,使之膨胀到终态, $P_2 = 0.500 \times 10^5 \text{Pa}$, $V_2 = 0.0200 \text{m}^3$,如果采取不同的方式,尽管始态和终态相同,不同方式所作的体积功不同。

1. 一步膨胀

活塞上压力一步减到 $0.500 \times 10^5 \text{Pa}$,

$$w = -P\Delta V = -0.500 \times 10^5 \text{Pa} \times (0.0200 - 0.0100) \text{m}^3$$

$$= -500 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = -500 \text{ J}$$

2. 二步膨胀

先将活塞上的压力减到 $0.750 \times 10^5 \text{ Pa}$, 气体膨胀到 $0.0100 \text{ m}^3 \times \frac{1.00 \times 10^5}{0.750 \times 10^5} = 0.0133 \text{ m}^3$, 再将活塞上的压力减到 $0.500 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$\begin{aligned} w &= -[0.750 \times 10^5 \text{ Pa} \times (0.0133 - 0.0100) \text{ m}^3 \\ &\quad + 0.500 \times 10^5 \text{ Pa} \times (0.200 - 0.0133) \text{ m}^3] \\ &= -583 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = -583 \text{ J} \end{aligned}$$

可以看出,若是经三步、四步...则体积功也随之增大。经无限多步就达到最大值。

3. 无限多步

设想活塞的外压是一堆细砂的重力作用。每一粒砂子的重量看作是无限小的 (dP)。每次一粒一粒地取走砂子,每次都引起一次无限小的膨胀,即每次无限小的膨胀都是在比内压 P 小 dP 的外压进行的,把每次的膨胀功加起来,数学上就是积分

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV$$

由于 $dPdV$ 是二级无穷小,相对于 PdV 可以忽略,而 $P = \frac{nRT}{V}$, 于是

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.0100 \text{ m}^3 \ln \frac{0.0200}{0.0100} = -693 \text{ J} \end{aligned}$$

现在再考虑从 V_2 压缩到 V_1 的情况,这种情况是环境对体系作功,也可理解为体系得到体积功,如果按膨胀时相反的方式进行,则:

一步压缩所作的体积功为

$$\begin{aligned} w &= -P \Delta V = -1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times (0.0100 - 0.0200) \text{ m}^3 \\ &= 1000 \text{ J} \end{aligned}$$

大于一步膨胀的体积功的绝对值 500J。体系虽然回复到原来的状态,但环境却不能回复到原来的状态。同样可以计算出,二步、三步等有限步骤的膨胀和压缩所作的体积功绝对值都不相等,也就是说,体系和环境经过变化后按同样方式逆方向进行时,不能都恢复原状。这就是热力学不可逆过程。

假如按无限多步膨胀的步骤相反,设想把细砂再一粒一粒地加回到活塞上,每次都是一次无限小的压缩,则体积功

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_2}^{V_1} (P + dP) dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= -1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.0100 \text{ m}^3 \ln \frac{0.0100}{0.0200} \\ &= 693 \text{ J} \end{aligned}$$

与无限多步膨胀的数值相等而符号相反。这种通过无限多步实现的过程就是可逆过程。

总的来说,可逆过程有两个特点:

- ①按可逆过程相反的方向进行,则体系和环境都可以恢复原状,而不留下任何影响。
- ②体系在可逆过程中作的功是最大功,而环境作的功是最小功。(均与不可逆过程比较)

自发过程都是不可逆过程。这是因为体系发生一个自发过程以后,若要返回原来的状态,环境必须对体系做功,而且必定要比自发进行时体系对环境作的功大才能实现。例如,水从高处往低处流,是不可逆过程。要使同样量的水从低处回到高处,就要对这些水做功,而且要比这些水从高处流向低处时所作的功更大才能实现。

二、熵的统计学涵义

组成物质的微观粒子都在不断运动中,对于任一微观粒子很难说在某一时刻究竟出现在哪里,或者说究竟是以哪一种微观状态出现的。但根据统计规律,在给定条件下可以表达体系中巨大数目的微观粒子整体最可能出现的状态。这种最大可能性的状态可借无序程度或混乱度反映出来。

