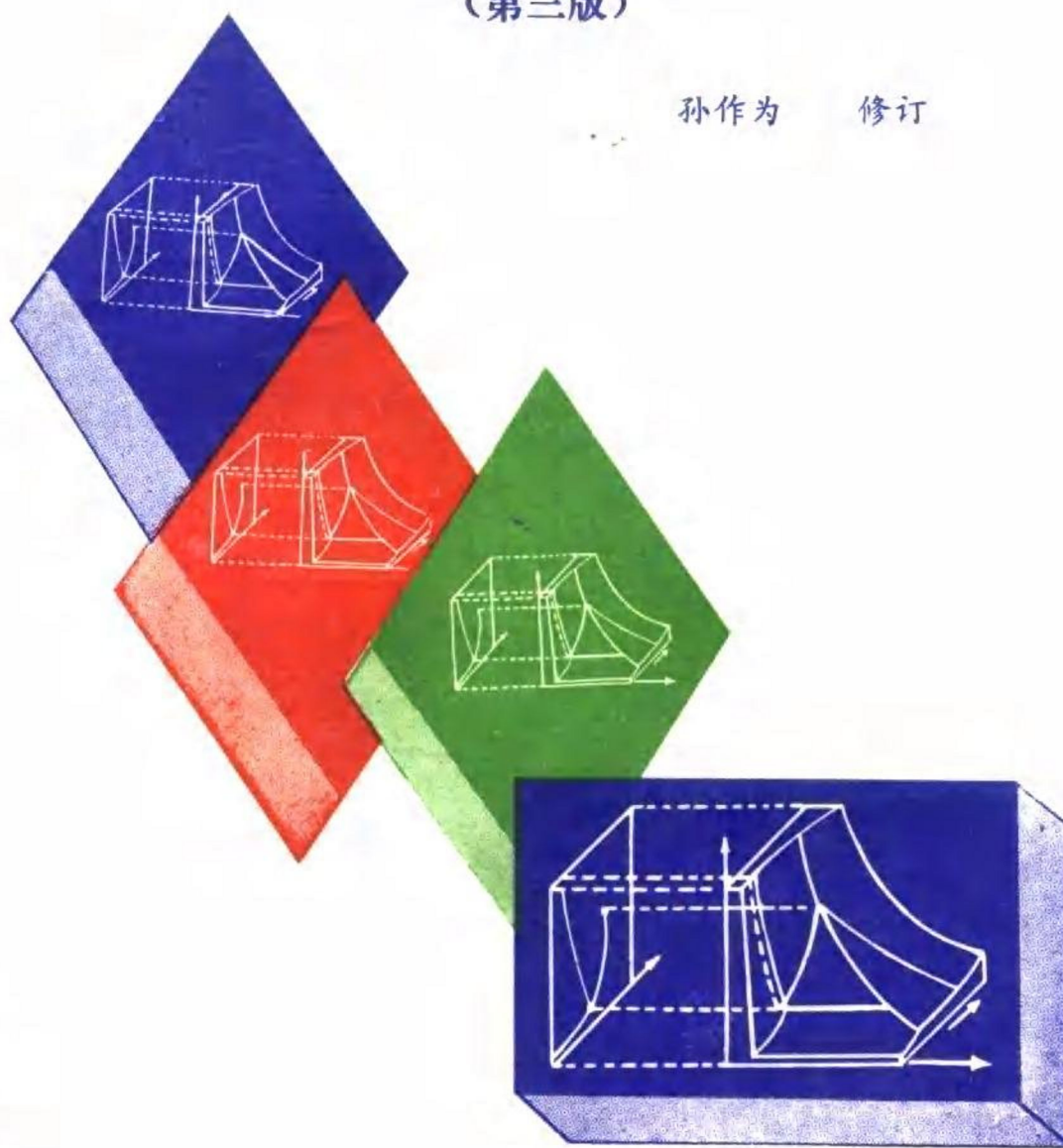


高等学校教材

物理化学

(第三版)

