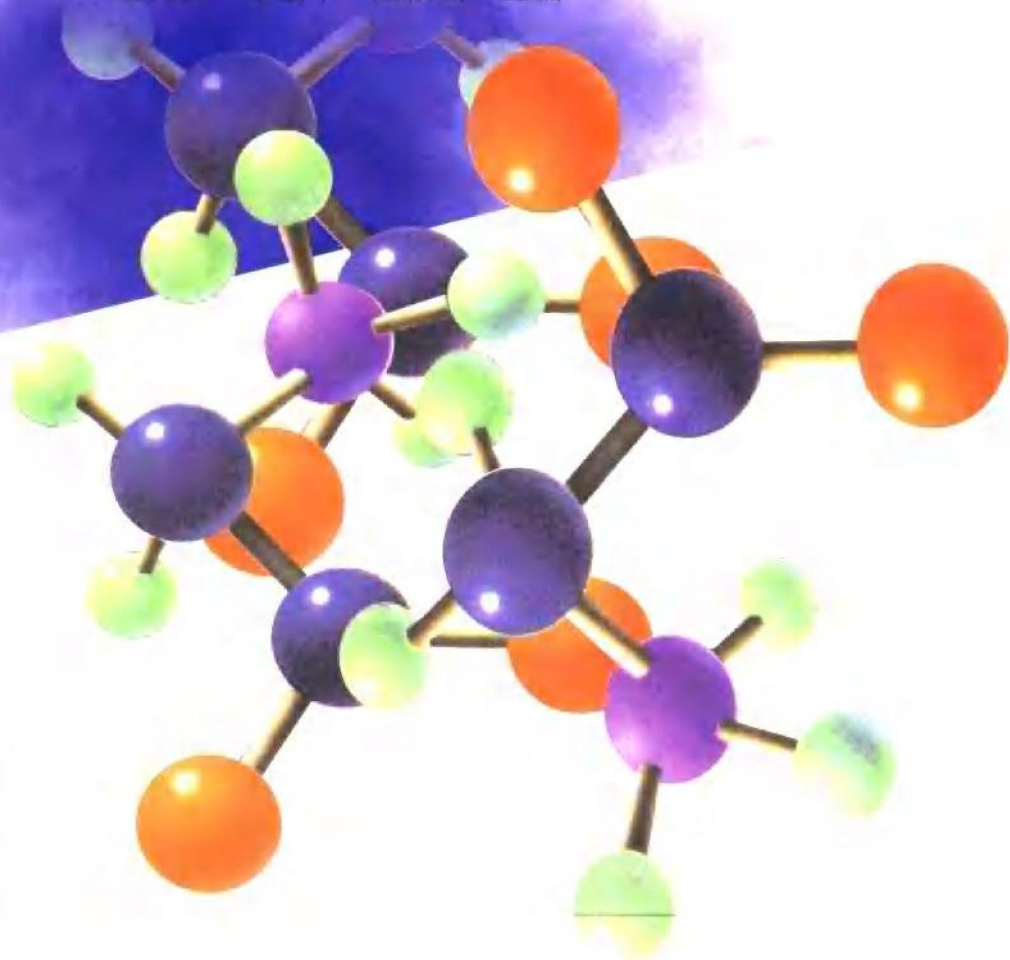


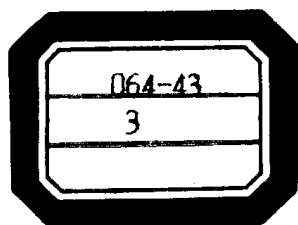
高等院校选用教材系列

物理化学

董元彦 李宝华 路福绥 主编



科学出版社



1759670

物 理 化 学

董元彦 李宝华 路福绥 主编

071/57/26



科 学 出 版 社

1 9 9 8



北师大图书 B1379687

内 容 简 介

本书为面向 21 世纪教学改革的高等农业院校“物理化学”课程的教科书,内容包括化学热力学、电化学、化学动力学与光化学、表面化学、胶体化学五篇共 15 章。根据学科的发展和面向 21 世纪教学改革的要求,适当强化了化学动力学、表面化学和胶体化学的内容。全书内容分为三个层次,第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,用星号标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用小字印刷,供学生阅读参考。

本书的主要阅读对象是土壤及植物营养、环境资源、食品科学、生命科学、农药、植物保护、生理生化、畜牧兽医等专业的本科生,也可供生物、林业、医学、轻工等专业的本科生或部分专业的研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/董元彦等主编. -北京:科学出版社,1998. 7
(高等农业院校教学用书)

