

物理化学

夏少武 任志华 编著



科学出版社

物理化学

夏少武 任志华 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是编者在参阅大量国内外教材及相关文献的基础上,结合几十年的教学经验精心编写而成的。本书共十一章,包括热力学第零定律与气体状态方程、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律与第三定律、多组分系统热力学、相平衡、化学平衡、统计热力学基础、化学反应动力学、电化学、界面现象、胶体化学。每章附有本章小结、思考题和习题,并给出详细解答。书后有参考文献、附录和索引。本书的量和单位采用国际单位制(SI)计量单位及中华人民共和国国家标准。

本书可作为高等学校化学、应用化学、生命科学、环境科学、药学、农学、轻工、食品、冶金、地质等专业的本科生教材,也可供相关专业的教师和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 夏少武, 任志华编著. —北京: 科学出版社, 2018.6
ISBN 978-7-03-058077-1

I. ①物… II. ①夏… ②任… III. ①物理化学 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 132883 号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 陈 敬

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>

北京市密东印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张: 30 1/2

字数: 781 000

定价: 89.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

物理化学是化学学科的一个重要分支，主要利用物理学的基础理论来研究化学现象及变化过程的规律，并从分子水平进行分析、解释。

物理化学通常包括普通物理化学（化学热力学、化学动力学、电化学等）和结构化学。由于我国大多数高等学校将两部分分开授课，本书不含结构化学，只介绍普通物理化学，标有“*”的为选学内容。本书在确保基础理论的前提下，突出实用性；基本概念清晰准确，并注重新概念的引入；为培养学生的创新意识，加强了对科学家成果的介绍。本书适用于 80~120 学时物理化学课程的教学。

在本书编写过程中注意了以下几点：

(1) 更新教材内容，引入了新概念、新知识。例如，热力学第零定律在物理学中早已介绍，而现有物理化学教材中很少以一个定律的形式讲述，本书则完整介绍了这一定律；强调了准静态过程与可逆过程的区别，不能用可逆过程替代准静态过程；详细介绍了用数学方法引入熵概念；引入了表征能量质量的概念焓；还介绍了非平衡态热力学。在化学动力学部分，加强了对概念的分析，注重对反应速率和反应机理的讲解；介绍了分子反应动态学、活化能的经验计算、胶体催化剂等。

(2) 尽量吸收物理化学教学改革成果。在编写过程中参考了已出版的物理化学教材，将概念准确、内容简练清晰及适当反映当代研究成果的内容吸收到本书中。

(3) 本书每章都附有思考题、习题及详细解答，有利于学生自我检查，深化对基本概念的理解，熟悉公式的适用条件。

本书共十一章，其中第一至六、八、九、十一章由夏少武编写，第七、十章由任志华编写。本书初稿承蒙南开大学朱志昂教授审阅并提出宝贵意见，在此表示感谢！科学出版社丁里编辑对本书的出版给予大力支持，在此表示感谢！对青岛科技大学教务处、化学与分子工程学院在本书编写过程中给予的关心与帮助表示感谢！

由于编者水平有限，书中不妥和疏漏之处在所难免，敬请广大专家和读者批评指正。

夏少武

2018 年 5 月于青岛

目 录

前言

第一章 热力学第零定律与气体状态方程	1
第一节 热力学概述与热力学基本概念	1
一、热力学概述	1
二、热力学的一些基本概念	3
第二节 热力学第零定律 温度	5
一、热力学第零定律	5
二、温度概念	6
*三、温度计和温标	7
四、温度的微观解释	8
第三节 理想气体状态方程	9
一、理想气体状态的描述	9
二、理想气体的微观模型	12
三、分压强与分体积	12
第四节 实际气体状态方程	14
一、维里方程	14
二、范德华方程	17
三、对应状态原理与通用压缩因子图	22
本章小结	25
思考题	26
习题	27
第二章 热力学第一定律及其应用	36
第一节 准静态过程 功和热	36
一、准静态过程	36
二、功和热	37
三、体积功	38
第二节 热力学第一定律	43
一、热力学第一定律的建立	43
二、热力学能	44
三、封闭系统热力学第一定律的数学表达式	45
第三节 焓与热容	47
一、等容过程	47
二、等压过程与状态函数焓的引入	48

