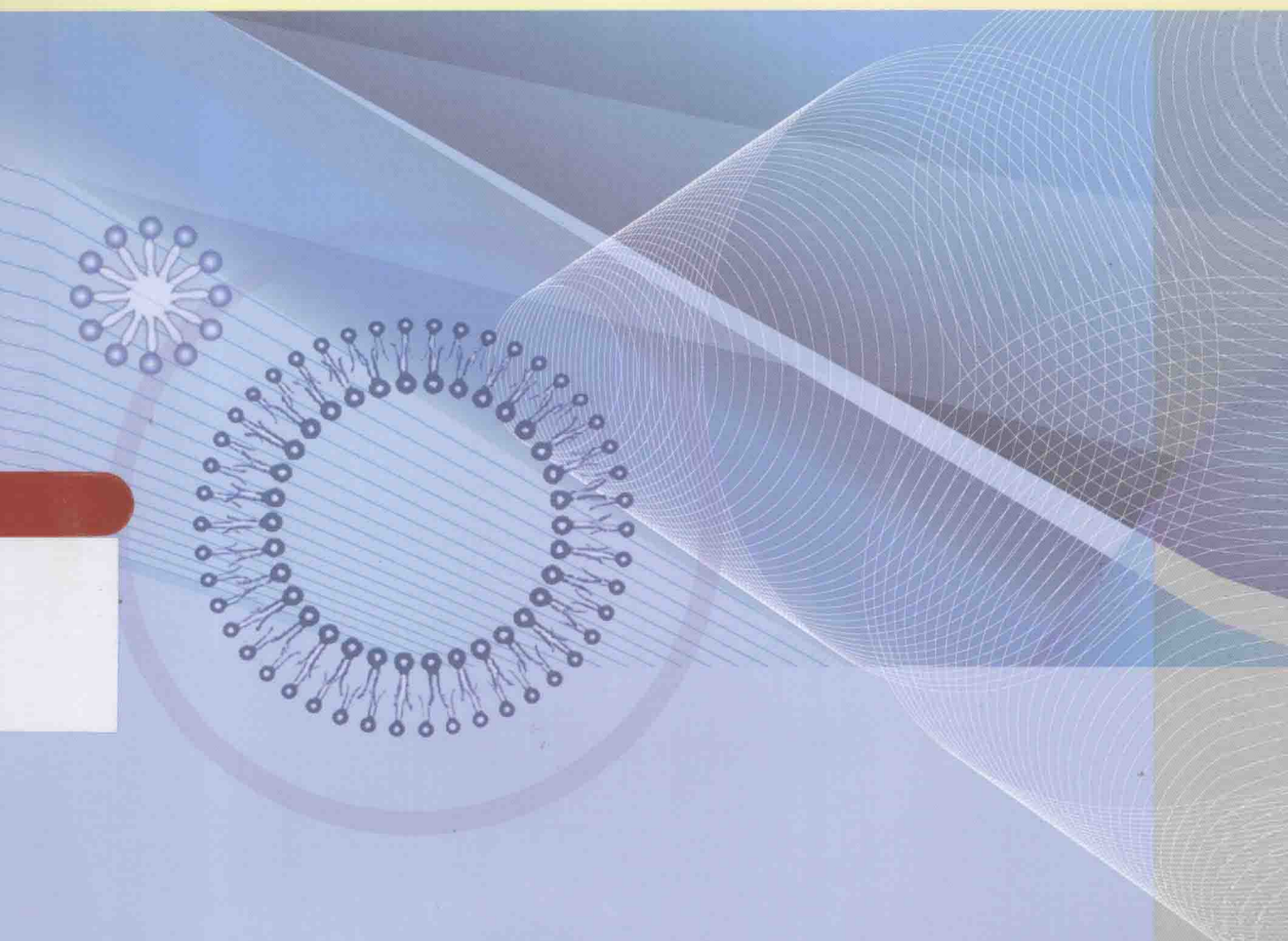




普通高等教育“十二五”规划教材

# 物理化学

宫宝安 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

# 物 理 化 学

宫宝安 主编



科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书按热力学基本概念、热力学基本定律、化学势及其表达、化学平衡、电化学平衡、相平衡、界面现象、统计热力学、化学动力学基础、基元反应速率理论、典型反应的动力学和胶体共分为12章。虽然不包含结构化学,但本书力求从分子水平出发,用统计热力学基本原理诠释物理化学的概念与规律,并突出化学热力学和化学动力学。本书还有精心设计和编排的例题,旨在提升学生学习物理化学的兴趣和运用物理化学知识与方法解决实际问题的能力。

本书可作为高等学校化学类、化工类、材料类、环境类等有关专业的本科生教材,也可作为科研和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