举一个简化的例子来说明。假设在一个密闭的容器中,用一块隔板将两种互不反应的气体 A 和 B 分开,左边是气体 A 的两个分子 a_1, a_2 ,右边是气体 B 的两个分子 b_1, b_2 ,如图 1-1 所示。当把隔板抽掉以后,每一个气体分子都有在左边或右

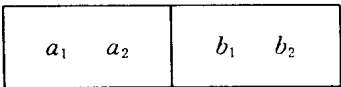


图 1-1 两种气体被隔板分开

边两种可能性,或者说是在左边或右边两种微观状态,四个分子就有 $2^4=16$ 可能的分布:

表 1-3 隔板抽掉后的微观状态($\Omega=16$)

左 边	右 边	微观状态数目 Ω
	$a_1 a_2 b_1 b_2$	四个都在右边共 1 个
b_2	$a_1 a_2 b_1$	一个在左边 三个在右边 共 4 个
b_1	$a_1 a_2 b_2$	
a_2	$a_1 b_1 b_2$	
a_1	$a_2 b_1 b_2$	
$a_1 a_2$	$b_1 b_2$	两个在左边 两个在右边 共 6 个
$a_1 b_1$	$a_2 b_2$	
$a_1 b_2$	$a_2 b_1$	
$a_2 b_1$	$a_1 b_2$	
$a_2 b_2$	$a_1 b_1$	
$b_1 b_2$	$a_1 a_2$	
$a_1 a_2 b_1$	b_2	三个在左边 一个在右边 共 4 个
$a_1 a_2 b_2$	b_1	
$a_1 b_1 b_2$	a_2	
$a_2 b_1 b_2$	a_1	
$a_1 a_2 b_1 b_2$		四个都在左边共 1 个

当隔板被抽掉后,由于分子都可以自由移动,自发地趋向均匀混合,可能出现的微观状态总数如表 1-3 所示。

这 16 种可能的分布状态中,两个分子在左,两个分子在右的分布即均匀分布的可能性

最多,共有 6 种,占 6/16,而且 a, b 不在同一边的情况占 6 种中的 4 种,这反映了体系倾向于取得最大的混乱度。如果分子数目很大,不难理解,这个规律就更加显著。

设 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \dots$ 分别表示各个微粒分布的可能性或可能采取的微观状态数,则总的分布可能性或整个体系微观粒子的状态数 Ω 为

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \Omega_3 \times \dots \quad (1-9)$$

对于一给定体系,其微观粒子出现的最大可能性与 Ω 有关,实际上就是体系状态性质的一种表现。 Ω 越大,有序分布的可能性越小,混乱分布的可能性越大。用数学式子表示

$$S = k \ln \Omega \quad (1-10)$$

式中 S 称为熵。 k 为一常数,称为玻尔兹曼(Boltzmann)常数,这个式子说明熵是体系内部质点混乱度或无序度的量度。这就是熵的统计学涵义。

在上面的例子中,实际上每 1 个分子可采取的微观状态数只有 2(在左边或在右边两种可能),因此 $\Omega = 2^4 = 16$ 。

可以设想,当分子数目不止 4 个时,分子混乱分布的可能性就更大了。例如 1 mol 分子就有 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 个,则 $\Omega = 2^{N_A}$ 种微观状态数。

在 273.15 K 下,冰和水处于平衡状态,冰可以吸收热量变为水,混乱度增大了;相反,水放出热量可以变为冰,混乱度减小了。在非孤立体系中,体系微观粒子的混乱度与热效应是有联系的。

根据熵的意义,我们可以从一些具体的事实更好地理解熵的含义,并将其具体化:

①同一物质, $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$;

②同一物质,不同聚集状态, $S_g > S_l > S_s$;

③相同条件下、不同物质,分子结构微粒越多,熵值越大,

$$S_{\text{CO}_2} > S_{\text{CO}}, S_{\text{N}_2\text{O}_4} > S_{\text{NO}}, S_{\text{C}_2\text{H}_6} > S_{\text{C}_2\text{H}_4} > S_{\text{C}_2\text{H}_2};$$