三、热容与温度的关系	50
四、 C_p 与 C_v 的关系	51
第四节 热力学第一定律对理想气体的应用	53
一、自由膨胀——焦耳实验	53
二、绝热过程	54
三、多方过程	58
第五节 循环过程 卡诺循环	59
一、循环过程	59
二、卡诺循环	62
三、卡诺定理及其推论	65
第六节 焦耳-汤姆孙效应——实际气体的 ΔU 和 ΔH	66
一、焦耳-汤姆孙实验——节流过程	66
二、焦耳-汤姆孙系数	67
三、转变曲线	69
第七节 热化学	70
一、化学反应热效应	70
二、反应进度与反应摩尔焓变	73
三、热力学标准态与标准摩尔焓变	75
四、热化学方程式的写法	76
五、赫斯定律	77
第八节 几种焓变的计算	79
一、由标准摩尔生成焓计算反应热效应	79
二、标准摩尔燃烧焓	81
*三、溶液中离子的标准摩尔生成焓	82
*四、由键焓估算反应焓变	83
五、反应焓变与温度的关系	85
本章小结	90
思考题	92
习题	92
第三章 热力学第二定律与第三定律	100
第一节 热力学过程的方向性	100
一、问题的提出	100
二、自发过程的方向性	100
三、可逆过程与不可逆过程	101
第二节 热力学第二定律的传统表述	103
一、热力学第二定律的两种表述	103
二、两种表述的等价性	103
第三节 熵函数	105
一、熵的引出	105
二、克劳修斯不等式与熵增加原理	107

*三、采用数学方法引入状态函数熵	110
第四节 热力学第二定律的统计意义与熵的统计解释	113
一、热力学概率	113
二、热力学第二定律的统计意义	114
三、熵的统计解释——玻尔兹曼熵	114
第五节 熵变的计算	115
一、系统 p 、 V 、 T 变化过程熵变的计算	115
二、相变过程熵变的计算	121
第六节 焓	123
一、能量品质的退化	123
二、焓的概念	124
第七节 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	124
一、亥姆霍兹自由能	125
二、吉布斯自由能	127
三、 ΔG 的计算	128
第八节 热力学基本关系式	130
一、热力学基本方程 固有变量	130
二、对应系数关系式 特性函数	132
三、麦克斯韦关系及其应用	133
四、吉布斯自由能与温度和压强的关系	135
第九节 热力学第三定律	137
一、化学反应熵值计算的困难	137
二、能斯特热定理及进一步的研究成果	138
三、热力学第三定律及其验证	140
四、规定熵和标准摩尔熵	141
*第十节 非平衡态热力学简介	144
一、敞开系统的熵变	144
二、自组织现象	145
本章小结	147
思考题	148
习题	148
第四章 多组分系统热力学	156
第一节 偏摩尔量	156
一、偏摩尔量的定义	157
二、偏摩尔量的集合公式	158
三、吉布斯-杜安关系式	159
第二节 化学势	160
一、化学势的定义	160
二、自发方向和限度的化学势判据	162
三、化学势与温度和压强的关系	163

第三节 气体化学势	165
一、理想气体的化学势	165
二、实际气体的化学势	166
第四节 理想液体混合物	168
一、稀溶液的两个经验规律	168
二、理想液体混合物	170
第五节 理想稀溶液	172
一、理想稀溶液中溶剂的化学势	172
二、理想稀溶液中溶质的化学势	172
第六节 实际液体混合物与实际稀溶液的化学势	174
一、实际液体混合物中各组分的化学势——活度的定义	174
二、实际稀溶液的化学势	175
三、活度的测定	177
第七节 稀溶液的依数性	178
一、溶剂蒸气压下降	178
二、凝固点降低	178
三、沸点升高	180
四、渗透压	181
本章小结	184
思考题	186
习题	187
第五章 相平衡	193
第一节 相平衡条件 相律及相图	193
一、相平衡条件	193
二、相律	193
三、相图	196
第二节 单组分系统的相平衡	197
一、单组分系统相律分析与克拉贝龙方程	197
二、单组分系统相图	199
第三节 二组分系统的气-液平衡	201
一、液相完全互溶二组分系统气-液平衡相图	202
二、非理想液体混合物系统气-液平衡相图	205
第四节 液相部分互溶及完全不互溶二组分系统液-液平衡相图	208
一、液相部分互溶二组分系统液-液平衡相图	208
二、液相完全不互溶的液-液系统与水蒸气蒸馏	210
第五节 二组分固-液平衡系统	211
一、固相不互溶具有简单低共熔混合物二组分固-液平衡系统	212
二、固液不互溶生成化合物二组分固-液平衡系统	214
三、固相部分互溶二组分固-液平衡系统相图	215

