

物理化学

上册

[美]F·旦尼尔斯 R·A·阿尔伯堤 著

PHYSICAL
CHEMISTRY

物 理 化 学

上 册

〔美〕 F. 丹尼尔斯 R. A. 阿尔伯堤 著

曾国洲 陈端辉 刘添良

高文泉 刘世雄 李宋贤 译

周念祖 校

上海科学技术出版社

Physical Chemistry
Farrington Daniels and Robert A. Alberty
Fourth Edition
John Wiley & Sons, Inc., 1975

物 理 化 学

上 册

【美】F. 丹尼尔斯 R. A. 阿尔伯堤 著

曾国洲 陈端辉 刘添良

高文泉 刘世雄 李宋贤 译

周念祖 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

本书由上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 398,000

1983年11月第1版 1983年11月第1次印刷

印数 1-13,000

统一书号: 13119·1097 定价: (科五) 2.20 元

译 者 的 话

F. 旦尼尔斯和 R. A. 阿尔伯提合著的第四版《物理化学》是历经三代作者多次修订的一本美国大学教科书。六十多年来,它吸收了各阶段物理化学领域的许多重要成果,内容得到不断的充实和更新,而且三代作者对本书各章节的简繁取舍,先后顺序和各个概念的前后呼应,导入方式等,也几经更易,以应不同时期教学发展的需要。长期以来,它是一本美国大学比较流行的教科书。本书的前身《理论化学大纲》(Outlines of Theoretical Chemistry),解放前在我国曾用作教科书。现在所译的第四版本比较以前各版本具有内容新颖、概念严格、化学现象的物理本质解析图象清晰等特点。就本书内容而论,除第七章的离子平衡和生物化学反应外,它与我国现行的各类物理化学和物质结构教材的内容相近;论述起点和深广度也相差不多。我们认为它是一本有用的教学参考书,值得向我国读者推荐。

参加本书翻译工作的,由福州大学化学化工系物理化学教研室曾国洲(序、国际单位、第一篇、第一、二章),陈端辉(第三、四章),刘添良(第五、六章),高文泉(第七、八章),刘世雄(第九、十章),李宋贤(第十一章),林墀昌(第十二、十三章),陈天明(第十四、十五章),李俊钱(第十六、十七、十八章),余秀芬(第十九、二十章、附录)等同志,周念祖同志对译稿进行了总校。福州大学化学化工系。刘在琳和林景臻等同志在组织本书翻译过程中给予大力支持,在此表示敬谢。限于译者水平,缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

译 者

一九八二年十月

序

本书的编写意图是提供一部物理化学的综合性初级教程。它着重介绍为掌握化学所需要的基本原理。

这次的第四版的基本内容和第三版的相同：第一篇，热力学；第二篇，动力学；第三篇，量子化学；第四篇，结构。本版的章数和前一版相同，但有三章是新加的，而在第三版中曾用整章介绍的三个题材，已归入书中的其他部分。新加的三章是：第七章，“离子平衡和生化反应”；第十六章，“磁共振波谱”和第二十章，“大分子”。这些内容并非新题材，但是它们在本版内得到了更多的强调。其中两章反映了人们对物理化学的生物学应用的更多关注，而磁共振的那一章则反映了核磁共振和电子自旋共振的日益增长的重要性。第三版内的一些题材（在本版）不再以整章出现的是“气体”、“结构方法”和“核和辐射化学”。由于篇幅有限，不能对各章的所有重大改变一一列举，但可以指出，本版对量子理论、分子的电子结构、光化学和固态化学作了更多的介绍。

本版采取了重大的步骤，向 SI（国际单位制）的使用过渡。SI 是一套经过谨慎设计的体系，适用于表示所有的物理量并通行于世界各国。尽管应该用焦耳（SI 制的能量单位）代替热化学上的卡，但在物理化学教学中更全面地实行此种变革，还有待用焦耳表示的标准参考表册的问世。除了使用卡以外，著者还力图遵循 SI 中关于基本单位、符号和缩写的建议，其中有三个非 SI 单位被保留，它们是大气压（精确地等于 101, 325 巴或牛顿每平方米）、托（ $1/760$ 大气压）和埃（精确地等于 10^{-10} 米）。还有国际标准协会（ISO）推荐的一些非 SI 单位，由于它们在实践上的重要性或在专门领域的用途，也可以保留下来，其中包括升（ 10^{-3} 米³）和电子伏特（eV）。本版不再使用达因、尔格和静电单位（esu），这些都是一些具有特定名称的 cgs（厘米、克、秒）单位。

因为物理化学课程的学分数，对较高深材料的需要在不同大学各不相同，所以本版所包括的题材多于某些教程所能涉及的内容。一些较高深的材料用小号字排印，以表明它们在初等教程中可以略过。

本版包括 229 个新习题。每章末尾有不同类型的习题，以满足具有不同基础和兴趣的学生需要。每章有三组并行的习题，供充分选用。第一组习题附有答案，其余两组则由学生自己解答。每章还有一些解答出的作为例题的典型题目。