孙作为 修订



地质出版社

高 等 学 校 教 材

物 · 理 化 学

(第三版)

中国地质大学(武汉) 孙作为 修订

地 质 出 版 社

内 容 简 介

本书是1983年孙作为、李鹏九等编的《物理化学》(修订本)的第三版本。全书叙述简明,在科学性、系统性、针对性及可接受性、便于自学诸方面都比第二版有所提高。全书所使用的量和符号均按法定计量单位和SI单位制要求统一。书中还介绍了线性非平衡热力学基本概念。可供高等学校地质类专业本科教材之用,亦可供有关专业的研究生、函授生、科研工作者、工程技术人员、技术管理干部等参考和自学之用。

高 等 学 校 教 材 物 理 化 学 (第三版)

中国地质大学(武汉)孙作为 修订

责任编辑 陈磊

地质出版社出版

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(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: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张: 14.25 字数: 330000

1989年6月北京第一版·1989年6月北京第一次印刷

印数: 1—7270册 定价: 3.20元

ISBN 7-116-00379-7/P·326

编 者 序

本书是孙作为、李鹏九、李纯用、姚志健编写的供地质类专业使用的《物理化学》(1983年修订本)一书的第三版。本版修订时参考了国家教委化学课程指导委员会物理化学组通过的《物理化学课程基本要求》,1987年全国地质类专业化学课程研究委员会西安会议通过的《物理化学课程基本要求实施细则》和成都地质学院、长春地质学院等兄弟院校现行物理化学教学大纲。与1983年版比较,本书作了较多较大的变动,主要有以下几点。

考虑到学时数的限制,删去了第二版中的气体和统计热力学两章。

本版较为全面、彻底地贯彻、使用了法定计量单位和SI单位制。所用单位、名称、符号和定义悉按GB3100~3102—86。由此引起的叙述上的变动是大量的,有的在国内还属初次尝试,绝不只是换换单位而已。编者估计,初学初用法定计量单位可能会觉烦琐,但一旦掌握,定会感到受益匪浅,至于法定计量单位和SI单位制在统一计量单位、严密科学语言等方面所起的作用就更不待言了。

在叙述经典热力学的同时一并介绍了线性非平衡热力学的若干初步概念和开放系统的描述方法,如熵产生、熵流、Onsager关系式、最小熵产生原理等。这部分内容在今天已到了非向读者介绍不可的地步了。

加强了化学动力学的内容。它对地学的作用和意义日益受到国内外的重视,应用前景极其广阔。

其余章节也作了增删、修改或重写,以期在科学性、系统性、联系地质实际、可接受性和便于自学诸方面都能有所提高。

为了与教材配套,同时出版《物理化学实验》一书。

本书可用作90和60学时课程(包括实验学时数在内)的教材。使用时可根据具体学时数选取适当章节进行讲授或指定为自学材料。地球化学、岩石学、矿物学等课程学时较多的专业,除胶体整章、液-气平衡的部分内容外,其余内容都可讲授。水文地质和工程地质专业可讲授第一至三章主要内容,四至七各章的部分内容和九、十一章。60学时的专业除第十、十一章外,其余各章基础内容均可讲授或指定自学。编者认为,不论哪一专业,第一至三章的基础内容都是不可缺少的,并为此编入了思考题,以帮助读者掌握好物理化学的基础理论。

本书编写之前曾征求出席全国地质院、校、系化学教学研讨会1985年武汉会议代表的意见,并致函有关院、校、系征求重订意见,随后又在地质类专业化学课程研究委员会1986年长春会议和1987年西安会议上同与会教师讨论了有关问题,得到许多教益和帮助。中国地质大学(武汉)应用化学系金继红副教授和陈艳玲、杨问华、吴金平、肖文丁、华萍诸位讲师对本书书稿作了详尽的审阅。中国地质大学(北京)化学教研室张惟宽教授对本书的出版一直关心、支持、提出过不少建议。编者在此谨向以上校内外诸位老师致以衷

