

7

高等院校本科化学系列教材

Chemistry

物理化学

(第二版)

上册

武汉大学物理化学教研组 编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

2417608

7

高等院校本科化学系列教材

Chemistry

物理化学

(第二版)

上册

汪存信 主编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 上册/汪存信主编.—2 版.—武汉: 武汉大学出版社, 2009. 11

高等院校本科化学系列教材

ISBN 978-7-307-07314-2

I. 物… II. 汪… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 162770 号

责任编辑: 黄汉平

责任校对: 王 建

版式设计: 詹锦玲

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 通山金地印务有限公司

开本: 720 × 1000 1/16 印张: 27.25 字数: 543 千字 插页: 1

版次: 1997 年 7 月第 1 版 2009 年 11 月第 2 版

2009 年 11 月第 2 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-07314-2/O · 411 定价: 39.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

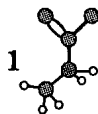
内 容 提 要

本书是在第一版的基础上,按照教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会 2004 年通过的“化学专业和应用化学专业化学教育基本内容”进行了全面的调整和增删。本教材重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论,并适当介绍了物理化学各领域的发展趋势和前沿进展。各章节都有大量的习题供读者选择练习。与本书配套出版的“物理化学习题详解”对书中所有习题均进行了分析与详细的解答。

全书分上、下册。上册含 8 章,内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、气体热力学、溶液热力学、统计热力学基础、相平衡和化学平衡。各章结尾均给出了各章的基本要求,使读者明了各章内容的重点、难点,便于学习和巩固。每一章均附有配套习题,其中大部分是物理化学课程多年积累的经典习题,供读者自我考查对理论知识掌握的程度。

与本书配套出版的有:物理化学习题详解、物理化学课程多媒体教学软件、多媒体网络课程。武汉大学物理化学课程是国家级精品课程,已经建立了完善的精品课程网站,可供读者学习、研究、交流和讨论。

本书可作为理科化学各专业物理化学课程的教材,也可供高等师范院校和各类工科院校有关系科参考与使用。



前 言

本书按照教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会 2004 年通过的“化学专业和应用化学专业化学教育基本内容”，结合在武汉大学化学学院多年的教学实践，在本教学组编写的第一版物理化学教材基础上，经全面修改与增删，由武汉大学物理化学教学组编写。

《物理化学》是大学化学本科的主要专业基础课，分两部分在两个学期内完成。本教材重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论，并适当介绍了物理化学各领域的发展趋势和前沿进展。各章节都有大量的习题供读者选择练习。与本书配套出版的“物理化学习题详解”对书中所有习题均进行了分析与详细的解答。本书上册内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、气体热力学、溶液热力学、统计热力学基础、相平衡和化学平衡。下册内容包括：化学动力学经典理论、反应速率理论、电解质溶液理论、平衡电化学、电极过程动力学简介、胶体化学和界面化学等。全书分工如下：汪存信负责编写物理化学上册；刘义编写胶体化学与表面化学部分；王志勇编写化学动力学部分；刘欲文编写电化学部分。

每一章均附有配套习题，其中大部分是物理化学课程多年积累的经典习题，供读者自我考查对理论课程知识掌握的程度。与本教材相配套的《物理化学习题详解》（第二版）也随同本教材一同出版，对每一道习题均进行了详细的分析与求解。

全书除着重阐述物理化学的基本概念、基本原理和基本方法外，还注意跟踪物理学学科的最新进展，适当反映了物理化学学科当前前沿研究领域的新成果、新动向、新进展。本书的内容编排和阐述方式充分参考了当前国际优秀物理化学教材的内容。

武汉大学物理化学课程是国家级精品课程，已经建立了完善的精品课程网站，供读者学习、研究、交流和讨论。

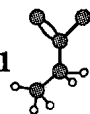
武汉大学出版社黄汉平编辑等为本书的出版作了大量工作，付出了辛勤的劳动，感谢他们的支持与帮助。

