



普通高等教育地质矿产类规划教材

WPH

孙作为 主编

物
理
化
学

地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

孙 作 为 主 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

地 质 出 版 社

(京)新登字085号

内 容 简 介

本书根据中国地质大学多年教学和教材实践经验、参照现行教学大纲编写而成。内容选择得当,体系先进,叙述简明、细致,结合地质实际,全面使用法定计量单位和SI制,单列一章讲述非平衡热力学,可作地质各专业大学本科生的教材及研究生、函授生、地质科技和管理人员以及其他工作者的参考或自学之用。全书共分12章,各章配有习题,前三章配有思考题。书末附有习题答案。

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

地质矿产部教材编辑室编辑

孙作为 主编

*

责任编辑:陈 磊

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: 13.375 字数: 313000

1993年9月北京第一版·1993年9月北京第一次印刷

印数: 1—4000册 定价: 6.55元

ISBN 7-116-01331-8/P·1101

编 者 序

本书是以我校1976年以来的教学、教材实践经验为基础,参照全国地质类专业化学课程指导委员会研究委员会1987年西安会议通过的《物理化学课程基本要求实施细则》以及兄弟院校现行物理化学教学大纲编写而成的。编写时作了以下几点处理。

全面、彻底贯彻使用法定计量单位和SI制。所有单位、名称、符号和定义悉按GB3100~3102—86。我们多年使用体验,法定计量单位和SI制在统一计量单位、严密科学语言、澄清曾有争议的一些科学概念等方面是卓有成效的,有利于科学的发展和教学。初次使用者可能会一时感到体系有些烦琐,但一旦掌握定会受益匪浅。

数学分数式子一律实行横排,亦即将分数式 $\frac{b}{a}$ 排成 b/a ,不论该式是否简繁。这样可以节省大量版面。开始时可能会觉不便,但可迅即适应,只是稍稍改变一点习惯而已。

单辟一章(第五章)介绍非平衡热力学。它已到了非向读者介绍不可的地步,否则将会贻误读者。因为所需预备知识较多,特别是所需数学知识较多,本书将主要介绍线性部分,对非线性部分将稍作简化交待。化学动力学提前到第四章来讲,是为在介绍非平衡热力学之前能有一定的动力学准备知识。

偏摩尔量放在开始的第一章(§1-8)讲授,是为此后能有多次、反复使用的机会,期能收到更加牢固的学习效果。为克服偏摩尔量概念抽象、学生较难掌握的困难,可先讲透前面一节(§1-7)的偏摩尔体积,接着再在§1-8中加以拓扩和多加练习即可。

相平衡的内容分成四章(第六至九章)来讲。这样划分是为各不同专业便于选用和取舍。

为便于自学,力求内容按排先后得当,说理清晰,叙述细致显明。重要概念在章末有思考题。书末附有习题答案。每章习题不一定要求学生全部都做。

使用本书的教师可根据教学计划给定的具体学时数和专业需要选取适当章节进行讲授。我们认为,第一至五章不宜整章删去不讲,因为它们都是物理化学中最基础而又重要的内容。

本书第一至三章由孙作为编写,第四、十章由肖文丁,第五、六章由吴金平,第七、八、九章由华萍,第十一、十二章由皮振邦编写。孙作为担任主编。

编者学识有限,经验不足,缺点错误在所难免,望使用本书的教师和读者多提宝贵意见,感激万分。

编 者

于中国地质大学(武汉), 1992.5.14.

目 录

第一章 热力学第一定律	1
§ 1-1 热力学研究的对象和内容	1
§ 1-2 热力学系统的性质、状态和过程	2
§ 1-3 状态方程	5
§ 1-4 热、功和气体膨胀功	7
§ 1-5 热力学第一定律 内能	11
§ 1-6 焓	12
§ 1-7 偏摩尔体积	14
§ 1-8 其他偏摩尔量	17
§ 1-9 反应进度	19
§ 1-10 热容	21
§ 1-11 热化学 反应热	25
§ 1-12 标准摩尔生成焓[变]	27
§ 1-13 溶解焓、稀释焓和离子的标准摩尔生成焓[变]	28
§ 1-14 燃烧焓	30
§ 1-15 反应焓与温度的关系	31
思考题	32
习题一	33
第二章 热力学第二、三定律	35
§ 2-1 过程的方向性 热力学第二定律	35
§ 2-2 热力学第二定律的统计解释	36
§ 2-3 熵	38
§ 2-4 熵变计算举例	40
§ 2-5 熵增加原理	42
§ 2-6 亥姆霍兹函数	43
§ 2-7 吉布斯函数	44
§ 2-8 标准摩尔生成吉布斯函数[变]	46
§ 2-9 一些热力学关系式	47
§ 2-10 化学势 绝对活度	49
§ 2-11 混合函数	57
§ 2-12 热力学第三定律	58
思考题	60
习题二	60
第三章 逸度、活度和化学平衡	62

