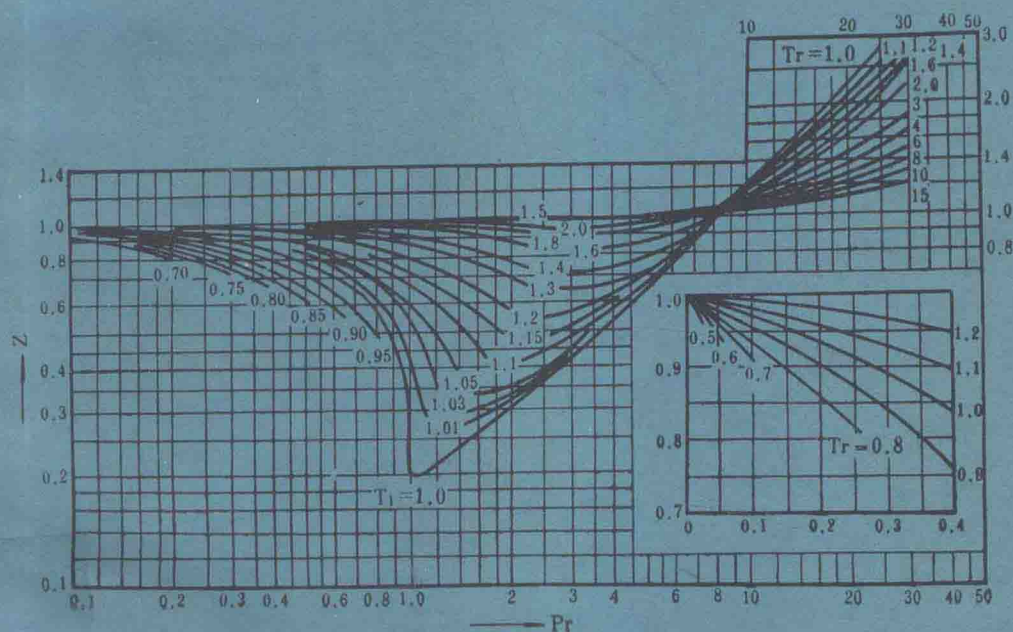


物理化学

邓国刚 主编



成都科技大学出版社

物 理 化 学

邓 国 刚 主 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

成都科技大学出版社

内 容 提 要

《物理化学》是为地质类各专业本科学生编写的基础课教材，注重讲述物理化学的基本理论与知识，并与地质专业基础理论结合，包括热力学基础、化学平衡和相平衡、溶液、电化学、界面现象、化学动力学、胶体化学等。

本书亦可作化学类专科学生的教材。

物 理 化 学

主 编 邓 国 刚

责任编辑 郝 志 诚

※

成都科技大学出版社出版发行

成都地质学院印刷厂印刷

※

开本 787×1092 1/16 印张 21.375

1990年5月 第1版 1990年5月 第1次印刷

印数 1—2000 字数 480千字

ISBN 7-5616-0640-0/O·51

定价：5.55元

前 言

《物理化学》是根据1986年成都地质学院化学教研室物理化学试用教材修改编写而成的。编写前曾广泛收集过对原教材使用的意见。编写时根据教学大纲要求和90学时的需要,考虑使用者的反馈信息,注意精选内容,突出重点,侧重介绍最基本的原理和知识,也适当反映地质专业的内容。全书10章,包括热力学基础、化学平衡和相平衡、溶液、电化学、界面现象、化学动力学和胶体化学。教师使用时可根据学时和专业需要选用有关章节。文中带*号的章节,供使用者选用。每章的总结与思考题,意在启迪思维,开拓思路;习题量较大,请教师酌量选定。

《物理化学》除供地质类各专业学生使用外,还可作为化学类专业专科学生的教材。

本书由邓国刚副教授主编,参加编写工作的有:邓国刚(一、二章)、李来谋副教授(三、四章)、徐行同讲师(五、六、七章)、徐锡珍副教授(八章)、陈达士副教授(九章)、廖小华讲师(十章)。由陈达士副教授主审。

本书编写过程中得到院、系、教研室许多同志的支持和帮助,责任编辑郝志诚同志为提高成书质量付出了辛勤劳动,谨一并致以谢忱。

囿于水平,书中疏漏、不当乃至错误在所难免,欢迎读者不吝珠玉,批评指正。

编 者

1990年4月

目 录

第一章 热力学第一定律

一 热力学第一定律.....	(1)
§1-1 热力学的研究对象.....	(1)
§1-2 热力学基本概念.....	(2)
§1-3 理想气体的 P - V - T 关系.....	(5)
§1-4 热、功、可逆过程与膨胀功.....	(8)
§1-5 热力学第一定律.....	(12)
§1-6 焓.....	(14)
§1-7 热容.....	(16)
§1-8 绝热过程.....	(20)
二 热化学.....	(22)
§1-9 化学反应热效应.....	(22)
§1-10 由热化学数据计算反应热.....	(25)
§1-11 化学反应热效应与温度的关系.....	(32)
总 结.....	(34)
思 考 题.....	(36)
习 题 一.....	(37)