本书可作为理科化学各专业物理化学课程的教材，也可供高等师范院校和各类工科院校有关系科参考与使用。

限于编者水平，欠妥之处敬请指正。

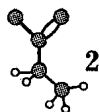
编 者

2009 年 10 月于珞珈山

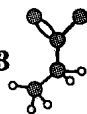


目 录

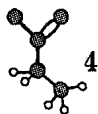
绪论	1
§ 0-1 物理化学内容简介	1
§ 0-2 物理化学课程学习方法	3
第 1 章 热力学第一定律	5
§ 1-1 几个基本定义与概念	7
§ 1-2 热力学第零定律	12
§ 1-3 热力学第一定律	13
§ 1-4 物质的焓	16
§ 1-5 理想气体	17
§ 1-6 可逆过程与不可逆过程	19
§ 1-7 物质的热容	22
§ 1-8 第一定律对理想气体的应用	26
§ 1-9 实际气体和 J-T 效应	32
§ 1-10 实际气体的 ΔU 和 ΔH	39
§ 1-11 热化学	40
§ 1-12 化学反应的热效应	43
§ 1-13 反应热与温度的关系	53
§ 1-14 绝热反应	56
本章基本要求	58
习题	58
第 2 章 热力学第二定律	67
§ 2-1 自发过程的特征	67
§ 2-2 热力学第二定律	69
§ 2-3 熵的定义	71
§ 2-4 卡诺定理和熵的引出	72
§ 2-5 熵增原理	79



§ 2-6 几种过程的熵变	84
§ 2-7 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能	94
§ 2-8 热力学判据	97
§ 2-9 热力学函数的关系	99
§ 2-10 热力学函数改变值的求算	106
§ 2-11 热力学第三定律	118
§ 2-12 规定焓和规定吉布斯自由能	124
本章基本要求	127
习题	127
 第 3 章 多组分系统热力学	132
§ 3-1 偏摩尔量	132
§ 3-2 偏摩尔量集合公式	134
§ 3-3 偏摩尔量的测定	136
§ 3-4 化学势及广义 Gibbs 关系式	138
§ 3-5 物质平衡判据	140
§ 3-6 化学势的性质	142
本章基本要求	144
习题	144
 第 4 章 气体热力学	146
§ 4-1 理想气体	146
§ 4-2 实际气体化学势	150
§ 4-3 逸度及逸度系数的求算	153
本章基本要求	158
习题	158
 第 5 章 溶液热力学	160
§ 5-1 溶液组成表示法	160
§ 5-2 拉乌尔定律和亨利定律	163
§ 5-3 理想液态混合物	165
§ 5-4 理想溶液通性	167
§ 5-5 理想稀溶液	172
§ 5-6 理想稀溶液的依数性	175
§ 5-7 吉布斯-杜亥姆方程	183



§ 5-8 非理想溶液	189
§ 5-9 活度的测定	197
§ 5-10 渗透系数	200
§ 5-11 超额函数	201
§ 5-12 正规溶液	203
本章基本要求	210
习题	210
第 6 章 统计热力学	216
§ 6-1 热力学的统计基础	217
§ 6-2 统计热力学的基本假设	224
§ 6-3 正则系综理论	225
§ 6-4 量子统计法	233
§ 6-5 理想气体的统计理论	240
§ 6-6 分子配分函数	245
§ 6-7 气体的热容	264
§ 6-8 晶体统计理论	268
§ 6-9 理想气体反应平衡常数	273
本章基本要求	281
习题	282
第 7 章 相平衡	287
§ 7-1 相、组分数、自由度	287
§ 7-2 相律	290
§ 7-3 单组分相图	294
§ 7-4 二级相变	305
§ 7-5 双液系相图	310
§ 7-6 固-液两组分相图	325
§ 7-7 三组分相图	337
本章基本要求	347
习题	348
第 8 章 化学平衡	356
§ 8-1 化学反应的方向与限度	357
§ 8-2 化学反应平衡常数	362



§ 8-3 平衡常数的求算	370
§ 8-4 外界因素对化学平衡的影响	379
§ 8-5 实例分析	387
本章基本要求	397
习题	398
 附录	 405
I. 国际单位制	405
II. 常用的换算因数	407
III. 一些物理和化学的基本常数(1986 年国际推荐值)	408
IV. 常用数学公式	409
V. 一些物质的热力学性质	410
VI. 原子量表	421
VII. 本书符号名称一览表	422
 参考书目	 424