心感谢！编者还对参与1983年本编写的李鹏九教授、李纯用和姚志健副教授再次致以诚挚谢意！

编者水平有限，渴望使用本书的教师和读者指出书中缺点和错误，万分感激！

中国地质大学（武汉）孙作为

1988.4

(1979年版) 编者说明

本书是根据1977年8月国家地质总局召开的教材会议的决定,在原北京、长春和成都地质学院合编的“物理化学及胶体化学”的基础上,参照兄弟院校有关教材和讲义,经过删改、补充和重写而成的。

全书内容考虑到了普查找矿、地质勘探、石油勘探、水文地质和地球化学等专业的需要;对热力学的理论和应用作了加强;增加了化学动力学基础一章。编写过程中,注意了内容的科学性、系统性和可接受性,也注意了理论结合地质实际。书中有些节注有星号,有些内容排成了小字,以备参考,不一定都讲。在使用本书时,可根据各专业不同的需要,自行取舍,选取其中的有关章节进行讲授。

本书共分十一章,第一、二、三、四、八和九章由孙作为执笔,第五、六、七、十和十一章由李鹏九执笔。

编写过程中,从讨论和编写大纲到书稿的初审,北京大学李作骏同志,武汉地质学院张惟宽、郑雪禾、李纯用和韩蔚田等同志给予了很大的帮助。成都地质学院、长春地质学院、新疆工学院、西北大学、中山大学、河北地质学院和湖北化工石油学院,对大纲的确定和书稿的审查给予了支持、帮助和指导。成都地质学院还组织李来谋、邓国刚和陈达士三同志对修改稿作了详细的复审。特此致谢。由于笔者经验不足,水平有限,书中缺点和错误在所难免,希望读者批评指正。

孙作为 李鹏九

1979.1.于武汉

(1983年) 修订本说明

本版是根据孙作为、李鹏九编的《物理化学》(1979年版)一书修改、重写和增删而成的。同第一版比较,主要有以下变动:增添了胶体和统计热力学初步两章,加强了(经典)热力学,气体一章中简述了分子运动论,相平衡中删去了盐水体系相图,改写或充实了若干结合专业的内容,电化学和化学动力学部分也得到了修改或重写。此外,还增加了习题的数量并在书末附有答案。

使用本书的教师可根据专业需要和教学时数选取有关章节进行讲授,例如,地球化学及地球化学找矿专业,除第十三章全部、第七章一部分外,其余各章均可讲授:普查、勘探专业可讲授二、三、四、六、八、十、十一、十二诸章的主要内容;水文地质专业可讲授二至四章的基础内容,六、八、九、十诸章的少部分内容和第十一、十三章。书中用小字排出的是专业上较为重要、内容上又常较深的部分,供学生进一步深入学习之用,可酌情讲授或者删去不讲。习题可在课前由教师酌量指定,不一定全做,更不应要求教师全数批改。

本书第一至五章是由孙作为,第六、七、八、十一、十二章是由李鹏九,第十三章是由李纯用,第九、十章是由姚志健修订或编写的。孙作为并担任组织、通读等工作。

本书编写之前曾致函国内有关院校了解原书使用情况、征求修订意见,得到了长春地质学院、成都地质学院、河北地质学院、北京大学、中山大学、新疆工学院、浙江大学、桂林冶金地质学院、抚州地质学院等兄弟院校任课教师的热情函复。编写过程中,武汉地质学院化学教研室张惟宽、韩蔚田同志对本书初稿作了审阅,成都地质学院化学教研室邓国刚、李来谋、陈达士同志对修改稿作了复审,提出了许多宝贵的意见和建议。编者在此向他们表示衷心的感谢。武汉地质学院化学教研室皮振邦、吴金平、陈艳玲、肖文丁、杨问华、何明中、何岗等同志为稿件抄写、习题解答等做了许多工作,教研室领导和教材科同志为本书的编写、审稿和出版提供了不少的支持,编者在此亦向他们致以谢意。

编者水平有限,经验不足,书中缺点、错误在所难免,望使用本书的教师和读者不吝指出。

编 者

1982.7.