物理化学/宫宝安主编. —北京:科学出版社, 2014. 6

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-040718-4

I. ①物… II. ①宫… 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(2014)第109078号

---

责任编辑:陈雅娟/责任校对:胡小洁

责任印制:阎磊/封面设计:迷底书装

**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>

**北京市文林印务有限公司印刷**

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:21 1/2

字数:564 000

**定价:59.00元**

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

本书是基于为烟台大学等高校讲授物理化学时所用的讲义和教学心得编写而成,不含结构化学,以适应国内相当多的高校将“物理化学”与“结构化学”分为两门课程开设的实际需要。

本书力求简明、通透地突出化学热力学与化学动力学,充分运用化学势概念聚焦化学反应系统,突出热力学基本方程和特性函数方法,将电化学问题分为电化学平衡和电极反应两个部分,分别支撑和拓展化学热力学和化学动力学的教学,并辅以精心设计、编排的例题,旨在提升学生学习物理化学的兴趣和运用物理化学知识与方法解决实际问题的能力。本书虽然不包含结构化学内容,但尽可能从分子水平出发,用统计热力学基本原理诠释物理化学的概念与规律。每章最后均配置了若干概念题和习题,并将相关的参考答案附在书末,便于学生自我检测。书后列出了引用的主要参考资料和相关的课外阅读文献,以期反映学科的进展和拓宽学生的视野。本书物理量的量纲均采用国际单位制(SI)。

程建波教授、李庆忠副教授参加了本书胶体部分的编写,他们还分别参与了本书附录和习题部分的编写,付婕同学绘制了本书的插图。

我们的教学工作一直得到我们的老师孙家钟教授和赵成大教授的关心和指导,本书的编写和出版也得益于此。教学工作是一项不断继承与发展的事业,几十年物理化学教学的经历,受益于我们拜读过的许多优秀的物理化学教材,受益于物理化学教学过程中同事之间的交流和历届学生的质疑,这也是本书编写的基础。科学出版社的编辑为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示衷心的感谢。

限于我们的水平,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

宫宝安

2014年4月

# 目 录

## 前言

绪论	1
0.1 物理化学研究及其发展	1
0.2 物理化学课程及其学习方法	1
第 1 章 热力学基本概念	3
1.1 热与功	3
1.2 平衡态与可逆过程	3
1.2.1 平衡态	3
1.2.2 相律	4
1.2.3 可逆过程	6
概念题	8
习题	9
第 2 章 热力学基本定律	10
2.1 状态函数——焓	10
2.2 理想气体的热力学行为	12
2.2.1 热力学能与焓	12
2.2.2 热容	13
2.2.3 绝热过程方程	13
2.2.4 节流膨胀	15
2.3 状态函数——熵	17
2.3.1 Clausius 熵	17
2.3.2 Boltzmann 熵	18
2.3.3 规定熵	19
2.4 熵变计算	20
2.4.1 等温过程熵变	20
2.4.2 变温过程熵变	20
2.4.3 理想气体混合熵变	21
2.4.4 纯物质相变过程熵变	21
2.5 状态函数——自由能	22
2.5.1 Helmholtz 自由能	23
2.5.2 Gibbs 自由能	23
2.6 热力学基本方程	24
2.6.1 组成不变系统	24
2.6.2 Gibbs 自由能变计算	25
2.6.3 组成可变系统	27

2.6.4 偏摩尔量	29
概念题	32
习题	33
<b>第3章 化学势及其表达</b>	<b>34</b>
3.1 化学势判据	34
3.2 理想气体化学势	35
3.2.1 纯理想气体化学势表达式	35
3.2.2 混合理想气体化学势表达式	35
3.3 实际气体化学势	37
3.3.1 纯实际气体化学势表达式	38
3.3.2 混合实际气体化学势表达式	38
3.3.3 逸度及逸度系数的确定	39
3.4 理想液态混合物中任意组分化学势	43
3.4.1 Raoult 定律和 Henry 定律	44
3.4.2 理想液态混合物的化学势表达式	44
3.5 理想稀溶液中溶剂和溶质的化学势	46
3.6 非理想液态混合物中任意组分化学势	47
3.6.1 活度与活度系数	47
3.6.2 活度与逸度	48
3.7 非电解质溶液中溶剂和溶质的化学势	49
3.7.1 溶剂 A 的化学势表达式	49
3.7.2 溶质 B 的化学势表达式	49
3.7.3 活度系数的确定	50
3.8 电解质溶液中溶剂和溶质的化学势	53
3.8.1 电解质溶液溶质的化学势表达式	53
3.8.2 Debye-Hückel 极限公式	55
概念题	55
习题	57
<b>第4章 化学平衡</b>	<b>59</b>
4.1 化学反应系统	59
4.1.1 化学反应进度	59
4.1.2 化学反应亲和能	60
4.1.3 化学反应的焓变	61
4.1.4 化学反应的熵变	66
4.1.5 离子热力学函数的规定值	68
4.2 化学反应的平衡常数	70
4.2.1 气相化学反应平衡	70
4.2.2 液相化学反应平衡	73
4.2.3 多相化学反应平衡	76
4.2.4 离子反应平衡常数与电解质溶液的导电能力	79