绪 论

§ 0-1 物理化学内容简介

自然界是由物质组成的,化学是人们认识与改造物质世界的主要方法和手段之一。化学是研究物质的组成、性质、结构、变化和应用的科学,是重要的基础学科。化学在发展过程中,依照所研究的分子类别和研究的目的、手段、任务的不同,派生出不同层次的分支学科。物理化学就是其中之一。

物理化学是以物理学的原理和实验技术为基础,研究化学系统的性质与行为,发现并建立化学系统的特殊规律的学科。现代物理化学主要包括以下内容:化学热力学、结构化学、化学动力学和化学统计热力学。随着科学技术的发展,物理化学内容日益扩展与深化,目前已产生了许多专门研究领域的物理化学学科,如热化学、光化学、电化学、磁化学、等离子化学、辐射化学、胶体化学、表面化学、催化化学等。随着科学的发展和不同学科间的相互渗透,物理化学已经产生了许多分支学科,如物理有机化学、生物物理化学、化学物理、生物热力学、生物电化学、生物热化学等。

现代物理化学的研究内容大致可以归结为以下几个方面:

宏观化学系统的性质:主要理论是化学热力学。以热力学三大定律为理论基础,研究宏观化学系统处于气态、液态、固态、溶液状态和高分散状态的物理化学性质及其规律性;研究在一定条件下各种化学及物理过程进行的方向和所能达到的限度。

微观化学系统的结构与性质:其理论基础是量子化学。研究原子和分子的结构、物质体相中原子和分子的空间结构以及结构与物质性质之间的规律性;在原子-分子水平上研究物质分子的构型与组成的相互关系以及结构和各种运动的相互影响;研究物质的微观结构与其宏观性质的相互关系。

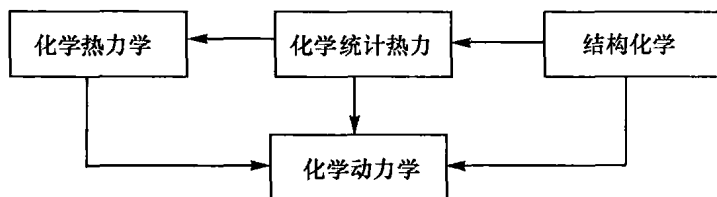
化学统计力学:化学统计力学的主要任务是采用统计的方法,从微观粒子的参数,如键长、键角、质量等推导出宏观化学系统的热力学性质。化学统计力学是量子化学与化学热力学之间的桥梁。

化学系统的动态性质:主要理论为化学动力学。研究化学反应过程的速率和速率理论,化学反应进行的历程和机理;研究物理及化学因素的变化对化学反应速率及反应机理的影响。对化学反应进行理论研究时,往往需要用到热力学、量子化学与统计



热力学的理论知识。

物理化学四个方面的理论之间的关系可以用下图表示：



按照我国现行的大学理科化学课程安排,结构化学课程一般单独开课,大学本科物理化学课程主要包括化学热力学、化学统计力学、化学动力学、电化学、胶体化学和表面化学等内容。本教材的物理化学上册内容含化学热力学和统计热力学,主要介绍宏观系统处于热力学平衡态时的性质及其基本规律,上册包含的主要章节有:热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、气体热力学、溶液热力学、相平衡、化学平衡和统计热力学。

19 世纪早期到中叶,人们逐渐认识到热的本质,并发现了热力学第一定律和热力学第二定律,并开始用这些物理学原理解释化学过程的现象,在这一阶段,物理化学学科逐渐形成。1887 年,德国化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932 年)和荷兰化学家范霍夫(J. H. Von't Hoff, 1852—1911 年)创刊的德文刊物《物理化学杂志》标志着物理化学作为一门学科的正式成立。

从 19 世纪后半叶到 20 世纪,物理化学的基本理论在化学各个学科的研究和实际的工业生产中得到了极其广泛的应用,发挥了理论指导的作用。在接触法制硫酸、合成法制氨、萃取法制磷酸、石油化学工业、基本有机合成工业、化学纤维工业等现代工业领域,都充分利用了化学热力学、化学动力学、催化化学和表面化学的研究成果。而工业技术及其他学科的发展和各种先进测试手段的涌现,又进一步促进了物理化学的发展。