ISBN 7-03-006472-0

I. 物… II. 董… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 28112 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 7 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1998 年 7 月第一次印刷 印张:16

印数:1—5 500 字数:366 000

定价:22.00 元

前 言

本书为高等农业院校“物理化学”课程的教科书,适用于土壤和植物营养、环境资源、食品科学、生命科学、农药、植物保护、生理生化、畜牧兽医等专业,也可供综合大学和师范院校生物系及林业、医学、轻工业等各类院校和部分专业研究生及教师参考。

全书分为化学热力学、电化学、化学动力学和光化学、表面化学、胶体化学五篇共 15 章。根据学科的发展和面向 21 世纪教学改革的要求,适当强化了化学动力学、表面化学和胶体化学的内容,精简了经典热力学部分,增加了非平衡态热力学、相平衡、生物电势和膜电势、化学电源、凝胶等章节。全书内容分为三个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,用星号标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用小字印刷,供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪的教学改革进程中诞生的。编者力求使本教材具有较高的水平,具有科学性和系统性。同时也能反映化学学科的新进展,展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系,具有先进性和一定的趣味性。本书强调概念准确,着重阐明物理意义,避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

由于水平所限,本书与编者的期望尚有不少差距,书中谬误之处难免,欢迎读者批评指正。

参加本书编写的有董元彦(华中农业大学,绪论,第 7,8,9 章)、李宝华(沈阳农业大学,第 1,2 章)、路福绥、李丽芳、盛峰(山东农业大学,第 14,15 章)、杨丽华、马晶军(河北农业大学,第 5,6 章)、杨亚提、赵海双(西北农业大学,第 10,11 章)、康立娟、吕晓丽(吉林农业大学,第 3,4 章)、窦跃华、王静(南京农业大学,第 12,13 章)。全书最后由董元彦、李宝华、路福绥修改通读、定稿。黄天栋教授为本书编写提出了许多宝贵建议,在此表示感谢。

编 者

1997 年 10 月

《物 理 化 学》编委会

主 编 董元彦 李宝华 路福绥

副主编 杨丽华 杨亚提 康立娟 窦跃华

编 委 马晶军 王 静 吕晓丽 李丽芳

赵海双 盛 峰

目 录

绪 论	(1)
-----	-----

第一篇 化学热力学

第一章 化学热力学基础	(4)
-------------	-----

1.1 热力学的能量守恒原理	(4)
1.2 可逆过程与最大功	(6)
1.3 热与过程	(8)
1.4 理想气体的热力学	(9)
1.5 化学反应热效应	(11)
【阅读材料】微量量热法测定生物活性	(15)
1.6 自发过程的特点与热力学第二定律	(16)
1.7 熵增加原理与化学反应方向	(17)
1.8 化学反应的熵变	(23)
*1.9 熵的统计意义	(24)
【阅读材料】非平衡态热力学——耗散结构理论简介	(26)
习题	(31)

第二章 自由能、化学势和溶液	(32)
----------------	------

2.1 Gibbs 自由能判据	(32)
2.2 Gibbs 自由能与温度、压力的关系	(33)
2.3 ΔG 的计算	(35)
2.4 多组分体系热力学——偏摩尔数量	(36)
2.5 化学势	(38)
2.6 气体的化学势与标准态	(40)
2.7 溶液中各组分的化学势	(41)
*2.8 稀溶液的依数性	(45)
【阅读材料】土壤养分势与水势	(49)
习题	(51)

第三章 相平衡	(52)
---------	------

3.1 相律	(52)
3.2 单组分体系	(54)
3.3 二组分双液体系	(56)
*3.4 二组分固-液体系	(62)
习题	(64)

第四章 化学平衡	(65)
4.1 化学反应的限度	(65)
4.2 化学反应定温式及化学反应的平衡常数	(66)
4.3 平衡常数的测定和计算	(69)
4.4 影响化学平衡的因素	(71)
* 4.5 生化反应的标准态和平衡常数	(72)
习题	(74)

第二篇 电化学

第五章 电解质溶液	(75)
5.1 离子的电迁移	(75)
5.2 电导及其应用	(77)
5.3 强电解质溶液的活度及活度系数	(83)
* 5.4 强电解质溶液理论	(85)
习题	(87)
第六章 可逆电池电动势	(88)
6.1 可逆电池	(88)
6.2 电极电势	(90)
6.3 可逆电池热力学	(93)
6.4 电池电动势的测定及其应用	(95)
* 6.5 电子活度及 pH-电势图	(101)
* 6.6 生化标准电极电势	(104)
习题	(105)
* 第七章 不可逆电极过程	(107)
7.1 分解电压	(107)
7.2 极化现象和超电势	(108)
7.3 极谱分析原理	(112)
7.4 金属腐蚀与防护	(114)
7.5 化学电源	(116)
思考题	(118)