第六节 三组分系统相图	217
一、三组分系统的组成表示法	217
二、部分互溶三组分系统液-液平衡相图	218
本章小结	219
思考题	221
习题	221
第六章 化学平衡	227
第一节 化学反应的方向与限度	227
一、化学反应的平衡条件	227
二、标准平衡常数	229
三、化学反应等温式	231
第二节 各种反应类型的平衡常数	232
一、气相反应的平衡常数	232
二、液相反应的平衡常数	234
三、多相反应的平衡常数	236
第三节 化学反应平衡常数的测定与计算	237
一、平衡常数的实验测定	237
二、化学反应平衡常数的计算	238
三、化学反应平衡转化率的计算	239
第四节 各因素对化学平衡的影响	240
一、温度对平衡常数的影响	240
二、压强对化学平衡的影响	242
三、惰性气体对化学平衡的影响	243
四、原料配比对化学平衡的影响	244
第五节 同时平衡	245
本章小结	246
思考题	248
习题	248
第七章 统计热力学基础	257
第一节 概述	257
一、微观粒子运动状态的描述	257
二、统计系统的分类	258
三、统计热力学的基本假定	259
第二节 玻尔兹曼分布定律	259
一、能级分布与微观状态	259
二、配分函数	262
第三节 配分函数的计算	263
一、平动配分函数	263
二、转动配分函数	264
三、振动配分函数	266

四、电子运动和核运动的配分函数	267
五、能量零点选择对粒子配分函数的影响	268
第四节 配分函数与热力学函数的关系	268
一、热力学能与粒子配分函数的关系	268
二、恒容热容 C_V	269
三、熵与粒子配分函数的关系	269
四、亥姆霍兹函数与粒子配分函数的关系	270
五、其他热力学函数与粒子配分函数的关系	270
第五节 理想气体反应的标准平衡常数	271
一、理想气体的吉布斯函数和焓函数	271
二、统计热力学方法计算标准平衡常数	272
本章小结	273
思考题	277
习题	277
第八章 化学反应动力学	284
第一节 化学反应速率与反应机理简介	285
一、化学反应速率与测量	285
二、反应机理简介	288
第二节 化学反应速率方程	289
一、浓度对反应速率的影响	289
二、速率常数	292
第三节 具有简单级数反应速率方程的积分式	292
一、零级反应	292
二、一级反应	293
三、二级反应	294
四、 n 级反应	297
第四节 反应速率方程的确定	298
一、积分法	298
二、微分法	299
三、半衰期法	300
四、隔离法	301
第五节 温度与反应速率的关系	302
一、阿伦尼乌斯公式	302
二、温度对反应速率的影响	305
三、活化能的经验计算	306
第六节 典型的复合反应	306
一、对峙反应	307
二、平行反应	308
三、连续反应	309

第七节 复合反应的近似处理方法	310
一、速控步骤近似法	310
二、稳态近似法	311
三、平衡态近似法	311
第八节 化学反应速率理论	312
一、简单碰撞理论	312
二、过渡态理论	315
三、单分子反应理论	319
*第九节 分子反应动态学简介	320
一、交叉分子束技术	320
二、反应截面与单一速度的反应速率	320
三、反应截面与反应速率常数的关系	321
第十节 链反应	321
一、链反应的机理	321
二、直链反应	322
三、支链反应	324
第十一节 光化学反应	326
一、概述	326
二、光化学基本定律	327
三、光化学反应的初级过程和次级过程	328
四、光化学反应的速率方程	330
五、光敏与猝灭	331
六、激光简介	332
第十二节 催化反应	332
一、催化反应的基本概念	332
二、催化剂的基本特征	333
三、均相催化反应	334
四、酶催化反应	335
五、复相催化反应	337
六、胶体催化剂	338
本章小结	339
思考题	341
习题	342
第九章 电化学	352
第一节 电化学的基本概念	352
一、原电池、电解池	352
二、法拉第定律	354
三、离子的电迁移现象	355
第二节 电解质溶液的电导	357
一、电导、电导率、摩尔电导率	357