第二章 热力学第二定律

§2-1 引 言.....	(40)
§2-2 热力学第二定律的经典表述.....	(41)
§2-3 卡诺定律.....	(41)
§2-4 过程的热温熵与熵函数.....	(44)
§2-5 熵变的计算.....	(47)
§2-6 熵增原理.....	(51)
§2-7 热力学第三定律.....	(52)
§2-8 赫姆霍兹函数和吉布斯函数.....	(54)
§2-9 自由能和自由焓变量的计算.....	(56)
§2-10 热力学函数间的关系式.....	(59)
§2-11 偏摩尔性质.....	(62)

§2-12 化学位.....	(64)
§2-13 逸度和活度.....	(67)
总 结.....	(73)
思 考 题.....	(75)
习 题 二.....	(76)

第三章 化 学 平 衡

§3-1 化学反应的计量方程和反应进度.....	(78)
§3-2 化学反应的平衡条件和平衡常数.....	(79)
§3-3 化学反应等温方程式.....	(84)
§3-4 多相化学反应.....	(85)
§3-5 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的计算.....	(87)
§3-6 温度对平衡常数的影响.....	(89)
§3-7 影响平衡的因素.....	(92)
§3-8 自由焓的近似计算.....	(95)
总 结.....	(97)
思 考 题.....	(98)
习 题 三.....	(99)

第四章 相 平 衡

一 相律与单元体系的相平衡.....	(102)
§4-1 相 律.....	(102)
§4-2 单组分体系相图.....	(106)
§4-3 克拉贝龙方程.....	(109)
二 二元凝聚体系的相平衡.....	(113)
§4-4 形成简单共晶的二元体系.....	(114)
§4-5 形成化合物的简单二元体系.....	(118)
§4-6 生成完全互溶固溶体的二元体系.....	(121)
§4-7 部分互溶的二元体系.....	(123)
§4-8 有限互溶的固态溶液体系.....	(125)
三 三元凝聚体系.....	(127)
§4-9 三组分体系.....	(127)
§4-10 三组分部分互溶体系的溶解度图.....	(129)
§4-11 形成最低共晶的三元体系.....	(131)
§4-12 生成化合物的三元体系.....	(134)
§4-13 形成一个二元完全固溶体的三元系.....	(134)

总 结.....	(136)
思 考 题.....	(136)
习 题 四.....	(137)

第五章 溶液和气液平衡

§5-1 拉乌尔定律和亨利定律.....	(141)
§5-2 稀溶液的依数性.....	(144)
§5-3 理想溶液及其混合性质.....	(149)
§5-4 二元理想溶液的气液平衡.....	(152)
§5-5 二元实际溶液的气液平衡.....	(155)
§5-6 临界状态和逆行现象.....	(158)
总 结.....	(165)
思 考 题.....	(166)
习 题 五.....	(166)

第六章 电解质溶液

§6-1 电导、电导率和摩尔电导率.....	(168)
§6-2 柯尔劳许离子独立运动定律.....	(172)
§6-3 离子淌度与离子迁移数.....	(173)
§6-4 电导的测定及其应用.....	(178)
§6-5 电解质的活度和活度系数.....	(181)
§6-6 德拜-许克尔极限公式.....	(187)
§6-7 强电解质电导理论和离子缔合理论简介.....	(190)
总 结.....	(192)
思 考 题.....	(193)
习 题 六.....	(193)

第七章 电化学平衡与电极过程

§7-1 可逆电池和可逆电极.....	(195)
§7-2 电池的电动势.....	(200)
§7-3 可逆电池的热力学.....	(203)
§7-4 氢标电极电位.....	(207)
§7-5 浓差电池.....	(212)
§7-6 电位法测定电解质平均活度系数和弱酸的电离常数.....	(214)
§7-7 电位-pH图.....	(217)
§8-7 不可逆电极过程简介.....	(221)

总 结.....	(226)
思 考 题.....	(227)
习 题 七.....	(227)

第八章 界面现象

§8-1 表面能与表面张力.....	(231)
§8-2 弯曲液面的附加压力.....	(235)
§8-3 弯曲表面上的蒸气压.....	(238)
§8-4 溶液的表面张力、表面活性剂.....	(240)
§8-5 固体对气体的吸附作用.....	(246)
§8-6 固体自溶液中吸附.....	(252)
§8-7 固—液界面的润湿作用.....	(257)
总 结.....	(259)
思 考 题.....	(259)
习 题 八.....	(260)

