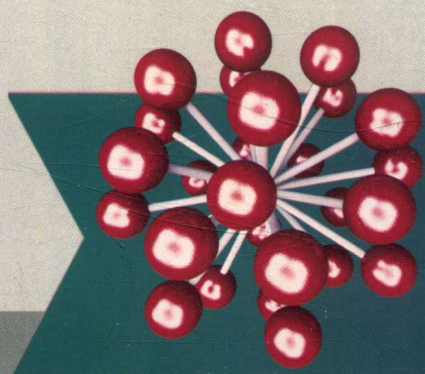




广东省高等学校精品教材

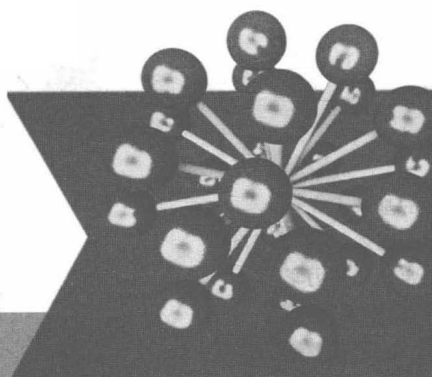
# 物理化学

新形态版

(第二版)

葛华才 袁高清 张保安 王黎明 编

高等教育出版社



广东省高等学校精品教材

# 物理化学

新形态版

(第二版)

葛华才 袁高清 张保安 王黎明 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是在高等教育出版社出版的《物理化学》(多媒体版)的基础上完善编写而成的,被评为广东省精品教材和华南理工大学“十三五规划教材”。全书共分为 11 章,分别为绪论、热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学、电化学、界面现象、胶体与纳米科学、统计热力学。每一章除教学内容之外,还配有教学基本要求和习题,书后附有习题参考答案。

本书配有数字化资源,下载网址 <http://abook.hep.com.cn/1224484>。内容包含教学课件、教学大纲与教案、教材的习题参考解答、典型的考试题解 10 套、课程复习提要、2008 年以来华南理工大学考研物理化学题解等,给学生提供 PDF 格式的文本,给教师提供幻灯片格式的版本,以方便学生和教师参考使用。教师版的 ppt 课件可通过与作者联系(E\_mail:ge1963@126.com)。

本书可供化工、材料、轻工、食品、生物、环境、能源、机械等专业使用,也可作为化学类专业和其他专业的参考用书,同时亦可供研究生入学考试备考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 葛华才等编. -- 2 版. -- 北京: 高等教育出版社, 2018. 6  
ISBN 978-7-04-048898-2

I. ①物… II. ①葛… 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(2017)第 276903 号

WULI HUAXUE

|      |     |      |     |      |     |      |     |
|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| 策划编辑 | 翟 怡 | 责任编辑 | 殷 英 | 封面设计 | 于文燕 | 版式设计 | 徐艳妮 |
| 插图绘制 | 杜晓丹 | 责任校对 | 刘娟娟 | 责任印制 | 毛斯璐 |      |     |

|      |                   |      |                                                                   |
|------|-------------------|------|-------------------------------------------------------------------|
| 出版发行 | 高等教育出版社           | 网 址  | <a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>         |
| 社 址  | 北京市西城区德外大街 4 号    |      | <a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>         |
| 邮政编码 | 100120            | 网上订购 | <a href="http://www.hepmall.com.cn">http://www.hepmall.com.cn</a> |
| 印 刷  | 北京玥实印刷有限公司        |      | <a href="http://www.hepmall.com">http://www.hepmall.com</a>       |
| 开 本  | 787mm×1092mm 1/16 |      | <a href="http://www.hepmall.cn">http://www.hepmall.cn</a>         |
| 印 张  | 27.5              | 版 次  | 2008 年 9 月第 1 版                                                   |
| 字 数  | 670 千字            |      | 2018 年 6 月第 2 版                                                   |
| 购书热线 | 010-58581118      | 印 次  | 2018 年 6 月第 1 次印刷                                                 |
| 咨询电话 | 400-810-0598      | 定 价  | 49.80 元                                                           |

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换  
版权所有 侵权必究  
物 料 号 48898-00

# 物理化学常用符号

## 1. 物理量的符号和名称 (拉丁文)

|       |                              |             |                       |
|-------|------------------------------|-------------|-----------------------|
| $A$   | 亥姆霍兹函数(自由能), 指前因子, 面积        | $m$         | 质量(mass)              |
| $a_s$ | 比表面, 质量表面积( $a_m$ )          | $N$         | 系统中的分子数               |
| $a$   | 范德华参量, 相对活度                  | $n$         | 物质的量, 反应级数            |
| $b$   | 范德华参量, 碰撞参数                  | $P$         | 相数(亦有用 $\Phi$ ), 概率因子 |
| $b_B$ | 物质 B 的质量摩尔浓度, 亦有用 $m_B$      | $p$         | 压力                    |
| $B$   | 任意物质, 溶质                     | $\tilde{p}$ | 逸度(亦有用 $f$ )          |
| $C$   | 热容, 独立组分数                    | $Q$         | 热量, 电荷量               |
| $c$   | 物质的量浓度, 光速                   | $q$         | 吸附量                   |
| $D$   | 解离能, 扩散系数, 介电常数              | $R$         | 摩尔气体常数, 电阻, 半径        |
| $d$   | 直径                           | $R, R'$     | 独立的化学反应数和其他限制条件数      |
| $d$   | 微分                           | $r$         | 速率, 距离, 半径            |
| $E$   | 能量, 电动势, 电极电势                | $S$         | 熵, 物种数, 表面            |
| $e$   | 电子电荷                         | $T$         | 热力学温度                 |
| $F$   | 法拉第常数, 力, 自由度数               | $t$         | 时间, 摄氏温度, 离子迁移数       |
| $f$   | 自由度, 逸度因子(亦有用 $\varphi$ ), 力 | $u$         | 离子电迁移率                |
| $G$   | 吉布斯函数(自由能), 电导               | $V$         | 体积                    |
| $g$   | 重力加速度, 渗透因子                  | $V^a$       | 吸附量(亦有用 $q$ )         |
| $H$   | 焓                            | $V_m(B)$    | 物质 B 的摩尔体积            |
| $h$   | 高度, 普朗克常量                    | $V_B$       | 物质 B 的偏摩尔体积           |
| $I$   | 电流强度, 离子强度, 光强度              | $v$         | 速度                    |
| $j$   | 电流密度(亦有用 $i$ )               | $W, W'$     | 功, 非体积功(其他功)          |
| $K$   | 平衡常数                         | $w_B$       | 物质 B 的质量分数            |
| $k$   | 玻耳兹曼常数(或 $k_B$ ), 反应速率常数     | $x_B$       | 物质 B 的摩尔分数            |
| $L$   | 阿伏加德罗常数                      | $y_B$       | 物质 B 在气相中的摩尔分数        |
| $l$   | 长度, 距离                       | $Z$         | 配位数, 碰撞频率, 逸度因子       |
| $M$   | 摩尔质量                         | $z$         | 离子价数, 电荷数             |
| $M_r$ | 物质的相对分子质量                    |             |                       |