4.3	化学反应的方向	83
4.4	影响化学平衡的诸因素	85
4.4.1	温度影响	86
4.4.2	压力影响	87
4.4.3	惰性气体影响	88
	概念题	89
	习题	91
<b>第5章</b>	<b>电化学平衡</b>	<b>93</b>
5.1	电化学系统	93
5.1.1	电解池与原电池	93
5.1.2	电迁移现象	95
5.2	可逆电池及其热力学性质	97
5.2.1	可逆电池	97
5.2.2	对消法测定电动势	99
5.2.3	电动势与热力学函数	100
5.2.4	Nernst 方程	100
5.3	电极与电极电势	102
5.3.1	电极反应的 Nernst 方程	102
5.3.2	标准电极电势	103
5.3.3	电极的类型	104
5.4	原电池设计	108
5.4.1	氧化还原反应	108
5.4.2	中和反应	109
5.4.3	沉淀反应	110
5.4.4	扩散过程	112
5.4.5	化学电源	112
	概念题	117
	习题	118
<b>第6章</b>	<b>相平衡</b>	<b>120</b>
6.1	单组分系统	120
6.1.1	Clapeyron 方程	120
6.1.2	水的相图	122
6.2	二组分双液系统的气-液平衡相图	124
6.2.1	完全互溶双液系	124
6.2.2	部分互溶双液系	126
6.2.3	完全不互溶双液系	129
6.3	二组分双固系统的液-固平衡相图	130
6.3.1	完全不互溶双固系	130
6.3.2	完全互溶双固系和部分互溶双固系	134
6.4	三组分系统液-液平衡相图	135

6.4.1	三组分系统的图解表示	135
6.4.2	三组分系统的恒温液-液相图	136
6.4.3	温度对相平衡影响的表示法	137
	概念题	138
	习题	139
<b>第7章</b>	<b>界面现象</b>	<b>142</b>
7.1	表面张力	142
7.1.1	液体表面 Gibbs 自由能与表面张力	142
7.1.2	影响表面张力的因素	144
7.2	固体表面	145
7.2.1	物理吸附与化学吸附	145
7.2.2	等温吸附	146
7.3	固液界面	150
7.3.1	吸附	150
7.3.2	润湿	151
7.4	弯曲界面	153
7.4.1	Laplace 方程	153
7.4.2	毛细现象	155
7.4.3	Kelvin 公式	156
7.4.4	亚稳状态及新相的生成	157
7.5	溶液表面	158
7.5.1	溶液表面吸附	158
7.5.2	表面活性剂	159
7.5.3	Gibbs 吸附等温式	161
7.5.4	表面膜	163
	概念题	164
	习题	166
<b>第8章</b>	<b>统计热力学</b>	<b>168</b>
8.1	统计热力学概念	168
8.1.1	两个基本假定	168
8.1.2	最概然分布	169
8.1.3	Boltzmann 分布	172
8.1.4	分子配分函数计算	174
8.2	独立子系统的热力学性质	178
8.2.1	热力学函数	178
8.2.2	理想气体的热力学行为	183
8.3	统计系综简介	189
8.3.1	统计系综	190
8.3.2	系综类型	190
8.3.3	统计分布函数	190



概念题	191
习题	192
<b>第 9 章 化学动力学基础</b>	<b>193</b>
9.1 化学动力学概念	193
9.1.1 化学反应速率的表示	193
9.1.2 基元反应及其质量作用定律	194
9.2 反应速率方程的积分表达	195
9.2.1 一级反应	196
9.2.2 $n$ 级( $n \neq 1$ )反应	197
9.2.3 两个反应物的二级反应	198
9.3 反应级数的确定	199
9.3.1 尝试法(积分法)	199
9.3.2 半衰期法	201
9.3.3 初速法	201
9.3.4 隔离法	202
9.4 温度对反应速率的影响	203
9.4.1 Arrhenius 方程	203
9.4.2 基元反应的活化能	205
9.5 典型非基元反应	205
9.5.1 对峙反应	206
9.5.2 平行反应	207
9.5.3 连续反应	208
9.5.4 反应速率的近似处理	209
9.5.5 链反应	212
概念题	215
习题	216
<b>第 10 章 基元反应速率理论</b>	<b>219</b>
10.1 简单碰撞理论	219
10.1.1 碰撞频率与有效碰撞分数	219
10.1.2 反应速率常数	220
10.2 过渡态理论	223
10.2.1 势能面与反应坐标	223
10.2.2 反应速率常数	224
10.2.3 过渡态理论与热力学的关联	227
概念题	230
习题	231
<b>第 11 章 典型反应的动力学</b>	<b>233</b>
11.1 聚合反应	233
11.1.1 分子聚合反应	233
11.1.2 自由基聚合反应	234

