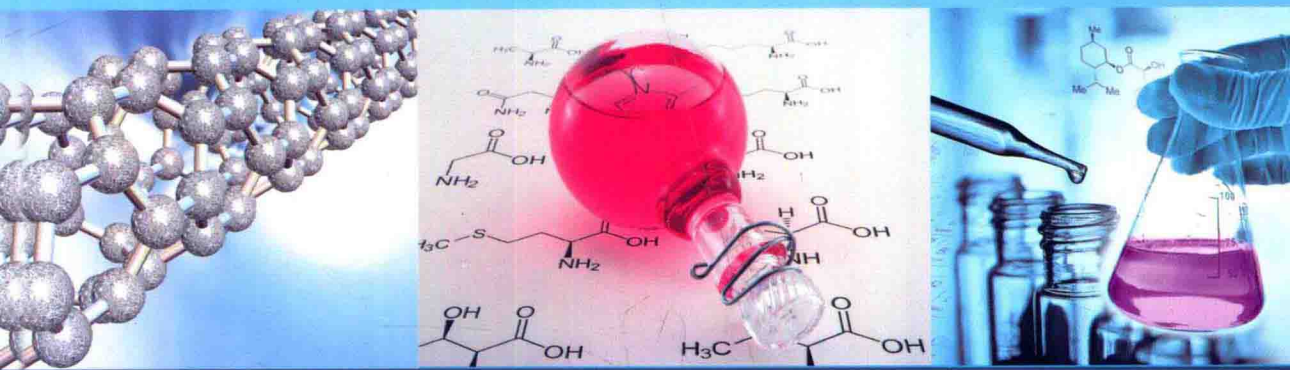




普通高等教育“十二五”规划教材



W U L I H U A X U E

物理化学

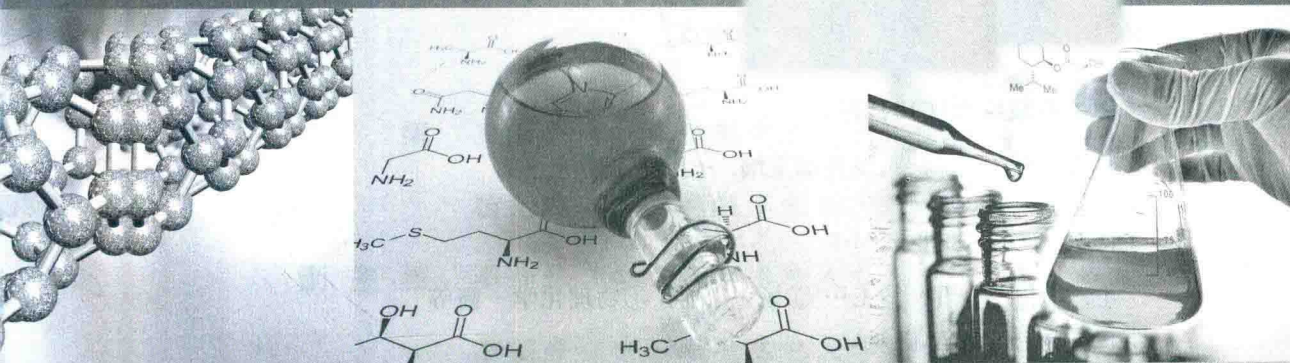
王海荣 杨光瑞 等 编



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十二五”规划教材



图书馆
藏书章

W U L I H U A X U E

物理化学

王海荣 杨光瑞 编

 同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是根据普通高等院校“十二五”规划化学类核心教材规划内容,按照有关专业指导委员会对于物理化学学习的要求编写的。

物理化学是有关理工科、农林师范类专业的专业基础课,本书涵盖热力学第一、二定律,化学平衡,相平衡,统计热力学基础,多组分系统热力学,化学动力学,电化学,界面化学,胶体化学等主要内容,同时为拓宽知识面,介绍了有关知识点在水质处理和环境保护等方面中的应用。