④ $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯净物}}$;

⑤对化学反应而言,由较少分子变为较多分子的反应熵值增大,由固体变成液体和气体的反应熵值增大。

三、熵的化学热力学涵义

设有 n mol 理想气体,在恒温 T 下,由体积 V_1 可逆地膨胀到 V_2 。因为分子可能占据的空间位置的数目(微观状态数)与它运动的空间体积成正比。若每一个分子在膨胀前后的状态数目(微观状态数目)分别为 Ω_1 和 Ω_2 ,则

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

因为 1 mol 理想气体的分子数为 N_A (阿伏加德罗常数), n mol 的分子数为 $n N_A$ 按式(1-9),膨胀前后的混乱度分别为 $\Omega_1^{n \cdot N_A}$ 和 $\Omega_2^{n \cdot N_A}$ 。故体系膨胀前后的熵增量为:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = k \ln(\Omega_2)^{n \cdot N_A} - k \ln(\Omega_1)^{n \cdot N_A} \\ &= n k N_A \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \end{aligned}$$

玻尔兹曼常数与阿伏加德罗常数的乘积等于摩尔气体常数,即 $k N_A = R$,因此

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-11)$$

前面讨论过,理想气体恒温可逆膨胀所作的功为

$$w_r = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-12)$$

因为理想气体分子间没有作用力,所以它的内能就是分子运动的动能,在一定温度下是一个确定的值,温度不变,内能也不变,即恒温下 $\Delta U = 0$ 。根据 $\Delta U = q_r + w_r$,

得 $q_r = -w_r$,于是式(1-12)变为

$$q_r = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-13)$$

比较式(1-11)和式(1-13)得

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \quad (1-14)$$

该式表明熵的热力学涵义:体系的熵变等于等温可逆过程的热效应与温度的商(简称热温商)。

例如,在 273.15K 下,冰和水的相互转变就是一个等温可逆过程,冰熔化为水的熵变 ΔS 为

$$\Delta S^\circ_{\text{熔化}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{q_{\text{熔化}(\text{H}_2\text{O})}}{T_{\text{熔化}(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{6000}{273} = 22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta S = 22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是正值,表示熵增大,

相反,水凝结为冰则因为是放热过程, $q = -6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

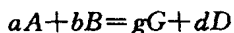
$\Delta S = -22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是负值,表示熵减小。

三、化学反应标准熵变的计算

熵是体系内物质微观粒子的混乱度的量度,而微观粒子的混乱度与温度和微粒的聚集状态有关。

在绝对零度时,分子的热运动可以认为完全停止。我们可以说体系的混乱度等于零。物质的熵就是以在绝对零度时,任何纯净的完整晶态物质的熵等于零这个假设为依据而求得的,在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 298.15K 下,1mol 物质的熵叫做该物质的标准熵(standard entropy),以 S°_{298} 表示。要注意,它是一个绝对量,与标准生成焓不同,标准生成焓是相对量。表 1-1 中也列出了一些物质的标准熵。其单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

化学反应标准熵变的计算与标准焓变的计算相似:设反应



标准熵的变化 ΔS°_{298} 等于生成物的标准熵的总和减去反应物的标准熵的总和,即

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum (S^\circ_{298})_{\text{生成物}} - \sum (S^\circ_{298})_{\text{反应物}}$$

或

$$\Delta S^\circ_{298} = [gS^\circ_{298(G)} + dS^\circ_{298(D)}] - [aS^\circ_{298(A)} + bS^\circ_{298(B)}]$$

按这两个公式算出的是 298K 下的标准熵变,非 298K 下, ΔS° 与随温度变化而略有变化,但变化较小,在本课程中可近似地看作与温度无关,通常在近似计算中,可用 ΔS°_{298} 来代替其它温度下的熵变 ΔS° 。

四、熵增原理

在孤立体系中,自发过程总是朝着熵增大的方向进行的,熵增大到极大值时体系处于平衡态,而熵减的过程是不能发生的,此结论叫熵增原理。它是热力学第二定律的叙述形式之