20 世纪后半叶以来,自然科学的各个研究领域发展非常迅速,各学科之间相互渗透、相互促进,大量现代测试手段的出现与完善有力地推动了物理化学各研究领域的发展。近年来,化学与物理化学学科的主要发展趋势为:① 从宏观到微观:单用宏观的研究方法是不够的,只有深入到微观,研究分子、原子层次的运动规律,才能掌握化学变化的本质和结构与物性的关系。② 从体相到表相:纳米科学的迅猛发展,要求对物质表相的性质有更深入的研究。纳米材料的特异性与极其巨大的表面积有密切的关系。复相化学反应总是在物质的表相上进行,随着测试手段的进步,了解表相反应的实际过程,将推动表面化学和多相催化反应动力学的发展。③ 从单一学科到交叉学科:化学学科与其他学科以及化学内部更进一步相互渗透、相互结合,形成了许



多极具生命力的交叉科学,如:生物化学、生物物理化学、生物热化学、生物电化学、分子生物学、地球化学、天体化学、计算化学、金属有机化学、物理有机化学等。^④ 从平衡态到非平衡态:自然界中的所有实际过程都是开放体系的非平衡热力学过程。经典热力学只研究平衡态和封闭体系或孤立体系。非平衡态的开放体系的研究更具有实际意义,自 Prigogine 提出耗散结构以来,逐渐形成了非线性非平衡态热力学学科,并成为现代科学研究的前沿领域。

进入 21 世纪以来,物理化学研究的前沿领域中最受关注的是:分子反应动力学、催化科学基础研究、表面物理化学、生物大分子和药物大分子研究、非线性非平衡态热力学与统计热力学理论、原子簇化学等。

物理化学虽然有相当长的历史,但是,又是一门仍在不断更新与发展,极具生命力的基础学科。物理化学学科在国民经济的各方面都发挥着巨大的作用,并将继续发挥更大的作用。

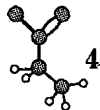
§ 0-2 物理化学课程学习方法

物理化学是化学、化工各专业的一门主要基础课程。物理化学是化学学科的理论基础,物理化学的基本原理被广泛应用到化学的其他分支学科。学好物理化学课程,可以加深对无机化学、分析化学、有机化学、化工基础等课程内容的理解。基础物理化学课程的重点在于掌握热力学处理问题的基本方法和化学动力学的基本知识,了解统计热力学基本原理,了解化学动力学的新进展。物理化学是一门相对比较抽象、理论性较强的学科,物理化学学科中所采用的分析问题、归纳问题和解决问题的方法是普遍适用的科学手段。通过学习物理化学课程,除了掌握其基本内容的同时,读者还应该特别重视学习物理化学中提出问题、分析问题和解决问题的方法,培养自己独立思考和解决问题的能力。

物理化学课程是学生普遍反映比较难学的一门课程。为了帮助读者学好这门课程,特将我们长期积累的基本学习方法归纳为如下几点,仅供参考。

1. 牢牢抓住基本概念。物理化学课程的每个章节都有其中心内容和与之对应的基本概念。只有弄懂了基本概念,才能将所学知识融会贯通。由于物理化学中的基本理论与概念比较抽象、难懂,初学者最好多与别人交流,展开讨论,在争辩中加深对基本概念的理解与记忆。每学习完一章,要及时对所学内容进行简短总结与归纳整理,抓住了各章节的主要理论骨架,便会感到主次分明,条理清楚。

2. 注意公式的使用条件、范围和物理意义。物理化学课程中的公式较化学专业其他课程的明显要多一些,有些公式的推导过程也比较繁难。在学习物理化学的公式时,应该把主要注意力放在对公式物理意义的理解上,不必过分地纠缠于公式的具体推导过程。特别要指出的是,物理化学中的每一个公式都有其适用范围和使用条件,



公式只有在其适用范围内使用才是正确的,超过其使用范围去运用物理化学公式,往往会得到荒谬的结果。初学者最容易犯的错误就是在进行计算与推导时,忽视公式的适用条件而生搬硬套,将公式用到其不能适用的范围,这样往往出错。因此,在学习物理化学公式时,不仅仅要注意其推导过程,还要注意公式的适用范围和使用条件。在使用每一个公式时,都要注意其应用的范围,不能将物理化学公式、原理等当做绝对真理而无限地推广到尚未被证实其是否适用的场合中去,否则,常常会导致严重的错误。