§ 3-1	标准状态和标准热力学函数	62
§ 3-2	逸 度	63
§ 3-3	液 (或固) 体混合物中物质 B 的活度系数	64
§ 3-4	溶液, 特别是稀薄溶液中的活度和活度系数	64
§ 3-5	化学反应等温式和标准平衡常数	65
§ 3-6	气体反应和液 (或固) 体混合物中的反应	66
§ 3-7	溶液, 特别是稀薄溶液中的反应	68
§ 3-8	多相反应	68
§ 3-9	标准平衡常数的计算	70
§ 3-10	温度对标准平衡常数的影响	71
§ 3-11	反应吉布斯函数[变]的计算	72
§ 3-12	反应吉布斯函数[变]的近似计算	73
	思考题	75
	习题三	75
第四章	化学动力学	77
§ 4-1	概 论	77
§ 4-2	速率方程的积分	79
§ 4-3	松弛法	83
§ 4-4	反应级数和速率常数的确定	85
§ 4-5	温度对反应速率的影响	86
§ 4-6	反应速率理论简介	88
§ 4-7	溶液中的反应	90
§ 4-8	流动系统中的反应	92
	习题四	93
第五章	非平衡热力学	95
§ 5-1	概 论	95
§ 5-2	熵产生和熵流	95
§ 5-3	均匀开放系统的熵流和熵产生	97
§ 5-4	不连续系统的熵产生	100
§ 5-5	局域平衡假设	101
§ 5-6	连续系统的熵生率	102
§ 5-7	热力学流与力的关系类型	103
§ 5-8	线性唯象方程	105
§ 5-9	非平衡定态	107
§ 5-10	最小熵产生定律	108
§ 5-11	定态的稳定性、耗散结构和混沌现象	110
§ 5-12	线性非平衡热力学应用举例	112
	习题五	115
	参考书目	115

第六章 相律和单组分系统	116
§ 6-1 相律	116
§ 6-2 水和 CO_2 的状态图	118
§ 6-3 二氧化硅的状态图	119
§ 6-4 Clapeyron方程式	120
习题六	122
第七章 二组分液-液和液-气系统	124
§ 7-1 部分混溶的液-液系统	124
§ 7-2 二组分理想液体混合物的液-气平衡	126
§ 7-3 二组分真实液体混合物的液-气平衡	128
习题七	130
第八章 二组分液-固系统	132
§ 8-1 二组分简单低共熔系统	132
§ 8-2 热分析	133
§ 8-3 形成化合物的二组分系统	134
§ 8-4 液相部分互溶、固相完全不互溶的二组分系统	136
§ 8-5 形成完全混溶固体混合物的二组分系统	136
§ 8-6 形成部分混溶固体混合物的二组分系统	138
习题八	139
第九章 三组分系统	141
§ 9-1 三组分系统的相图表示法	141
§ 9-2 部分混溶的三液体系统	143
§ 9-3 三组分简单低共熔系统	145
§ 9-4 有一个二组分不相合熔点化合物的三组分系统	147
§ 9-5 形成二组分完全混溶固体混合物的三组分系统	148
习题九	150
第十章 电解质溶液的电导	152
§ 10-1 电解质溶液的电导	152
§ 10-2 电导测定的应用	158
§ 10-3 电解质的活度和离子强度	159
§ 10-4 强电解质溶液理论简介	161
习题十	163
第十一章 原电池理论及应用	165
§ 11-1 化学电池	165
§ 11-2 可逆电池热力学	167
§ 11-3 电极电势和标准电极电势	169
§ 11-4 浓差电池 扩散电势	173
§ 11-5 pH值的测定	174
§ 11-6 电势法测定电解质的活度系数	176

§ 11-7 Eh - pH 图	176
习题十一	180
第十二章 界面现象	183
§ 12-1 表面张力	183
§ 12-2 弯曲液面	184
§ 12-3 润湿现象	186
§ 12-4 溶液表面层吸附与表面活性剂	187
§ 12-5 固体表面的吸附	188
§ 12-6 界面双电层	191
习题十二	193
附录 I 国际单位制(SI)	195
附录 II 常用常数	196
附录 III 一些物质的热力学性质	197
附录 IV 习题答案	204

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学研究的对象和内容

物理化学是用物理学方法研究物质化学运动规律的一门科学。热力学是物理化学中用到的3个主要物理理论之一,属于宏观理论。另两个理论是量子力学和统计力学(后者又称统计热力学),属微观理论。