第九章 化学动力学基础

§9-1 化学反应速度及其测定.....	(261)
§9-2 反应机理与反应级数.....	(263)
§9-3 浓度对反应速度的影响.....	(266)
§9-4 温度对反应速度的影响.....	(274)
§9-5 基元反应的动力学理论.....	(276)
§9-6 典型复杂反应.....	(283)
§9-7 溶液中的反应.....	(287)
总 结.....	(291)
思 考 题.....	(293)
习 题 九.....	(293)

第十章 胶体化学

§10-1 胶体分散体系及其基本性质.....	(297)
§10-2 溶胶的稳定性.....	(309)
§10-3 高分子化合物溶液.....	(315)
§10-4 乳状液.....	(320)
总 结.....	(323)
思 考 题.....	(324)
习 题 十.....	(324)
附录1 常用数学公式和符号.....	(326)
附录2 一些物质的热力学性质.....	(326)

第一章 热力学第一定律

一 热力学第一定律

§ 1-1 热力学的研究对象

热力学是研究热现象的科学。如果从1763年蒸气机的出现开始,至今热力学已有两个多世纪的发展历史。人们在生产和生活中经常遇到热现象,亟须研究它的规律,因而产生了研究热现象的理论——热力学。

人们研究与热现象有关的各种形式的能量和物质体系宏观性质的关系,是首先通过多次观测和实验,再从实践中总结出规律来的。这些规律构成了热现象的宏观理论,共有三个基本定律:热力学第一、第二、第三定律,把这些定律应用于化学领域就产生了化学热力学。虽然这三个定律不能由其他理论方法推导出来或加以证明,但它们所引出的一切结论,至今还没有发现与事实相悖的,这就足以证明它们的正确性。

第一定律是宏观的能量守恒定律,它指出,在变化过程中能量可以按不同形式互相转换,并且转换关系是守恒的;第二定律指出了在给定条件下自动过程进行的方向和限度以及平衡条件;第三定律是熵的绝对值定律,它的基础虽不如前述两个定律广泛,但却起着重要的作用。

热力学是一种宏观理论,它并不考虑物质的微观结构,正因如此,由热力学基本定律所推导的结果,都是一些宏观性质之间的内在联系,它的结论具有高度的可靠性和普遍性。对热力学来说,只需要知道体系的起始状态和最终状态,以及过程进行的外界条件,就可以进行相应的计算,而不需借助于物质结构的知识,也不需要知道过程进行的机理,这是热力学理论简单方便的地方,因此得到广泛地应用。但是热力学理论对于由微观结构所决定的物质性质,是不能给出答案的。在热力学变量中不涉及时间,因此与时间有关的问题都不能解决,也不能对过程进行的机理作出解释。

热力学是研究热功转换以及过程进行的可能性、方向和限度的科学。我们知道伴随着各种地质过程,以及任何一种成岩成矿作用,都包括有各种各样的物理过程和化学过程,总有能量的转换(主要是化学能与热能)与热量的传递。这些过程总受周围环境所制约。岩浆的形成与冷凝,矿液的运移与沉出,岩石的风化与淋蚀,以及元素在不同环境中分布与组合的特征等,没有一样不受热力学条件的影响。热力学为研究矿物的形成、共生组合、元素的迁移与富集、岩浆的演化及地质温度计压力计的计算等提供了解释和依据。已经证实,用热力学原理研究地质现象已取得较好的成效。

§ 1-2 热力学基本概念

以下的一些基本概念是热力学中经常运用的，必须准确了解其含义。

1. 体系和环境

用热力学研究问题，首先需要把所要研究的对象与其余部分区分开来，这种被划定的研究对象称为体系（系统、物系），与体系有相互联系的部分称为环境（外界）。

选择体系是没有一定的规定的。例如研究岩浆结晶过程，可将岩浆和固体矿物作为研究体系，如果研究岩浆、矿物和气相成分间的相互作用，则可以将岩浆、矿物和气相成分界定成一个体系。一个矿体，一个包裹体，都可以作为一个体系。虽然体系是为了研究方便而人为地划分的，其目的是便于处理，但体系的选择是否恰当往往又是解决问题难易的关键。

体系与环境间是通过物质和能量交换来相互联系的，按照物质和能量传递的不同情况，可将体系划分成三种类型：

（1）封闭体系：体系和环境间有能量交换而无物质交换的体系。这是热力学研究中最常见的体系，今后如不加说明，即表明所指定的体系为封闭体系。

（2）敞开体系：体系和环境既有物质又有能量交换的体系。

（3）孤立体系：体系和环境既无物质又无能量交换的体系。但是要完全排除体系和环境间的能量交换是不可能的，因为没有一种保温材料能绝对绝热，也不可能完全屏除重力以及电磁场等的影响。但是，假如这些影响非常微小以致可以忽略不计，或者把与体系有作用的那部分环境也包括进去，作为一个新体系，那么这个体系也就是孤立体系了，可在有限的空间和时间范围内适用。孤立体系这个概念在热力学里是一个不可或缺的重要概念。

