

北京大学百年化学经典

化学卷

中国科学技术
经典文库

化学热力学导论

傅 鹰 编著

 科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

化学热力学导论

傅 鹰 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

此书阐述经典热力学在化学中的应用。除了阐述热力学三个基本定律外,还讨论了理想和真实气体的化学平衡,理想和非理想溶液及表面热力学。

图书在版编目(CIP)数据

化学热力学导论/傅鹰编著. —北京:科学出版社, 2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)
ISBN 978-7-03-027350-5

I. ①化… II. ①傅… III. ①化学热力学 IV. ①O642.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第076693号

责任编辑:杨 震/责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司 印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1963年12月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年5月第五次印刷 印张:24

印数:20 601—22 100 字数:450 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系 1910 年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910 年 4 月 30 日，化学门招收了 7 名首届学生；1917 年开始招收研究生，首批共 14 人。1919 年，化学门正式更名为化学系。1952 年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994 年更名为化学与分子工程学院。2001 年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近 15 000 名专业人才，其中本科生约 12 000 名，硕士生约 1600 名，博士生 1000 余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌！

北京大学化学与分子工程学院 院长

中国科学院院士

2010 年 4 月

序

此编者在北京大学之化学热力学讲义也。虽此课程之内容已几成定型，但材料之取舍安排仍反映编者之见解，故对各章节略作说明。

叙述第一定律时采用 Born 之观点，因其更能反映此定律之实验基础。第二定律之叙述采用 Lewis-Randall 说法，因其较传统之 Carnot 循环易于领会，且更易与化学现象结合。Carathéodory 说法虽号称严谨，但大有事后预见意味。苟非已知结果，孰能自千巴巴冷冰冰之几何概念导出变化万端之熵？与 Boltzmann 界说比较，此说法不特对于熵之理解无所启发，更不能预示自然对于第二定律之限制。充其至不过如商盘周鼎，古意盎然，可资欣赏，不切实用，故略之。第三定律列于平衡之后，因自化学观点，此定律之功用主要在解决平衡问题。用“ $\Delta S_{T \rightarrow 0} = 0$ ”而不用“0°K 不能达到”以表达此定律之内容，只因前者易于考验，对于化学反应可直接应用，而非对二种说法有所轩輊。平衡为经典化学热力学之中心问题。为处理方便故先讨论自由能、自由焓、化学势等函数；为具体用此数函数处理实际问题，故又讨论逸度与活度。为减少读者对此二工具函数之神秘感，故兼及理想气体及理想溶液。因此以化学平衡标题者虽只一章，实际自第八章起皆是平衡，占全书篇幅过半。相律及一组分体系相平衡皆系补课性质，故篇幅甚少，初非对其重要性认识不足。读者若不感其需要，略之可也。溶液虽有四章，但电解质部分仍嫌简略。所以不扩充之者因一般电化学课程中热力学比重颇大，故此处叙及者虽不足以满足电化学需要，尚无大碍，而对一般化学工作者似已足用。在真溶液章中略及高分子，因学生多非高分子专业者，不在此处介绍，可能对近代溶液理论之最重要发展将一无所知，叙述所以简略不特为篇幅所限，更因欲引起读者之不满。课本编者任务之一为激起读者深入钻研之愿望。若无不满之感，何必钻研，更何必深入钻研？因此若一书只述成就而略问题，使青年读后有大局已定，从此英雄用武无地之错觉，则即使逻辑严谨，条理清楚，编者似尚未尽责也。表面热力学篇幅较多，不特反映编者兴趣，尚因此是北京大学胶体化学专业学生之必修课程。因不影响一般热力学学习，不修胶体者略去此章可也。总观全书，最显著之缺欠为统计力学，因此若干项目，如第三定律，吸附等等之讨论未能深入。所以略去此重要内容者，一因限于时数，二因北京大学学生于修毕此课程后多将选修统计力学。既不叙述统计力学，Onsager 关系失其依据，故不可逆过程热力学亦只能割爱矣。