11.1.3	离子聚合反应	236
11.2	光化学反应	237
11.2.1	光化学基本特征	237
11.2.2	光化学基本定律	238
11.2.3	光化学反应动力学	238
11.2.4	光敏反应	240
11.3	催化反应	241
11.3.1	催化剂的基本特征	241
11.3.2	多相催化动力学	243
11.3.3	均相催化动力学	248
11.3.4	酶催化动力学	250
11.4	溶液反应	252
11.4.1	溶剂效应	252
11.4.2	笼效应	254
11.4.3	溶液反应动力学	254
11.5	电极反应	257
11.5.1	电极反应速率	257
11.5.2	极化作用	260
11.5.3	金属电沉积	266
11.5.4	金属的腐蚀与防腐	267
	概念题	268
	习题	270
<b>第 12 章</b>	<b>胶体</b>	<b>272</b>
12.1	溶胶制备与净化	272
12.1.1	分散法	272
12.1.2	凝聚法	273
12.1.3	溶胶的净化	273
12.2	溶胶特性	274
12.2.1	溶胶的光学性质	274
12.2.2	溶胶的动力学性质	275
12.2.3	溶胶的电学性质	278
12.2.4	溶胶的稳定性	283
12.2.5	气溶胶	286
12.3	高分子溶液	287
12.3.1	高分子化合物的摩尔质量	288
12.3.2	高分子溶液的渗透压和 Donnan 平衡	289
12.3.3	高分子溶液的黏度	291
12.3.4	凝胶	292
12.4	乳状液与泡沫	292
12.4.1	乳状液	292

---

12.4.2 泡沫 .....	294
概念题 .....	294
习题 .....	296
概念题与习题参考答案 .....	297
主要参考文献 .....	303
附录 .....	304
附录 I 几个数学公式 .....	304
附录 II 国际单位制 .....	309
附录 III 物理和化学中的基本常量 .....	311
附录 IV 压力和能量的单位及其换算 .....	311
附录 V 元素相对原子质量表(1997) .....	312
附录 VI 一些气体的 van der Waals 常量 .....	313
附录 VII 一些物质的临界参数 .....	314
附录 VIII 一些气体的摩尔定压热容与温度的关系 .....	315
附录 IX 热力学数据表 .....	316

# 绪 论

## 0.1 物理化学研究及其发展

化学是研究物质组成、性质与变化的一门自然科学,作为它的理论基础,物理化学利用物理学的原理和方法研究化学变化的本质与规律,为化学各分支学科提供理论支撑。因此,物理化学是一门十分重要的化学分支学科。

物理化学形成于 19 世纪下半叶。在蒸汽机的带动下,资本主义社会进入了快速发展轨道,社会发展有力地促进了包括化学在内的科学技术的进展,自然科学的许多学科都是在这一时期建立和发展起来的。原子-分子学说、气体动力学理论、元素周期律等自然科学规律相继确定,大量化学实验结果与经验规律不断积累,而蒸汽机的广泛应用又进一步促使人们不断深入对热功转化的认识,物理化学就是基于这些成果的共同孕育而开始萌生。1887 年,德国科学家 Ostwald(奥斯特瓦尔德)和荷兰科学家 van't Hoff(范特霍夫)联合创办的德文《物理化学杂志》,标志着物理化学学科的诞生。

历经一个多世纪,物理化学的发展大致可分为三个阶段。从《物理化学杂志》创刊到 20 世纪 20 年代是物理化学的第一个发展阶段。借助物理学中的力学、热学及气体动力学理论解决化学平衡与化学反应速率问题,是这一时期物理化学研究的主要内容;化学热力学理论的逐步成熟和宏观化学反应速率理论的建立,是这一时期物理化学研究的基本特征。从 20 世纪 20 年代至 60 年代,随着量子力学的建立和逐步发展,包括 X 射线衍射等实验技术手段的日趋成熟,物理化学进入了物质微观结构及化学反应的基元反应速率理论研究的新阶段,加上统计力学在宏观世界与微观世界间的桥梁作用,物理化学不但有力地支撑了所有化学分支学科的发展,而且衍生出一批有重大影响的化学分支学科,如催化化学、电化学、光化学、胶体化学、表面化学等。化学键理论、一些催化反应的机理、电极过程的氢超电势理论等是这一发展阶段的标志性结果。20 世纪 60 年代以来,伴随着计算机技术、激光技术、电子技术等实验手段的飞速发展,量子化学和微观反应动力学不断成熟,物理化学显示出从宏观向微观、从体相向表相、从静态向动态、从定性向定量、从单一学科向交叉学科、从平衡态向非平衡态发展的新趋势。在化学已渗透到几乎所有物质学科领域的今天,依托基本原理同新实验技术间的紧密配合,物理化学已从传统的化工、冶金、纺织、印染、石油、煤炭等领域深入到材料、生物、医药、环境、食品、过程系统控制等众多学科领域之中,工农业生产、军事技术、能源开发、太空深海探索等,包括人们的衣食住行,都在无时无刻地同物理化学的原理、方法或实验技术发生这样或那样的联系。物理化学的每一个突破性进展,都会引起自然科学及相关技术领域的一次新飞跃。