热力学研究热现象与力现象相互关系的一般规律和应用^①。

构成物质的大量分子或其他粒子的混乱、无规则运动称为热运动。由热运动引起的现象称为热现象。温度的变化、与温度变化有关的现象、热功的转换等千变万化的自然界现象都与分子的热运动有关。分子运动越激烈,物体的温度就越高。

通常所称的热力学是指传统的,即经典的热力学,它的研究对象是物质系统的平衡态和可逆过程^②,所以又常把它称为平衡热力学。平衡热力学的两个基本定律,早在上世纪40年代和50年代早期就已正式建立,经过100多年的实践检验和发展,它的理论已十分完善,在各个科学领域中得到了广泛、卓有成效的应用;但它仍有一定的局限性和不足之处,这是因为实际过程都是不可逆过程,实际的状态也未必是平衡态。本世纪40和50年代,在平衡热力学和一些重要实验发现的基础之上,又开始发展起来了非平衡热力学,它直接以非平衡态和不可逆过程为自己的研究对象。本书将予以介绍(第五章)。

将热力学理论用于化学现象的研究和应用,称为化学热力学。

热力学(除非特别申明,主要是指平衡热力学,以后同)理论主要包含两个基本定律,即热力学第一和第二定律。第一定律阐述物质运动和变化过程中能量守恒的规律,第二定律阐述过程的可能性、方向和限度。

热力学是在人类生产的推动下发展起来的。早在第一和第二定律尚未正式建立以前,就有不少人从事永动机的研制^③、热机效率和热功转换关系的研究,从失败和成功的两方面经验中总结出了这两个基本定律。

热力学方法的特点是从平衡态和可逆过程出发导出一些与时间空间无关的状态函数,例如熵函数、吉布斯函数等,来处理实际发生的各种现象和过程,包括化学现象和过程,得出可靠的结论。

热力学理论是研究一些地质过程的得力工具。运用热力学理论可以较好地阐明岩浆的形成和演化。热力学理论能对矿物的形成、共生组合、元素的迁移和富集、地质温度计和压力计的运用等提供依据和解释。

用热力学处理实际问题,优点是结论可靠,缺点是它不过问物质分子的结构和运动状

① 严济慈:《热力学第一、二定律》,人民教育出版社(1978)。

② 是指热力学意义上的可逆过程,不是指一般化学里所称“可逆反应”的可逆,详见§1-4和§2-1。

③ 永动机是不可能造成的,都以失败而告终,详见§1-4和§2-1。

况如何,因而一般不能指望它提供有关物质的结构、过程的机理等方面的知识。它只能对过程的可能性作出回答,不能对过程的现实性作出肯定的结论。例如,用热力学理论推算,氢气和氧气在室温下是能起反应生成水的,但实际上反应不能发生。化学动力学的研究指出,上述反应之所以不能发生是反应速率太小,难以观察到的缘故。

§ 1-2 热力学系统的性质、状态和过程

系统和环境 热力学中把被研究的那部分物质对象称为热力学系统(或体系),简称系统。系统以外、与系统有关联的其他物体称为环境(或外界)。一杯水、一个露头、一个矿体、一块薄片、薄片中的矿物……,都可作为一个系统。

系统常分成三种:与环境之间只有能量交换而无物质交换的,称为封闭系统;既有能量交换又有物质交换的,称为开放(或敞开)系统;能量交换和物质交换两者全无的,称为孤立系统。

封闭系统、开放系统和孤立系统的划分不是固定不变的,可视需要和方便而定。考虑一个大理岩透镜体,如果只关心它在形成以后能够稳定存在的物理化学条件(温度、压力等),它就是一个封闭系统,与它相接触的围岩就是它的环境。但是也可把它同围岩合在一起算作一个整体,它同围岩间的相互作用看作是在这个整体内部发生的,这个系统就是一个孤立系统了。

系统的性质和量 热力学中研究的系统是由大量的分子(或原子、离子等)构成的,称为宏观系统,它的一些性质如温度、压力、体积、电势、折光率、粘度、吉布斯函数……,称为宏观性质,相应的量称为宏观量,以下简称性质和量。

若在系统内的任意部位处系统的性质(温度、压力、密度等)都相同,则称这个系统为均匀系统或均相系统或简单系统。把它称为简单系统的理由是因为它只含有一个均匀的相。含两个和两个以上的相的系统称为两相和多相系统,或称为不连续系统,因为相与相之间在性质上有突变。还有一类系统称为连续系统,例如两端受热不同的金属棒,棒内温度处处不同,但变化是连续的;大气柱中分子的数密度和胶体溶液中胶粒的数密度受地心引力的作用随高度而连续的变化;流动着的液体中液体的线速度、质量密度、单位体积里的熵等性质都是空间坐标的函数;因而这些系统都属于连续系统。