2. 性质和状态

热力学所研究的体系是由大量分子（或原子、离子等）构成的，称为宏观体系。体系的温度、压力、体积、质量、密度及粘度、导热系数、折光率等，都是体系的热力学性质，简称体系的性质，它们可以分为下列两类：

（1）容量性质（广度性质）：体系的某些性质如体积、质量、热容及电荷量等，其数值与体系中物质的数量成正比。同一物质的容量性质具有加和性。例如1升水加1升水总体积为2升。

（2）强度性质：这是指那些与体系中物质数量无关的性质，如温度、压力、密度、粘度等，强度性质没有加和性，例如同一瓶气体的温度和压力和瓶内任何部分气体的温度和压力的数值都是相同的。往往两个容量性质之比，或单位物质的容量性质就成为体系的强度性质，如密度（质量与体积之比），摩尔体积（体积与物质的量之比）等。

某一体系的状态是通过体系的某些化学性质和物理性质来表征的，这些规定体系状态的性质称为状态性质，当体系处于一定状态时，这些性质都具有确定的数值。这些性质中只要有任意一个发生变化，我们就说体系的状态发生了变化。例如，一定量的水，在等温等压时，它的密度、折光率、体积等都是确定的值。当水温发生变化时，它的各

种性质也相应地发生了变化,水的状态也随着发生变化。显然同一体系的各个性质之间是互相连系、互相制约的,因此为了确定体系的状态,并不需要列出所有的性质。例如理想气体的状态,可以用压力(P)、温度(T)、物质的量(n)、体积(V)几个性质来确定,但这些性质之间存在着由理想气体状态方程所表示的相互关系:

$$PV = nRT$$

所以,要确定该体系的状态并不需要知道全部四个性质,只要知道其中任意三个性质就可以了,如果理想气体的量是固定的,则只需要二个性质就可以了。对一个具体的研究体系最少要用几个性质才能确定其状态呢?热力学不能回答这个问题,只能由经验来判断。经验告诉我们,对于一定量的纯物质,通常只需选用二个变量,一般是在温度、压力和体积三者中任选二个;对于含有一种溶质的溶液,一般选用温度、压力和浓度三个变量,对于 n_K 种物质所组成的体系,要用 T 、 P 、 n_1 、 n_2 …… n_{K-1} 个变量来描述它的状态。

由于体系的状态性质之间有相互的依赖关系,例如1 mol的理想气体,知道 P 、 V 则 T 是完全确定了,若把这种相互关系用函数关系式表示出来就是:

$$T = f(P, V)$$

因此,我们把 P 、 V 这样能独立变化的性质称为状态变数,而把 T 这样依赖于其它变数的状态性质称为状态函数。同样,也可以选择 $V = f(T, P)$,这样 V 就成了状态函数, T 、 P 就是状态变数了。因此对同一对象,视讨论的情况不同而采用状态性质、状态函数和状态变数等不同称呼。通常选用最易于测量的强度性质作为独立变数,而把其他性质表示成为这些独立变数的函数。但必须强调,体系的性质中哪些性质选作状态变数,哪些性质选作状态函数,这完全视需要和方便而定。

状态函数的一个重要特点就是其数值只取决于体系当时所处的状态,而与体系在此之前所经过的历史无关。例如1 mol理想气体在 0°C 、 101325 Pa 下的体积为 22.4 dm^3 ,这完全是由该体系当时所处的状态决定的,而和体系在此之前是否曾经受到冷却、加热或压缩、膨胀等历史无关,无论体系曾经受过什么变化,只要它恢复到 0°C 、 101325 Pa 时的原来状态,则其体积就必然是 22.4 dm^3 ,而不可能是别的数值。

正因为状态函数的数值只决定于体系所处的状态,当体系由某一状态变化到另一状态时,状态函数的数值改变就只决定于体系的始态和终态,而与实现这一变化的具体途径无关。例如1 mol理想气体从 0°C 、 101325 Pa 、 22.4 dm^3 的始态,温度变化到 25°C 、压力变化到 $0.5 \times 101325\text{ Pa}$,体积变化到 48.9 dm^3 的终态,则该体系的体积变化就只由体系在终态和始态所具有的体积来决定,即

$$\Delta V = V_{\text{终}} - V_{\text{始}} = 26.5\text{ dm}^3$$

而和怎样实现这一变化的具体途径无关。为了实现上面的变化,我们可以用不同的途径来实现上述的变化。如一途径是体系保持 0°C 时,让气体从 101325 Pa 减压膨胀至 $0.5 \times 101325\text{ Pa}$,此时体系体积变化为 22.4 dm^3 。再保持 $0.5 \times 101325\text{ Pa}$ 时体系由 0°C 升温至 25°C ,此时体积变化为 4.1 dm^3 。以上两过程所引起的总体积改变为:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = 22.4 + 4.1 = 26.5 \text{ dm}^3$$