## 2. 物理量的符号和名称 (希腊文)

|                 |                                                        |             |               |
|-----------------|--------------------------------------------------------|-------------|---------------|
| $\alpha$        | 热膨胀系数, 转化率, 解离度                                        | $\Gamma$    | 表面吸附超量, 吸附量   |
| $\alpha, \beta$ | 相态                                                     | $\delta$    | 距离, 厚度        |
| $\beta$         | 冷冻系数                                                   | $\delta$    | 非状态函数的微变      |
| $\gamma$        | $C_{p,m}/C_{v,m}$ 之值 (热容比), 活度因子, 表面张力 (亦有用 $\sigma$ ) | $\Delta$    | 状态函数的变化量      |
| $\epsilon$      | 能量, 介电常数                                               | $\mu_J$     | 焦耳系数          |
| $\zeta$         | 流动电势                                                   | $\mu_{J-T}$ | 焦耳-汤姆逊系数      |
| $\eta$          | 热机效率, 超电势, 黏度                                          | $\nu$       | 振动频率          |
| $\theta$        | 覆盖率, 接触角                                               | $\nu_B$     | 物质 B 的化学计量数   |
| $\kappa$        | 电导率                                                    | $\xi$       | 反应进度          |
| $\lambda$       | 波长                                                     | $\Pi$       | 渗透压, 表面压      |
| $\Lambda_m$     | 摩尔电导率                                                  | $\rho$      | 电阻率, 密度, 体积质量 |
| $\mu$           | 化学势, 折合质量                                              | $\tau$      | 弛豫时间, 时间间隔    |
| $\sigma$        | 波数, 对称数                                                | $\psi$      | 波函数           |
| $\Theta$        | 特征温度                                                   | $\varphi$   | 电势, 渗透因子      |

## 3. 其他符号和上下标 (正体)

|     |                                               |     |                                                       |
|-----|-----------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------|
| g   | 气态 (gas)                                      | e   | 外部 (external), 环境 (亦有用 amb), 平衡 (equilibrium, 亦有用 eq) |
| l   | 液态 (liquid)                                   | id  | 理想 (ideal)                                            |
| s   | 固态 (solid), 秒 (second)                        | re  | 实际 (real)                                             |
| mol | 摩尔 (molar)                                    | ±   | 离子平均                                                  |
| r   | 转动 (rotation), 反应 (reaction), 可逆 (reversible) | ≠   | 活化络合物或过渡状态                                            |
| ir  | 不可逆 (irreversible)                            | Π   | 连乘号                                                   |
| sat | 饱和 (saturation)                               | Σ   | 加和号                                                   |
| sln | 溶液 (solution)                                 | exp | 指数函数 (exponential)                                    |
| sol | 溶解 (solution)                                 | def | 定义 (definition)                                       |
| sub | 升华 (sublimation)                              | ⊖   | 标准态                                                   |
| trs | 晶形转变 (transformation)                         | ∞   | 无限稀释, 饱和吸附                                            |
| vap | 蒸发 (vaporization)                             | ξ   | 进度对时间的微分 (速率)                                         |
| mix | 混合 (mixture)                                  | *   | 纯物质状态                                                 |
| dil | 稀释 (dilution)                                 | [x] | 物理量 x 的单位或量纲                                          |
| aq  | 水溶液 (aqueous)                                 | [B] | 物质 B 的浓度                                              |

## 第二版前言

《物理化学》(多媒体版)自2008年出版以来,得到了许多老师的支持,也受到了学生们的欢迎。本书2014年被评为广东省高等学校精品教材,2016年被华南理工大学评为“十三五规划教材”列入新版建设计划。

由于《物理化学》(多媒体版)是初版,所以存在许多不足,如出现一些错别字,存在一些概念描述不准确,一些图形坐标轴的物理量数量级标注有错,一些标准是老、旧版。为了解决这些问题,重印时不少错误逐步得到勘正,但仍有一些错误没有得到及时的勘正。与此同时,近10年来新的科学技术不断涌现在物理化学科学方面,因此迫切需要更新版本。

修订时除了勘正上述错误之外,各章内容进行了适当的调整,部分内容作了重整,充实和补充了一些内容,保留了原印刷版版面精简扼要、容易理解而数字资源版内容丰富等特点。主要修订内容如下:

对一些概念和公式进行了更为准确的描述和更严谨的推导,增加了物理化学现象相关的实际应用例子的介绍,同时增加了高级相变、淬火、非线性动力学方程的规划求解、吸附热力学与吸附动力学等工科学生关心的新内容。在习题方面,增加了判断题,其他题目亦做了一些增删,使题目更加丰富多样,便于学生更好地理解课程概念和提高解题能力。虽然整体文字有所增加,但采用了更为紧凑的排版,因此教材的总版面几乎没有增加。

与本教材配套的多媒体教学资源从形式到内容较上一版亦做了大幅修改。在出版形式上,教学资源不再以光盘形式附在书后,而是通过数字课程网站展现,方便读者随时通过电子计算机或手机浏览和学习,下载网址:<http://abook.hep.com.cn/1224484>,具体登录方式见文前数字课程说明。在内容上,删除了 Authorware 版本的电子讲稿,提供新的 PowerPoint 版本的电子课件。为解决公共教室由于系统保护不能随时更新 Flash 动画插件而造成的幻灯片中的相关动画无法播放问题,尽可能使用幻灯片动画取代 Flash 动画。保留和更新了物理化学发展史、著名物理化学家简介,丰富了物理化学教学参考资料如教学大纲、教学安排、教案、典型试题、复习提纲等内容,同时提供2008年以来华南理工大学研究生入学考试物理化学试题(含理科和工科)等内容。其中,给学生开放的习题参考解答中有部分计算题与教材不完全相同,亦提供完整的习题参考解答,供教师使用。