二、电解质溶液电导的测定	359
三、电解质溶液的电导率、摩尔电导率与浓度的关系	360
四、电导测定的一些应用	362
第三节 强电解质溶液理论	364
一、电解质溶液的平均活度与平均活度因子	364
二、离子强度	366
三、德拜-休克尔理论	366
第四节 可逆电池	367
一、可逆电池电动势	368
二、能斯特公式	369
三、可逆电池电动势的测定	370
四、原电池的表示式	371
第五节 可逆电池的热力学	372
一、电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及 $\Delta_r H_m$	372
二、电池反应可逆热效应	373
三、电池反应的标准热力学平衡常数 $K^\ominus$	373
第六节 电极电势	374
一、电极电势的来源	374
二、电极电势的定义	375
三、标准氢电极与参比电极	376
四、电极电势的能斯特公式	377
五、可逆电极的类型	380
第七节 浓差电池	381
一、电解质溶液浓差电池	381
二、电极浓差电池	382
第八节 电池电动势测定的应用	382
一、求微溶盐的活度积	382
二、求离子的平均活度因子	383
三、pH 的测定	384
第九节 化学电源	387
一、锌锰电池	387
二、铅酸蓄电池	388
三、锂一次电池与锂离子电池	388
四、燃料电池	389
第十节 不可逆电极过程	390
一、电解池与分解电压	390
二、电极的极化与超电势	392
三、电解时电极上的反应	393
本章小结	394
思考题	396

习题	397
第十章 界面现象	405
第一节 气-液界面现象	406
一、表面张力和比表面吉布斯函数	406
二、考虑相界面情况下的热力学公式	407
三、附加压强和弯曲液面的蒸气压	407
四、溶液表面的吸附现象	410
五、表面活性剂	411
第二节 气-固界面现象	413
一、气-固界面上的吸附	413
二、气-固吸附理论	414
第三节 固-液界面现象与液-液界面现象	417
一、润湿与铺展	417
二、接触角	419
三、毛细现象	419
四、液-液界面现象	420
本章小结	421
思考题	423
习题	424
第十一章 胶体化学	431
第一节 胶体分散系的分类、界面和胶粒的形状	431
一、胶体分散系的分类	431
二、界面	432
三、胶粒的形状	432
第二节 溶胶的动力性质	433
一、布朗运动	433
二、扩散	434
三、沉降和沉降平衡	435
第三节 溶胶的光学性质	436
一、丁铎尔效应	436
二、瑞利公式	436
第四节 溶胶的电学性质和胶团结构	437
一、电动现象	437
二、胶粒带电的原因	438
三、斯特恩扩散双电层模型与 ζ 电势	439
四、溶液的胶团结构	440
第五节 溶胶的流变性质	441
一、黏度	442
二、流型	442

第六节 溶胶的稳定和聚沉	443
一、溶胶的稳定性	443
二、溶胶的聚沉	443
三、溶胶稳定性的 DLVO 理论简介	445
第七节 溶胶的制备与净化	445
一、溶胶的制备	445
二、溶胶的净化	447
第八节 大分子溶液	448
一、不电离大分子的渗透压	448
二、唐南平衡	448
第九节 凝胶	450
一、凝胶的分类	450
二、凝胶的性质	450
本章小结	451
思考题	451
习题	452
参考文献	456
附录	457
附录 1 基本常数	457
附录 2 能量单位换算	457
附录 3 SI 导出单位	458
附录 4 某些物质的临界参数	459
附录 5 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298.15K)	460
附录 6 函数展成级数	461
附录 7 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵及 等压摩尔热容 (298.15K)	462
索引	467

第一章 热力学第零定律与气体状态方程

第一节 热力学概述与热力学基本概念

一、热力学概述

1. 热力学的研究内容

物质中的原子或分子在永不停息地做无规则运动,称为热运动。大量分子热运动的集体效应在宏观上表现为物质的热现象和热性质,研究热现象规律、分析热性质的学科称为热物理学,简称热学。