## 0.2 物理化学课程及其学习方法

对于高等学校化学类、化工类、材料类、环境类、制药类等专业的人才培养,物理化学是一门重要的专业基础课程。学生的物理化学素养同其适应能力和开拓能力密切相关已成广泛共识。

物理化学是研究化学领域最一般性规律的学科,常常要先依据实验事实建立物理模型,再用数学方法推演出对应的一般性定量关系,因而逻辑性很强。要学好物理化学,不但要有学习热情,还要有适当的学习方法。学习方法不唯一,常常又因人而异。因此,注意摸索和总结适合自己的学习方法是重要的。在学习中,抓住物理化学的三条主线和认真弄通弄懂物理化学的每一个习题,总是有益处的。

物理化学的三条主线就是围绕物理化学的主要关注点而展开的基本研究途径。

(1) 化学变化的方向和限度问题。一个化学反应在指定条件下能否朝预定方向进行;如果能够进行,那么它将进行到什么程度。温度、压力、浓度等外界条件对反应的影响;反应过程是否伴随能量改变等效应。热力学第一定律、第二定律,五个重要的热力学函数、热力学基本方程和热力学判据,都是为解决这种化学反应的方向及平衡规律问题而被提出,此即化学热力学研究的主体。

(2) 化学反应的速率和机理问题。一个化学反应在指定条件下的速率;从反应物如何转变到产物的机理;温度、压力、浓度和催化剂等因素如何影响化学反应的速率和机理;怎样才能抑制副反应,使反应按我们需要的方向和速率进行;如何利用催化剂加速反应等。这些都是化学动力学主要关注的问题,研究和解决化学反应的速率和机理问题,构成了物理化学的第二条主线。

(3) 物质结构与其性能间的构效关系。从根本上说,物质的性质是由构成物质的内部结构决定的,弄清楚物质的这种结构,不仅可以理解化学变化的内因,还可以预见物质结构在外因作用下可能发生的变化。解决这些问题是物理化学中的结构化学和量子化学的任务。本书不包含这部分内容,以适应国内相当多的高校将“物理化学”与“结构化学”分为两门课程开设的实际需要。但是,对于物理化学中的某些重要概念,我们还是尽可能地给出分子水平的诠释,以期帮助学生从根本上弄通、会用这些概念。

习题是培养独立思考和解决问题的能力的重要环节之一,对每章后面的概念题和习题的深入思考、推理、计算,不但有助于理解概念,有助于提升运用知识解决实际问题的能力,而且有助于提升学习的兴趣和欲望。诺贝尔奖获得者西依曾多次表示,“很多东西都是通过解题之后才学到的”。在这方面,我国很多物理化学方面的专家、学者,也都有类似的经验告诫后人。

做习题时,应当特别注意联系相关的概念、方法与原理。正确表示物理量和进行物理量的规范运算,包括物理量的量纲及不同量纲间的相互转换,是做习题时的另一个需要特别注意的问题。物理化学中的概念、方法与原理,常常是用物理量之间的定量公式表述或定义的,能否正确地表示物理量和进行物理量的规范运算,就直接影响到对这些概念、方法、原理的理解与运用。

# 第 1 章 热力学基本概念

热力学是物理学中形成较早的一个分支学科,是一种非常有效的解决实际问题的工具。**热与功**是热力学中两个基本的宏观可观测量,**平衡态与可逆过程**则是热力学中两个重要的基本概念。

## 1.1 热 与 功

热力学研究大量粒子在一定条件下的集体行为,并称这种研究对象为**系统**。由于热力学系统整体上通常是静止的,热力学又定义了**环境**,即与系统密切相关的部分,旨在通过系统与环境相互影响而产生的信息了解系统。依据系统与环境间的关联方式,热力学系统可分成三类:**敞开系统**(系统与环境之间既有物质交换,又有能量交换)、**封闭系统**(系统与环境之间无物质交换,只有能量交换)和**孤立系统**(系统与环境之间既无物质交换,又无能量交换)。

系统与环境之间由于温度  $T$  不同而相互交换、传递的能量,称为**热**,用  $Q$  表示,其量纲为  $J$ 。为表明这种热传递的方向,规定:系统吸热(或说环境放热), $Q$  为正;系统放热(或说环境吸热), $Q$  为负。显然, $Q$  值不但同构成系统的物质性质及数量有关,还同温差的大小有关。为了方便比较,定义**热容**  $C(T) \equiv \frac{\delta Q}{dT}$  和**摩尔热容**  $C_m(T) \equiv \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$ ,量纲分别为  $J \cdot K^{-1}$  和  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。式中, $n$  为系统的物质的量; $\delta Q$  为对应  $dT$  引起的微小热量传递。热可以在实验中测量,摩尔热容  $C_m$  是描述系统热力学行为的基本数据之一,其值除与物质的性质有关外,通常还与温度  $T$  有关。手册上常用下述两种方式列出热容数据

$$C_m = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1.1)$$

$$C_m = a' + \frac{b'}{T} + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (1.2)$$