第三篇 化学动力学和光化学

第八章 化学动力学	(119)
8.1 基本概念	(119)
8.2 简单级数反应	(121)
8.3 温度对反应速率的影响	(124)
8.4 复合反应及近似处理	(126)

8.5 化学反应速率理论	(130)
*8.6 快反应和现代化学动力学研究技术	(133)
8.7 催化剂	(135)
*8.8 酶催化反应动力学	(138)
习题	(141)
*第九章 光化学	(143)
9.1 光化学反应的基本规律	(143)
9.2 光化学反应的初级过程	(144)
9.3 光化学反应的次级过程和量子效率	(146)
9.4 光化学反应的动力学	(148)
【阅读材料】	(150)
习题	(151)

第四篇 表面化学

第十章 液体表面	(152)
10.1 表面 Gibbs 自由能	(152)
10.2 弯曲液面的特性	(155)
10.3 溶液的表面吸附	(159)
*10.4 表面膜	(161)
10.5 表面活性物质	(164)
*10.6 胶束和液晶	(165)
习题	(169)
第十一章 固体表面	(169)
*11.1 固体表面特性	(169)
11.2 气固界面吸附	(170)
11.3 液固界面吸附	(176)
11.4 润湿作用	(178)
习题	(182)

第五篇 胶体化学

第十二章 溶胶	(183)
12.1 分散体系	(183)
*12.2 溶胶的制备与净化	(184)
12.3 溶胶的光学性质	(186)
12.4 溶胶的动力学性质	(188)
12.5 溶胶的电学性质	(192)
12.6 溶胶的流变性质	(198)
12.7 溶胶的稳定性与聚沉	(200)

习题.....	(203)
第十三章 乳状液与泡沫	(204)
13.1 乳状液的类型.....	(204)
13.2 乳状液的稳定性与乳化.....	(205)
13.3 乳状液的转型与破坏.....	(208)
* 13.4 微乳状液	(209)
13.5 泡沫.....	(210)
习题.....	(211)
第十四章 高分子溶液	(212)
14.1 高分子溶液.....	(212)
14.2 高分子化合物的相对分子质量.....	(213)
14.3 溶液中的高分子.....	(216)
14.4 高分子溶液的性质.....	(219)
14.5 高分子电解质溶液.....	(225)
14.6 高分子对胶体稳定性的影响.....	(227)
* 14.7 高分子物质的降解	(230)
习题.....	(231)
第十五章 凝胶及膜平衡	(232)
15.1 凝胶.....	(232)
15.2 胶凝作用.....	(233)
15.3 凝胶的性质.....	(234)
* 15.4 凝胶在科学研究中的应用	(238)
15.5 Donnan 平衡	(240)
习题.....	(243)
附录	(244)
I 298.15K, $p^{\ominus}=10^5\text{Pa}$ 下,一些物质的标准热力学数据	(244)
II 一些有机化合物在 298.15K, $p^{\ominus}=10^5\text{Pa}$ 下的热力学数据	(244)
III 298.15K,标准压力 $p^{\ominus}=10^5\text{Pa}$ 下,标准电极电势	(247)

绪 论

任何化学变化的发生,总是伴随有物理变化,例如温度、体积、压力、浓度、颜色的改变,及相变化、光效应、电效应等。反之,发物理变化也可能导致化学变化的发生,影响化学变化的进行。化学变化与物理变化有紧密的相互联系,人们在考察、研究这种联系的过程中,逐步形成了物理化学这门学科。物理化学是化学学科的一个重要分支,是从物理变化与化学变化的联系入手,大量运用物理学的理论和手段,研究化学变化的基本规律。

1. 物理化学的主要任务 物理化学的主要任务有以下三个方面。

(1) 化学反应进行的方向和限度,是化学热力学要解决的问题。

在一定条件下,一个化学反应能否发生;向哪个方向进行;进行到什么程度为止;温度、压力、浓度等因素的变化对化学反应有什么影响;化学反应的热效应和可利用的能量是多少;这些问题都是化学热力学研究的范畴。