另一途径是体系在保持101325Pa时,由0℃升温至25℃,其体积变化为2.05dm³,然后再在25℃时,体系压力从101325Pa减至0.5×101325Pa,体系体积改变为24.5dm³。两个过程所引起的总体积变化是:

$$\Delta V = \Delta V'_1 + \Delta V'_2 = 2.05 + 24.45 = 26.5 \text{ dm}^3$$

以上两个途径变化结果说明,始态和终态相同,而完成变化后体积的总改变值也相等,可见状态函数(体积)的改变值只由始态和终态决定,而与具体途径的选择无关。状态函数的这种特性使它在数学处理时,可以应用全微分的概念。状态函数Z的微分,必定是全微分,若用符号dZ来表示,则当体系由初态变到终态时:

$$\Delta Z = \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = Z_2 - Z_1 \quad (1-2-1)$$

其变量只由始态和终态值来决定,而与所取途径无关。

如果经历一循环过程,状态复原,则

$$\oint dZ = 0 \quad (1-2-2)$$

∮表示环路积分,即积分的始终态相同,积分值为零,状态函数没有变化。

状态函数的微分是全微分,而全微分的积分在计算上又有上述特点,因而使有关状态函数的计算处理变得比较方便和简单。以后我们讨论的热力学函数,如内能、焓、熵、自由能等都是状态函数,其微分具有全微分性质。实际上热力学内容在一定程度上可看作是利用这些状态函数去解决问题。因此,掌握好状态函数和全微分的性质,对于学习热力学是很重要的。

3. 热力学平衡

在环境影响不变的情况下,体系的性质不随时间而变化,则体系处于热力学平衡态。热力学平衡态应同时包括下列几种平衡:

(1) 力学平衡:指体系和环境之间及体系内部各部分之间,没有不平衡的力存在,即体系内部各处压力相等,与环境压力也相等。如果体系和环境间被刚性壁隔开,则可不考虑环境的压力。

(2) 热平衡:体系内部各部分以及环境的温度均相同,没有热量传递。如果体系与环境间以绝热器壁隔开,则体系与环境的温度可以不等。

(3) 物质平衡:指体系与环境之间没有物质交换,体系内部各部分物质的组成不变,从宏观上来看,体系内部没有相的变化和化学变化等,即物质的数量和组成不随时间而变化。

上述平衡条件中任何一个得不到满足,则体系处于非平衡状态,它的状态不能用上述简单办法描述清楚。例如当体系没有达到热平衡时,体系各部分温度不同,就不可能用同一温度来描述体系的状态。因此在我们以后的讨论中,若不作特殊说明,当提到体系的状态时,都是指的热力学平衡态。

4. 过程和途径

体系的状态随时间而变化,由某一状态变至另一状态,则体系经历了一个过程。例如气体的压缩或膨胀,铁的加热或冷却,相的变化、化学反应等都是不同的过程。体系的状态在特定条件下发生变化时,则该过程就有特定的名称。下面是几种重要过程的定义:

(1) 等温过程:体系初态与终态的温度相同,与环境温度也相同的过程。即 $T_{\text{初}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$ 。

(2) 等压过程:体系始态与终态的压力相同,与环境压力也相同的过程。即 $P_{\text{初}} = P_{\text{终}} = P_{\text{环}}$ 。