《理论化学大纲》（*Outlines of Theoretical Chemistry*）（当时的原书名）是由 Frederick H. Getman 博士最初于 1913 年编写的，并至 1927 年为止，修订了四版。随后的四次版本是由 Farrington Daniels 博士编写的。我于 1955 年参加本书第一版的编写工作。因此，这次的版本的起源可追溯至 62 年以前。

Daniels 博士曾准备为第四版积极工作，并在 1972 年 6 月 23 日逝世以前，提出了许多如何改进第三版的建议。他的许多重要论断和博学的见解多未能得到贯彻。Daniels 博士从事于本书的编写工作先后 45 年，并在此期间在物理化学的教学方面引进了许多的革新。

许多人对以前各版的编写作出了有益的建议。他们中间的不少人又惠然阅读了本版各章的草稿并提出详尽的意见。我特别感谢下列各位提供的建议：P. Bender, Joan B.

Berkowitz, G. Blytas, M. J. Buerger, C. D. Cornwell, J. M. Deutch, W. H. Eberhardt, G. G. Hammes, W. Kauzmann, S. H. Kim, E. L. King, J. L. Kinsey, R. O. Lord, W. G. Miller, I. Oppenheim, J. Th. G. Overbeek, M. A. Paul, J. Ross, P. R. Schimmel, R. J. Silbey, J. I. Steinfeld, J. S. Waugh. 和 M. S. Wrighton.

我还感谢 H. Devoe, J. Edwards, R. T. Grimley, H. P. Gregor, N. R. Kestner, H. Kimmel, P. A. Lyons, R. S. Scott, P. Smith, J. E. Stuehr, 和 M. A. Wartell 对本版手稿的评论.

Curt Covey 和 Bany Nelson 在校对计算和习题等方面提供了宝贵的意见, 并协助了校样的阅读. 我尤其感谢 Lillian Alberty 的为本书手稿打字的艰巨工作和对我在编写此次新版时的鼓励.

R. A. Alberty

1974, 于(美国)麻省剑桥

国 际 单 位 (SI)

物理化学家过去使用 cgs(厘米、克、秒)制单位和类似卡这样的几种规定的单位。近年来, 国际上的应用已向以米、千克、秒和安培为基础的四-单位系统过渡。1960 年第十一届度量衡会议 (Conference Generale des Poids et Mesures) 决定采用国际单位制 (Système International d'Unités 缩写为 SI) 的名称。SI 制是以下列的七个单位为基础的。

物 理 量	物理量的符号	SI 单 位 名 称	SI 单 位 符 号
长 度	l	米	m
质 量	m	千 克	kg
时 间	t	秒	s
电 流 强 度	I	安 培	A
热力学温度	T	开尔文	K
物 质 的 量	n	摩 尔	mol
光 强 度	I_v	坎德拉	cd

SI 单位的定义见本书附录。所有的物理量可以用这些单位表示或用通过代数乘除方法而得到的导出单位来表示。在物理化学中主要的导出单位由下表给出:

物 理 量	单 位	符 号	定 义
力	牛 顿	N	kgms^{-2}
功、能、热量	焦 耳	J	Nm
功 率	瓦 特	W	Js^{-1}
压 力	帕 斯 卡	Pa	Nm^{-2}
电 量	库 仑	C	As
电 位 差	伏 特	V	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-1}(=\text{JA}^{-1}\text{s}^{-1}=\text{JC}^{-1})$
电 阻	欧 姆	Ω	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-2}(=\text{VA}^{-1})$
频 率	赫 兹	Hz	s^{-1} (每秒一周)
磁通密度	忒 斯 拉	T	$\text{kg}^{-1}\text{A}^{-1}(=\text{Vm}^{-2}\text{s})$

这些单位的十进位倍数和分数以下表所列词冠表示。

分 数	词 冠	符 号	倍 数	词 冠	符 号
10^{-1}	分	d	10	十	da
10^{-2}	厘	c	10^2	百	h
10^{-3}	毫	m	10^3	千	k
10^{-6}	微	μ	10^6	兆	M
10^{-9}	纳 诺	n	10^9		G
10^{-12}	皮 可	p	10^{12}		T
10^{-15}	非 姆 托	f			
10^{-18}	阿 托	a			

目 录

国际单位(SI)

第一篇 热力学	1
第一章 热力学第一定律.....	2
第二章 热力学第二和第三定律.....	28
第三章 单组分体系.....	55
第四章 相平衡.....	72
第五章 化学平衡.....	98
第六章 电动势	125
第七章 离子平衡和生化反应	145
第八章 表面热力学	166
第二篇 动力学	178
第九章 气体分子运动论	179
第十章 化学动力学	196
第十一章 溶液中的不可逆过程	238

第一篇

热力学

热力学论述体系处于平衡时的性质，它完全没有涉及时间问题。它提供在各种测量之间的精确的关系并回答这样的问题，“在平衡到达之前，一个特定的反应将进行到什么程度？”它也提供关于温度、压力和浓度对化学平衡的影响的可靠判断的基础。热力学不依赖于分子结构或达到平衡的机理的任何假设。简言之，热力学仅仅关心始态和终态。即使如此，它是物理化学的最强有力的工具之一，而由于其重要性，本书第一部分将专门对它进行讨论。幸运的是，热力学的推引可以完全不涉及到困难的数学，所以有可能在本书的水平上给以近乎完全的论述。我们将从热力学第零、第一、第二和第三定律开始，讨论热力学对化学的应用。然后将把这些原理应用于化学平衡、电动势、相平衡和表面现象。