本书可作为高等院校给水排水工程专业、环境工程专业、材料工程专业及农林师范类各专业的教材,也可供从事环境保护的科技人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 王海荣,杨光瑞主编. --上海: 同济大学出版社, 2016. 1
ISBN 978-7-5608-6204-0

I. ①物… II. ①王… ②杨… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 025726 号

普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学

主编 王海荣 杨光瑞

责任编辑 陈佳蔚 责任校对 徐春莲 封面设计 李志伟

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(上海市四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 三河市海新印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 17

字 数 520000

版 次 2016 年 1 月第 1 版 2016 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6204-0

定 价 38.80 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

编审委员会

主 编 王海荣（华北水利水电大学）

杨光瑞（华北水利水电大学）

副主编 高如琴（华北水利水电大学）

李国亭（华北水利水电大学）

孙海杰（郑州师范学院）

范海林（吉林农业大学）

前 言

物理化学是化学的一个重要分支学科，除了化学化工专业必修以外，其他很多专业如给水排水工程专业、环境工程专业、材料工程专业、农林类、师范类等理工科专业，也都必修这门课程。目前，关于物理化学方面的教材众多，但绝大多数只适用于多学时的，偏重理论性，而一些专业性、应用性强的工科专业，所用学时少，适合于此类专业的物理化学教材极少。

本书按照专业指导委员会对物理化学的基本要求，根据物理化学的知识体系，结合有关学科和专业的特点，同时参考了近年物理化学在环境保护领域的一些研究发展而编写。因此，本书适用于高等院校给水排水工程专业、环境工程专业、材料工程专业及农林师范类院校作为教材使用，亦可供有关科技人员参考使用。

本书编者长期从事高校物理化学教学，了解物理化学知识体系，因此，在充分完善讲义，融合教学经验的基础上，依据编者对知识体系的理解，编写了本书。书中还融合了编者近年教学和科研中的有关成果，使学生充分了解相关专业方向的发展状况，培养科学的思维和自主创新能力。为使学生了解有关知识，增强知识性和趣味性，文中还编撰了一些阅读材料，以扩大学生知识面，提高学习兴趣。同时为了兼顾不同学时和不同专业的学习要求，用“*”标示出了选讲内容，使用本书的教师同行可以自行安排课时。

本书由华北水利水电大学、郑州师范学院、吉林农业大学三所学校的多名教师共同编写。分工如下：华北水利水电大学杨光瑞编写了第一章、第二章，李国亭编写了第三章和第四章；王海荣编写了绪论部分、第八章、第九章和第十章，高如琴编写了第五章和第七章，并对书中例题和每章习题进行了验算；郑州师范学院孙海杰编写第六章和附录 I~IV；吉林农业大学范海林编写附录 V。本书由王海荣统稿、修改、审阅、定稿。

本书编写过程中，参考了大量文献资料，还有少量材料找不到作者出处，在此一并向原作者致以诚挚的感谢。华北水利水电大学环境与市政工程学院应用化学专业的老师和同学们给予编者很多技术支持和帮

助，向他们致以崇高的敬意和衷心的感谢。本书得到华北水利水电大学环境工程专业“河南省高等学校专业综合改革试点项目”的资助，一并表示衷心的感谢。同时，感谢同济大学出版社对本书出版所给予的帮助和支持。