此书篇幅似嫌过多，除其中含补课部分外尚有其他原因。编写课本异于艺术

创作，匪特不宜穷极想像，尚须与读者之背景及思想习惯密切结合。热力学中不少结果皆须经过简单但冗长之数学处理始能获得。多数化学家皆不习惯于自前提以最经济之蛙跃方式达到最后结果。此种习惯之形成初非化学家思路迟钝，而是因化学现象复杂，若不步步为营，即易发生错误。学生修化学热力学时此种按部就班之习惯已经养成，故书中之公式皆逐步导出，以免读者将有限光阴消耗于无关宏旨之数学填空。此种写法无疑将增加篇幅而且降低风格，但权衡利弊，尚似可取。另有一种写法既可节省篇幅，又能使风格简洁，即自公设(postulate)出发。例如不用任何序曲而单刀直入以 $dS = dQ_R/T$ 为熵之定义，即可省大量篇幅。为学有根底者，此方式不无可取，但对于初学者则害多利少，不可为训。一种重要概念之形成皆经过大量实验及曲折推理。不澄其源，即成神秘，不特有碍理解，且可培植盲从，甚至可使读者生自卑之感。有一于此即得不偿失。正如削足适履，美化之愿望未偿而足已残矣。

欲用热力学解决实际问题，必须能以数字表示结果，故习题之演算乃不可缺少部分。常有学生忽视习题，或以不正确态度对待学习。例如根本不作习题，或只导出算式而不屑算出数目，因此化学系毕业生中竟有不知 $T=t+273$ ，或不能运用 $PV=RT$ 者。虽为数甚少，究非应有。欲消灭此种现象，舍多解习题外别无他法。此书习题约有五类：问答，推导，直代，深思，估计。最后一类虽无精确答案，并无损于热力学之尊严，因有时只能估计数量级，甚或差二、三数量级之答案可能较准至五位小数者更有启发意义。所可惜者，因囿于编者见闻，此种习题数目太少耳。

在编者班中习题之演算及讨论乃主要部分，讲授每期不过三、四次耳。每次上课皆指定下次习题，届时学生将事先求得之结果抄出以供全班讨论。讨论范围可自引用原则，所作假设，演算步骤及其采用原因，以至结果之涵义及推广。换言之，注重如何入手及为何如此入手。此种教学方式非编者创举，在北京大学数年结果亦证明其可行。因学生不习惯于独立工作。故在最初阶段恒导致超学时，但持续行之，月余即合理化矣。季终之时勤奋学生不特养成独立工作习惯，且能初步掌握原理及处理问题之门径，稍差者所得亦不下于静候教师填充，唯费时稍多耳。

编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。编此书时曾参考 Altenburg, Butler, Denbigh, Dodge, Glasstone, Guggenheim, Haase, Hinshelwood, Klotz, Kortüm, Ландау-Лифшиц, Lewis-Randall, Macdougall, Planck, Prigogine-Defay, Reid, Rossini, Schottky, Ulich, Wall, Zemansky 诸家著作。移植仿效在在皆是。但编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移至狮子林可能即只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能即味同嚼蜡。若此书中偶有可取，主要应归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。倘蒙高明指其纰谬，俾得修改，则拜赐者将不只编者已也。

傅 鹰

目 录

序

第一章 绪论	1
§1. 热力学能解决什么化学问题	1
§2. 热力学的基础、特点及限制	1
§3. 热力学体系	2
§4. 状态与性质	3
§5. 热力学变数	4
§6. 热力学第零定律	5
§7. 温度是体系的性质	6
§8. 温度的测定	8
习题	10
附录	11
1. 偏微分的物理意义	11
2. 几种特殊情况	12
3. 全微分	14
4. 齐次函数	15
5. 函数行列式(Jacobians)	17
第二章 第一定律	19
§1. 工	19
§2. 内能	22
§3. 热	23
§4. 第一定律	24
习题	26
第三章 第一定律的一些应用	29
§1. 热容	29
§2. 焓	30
§3. C_p 与 C_v 的关系	32
§4. 理想气体的内能和焓	34
§5. Joule-Thomson 效应	35
§6. 绝热过程	37