本书将对混合物和溶液这两种系统的名称的使用加以限制。系统中任一物质都可用同种热力学方法处理、无需区分溶剂和溶质的,称为混合物。系统中若有某一物质需与其他物质区分为溶剂和溶质并需用不同热力学方法处理的,称为溶液。混合物和溶液都是均匀系统。混合物可以是气态、液态或固态,溶液则限于液态或固态。把气体混合物称为溶液是不妥的。把各固体组成成分彼此可按任意比例均匀混合的系统,如钾长石—钠长石系列,称为完全互溶的固态溶液,也是不妥的。

宏观量可以分成以下两类:

广延量 与系统中物质的量成正比的,称为广延量。广延量具有加和性,亦即系统的某广延量等于系统各部分的该广延量的总和。体积、质量、热容、内能等是广延量。

强度量 与系统中物质的量无关。温度、压力、密度、比热容、化学势等是强度量。

两个广延量相除后得到的是一个强度量,例如,质量 m 被体积 V 除后得到的质量密度

(m/V) 是强度量。

状态和状态函数 当系统的各种性质都同时具有确定的数值时, 就称该系统处于某一状态。如果这些性质中的一个或多个发生了变化, 就意味着系统的状态发生了变化。也就是说, 热力学中是用系统的性质和相应的量来确定 (或者说来描述) 系统的状态和状态的变化的。反过来说, 如果系统的状态确定了, 系统的一切性质也就完全确定了。由于决定系统状态的这些性质同系统的状态之间有着这样的依从关系, 所以就把系统的这些性质和相应的量称为状态性质和状态变量或状态函数。系统的温度、压力、体积、密度、吉布斯函数、熵等都是状态函数。功和热不是系统固有的性质, 所以不是状态函数 (详见 § 1-4)。

状态函数具有以下两个重要性质。

(1) 它的数值只由系统当时所处的状态决定, 而与系统的过去经历无关。以系统的体积为例, 一旦系统的状态确定了, 体积的数值也就完全确定了 (例如 2 m^3), 不管这个数值 (2 m^3) 是从过去怎样的数值变来的和怎样变来的。

(2) 系统的状态改变时, 状态函数的改变量只与它在终态和始态时的数值有关, 而与系统从始态过渡到终态时所用的方法、方式或步骤无关。例如, 倘若指定了系统在始态和终态时的温度分别是 20°C 和 35°C , 则温度的改变量就被确定。但是从 20°C 变至 35°C , 可采用不同的方法和步骤。例如, 将系统加热, 使它从 20°C 直接升温至 35°C ; 将它先冷却至 20°C 以下的某一温度, 再加热使之升温至 35°C ; 也可先将它升温使之超过 35°C , 然后再冷却至 35°C …… , 不论采用怎样的方法和步骤, 只要系统的始态和终态规定为 20°C 和 35°C , 温度的变化就只能是 15°C , 而不是什么别的值。

系统的各个性质之间不是彼此孤立而是有着一定的相互联系的, 通常只需选用为数不多的几个变量就足以确定系统的状态了。对于一定量的纯物质, 通常只需选用二个变量, 例如选用温度、压力、体积三个变量中的任意二个; 对只含一种溶质的溶液, 可选用温度、压力和浓度三个变量。一旦系统的状态被确定后, 系统的一切其他性质也就完全确定了。

描述系统的状态时, 通常尽量选用强度量作变量。

平衡状态 系统到达某一状态后若满足下列两个要求, 则称该状态为热力学平衡状态, 简称平衡状态或平衡态。

(1) 系统的各热力学性质都具有确定的数值, 且不再随时间改变。

(2) 将系统与其环境隔离后, 亦即使它同环境之间不再有物质交换和能量交换之后, 系统的状态同隔离前完全一样而没有任何变化。

要使一个系统处于平衡状态, 应同时满足下列条件。

(1) **力学平衡条件** 系统处于平衡状态时, 系统的压力必须不随时间改变, 系统内各部分的压力必须处处相同, 否则, 系统不可能处于平衡状态。若器壁不是刚性的, 除了系统内部的压力必须处处相等外, 还必须使系统的压力同环境的压力保持相等。否则, 系统的体积将由于内外压力不同而不能保持不变, 系统也就不处于平衡状态了。此称力学平衡条件。