物理化学中的公式很多,在学习物理化学课程时,只要求掌握最重要的基本公式,并不要求记忆所有的公式,其他的公式都可以从基本公式推导而来。只要掌握了基本公式和常用的推导方法,就可以很简单地根据物理化学基本公式自行推导一般公式。

3. 注意各章节之间的联系。物理化学课程中各个章节间的内容是互相关联的,如热力学基本定律在溶液、化学平衡、电化学和表面化学等章节中都有极其重要的应用。在学习新的一章时,应把新学到的概念、公式与已经学过的知识联系起来。“温故而知新”,在学习新课程之前,应复习前面课程的内容,在学习过程中,要前后连贯起来反复思考,逐步达到深刻理解和融会贯通的境界。

4. 多做习题。做习题是加深对基本概念和公式的理解的重要手段。本教材选用的习题中许多是非常经典的习题。一个好的物理化学习题往往是前人对某个课题多年探索和研究的结晶,一些习题就是从生产实践中总结出来的,这些习题得之不易。通过做习题,可以培养独立思考和解决问题的能力。应该提倡独立解题,在解习题时,最好脱离教材自行解题,尽可能不参阅习题解答。通过解题可以考查自己对物理化学课程内容了解与掌握的程度,还可以加深对课程内容的理解和记忆。

5. 重视实验。自然科学理论,包括物理化学理论,都是从实践中抽象出来的客观规律。物理化学的理论课程教学与实验是有机整体。通过物理化学实验,可以亲自论证所学到的理论知识的正确性,体验物理化学学科分析问题、解决问题的方法。通过物理化学实验,还可以训练基本的操作技能,掌握一些重要的实验方法,培养进行科学研究的能力。

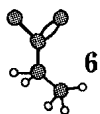
第1章 热力学第一定律

热力学研究的对象是由大量微观粒子集合而成的宏观系统,热力学研究能量的各种形式(热和功)之间相互转化所遵循的一般规律,并从能量转化的角度来研究宏观系统的性质以及这些性质变化时所遵循的宏观规律。热力学要解决的问题是判断自然界发生的宏观过程所进行的方向及其限度,当然也包括化学反应进行的方向与限度。

经典的热力学是唯象的宏观理论。热力学理论都是从人们的无数实践、实验活动中总结与抽象出来的普遍适用的基本规律。至今,人们还没有在宏观世界内发现任何一件与热力学基本规律相悖的事件。正是由于其理论基础的广泛性和普适性,故热力学是普适的,是高度可靠的。正因为热力学的基本理论来自于无数宏观实践与实验的总结,所以热力学理论没有从更深层次的微观角度探求这些基本规律的本质。热力学只能判断在一定的条件下,某过程(或某反应)是否会发生,若能够发生,其进行的限度是什么,而不能从本质上阐明为什么会如此进行的原因,也不能给出过程或反应进行的速率的快慢,不能揭示化学反应的机理和经历的具体历程。这些就是热力学的局限。学习热力学,就要在掌握热力学理论及其运用技巧的同时,也要清醒地知道热力学理论的局限性,并通过对相关理论(结构化学、统计力学等)的学习,使自己对客观世界的认识上升到一个更高的层次。

热力学的基础是热力学四大定律:热力学第零定律、第一定律、第二定律和第三定律。热力学的基本定律都是人类长期经验的总结,具有极其牢固的实验基础。将热力学运用于化学反应过程,用热力学的基本理论来研究化学过程以及与化学过程有关的物理现象的学科,称为化学热力学。化学热力学是热力学理论在化学学科中的应用。热力学第一定律就是能量守恒原理,自然界中的能量以各种各样的形式存在,不同形式的能量之间可以相互转化,但是在转化过程中,能量的总量是守恒的。

热力学第一定律揭示了能量转化所遵守的基本规律。热力学第一定律用于研究化学反应中能量的变化及其转换的规律,并可利用热力学第一定律定量计算化学反应过程中能量变化的具体数值,如化学反应的热效应等。热力学第二定律主要解决一切过程,其中也包括化学过程进行的方向与限度的问题,如讨论相平衡、化学平衡等问题。热力学第二定律提出了一个极其重要的热力学函数——熵,通过计算化学变化过程的熵变,可以定量地判断化学过程进行的方向与限度。热力学第三定律则给出