平衡条件与机理无关，而热力学不考虑机理或模型（例如分子）或时间，这正是它的大长处（和弱点）。然后，在本书第三编中，我们将看到如何应用统计力学从单个分子的知识计算各种热力学量。用经典方法推导的各种热力学量之间的关系式也适用于统计力学。统计力学提供对热力学的深入理解，但是，应用统计力学到液体和相互作用很强的体系是困难的。

第一章 热力学第一定律

温度、功、内能和热的定量概念在认识化学现象方面,起着重要的作用。我们将在本章对这些概念以及作为能量形式的热和功之间的关系进行推引。本章开头先讨论温度的科学概念。关于定义温度的原则直到建立了热力学第一、第二定律之后才被人们认识到,因此人们就称它为第零定律。

第一定律表达能量守恒的概念,这个概念首先是在力学中出现的,然后推广到静电学和电动力学。焦耳在1840~1845年间做了许多实验,证明如何将热也包括在能量守恒的概念之中。第一定律导出了内能 U 的定义;第一定律在化学上的一个重要应用是解释化学反应的热效应,如果反应物和产物的热容是已知的,那么,在某一温度下测量了反应热之后,就可以计算在另一温度下的反应热。

1.1 体系、环境、体系的状态和状态变量

热力学体系是我们所讨论的物质宇宙的一个部分,它是用一边界从它的环境划分出来。如果边界阻止着体系与环境的任何相互作用,则称该体系为孤立体系。如果物质能够通过边界,则体系为开放体系。如果不能则为封闭体系。热可以进入或离开封闭体系。

可以使体系进行一系列的变化,在变化时,功和热越过边界,致使在体系和环境中有变化。如果边界不容许热流过,则在体系中发生的任何过程就称为绝热过程,而该边界称为绝热壁。

当体系在给定的一组条件下处于平衡时,我们就说它处于一定状态。体系的状态可以从这样的事实来鉴别,即当它处在某一确定的状态时,体系的每一个性质有确定的值。人们发现,对于一固定数量的流体(气体或液体),其状态完全由三个变量——压力、体积和温度中的任意二个确定。这样的变量就称为状态变量。

热力学考虑体系从始态到终态的转变。在这样转变时,可以有热通过体系的边界,而且也可以对体系做功或对环境做功。

1.2 热力学第零定律

为了定义温度,首先我们必须研究讨论热平衡的概念。如果将两个封闭体系放在一起,使它们处于热接触,则它们二者的性质均将发生变化。最后体系达到一个不再进一步变化的状态,这就是热平衡状态。于是我们可以让两个体系接触并观察每个体系的性质是否有变化,从而容易地确定它们是否温度相同。如果没有变化发生,则它们就是处于相同温度下。

现在让我们考虑三个体系 A 、 B 和 C 。实验事实是,如果物体 A 和物体 C 呈热平衡,而物体 B 与物体 C 也呈热平衡,那末 A 和 B 彼此也是呈热平衡。这一点的真实性并不是显而易见的。所以这一经验事实就被称为热力学第零定律。

这个定律以下述的方式,把温度的概念放在一个坚固的基础上:如果两个体系呈热平衡,它们就具有相等的温度;如果它们不处于热平衡,它们有着不同的温度。那么温标是怎样建立起来呢?

为了建立一种温标,我们从其状态由体积 V_B 和压力为 P_B 所确定的物体 B 着手。与 B

呈平衡的流体 A 的 V_A 和 P_A 值是可由实验来测定。在平衡状态下有许多 P_A 和 V_A 的组合, 这些成对的数值可以用 P_A 对 V_A 的图解表示出来, 如图 1.1 所示。根据热力学第零定律, 在温度不变时, 这条曲线 (等温线) 是不依赖于物体 B 的性质, 因为凡是以与物体 B 呈平衡的任何其他物体来代替 B 均得到相同的结果。如果改变 B 的热状态而重做该实验, 将获得关于流体 A 另一条等温线。用这个方法得到的每一条等温线可以被指定一个温度 θ , 这样, 一个温标就可以建立起来。具有相同温度 θ 的所有物体, 当它们彼此通过一个容许两边有着不同压力和不同化学组成的壁保持热接触时, 它们的性质将仍然保持不变。

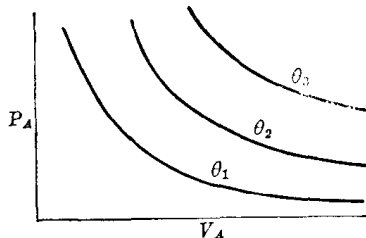


图 1.1 流体 A 的等温线
(假想的流体 A 的这一图形与别的流体可能很不一样)