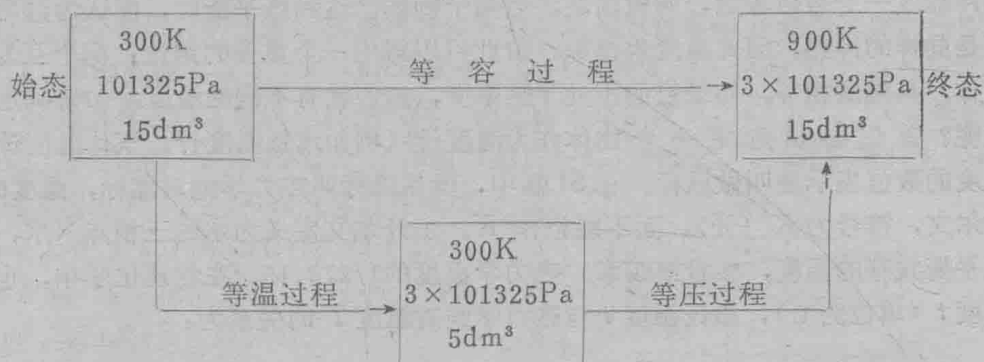
(3) 等容过程:体系体积恒定不变的过程。

(4) 绝热过程:在此过程中,体系和环境间没有热的传递,但可以有功的传递。

(5) 循环过程:指体系由某一始态出发,经过一系列变化后,又回到原来的状态,这样的过程称为循环过程。

还有一种理想的过程,称为可逆过程,这是一种无限接近平衡的、没有磨擦的理想过程,是热力学中最重要的过程,将在以后有关部分介绍。

完成某一过程的具体步骤称为途径。在体系状态发生变化时,由相同的始态到相同的终态,可以通过不同的步骤来实现,即经历不同的“途径”。例如某一定量理想气体由始态(300K, 101325Pa, 15dm³)变到终态(900K, 3×101325Pa, 15dm³),可以通过许多不同的途径来实现,如经下列2个不同途径:



结果说明,尽管途径不同,但状态函数的变化只与始态和终态有关,与所经途径无关。上述过程中,体系的 $\Delta V = 0$, $\Delta T = 600\text{K}$, $\Delta P = 2 \times 101325\text{Pa}$ 不会因途径不同而改变的。

§ 1-3 理想气体的P-V-T关系

气体的状态可以用4个宏观性质来确定,它是压力 P , 体积 V , 温度 T 和物质的量 n , 它们之间的关系式叫该物质的状态方程。

1. 气体的体积

在自然界中,一切物质都是由许多彼此间有一定距离、有相互作用、并不停运动着

的分子（或原子、离子等）所组成。这些分子间存在着分子间力，在一般距离下主要表现为吸引力，当分子间距离很小时，排斥力才显著增长，因而使相互接近的分子彼此分开。分子总是处于永不休止的热运动中，这种运动的强度随温度增加而增加。因此，当热运动与分子间相互作用这两方面的相对强弱不同时，物质就出现不同的聚集状态，并表现出不同性质。对气体来说，分子热运动很强，起着支配作用，所以分子能克服引力而充满任何形状的容器的整个空间，因而具有密度小、压缩性大等特点。测定它们所占容器的容积，即为该气体的体积（或称容积），通常用 V 来表示。固体及液体中分子间空隙较小，所以其共同点是压缩性很小，因此固态及液态统称为凝聚态（凝聚体系）。气体和液体的共同特点是有流动性，故统称为流体。通常用符号 g 、 l 、 S 及 Cr 表示气态、液态、固态及固体晶态，例如 $H_2O(g)$ 表示 1 mol 水蒸气。

在 SI 国际单位制中，体积的单位是立方米 (m^3)， $1\text{ dm}^3(\text{分米}^3) = 10^{-3}\text{ m}^3$ ， $1\text{ L}(\text{升}) = 1\text{ dm}^3$ 。

2. 压力（压强）

气体不仅充满任何形状的容器，同时由于气体分子对器壁不断地碰撞，气体向器壁施加压力。气体施加于容器器壁单位面积上的垂直压力称为压力（或压强）。在 SI 制中以每平方米 (m^2) 面积上 $1\text{ 牛}[\text{顿}](\text{N})$ 的力，作为压力的单位，称为帕[斯卡](Pa)，即 $1\text{ Pa} = 1\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

3. 温度

温度是基本量之一，在热力学中占有极重要的地位。温度的意思是热冷的程度，给热冷程度一个数值表示，叫做温度。当两个物体已达到热平衡时，即认为这两个物体一定是同样的冷热，因此温度也相等。由此可以得出一个重要的结论：两个互为热平衡的物体，其温度相等。如果它们不处于热平衡，它们就有不同的温度。如何确定温度的数值呢？首先必须选定一个物体作为温度计（例如水银温度计、气体温度计等），而温度的数值表示法叫做温标。在 SI 制中，所用温标叫热力学绝对温标，温度的单位为开尔文，符号为 K （开），而不能记作 $^{\circ}K$ 。1 开尔文定义为水的三相点（水、冰和水蒸气平衡共存的温度，参看第四章）热力学温度的 $1/273.15$ 。在物理化学中，也使用摄氏温度 t （单位为 $^{\circ}\text{C}$ ），摄氏温度 t 与热力学绝对温度 T 的关系为：

$$T = 273.15 + t \quad (1-3-1)$$

例如 20°C （读成 20 摄氏度，不能读成摄氏 20 度）等于 293.15 K 。

4. 理想气体状态方程

1662 年波义尔 (Boyle) 测定空气体积与压力的关系，得出在一定温度下 P 与 V 的乘积是常数，称之为波义尔定律。波义尔的实验比较粗糙，精确的实验指出：波义尔定律只有在低压下较好地符合实验结果，当压力趋于零时，任何气体都符合波义尔定律。因此波义尔定律应为：

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = C \quad (\text{等温条件下}) \quad (1-3-2)$$