(2) 化学动力学研究的对象是化学反应的速率和机理,解决化学反应以什么速率进行;浓度、温度、压力、催化剂等各种因素对反应速率有何影响;反应的机理(历程)是什么;如何控制反应使之按预期的方式进行等问题。

化学热力学的研究可以解决反应可能性的问题,化学动力学的研究则解决反应的现实性问题。

(3) 结构化学和量子化学研究物质的结构和性质的关系,从微观角度探讨物质的性质及变化的规律性。本书不包括这部分内容,有需要者可查阅物质结构、结构化学、量子化学等教材。

物理化学中还包括光化学、电化学、胶体化学等许多分支,这些内容对农业院校的学生也非常重要,它们的原理和方法仍属于化学热力学、化学动力学和结构化学的范围。

2. 物理化学与农业科学、生物科学 物理化学是一门基础学科,内容严谨,逻辑性强,是研究化学变化规律的科学。在生物、电子和计算机时代的 21 世纪,物理化学所具有的基础性、理论性、先导性和综合性的特点,使之成为农业生产和农业科学发展的一块重要基石,在生物化学、土壤化学、食品化学、环境化学、农药学、动物医学等许多领域中起着重要的作用。

例如植物营养、植物生理、土壤化学中用到的水势、养分势等就是从化学势的概念发展而来的。非平衡态热力学的建立为说明生物进化、生命体的变化提供了理论基础。酶催化动力学、土壤体系的吸附-解吸动力学、农药降解动力学、食品保鲜、污染物在环境中的运动迁移等研究更是直接采用了物理化学的理论和方法。结构化学、量子力学在生物化学上的应用已发展成量子生物学这一门新的交叉学科。模拟光合作用、模拟生物固氮等研究为农业生产的发展开辟了新的天地,而这些研究都离不开物理化学。总之物理化学与农业科学、生物科学相互交叉、渗透、结合,发展出许多边缘学科,有了重大的突破。

3. 物理化学课程的学习方法 物理化学是一门理论性很强的基础课程。通过对这门课程的学习,不仅要掌握该学科的基本内容和基本规律,更重要的是通过学习,掌握辩证

唯物主义的世界观和方法论,提高分析问题和解决问题的能力。

普通化学、分析化学、有机化学、物理学和高等数学是学习物理化学的先修课程,在学习物理化学时,必须熟练、综合地运用这些先修课程的知识,并加深对这些课程的理解。

物理化学中涉及的公式很多,切忌死记硬背,必须掌握公式的物理意义与运用条件,通过练习和习题,学会准确、灵活地运用这些公式。

实验是物理化学课程的重要环节。通过实验,不仅要掌握一些基本方法和基本技能,还要学习提出问题,考虑问题以及安排切实的路线来解决问题的方法。

学生学好物理化学课程,不仅是在知识上的积累和加强,而且在素质和能力上也会得到较大的提高。

4. 反应进度 反应进度是物理化学中的一个重要物理量。反应进度 ξ 用以表示反应进行的程度。

对一任意化学反应
$$aA + bB \longrightarrow gG + hH \quad (1)$$

可表示为
$$0 = \sum_B \nu_B R_B \quad (2)$$

ν_B 是反应物或产物 R_B 的化学计量系数,相应于式(1)所表示的反应计量方程式 $\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$, $\nu_G = g$, $\nu_H = h$ 。化学计量系数量纲为 1,对于产物为正,对于反应物为负。

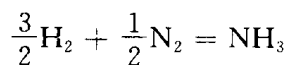
在反应开始时,各物质的量为 $n_B(0)$ 。随反应进行到时刻 t ,反应物的量减少,产物的量增加,此时各物质的量为 $n_B(t)$ 。显然各物质的量的增加或减少,均与其化学计量系数有关。反应进度 ξ 定义为

$$\xi = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (3)$$

ξ 的量纲是 mol。从式(3)可以看出, $\xi = 1\text{mol}$ 的物理意义是有 $a\text{mol}$ 的反应物 A 和 $b\text{mol}$ 的反应物 B 参加反应完全消耗,可以生成产物 $g\text{mol}$ 的 G 和 $h\text{mol}$ 的 H。

例如合成氨反应
$$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$$

反应进度 $\xi = 1\text{mol}$,表示 3mol H_2 与 1mol N_2 完全反应,生成 2mol NH_3 。反应进度 ξ 与该反应在一定条件下达到平衡时的转化率没有关系。若将合成氨的反应计量方程式写为