(2) **热平衡条件** 系统处于平衡状态时必须保持自身的温度不变, 系统内部的温度必须处处相等。若系统与环境之间未隔以绝热壁, 还应使系统与环境的温度保持相等, 否

则系统不可能处于平衡状态。此称热平衡条件。

若系统A和B各自同系统C处于热平衡状态，则A与B必互呈热平衡。这一论断有时称为热力学第零定律。它是量热学和测温学的依据。

(3) 化学平衡条件 系统处于平衡状态时，系统内的化学反应必须停止，或者正、逆反应进行的速率相等。判断反应是否已达平衡可每隔一段时间从系统中取样分析，若历次测定的组成不变，表明系统已达到了化学平衡状态。热力学中将会给出判断化学平衡的普遍方法（第二和第三章）。附带指出，相平衡条件可当作化学平衡条件的特例来看待，见§2-10。

定态 系统到达定态时需满足下列2个要求：

- (1) 系统的宏观量可与系统内的空间位置（坐标）有关而与时间无关。
- (2) 将系统与其环境隔离后，系统的性质将会发生变化，直至系统达到平衡状态。

将金属棒一端加热并保持两端的温度差不变，棒内温度将会处处不同，而且都不随时间变化；但当把它与其环境隔离后，棒内各处温度将会发生变化并趋于相同。因此，隔离前的金属棒不是处于平衡态而是处于非平衡定态，简称定态。

过程 系统从一个状态（始态）变至另一状态（终态）称为热力学过程，简称过程。系统从始态到终态的转变常可借助不同的方法、方式或步骤经过不同的经历来完成。每种经历称为一个途径。

过程发生时，系统至少有一个量发生了变化。将一定量氢气在温度不变条件下压缩（或膨胀）至某一体积，系统的温度和物质的量虽未变化，但压力、体积等性质却变了，所以这是一个过程。将 100°C 、 101.325 kPa 的 $1\text{ mol H}_2\text{O(l)}$ 蒸发为同温同压的水蒸气时，系统的温度和压力没有变化，但 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的物质的量（减少）和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的物质的量（增多）

却变化了，系统的体积、内能等性质也变化了，所以这也是发生了一个过程。化学反应进行时，参与反应各物质的量会发生变化，其他一些性质（温度、压力、内能等等）也会跟着变化，所以化学变化也是热力学过程。物体的下落，热机的运转，炸药的爆炸，矿物或矿床的形成，元素的迁移和富集，岩浆的演化，金刚石的人工合成，生理过程和生命现象，等等都是热力学过程的例子。

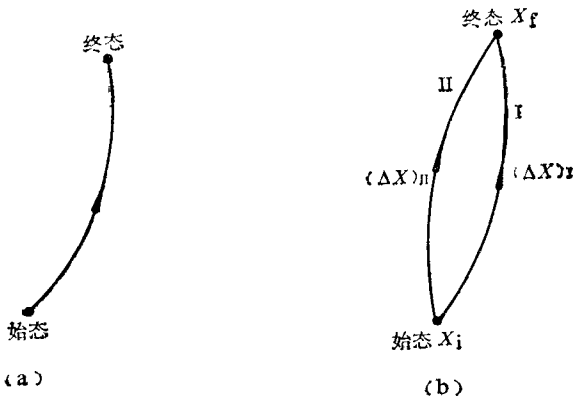


图 1-2-1

为了简明，常用一个带有箭头的线段表示一个过程或途径，箭头是自始态指向终态，如图1-2-1(a)所示。图(b)中两条线段I和II代表两个不同的途径。

设 X 是系统的任一状态函数（即状态函数），在始态时是 X_i ，终态时是 X_f ，则按照前面关于状态函数性质的论述，知 X 的改变量 ΔX 只能有唯一的值，即：

$$\Delta X = (X_f - X_i)_I = (X_f - X_i)_{II} = \dots$$

式中右下标I和II是指沿途径I和II。

系统经过一系列变化后又返回始态的过程称为循环过程。系统完成一个循环后，系统的一切状态性质都未改变，因而有：

$$\oint dX = 0。$$

式中 $\oint$ 号表示沿循环途径的积分。

热和功不是状态函数，因而不具有上述性质（详见§1-4）。

准静态过程 无限慢地进行的过程称为准静态过程^①。因为准静态过程是无限慢地进行的，所以系统的性质的变化必是无限小地、连续地进行的，系统从始态必是经历一系列、无限多的平衡状态而到达终态的。因为准静态过程不存在速率问题，所以用数学处理时就较为方便。如果准静态过程同时又是无摩擦^②的，数学处理就更方便了。无摩擦的准静态过程就是可逆过程（详见§1-4和第二章）。