热学理论包括微观理论和宏观理论,微观理论称为分子运动理论,宏观理论称为热力学。可见,热力学是研究物质热现象和热性质的宏观理论。热力学从能量观点出发,不考虑物质的微观结构,从大量的实验事实归纳出热力学第零、一、二、三定律和温度、热力学能、焓、熵、焔等基本概念,构建了经典热力学^①(平衡态热力学)理论体系,用来研究平衡态的性质。

热力学认为能量具有量与质的双重本质,量的本质是指能量转化和守恒定律,对能源的开发具有指导意义。质的本质是指能量的蜕变规律,表现为从不同温度的热源取热做功的能力是不同的,对能量的有效利用具有指导意义。阐述能量数量概念的状态函数是热力学能和焓;阐述能量质量概念的状态函数是熵和焔,这四个概念在化工理论和工程中广泛使用,特别是“焔”对现代化的节能技术有重要的指导意义。

热力学的正确性已被无数的实验事实所证实。迄今为止,在实践中未发现与经典热力学理论相违背的实验事实,表明经典热力学是一个非常成熟的理论。焦耳(Joule)、卡诺(Carnot)、克劳修斯(Clausius)和开尔文(Kelvin)等是经典热力学的奠基人。

应用经典热力学的基本原理研究化学现象中有关平衡的性质,便形成了化学热力学。其主要内容是根据热力学第零定律确定热平衡,对温度建立了严格的定义;根据热力学第一定律计算化学变化或相变化的热效应;根据热力学第二定律解决变化的方向和限度,即变化的可能性和可能达到的最大平衡产率,并且从质量上区别能量的等级和品位,指导能量的有效利用;热力学第三定律主要是阐明规定熵的数值。由此可以看出,化学热力学的学习对化学、化工是非常重要的,在选择工艺路线、设计工业装置、确定操作条件方面具有指导意义。

本书所介绍的热力学就是化学热力学。

2. 热力学的研究方法和局限性

(1)热力学是一种宏观理论。不考虑物质的微观结构,因而也就不能了解发生变化的具体过程(反应机理),这就解释了为什么热力学能判断变化的方向和限度,却不能解释发生变化

^① 从19世纪中叶到20世纪初,主要在热力学第一定律和第二定律的基础上,构成严谨和系统的热力学学科,这一阶段的热力学学科内容称为经典热力学,也称唯象热力学。

的根本原因,这是热力学的不足。但是,从另一个角度来看,这也是一个优点,因为热力学不从物质的微观结构考虑问题,没有提出简化假设或模型,所以不受微观粒子结构认识不断发展的影响,而是以大量的宏观实验为根据,具有高度的可靠性与普遍性。爱因斯坦曾评论:“对于一个理论,其前提越简单,所涉及不同的东西越多,应用范围越大,它就越深刻。因此,经典热力学给了我深刻的印象。我深信,在基本概念的应用框架里,它是唯一永远不会被推翻的,关于宇宙内容的物理理论。”

(2)宏观物质由大量的分子或原子组成,是微观粒子行为的统计平均描述。因此,热力学结论不适用于描述个别分子或原子的性质(如波粒二象性、能量量子化等)。由热力学定律得出的结果都是一些宏观性质之间的联系,所以不能从微观计算宏观性质的数值。例如,不能从热力学导出物态方程,不能从微观计算热容和生成热等。

(3)热力学不考虑从一个平衡态变化到另一个平衡态的时间,即不考虑变化的速率,因而限制了具体应用。

热力学虽然具有一定的局限性,但它是关于宏观物体热现象的重要理论,对生产实践和科学研究有重要的指导意义。当合成一个新产品时,首先用热力学判断该反应能否进行,能进行到什么程度。如果热力学指出,在一定条件下该变化不能进行,就不必在该条件下进行实验,避免浪费。热力学还可以给出如何改变反应条件使反应可以进行。热力学给出的反应限度是理论上的最高值,只能设法尽量接近,而绝不能超过它。

3. 现代热力学的简单说明

热力学的发展经历了三个阶段:

(1)从19世纪中叶至20世纪初研究的平衡态热力学,也就是上述介绍的内容,称为经典热力学。

(2)现实世界大量现象处于非平衡态,大量的新材料,如低压金刚石、富勒烯、碳纳米管等是在非平衡条件下制备的,生命现象永远和非平衡态相关联,因此开展了对非平衡态热力学的研究。非平衡态热力学也称为现代热力学。从20世纪初至40年代,研究的是从非平衡态走向平衡态的热力学,称为靠近平衡态的非平衡态热力学,目前已经有了比较成熟的理论。