本教材还设有专门配套的辅助教学网站。书中存在的问题和多媒体课件的改进随时公布在网站上,同时提供各章难点、练习、复习及模拟考试等内容,方便学生复习及教师、学生与作者等之间的相互交流。

本教材修订时彭程老师已调离学校,所以参与修订的作者有所调整。第一章由张保安做了部分修订,第三、四章由袁高清修订,第十章由王黎明做了部分修订,其余各章和附录等内容的修订和统筹由葛华才完成。多媒体资源主要由葛华才修订。在第一版使用和新版的修订过程中,得到华南理工大学化学与化工学院和物理化学教研室领导和老师们的大力支持,王秀军、马彤梅、梁振兴、王芙蓉、李映伟、叶建山等老师提出了非常有益的修订建议,安徽工程大学吴友吉和

西安航空学院的孟志等老师亦提出一些有益的建议,在此表示衷心的感谢。同时非常感谢使用本教材的所有老师和学生,特别是指出教材不足和修改意见的老师和同学们。

本次修订参考了国内外众多的参考书和文献,主要参考书列于附录,作者在此向这些编著者表示真挚的谢意。由于编者学识有限,新版后肯定还有不妥之处,敬请读者提出指正(联系邮箱:ge1963@126.com)。谢谢!

编者

2017年7月

# 前 言

本书是在华南理工大学多年来使用的《物理化学》多媒体讲稿的基础上不断完善编写而成的,主要适用于化工、材料、轻工、食品、生物、环境、机械等非化学类短学时(48~80学时)专业,亦可作为化学类专业和其他专业的参考书。

本书共分为十章。考虑到气体的性质是学习物理化学的基础,在前继课程中虽有介绍,但并不全面,为避免重复和方便自学,因此作为一节内容安排在第一章中。每章均有教学基本要求,教学学时较少时标有“ $\Delta$ ”的内容可不作要求,标有“\*”的内容可作为自学,使读者容易了解和掌握每章的重点和知识点。书中亦介绍了物理化学一些分支学科的发展概况和最新应用的例子,使教材紧密联系学科的发展。习题分为选择题、填空题和计算题,比较全面,方便读者理解和复习有关概念和内容。书后附有参考答案,可供读者自我检测。

本书配有多媒体电子讲稿(光盘)PowerPoint2000和Authorware两种版本,前者适合教师参考使用,内含大量的Flash动画;后者适合学生自学和复习使用。在电子讲稿中,每章均有小结和测试题,并提供物理化学发展史和著名物理化学家介绍等扩充内容,方便读者复习和自学相关知识,也给教师提供了丰富的教学参考内容。这两套课件已被国内多所院校采用。多媒体光盘中还提供了物理化学许多教学参考资料(如教学大纲、教学安排、教案、典型试题)、物理化学复习提纲、物理化学模拟考试软件及2000年以来华南理工大学研究生入学考试《物理化学》试题等内容,为教师教学和学生自学、复习及考研提供方便。

本书计划编写配套的习题解。在未正式出版以前,部分习题的详细解答将放入多媒体光盘中,给教师和读者提供参考。

为了适应新时代对教材的要求,本教材设有专门配套的辅助教学网站。书中存在的问题和多媒体课件的改进随时公布在网站上,同时提供各章难点、练习、复习及模拟考试等内容,方便学生复习及教师、学生与作者等之间的相互交流。因此,本书是按立体化教材的要求编写而成的。

本书由葛华才负责统稿。第一章主要由彭程编写,第三、四章由袁高清编写,其余各章和附录等由葛华才编写。在多媒体讲稿的编写过程中,霍瑞贞、廖世军和章莉娟等老师参加了部分编写工作。本书得到了华南理工大学化学学院、物理化学教研室领导和同事们的大力支持,其中王秀军和张伟德老师提出了一些修改意见。研究生曹文秀、陈辉、刘维同学参加了书稿和配套的幻灯片文件的核对工作,化工学院2003级和2004级部分同学亦参加了稿件的核对工作。全书承蒙北京大学高盘良教授审阅,提出了很多修改建议。在此一并表示衷心的感谢!

本书编写时参考了国内外众多的参考书和文献,主要参考书目列于附录,作者在此向这些编著者表示真挚的谢意。由于时间紧迫、编者的学识有限,书中可能有不妥之处,敬请读者批评指正(联系邮箱:ge1963@126.com)。谢谢!

编者

2007年12月

# 目 录

|          |   |
|----------|---|
| 绪论 ..... | 1 |
|----------|---|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| 0.1 物理化学的研究内容和研究方法 ..... | 1 |
| 0.2 物理化学的发展与应用 .....     | 2 |
| 0.3 物理量、数值与单位 .....      | 3 |
| 0.4 物理化学课程的学习问题 .....    | 4 |

|                   |   |
|-------------------|---|
| 第一章 热力学第一定律 ..... | 6 |
|-------------------|---|

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1.1 气体的性质 .....         | 6  |
| 1.1.1 理想气体的性质 .....     | 7  |
| * 1.1.2 分子间的相互作用力 ..... | 10 |
| * 1.1.3 实际气体的状态方程 ..... | 10 |
| 1.1.4 实际气体的液化与临界点 ..... | 13 |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 1.2 热力学基本概念 .....   | 15 |
| 1.2.1 系统与环境 .....   | 15 |
| 1.2.2 系统的宏观性质 ..... | 16 |
| 1.2.3 状态和状态函数 ..... | 16 |
| 1.2.4 平衡态 .....     | 17 |
| 1.2.5 过程与途径 .....   | 18 |
| 1.2.6 热和功 .....     | 18 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 1.3 热力学第一定律及其应用 .....        | 19 |
| 1.3.1 热力学能 .....             | 19 |
| 1.3.2 热力学第一定律的表述 .....       | 20 |
| 1.3.3 体积功 .....              | 20 |
| 1.3.4 恒容热、恒压热与焓 .....        | 21 |
| 1.3.5 焦耳实验与理想气体的热力学能和焓 ..... | 23 |

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 1.4 单纯 $pVT$ 变化的过程热 .....               | 24 |
| 1.4.1 热容与摩尔热容 .....                     | 24 |
| 1.4.2 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系 .....   | 25 |
| 1.4.3 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 的计算 ..... | 26 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| 1.4.4 过程热的计算 ..... | 27 |
|--------------------|----|