式中, $a, b, c, a', b', c', \dots$  为经验常数。物质不同,这些经验常数的值也不同。

除热外,系统与环境间交换、传递的其他形式的能量均称为**功**,其量纲也为  $J$ 。例如,**体积功**  $= -p_e \Delta V$  ( $p_e$  为外压,下标  $e$  表示外来或环境,  $\Delta V$  为系统体积改变量),**机械功**  $= F \Delta l$  ( $F$  为外力,  $\Delta l$  为位移),**电功**  $= E \Delta q$  ( $E$  为外加电位差,  $\Delta q$  为通过的电量)。除体积功外,其他类型的功又统称为**非体积功**。为方便区分,体积功表示成  $W$ ,非体积功表示成  $W_i$ ,  $W_i$  表示总功,即有  $W_i = W + W_i$ 。显然,对功传递的方向做出明确规定同样是重要的:环境对系统做功,功为正;系统对环境做功,功为负。

## 1.2 平衡态与可逆过程

### 1.2.1 平衡态

系统本身的宏观可观测量称为系统的**性质**,如压力( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )、密度( $\rho$ )、质

量( $m$ )等,确定了系统全部这种性质的数值,就确定了系统的一个状态。反之,若状态给定,那么系统全部性质的数值都被确定。若系统与环境间交换、传递了热或其他形式的能量,那么系统的状态就一定会发生改变。热力学主要研究系统性质对应状态改变所引起的变化,并以此来了解系统。因此,热力学研究不但要关注系统(研究对象),还要确认环境。封闭系统是热力学研究的基础,除特别注明外,本书的讨论均以封闭系统为研究对象。

系统性质可分为**广度性质**与**强度性质**两类,前者的数值与系统中物质的数量成正比,具有加和性(系统某性质总值等于系统中各部分该性质数值之和),如  $n$ 、 $V$  和  $m$ ; 后者的数值与系统中物质的数量无关,如  $p$ 、 $T$  和  $\rho$ , 此种性质不具有加和性。任意两种广度性质之比必为强度性质,如摩尔体积  $V_m = V/n$  和密度  $\rho = m/V$ 。

热力学系统可由一个或多个均匀的部分组成,每个均匀部分称为一个**相**。所谓均匀是指同一相内,系统各种性质的数值处处相同,不同相之间一定存有**界面**,而界面两侧某些性质的数值一定是不同的。由此,热力学系统又可分为**单相系统**和**多相系统**。不论有多少种气体进行混合,只能为一个相,因为气体间不会有界面存在;液体按互溶程度可构成单相、两相或多相系统;对于固体,有一种固体通常便有一个相,不同的固体构成不同的相,无论其尺度多么小,无论其混合得多么均匀。

系统状态可分为**平衡态**与**非平衡态**。若系统状态满足**热平衡**(系统内温度处处相同,无热的相对流动)、**力平衡**(系统内压力处处相同,无相对移动)、**相平衡**(系统内相的数量及各相组成不随时间而变)和**化学平衡**(系统内反应物和生成物的量不随时间而变)同时成立的条件,即称为**热力学平衡态**,否则称为**非平衡态**。系统处于平衡态时,各种性质的数值均不随时间而改变。若无特殊说明,本书涉及的热力学状态总是指平衡态。实际上,平衡态只是非平衡态的一种理想化的极限状态。平衡态热力学有一个公认的假设:一个孤立系统总是处在唯一的平衡态。

### 1.2.2 相律

系统性质常常很多,但多数性质间是相互关联的。显然,确定出系统中独立性质的个数(也称**自由度**,用  $f$  所示),即描述系统状态所需要的最低性质个数,对于热力学研究十分重要。可以证明,自由度  $f$  可由系统的独立组分  $k$  和系统的相数  $\phi$  计算出来

$$f = k - \phi + l \quad (1.3)$$

式中,  $l$  为能够影响系统平衡态的外界因素的个数。通常假定系统是处在恒定电场、磁场或重力场中,因而只有温度  $T$  和压力  $p$  可以影响系统平衡态,故有  $l=2$ 。由此,(1.3)式通常表达为