目 录

第一章 热力学第一定律.....	1
§ 1-1 热力学研究的对象	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	10
§ 1-6 焓	12
§ 1-7 偏摩尔量	14
§ 1-8 反应进度	16
§ 1-9 热容	18
§ 1-10 热化学 反应热	20
§ 1-11 标准摩尔生成焓〔变〕	22
§ 1-12 溶解焓、稀释焓和离子的标准摩尔生成焓〔变〕	23
§ 1-13 燃烧焓	25
§ 1-14 反应焓与温度的关系	26
思考题	27
习题一	28
第二章 热力学第二、三定律	31
§ 2-1 过程的方向性 热力学第二定律	31
§ 2-2 热力学第二定律的统计解释	32
§ 2-3 熵	34
§ 2-4 熵变计算举例	36
§ 2-5 熵增加原理	38
§ 2-6 熵产生和熵流	39
§ 2-7 亥姆霍兹函数	40
§ 2-8 吉布斯函数	41
§ 2-9 标准摩尔生成吉布斯函数〔变〕	43
§ 2-10 若干热力学关系式	44
§ 2-11 化学势 绝对活度	47
§ 2-12 混合函数	55
§ 2-13 热力学第三定律	56
§ 2-14 开放系统中的熵产生和熵流	57
§ 2-15 局域平衡假设	59
§ 2-16 Onsager 关系式	60
§ 2-17 最小熵产生原理	61

思考题	61
习题二	62
第三章 逸度、活度和化学平衡	64
§ 3-1 标准状态和标准热力学函数	64
§ 3-2 逸度	65
§ 3-3 液(或固)体混合物中物质 B 的活度系数	66
§ 3-4 溶液,特别是稀薄溶液中的活度和活度系数	67
§ 3-5 化学反应等温式和标准平衡常数	68
§ 3-6 气体反应	69
§ 3-7 液(或固)体混合物中的反应	70
§ 3-8 溶液,特别是稀薄溶液中的反应	71
§ 3-9 标准平衡常数的计算	72
§ 3-10 温度对标准平衡常数的影响	74
§ 3-11 反应吉布斯函数[变]的计算	75
思考题	76
习题三	76
第四章 相律和单组分系统	78
§ 4-1 相律	78
§ 4-2 水和 CO_2 的状态图	80
§ 4-3 二氧化硅和碳的状态图	81
§ 4-4 Clapeyron 方程式	82
习题四	84
第五章 溶液和液-气平衡	86
§ 5-1 稀薄溶液的依数性	86
§ 5-2 渗透压力	88
§ 5-3 二组分理想液体混合物的液-气平衡	89
§ 5-4 二组分真实液体混合物的液-气平衡	92
习题五	94
第六章 凝聚系统相平衡	95
§ 6-1 部分混溶的双液系统	95
§ 6-2 二组分简单低共熔系统	96
§ 6-3 热分析	98
§ 6-4 形成化合物的二组分系统	99
§ 6-5 液相部分互溶、固相完全不互溶的二组分系统	100
§ 6-6 形成完全混溶固体混合物的二组分系统	101
§ 6-7 形成部分混溶固体混合物的二组分系统	102
§ 6-8 分配定律	103
§ 6-9 三组分系统的相图表示法	104
§ 6-10 部分混溶的三液体系统	106