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 1.5 可逆过程与理想气体的绝热可逆过程 ..... | 28 |
|----------------------------|----|

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1.5.1 可逆过程 .....        | 28 |
| 1.5.2 理想气体的恒温可逆过程 ..... | 30 |
| 1.5.3 理想气体的绝热可逆过程 ..... | 31 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 1.6 相变焓 .....         | 33 |
| 1.6.1 相变焓 .....       | 33 |
| 1.6.2 相变焓与温度的关系 ..... | 34 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 1.7 反应焓 .....                 | 35 |
| 1.7.1 反应进度 .....              | 36 |
| 1.7.2 反应的恒压热和恒容热 .....        | 36 |
| 1.7.3 标准摩尔反应焓 .....           | 38 |
| 1.7.4 反应焓的计算 .....            | 40 |
| 1.7.5 反应焓与温度的关系——基希霍夫公式 ..... | 43 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| * 1.7.6 最高火焰温度和最高爆炸温度 ..... | 44 |
|-----------------------------|----|

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1.8 节流膨胀——实际气体的热力学能和焓 ..... | 46 |
|-----------------------------|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1.8.1 节流过程 .....                 | 46 |
| 1.8.2 焦耳-汤姆逊系数与实际气体的热力学能和焓 ..... | 46 |
| * 1.8.3 制冷机和热泵的工作原理 .....        | 47 |

|            |    |
|------------|----|
| 基本要求 ..... | 48 |
|------------|----|

|          |    |
|----------|----|
| 习题 ..... | 48 |
|----------|----|

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第二章 热力学第二定律和热力学第三定律 ..... | 52 |
|---------------------------|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| 2.1 热力学第二定律 ..... | 52 |
|-------------------|----|

|                        |    |
|------------------------|----|
| 2.1.1 自发过程的共同特征 .....  | 52 |
| 2.1.2 热力学第二定律的表述 ..... | 53 |

|                                                                    |    |                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------|-----|
| <b>2.2 卡诺定理</b> .....                                              | 54 | 2.9.1 克拉佩龙方程 .....                               | 84  |
| 2.2.1 热机效率 .....                                                   | 54 | 2.9.2 克劳修斯-克拉佩龙方程 .....                          | 86  |
| 2.2.2 卡诺循环 .....                                                   | 54 | * 2.9.3 外压对纯物质凝聚相饱和<br>蒸气压的影响 .....              | 87  |
| 2.2.3 卡诺定理 .....                                                   | 56 | <b>* 2.10 非平衡态热力学简介</b> .....                    | 88  |
| 2.2.4 卡诺定理的推论 .....                                                | 57 | 基本要求 .....                                       | 93  |
| <b>2.3 熵</b> .....                                                 | 57 | 习题 .....                                         | 93  |
| 2.3.1 任意可逆循环的热温商与熵<br>的定义 .....                                    | 57 | <b>第三章 多组分系统热力学</b> .....                        | 98  |
| 2.3.2 克劳修斯不等式 .....                                                | 58 | <b>3.1 偏摩尔量</b> .....                            | 98  |
| 2.3.3 熵增原理 .....                                                   | 59 | 3.1.1 偏摩尔量的定义 .....                              | 99  |
| 2.3.4 熵的物理意义 .....                                                 | 60 | 3.1.2 广度量与偏摩尔量的关系 .....                          | 100 |
| <b>2.4 熵变的计算</b> .....                                             | 61 | * 3.1.3 不同组分同一偏摩尔量之间<br>的关系(吉布斯-杜亥姆<br>方程) ..... | 100 |
| 2.4.1 环境熵变 .....                                                   | 61 | 3.1.4 不同偏摩尔量之间的关系 .....                          | 100 |
| 2.4.2 单纯 $pVT$ 变化过程 .....                                          | 61 | 3.1.5 偏摩尔量的实验测定方法 .....                          | 101 |
| 2.4.3 相变过程 .....                                                   | 66 | <b>3.2 化学势与多组分系统的<br/>        热力学基本方程</b> .....  | 102 |
| 2.4.4 化学反应过程 .....                                                 | 69 | 3.2.1 化学势的定义 .....                               | 102 |
| <b>2.5 热力学第三定律</b> .....                                           | 70 | 3.2.2 多组分系统的热力学基本<br>方程 .....                    | 102 |
| 2.5.1 能斯特热定理 .....                                                 | 70 | 3.2.3 化学势判据 .....                                | 103 |
| 2.5.2 热力学第三定律的普朗克<br>说法 .....                                      | 70 | <b>3.3 气体物质的化学势</b> .....                        | 104 |
| 2.5.3 热力学第三定律的表述 .....                                             | 70 | 3.3.1 理想气体的化学势 .....                             | 104 |
| 2.5.4 规定摩尔熵和标准摩尔熵 .....                                            | 71 | 3.3.2 实际气体的化学势 .....                             | 105 |
| <b>2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数及<br/>        过程方向性的判据</b> .....                | 72 | <b>3.4 拉乌尔定律和亨利定律</b> .....                      | 106 |
| 2.6.1 亥姆霍兹函数 .....                                                 | 72 | 3.4.1 拉乌尔定律 .....                                | 106 |
| 2.6.2 吉布斯函数 .....                                                  | 73 | 3.4.2 亨利定律 .....                                 | 107 |
| 2.6.3 过程自发方向性的<br>判据小结 .....                                       | 74 | 3.4.3 拉乌尔定律与亨利定律<br>对比 .....                     | 107 |
| <b>2.7 热力学基本方程及麦克斯韦<br/>        关系</b> .....                       | 75 | <b>3.5 理想液态混合物各组分的<br/>        化学势及其应用</b> ..... | 108 |
| 2.7.1 热力学基本方程 .....                                                | 75 | 3.5.1 理想液态混合物的定义 .....                           | 108 |
| * 2.7.2 麦克斯韦关系式 .....                                              | 75 | 3.5.2 理想液态混合物任一组分<br>的化学势 .....                  | 109 |
| 2.7.3 其他重要的关系式 .....                                               | 77 | 3.5.3 理想液态混合物的混合<br>性质 .....                     | 110 |
| <b>2.8 <math>\Delta A</math> 及 <math>\Delta G</math> 的计算</b> ..... | 77 |                                                  |     |
| 2.8.1 单纯 $pVT$ 变化过程 .....                                          | 78 |                                                  |     |
| 2.8.2 相变过程 .....                                                   | 78 |                                                  |     |
| 2.8.3 化学反应过程 .....                                                 | 80 |                                                  |     |
| <b>2.9 热力学第二定律应用示例</b> .....                                       | 84 |                                                  |     |