热力学的主要任务之一是计算千千万万实际过程中状态函数的改变量。由于实际过程都不是可逆过程，计算起来是极其麻烦的。为了解决这个问题，可另行设计一可逆途径来代替原有的不可逆途径，使系统尽量慢地摩擦尽量小地从同样的始态过渡到同样的终态，用这新设计的途径就可方便地算得状态函数的改变量，因此不再存在速率和摩擦的问题而使运算简化了。这样算得的结果也就是实际途径应有的结果。为什么？这是状态函数的特性决定的：当系统的始态和终态指定后，状态函数的改变量就完全确定了，不论按什么途径（可逆的或者不可逆的）算得的结果都应该是相同的。这是热力学方法的一个特点。热力学公式中不含时间变数、速率变数^③以及与摩擦有关的变数，原因也在于此。

§1-3 状态方程

到达平衡状态时，系统的温度、压力、体积和物质的量之间存在着一定的数学关系，表出这种关系的数学方程式称为状态方程。

理想气体的状态方程

$$pV = nRT。 \quad (1-3-1)$$

式中 p 是气体的压力，SI单位是帕斯卡，简称帕，符号Pa。Pa与过去曾用、现已废除的单位〔标准〕^④大气压（atm）和巴（bar）之间的关系是：

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.98692 \text{ atm}。$$

V 是气体的体积，SI单位是立方米，符号是 m^3 。国家标准(GB)中把升（L或l）列为可与SI单位并用的单位，与SI单位的关系是：

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3，$$

n 是物质的量（amount of substance），是国际协定的七个基本量之一，它的SI单位是摩尔〔尔〕^⑤（mole），符号是mol。

① 准是极相似的意思。

② 这里所谓的摩擦是指广义的，包括电阻、粘度等。

③ 非平衡热力学除外。

④ 方括号内的字省去后，即得该名称的简称。这一书写方式，将贯穿本书的各章。

T 是热力学温度。它的SI单位名称是开[尔文],符号是K(Lord Kelvin,1824—1907)。它与摄氏温度间的关系是:

$$t = T - T_0, \quad T_0 = 273.15 \text{ K}.$$

273.15 K不是水的三相点的热力学温度,而是比后者低0.01 K。摄氏温度的单位名称是摄氏度,符号是℃。

R 是摩尔气体常数。它的单位和数值可按下法得到。考虑1 mol理想气体,热力学温度为273.15 K,压力为101325 Pa,测得此时的体积为0.0224138 m³,代入式1-3-1中,得:

$$\begin{aligned} R &= pV/(nT) = 101325 \text{ Pa} \times 0.0224138 \text{ m}^3 / (1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}) \\ &= 8.31441 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.31441 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (1-3-2)$$

若 p 、 V 选用其他的单位(包括已经废弃的单位,如卡), R 将会具有不同的单位和数值,见下表。

单 位	dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹	dm ³ bar K ⁻¹ mol ⁻¹	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
数 值	0.0820575	0.0831447	1.98717

理想气体混合物的状态方程是:

$$pV = \sum_B n_B RT. \quad (1-3-3)$$

式中 n_B 是理想气体混合物中任一气体B的物质的量, $\sum_B$ 表示取和时应遍及混合气体中的每一气体。

按照GB(国家标准),气体混合物中气体B的分压力 p_B (不论理想或非理想气体)与混合气体的压力 p 之间的关系,由下面的式子定义:

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B p \quad \text{或} \quad p_B/p \stackrel{\text{def}}{=} x_B, \quad (1-3-4)$$

$$p \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B p_B. \quad (1-3-5)$$

式中def是定义(definition)的意思。 x_B 是气体B的物质的量分数(或称摩尔分数),等于 $n_B/\sum_B n_B$ 。对于理想气体混合物,利用关系式1-3-3,有:

$$p_B = x_B p = (n_B/\sum_B n_B) (\sum_B n_B RT/V) = n_B RT/V. \quad (1-3-6)$$

式1-3-5就是通常所称的分压定律:气体(不限理想气体)混合物的压力等于组成它的各气体的分压力之和;不过,这里是以定义的方式给出的。式1-3-6说明,理想气体混合物中各气体的分压力既可从混合物的压力 p ,也可从混合物的体积 V 来求算。式1-3-6还说明,理想气体混合物中气体B的分压力就是它单独存在、它的温度和体积与气体混合物的相同时所具有的压力。

仿照1-3-4式,可以定义另一与分压力相对应的物理量:分体积^①,它的定义和它与

① GB3102.8—86中没有给出分体积的名称和定义,只给出了体积分数的定义和名称。鉴于分体积的概念使用甚广,而且与后面§1-7中所讲的偏摩尔体积的概念不相矛盾,这里就这样定义和使用了。