遵从波义尔定律的气体称为理想气体。

查理·盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律指出, 压力恒定时, 一定量气体的体积与绝对温度成正比。数学表达式为:

$$V \propto T \text{ 或 } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-3-3)$$

或当体积一定时, 一定量气体的压力与绝对温度成正比, 即:

$$P \propto T \text{ 或 } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1-3-4)$$

阿佛加德罗 (Avogadro) 指出: 同温、同压下, 同体积的气体含有相同的分子数。1mol 气体的分子数为 6.023×10^{23} , 此数称为阿佛加德罗常数 (N_A), 即:

$$V_m = V/n = \text{常数} \quad (T, P \text{ 恒定}) \quad (1-3-5)$$

V_m 为摩尔体积, n 为物质的量, 单位为 mol

将波义尔定律、盖·吕萨克定律和阿佛加德罗定律联合起来, 即可得到:

$$PV \propto T \text{ 或 } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-3-6)$$

如果理想气体物质的量用 n 表示, 则上式可写成

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = nRT \quad (1-3-7)$$

R 是普遍适用于各种气体的常数, 称通用气体常数。通用气体常数 R 是由实验测得的, 将 P 、 V 、 T 、 n 的实测值代入 $PV = nRT$ 式中, 就可求得 R 值。但必须代入极低压力下的数据, 因为只有这时才能看作理想气体。例如在一定温度下, $n = 1$ 时, PV_m 乘积实际上是随压力而变化的, 如以 PV_m 对 P 作图 (图1-3-1), 外推至 $P = 0$ 时所得 $(PV_m)_{P=0}$ 值, 就可用来求出 R 。可见, 不同气体具有相同的 $(PV_m)_{P=0}$ 。在 $273.15K (0^\circ C)$ 时, $(PV_m)_{P=0} = 2271.08 Nm$ 。压力单位用 Pa ($N \cdot m^{-2}$) 体积单位用 m^3 , 而 $1N \cdot m = 1J$, 故

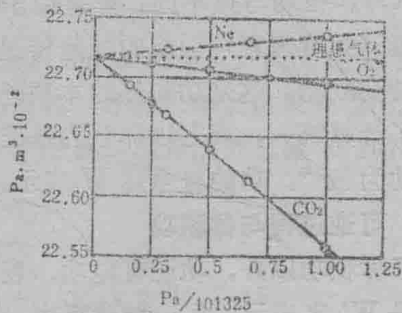


图1-3-1 Ne、O₂和CO₂的 PV_m - P 图

$$R = \frac{PV_m}{T} = \frac{2271.08}{273.15} \frac{N \cdot m^{-2} \cdot m^3}{K \cdot mol} = 8.3144 \frac{N \cdot m}{K \cdot mol} = 8.3144 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

由于现在尚有许多与国际单位制并用或暂时并用及过去常用的单位, 如大气压 (atm)、升 (L)、卡 (cal), 因此将不同单位的 R 值列于表 (1-3-1) 供选用。

表 (1-3-1) 不同单位的 R 值

R 的单位	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$atm \cdot L \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$atm \cdot mL \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$Cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R 的值	8.3144	0.082057	82.057	1.987

必须指出,理想气体是一种科学抽象概念,实际并不存在。任何温度、任何压力下符合(1-3-7)式的气体是不存在的。但在通常的温度和压力下,若将许多实际气体作为理想气体来处理,所得结果虽然有一定误差,但还是能满足一般的精确度要求的。

§ 1-4 热、功、可逆过程与膨胀功

1. 热

当温度不同的两物体相接触时,它们之间会进行能量交换。这种因为体系与环境的温度不同而传递的能量形式,称为热。在热传递过程中,体系与环境间进行能量交换,从而引起体系状态的变化。可见热是一种随过程而变的量,所以热不是体系的性质,不是体系的状态函数,而是与体系始态和终态及过程性质都有关的参变数。因此不能说体系含有多少热,而只能说体系在某一过程中放出或吸收多少热。由于温度反映了体系内部质点热运动的平均强度,而热运动是一种无秩序的运动,所以热是体系和环境的内部质点无序运动的平均强度不同而引起的一种能量传递形式。热力学中常用 Q 表示体系与环境交换的热。

热既然是一种随过程而变的物理量,所以热与变化的途径有关。体系变化过程有不同途径,所以热也有不同的名称。伴随体系本身温度变化而与环境交换的热称为显热;体系在恒定温度时发生相变化,溶解或化学反应时与环境交换的热分别称为相变热、溶解热和化学反应热。人们也常用替热来称呼相变热。