习题	38
第四章 热化学	41
§1. 绪论	41
§2. 热化学方法	42
§3. 热化学定律	44
§4. 生成热	46
§5. 溶解热与冲淡热	47
§6. 溶液中的反应热	47
§7. 溶液中离子的生成热	48
§8. 自键焓估计反应热	50
习题	52
第五章 可逆过程与不可逆过程	54
§1. 平衡状态	54
§2. 不可逆过程	54
§3. 一些不可逆过程的实例	55
§4. 可逆过程	56
习题	59
第六章 第二定律	60
§1. 第二定律解决什么问题	60
§2. 第二定律的一些经典提法	60
§3. 不可逆的程度;熵的概念	62
§4. 熵是体系的性质	63
§5. 一些实例	64
§6. 可逆过程的一个标志	66
§7. 第二定律	67
§8. 封闭体系的基本公式	68
§9. 熵与温度、体积及压力的关系	69
§10. 绝对温度	70
习题	71
附录	73
第七章 第二定律的统计基础	77
§1. 热力学几率	77
§2. Boltzmann 定理	79
§3. 第二定律的本质	79
§4. Maxwell-Boltzmann 分配定律	80

§5. 熵的新旧定义之比较	82
§6. 可逆过程之熵变	84
第八章 自由能, 自由焓, 化学势	87
§1. 最大工与自由能	87
§2. 最大有用工及自由焓	88
§3. 自由能与自由焓应用实例	89
§4. 关闭体系的基本公式	91
§5. Gibbs-Helmholtz 公式	93
§6. 化学势	94
§7. 基本公式之积分——Gibbs-Duhem 公式	97
§8. 平衡标志(一)	99
§9. 平衡标志(二)	101
§10. 偏微克分子数量	103
习题	109
附录	111
第九章 气体热力学	113
§1. 理想气体的化学势	113
§2. 理想混合气体之化学势	115
§3. 式(2)的后果	117
§4. 逸度	118
§5. 单纯气体的逸度计算	120
§6. 真实混合气体的化学势及其逸度	126
§7. Lewis-Randall 规则	127
§8. 逸度与温度及压力的关系	129
§9. 关于标准状态	130
习题	132
附录 关于分压	134
第十章 气相化学反应平衡	138
§1. 平衡与反应速度	138
§2. 化学平衡	139
§3. 平衡常数	142
§4. 温度对平衡的影响	143
§5. 压力对平衡的影响	146
§6. 标准组合自由焓 ΔG_f°	148

§7. 多相反应	150
§8. 独立反应数	153
§9. 同时平衡	154
§10. 绝热反应	156
§11. 增产常识	158
习题	159
第十一章 相律	163
§1. 组分数	163
§2. 相律	167
§3. 相律应用范例	169
习题	171
第十二章 一组分体系之相平衡	172
§1. 一般原则	172
§2. Clapeyron 方程	173
§3. Clapeyron 方程之应用	174
§4. 蒸气压力与 Gibbs-Helmholtz 公式	180
§5. 不同压力下的平衡	181
§6. 惰性气体对于液(固)相蒸气压力的影响	182
§7. 稳定条件	184
习题	189
第十三章 第三定律	191
§1. 此定律解决什么问题	191
§2. 第三定律或 Nernst 热定理	192
§3. 热定理之实验考验	194
§4. 规定熵值	196
§5. 规定熵值之测定	197
§6. 应用实例	203
§7. 近似计算	206
习题	207
第十四章 溶液	208
(一) 通性	208
§1. Gibbs-Duhem 方程	208
§2. 一些 P - T 关系	209
§3. 分压与组成的关系	214
§4. 分压间的关系	216

§5. 总压力与组成的关系	218
§6. Henry 定律与 Raoult 定律	219
§7. 渗透压力	220
§8. 溶液稳定性	222
习题	224
第十五章 溶液	226
(二) 理想溶液	226
§1. 理想溶液中各组分的化学势	226
§2. 理想溶液的性质	228
§3. Henry 定律	230
§4. 温度及压力对溶度的影响	232
§5. 理想溶液的依数性	233
§6. Nernst 分配定律	237
§7. 理想溶液的混合熵	238
习题	240
第十六章 溶液	243
(三) 非理想溶液	243
§1. 活度与逸度	243
§2. 关于标准状态的规定	244
§3. 活度系数间的关系	248
§4. 温度、压力对活度的影响	249
§5. 活度的测定	250
§6. 渗透系数	254
§7. 超额函数与溶液的分类	257
§8. 正规溶液	260
§9. 大小悬殊的分子之混合熵	263
§10. 高分子溶液	267
§11. 溶液中的化学平衡	273
§12. 溶液中之标准组合自由焓	275
§13. 温度、压力对平衡常数的影响	277
§14. K_m 和 K_c	278
习题	279
第十七章 溶液	283
(四) 电解质溶液	283
§1. 电中性及其后果; 平均活度	283