§ 6-11 三组分简单低共熔系统.....	108
§ 6-12 有一个二组分不相合熔点化合物的三组分系统.....	110
§ 6-13 形成二组分完全混溶固体混合物的三组分系统.....	112
习题六.....	113
第七章 电解质溶液	116
§ 7-1 电解质溶液的电导.....	116
§ 7-2 电导测定的应用.....	122
§ 7-3 电解质的活度和离子强度.....	124
§ 7-4 强电解质溶液理论简介.....	126
习题七.....	128
第八章 电化学平衡	130
§ 8-1 化学电池.....	130
§ 8-2 可逆电池热力学.....	132
§ 8-3 电极电势和标准电极电势.....	135
§ 8-4 浓差电池 扩散电势.....	139
§ 8-5 pH值的测定.....	140
§ 8-6 电势法测定电解质的活度系数.....	141
§ 8-7 E_h -pH图.....	142
习题八.....	147
第九章 表面现象和吸附作用	149
§ 9-1 表面张力.....	149
§ 9-2 弯曲液面.....	150
§ 9-3 润湿.....	152
§ 9-4 溶液表面上的吸附.....	153
§ 9-5 固体表面的吸附.....	155
§ 9-6 固体从溶液中的吸附.....	159
习题九.....	160
第十章 化学动力学	162
§ 10-1 概论.....	162
§ 10-2 速率方程的积分.....	164
§ 10-3 反应级数和速率常数的确定.....	171
§ 10-4 温度对反应速率的影响.....	172
§ 10-5 反应速率理论简介.....	174
§ 10-6 溶液中的反应.....	178
§ 10-7 流动系统中的反应.....	179
§ 10-8 速率方程和反应机理.....	180
习题十.....	183
第十一章 胶体	187
§ 11-1 溶胶的制备和净化.....	187

§ 11-2 溶胶的动力学性质·····	188
§ 11-3 溶胶的光学性质·····	190
§ 11-4 溶胶的电学性质·····	191
§ 11-5 憎液溶胶的胶团结构·····	193
§ 11-6 溶胶的聚沉·····	194
§ 11-7 溶胶的稳定性·····	196
§ 11-8 胶溶作用和触变作用·····	197
§ 11-9 大分子化合物对溶胶的保护和敏化作用·····	198
§ 11-10 凝 胶 ·····	199
§ 11-11 乳状液 ·····	202
§ 11-12 Donnan平衡·····	204
习题十一·····	205
附录 I 国际单位制 (SI) ·····	207
附录 II 常用常数·····	208
附录 III 一些物质的热力学性质·····	209
附录 IV 习题答案·····	216

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学研究的对象

热力学是研究热现象与力现象相互关系的一般规律及其应用的一门科学^①。

构成物质的大量分子的无规则运动称为热运动。温度的变化以及与温度变化有关的现象即是由热运动引起的。分子的运动越激烈，物体的温度就越高。

热力学的研究方法有两种。一种是“经典”的，它不过问物质分子或原子的结构和运动状况如何，而只从得自生产和实验的经验出发，总结出几个普遍的基本规律，再根据这些基本规律作出推论，以此指导生产和科学研究。热力学的另一种研究方法是“统计”的，它先对物质的分子结构和运动状况作出假设，然后运用统计学的方法，得出大量分子所构成的系统的规律，称为统计热力学。本书将介绍经典热力学，并用它作为全书的主要理论骨架。

热力学（如未特别指明，都是指经典热力学，以下同）理论主要包括二个基本定律，即热力学第一和第二定律。热力学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。在第一和第二定律尚未正式建立以前，就有不少人从事于永动机的研制^②、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定律。

早期，热力学的应用还局限于研究热能与机械能或与电能间的相互转换和利用问题。随着生产和科学研究的发展，热力学的研究范围逐步扩展到了其他学科的领域，如化学、地学、生物学等；与此同时，热力学的理论也逐步发展到了现今的非平衡热力学阶段。本书将在第一、二章简要地介绍线性非平衡热力学（又称不可逆过程热力学）的若干初步概念。非线性非平衡热力学尚在发展之中，本书将不涉及。

热力学理论运用于化学时，称为化学热力学。化学热力学的主要任务是用热力学第一定律研究化学过程中的热效应，用第二定律并结合第三定律解决反应能否发生和有关化学平衡（包括电化学平衡）、相平衡等的计算、阐述和预测的问题，这些都是生产和科研中经常遇到的问题。

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。此外，热力学理论还能对矿物的形成、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或解释。