2. 功

作功过程中,体系与环境之间交换能量,从而引起体系状态的变化。因此功与过程有关而不是状态的特性。

功与热是能量传递的两种形式,其单位都采用国际单位制的能量单位焦耳(J),或千焦(KJ)。但功与热不同:热是由于温度差引起的能量传递形式,而功是除温度差以外的因素(强度因素)引起的能量传递形式;功可以任意地转变为热,而热却不能任意地完全转变成功。这是功和热的本质差别,在下一章里将详细讨论。

为了计算统一,规定以体系为基准,体系吸热为正,放热为负;体系对外作功为负,得功为正*。功的符号用 W 表示。

3. 可逆过程与体积功

除了体积功以外,功还有电功、表面功等非体积变化所交换的功,总称非体积功。常用符号 W' 来表示。在一般体系中,常遇到的总是体积功,所以本章只讨论体系与环境只有体积功交换的情况,关于非体积功将在有关的内容中介绍。

如前所述,体系作功与过程的途径有关。当体系从某一初态变到某一终态时,如果途径不同,则所作的功也不同,现在以理想气体恒温膨胀为例来加以说明。设有一个气缸,内盛 n mol 理想气体,活塞的面积为 A (m^2),活塞上的外压力为 $P_{外}$ 。假定气缸

* 根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的建议:体系吸热时 Q 取正值,体系放热时 Q 取负值;环境对体系作功时 W 取正值,体系对环境作功时 W 取负值,功的取值与过去常用的规定相反。

的活塞无重量，活塞移动时和气缸内壁没有摩擦。这是一种理想化的活塞，因此可以不考虑下列这些复杂因素：（1）活塞与缸壁间没有摩擦力，因而没有摩擦生热现象；（2）活塞没有重量，因而没有动能和位能；（3）重物的动能也可略去不计，或达到终态静止时，均为体系所吸收。将整个气缸放在温度为 T 的恒温器中，使体系进行的过程为恒温过程，当气体膨胀，将活塞向上外推了 dl 距离时，则所作的功应为：

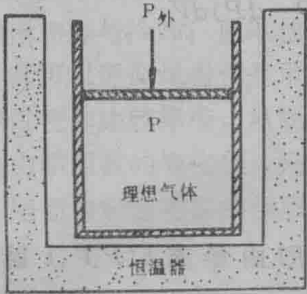


图1-4-1 理想气体恒温膨胀

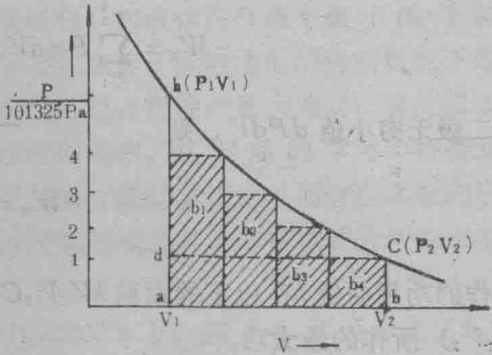


图1-4-2 等温膨胀功与过程

$$-\delta W = f_{\text{外}} dl = P_{\text{外}} A dl = P_{\text{外}} dV \tag{1-4-1}$$

dV 为膨胀时气体体积的变化， $P_{\text{外}}$ 是环境加在活塞上的压力。设体系由 V_1 膨胀至 V_2 ，则过程不同所作功也就不同。如果我们在活塞上放 5 个相同的砝码以代表外压，每个砝码提供的压力为 101325 Pa。设从初态到末态经下列几种途径：

（1）体系自始至终都只反抗 101325 Pa 的外压，即一次取去 4 个砝码，这时体系做功为：

$$-W_1 = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) = 1\Delta V$$

其所作的功可用图（1-4-2）中曲线下方的矩形面积 $abCd$ 来表示。因为是理想气体的等温膨胀，所以膨胀对外所作的功是靠体系从恒温器（环境）中吸热来补偿的。

（2）分 4 步膨胀至同一终态，每次减少一个砝码，即每次外压减少 101325 Pa。这时体系做功为：

$$\begin{aligned} -W_2 &= 4\Delta V_1 + 3\Delta V_2 + 2\Delta V_3 + 1\Delta V_4 \\ &= 1(\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 + \Delta V_4) + 3\Delta V_1 + 2\Delta V_2 + \Delta V_3 \\ &= 1\Delta V + 3\Delta V_1 + 2\Delta V_2 + \Delta V_3 > -W_1 \end{aligned}$$

W_2 可用图（1-4-2）中曲线下方的 4 个不等高矩形面积 b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 的总和来代表。

（3）分无限多步连续膨胀，每次膨胀时，体系内压与外压相差无限小，作一连串等温膨胀至同一终态。

从上述分步膨胀的途径可以看出，外压分批逐渐减少较一次减少所作的功为大，如果每次压力减少越小，即反抗外压越大，体系做功越大。如果每次膨胀都是外压比体系压力只小一无限小值 dp ，则所作的功就应该是最大。若设想将活塞上的砝码改为同