(3)从20世纪50年代至今,研究的是远离平衡态的非平衡态热力学。这是一门到目前为止还不成熟的学科。

在非平衡态热力学研究中,以比利时化学家、物理学家普里高津(Prigogine)为首的布鲁塞尔学派取得了重大的科研成果,提出耗散结构理论,获得了1977年诺贝尔化学奖。

在非平衡态热力学和耗散结构理论中,熵概念的扩展(从孤立系统扩展到开放系统)起着极其重要的作用。

4. 量子热力学的简单说明

众所周知,经典热力学是唯象理论。现在人们意识到任何物质都遵守更基本的量子力学,如何把热力学理论建立在量子力学的基础上,即用量子力学描述、理解热力学现象,这是当前热力学一个新发展。主要研究工作有如何在量子力学框架内表述热力学定律及热力学过程。例如,用量子力学表述功与热,量子等温、等容、绝热过程,如何描述有限时间内的热力学过程(非准静态或非平衡态过程),以及如何刻画小尺度,包括纳米尺寸范围的热力学性质。

这些都是长期以来一直被人们忽视但又十分重要的问题。由此专门发展出来的一门学科分支称为量子热力学。这门学科刚刚兴起,一些研究工作都是初步的。

二、热力学的一些基本概念

1. 系统与环境

热力学将研究对象称为热力学系统,简称系统,也曾称体系(system);而系统周围与其密切相关的部分称为环境(surrounding),又称外界。例如,在一个烧杯内装有一部分水,水面上为空气和水蒸气。若研究的对象是水,则水为系统,空气、水蒸气和烧杯为环境;若研究的对象是空气,则空气为系统,水蒸气、水和烧杯为环境。热力学系统是宏观系统,由大量分子或原子组成,可以是气体、液体和固体。根据系统与环境之间是否发生物质与能量的传递情况,可以把系统分为以下三类:

(1)隔离系统,又称孤立系统(isolated system)。系统与环境之间既无能量传递也无物质传递。严格来说,自然界并不真正存在这种系统,但是当系统与环境之间物质和能量的传递小到可以忽略时,可以近似看成隔离系统。在热力学研究中,根据需要常把系统与其联系的环境作为一个隔离系统。

(2)封闭系统(closed system)。系统与环境之间有能量传递而无物质传递。但是这并不意味着系统不能因发生化学反应而改变其组成。在热力学研究中涉及最多的是封闭系统。例如,一定质量的某种气体、某种物质等都是封闭系统。

(3)敞开系统,又称开放系统(open system)。系统与环境之间既有能量传递,又有物质传递。例如,化工生产的流动反应系统,通常称敞开系统。

需要注意的是,系统与环境是根据研究需要人为划分的,系统一经确定,在研究过程中就不允许任意变动。系统与环境不一定存在界面。环境一般与系统存在相互联系,且是有限部分。

2. 热力学平衡态

热力学系统在一定的时间和空间总处于一定的状态,称为热力学状态。热力学状态是宏观状态。原则上它可分为平衡态(equilibrium state)与非平衡态(nonequilibrium state)。系统各种宏观性质不随时间变化,而且系统与系统及系统与环境之间不存在能量或物质的宏观流动的状态称为平衡态。非平衡态是指系统的各种宏观性质随时间而变化的状态。经典热力学研究的是平衡态,它包括以下几个平衡:

(1)热平衡(thermal equilibrium)。系统各部分之间及系统与环境之间的温度相等。如果是一个绝热系统,可以不考虑系统的温度是否与环境温度相同。

(2)相平衡(phase equilibrium)。当系统多于一个相时,相变化达到平衡,各相的组成和量不随时间而变化。

(3)化学平衡(chemical equilibrium)。化学反应达到平衡,反应物与产物的量不随时间而变化。

(4)力平衡(mechanical equilibrium)。在不考虑重力场的影响下,系统各部分之间及系统与环境之间没有不平衡力存在。在以非刚性壁为界面的情况下,界面不发生相对移动。如果系统与环境之间被一个刚性壁隔开,即使双方压强不等,系统仍处于力学平衡。