由于编写人员水平有限，书中如有疏漏、理解有偏颇之处，敬请读者反馈意见并批评指正，编者将不胜感激。

编 者

于华北水利水电大学

2015年12月

◆ 绪 论	1
◆ 第一章 热力学第一定律	6
§ 1.1 热力学概论	6
§ 1.2 热力学基本概念与术语	7
§ 1.3 热力学第一定律	9
§ 1.4 焓和热容	13
§ 1.5 化学反应的焓变	19
课后习题	27
◆ 第二章 热力学第二定律	30
§ 2.1 热力学第二定律	30
§ 2.2 卡诺定理	32
§ 2.3 熵	35
§ 2.4 熵变的计算	40
§ 2.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	45
§ 2.6 热力学函数间的关系*	52
课后习题	56
◆ 第三章 多组分系统热力学	58
§ 3.1 多组分系统	58
§ 3.2 偏摩尔量和化学势	59
§ 3.3 稀溶液的两个经验定律	64
§ 3.4 稀溶液的依数性	68
§ 3.5 分配定律及其应用*	73
课后习题	74
◆ 第四章 化学平衡	76
§ 4.1 化学平衡的基本特征	76
§ 4.2 化学反应的平衡常数	77
§ 4.3 标准平衡常数的计算	80
§ 4.4 温度对化学平衡的影响——化学反应等压式	83
§ 4.5 影响化学平衡的其他因素	85
课后习题	87
◆ 第五章 相平衡	89
§ 5.1 相律	89
§ 5.2 单组分系统物态方程	92
§ 5.3 单组分系统相图	93

§ 5.4 水—盐二组分相图	97
课后习题	100
◆第六章 统计热力学基础	101
§ 6.1 概论	101
§ 6.2 粒子的能量分布和系统的微观状态数	102
§ 6.3 熵的统计意义	105
§ 6.4 统计热力学对于理想气体的应用举例	115
§ 6.5 统计熵	118
课后习题	120
◆第七章 化学动力学	122
§ 7.1 化学反应的速率	123
§ 7.2 浓度对反应速率的影响	128
§ 7.3 温度对反应速率的影响	132
§ 7.4 催化剂对反应速率的影响	137
§ 7.5 常见复杂反应动力学*	139
课后习题	142
◆第八章 电化学	144
§ 8.1 电解质溶液及理论简介	144
§ 8.2 可逆电池	152
§ 8.3 电极电势及其应用	157
§ 8.4 不可逆电极过程	165
§ 8.5 电化学技术在环境保护中的应用*	171
课后习题	178
◆第九章 界面化学	180
§ 9.1 界面张力及界面热力学	181
§ 9.2 弯曲液面的附加压力和蒸汽压	184
§ 9.3 界面上的润湿现象	189
§ 9.4 溶液表面的吸附现象	191
§ 9.5 固体表面的吸附现象	197
§ 9.6 吸附在水处理中的应用*	205
课后习题	208
◆第十章 胶体化学	209
§ 10.1 分散系概述	209
§ 10.2 胶体的结构和特性	212
§ 10.3 胶体的稳定性和聚沉	220

§ 10.4 高分子溶液和乳浊液	222
◆ 附录 I 相对原子质量四位数表	226
◆ 附录 II 国际单位制 (SI)	228
◆ 附录 III 一些物理和化学中的基本常量	229
◆ 附录 IV 热力学数据表	230
◆ 附录 V 实验指导	235
实验一 液相反应实验平衡常数的测定	235
实验二 溶胶的制备及其性质的测定	237
实验三 原电池电动势和电极电势的测定	241
实验四 溶液吸附法测定固体比表面积	246
实验五 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	249
◆ 课后习题答案	252
◆ 参考文献	262

一、物理化学的研究内容

化学是研究物质的组成、性质和变化的科学,依照所研究的分子类别和研究手段、目的、任务的不同,派生出不同层次的许多分支。化学传统地分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四个分支,现在一般加上材料化学、生物化学和表面化学称为七大分支学科,另外根据当今化学学科的发展以及它与天文学、物理学、数学、生物学、医学、地学等学科相互渗透,形成一些边缘学科,如:核化学、地球化学、海洋化学、大气化学、环境化学、宇宙化学、星际化学等。