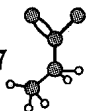


了物质的熵的一个合理的数值,即物质的规定熵。通过规定熵的求算,就可以获得判断化学平衡所必要的热力学数据,进而可以解决化学平衡的计算问题。在整个热力学理论中,有三个基本的热力学函数:温度、内能和熵。内能是由热力学第一定律确定的;熵的数值是由热力学第二定律和第三定律确定的;而温度是由热平衡定律确定的。热平衡是热力学的一个基本实验定律,热平衡原理是定义温度概念的理论基础,是用温度计测定物体温度的依据。热平衡原理的重要性并不亚于热力学第一定律和第二定律,而人们是在揭示了热力学第一定律与第二定律之后,才认识到热平衡原理在热力学中的重要性与不可或缺性,这样,英国著名的物理学家 R. H. 否勒将热平衡原理命名为热力学第零定律。

热力学从 19 世纪创立以来,已经有一百多年的历史,是一门比较古老的学科。但是,热力学与其它学科一样,随着人类对自然界认识的不断深化,热力学研究的领域也在不断扩张,研究的内容也在不断深化。经典热力学的主要任务是测定物质的各种热力学数据,其研究的领域基本上局限于达到平衡态的宏观体系,而无法处理尚未达到平衡态的正在变化过程中的热力学体系;另一方面,经典热力学只能从宏观上对过程的方向与进行的限度进行判断,而无法从本质上解释为什么会这样进行的原因。随着与热力学相关科学的发展,如统计热力学的发展,使得人们对热力学第二定律的本质有了更加深入的认识;热力学本身也从平衡态热力学扩展到非平衡态热力学,近年来更进一步扩展到非线性非平衡态热力学,使人们对于未达到平衡的动态过程的性质也有一定的认识与了解。

统计热力学是物理学的一个重要分支。平衡态统计热力学所要解决的问题基本与热力学一致,即如何获得宏观热力学体系的热力学函数,并进而研究宏观体系运动的规律。经典热力学的基本规律是从宏观世界的无数实践经验和实验数据中抽象出来的,完全没有考虑微观粒子的性质与运动会如何影响宏观体系的性质,统计热力学与经典热力学不同,它是从微观粒子的性质出发,通过统计平均的方法,求出宏观体系的热力学性质。统计热力学是微观与宏观间的桥梁,统计热力学认为宏观体系的热力学性质本质上还是由组成宏观体系的微观粒子的性质确定的,宏观的热力学性质是微观性质的统计平均,统计热力学发展出了整套计算方法,从分子的键长、键角及粒子质量等微观参数直接求出宏观体系的内能、熵等热力学函数值。统计热力学也是物理化学的重要分支,我们将把统计热力学作为专门的一章加以介绍。

经典热力学处理的是处于平衡态的宏观系统,当物体处于非平衡态、运动状态时,热力学因为不能严格定义整个体系的状态函数,如温度、压力、内能等,因而无法研究处于非平衡态的系统。非平衡热力学的出现将热力学的研究领域从平衡态扩展到非平衡态。自然界中的实际过程实质上都是不可逆过程,自然界中的任何物体所处的状态,严格说来都是处于非平衡态,特别是一切生命体,如花草、树木、动物及人类本身等,均处于某种非平衡状态。非平衡态热力学的建立,使我们可以着手研究处于



非平衡状态的事物,找到了一条探索生命秘密的可能途径。虽然,目前人类距离揭示生命秘密的目标还很远,但是,非平衡态热力学的建立,特别是非线性非平衡态热力学的建立,让我们看到了希望的曙光。

§ 1-1 几个基本定义与概念

在探讨具体理论之前,有必要介绍热力学的几个基本定义与概念。这些定义与概念将贯穿整个热力学理论,这些基本概念与热力学理论是合为一体的,热力学理论所涉及的问题必须在基本概念所能涵盖的范围之内。对于初学者,有必要切实弄清这些基本定义与概念的物理含义。

一、系统与环境

人们在进行科学研究时,会接触到各种事物,如被研究的化学反应、容器、测定参数的各种仪器、实验台等,这些事物与人们进行的研究内容相关的程度是不一样的,对此,热力学定义了系统与环境这一对基本概念。