§2. 活度之测定	286
§3. Galvani 电池	289
§4. 用电动势测定活度	293
§5. 离子反应的平衡	296
§6. 氢离子规定及离子的标准自由焓, 焓和熵	299
§7. 电极的标准电势	301
§8. 有接头电势的电池	303
§9. 膜平衡	306
习题	309
第十八章 表面热力学	312
§1. 表面张力	312
§2. 温度及压力对表面张力的影响	313
§3. 表面张力对于纯液体的影响	315
§4. 表面浓度——Gibbs 规定	317
§5. 表面热力学数量及特性函数	318
§6. 对表面热力学数量的另一种处理	321
§7. 不变量	323
§8. 温度及组成对于溶液表面张力的影响	324
§9. 吸附定义种种	328
§10. 表面张力与吸附	333
§11. 在液面上的吸附	335
§12. 不溶物薄膜	337
§13. 表面体系的相律	339
§14. 排除现象与表面相律	341
§15. 固体的表面张力与表面自由能(焓)	343
§16. 一些热力学关系	346
§17. 吸附热	349
§18. 量热结果与吸附等温线	353
§19. 润湿	355
§20. 固体自溶液中吸附	357
§21. 吸附层中组分的活度系数	361
附录(一)	363
附录(二)	369

第一章 绪 论

§ 1. 热力学能解决什么化学问题

科学及工业之进步皆表现在问题之解决。一个化学家在生产中所遇到的科学问题，大致可分为两类。第一类不常遇见但极其重要的问题是事先判断一种新建议有无前途，例如制造 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 可否用 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2$ ；制 NH_4NO_2 可否用 $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2$ ；炼铝可否用 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5\text{C} \rightarrow 2\text{Al} + 1.5\text{CO}_2$ ；制氢和氧可否用催化剂加水？对于这些新方法能否成功，以及成功时必须满足的条件，若能于事先作出正确的判断，就可以避免人力、物力的浪费而更快地得到结果。第二类更常遇见的问题是如何使一种经验已经证明可用的方法更好地为我们服务。例如已知用 CaCl_2 可自 BaSO_4 矿石中取得 BaCl_2 ，我们要知道如何处理的效率最高；烷烃与硝酸化合可得硝基烃，我们当然愿意知道在什么条件下的产品量多质好；锌矿石中常含 FeS_2 , PbS , CdS , S 等杂质，在什么条件下可以最经济地将其分离而得到最好的矿以为炼锌之用；如何设计最好的反应器；如何最经济地利用燃料等。显而易见，这些全是有现实意义的问题。

在上二类的问题中我们所要的答案是反应能否发生和发生多少。在化学研究中，我们的要求有时不仅如此，而是还要知道某一反应有无副反应及如何控制此种反应。例如在某浓度的酸性溶液中， NO_2^- 能否为固体的碘所氧化；有多少 NO_2^- 能成 NO_3^- ；在何种情形下才能用 $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2(\text{固}) + \text{NO}(\text{气}) + \text{H}_2\text{O}$ 的反应作定量分析？

化学热力学所解决的就是这类的问题。这几个信手拈来的实例当然远远不足以包括化学热力学的内容，但是作为其重要性的说明已经够了。

§ 2. 热力学的基础、特点及限制

热力学的根据是三件事实：

1. 不能制出永动机器；
2. 不能使一个自然发生的过程完全复原；
3. 不能得到绝对零度。

这也就是第一、第二和第三定律，乃无数实验结果的总结。根据这三个定律可以导出许多结果以解决一大部分化学问题。本书之目的就是阐明此种成就。但是因为有些初学之人对于热力学有些误解，故在开始之前对于热力学方法的特点及限制有些认识不是没有意义的。