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，

① 严济慈：《热力学第一、二定律》，人民教育出版社（1978）。

② 永动机是不可能造成的，所以都以失败而告终，详见§ 1-4和§ 2-1。

氢气和氧气在室温下是能起反应生成水的，但实际上反应却不能发生。化学动力学的研究指出，上述反应之所以实际上不能发生是由于反应速率太小，难以观察到的缘故。

§ 1-2 热力学系统的性质、状态和过程

系统和环境的概念 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

定的状态。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。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 2m^3),不管这个数值(2m^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固定。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。

定态 系统到达定态时需满足下列二个要求。

(1) 系统的各个强度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,隔离前的金属棒是处于定态,而不是处于平衡态。

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 、 101325Pa 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 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的物质的量和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的物质的量则变化了,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。

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所示。图中两条线段I和II代表两个不同的途径。

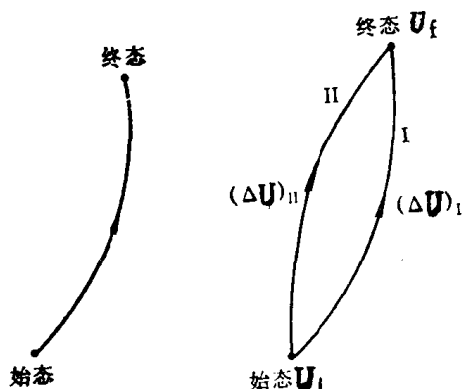


图 1-2-1

设 X 是系统的任一状态变量(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是途径的编号。

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。

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是无限小、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

$$pV=nRT, \quad (1-3-1)$$

式中各量的名称和SI单位如下。

p ——气体的压力,SI单位是帕斯卡,简称帕,符号是Pa。帕与〔标准〕大气压(atm)和巴(bar)之间的关系是:

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

V ——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 ——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]^④(mole),符号是mol。GB3100—86中给出了摩尔的定义,“摩尔是一系统的物质的量,该系统基本单元数与0.012kg碳-12的原子数目相等;在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合”。因此,在使用摩尔时,必须给出基本单元的化学式,例如,我们可以说1.5mol的 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$,而不应笼统地说1.5mol的氯化汞(I)”(括号中的I是化合价),因为氯化汞(I)既可理解为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$,也可理解为 $\text{HgCl}(\text{s})$,基本单元是什么就不确定了。此外,有了摩尔这个单位后,其他曾广为使用过的一些单位如“克分子”、“克原子”、“克离子”、“克当量”、

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。

“克式量”、“法拉第”等，以及由这些单位导出的单位如“克分子量”、“克分子浓度”、“克分子体积”、“当量浓度”、“当量电导”，等等，都应废弃而不再使用。“摩尔数”一词也应停止使用，因为它既不是一个量的名称，也不是一个单位的名称，词义是含糊的。

T ——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：

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

273.15K不是水的三相点的热力学温度，而是比后者低0.1K。摄氏温度的单位名称是摄氏度，符号是℃。

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

$$R = \frac{pV_m}{(nT)} = \frac{(101325\text{Pa})(0.0224138\text{m}^3)}{(1\text{mol})(273.15\text{K})}$$

$$= 8.31441\text{Pa m}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.31441\text{NmK}^{-1}\text{mlo}^{-1} = 8.31441\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

(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	$\text{dm}^3\text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{dm}^3\text{barK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
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。

按照气体混合物中物质B的分压力 p_B 的定义 (GB3102.8—86)，并结合1-3-3式，得：

$$p_B = x_B p = \frac{n_B RT}{V}. \quad (1-3-4)$$

式中 x_B 是气体B的物质的量分数（亦称摩尔分数，等于 $n_B/\sum_B n_B$ ）。由此式知：

$$p = \sum_B \frac{n_B RT}{V} = \sum_B x_B p = \sum_B p_B, \quad (1-3-5)$$

分压力的定义（ $p_B = x_B p$ ）亦适用于真实气体混合物。

van der Waals方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (1-3-6)$$

或

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (1-3-7)$$

式中 V_m 是气体的摩尔体积， a 、 b 称为van der Waals常数，其值随气体而异。van der Waals方程是真实气体状态方程中最为简单的，是对理想气体状态方程稍作修正后得到的。