物理化学是化学的一个重要分支。任何一个化学过程本质上都是原子、分子或原子团之间的组合或分离,总有物理变化伴随,如温度、压力、体积、热、功等的变化。同时,光、电、热、磁等物理因素的改变也会产生化学变化或影响化学反应的进行。因此,物理变化和化学变化是密不可分的,这就促使人们用物理学的原理、实验方法等去研究化学,物理化学便应运而生。

物理化学是指从研究物理现象和化学现象的联系入手,采用物理学中的仪器和方法,探求化学变化、相变化以及简单 p, V, T 变化中具有普遍性的基本规律,了解物质微观结构与宏观性质的关系。物理化学主要是为了解决生产实际和科学实验中向化学提出的理论问题,揭示化学变化的本质,以便于更好地驾驭化学,使之成为生产实际服务。

“物理化学”最早是在 18 世纪中叶由俄国科学家罗蒙诺索夫(М. В. Ломоносов, 1711—1765)提出,1887 年俄国科学家 W. Ostwald(1853—1932)和荷兰科学家 J. H. van't Hoff(1852—1911)合办了第一本《物理化学杂志》(德文),标志着物理化学学科的建立。进入 20 世纪,新测试手段和新的数据处理方法不断涌现,逐渐形成了许多新的分支学科,如:热化学、化学热力学、电化学、溶液化学、胶体化学、表面化学、化学动力学、催化作用、量子化学和结构化学等。

物理化学的研究内容主要可分为三个部分:化学热力学、化学动力学和结构化学。一般,结构化学独立研究。本书主要介绍化学热力学和化学动力学及其在电化学、表面化学和胶体化学中的应用。

化学热力学主要研究化学变化的方向和限度及与其相关的问题。它以热力学第一定律和第二定律为基础,通过解决变化中的能量问题,引入五个重要的热力学函数,即热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍兹自由能(A)和吉布斯自由能(G),解决单组分系统、多组分系统中化学变化和相变化方向和限度的判断问题。如,一个系统在一定条件下能否朝着预定的方向变化?如果能够进行,它将达到什么限度(即平衡)?平衡时系统将处于什么状态?系统组成是什么样的?如何提高反应物的转化率?外界的条件如温度、压力和物质浓度等会对平衡系统产生什么影响?在变化过程中能量如何变化?……都属于化

学热力学研究的范畴。

化学动力学主要研究反应的速率和机理及与其相关的问题。一定条件下,化学反应如何随时间变化?速率如何?变化的具体途径如何?外界条件如何影响反应?如何控制条件使反应朝向预期产物进行?……都属于化学动力学研究的范畴。本书主要介绍宏观动力学的一些基本概念,外界条件对反应速率的影响状况以及反应机理,以便于更好地掌握化学反应的基本规律和本质。

在掌握了化学热力学和化学动力学的基础上,还要学习其在电化学和表面化学、胶体化学中的应用。通过掌握电化学、表面化学、胶体化学的基本理论和研究方法,了解物理化学在水质监测和水处理中的应用,为专业知识学习打下坚实的理论基础。并使学生比较牢固地掌握专业所必需的物理化学基本概念、计算方法及基本实验技术,同时还得到一般科学方法的训练和逻辑思维能力的培养。

二、物理化学在环境保护工作中的重要性

环境保护是涉及许多学科的综合问题,其中很多与化学有关。化学在科技进步与环境保护中起着非常重要的作用,化学日益与人类生存的自然环境状况紧密地联系在一起。从环境污染物的组成上看,有约70%属于化学物质。同时,绝大多数的环境污染的治理也要依靠化学知识、使用化学方法。从目前人们最关注的一些环境问题,如:大气污染、臭氧层空洞、温室效应、酸雨、雾霾、海洋污染、淡水缺乏、土地沙漠化、植被减少、生物种群灭绝、有毒化学品等方面来看,其绝大多数与化学有直接或间接的关系。因此,要解决这些污染问题,消除或减少这些污染物的危害,更需要化学知识、利用化学方法。