反应进度 $\xi = 1\text{mol}$,则表示消耗了 $\frac{3}{2}\text{mol}$ 的 H_2 和 $\frac{1}{2}\text{mol}$ 的 N_2 ,生成 1mol NH_3 。所以反应进度与反应计量方程式的写法有关,它是按计量方程式为单元来表示反应进行的程度,而且用反应体系中的任意一种物质的变化量来表示,所得的值均相同。故国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议在化学计算中采用反应进度。

式(3)可以改写为

$$n_B(t) = n_B(0) + \nu_B \xi \quad (4)$$

由于 $n_B(0)$ 与 ν_B 均为常数,故微分得

$$dn_B(t) = \nu_B d\xi \quad (5)$$

若考虑某一时间段 $t_2 \sim t_1$ 内, B 物质的量的变化,将式(5)取定积分得

$$\Delta n_B = \nu_B \Delta \xi \quad (6)$$

$\Delta \xi$ 为反应进度变量。式(3)中的反应进度 ξ ,就是从反应开始时到时刻 t_2 时间段内($t_2 - t_0$)

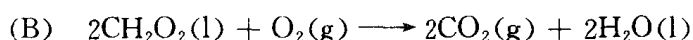
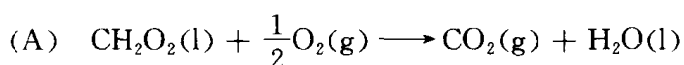
的 $\Delta\xi$ 。

在普通化学中,已知反应的定压热效应即为焓变 ΔH , ΔH 与参加反应的物质质量有关,即与反应进度变量 $\Delta\xi$ 有关

$$\Delta H = \Delta\xi \cdot \Delta_r H_m \quad (7)$$

$\Delta_r H_m$ 表示反应的摩尔焓变。下标 m 表示反应进度变量 $\Delta\xi=1\text{mol}$;下标 r 表示反应(reaction),若是生成反应,则用 f(formation)为下标,若是燃烧反应,则用 c(combustion)为下标。 $\Delta_r H_m$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 ΔH 的单位是 J,二者是不同的。

例 1 0.4146g 甲酸在 298.2K, p° (注)下完全燃烧,放热 4.558kJ,试分别按下列两种反应计量方程式计算 $\Delta_r H_m$,并讨论二者的关系。



解:甲酸的摩尔质量为 $46.03 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,它是反应物, $\Delta n_{\text{CH}_2\text{O}_2}$ 为负值。

$$\Delta n_{\text{CH}_2\text{O}_2} = - \frac{0.4146 \times 10^{-3} \text{kg}}{46.03 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = -9.007 \times 10^{-3} \text{mol}$$

根据式(A), $\Delta\xi(A) = 9.007 \times 10^{-3} \text{mol}$,代入式(7)得

$$-4.558 \times 10^{-3} \text{J} = 9.007 \times 10^{-3} \text{mol} \times \Delta_r H_m(A)$$

故

$$\Delta_r H_m(A) = -506.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据式(B), $\Delta\xi(B) = 4.504 \times 10^{-3} \text{mol}$,代入式(7)得

$$-4.558 \times 10^{-3} \text{J} = 4.504 \times 10^{-3} \text{mol} \times \Delta_r H_m(B)$$

故

$$\Delta_r H_m(B) = -1012 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于计量方程式(B)的计量系数比计量方程(A)的大一倍,故 0.4146g 甲酸燃烧按计量方程式(A)的反应进度 $\Delta\xi(A)$,比按计量方程式(B)的反应进度 $\Delta\xi(B)$ 大一倍,而 $\Delta_r H_m(A)$ 的数值只有 $\Delta_r H_m(B)$ 的一半。

注:1982 年以前用的标准压力 $p^\circ = 101.3 \text{kPa} (1 \text{atm})$ 。为了与 SI 单位制一致,IUPAC 在 1982 年建议以 $1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$ 作为标准压力。大多数新出版的热力学数据表都以 $p^\circ = 1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$ 为标准压力,本书亦尽量采用这些数据。

第一篇 化学热力学

热力学研究各种能量相互转换过程所遵循的规律。热力学这个名词是历史遗留下来的。热力学发展初期,为了提高热机的效率,它只研究热和机械功之间的转换关系。随着科学的发展,热力学研究的范围逐渐扩大。如将热力学方法应用在工程学上称为工程热力学;应用在化学上称为化学热力学,化学热力学是物理化学课程的重要内容之一。