热力学方法的两个特点是不管物质的结构和不管过程的细情。这两个特点就决定了它的优缺点。在严格导出的热力学结论中没有任何假想的成分，因此结论绝对可靠。例如自液体的蒸发热及液气二相的密度，就可以导出该液体的蒸气压与温度的正确关系；自克分子体积及压缩和热膨胀系数，即知 C_p 与 C_v 相差多少。这些结论皆完全与事实相符。但是正因为不管结构，故此热力学不能使我们对于现象有更深刻的理解。例如在求水蒸气压力与温度的关系时，我们只将蒸发热当作液体的性质，而没有进一步自物质结构出发追问一下为何这种液体的蒸发热是这个数值。联系物质结构与性质的学问是统计力学，乃热力学的继续。但是在现阶段统计力学只能处理最简单的问题，此外其结果即远不如热力学那样可靠。热力学的功用是预示和指出途径而不是解释。因其不依赖物质结构的知识，故此在量子力学震撼许多科学的时代热力学的基础仍然稳如泰山。

因其不管过程的机理，故此热力学只能处理平衡问题而不问这种平衡状态是怎样达到的。只须知道体系的最初与最后状态即能得到可靠的结果。但是正因为它不问过程的细情，故此热力学不能解决过程的速度问题。解决这类问题需要动力学，在化学或工业中首先应知道问题是属于平衡还是属于速度的。今以一种重要工业为例以说明此点。合成氨时所用的条件与平衡的很接近，因此可以用热力学的方法预知温度、压力和成分对于产量的影响。在氧化氮以制硝酸时，决定产量的是成 N_2 与成 NO 两个独立反应的相对速度，故此这是速度问题而不是平衡问题。

近年来有些科学家企图将热力学推广以处理非平衡的问题，此即是所谓之不可逆过程热力学。虽然对于某些简单的物理过程如热电、导热、扩散等得到颇有意思的结果，但对于化学的应用则还不成熟，只能处理已将达到平衡的速度问题。

§ 3. 热力学体系

为明确讨论的对象，我们将所注意的一部分物质或空间与其余的物质或空间分开(可以是实际的，也可以是想象的)。这部分叫作体系，其余的叫作环境。根据它们与环境的关系，热力学体系可分为三种：

1. 隔绝体系或孤立体系。此种体系与环境之间没有任何物质或能量的交换。它们不受环境改变的影响。
2. 关闭体系。此种体系与环境之间只有能而无物质的交换。但是这并不意味着

着体系不能因有化学反应发生而改变其成分。

3. 敞开体系. 此种体系与环境之间可以有能及物质的交换。

应当注意, 这种分类是人为的, 其目的是为了便于处理, 而不是体系本身有什么本质上的不同. 例如将一杯饱和的糖水放在一个恒容、绝热、不透光、不导电的箱子内, 这就是一个隔绝体系; 若将此糖水放在一个盖紧的玻璃瓶中, 再将瓶子放在一个恒温槽(环境)内, 就成了关闭体系; 若将瓶盖掀开, 任凭水蒸气自由出入, 就是敞开体系. 倘若将固体的糖当作体系, 将溶液当作环境, 则虽将瓶盖塞紧, 也是敞开体系。

在上例中体系是由固体的糖、溶液和水蒸气所组成的. 这些性质均匀的物体叫作相. 在通常情况下, 相的性质不因其块头大小而不同. 因此, 溶液中虽有几块糖却只有一个固相。

在热力学讨论中我们常略去一些次要的因子以使问题简化. 例如在讨论气液平衡时, 我们将体系当作只含两个均匀相的体系, 虽然气液界面层的性质与液相或气相的全不一样. 这种办法是可以的, 因为扩张液面所需的能量比改变体积所需要者小得多了. 若有必要, 如研究乳液, 我们可以计算或测定此种效应. 应注意者是此种简化与理想化不同. 简化不影响基本原则, 而理想化则可能影响基本理论之正确性, 从而改变问题的性质. 上面提到的隔绝体系就属于后一类. 我们永远不能将体系与环境完全隔绝, 因为用以隔绝体系的材料没有绝对不传热、不导电、不透宇宙线的. 对于一个真正隔绝了的体系, 我们根本无法观察, 更不必说做实验了。