总体积之间的关系是:

$$V(B) \stackrel{\text{def}}{=} x_B V \quad \text{或} \quad V(B)/V \stackrel{\text{def}}{=} x_B, \quad (1-3-7)$$

$$V \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B V(B). \quad (1-3-8)$$

式中 V 是混合物 (不限气、液或固体, 也不限理想和非理想) 的体积, $V(B)$ 是混合物中物质 B 在其温度和压力与混合物的温度和压力相同时所占有的体积, 称为混合物中物质 B 的分体积。式1-3-7是说, 混合物中物质 B 的分体积与混合物的总体积之比 等于 B 的物质的量分数 x_B 。式1-3-8是说, 混合物的体积等于混合物中各物质的分体积 之和, 与前面讲的分压定律恰相对应; 这里也是以定义方式给出的。

现在把1-3-7式用于理想气体混合物, 得到:

$$V(B) = x_B V = (n_B / \sum_B n_B) (\sum_B n_B RT / p) = n_B RT / p. \quad (1-3-9)$$

此式说明理想气体混合物中气体 B 的分体积可从混合物的温度和压力 来计算。此式 也说明, 理想气体混合物中气体 B 的分体积就是它单独存在、它的温度和压力与混合物的相同时所具有的体积, 即纯气体 B 的体积 $V^*(B)$ (星号*表示纯物质)。这一结论 不适用于真实气体, 也不适用于固体或液体的混合物。一般地讲, $V^*(B)$ 与 $V(B)$ 是不相等的。

Van der Waals方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT, \quad (1-3-10)$$

$$(p + n^2 a/V_m^3)(V - nb) = nRT. \quad (1-3-11)$$

式中 V_m 是 1 mol 气体的体积, 即摩尔体积。 a 、 b 称为 van der Waals 常数, 都是有量纲的; 作为练习, 请读者自己找出它们的量纲。 a 、 b 的数值随气体 而异。1-3-10 式适用于 1 mol 的气体, 1-3-11 式在气体的物质的量为 n 时适用。van der Waals 方程是真实气体状态方程中最简单的, 是将理想气体的状态方程稍作修改后得到的。

维里(Virial)方程

$$pV_m = (1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots) RT \quad (1-3-12)$$

或
$$pV_m = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots. \quad (1-3-13)$$

式中常数 B 、 C 、 D ... 称为第二、第三、第四维里系数, 常数 $B' = B$, $C' \neq C$, $D' \neq D$; C' 、 D 不称为维里系数。式1-3-12与1-3-13的区别是前者比后者收敛得快些。在统计力学中, 维里系数有一定的物理含义。

对比方程

$$(p_r + 3/V_r^2)(V_r - 1/3) = (8/3)T_r. \quad (1-3-14)$$

其中
$$p_r = p/p_c, \quad V_r = V/V_c, \quad T_r = T/T_c. \quad (1-3-15)$$

p_c 、 V_c 、 T_c 是临界压力、临界体积和临界温度, p_r 、 V_r 、 T_r 称为对比压力、对比体积和对比温度。式1-3-14称为对比方程, 它的特点是方程中不显含气体的特性常数, 但在用它作具体的求算时需先有临界参数 p_c 、 V_c 、 T_c 的数据。

§ 1-4 热、功和气体膨胀功

热 热是能量传递的一种形式, 只能在温度不同的物体之间或同一物体内部温度不同的

部位之间进行能量传递的过程中出现,所以不是系统的固有性质,因而不是状态函数。热可与其他形式的能量如机械能、电能等相互转化。

在SI中,热量的单位名称是焦[耳],符号是J,它与已被废除的单位卡(cal)之间的关系是:

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}.$$

本书规定,系统从环境吸收的热量为正值,释放给环境的热量为负值。有些书刊上规定与此相反。

功 功也是能量传递的一种形式,也不是状态函数。功有多种,机械功、电磁功、表面功,等等。本节将着重讨论膨胀功,它属机械功。

SI中,功的单位是焦[耳]。

本书规定,环境对系统所作的功(系统得到能量)为正值,系统对环境所作的功(系统失去能量)为负值。

无限小量的功(微功)可表成:

$$\delta W = Y dy, \quad (1-4-1)$$

式中Y是广义力(强度量),dy是广义位移(广延量)。因为功不是状态函数,故把微功表成 δW ,而不表成dW^①。如为机械功,1-4-1式变为:

$$\delta W = F_e dl, \quad (1-4-2)$$

式中dl是无限小位移, F_e 是作用于物体上的外力(右下标e是“外”的意思,external), F_e 的方向应与位移的方向一致。如为电功,Y就是电压(电势差),y就是电荷量。如为表面功,Y就是表面张力,y就是表面积。