化学热力学的一切结论主要建立在热力学两个经验定律的基础上,它们分别称做热力学第一定律和第二定律。这两个定律是热力学方法的基础。热力学第三定律是本世纪初发现的,它不像热力学第一、第二定律那样重要和应用广泛,它只在化学平衡的计算上有一定的应用。值得一提的是,热力学第一、第二定律是人们长期科学实践的经验总结,是不能引用任何定理做为依据进行推导和证明的,是不容怀疑的客观真理。由热力学定律推导出的结论,因为没有任何假设的成分,结论是非常可靠的。

热力学方法的特点有两个:一是它只研究由大量元素(分子、原子)构成的宏观体系,只要知道体系的宏观性质,确定体系的始态与终态,就可以根据热力学数据对体系的能量变化进行计算,得出有用的结论,用于指导实践。二是热力学方法不研究物质的微观结构,不研究体系的变化速率、过程、机理及个别质点的行为,这是热力学的局限性。

化学热力学的内容包括:化学变化的热效应的计算,化学变化的方向和限度,有关化学平衡的计算。

第一章 化学热力学基础

1.1 热力学的能量守恒原理

1.1.1 基本概念

1. 体系与环境 根据需要,将所研究的对象称为体系,而与体系有关的其余部分称为环境。体系与环境的划定完全是人为的,可以是实际的,也可以是想象的。

依据体系与环境之间有无能量和物质的交换,体系又分为三类:(1) 敞开体系,这种体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。(2) 封闭体系,体系与环境之间只有能量交换而无物质交换。(3) 孤立体系,体系与环境之间既无能量交换又无物质交换。应该注意的是,真正的孤立体系是不存在的,它只是为研究问题的方便,人为的抽象而已。热力学中常常是把与体系有关的环境部分与体系合并在一起视为一孤立体系,即

体系 + 环境 $\longrightarrow$ 孤立体系

2. 体系的性质 用以确定体系状态的各种宏观物理量称为体系的性质,或状态性

质。如温度、压力、体积、质量、密度、浓度等等,它们都是体系自身的性质。根据它们与体系物质质量的关系,可分为广度性质和强度性质两类。

(1) 广度性质 这种性质的数值与体系中物质的量成正比,并具有加和性。如质量、体积、热容及内能等等,在一定条件下,体系的某一广度性质数值是体系内各部分该性质数值的加和。

(2) 强度性质 这种性质的数值与体系内物质的量没关系,没有加和性。如体系的温度、压力、浓度、密度等等。强度性质常常是由两个广度性质之比构成,如质量与体积之比为密度,体积与物质的量之比为摩尔体积。

3. 状态与状态函数 体系的物理性质和化学性质的综合表现称为体系的状态。描述体系的状态要用到体系的一系列性质,如物质的量、温度、体积、压力、组成等。当这些宏观性质都有确定值时,体系就处于一定的宏观状态。而体系的某个性质发生了变化,就是体系的状态发生了变化。通常把体系变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。由此可知,体系的状态与体系性质的数值是密切相关的。体系的状态发生变化,必然引起体系性质的数值变化;体系的状态一定,体系性质也有确定的数值。体系性质的数值与体系状态保持一种函数关系,因此称体系的性质为体系的状态函数。状态函数的特点是其改变值只决定于体系的始态与终态,与变化的途径无关。在数学上状态函数的微小变化是全微分,并且是可积分的。例如气体性质 p 、 V 、 T 之间可写成下列函数关系

$$V = V(T, p)$$

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

由状态 1 变到状态 2 的体积改变量为
$$\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

状态函数沿闭合回路的积分为零,即
$$\oint dV = 0$$

由于体系性质之间存在相互联系,因此在确定体系的状态时,只要确定其中几个独立变化的性质即可确定体系的状态,并不需要对体系的所有性质逐一描述。如在一定条件下,对物质数量不变的体系,只须确定两个性质,就可以确定其状态。

4. 过程与途径 当体系的状态发生变化时,把状态变化的经过称为过程,而把完成变化的具体步骤称为途径。热力学常用的过程有:(1) 定温过程是指体系的始态温度 T_1 、终态温度 T_2 及环境温度 T_e 均相等,即 $T_1 = T_2 = T_e$ 。(2) 定压过程是指体系的始态压力 p_1 、终态压力 p_2 及环境压力 p_e 均相等,即 $p_1 = p_2 = p_e$ 。(3) 定容过程是指体系变化时体积不变的过程。(4) 绝热过程是指体系与环境间无热交换的过程。(5) 循环过程是指体系从一状态出发经一系列的变化后又回到原来的状态的过程。