§ 4. 状态与性质

倘若我们知道了在一个体系内所有组成分子的详细情况, 如它们的内部组织、运动的类型及分布、相互间的影响等等, 我们就知道了这个体系的微观状态. 体系的一切性质皆为其微观状态所决定. 然而我们没有这种知识. 因此在热力学中我们采用相反的办法: 用体系的性质来规定其状态. 一个体系若具有某些性质, 如一气体在某一温度和某一压力之下, 它就处于某种状态; 倘若性质变了; 如温度压力改变了, 体系的状态也变了. 体系的性质只决定它当时的状态, 而与其历史无关. 例如将一根铁丝拉长了, 决定铁丝状态的是硬度、体积、抗张强度等等性质, 而不是怎样拉长的. 拉长之时所作的工不是体系的性质。

上述定义的一个重要的自然结果是状态也决定性质. 若是一个体系前后处于两种状态, 则其性质, 如体积等等, 当然不同. 在此二种状态的不同性质只为状态本身所决定, 而与体系如何自甲态过渡到乙态的历程无关。

§ 5. 热力学变数

在规定体系的热力学状态时, 我们不用微观性质, 如晶体中各原子间的距离等等, 而用宏观性质, 如体积、压力、温度、粘度、表面张力、折射率等等. 这些全叫作热力学变数. 它们可以分为两类:

1. 广度性质: 如体积、重量、熵、内能等等. 此种性质在一定条件之下有加和性, 即整个体系的性质乃其组成分子的此种性质之和. 例如一瓶氢氧混合气的重量乃二气重量之和. 欲确定此种性质须指明体系之量.

2. 强度性质: 如密度、压力、粘度等等. 此种性质无加和性, 故不必指定体系之量即可以确定之.

设有一关闭体系, 其中只有一种化合物, 而且只有一相, 也没有化学反应. 经验证明, 对于此种体系通常只须指定两种强度性质则其余的强度性质即是一定的. 换言之, 此体系的状态是两个强度变数的函数. 设以 $I_1, I_2, \dots, I_n$ 代表强度性质. 若我们任选两个, 如 I_2, I_5 , 则上述的经验可用下类方程式表示之*:

$$I_1 = f_1(I_2, I_5), I_3 = f_3(I_2, I_5), I_n = f_n(I_2, I_5), \dots$$

例如指定水的粘度是 0.506 厘泊, 折射率是 1.3289, 则其密度是 0.9881, 温度是 50°C , 表面张力是 67.9 达因/厘米等等. 这只是一个例子. 通常我们不用粘度和折射率为独立变数, 而用比较方便的温度, 压力, 密度等.

对于混合物上面所说的需要补充. 例如指定了温度和压力, 则某一个酒精水溶液的表面张力、折射率、导热系数、密度、粘度……皆是一定的; 但是若用另一浓度的溶液, 则在指定的温度和压力上述各种性质虽仍是一定的, 却与前一溶液的各种性质的数值不同. 这个事实指示在联系性质的方程式中应当有表示浓度的变数. 在许多表示浓度的方式中, 最方便的一种是用克分子分数, $x_i = n_i / \sum n_i$. 此处 n_i 是体系中第 i 种化合物的克分子数. 因为 $\sum x_i = 1$, 故此若有 n 种化合物, 用 $n-1$ 个浓度变数就够了. 采用了此种方式, 则表示性质的方程式成了

$$I_j = f(I_2, I_5, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}).$$

对于广度性质情形就不同了. 即使是纯物质, 指定了两个广度性质并不能决定体系的状态. 例如指定了氢气的重量和体积, 我们仍然不能断定它的温度或压力. 通常决定一个纯相的广度性质需要三个变数, 其中之一是质量, 其余的两个是强度性质. 以 E_j 代表某一广度性质, 以 M 代表质量, 则

* 可能有些函数不能用数学公式表示.