气体膨胀功 考虑一带活塞的圆筒(图1-4-1),内充气体。活塞上每单位面积所受的外力设为 p_e ,活塞所受总外力为 $p_e A$,A是活塞的面积。假定活塞本身没有质量并与筒壁之间没有摩擦力。若气体膨胀使活塞移动一无限小距离dl,则气体所作的微功为:

$$\delta W = -p_e A dl = -p_e dV, \quad (1-4-3)$$

式的右端冠以负号,是为了符合前面所述的关于功的正负号的规定,读者可自行验证之。

一般说来, p_e 与V之间不存在确定的函数关系,或者难于表出这种函数关系,所以要积分1-4-3式不是常常可以做到的。但有两种简单的情况可以积分。一种情况是 p_e 在过程中保持恒定,于是有:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -p_e \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_e (V_2 - V_1) = -p_e \Delta V. \quad (1-4-4)$$

W的值可由p-V图中水平直线下的面积所代表(图1-4-2)。另一种可积分的情况是,气体膨胀是无限慢、无摩擦即可逆地进行的,膨胀过程中的每一时刻,气体的压力(p_i)只比外压力(p_e)大无限小d p ,即:

$$p_e = p_i - dp.$$

代入1-4-3式中,得:

$$\delta W = -p_e dV = -(p_i - dp)dV = -p_i dV.$$

此处已忽略了二阶无限小量d p dV。因为 p_i 就是系统的压力p,所以

① 有些书刊上仍把微功表成dW。

$$\delta W = -p dV, \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1-4-5)$$

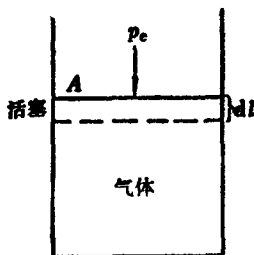


图 1-4-1 气体的膨胀

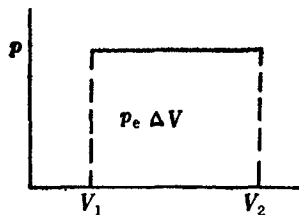


图 1-4-2 恒压膨胀功

因为 p 、 V 都是系统自身的变数^①，当系统、系统经历的途径和始、终态被指定后， p 、 V 间便会有确定的函数关系（通常为一条曲线，如图1-4-3所示），1-4-5式就会有确定的积分值。例如，对于理想气体恒温可逆膨胀，利用理想气体状态方程（式1-3-1），可得：

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} (nRT/V) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = -nRT \ln(V_2/V_1) \\ &= -nRT \ln(p_1/p_2). \end{aligned} \quad (1-4-6)$$

若气体作恒压可逆膨胀，由1-4-5式直接得：

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V.$$

应当注意，此式的含义是与1-4-4式不相同的。

从1-4-4式可知，功不是状态函数，因为当始态、终态指定后，外压 p_e 并未固定，仍可采取不同的值，因而 W 也就不具唯一的确定值了。从式1-4-5也可看出，在始态和终态指定后，由于 p 随 V 变化的函数关系仍未给定，所以 W 的值也不是唯一地固定的。只当始态、终态固定，并给出了 p 、 V 间的具体函数关系，即指定了具体的途径后， W 的值才能是唯一地确定的。可见，功不是状态函数，而与途径有关（可称它为途径函数）。

为使功不是状态函数这一重要概念易于掌握，下面通过一具体例子用计算再来加以说明，并从中引出一些重要的结论。

使4mol理想气体在27℃恒温下自 4×101.325 kPa膨胀至101.325 kPa。这一过程可通过多种方式（即途径）实现，例如：

（1）使外压力自 4×101.325 kPa减为101.325 kPa，即气体自始态（ 4×101.325 kPa，24.6 dm³，27℃）一次膨胀至终态（101.325 kPa，98.4 dm³，27℃），功的值由图1-4-4中水平直线ab下的面积所代表，也可按下式算得：

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_e \Delta V = (101325 \text{ Pa})(98.4 \text{ dm}^3 - 24.6 \text{ dm}^3) \\ &= -101325 \times 73.8 \text{ Pa dm}^3 = -7.477 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

负值表示气体膨胀时是对环境作功，系统失去能量。

（2）外压力分三次减少，每次减少101.325 kPa，气体分三步自始态膨胀至终态，功

① 凡属系统自身的变数都一律不加下标。例如， p_1, V_1, T_1 等等，都不加下标；而为 $p, V, T \dots$ 。