可以规定许多不同的温标, 但是最简单和最有用的是根据理想气体 (即将实际气体的性质外推到零压) 性质而规定的温标。这个温标与建立在第二定律基础上的温标是一致的, 后一温标是不依赖于任何特定物质的性质的 (见节 2.4)。在第十七章里, 理想气体温标将与在统计力学中所导出的温标是一致的。

相应于同样温度的一对对的变量 P 和 V 可以测定 (例如, 图 1.1 所示的各条曲线) 并且可以用函数的方式表示:

$$f(P, V) = \theta \quad (1.1)$$

式中 θ 是温度。这样的方程式称为流体的状态方程式。所有实际流体各有着不同的状态方程式。根据这种方程式, 存在着流体的一个状态函数称为温度, 对于互相呈热平衡的流体, 它有着相同的值。有许多温标可以根据方程式 (1.1) 予以定义; 的确, 有象流体一样多的温标, 如果用一个 θ 的函数代替式 (1.1) 的右边, 还会有更多种的温标。为了利用低压下气体的性质, 我们可以从波意耳 (Boyle) 定律 (1662) 着手。随着一定量气体的压力的降低, 它越来越接近方程式

$$PV = k \quad (\text{在恒定温度下}) \quad (1.2)$$

当压力外推到零时, 各类气体的 PV 乘积均正比于气体的摩尔数 n 和温度 θ 的函数。

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\theta} = n f(\theta) \quad (1.3)$$

取这个函数为 RT 是方便的, 这里 R 是理想气体常数, T 是理想气体绝对温度*。

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T = nRT \quad (1.4)$$

为了完成温标的定义, 还需要指定某一标准状态下的 T 值, 从而计算气体常数 R 。热力学温度单位 (即 SI 单位制中的 K 氏单位**) 的大小, 是以绝对零度为原点, 并以水的三相点 (冰、水和蒸气在空气不存在时, 相互呈平衡的温度和压力) 为 273.16 K 而确定的。

冰点 (即冰和水在 1 大气压下和空气的存在下呈平衡的温度) 确定了摄氏温标的零点。现时, 冰点被定义为低于水的三相点 0.0100°C 的温度, 即 273.1500 K。这样, 摄氏温度是通过式 $t = T - 273.1500$ 用热力学温度予以定义的。

1.3 理想气体常数 R 的单位

对分子氧的非常细心的实验表明, 当压力无限地降低时, 1 摩尔氧 (31.9988 克) 的 PV

* 这个绝对温度与我们的热和冷的观念的一致性是不明显的, 但是它们之间的联系是能够找到的; A. B. Pippard, «The elements of classical thermodynamics» 剑桥大学出版社, 1960.

** 关于热力学温度, 我们将采用 SI (国际单位制) K 氏 (Kelvin) 单位, 它用 K 表示, K 单位没有度的记号, 但是摄氏 (Celsius) 温标 (°C) 仍保留度的记号。

乘积在 0°C (273.1500 K) 时趋近于 22.41383 升大气压。我们可以应用方程式(1.4)计算气体常数。

$$R = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T}{nT} = \frac{22.41383 \text{ 升大气压}}{(1 \text{ 摩尔})(273.150 \text{ K})} = 0.0820569 \text{ 升大气压} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1} \quad (1.5a)$$

标准大气压等于 0°C 时, 在地球上重力加速度 g 为 $9.80665 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-2}$ 的地方, 承受 76 厘米汞柱所需要的压力。汞的密度在 0°C 时是 $13.5951 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ 。

SI 中的压力单位是巴(Pa), 巴就是在一平方米的面积上一牛顿的力所产生的压力。所以, 用巴表示的标准大气压力可以计算于下:

$$P = (0.76 \text{ 米})(13.5951 \times 10^3 \text{ 千克} \cdot \text{米}^{-3})(9.80665 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-2}) \\ = 101,325 \text{ 巴} = 101,325 \text{ 牛顿米}^{-2}$$

式中汞在 0°C 时密度是 $13.5951 \times 10^3 \text{ 千克} \cdot \text{米}^{-3}$ 或 $13.5951 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ 。因为压力是每单位面积上的力, 压力和体积的乘积具有力乘距离(即功或能量)的量纲。于是可以通过用巴表示压力而将气体常数用 SI 能量单位——焦耳表示出来。

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(101,325 \text{ 牛顿} \cdot \text{米}^{-2})(22.41383 \times 10^{-3} \text{ 米}^3)}{(1 \text{ 摩尔})(273.150 \text{ 开})} \\ = 8.31441 \text{ 焦耳} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1} \quad (1.5b)$$

热化学卡被定义为 4.184 焦耳。这个定义的选择是使卡近似等于 1 克水在 15°C 附近提高摄氏温度 1 度所需要的热量。大多数化学文献都采用卡, 因此在本书中我们将采用卡。但是, 国际上有一个往 SI 单位过渡的计划, 所以能够同样用 SI 单位进行计算是重要的。

用卡 $\cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 表示的 R 值是

$$R = \frac{(8.31441 \text{ 焦耳} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1})}{(4.184 \text{ 焦耳} \cdot \text{卡}^{-1})} = 1.98719 \text{ 卡} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1} \quad (1.5c)$$