|                                         |     |                                     |     |
|-----------------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| 3.6 理想稀溶液各组分的化学势及其应用 .....              | 111 | 4.6 影响化学平衡的其他因素 .....               | 137 |
| 3.6.1 溶剂的化学势 .....                      | 111 | 4.6.1 压力的影响 .....                   | 137 |
| 3.6.2 溶质的化学势 .....                      | 111 | 4.6.2 惰性气体的影响 .....                 | 138 |
| 3.6.3 化学势表示式在萃取平衡中应用——分配定律的导出 .....     | 112 | * 4.7 同时反应平衡组成的计算 .....             | 139 |
| 3.7 理想稀溶液的依数性 .....                     | 113 | 基本要求 .....                          | 140 |
| 3.7.1 蒸气压下降 .....                       | 113 | 习题 .....                            | 141 |
| 3.7.2 凝固点降低(析出固体为纯溶剂) .....             | 113 | 第五章 相平衡 .....                       | 145 |
| 3.7.3 沸点升高(溶质不挥发) .....                 | 115 | 5.1 相律 .....                        | 145 |
| 3.7.4 渗透压 .....                         | 115 | 5.1.1 基本概念 .....                    | 145 |
| 3.8 实际液态混合物和实际溶液各组分的化学势 .....           | 117 | 5.1.2 相律的表述 .....                   | 146 |
| 3.8.1 实际液态混合物各组分的化学势表示式 .....           | 118 | 5.1.3 注意事项与应用 .....                 | 147 |
| 3.8.2 实际溶液中溶剂和溶质的化学势表示式 .....           | 118 | 5.2 单组分系统相图 .....                   | 149 |
| 3.8.3 电解质溶液的性质 .....                    | 120 | 5.2.1 水的相图 .....                    | 149 |
| 基本要求 .....                              | 120 | 5.2.2 单组分系统的典型相图 .....              | 151 |
| 习题 .....                                | 121 | 5.2.3 单组分系统较为复杂的相图 .....            | 151 |
| 第四章 化学平衡 .....                          | 124 | * 5.2.4 超临界流体萃取 .....               | 152 |
| 4.1 化学反应的平衡条件 .....                     | 124 | * 5.2.5 高级相变 .....                  | 152 |
| 4.2 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的定义与不同表示形式 ..... | 125 | 5.3 二组分系统液态完全互溶的气-液平衡相图 .....       | 153 |
| 4.2.1 标准平衡常数的定义 .....                   | 125 | 5.3.1 二组分系统液态完全互溶的蒸气压-组成图 .....     | 153 |
| 4.2.2 不同反应系统 $K^\ominus$ 的表示形式 .....    | 126 | 5.3.2 二组分系统液态完全互溶的沸点-组成图 .....      | 157 |
| 4.3 标准平衡常数及平衡组成的计算 .....                | 129 | * 5.3.3 杠杆规则 .....                  | 159 |
| 4.3.1 标准平衡常数的计算 .....                   | 129 | * 5.3.4 精馏与分离原理 .....               | 160 |
| 4.3.2 平衡转化率的计算 .....                    | 132 | 5.4 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图 ..... | 160 |
| 4.4 化学反应的恒温方程 .....                     | 133 | 5.4.1 二组分液态部分互溶系统的平衡相图 .....        | 160 |
| 4.5 化学反应的恒压方程——温度对化学平衡的影响 .....         | 134 | 5.4.2 二组分液态完全不互溶系统的平衡相图 .....       | 163 |
| 4.5.1 化学反应的恒压方程 .....                   | 135 | 5.5 二组分系统的液-固平衡相图 .....             | 164 |
| 4.5.2 恒压方程的应用 .....                     | 135 | 5.5.1 液-固系统相图的实验测定方法 .....          | 164 |
|                                         |     | 5.5.2 固态完全不互溶系统的典                   |     |

|                                                      |     |                                |     |
|------------------------------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| 型相图 .....                                            | 167 | 6.3.4 隔离法 .....                | 201 |
| 5.5.3 重结晶提纯原理 .....                                  | 168 | <b>6.4 温度对反应速率的影响</b> .....    | 202 |
| 5.5.4 固态部分互溶系统的<br>典型相图 .....                        | 168 | 6.4.1 反应速率随温度变化的一<br>般规律 ..... | 202 |
| 5.5.5 固态完全互溶系统的<br>典型相图 .....                        | 170 | 6.4.2 阿伦尼乌斯方程 .....            | 203 |
| <b>5.6 二组分液-固系统形成化合物的<br/>    相图和复杂系统的相图分析</b> ..... | 171 | 6.4.3 活化能的理论解释 .....           | 204 |
| 5.6.1 形成稳定化合物系统的<br>典型相图 .....                       | 171 | <b>6.5 典型的复合反应</b> .....       | 206 |
| 5.6.2 形成不稳定化合物系统的<br>典型相图 .....                      | 172 | 6.5.1 对行反应 .....               | 206 |
| 5.6.3 铁-碳相图与淬火工艺 .....                               | 173 | 6.5.2 平行反应 .....               | 208 |
| 5.6.4 二组分系统相图的<br>特点与分析 .....                        | 174 | 6.5.3 连串反应 .....               | 209 |
| <b>*5.7 三组分系统相图</b> .....                            | 178 | <b>6.6 复杂反应的速率方程</b> .....     | 210 |
| 5.7.1 等边三角形坐标表示法 .....                               | 178 | 6.6.1 复杂反应速率的近似处理<br>方法 .....  | 211 |
| 5.7.2 部分互溶的三液体系统 .....                               | 179 | 6.6.2 链反应 .....                | 212 |
| 5.7.3 水盐系统 .....                                     | 180 | 6.6.3 爆炸与支链反应 .....            | 214 |
| <b>基本要求</b> .....                                    | 182 | <b>6.7 反应速率理论简介</b> .....      | 215 |
| <b>习题</b> .....                                      | 182 | 6.7.1 单分子反应理论 .....            | 216 |
| <b>第六章 化学动力学</b> .....                               | 188 | 6.7.2 反应碰撞理论 .....             | 216 |
| <b>6.1 动力学的基本概念</b> .....                            | 188 | 6.7.3 过渡状态理论 .....             | 219 |
| 6.1.1 化学反应速率 .....                                   | 188 | <b>6.8 光化学反应</b> .....         | 221 |
| 6.1.2 反应机理与基元反应 .....                                | 190 | 6.8.1 光物理过程 .....              | 222 |
| 6.1.3 基元反应的质量作用定律 .....                              | 191 | 6.8.2 光化学定律 .....              | 223 |
| 6.1.4 反应的速率方程与<br>反应级数 .....                         | 191 | 6.8.3 光敏反应 .....               | 223 |
| <b>6.2 具有简单级数反应的特点</b> .....                         | 192 | 6.8.4 光化学反应动力学 .....           | 224 |
| 6.2.1 零级反应 .....                                     | 193 | <b>6.9 催化反应</b> .....          | 225 |
| 6.2.2 一级反应 .....                                     | 193 | 6.9.1 催化反应的基本概念 .....          | 225 |
| 6.2.3 二级反应 .....                                     | 194 | 6.9.2 催化作用的基本特征 .....          | 226 |
| 6.2.4 $n$ 级反应 .....                                  | 196 | 6.9.3 均相催化反应 .....             | 227 |
| <b>6.3 反应级数的确定方法</b> .....                           | 197 | 6.9.4 多相催化反应 .....             | 228 |
| 6.3.1 积分法 .....                                      | 197 | <b>6.10 溶液中的反应</b> .....       | 229 |
| 6.3.2 微分法 .....                                      | 199 | 6.10.1 溶液中反应的特点 .....          | 229 |
| 6.3.3 半衰期法 .....                                     | 201 | 6.10.2 溶液中反应的动力学<br>方程 .....   | 229 |
|                                                      |     | 6.10.3 影响溶液中反应的其他<br>因素 .....  | 230 |
|                                                      |     | <b>*6.11 化学动力学的其他领域</b> .....  | 231 |
|                                                      |     | 6.11.1 化学振荡反应 .....            | 231 |
|                                                      |     | 6.11.2 快反应 .....               | 232 |