5. 热与功 体系状态发生变化时总伴有与环境间进行的能量交换。所交换的能量形式有两种,一种是因体系与环境间有温度差所交换的能量称为热,体系状态变化时表现为吸热或放热,热以符号 Q 表示。本书规定:体系吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。除热以外,体系与环境交换的能量统称为功。功以符号 W 表示。本书规定:体系对环境做功, W 为负值;环境对体系做功, W 为正值。功的种类有多种,如体积功、电功、表面功等等。热力学中把除体积功(或称为膨胀功)以外的功统称为有用功,或非体积功。

热和功是体系的状态发生变化时与环境进行交换的能量,因此热和功不是状态函数,

而是过程量。

6. 内能 体系内部一切形式的能量的总和称为内能,用符号 U 表示。它包括体系内部分子的平动能、转动能、振动能以及分子间的相互作用能,原子、电子的动能和核能等,但不包括体系做整体运动时的动能等。既然内能是体系内部能量的总和,它也就是体系的性质,是状态函数。体系内能的绝对值目前无法确定,但这并不影响内能的应用,热力学中往往是通过内能的改变量 ΔU 来解决实际问题的。

1.1.2 热力学第一定律

1. 能量守恒定律 能量守恒定律在热力学体系的应用就叫做热力学第一定律。它是人们长期经验的总结,应用范围极广,自然界发生的一切现象从未发现有违反热力学第一定律的。在能量守恒定律正式建立之前,有一些人曾企图设计一种不需外界供给能量而能做功的机器——第一类永动机。因为它违反能量守恒定律,所以经多次尝试均告失败。到1850年科学界公认能量守恒是自然界的规律之后,才科学地提出“第一类永动机不可能制成”这一论断,这就是热力学第一定律的一种说法。

2. 热力学第一定律的数学式 封闭体系由状态1变到状态2,同时从环境吸收热量为 Q ,环境做功为 W ,则体系的内能变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-1a)$$

微小变化为
$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-1b)$$

因为内能是状态函数,微变量可用全微分符号 d ;热和功与过程有关,不是状态函数,所以微变量要用变分符号“ δ ”表示微变。式(1-1)是封闭体系的热力学第一定律的数学式。

1.2 可逆过程与最大功

功和热是体系变化过程中与环境交换的能量。体系在同一始态、终态间发生的变化,因过程的不同,所交换的功和热的数值是不同的。

1.2.1 功与过程的关系

若体系反抗外压 p_e 体积改变了 dV ,则体积功为

$$\delta W = -p_e dV \quad (1-2)$$

或

$$W = - \sum p_e dV$$

若 $dV > 0$, $-p_e dV < 0$,表示体系消耗能量对环境做功;若 $dV < 0$, $-p_e dV > 0$,表示环境消耗能量对体系做功。

考察 n 摩尔理想气体定温下由始态(n, T, p_1, V_1)经四种途径膨胀至终态(n, T, p_2, V_2)所做的体积功,四种途径分别为

(1) 向真空膨胀至终态 体系向真空膨胀时,反抗的外压 $p_e = 0$,所以体积功为

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0$$

(2) 一次膨胀 恒定外压 $p_e = p_2$,体系膨胀至终态时体系做的体积功

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p_2 (V_2 - V_1)$$

(3) 二次膨胀 先恒定外压 $p_e = p'$ ($p_1 > p' > p_2$), 使体积膨胀至 V' , 再恒定外压为 $p_e = p_2$ 膨胀至 V_2 , 这个过程体系的功为

$$\begin{aligned} W_2 &= - \int_{V_1}^{V'} p' dV - \int_{V'}^{V_2} p_2 dV \\ &= - p' (V' - V_1) - p_2 (V_2 - V') \end{aligned}$$

因为 $p' > p_2$, 所以

$$W_2 < W_1$$

即 $|W_2| > |W_1|$, 体系的二次膨胀比一次膨胀做功要大。如果膨胀次数增多, 体系做功可以更大。

(4) 可逆膨胀 设想每次膨胀都使外压 p_e 比体系的压力 p 小一个无穷小的量 dp ($p_e = p - dp$), 体系膨胀 dV 。经过无限长的时间无限多次膨胀, 体系由始态到达终态。过程进行的每一步, 体系都非常接近平衡态, 这种由一连串无限接近平衡态所构成的过程, 热力学上称之为“可逆过程”。又由于体系在每一瞬间都是反抗最大的外压, 经过无数次膨胀至终态, 因此它做的功应当最大。因为 $p_e = p - dp$, 故体系所做的膨胀功为

$$W_N = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$

略去二级无穷小量 $dp dV$, 并代入理想气体状态方程, 则

$$\begin{aligned} W_N &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (1-3a)$$