目前,我国面临水资源短缺的严重现实,水污染防治、保护水环境的思想已深入人心。在水污染防治领域中,化学处理方法占有重要的位置。如,在工业废水处理中,采用中和法处理酸性或碱性废水,化学沉淀法处理金属离子,药剂氧化法处理含氰废水、药剂还原法处理含铬废水,臭氧或氯气氧化处理有机物,电解法处理含铬、含氰废水,其他如混凝法、气浮法、离子交换法、吸附法、电渗析、反渗透、超滤等等,都与物理化学紧密关联。所以,环境专业、给水排水专业以及其他与环境有关的专业,都有必要深入学习化学知识,特别是物理化学,充分理解和掌握相关基本原理,拥有扎实的化学基础,才能够更快更牢固地掌握本专业相关知识,更好地服务于环保工作。

三、物理化学课程的学习方法

物理化学是研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,通过物理化学的学习,培养学生利用化学基本原理和方法解决生产实践及生活中与化学有关问题的能力,培养学生的思维方式和独立分析问题解决问题的能力。

物理化学内容丰富、结构严谨,运用较多的数学与物理知识,公式众多,逻辑推理性强。因此学习时要注意各函数关系及公式间的逻辑关系和适用条件,不要死记硬背,要理解公式的推导过程,注意在推导过程中引入的条件,充分理解公式和一些原理的物理意义。学习时要淡化推导过程,注重公式的使用方法、应用条件。理解是学习的最重要方式,融会贯通,善于应用才是最终目的。在学习新课之前,一定要预习,这样对所学内容有所了解,对其中的

重点和难点有个初步的印象;课堂上有重点地听老师的讲解,重在理解,做好笔记,课后及时复习,做习题。还要重视物理化学实验,物理化学基本理论和规律来自于经验总结和理论分析,因此,要如实做好实验记录,认真处理实验报告。根据实验现象总结和验证有关规律,当现象与理论不一致时,要慎重查找原因,分析和解决问题,并富有创新精神。

同时,物理化学是与生产和生活实际结合比较紧密的一门学科,要善于应用物理化学的理论和方法来对待分析日常生活中所有与化学有关的现象,融会贯通,勤于思考,则学习可以收到事半功倍的效果。

四、物理量的表示和运算

按照中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—86 和 93《量和单位》的规定(详见附录 II),凡是可以定量地描述的物理现象都是物理量,如温度、压力和体积等。物理量一般都是可测的量,且具有可以进行数学运算的特性,可以用数学公式表示。同一类物理量可以相加减,不同类物理量可以相乘除。物理量和单位均采用国际单位制(简称 SI)的要求书写和计算。

物理量包括数值和单位符号。物理量常用单个斜体的拉丁字母或希腊字母表示,如表 0-0-1 所示。

表 0-0-1

p	V	T	U	S	m
压力	体积	温度	热力学能	熵	质量
η	ρ	μ	ϵ	ξ	γ
黏度	密度	化学势	能量	反应进度	表面张力

物理量的单位一般用小写正体的拉丁字母表示,如表 0-0-2 所示。

表 0-0-2

m	s	kg	mol	dm ³	m ³
米	秒	千克	摩尔	立方分米	立方米

如果单位来自人名,则第一个字母用大写,如表 0-0-3 所示。

表 0-0-3

K	J	V	Pa
Kelvin	Joule	Volt	Pascal

在表格中,物理量用纯数表示,在表头中用物理量与其单位的比值表示,如表 0-0-4 所示。

表 0-0-4

实验编号	p/kPa	V/dm^3
1	100	22.7
2	50	45.4

物理量之间可以通过一定的方程进行运算,运算时,必须代入完整的物理量数值和单位,如:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 298 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} \\ &= 0.0248 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{1 \times 8.314 \times 298}{100 \times 10^3} \text{ m}^3 \\ &= 0.0248 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

需要注意的是,运算过程中,一定要严格使用国际单位制规定的单位。

五、理想气体

气体的基本特征是它的扩散性和可压缩性,同时也表现出无限膨胀性和无限掺混性。气体没有固定的体积和形状,将一定量的气体引入任何容器中,气体分子随即向各个方向扩散,并均匀充满整个容器的空间,即使不同种的气体也能以任意比例相互均匀混合。

当忽略掉气体分子自身体积和分子间相互作用后,这种气体称为理想气体。事实上,真正的理想气体是不存在的,当计算精度要求不高时,低压高温条件下的气体均可以近似被看作是理想气体。

对理想气体的研究,可追溯到 17 世纪中叶。1662 年英国科学家波义耳(R. Boyle)发现,当物质的量 n 和温度 T 恒定时,气体的体积 V 与压力 p 成反比。即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 恒定})$$

1808 年,法国科学家查理(Charles)和盖·吕萨克(Gay-Lussac)研究发现,当物质的量 n 、和压力 p 恒定时,气体的体积 V 与热力学温度 T 成正比。即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad (n, p \text{ 恒定})$$

1869 年,意大利科学家阿伏伽德罗(Avogadro)提出,在相同的温度和压力下,气体体积 V 与物质的量 n 成正比。即

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad (T, p \text{ 恒定})$$

后来,法国科学家克拉贝龙(Klapyron)综合以上四人成果,得到低压下气体的状态方程,即

$$pV = nRT$$

上式即为理想气体的状态方程。按照国际单位制,式中,压力 p 的单位为 Pa,体积 V 的单位为 m^3 ,热力学温度 T 的单位为 K,物质的量 n 的单位为 mol, R 为气体摩尔常数,适用于任何理想气体,一般计算中, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

因为气体的摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$,所以,理想气体的状态方程又可以化为

$$pV_m = RT$$

在标准状况(298.15 K, 101.325 kPa)下,理想气体的摩尔体积 V_m 测得为 22.4 L。

1801年英国化学家 Dalton 指出,在一定温度下,混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,称为 Dalton 分压定律。如,某一含有 i 种理想气体的系统总压为

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_i = \sum_{i=1}^n p_i$$

根据理想气体状态方程,有

$$p_{\text{总}} = n_{\text{总}} \frac{RT}{V} = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V}$$

对其中任一种理想气体都有

$$p_1 V = n_1 RT, p_2 V = n_2 RT, \cdots, p_i V = n_i RT$$

所以有

$$\frac{p_1}{p_{\text{总}}} = \frac{n_1}{n_{\text{总}}}, \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n_{\text{总}}}, \cdots, \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

令 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$, x_i 称为 i 组分的物质的量分数,亦称摩尔分数。显然,所有组分的摩尔分数之和为 1,则

$$p_i = p_{\text{总}} x_i$$

上式表示,混合气体中任意组分 i 的分压力等于总压力乘以该气体的摩尔分数,这是 Dalton 分压定律的另外一种表示形式。

【例】 在 298 K, 99.85 kPa 的气压下,用排水取气法收集氢气 200 ml,求在标准状况下该氢气经干燥后的体积。已知 298 K 时水的饱和蒸汽压为 3.17 kPa。设气体均看作理想气体。

解 已知所收集的氢气状态为

$$p_1 = 99.85 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 96.68 \text{ kPa}$$

$$V_1 = 200 \text{ ml}, \quad T_1 = 298.15 \text{ K}$$

在标准状况下

$$p_2 = 101.325 \text{ kPa}, \quad T_2 = 273.15 \text{ K}$$

由理想气体状态方程得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\text{可知} \quad V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{96.68 \times 200 \times 273.15}{298.15 \times 101.325} \text{ ml} = 174.8 \text{ ml}$$