|                                |     |                             |     |
|--------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 6.11.3 交叉分子束技术 .....           | 234 | 计算 .....                    | 258 |
| 6.11.4 分子反应动力学理论               |     | <b>7.6 电极电势与电极的种类</b> ..... | 260 |
| 方法 .....                       | 234 | 7.6.1 电池电动势与电极电势 .....      | 260 |
| <b>基本要求</b> .....              | 234 | 7.6.2 标准氢电极与电极电势            |     |
| <b>习题</b> .....                | 235 | 公式 .....                    | 260 |
| <b>第七章 电化学</b> .....           | 242 | 7.6.3 电极的种类 .....           | 262 |
| <b>7.1 电化学基本概念</b> .....       | 242 | 7.6.4 电池电动势的计算 .....        | 263 |
| 7.1.1 导体的分类 .....              | 242 | <b>7.7 电池设计原理与应用</b> .....  | 264 |
| 7.1.2 原电池与电解池 .....            | 242 | 7.7.1 电池设计原理 .....          | 264 |
| 7.1.3 法拉第定律 .....              | 243 | 7.7.2 浓差电池与液接电势 .....       | 265 |
| 7.1.4 离子的电迁移率和迁移数 .....        | 244 | 7.7.3 反应平衡常数的计算 .....       | 267 |
| <b>7.2 电导率和摩尔电导率及其应用</b> ..... | 247 | 7.7.4 离子平均活度因子的计算 .....     | 268 |
| 7.2.1 电导、电导率、摩尔电导率的            |     | 7.7.5 其他应用 .....            | 268 |
| 定义 .....                       | 247 | <b>7.8 电极极化与电解</b> .....    | 269 |
| 7.2.2 电导和电导率的测定 .....          | 247 | 7.8.1 分解电压 .....            | 269 |
| 7.2.3 电导率和摩尔电导率与浓              |     | 7.8.2 电极极化与超电势 .....        | 270 |
| 度的关系 .....                     | 248 | 7.8.3 电解时的电极反应 .....        | 272 |
| 7.2.4 离子独立运动定律 .....           | 249 | 7.8.4 电解的应用 .....           | 272 |
| 7.2.5 电导测定的应用 .....            | 250 | <b>* 7.9 应用电化学</b> .....    | 273 |
| <b>7.3 电解质溶液的热力学性质</b> .....   | 251 | 7.9.1 化学电源 .....            | 273 |
| 7.3.1 离子的平均活度和平均活              |     | 7.9.2 金属的电化学腐蚀与防护 .....     | 275 |
| 度因子 .....                      | 251 | <b>基本要求</b> .....           | 276 |
| * 7.3.2 离子互吸理论 .....           | 253 | <b>习题</b> .....             | 277 |
| 7.3.3 德拜-休克尔极限公式与              |     | <b>第八章 界面现象</b> .....       | 281 |
| 离子强度 .....                     | 253 | <b>8.1 表(界)面张力与高度分散系统的</b>  |     |
| <b>7.4 可逆电池与电池电动势</b> .....    | 254 | 热力学 .....                   | 281 |
| 7.4.1 原电池电极反应及原电池              |     | 8.1.1 表面吉布斯函数与              |     |
| 图示方法 .....                     | 254 | 表面张力 .....                  | 281 |
| 7.4.2 可逆电池 .....               | 255 | 8.1.2 含界面积的热力学              |     |
| 7.4.3 电池电动势及其测定方法 .....        | 256 | 基本方程 .....                  | 283 |
| 7.4.4 韦斯顿标准电池 .....            | 256 | 8.1.3 界面张力的影响因素 .....       | 284 |
| <b>7.5 原电池热力学</b> .....        | 257 | <b>8.2 润湿现象与表面膜</b> .....   | 285 |
| 7.5.1 电池反应的吉布斯函数               |     | 8.2.1 润湿现象与杨氏方程 .....       | 285 |
| 与电池电动势的关系 .....                | 257 | 8.2.2 润湿过程热力学 .....         | 286 |
| 7.5.2 电池电动势与各组分活度              |     | 8.2.3 润湿的应用 .....           | 287 |
| 间的关系——能斯特方程 .....              | 258 | * 8.2.4 表面膜 .....           | 287 |
| 7.5.3 原电池其他热力学量的               |     | <b>8.3 弯曲液面的性质与亚稳态</b>      |     |