$$f = k - \phi + 2 \quad (1.4)$$

如果指定了  $T$  或  $p$ , 即  $l=1$  时,自由度则改称**条件自由度**,且表示成  $f^*$

$$f^* = k - \phi + 1 \quad (1.5)$$

(1.3)式~(1.5)式就是由 Gibbs(吉布斯)首先提出来的**相律**。独立组分数  $k$  是指在对应条件下表示系统各相平衡组成所需要的最少化学物种数。它可由系统中化学物种数  $S$ 、独立化学反应数  $R$  和独立化学物种浓度限制关系数  $R'$  确定:  $k = S - R - R'$ 。对一特定系统,  $S$  值可随研究目标的不同而有不同的认定,但  $k$  值总是唯一确定的。例如,食盐溶于水形成的系统。若不考虑电离,可认定  $S$  为 2, 即  $H_2O$  和  $NaCl$ , 此时二者间既无化学反应又无浓度限制, 即  $R = R' = 0$ , 故有  $k = 2$ ; 若仅考虑强电解质  $NaCl$  电离, 可认定  $S$  为 3, 即  $H_2O$ 、 $Na^+$  和  $Cl^-$ , 此时三者间虽无化学反应, 但有一浓度限制,  $[Na^+] = [Cl^-]$ , 即  $R = 0$ ,  $R' = 1$ , 故仍有

$k=3-0-1=2$ ;若考虑所有可能的电离,可认定  $S$  为 5,即为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ,此时系统中  $\text{H}_2\text{O}$  存在电离平衡,  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ,即  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  三者间必存在一个电离反应,同时还有两个浓度限制,  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$  和  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ,即  $R=1$ ,  $R'=2$ ,故  $k=5-1-2=2$ ,可见  $k$  值保持不变。显然,食盐水系统的自由度满足,  $f=2-\phi+2$ ,或表示为条件自由度,  $f^*=2-\phi+1$ (通常限定压力,因为压力对这种液相系统的影响通常小至可忽略)。依据这个结果可推断,该系统可能有以下几种情况:

(1) 当  $\phi=1$  时,  $f^*=2$ 。表明  $T$  与  $c_{\text{NaCl}}$  均可在一定范围里改变,而不影响系统的平衡态。显然,此即不饱和食盐水溶液。

(2) 当  $\phi=2$  时,  $f^*=1$ 。两相共存,一相为溶液,另一相为固体  $\text{NaCl}(\text{s})$ ,此即饱和食盐水溶液。要维系这一两相平衡共存的状态,只能允许  $T$  和  $c_{\text{NaCl}}$ (此时即溶解度)中的一个在一定范围里改变。若  $T$  改变,那么  $c_{\text{NaCl}}$  必随之做相应的改变,而不可独立改变。给定温度,  $c_{\text{NaCl}}$  随之给定,对不同的温度,  $c_{\text{NaCl}}$  也不同。

(3) 当  $\phi=3$  时,  $f^*=0$ 。表明三相[溶液、 $\text{NaCl}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ]共存只能在特定的  $T$  和  $c_{\text{NaCl}}$  条件下,即  $T$  和  $c_{\text{NaCl}}$  都不能随意改变。

**【例 1.1】** 利用相律,比较(1) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和(2) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 两个分解反应系统的自由度  $f$ 。

**解** (1)  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 分解反应,  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ,  $R=1$ 。作为纯  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 分解的产物,  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 两者物质的量必相同,  $R'=1$ 。

将独立组分数  $k=S-R-R'=3-1-1=1$ ,代入相律得到

$$f=1-\phi+2=3-\phi$$

显然,当  $\phi=1$  时,  $f=2$ ,即该系统为单相系统时,温度和压力均可独立改变;当  $\phi=2$  时,  $f=1$ ,即欲维持两相平衡共存,只能允许温度和压力中的一个变量独立改变;当  $\phi=3$  时,  $f=0$ ,即欲维持三相平衡共存,任何变量均不得改变。

由相律  $f=k-\phi+2$  知,独立组分数  $k$  确定后,平衡共存的相数  $\phi$  与自由度  $f$  对应,最大的相数一定对应最小的自由度。  $f=0$  为最小的自由度,故本系统可能存在的最大平衡共存相数为  $\phi=3$ 。

(2)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解反应,  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $R=1$ 。尽管纯  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解出的  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ 物质的量相同,但由于二者不在同一相中,故不存在浓度限制条件,  $R'=0$ 。

$$f=2-\phi+2=4-\phi \quad \text{其中 } k=3-1-0=2$$

显然,当  $\phi=1$  时,  $f=3$ ,即此时允许独立调整三个变量而不改变系统的平衡态;当  $\phi=2$  时,  $f=2$ ,此时允许独立调整两个变量;当  $\phi=3$  时,  $f=1$ ,此时只能允许独立调整一个变量;当  $\phi=4$  时,  $f=0$ ,即本系统可能存在的最大平衡共存相数为 4,欲维持这种四相平衡共存,全部变量必须保持不变。

**【例 1.2】**  $\text{CuSO}_4$  与水可生成  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  三种水合物。请依据相律推断与水蒸气平衡的含水盐在一定温度下最多可有几种。