即氢气经干燥后体积为 174.8 ml。

§ 1.1 热力学概论

热力学是关于能量流动的科学。在 19 世纪初工业革命时,热力学主要研究热和机械能的转化规律,随着科学技术的不断发展,热力学业已超出其原来的范畴,发展迅猛。

热力学建立在人类长期实践总结出来的经验定律的基础上。热力学第零定律指出,处在同一热平衡状态的所有的热力学系统都具有一个共同的宏观特征,则在热力学系统中每种物质都具有共同的物理量,反映这一特征的函数或物理量被定义为温度,即温度相等是热平衡的必要的条件。热力学第一定律即能量的转化与守恒定律,指出一个热力学系统在变化过程中能量相互转化所遵守的准则,表明系统不可能失去能量,也不会凭空获得能量。热力学第二定律指出在一定条件下变化的方向和限度,换句话说,要想使一个系统向既定方向进行,应该确定什么条件。热力学第三定律指出了低温下的熵值,为熵的计算和熵的意义提供了一些依据。这三个定律是人们在长期的生产经验和科学实践基础上总结出来的,虽不能用其他理论方法加以证实,但由他们出发得出的热力学关系和结论都与事实和经验相符,有力地说明了热力学定律的准确性。

把热力学中的最基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象,称为化学热力学。化学热力学主要解决两大问题:

(1) 化学过程中能量转化的衡算。例如一定量的某种燃料燃烧时,能释放多少能量?燃烧时的最高温度是多少? 要保证生产顺利地进行,必须计算出每生产一定数量的产物时,应该移去多少反应热,或者补充多少能量,才能控制反应器的温度。所有这些,都涉及能量衡算。

(2) 判断化学反应进行的方向和限度。例如,为了治理汽车尾气中的 NO ,首先需要判断根据所建议的某条反应路线能否得到无毒无害的 N_2 和 O_2 ,即在理论上判断所设计的反应能否发生;只有在确知存在发生反应的可能性时,才能去考虑反应的速率、选用何种催化剂以及实施的一系列具体问题。

本书只研究经典热力学,其研究对象是大数量分子的集合体,即只研究宏观的平衡系统;只研究系统的平衡状态,只考虑变化前后的净结果,不考虑物质的微观结构和反应机理;不能用于描述单个粒子的变化规律。热力学能判断变化能否发生以及进行到什么程度,但不考虑变化所需要的时间、途径以及速率等问题;只研究变化发生的可能性,而不考虑其实现性。

§ 1.2 热力学基本概念与术语

◆ 1. 系统(system)和环境(surroundings)

进行热力学研究时,需要确定研究对象,通常把这个研究对象称作系统或称体系。系统之外与系统密切相关、影响所能及的部分称作环境。如欲研究一杯水,则杯中水为系统,水面上空气、杯子以及杯子周围的空间称作环境,此时系统和环境之间以杯子内壁和水面为界。再如要研究室内氧气,则氧气为系统,空气中其他成分以及室内的人及各种物品均为环境,可知此系统和环境间没有明显的界限。

按照系统和环境之间的关系,常把系统分为以下三类。

(1)敞开系统(open system):系统与外界间既有物质交换又有能量交换。如敞口水杯内的热水,水分子在蒸发,同时又向环境散热。这类系统比较复杂,物质的数量在改变,能量也在变化,因此,通常不多做研究。

(2)封闭系统(closed system):系统与外界间没有物质交换,只有能量交换。如放在普通密闭杯子中的热水,水分子不能进入环境,但是可以向环境散热。封闭系统是热力学中研究最多的系统,以后若不特别说明一般均指封闭系统。

(3)隔离系统(isolated system),又称孤立系统:系统与外界间既无物质交换,也无能量交换。如封闭于保温性能良好的保温杯中的水。

绝对的隔离系统是不存在的,因为没有任何系统可以和外界不发生任何联系,即便是保温杯也不能绝对隔绝热传递,即使是地球也会和外太空有能量交换。通常,封闭系统和环境合在一起可以看作隔离系统来处理。