|                                   |     |                                |     |
|-----------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| 现象 .....                          | 289 | 9.4.1 胶体的稳定性 .....             | 323 |
| 8.3.1 弯曲液面的附加压力 .....             | 289 | 9.4.2 电解质对胶体的聚沉作用 .....        | 325 |
| 8.3.2 毛细管现象 .....                 | 290 | 9.4.3 高分子化合物对胶体的作用 .....       | 327 |
| 8.3.3 弯曲液面的饱和蒸气压 .....            | 292 | * 9.5 高分子溶液 .....              | 328 |
| 8.3.4 亚稳态与新相的形成 .....             | 294 | 9.5.1 高分子物质的摩尔质量 .....         | 328 |
| 8.4 固体表面过程 .....                  | 296 | 9.5.2 高分子溶液的黏度 .....           | 328 |
| 8.4.1 物理吸附与化学吸附 .....             | 296 | 9.5.3 高分子非电解质溶液的渗透压 .....      | 329 |
| 8.4.2 吸附量与吸附等温线 .....             | 297 | 9.5.4 高分子电解质溶液的渗透压——唐南平衡 ..... | 329 |
| 8.4.3 单分子吸附层理论——兰格缪尔吸附等温式 .....   | 298 | 9.5.5 高分子的其他性质 .....           | 331 |
| * 8.4.4 多分子吸附层理论——BET 吸附等温式 ..... | 300 | 9.6 粗分散系统 .....                | 332 |
| 8.4.5 其他的吸附等温式 .....              | 300 | 9.6.1 乳状液 .....                | 332 |
| 8.5 溶液表面过程 .....                  | 301 | 9.6.2 泡沫 .....                 | 334 |
| 8.5.1 溶液表面的吸附现象与表面超量 .....        | 301 | 9.6.3 悬浮液 .....                | 335 |
| 8.5.2 吉布斯吸附等温式 .....              | 302 | 9.6.4 气胶体 .....                | 336 |
| 8.5.3 表面活性剂 .....                 | 304 | * 9.7 纳米科学与胶体 .....            | 336 |
| * 8.6 吸附热力学与动力学 .....             | 307 | 9.7.1 纳米粒子的特性 .....            | 336 |
| 8.6.1 吸附热力学 .....                 | 307 | 9.7.2 纳米材料的制备技术 .....          | 337 |
| 8.6.2 吸附动力学 .....                 | 307 | 9.7.3 纳米材料的应用 .....            | 338 |
| 基本要求 .....                        | 308 | 基本要求 .....                     | 339 |
| 习题 .....                          | 308 | 习题 .....                       | 339 |
| 第九章 胶体与纳米科学 .....                 | 312 | 第十章 统计热力学 .....                | 342 |
| 9.1 胶体的分类与制备 .....                | 312 | 10.1 统计热力学基本概念 .....           | 343 |
| 9.1.1 胶体的分类 .....                 | 312 | 10.1.1 统计系统的分类 .....           | 343 |
| 9.1.2 胶体的制备 .....                 | 313 | 10.1.2 分子的运动形式和能级 .....        | 344 |
| 9.2 胶体的光学和动力性质 .....              | 314 | 10.1.3 能级分布、微观状态与微态数 .....     | 347 |
| 9.2.1 胶体的光学性质 .....               | 314 | 10.1.4 热力学概率 .....             | 348 |
| 9.2.2 胶体的动力性质 .....               | 316 | 10.2 玻耳兹曼熵定理 .....             | 348 |
| * 9.2.3 胶体的流变性质 .....             | 318 | 10.2.1 玻耳兹曼熵定理 .....           | 349 |
| 9.3 胶体的电学性质 .....                 | 319 | 10.2.2 能级分布微态数的计算 .....        | 350 |
| 9.3.1 胶体的电学性质 .....               | 319 | 10.3 玻耳兹曼统计 .....              | 352 |
| 9.3.2 扩散双电层理论 .....               | 320 | 10.3.1 最概然分布 .....             | 352 |
| 9.3.3 憎液胶体的胶团结构 .....             | 322 | 10.3.2 抽取最大项原理 .....           | 354 |
| 9.3.4 流动电势的计算 .....               | 323 | 10.3.3 玻耳兹曼分布公式 .....          | 356 |
| 9.4 胶体的稳定性与聚沉 .....               | 323 |                                |     |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 10.3.4 玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克统计分布 .....       | 358 |
| 10.3.5 配分函数与玻耳兹曼分布式 .....             | 358 |
| 10.3.6 热力学基本函数与配分函数的关系 .....          | 358 |
| <b>10.4 分子的配分函数</b> .....             | 360 |
| 10.4.1 配分函数的性质 .....                  | 360 |
| 10.4.2 平动配分函数 .....                   | 361 |
| 10.4.3 转动配分函数 .....                   | 362 |
| 10.4.4 振动配分函数 .....                   | 364 |
| 10.4.5 电子和核运动的配分函数 .....              | 365 |
| <b>10.5 理想气体的热力学基本函数</b> .....        | 366 |
| 10.5.1 热力学能与配分函数的关系 .....             | 366 |
| 10.5.2 摩尔恒容热容与配分函数的关系 .....           | 367 |
| 10.5.3 熵与配分函数的关系 .....                | 369 |
| 10.5.4 理想气体的标准摩尔焓函数 .....             | 371 |
| 10.5.5 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数 .....        | 372 |
| <b>10.6 理想气体反应平衡常数的计算</b> .....       | 372 |
| 10.6.1 利用标准摩尔吉布斯自由能函数计算 .....         | 372 |
| 10.6.2 利用配分函数计算 .....                 | 373 |
| 10.6.3 过渡状态理论中速率常数计算式的理论推导 .....      | 375 |
| <b>基本要求</b> .....                     | 376 |
| <b>习题</b> .....                       | 376 |
| <b>附录</b> .....                       | 381 |
| 附录一 主要参考书目 .....                      | 381 |
| 附录二 国际单位制(SI)的基本单位 .....              | 381 |
| 附录三 具有专门名称的 SI 导出单位 and 辅助单位 .....    | 382 |
| 附录四 SI 的词头 .....                      | 383 |
| 附录五 希腊字母表 .....                       | 383 |
| 附录六 基本常量 .....                        | 383 |
| 附录七 换算因数 .....                        | 384 |
| 附录八 常用数学公式 .....                      | 384 |
| 附录九 元素的相对原子质量表 .....                  | 385 |
| 附录十 部分物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容 ..... | 387 |
| 附录十一 部分有机化合物的标准摩尔燃烧焓 .....            | 391 |
| 附录十二 部分气体的摩尔恒压热容与温度的关系 .....          | 391 |
| 附录十三 水溶液中部分溶质和离子的基本热力学数据 .....        | 392 |
| 附录十四 部分物质的临界参数 .....                  | 395 |
| 附录十五 部分气体的范德华常数 .....                 | 397 |
| 附录十六 水溶液中一些电极的标准电极电势及其温度系数 .....      | 397 |
| <b>习题参考答案</b> .....                   | 400 |
| <b>索引</b> .....                       | 412 |