在计算气体 P - V - T 关系时, 用升大气压表示 R 通常是方便的; 在电化学涉及伏特和库仑的问题时, R 最好用焦耳表示; 在热化学问题中用卡或焦耳表示。

虽然大气压不是 SI 单位, 我们将会看到。对于测量气体的压力使用大气压(单位)是方便的, 另一个方便的单位是托, 它被定义为等于标准大气压的 $1/760$, 并和加速度是 $9.80665 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-2}$ 的地方, 在 0°C 时 1 毫米汞柱所施加的压力相等。

我们还将看到, 应用理想气体定律于 1 摩尔气体并将它写成下列形式是方便的。

$$P\bar{V} = RT \quad (1.6)$$

式中 $\bar{V}$ 为摩尔体积。本书中全部的摩尔热力学量均用一条横线表示。

1.4 功

在热力学中热和功是代数量, 可能是正(值)或负(值)。力是矢量, 即它既有大小又有方向。我们将用粗(黑)体字表示矢量。

力被定义为

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (1.7)$$

式中 $\mathbf{F}$ 是赋予质量为 m 的物体以加速度 $\mathbf{a}$ 的力。

功(w)是标量, 它被定义为

$$w = \mathbf{F} \cdot \mathbf{l} \quad (1.8)$$

式中 $\mathbf{F}$ 是矢量力, $\mathbf{l}$ 是路程矢量的长度, 用点表示标量积(一个矢量的大小和第二个矢量在第一个矢量的方向投影的乘积)。如果大小为 $\mathbf{F}$ 的矢量力和大小为 $\mathbf{l}$ 的矢量长度之间的夹

角为 θ , 则功就由式 $F l \cos \theta$ 给出. 在 SI 制中, 功的单位是焦耳(J); 1 焦耳 = 1 牛顿·米.

功可以表示为两个因子, 即强度因子和容量因子的乘积. 在表 1.1 中给出一些功的例子. 力 f 通过距离 dl 所做的功的微分值是 $f dl$. 由于 P 是单位面积上的力, 在一个活塞上的力是 PA , 这里 A 是垂直于活塞运动方向的表面积. 所以, 一个膨胀的气体引起活塞移动了 dl 距离所做功的微分值是 $PA dl$. 但 $A dl = dV$, 即气体体积的增加, 所以功的微分值是 $P dV$.

表 1.1 各种类型功的强度和容量因子

功 的 类 型	强 度 因 子	容 量 因 子
机械(焦耳)	力(牛顿)	距离变化(米)
体积膨胀(焦耳)	压力(牛顿·米 ⁻²)	体积变化(米 ³)
表面增加(焦耳)	表面张力(牛顿·米 ⁻¹)	面积变化(米 ²)
电(焦耳)	电位差(伏特)	电量(库仑 = 安培 × 秒)
重力(焦耳)	重力位(高 × 加速度)(米 ² ·秒 ⁻²)	质量(千克)

功通常可以方便地借重物的升降而被测量. 在具有加速度 g 的地球重力场中, 举起质量 m 物体需要的功是 mgh , 这里 h 是重物被举起的高度.

将 1 千克物体举起 $\frac{1}{10}$ 米所需的功是

$$w = mgh = (1 \text{ 千克})(9.807 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-2})(0.1 \text{ 米}) = 0.9807 \text{ 焦耳} \quad (1.9)$$

功是一个代数量, 所以对其符号采取一种规定是重要的. 我们将取 w 为正值来表示外力对体系所做的功. 取 w 为负值表示体系对它周围环境做了功, 例如, 气体反抗活塞进行膨胀. 本书早期的版本和一些热力学教科书对功选用了相反的符号规定.

1.5 焦耳的实验

焦耳曾证明, 在绝热条件下, 一定量的功会使量热器中的水加热到一定的度数, 无论这个功是用来转动桨轮或通过电阻的电流, 或二块物体在一起的摩擦消散在水中, 其结果均相同. 由于在量热器中, 水的状态的给定变化, 能够用相同数量的功以不同方法或通过不同的步骤而实现, 状态的变化不依赖于途径, 而仅依赖于功的总数量. 这就有可能根据所需要的功来表示绝热过程中体系状态的变化, 而不需要讲明功的类型或所用的步骤. 用这一方法计算出其变化的体系性质称为内能 U . 既然体系的内能 U 可以由于对它做功而增加, 我们可以根据绝热过程中使体系从一个状态变化到另一状态时, 对它所做的功来计算内能的增值.

$$\Delta U = w \quad (\text{绝热过程}) \quad (1.10)$$

符号 Δ 表示一个数量的终态值减去始态的值的差; $\Delta U = U_2 - U_1$, 这里 U_1 是始态的内能而 U_2 是终态的内能. 如果体系对环境做功, w 是负的, 如果过程是绝热的, ΔU 也是负的.

1.6 热

体系的状态的给定变化, 除了在绝热条件下通过做功而实现外, 用别的方法也能够实现. 相当于在前节焦耳实验中所描述的变化, 也可以通过在水中浸入热的物体而得到. 这时, 热就从所谓蓄热器(热的物体)传到水里. 但是, 我们不应说现在水有着更多的“热”, 正如在它被转动着的桨轮加热以后, 我们不应说它有较多的“功”. 在实验以后, 水的温度是升高了, 而且它有着较大的内能 U .

状态的相同变化(如温度、压力和体积等性质的测量而确定的)由于通过对体系做功或让热流入而产生, 所以热 q 的数量可用力学单位表示. 在与焦耳实验类似的实验中, 人们发现, 消耗 4.184 焦耳的功与传递一卡的热一样, 产生同样的状态变化.

热是代数量, 所以采用一种符号的规定是重要的。我们将以 q 的正值表示体系从环境吸收的热, 负的 q 值则意味着体系放热给它的环境, 当不做功时, 由于对体系传递了热 q 而产生的内能变化是

$$\Delta U = q \quad (\text{不做功}) \quad (1.11)$$

用语言表示, 在不做功的过程中, 封闭体系所吸收的热等于体系内能的增值。或者, 换句话说, 如果不做功的话, 放出的热等于体系内能的减少值。

1.7 热力学第一定律

现在让我们考虑一个从状态 1 到状态 2 的变化: 封闭体系做功或是对它做功, 同时与蓄热器接触而得到或失去热。将式 1.10 应用于合在一起的体系和蓄热器, 我们得到:

$$(U_2 - U_1) + (U'_2 - U'_1) = w \quad (1.12)$$

式中 $U_2 - U_1$ 是体系的内能变化而 $U'_2 - U'_1$ 是蓄热器的内能变化。体系所得到的热等于蓄热器得到的热的负值, 所以根据式 1.11, $U'_2 - U'_1 = -q$ 。于是式 1.12 变为

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q + w \quad (1.13)^*$$

式 1.13 表示适用于封闭体系的热力学第一定律。式 1.13 并不是第一定律的全部内容。第一定律还包括由这个方程式所定义的热力学函数 U , 这一说法仅仅是体系状态的函数。应当注意, 第一定律只提供一种测定内能变化而不是测定内能的绝对值的方法。

如果内能不发生变化 (例如在理想气体等温膨胀中, 节 1.10), 那末所做的功必然是所吸收的热的负值。

如果 ΔU 是负值, 我们可以说, 体系失去了能量, 同时这个能量被消耗在放出的热和体系所做的功上面。除了式 1.13 应服从以外, 第一定律丝毫没有说到关于放出多少热和做多少功。换言之, 内能的全部减少可能表现为功 ($q=0$)。另一种可能是做了更多数量的功同时还吸收热 ($q=+$), 从而满足式 1.13。

作为式 1.13 应用的一个例子, 肌体做功同时发热。肌体所做的功和发出热的和等于由于化学反应所引起的状态变化的 $-\Delta U$ 。虽然第一定律丝毫没有谈到关于热和功的相对数量, 但第二定律则是有的。

第一定律常常被叙述为这样形式: 能量可以从一个形式转变为另一形式, 但是能量既不能被创造, 也不能被消灭, 而孤立体系的总能量是不变的**。

1.8 全微分和非全微分

内能 U 是一个状态函数, 与 V 类似, 因为它仅取决于体系的状态。一个状态函数的微分循着任意途径的积分仅仅是函数在两个限的数值的差。例如, 如果体系从状态 a 变到状态 b , 我们能够写出

* 在本书较早的版本里, 第一定律被写成 $\Delta U = q - w$, 而功定义为被体系所做的功。在式 1.13 中对功采用了相反的符号规定, 这是为了强调内能的一定变化使体系可能获得一定量的热和功这一事实。

** 有一种错误说法: 质量能够按照爱因斯坦关系式 $E = mc^2$ 而转化为能量, 这里 C 是光的速度。这个式子中的质量 m 是相对论质量, 它和静止质量的关系是

$$m = m_0(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$$

式中 v 是物体的速率。 $E = mc^2$ 的正确解释是, 能量 E 和质量 m 是通过必定为正值的比例常数 C^2 而联系着。所以一给定质量 m 相当于一定的能量。既然, 根据热力学第一定律, 能量是守恒的, 爱因斯坦关系式要求把质量也包括在这个守恒原理中。R. P. Bauman 在 *J. Chem. Ed.*, **43**, 366 (1966), 一文中曾对相对论质量的含义以及它与能量的关系作了清晰的说明。当一个质量为 m_0 的球被踢时, 球的能量和质量通过消耗踢球人的质量和能量而增加, 当该球恢复到静止时, 它又把质量和能量给予地面。在核裂变时, 碎片的静止质量小于其原来原子的静止质量, 但是环境的质量由于与裂变碎片碰撞而增加了。

$$\int_a^b dU = U_b - U_a \quad (1.14)$$

因为积分与途径无关, 所以状态函数的微分就称为全微分.

数量 q 和 w 不是状态函数, 它们的微分从状态 a 到状态 b 的积分值是取决于所选择的途径的. 因此它们的微分称为非全微分. 一般不用 d 而是采用 $\bar{d}$ 来表示非全微分. 从状态 a 到状态 b 所做的功 w 被表示为

$$\int_a^b \bar{d}w = w \quad (1.15)$$

注意积分的结果不写为 $w_b - w_a$, 因为功的数值取决于从状态 a 到状态 b 两者之间所经过的特定的途径. 例如, 在气体膨胀时, 所获得的功的大小可以在零 (如果使气体向真空膨胀) 到一个最大值之间改变, 如果气体可逆膨胀 (如下节所述) 则可获得最大功.

如果体系吸收了一无限小量热 $\bar{d}q$, 并且对体系做了无限小的功 $\bar{d}w$, 那么内能的无限小变化由下式给出

$$dU = \bar{d}q + \bar{d}w \quad (1.16)$$

令人感到有趣的是, 两个非全微分的和可以是一个全微分. 为了更进一步说明这一点, 我们考虑下面的情况:

微分 $dz = y dx$ 不是全微分

$$\int_a^b y dx = \text{面积 } I \quad (1.17)$$

因为这块面积大小取决于 a 和 b 两者之间的途径, 正如从图 1.2 所看到的.

微分 $dz = y dx + x dy$ 是全微分. 因为 $dz = d(xy)$

$$\int_a^b dz = \int_a^b d(xy) = x_b y_b - x_a y_a \quad (1.18)$$

$dz = y dx + x dy$ 是全微分的理由可以从图 1.2 看出. 因为 $\int_a^b y dx$ 是面积 I , 而

$$\int_a^b x dy = \text{面积 } II \quad (1.19)$$

于是

$$\int_a^b dz = \int_a^b y dx + \int_a^b x dy = \text{面积 } I + \text{面积 } II \quad (1.20)$$

这些面积的和与 a 与 b 之间的曲线 (途径) 的形状无关. 判断是否是全微分有一个简单的检验方法 (见节 2.13).

循环过程是使体系通过一系列连续步骤最后回到其起始状态的过程. 一个循环过程内能的变化是零, 因为 dU 是全微分, 因此根据式 1.14

$$\oint_a^a dU = \oint dU = 0 \quad (1.21)$$

式中的圆圈表示封闭曲线积分. q 和 w 的循环积分一般不等于零, 并且它们的值与所遵循的途径有关.

1.9 可逆过程

可逆过程是通过一个独立变量的无限小变化, 在任何瞬时可以被逆转的一种过程. 当气体做可逆膨胀时, 通过活塞施加一个无限小量的压力, 能够使膨胀停止在任何点上. 可逆过程常常被说成是由一系列连续的平衡所构成的过程. 这样的过程是理想化的过程, 在实

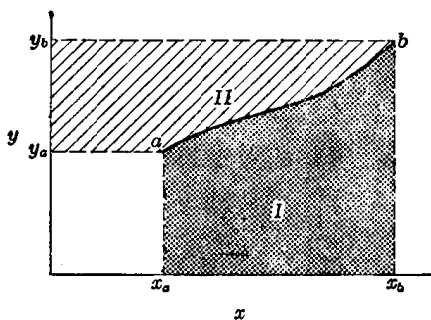


图 1.2 从状态 a 到状态 b 时体系所取的途径

验室里可以逼近,但实际上不能做到,要可逆地实现一个有限过程将需要无限长的时间。可逆过程是个重要概念,因从一个给定的净变化中可逆过程产生最大功,这一数量的功恰好足够使体系回复到原来的状态。当一个过程不可逆地进行时,其产生的功小于体系回到始态所需要的功。

设想将气体放入一个配装有无重量和无摩擦的活塞的圆筒内,并保持在恒温下,活塞上的外部压力减少一无限小量 dP , 同时气体膨胀一个 dV 的值。在此膨胀中,圆筒里气体的压力减少到和外压相等为止,于是活塞就停止运动。压力再次减少一个无限小量时气体第二次膨胀一个 dV 值;随着压力逐次地被减少,体积逐次增加。当每一个小的膨胀时,遍及气体各部分的压力是不变的(在无限小值限度内)。在每一个小的膨胀时所做的功是外压乘以 $-dV$, 气体在可逆地从起始体积 V_1 膨胀到最终体积 V_2 时所能获得的总功等于压力乘以体积微分的积分:

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1.22)$$

由于在膨胀的每一阶段,气体处于平衡压力下(在无限小值限度内),可以代入一个从平衡测量获得的压力与体积的关系式。如果使气体迅速地膨胀,那么,气体各处的压力和温度将不是均匀的,所以不能进行这种代换。只有在恒定温度时进行可逆膨胀,才能获得充分的能量用来逆转过程,将气体压缩到它原来的状态。

1.10 气体的可逆等温膨胀

不难算出从理想气体的等温膨胀能够得到的最大功。如果膨胀是在恒温时可逆地进行,压力总是由 $P=nRT/V$ 给出。代入式 1.22 我们得到

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (1.23)$$

由于温度和气体的摩尔数是不变的,则

$$w_{rev} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2.303nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (1.24)$$

式中 $\ln$ 表示自然对数, $\log$ 表示 10 为底的对数,所以 $\ln x = 2.303 \log x$ 。

积分时,下限指始态而上限指终态。如果气体被压缩,终态的体积较小,而 w_{rev} 是正的。正值意味着对气体做功。

例题 1.1 1 摩尔理想气体在 0°C 时从 2.24 升可逆膨胀到 22.4 升,问做多少功?