**解** 含水盐固体自成一相,最大的、同时存在的、不同含水盐的种数,一定对应最大的相数  $\phi$ 。借助相律,可以确定系统中的这种相数  $\phi$ 。本题温度已固定,显然需用条件自由度表达的相律。

由题给条件可知,本题的独立组分数为 2。系统的化学物种为  $\text{CuSO}_4$  与水,二者既无化学反应又无浓度限制,即  $R=R'=0$ ,故  $k=S=2$ (即使考虑可能生成的水合物,由于每个水合物都必有一个对应的水合反应,  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,故算出的独立组分数  $k$  仍为 2)。

由  $0=2-\phi+1$  知,本系统可能存在的最大相数为  $\phi=3$ 。

本题已指定有水蒸气存在,故此时可能共存的含水盐最多为 2 种。

对于实际系统,如同存在  $f=0$  或  $f^*=0$  的下限数值一样(自由度不能为负值),  $\phi$  和  $k$  的数值同样也存在下限,而且它们的下限数值显然均为 1。



依据相律可以认定,对任意纯组分( $k=1$ )、单相( $\phi=1$ )的封闭系统,自由度均仅为2,热力学十分关注的理想气体的封闭系统就是如此。物质的量为 $n$ 的某理想气体恒有

$$pV = nRT \quad (1.6)$$

此即理想气体状态方程,在任意状态下均服从(1.6)式的气体就是理想气体。式中, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,称为摩尔气体常量。均相系统宏观性质间存在的函数关系都可称为状态方程,所有状态方程均来自实验结果。由理想气体状态方程可见,从 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 中任选两个变量就可以描述该系统所处的状态。显然,这个结果同相律的结论是一致的。

理想气体虽然仅是实际气体在 $p \rightarrow 0$ 极限情况下的结果,但(1.6)式是热力学处理实际气体的重要基础。

**【例 1.3】** 在一质量为 25.0000g 的真空球形容器内,注入 277.15K 的水(其密度为  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )后,总质量为 125.0000g。若改注 298.15K、13.33kPa 的某碳氢化合物气体,则质量为 25.0163g。请估算该气体的摩尔质量。

**解** 容器体积为

$$V = (125.0000\text{g} - 25.0000\text{g}) / 1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 100\text{cm}^3 = 0.1\text{dm}^3$$

由于该气体压力较低,故可按理想气体状态方程进行估算。因此,该碳氢化合物的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{13.33\text{kPa} \times 0.1\text{dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}} = 0.0005\text{mol}$$

式中已用到  $1\text{J} = 1\text{kPa} \cdot \text{dm}^3$  (见附录 II-2)。该气体的摩尔质量为

$$M = \frac{m}{n} = \frac{(25.0163 - 25.0000)\text{g}}{0.0005\text{mol}} = 32.6000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 1.2.3 可逆过程

在一定的环境条件下,系统从一个状态变到另一个状态(前者称始态,用下标 1 标记;后者称终态,用下标 2 标记)时,称为一个过程。热力学过程有很多种,如等温过程( $T_1 = T_2 = T_c$ ,即系统温度在始态、终态均维持与环境温度相同)、等压过程( $p_1 = p_2 = p_c$ )、等容过程( $V_1 = V_2$ )、循环过程(始态经若干变化后又回到始态)。一个从始态变到终态的过程,常常可借助多个不同的变化方式完成,这种具体变化方式又称为途径。如果系统从始态到终态,其变化速度无限缓慢,致使系统在每一时刻都处于平衡态,这种过程称为准静态过程。很显然,任何准静态过程实际上都不可能实现,因为任何变化发生都要破坏原有的平衡态,准静态过程只是一种科学的抽象,是一种理想化的热力学过程,而实际过程只能是无限地趋近它。如果系统返回到始态时,系统和环境都能同时恢复原状,这种热力学过程即为可逆过程,否则称为不可逆过程。若无摩擦等能量散失发生,准静态过程就是一种可逆过程,可逆过程是最重要的热力学过程。

**【例 1.4】** 273K 时,某理想气体按下述四种不同的途径,由  $p_1 = 100\text{kPa}$  和  $V_1 = 0.227\text{dm}^3$  膨胀成  $p_2 = 10\text{kPa}$  和  $V_2 = 2.27\text{dm}^3$ 。(1)真空膨胀;(2)在 10kPa 外压下一次性膨胀;(3)在 50kPa 外压下膨胀至  $V'$ ,然后再在外压 10kPa 下膨胀;(4)在始终比内压小无穷小的外压下膨胀。计算各膨胀途径的体积功。

**解** 这是一个始、终态相同,但途径不同的膨胀( $V_2 > V_1$ )做功的体积功问题,也称膨胀功问题。比较这些始、终态相同但途径不同的体积功,有助于可逆过程概念的建立。

(1) 真空膨胀至  $V_2$  (又称自由膨胀,即  $p_c = 0$ )。按定义有

$$W_1 = -p_c \Delta V = -p_c (V_2 - V_1) = 0$$

(2) 在 10kPa 外压下,一次膨胀至  $V_2$  (等外压膨胀,即  $p_c = \text{常数}$ )。按定义有