◆ 2. 热力学平衡态(thermodynamic equilibrium)

当系统不受环境影响时,各性质均不随时间改变,则系统处于热力学的平衡状态。经典热力学研究的是处于热力学平衡态的系统,只有同时满足以下平衡条件的系统才处于热力学平衡态。

(1)热平衡:系统内部各部分的温度相等。如果是非绝热系统,系统温度还应等于环境温度。

(2)力平衡:系统内部各处的力相等。这里的力是广义的,包括压力、表面张力和电势等。如果系统与外界间没有刚性壁存在,系统受力还应与外界压力相等。

(3)相平衡:系统内物理性质和化学性质完全相同的部分为一相。若系统内不止一相,系统达到相平衡时,各相的组成和数量不随时间而改变,同一物质在各相中的化学势相等。

(4)化学平衡:当各物质之间有化学反应时,达到平衡后,正反应和逆反应速率相等。从宏观上看,无论是反应物还是产物,其组成和数量不随时间而改变。

如果上述条件有一个得不到满足,则该体系就不处于热力学平衡态,其状态就不能用简单的方法描述出来。今后如果没有特别说明,只研究处于热力学平衡态的系统。

◆ 3. 系统的性质(properties of the system)

系统中宏观可测的物理量,如温度、压力、体积、密度等,可称作系统的性质。根据性质的特点,可以分为以下两类。

(1)广延性质(又称容量性质):当将系统分割成若干部分时,系统的广延性质等于各部分该性质之和,即广延性质数值与系统中物质数量成正比,是反映系统量的性质,具有加和性。质量、物质的量、体积、熵、焓和热力学能等都是广延性质。

(2)强度性质:此类性质不具有加和性,其数值与系统中物质的数量多少无关,仅决定于系统本身的特性,反映系统质的性质。例如温度、密度、黏度等均是强度性质。

很明显,系统的某种广延性质除以物质的量或质量(或任何两种广延性质相除)之后,其商均为强度性质,如:密度、摩尔质量、摩尔体积等。

◆ 4. 状态(state)

状态是系统所有宏观可测性质(如温度、压力、体积、密度等)的综合表现。如:欲描述一杯水所处的状态,需要确定质量 m 、体积 V 、温度 T 等。系统的状态确定,则所有性质应确定;任一性质发生变化,则状态发生变化。反之,如果状态改变,则一定有某一种性质发生了变化。

某些性质的改变量只取决于系统所处的始态和终态,而与变化所经历的具体途径无关;系统无论经历多复杂的变化,只要回复到初始状态,则所有的性质都能够复原。热力学中将这一类性质称作状态函数。如理想气体状态方程, $pV=nRT$ 中的 p, V, T 是用来描述系统所处状态的物理量,与系统所处的状态有关,都是状态函数。

状态函数的特性:

(1)单值性。即确定状态下,状态函数的值唯一确定。

(2)异途同归,值变相等;周而复始,数值还原。即变化值仅取决于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。

(3)状态函数在数学上具有全微分的性质。如有状态函数 $Z=f(x, y)$,表示 Z 是 x, y 的函数, x, y 的变化会引起 Z 的改变,即

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1-2-1)$$

◆ 5. 过程(process)

在一定条件下,系统状态发生了变化称其进行了一个过程。如气体的压缩和膨胀、硝酸钾的溶解、燃料的燃烧等都是不同的过程。根据过程发生的特征,通常可将过程分别称为如下。

(1)恒温过程(isothermal properties):变化过程中系统的初态温度与终态温度相同,并等于环境温度。

(2)恒压过程(isobaric process):系统的初态压力与终态压力相同,并等于环境压力。

(3)恒容过程(isochoric process):系统的体积不发生变化的过程。

(4)绝热过程(adiabatic process):系统与外界之间没有热交换,即 $Q=0$ 。

(5)循环过程(cyclic process):系统由某一状态出发,经过一系列的变化又回到原来