这四种定温变化过程的功可用图 1-1 来表示。向真空膨胀做的功 $W_1 = 0$; 一次膨胀做功 W_1 的绝对值由面积 $dcgh$ 表示; 二次膨胀做功的绝对值由面积 $dbefgh$ 表示; 可逆过程做功的绝对值由面积 $daegh$ 表示。由图可见四种过程做的功大小顺序为 $|W_1| < |W_2| < |W_3| < |W_N|$ 。

由此可见, 在定温可逆过程中做功最多。

如果将过程逆转, 即让体系始终在外压比气体压力大 dp 的情况下, 定温地由 $p_2 V_2$ 压缩回到 $p_1 V_1$ 。环境在此过程中对体系做功为

$$W = - nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-3b)$$

在整个压缩过程中, 环境对体系的变化始终使用了最小的外压, 环境做功为最小。

比较式(1-3a)和式(1-3b)可知, 体系经定温可逆膨胀与经定温可逆压缩两过程所做功大小相等而符号相反。说明体系经可逆变化恢复原状后, 环境得功 $W_N + W = 0$, 根据热力学第一定律, 因体系变化的 $\Delta U = 0$, 故环境得热 $Q = 0$, 即环境没有功和热的得失, 也恢复了原状。其它三种过程中, 使体系恢复原状时, 环境均发生变化, 损失功而得到热, 即在

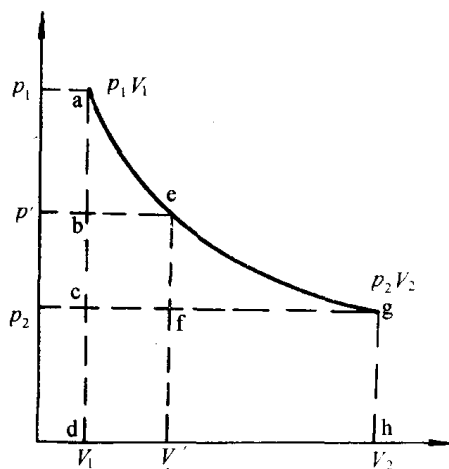


图 1-1 功与过程的关系

环境中留下了永久的痕迹,它们均为不可逆过程。

1.2.2 可逆过程的特点

综上所述,可逆过程有如下特点:(1) 可逆过程是由一连串无限接近平衡态的微小变化组成。可逆过程进行时,因变化的动力与阻力相差为一无穷小量,因而过程进行得无限缓慢。(2) 若循原过程相反的方向无限缓慢变化,可使体系与环境同时恢复原状。(3) 可逆过程中,体系对环境做功最大,而环境对体系做功最小。

可逆过程是一个理想化过程,实际上是不存在的。实际过程都是不可逆的,可逆过程是实际过程所能达到的极限,使实际过程接近可逆过程可以提高实际过程的效率。热力学函数的变化值有时只有通过可逆过程才能得以计算。因此设计可逆过程这一科学方法是非常重要的。

1.3 热与过程

化学反应常常在不同条件下进行,由热力学第一定律推导出在定容、定压两种条件下状态函数的变化值与热量的关系式,对计算化学反应热是必要的准备。

1.3.1 定容热 Q_v

只做体积功的体系发生变化,由式(1-1b)知

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$$

$$\text{定容过程} \quad dU = \delta Q_v \quad (1-4a)$$

$$\text{或} \quad \Delta U = Q_v \quad (1-4b)$$

该式表明,只做体积功的定容过程,体系吸收的热等于内能的变化。

1.3.2 定压热 Q_p

只做体积功的体系定压下发生变化,由式(1-1a)知

$$\Delta U = Q + W = Q - p_e \Delta V$$

$$\begin{aligned} \text{定压热} \quad Q_p &= \Delta U + p_e \Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned}$$

因为 U, P, V 是体系的性质,它们的组合 $U + pV$ 也一定是体系的性质,为此定义这个性质为一新的状态函数,称为焓,用 H 表示

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

$$\text{则} \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-6a)$$

$$\delta Q_p = dH \quad (1-6b)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1-7)$$

式(1-6)表示,只做体积功的体系在定压过程中吸收的热等于焓的变化。由式(1-5)知,因体系的内能 U 的绝对值无法确定,焓的绝对值也无法确定。焓具有能量的单位。

式(1-4)和式(1-6)表明,在定容或定压条件下,只做体积功的体系的定容热(Q_v)或定