$$\begin{aligned} w_{rev} &= -2.303 RT \log \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \\ &= -2.303 (1.987 \text{ 卡} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}) (273.15 \text{ 开}) \log 10 \\ &= -1250 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \\ &= -2.303 (8.314 \text{ 焦耳} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}) (273.15 \text{ 开}) \log 10 \\ &= -5230 \text{ 焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

从 1 摩尔气体可逆等温膨胀所得到的功可以用压力代替体积来表示,由于在恒温时 $\bar{V}_2/\bar{V}_1 = P_1/P_2$ 。于是

$$w_{rev} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = 2.303 RT \log \frac{P_2}{P_1} \quad (1.25)$$

许多过程在实验室实质上可以可逆地进行。正如即在下节描述的那样,液体可以可逆地蒸发。在一个电化学电池可逆放电时,外电源的施加电压被保持在与电化学电池的电动势只相差一个无限小的差值以内。

1.11 液体的可逆蒸发作用

设想某个液体被放入一个装有无重量、无摩擦的活塞的圆筒内,并且该圆筒放置在一个温度为该液体的沸点的大蓄热器中(不可能建造带有无重量、无摩擦的活塞的机器的事实,完全不影响从这个理想过程得出的结论),在此温度时,液体的蒸气压正好等于活塞所施加的压力,而整个体系处于平衡状态。现在,如果蓄热器的温度升高一无限小量,液体的蒸气压将有轻微地增加,同时反抗大气压力将活塞往后推动。随着体积的增加,使更多的液体蒸发,所以圆筒内的压力仍保持不变;从蓄热器流入的热量,供给蒸发作用和保持恒定温度所需的能量。

这个吸热并做外功的过程是可逆的,因为在任何时刻,能够将温度降低一无限小量,或者将压力增加一无限小值,使内压和外压正好相等,从而使蒸发停止。进一步增大压力一个无限小值时,引起蒸气的冷凝并且将蒸发热归还蓄热器。

如果在圆筒里的液体是水,压力是一大气压,蒸发温度是 100°C ,而当一摩尔水蒸发时,假设水蒸气是理想气体,且液体的体积($0.018\text{ 升}\cdot\text{摩尔}^{-1}$)可以忽略不计,那么所增加的体积能够被计算出:

$$w = -P\Delta\bar{V} = -(1\text{ 大气压})(22.41\text{ 升}\cdot\text{摩尔}^{-1})\frac{373.15\text{ 开}}{273.15\text{ 开}} = -30.6\text{ 升}\cdot\text{大气压}\cdot\text{摩尔}^{-1}$$

由于我们假设水蒸气服从理想气体定律,并且我们考虑的是一摩尔水的蒸发作用, RT 可以用 $P\Delta\bar{V}$ 代替。于是

$$\begin{aligned} w &= -RT = -(0.08205\text{ 升}\cdot\text{大气压}\cdot\text{开}^{-1}\cdot\text{摩尔}^{-1})(373.15\text{ 开}) \\ &= -30.6\text{ 升}\cdot\text{大气压}\cdot\text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{或 } w = -RT = -(1.987\text{ 卡}\cdot\text{开}^{-1}\cdot\text{摩尔}^{-1})(373.15\text{ 开}) = -741.4\text{ 卡}\cdot\text{摩尔}^{-1}$$

当一摩尔水蒸发成为理想气体时,体系所做的功仅仅取决于温度,而与压力和体积无关。如果压力加倍,那么体积减半,而乘积 $P\Delta\bar{V}$ 则是相同的。对于精确计算,将处于沸点时的蒸气当作理想气体,这是不准确的。体积的变化必须从实验测定或用较精确的状态方程式计算。

做此种压力-体积功所需要的能量来自蒸发液体从蓄热器吸收的热量。可是,为了将分子从它们在液体中的邻近分子分开,大大超过做压力-体积功所需要的能量,必须从蓄热器吸收。在 373.15 K 和大气压力下,水的蒸发需要 $539.7\text{ 卡}\cdot\text{克}^{-1}$ 热,所以

$$q = (18.02\text{ 克}\cdot\text{摩尔}^{-1})(539.7\text{ 卡}\cdot\text{克}^{-1}) = 9725\text{ 卡}\cdot\text{摩尔}^{-1}$$

应用式(1.13),一摩尔水在蒸发时内能的变化为

$$\Delta\bar{U} = q + w = 9725 - 741 = 8984\text{ 卡}\cdot\text{摩尔}^{-1}$$

在 $\Delta\bar{U}$ 上的横线表示所考虑的是一摩尔物质。

1.12 焓*

在化学上恒压过程比恒容过程更普遍,因为大多数操作是在敞开的容器中进行的。如果做了压力-体积功同时压力是不变的,则式 1.13 可以写成:

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad (1.26)$$

如果始态记作 1 而终态为 2, 则

$$U_2 - U_1 = q - P(V_2 - V_1) \quad (1.27)$$

所以吸收的热为

* 焓 enthalpy 的发音与熵 entropy (节 2.4) 的发音有区别。