系统:被研究的对象;**环境:**自然界中除系统以外的一切。

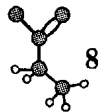
热力学对于系统和环境的定义具有非常强烈的主观性,即热力学系统和环境是人为划定的。既然系统与环境的划定是人为的,当人们从不同的角度去研究同一事件时,可能感兴趣的内容不一样,研究的对象可能会发生变化,因而系统与环境的划分就会随之而发生变化。系统与环境之间是有联系的,但对于不同的系统,其与环境间联系的程度会不同,人们参照系统与环境间关系紧密程度的不同而将系统划分为三类不同的系统,它们是:

开放系统(open system):系统与环境之间既有能量的交换,也有物质的交换。

封闭系统(closed system):系统与环境之间只有能量的交换,没有物质的交换。

隔离系统(isolated system):系统与环境之间既没有能量的交换,也没有物质的交换。隔离系统也称为孤立系统。世界上任何事物之间总存在一定的联系,因而系统与环境之间总会有某种关联,严格意义上的孤立系统实际上是不存在的。当系统与环境间的物质交换和能量交换少到可以忽略不计时,这种系统一般会作为孤立系统来处理。

目前我们所认识的自然界包括的范围极其广阔。人们所处的宇宙包括有:人类的居住地——地球、太阳、其它行星、银河系、河外星系等。热力学的系统和环境的加合,严格来讲就是整个宇宙。但是,当具体研究一个热力学系统的性质,特别是在求算系统与环境的热力学函数值时,往往将环境局限于只与系统密切相连的部分,而环境中其余的与系统几乎没有关系的部分,一般则可以忽略而不予考虑。例如,当学生在武汉大学化学系实验室里做 KCl 溶解热的物理化学实验时,只需要考虑 KCl、水、热



量计本体、温度计、恒温槽等与实验有关的事物,而完全没有必要考虑当时远在大理蝴蝶泉边的一只蝴蝶的舞动对量热数据的影响。但从严格意义上讲,这只蝴蝶也是KCl溶解热实验的环境。

二、系统的状态

平衡态热力学的目的是研究达到平衡状态的热力学系统的宏观性质,而不研究尚未达到平衡态,处于运动过程中的系统的性质。这种平衡态称为热力学平衡态,系统达到热力学平衡态后,系统的所有性质不再随时间而变化。一个系统是否达到了热力学平衡,要从如下几个方面判断,只有当系统同时达到以下平衡时,此系统才被认为处于热力学平衡态。

热力学平衡态(thermodynamic equilibrium state)包含的平衡如下:

热平衡(thermal equilibrium):系统内部各个部分之间宏观上没有热量的传递,系统达到热平衡的标志是系统内部处处温度相同。

力平衡(mechanical equilibrium):系统内各个部分之间,没有不平衡的力存在,系统中任何部分在宏观上都不存在物质的相对移动,系统达到力平衡的标志是系统内部处处压强相等。

相平衡(phase equilibrium):当系统中有两个以上的相存在时,所有的相之间宏观上不存在物质的流动,系统达到相平衡后,系统中各个相的状态和相内各个组分的物质的量不再随时间而变化。

化学平衡(chemical equilibrium):系统中各个组分之间的化学反应达到了平衡,系统的组成恒定,不随时间而变化。

如系统同时达到了以上四大平衡,就认为此系统达到了热力学平衡,系统此时所处的状态称为热力学平衡态,简称平衡态或状态。系统一旦达到了平衡态,系统具有的所有性质都不再随时间而变化,描述系统状态的函数值则为定值,也不再随时间而变化。

以上四大平衡,也可以称为三大平衡,即:热平衡、力平衡和物质平衡。因为相平衡与化学平衡所涉及的都是系统内物质的流动,相平衡涉及的是不同相之间的物质的流动;化学平衡涉及的是参与化学反应的各个组分之间的物质的流动。当达到相平衡与化学平衡时,系统内的物质不再流动,即可以认为达到了物质平衡,故相平衡和化学平衡可以合称为物质平衡(mass equilibrium)。

热力学中所指的状态一般就是热力学平衡态,系统的状态也就是系统的热力学平衡态。平衡态热力学的研究对象是已经达到热力学平衡态的系统,是对系统平衡态具有的性质进行研究,与系统有关的变量也都是平衡态具有的热力学量。

三、系统的性质

经典热力学研究的是达到平衡状态的系统的性质,系统的状态性质用以描述体