## 3.2 化学势与多组分系统的热力学基本方程

### 3.2.1 化学势的定义

在所有偏摩尔量中,偏摩尔吉布斯函数  $G_B$  最重要、应用最为广泛,通常给它一个新的名称——**化学势**(chemical potential),用符号  $\mu_B$  表示,即

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} G_B = (\partial G / \partial n_B)_{T, p, n'_C \neq n_B} \quad (3.2.1)$$

其物理含义是:在恒温恒压下,除组分 B 外,其余组分的量均不变,组分 B 的量发生微小变化所引起系统的吉布斯函数  $G$  随组分 B 的物质的量的变化率。

### 3.2.2 多组分系统的热力学基本方程

对多组分均相系统,在式(3.1.1)中用  $G$  代替  $X$  则

$$G = G(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$\text{微分得 } dG = (\partial G / \partial T)_{p, n_B, n_C, \dots} dT + (\partial G / \partial p)_{T, n_B, n_C, \dots} dp + \sum_B (\partial G / \partial n_B)_{T, p, n'_C \neq n_B} dn_B$$

式中  $(\partial G / \partial T)_{p, n_B, n_C, \dots}$  和  $(\partial G / \partial p)_{T, n_B, n_C, \dots}$  分别为组成不变时  $G$  与  $T$  或  $p$  的微分关系。根据组成不变的热力学基本方程式(2.7.4),即  $dG = -SdT + Vdp$ , 可得  $(\partial G / \partial T)_{p, n_B, n_C, \dots} = -S$ ,  $(\partial G / \partial p)_{T, n_B, n_C, \dots} = V$ ; 而  $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n'_C \neq n_B}$  即为化学势的定义式(3.2.1), 故有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (3.2.2)$$

根据  $A = G - pV$ ,  $U = A + TS$ ,  $H = G + TS$ , 微分得  $dA = dG - p dV - V dp$ ,  $dU = dA + T dS + S dT$ ,  $dH = dG + T dS + S dT$ , 类似推导可得

$$dA = -SdT - p dV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (3.2.3)$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (3.2.4)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (3.2.5)$$

式(3.2.2)~式(3.2.5)是热力学基本方程的拓展形式,适用于组成变化的多组分均相系统。

对于多相系统,只要对系统内各相求和,热力学基本方程就可以进一步拓展为

$$dU = T dS - p dV + \sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \quad (3.2.6)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \quad (3.2.7)$$

$$dA = -SdT - p dV + \sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \quad (3.2.8)$$

$$dG = -SdT + V dp + \sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \quad (3.2.9)$$

式中  $\alpha$  表示各相。这是更为普遍的热力学基本方程,适用于组成变化的多组分多相系统。

当系统为均相、且各组分的量不变(即  $dn_B^a=0$ )时,式(3.2.6)~式(3.2.9) 则变为第二章介绍过的封闭系统的热力学基本方程。

若考虑  $U, H, A$  为如下的函数:

$$U=U(S, V, n_B, n_C, n_D, \cdots) \quad (3.2.10)$$

$$H=H(S, p, n_B, n_C, n_D, \cdots) \quad (3.2.11)$$

$$A=A(T, V, n_B, n_C, n_D, \cdots) \quad (3.2.12)$$

对式(3.2.10)求全微分:

$$dU=(\partial U/\partial S)_{V, n_B, n_C, \cdots} dS + (\partial U/\partial V)_{S, n_B, n_C, \cdots} dV + \sum_B (\partial U/\partial n_B)_{S, V, n'_C \neq n_B} dn_B$$

与式(3.2.4)比较,得

$$\mu_B = (\partial U/\partial n_B)_{S, V, n'_C \neq n_B} \quad (3.2.13)$$

同理可得

$$\mu_B = (\partial H/\partial n_B)_{S, p, n'_C \neq n_B} \quad (3.2.14)$$

$$\mu_B = (\partial A/\partial n_B)_{T, V, n'_C \neq n_B} \quad (3.2.15)$$

式(3.2.13)~式(3.2.15)为化学势的广义定义式,但它们不是偏摩尔量。只有  $\mu_B = (\partial G/\partial n_B)_{T, p, n'_C \neq n_B}$  既是偏摩尔量,又是化学势。

### 3.2.3 化学势判据

对于多组分系统,在恒温恒压 ( $dT=0, dp=0$ ) 时,式(3.2.9)则变为

$$dG = \sum_a \sum_B \mu_B^a dn_B^a$$

根据吉布斯函数判据式(2.6.12):

$$dG \leq 0 \quad \begin{cases} <0, \text{自发} \\ =0, \text{平衡} \end{cases} \quad (dT=0, dp=0, \delta W'=0)$$

则有

$$\sum_a \sum_B \mu_B^a dn_B^a \leq 0 \quad \begin{cases} <0, \text{自发} \\ =0, \text{平衡} \end{cases} \quad (dT=0, dp=0, \delta W'=0) \quad (3.2.16)$$

若系统为均相,则为

$$\sum_B \mu_B dn_B \leq 0 \quad \begin{cases} <0, \text{自发} \\ =0, \text{平衡} \end{cases} \quad (dT=0, dp=0, \delta W'=0) \quad (3.2.17)$$

式(3.2.16)和式(3.2.17)就是**化学势判据式**。实际上,这是热力学第二定律的一种表示形式,它将广泛应用于化学变化和相变系统的研究之中。

化学势判据在化学平衡系统中的应用将在第四章讨论,下面通过简单的例子说明化学势判据在相变系统中应用。

设一种物质 B 在  $\beta$  相和  $\gamma$  相之间变化: