



普通高等教育地质矿产类规划教材

# 物理化学

第一册 (第三版)

金继红 编

地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

# 物 理 化 学

第 一 册

(第 三 版)

金继红 编

地 质 出 版 社

(京)新登字 085 号

## 内 容 简 介

本书是在 1985 年版《物理化学》的基础上,根据地质部化学课程研究委员会于 1989 年颁布的工业分析专业“物理化学课程基本要求实施细则”进行修订的。修订版分第一、二、三册出版。第一册有热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学等六章;第二册有界面现象、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、催化作用的基本原理、胶体化学等六章;第三册有量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论(一)——价键理论、共价键理论(二)——分子轨道理论、分子的对称性、配位场理论、晶体结构、分子光谱和磁共振谱等八章。

本书的主要特点是在较全面地介绍物理化学的基本原理时,特别注意体现它的专业性针对性,因而它既可以作为高等工业院校工业分析专业(本科)的教材,又可为从事工业分析科研和实际工作的科技人员提供一本有用的参考书,并可供其它院校有关专业师生参考。

普通高等教育地质矿产类规划教材

物 理 化 学

第 一 册

(第三版)

地质矿产部教材编辑室编辑

金继红 编

责任编辑:陈 磊

地质出版社出版

(北京和平里)

中国科学院印刷厂印刷

(北京海淀区学院路 29 号)

新华书店总店科技发行所发行

开本: 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张: 14.5 字数: 333000

1993 年 6 月北京第一版·1993 年 6 月北京第一次印刷

印数: 1—3200 册 定价: 6.70 元

ISBN 7-116-01200-1/P·1014

### 第 三 版 序

本书是在 1985 年版“物理化学”(上、下册)的基础上,根据地矿部化学课程研究委员会于 1989 年颁布的工业分析专业“物理化学课程基本要求实施细则”进行修订的。

修订版分第一、二、三册出版。第一册由金继红(中国地质大学(武汉);原编者黄启巽、蒋馥华已调离中国地质大学)修订,陈达士副教授主审,内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学等六章。第二册由陈达士(成都地质学院)修订,阎贻舜教授主审,内容包括界面现象、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、催化作用的基本原理、胶体化学等六章。第三册由阎贻舜、陈淑桂(长春地质学院)修订(原编者之一,王多禧因其它工作,未参加修订),金继红副教授主审,内容包括量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论(一)——价键理论、共价键理论(二)——分子轨道理论、分子的对称性、配位场理论、晶体结构、分子光谱及磁共振谱等八章。

此次修订除保持 1985 年版的科学性、先进性和专业针对性较强等特点外,又根据近年来国内、外物理化学学科和教材的发展情况和新修订的教学计划、教学大纲的要求,作了适当的调整、增删和更新。在基本概念和基本原理的阐述上,力求做到深入浅出,以便于学生自学。书中各章并增添了思考题,以期有助于学生深入理解和更好地掌握物理化学的基本内容。物理量的符号和单位完全采用 SI 制,以便于彻底贯彻执行法定计量单位。

本书修订过程中,得到地矿部教材室和地质出版社的大力支持,编者在此表示衷心地感谢。

限于编者的学识和水平,书中缺点和疏漏之处在所难免,敬请广大同仁批评指正。

编 者

1992 年 5 月

# (1979年版) 前 言

本书是受地质部教育司委托根据 1978 年在武昌召开的地质院校岩矿分析专业教材会议上通过的《物理化学》教学大纲编写的。

本书是一本考虑到分析专业的特点而编写的包括结构化学基本原理的物理化学试用教材。在阐明基本原理的基础上,注意联系岩矿分析中常用的溶液反应的实例。全书共分十二章:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液和相平衡、化学平衡、统计热力学初步、电化学(一)——电解质溶液、电化学(二)——原电池与电极过程、化学动力学、表面现象与溶胶、原子结构、化学键理论及分子结构。

为了体现基础课的要求,编写过程中力求做到深入浅出地阐明本学科的基本理论、基本概念和基本方法,尽量反映近代科学水平,在理论联系实际方面注意侧重岩矿分析专业的需要,以便为学习专业课程奠定必要的理论基础。

由于编者水平和编写时间的限制,本书不论在观点、方法、材料取舍和文字表达方面,肯定会存在不少的缺点和错误,希望读者提出批评或修改意见。

本书第一至六章由黄启巽(武汉地质学院)编写;第七至十章由陈达士(成都地质学院)编写;第十一、十二两章由阎贻舜、王多禧(长春地质学院)编写;全书最后由黄启巽通读整理。本书责任编辑:陈达士、何家玉。

本书初稿完成后,于 1979 年 10 月在成都由长春地质学院、成都地质学院、河北地质学院、西安地质学院、武汉地质学院、中南矿冶学院和广东矿冶学院等院校代表进行审阅并提出修改意见,于同年 12 月在北京由编者、责任编辑共同复审定稿。

在此,我们诚挚地向参加审稿的兄弟院校代表、给予本书的编写以支持和帮助的同志以及关心本书出版工作的同志致以衷心地感谢。

编 者

1979 年 12 月

## (1985年版) 前 言

本书——《物理化学》曾作为岩矿分析专业试用教材于1980年初版。嗣后，专业名称改为“工业分析”，同时，计划教学时数由160增至260；为此，编者受地质矿产部岩矿分析教材编审委员会的委托，在总结过去几年各地质院校试用情况的基础上，按新教学大纲对原书进行了全面修订。

本次修订除在文字和编排上作进一步加工外，还在内容选择上力求反映岩矿分析（工业分析）专业的特点和实际，因此，和试用本相比有较多的扩充和改动——加强了经典热力学部分；改写了统计热力学和配位场理论；加深和拓宽了电化学、化学动力学和界面化学的部分章节；此外，还增添了胶体化学、群论基础、分子光谱和磁共振谱等内容。

书中所用各种量的符号和单位，一律采用国家标准局发布的包括GB 3102.8—82《物理化学和分子物理学的量和单位》在内的基础国家标准，执行了84年国务院颁布的“法定计量单位”有关规定。

本书分上、下两册出版。上册计十二章，其中包括气态、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学基础（以上各章由武汉地质学院蒋薇华修订、编写，原编者黄启巽已调离该院）、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、界面现象、胶体化学基础（以上各章由成都地质学院陈达士修订、编写）。上册共需180学时，其中包括实验时数。

下册计九章，其中包括量子力学基础、原子结构和原子光谱、分子光谱、分子的电性、磁性和磁共振谱（以上各章由长春地质学院王多禧修订、编写）、价键理论、分子轨道理论、离子键和离子晶体、配位场理论、群论基础（以上各章由长春地质学院阎赓舜修订、编写）。下册共需80学时。

上述各章中，带有\*号的部分，属于选讲内容，各校可根据具体情况酌情处理。

1984年5月，地质矿产部教材编委会主持召开了成都审稿会，对修订本初稿进行了评审。参加审稿会的编委会成员和武汉地质学院、长春地质学院、成都地质学院、西安地质学院、华东地质学院等校的代表提出了许多宝贵的修改意见；会后，编者据此进行了认真修改，并于1984年10月修订完稿。编者在此谨向上述有关同志表示衷心感谢！

限于编者的学识和经验，书中难免还有不少缺点、错误或疏漏之处，我们诚挚地希望使用本教材的同行和读者予以批评指正。

编 者

一九八五年元月

# 目 录

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 绪论 .....                                  | 1  |
| 第一章 热力学第一定律 .....                         | 3  |
| § 1—1 热力学研究对象及方法 .....                    | 3  |
| § 1—2 热力学基本概念 .....                       | 3  |
| 一、系统和环境 .....                             | 3  |
| 二、系统的性质和状态 .....                          | 4  |
| 三、平衡状态 .....                              | 5  |
| 四、过程和途径 .....                             | 5  |
| 五、状态函数及全微分 .....                          | 6  |
| § 1—3 状态方程 .....                          | 7  |
| 一、理想气体状态方程 .....                          | 7  |
| 二、范德华方程 .....                             | 8  |
| § 1—4 热和功 .....                           | 9  |
| 一、热 .....                                 | 9  |
| 二、功 .....                                 | 9  |
| 三、体积功 .....                               | 9  |
| 四、准静态过程和可逆过程 .....                        | 11 |
| § 1—5 热力学第一定律 .....                       | 13 |
| 一、热力学第一定律的文字表述 .....                      | 13 |
| 二、内能 .....                                | 14 |
| 三、热力学第一定律的数学表达式 .....                     | 15 |
| § 1—6 焓 .....                             | 15 |
| § 1—7 热容 .....                            | 17 |
| 一、热容的定义 .....                             | 17 |
| 二、 $C_p$ 和 $C_v$ 的关系 .....                | 18 |
| § 1—8 第一定律对理想气体的应用 .....                  | 19 |
| 一、理想气体的内能与焓 .....                         | 19 |
| 二、等容过程 .....                              | 20 |
| 三、等压过程 .....                              | 21 |
| 四、等温过程 .....                              | 22 |
| 五、绝热过程 .....                              | 22 |
| § 1—9 第一定律对实际气体的应用 .....                  | 25 |
| 一、焦耳—汤姆逊效应 .....                          | 25 |
| 二、实际气体等温过程的 $\Delta H$ 和 $\Delta U$ ..... | 27 |
| § 1—10 热化学概论 .....                        | 28 |
| 一、化学反应进度 .....                            | 28 |

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 二、等压反应热和等容反应热 .....                       | 29 |
| 三、热化学方程式 .....                            | 31 |
| 四、盖斯定律 .....                              | 32 |
| 五、热效应与温度的关系 .....                         | 33 |
| § 1—11 热化学基本数据与反应焓变的计算 .....              | 35 |
| 一、标准摩尔生成焓 .....                           | 35 |
| 二、标准摩尔燃烧焓 .....                           | 37 |
| 三、溶解焓和稀释焓 .....                           | 38 |
| 四、离子的标准摩尔生成焓 .....                        | 38 |
| 思考题 .....                                 | 39 |
| 习 题 .....                                 | 40 |
| 第二章 热力学第二定律 .....                         | 44 |
| § 2—1 自发过程的不可逆性 .....                     | 44 |
| § 2—2 热力学第二定律的经典表述 .....                  | 45 |
| § 2—3 卡诺循环和卡诺定理 .....                     | 46 |
| 一、卡诺循环 .....                              | 46 |
| 二、卡诺定理 .....                              | 48 |
| § 2—4 熵 .....                             | 49 |
| 一、克劳修斯等式和状态函数熵 .....                      | 49 |
| 二、克劳修斯不等式和熵增原理 .....                      | 51 |
| 三、熵判据 .....                               | 52 |
| § 2—5 熵变的计算 .....                         | 53 |
| 一、简单状态变化 .....                            | 53 |
| 二、相变化 .....                               | 58 |
| 三、化学变化 .....                              | 59 |
| § 2—6 热力学第三定律 .....                       | 59 |
| 一、热力学第三定律 .....                           | 59 |
| 二、规定熵和标准摩尔熵 .....                         | 60 |
| 三、标准摩尔反应熵 .....                           | 60 |
| § 2—7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数 .....                  | 61 |
| 一、亥姆霍兹函数 $F$ .....                        | 62 |
| 二、吉布斯函数 $G$ .....                         | 63 |
| 三、等温过程中 $\Delta F$ 和 $\Delta G$ 的计算 ..... | 64 |
| § 2—8 热力学函数间的基本关系式 .....                  | 66 |
| 一、热力学基本方程 .....                           | 66 |
| 二、对应系数关系式 .....                           | 67 |
| 三、麦克斯韦关系式及应用 .....                        | 68 |
| 四、吉布斯—亥姆霍兹方程 .....                        | 70 |
| 五、吉布斯函数和压力的关系 .....                       | 72 |
| 六、特性函数 .....                              | 73 |
| § 2—9 偏摩尔量 .....                          | 74 |
| 一、偏摩尔量的定义 .....                           | 74 |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 二、偏摩尔量集合公式 .....         | 75         |
| 三、吉布斯-杜亥姆方程 .....        | 75         |
| 四、同一组分的不同偏摩尔量之间的关系 ..... | 76         |
| § 2-10 化学势 .....         | 76         |
| 一、化学势的定义 .....           | 76         |
| 二、化学势和温度、压力的关系 .....     | 78         |
| 三、化学势判据 .....            | 78         |
| § 2-11 不可逆过程热力学简介 .....  | 79         |
| 一、熵流和熵产生 .....           | 79         |
| 二、局域平衡假设 .....           | 80         |
| 三、力和流 .....              | 81         |
| 思考题 .....                | 82         |
| 习 题 .....                | 83         |
| <b>第三章 溶液</b> .....      | <b>86</b>  |
| § 3-1 溶液组成的表示法 .....     | 86         |
| § 3-2 拉乌尔定律和亨利定律 .....   | 89         |
| 一、溶液的气液平衡 .....          | 89         |
| 二、拉乌尔定律 .....            | 90         |
| 三、亨利定律 .....             | 91         |
| § 3-3 理想混合物 .....        | 93         |
| 一、理想气体混合物的化学势 .....      | 93         |
| 二、理想液体混合物中各组分的化学势 .....  | 94         |
| 三、理想混合物的特性 .....         | 95         |
| § 3-4 理想稀薄溶液 .....       | 97         |
| 一、理想稀薄溶液中溶剂的化学势 .....    | 97         |
| 二、理想稀薄溶液中溶质的化学势 .....    | 97         |
| § 3-5 稀溶液的依数性 .....      | 99         |
| 一、蒸气压降低 .....            | 99         |
| 二、沸点升高 .....             | 99         |
| 三、凝固点下降 .....            | 102        |
| 四、渗透压 .....              | 103        |
| § 3-6 逸度和活度 .....        | 105        |
| 一、逸度及逸度系数 .....          | 105        |
| 二、活度及活度系数 .....          | 109        |
| 三、活度的测定 .....            | 111        |
| 思考题 .....                | 112        |
| 习 题 .....                | 112        |
| <b>第四章 相平衡</b> .....     | <b>115</b> |
| § 4-1 相平衡条件 .....        | 115        |
| § 4-2 相律 .....           | 116        |
| 一、相数、独立组分数和自由度 .....     | 116        |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 二、相律及其推导 .....                    | 118 |
| 三、相律的意义 .....                     | 119 |
| § 4—3 克拉贝龙—克劳修斯方程 .....           | 120 |
| 一、克拉贝龙方程 .....                    | 120 |
| 二、克拉贝龙—克劳修斯方程 .....               | 121 |
| § 4—4 单组分系统 .....                 | 123 |
| 一、水的相图 .....                      | 123 |
| 二、硫的相图 .....                      | 126 |
| § 4—5 双组分液体混合物的气液平衡 .....         | 127 |
| 一、双组分理想液体混合物的压力—组成图 .....         | 127 |
| 二、双组分理想液体混合物的沸点—组成图 .....         | 128 |
| 三、双组分非理想液体混合物的气液平衡相图 .....        | 128 |
| 四、杠杆规则 .....                      | 130 |
| 五、分离原理 .....                      | 131 |
| § 4—6 部分互溶双液系统 .....              | 133 |
| § 4—7 不互溶双液系统的气液平衡 .....          | 134 |
| § 4—8 二组分简单低共熔系统 .....            | 135 |
| 一、简单低共熔系统 .....                   | 135 |
| 二、热分析法 .....                      | 136 |
| 三、二组分盐水系统 .....                   | 137 |
| § 4—9 形成化合物的二组分系统 .....           | 138 |
| 一、形成稳定化合物的系统 .....                | 138 |
| 二、形成不稳定化合物的系统 .....               | 139 |
| § 4—10 液相部分互溶、固相完全不互溶的二组分系统 ..... | 140 |
| § 4—11 形成固体混合物的二组分系统 .....        | 141 |
| 一、固相完全互溶的系统 .....                 | 141 |
| 二、固相部分互溶的系统 .....                 | 142 |
| § 4—12 三组分系统 .....                | 144 |
| 一、三组分系统的组成表示法 .....               | 144 |
| 二、部分互溶的三组分系统 .....                | 145 |
| 三、三组分盐水系统 .....                   | 147 |
| § 4—13 分配定律与萃取原理 .....            | 148 |
| 思考题 .....                         | 149 |
| 习 题 .....                         | 150 |
| <b>第五章 化学平衡</b> .....             | 153 |
| § 5—1 化学反应平衡条件 .....              | 153 |
| 一、化学平衡条件 .....                    | 153 |
| 二、化学反应亲和势 .....                   | 155 |
| § 5—2 平衡常数和化学反应等温式 .....          | 155 |
| 一、平衡常数的热力学推导 .....                | 155 |
| 二、化学反应等温式 .....                   | 156 |

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 三、 $\Delta_r G_m^\circ$ 在化学平衡中的作用 .....                                                    | 157 |
| § 5-3 平衡常数的各种表示及相互关系 .....                                                                 | 157 |
| 一、气相反应 .....                                                                               | 157 |
| 二、液相反应 .....                                                                               | 160 |
| 三、多相反应 .....                                                                               | 161 |
| § 5-4 经验平衡常数的测定和理论产率计算 .....                                                               | 162 |
| 一、经验平衡常数的测定 .....                                                                          | 162 |
| 二、理论产率的计算 .....                                                                            | 162 |
| § 5-5 标准摩尔生成吉布斯函数及标准平衡常数的计算 .....                                                          | 163 |
| 一、标准摩尔生成吉布斯函数 .....                                                                        | 163 |
| 二、由 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$ 来计算 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $K^\circ$ ..... | 164 |
| 三、利用状态函数的特性计算 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $K^\circ$ .....                                       | 165 |
| § 5-6 温度对化学平衡的影响 .....                                                                     | 165 |
| 一、化学反应等压方程式 .....                                                                          | 166 |
| 二、等压方程的积分式 .....                                                                           | 166 |
| § 5-7 其它因素对化学平衡的影响 .....                                                                   | 167 |
| 一、压力对平衡的影响 .....                                                                           | 167 |
| 二、浓度对平衡的影响 .....                                                                           | 168 |
| 三、惰性气体对平衡的影响 .....                                                                         | 168 |
| 四、吕·查德里原理 .....                                                                            | 168 |
| 思考题 .....                                                                                  | 169 |
| 习 题 .....                                                                                  | 169 |
| 第六章 统计热力学基础 .....                                                                          | 172 |
| § 6-1 统计热力学的基本概念 .....                                                                     | 172 |
| 一、统计系统的分类 .....                                                                            | 172 |
| 二、微观状态的描述方法 .....                                                                          | 173 |
| 三、微观状态与宏观状态的关系 .....                                                                       | 174 |
| 四、等几率假设和热力学几率 .....                                                                        | 175 |
| 五、独立定域子系统的分布 .....                                                                         | 177 |
| 六、独立离域子系统的分布 .....                                                                         | 179 |
| § 6-2 玻尔兹曼分布定律 .....                                                                       | 179 |
| 一、拉格朗日待定系数法 .....                                                                          | 179 |
| 二、斯特林公式 .....                                                                              | 180 |
| 三、最可几分布 (玻尔兹曼分布) .....                                                                     | 181 |
| 四、最可几分布与平衡分布 .....                                                                         | 183 |
| § 6-3 熵的统计意义 .....                                                                         | 184 |
| 一、玻尔兹曼公式 .....                                                                             | 184 |
| 二、熵增原理的统计解释 .....                                                                          | 186 |
| 三、乘数 $\beta$ 的求出 .....                                                                     | 186 |
| § 6-4 热力学函数与配分函数的关系 .....                                                                  | 188 |
| 一、定域子系统 .....                                                                              | 188 |
| 二、离域子系统 .....                                                                              | 189 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 三、讨论 .....                                    | 191 |
| § 6—5 配分函数的计算和简单应用 .....                      | 191 |
| 一、配分函数的分解 .....                               | 191 |
| 二、能量零点的选择对配分函数的影响 .....                       | 192 |
| 三、平动配分函数的计算和应用 .....                          | 193 |
| 四、转动配分函数的计算和应用 .....                          | 195 |
| 五、振动配分函数的计算和应用 .....                          | 197 |
| 六、电子配分函数 .....                                | 200 |
| 七、全配分函数和双原子理想气体的热力学函数计算 .....                 | 200 |
| § 6—6 平衡常数的计算 .....                           | 202 |
| 一、平衡常数与配分函数的关系 .....                          | 202 |
| 二、自由能函数 $(G_m^\circ - H_{m,0}^\circ)/T$ ..... | 204 |
| 三、 $\Delta C_{m,0}$ 的确定 .....                 | 205 |
| 思考题 .....                                     | 206 |
| 习 题 .....                                     | 207 |
| 附录 I  中华人民共和国法定计量单位 .....                     | 209 |
| 附录 II  一些物理常数和单位换算 .....                      | 211 |
| 附录 III  一些物质在 298 K 及标准压力下的热力学性质 .....        | 212 |
| 附录 IV  一些物质在 0K 时的生成焓和不同温度下的焓函数 .....         | 216 |
| 附录 V  一些物质在不同温度下的自由能函数 .....                  | 217 |
| 附录 VI  某些有机化合物的标准燃烧焓 (25℃) .....              | 217 |
| 参考文献 .....                                    | 219 |

# 绪 论

任何一个化学过程总是伴有物理过程。例如化学反应常伴有热效应、电效应、光效应等物理变化。另一方面各种物理因素的作用，如温度、压力、浓度的改变，光的照射，电磁场的作用等等，也都可能引起化学变化或者影响化学反应的进行。也就是说，物质的化学运动与物理运动总是紧密地相互联系在一起的。物理化学就是研究物质的物理性质与化学组成的依赖关系以及伴随化学反应的物理变化的科学。物理化学是物理学和化学相互渗透而形成的一门边缘学科，它借助于物理学的基本理论和实验手段来研究、揭示化学反应的普遍规律。

现代社会中，人们的衣食住行都离不开化学，化学已成为现代文明的重要支柱。作为化学科学的理论基础——物理化学，主要研究以下三个方面的问题：

## （1）化学反应的方向与限度

在指定条件下，化学反应能否向人们所希望的方向进行？若能进行的话，可进行到什么限度？外界条件（如温度、压力、浓度等）对反应的方向及限度有何影响？如何改变外界条件使反应向我们需要的方向发展？对指定的化学反应，能量变化关系怎样？……。这些问题的研究构成物理化学的一个分支，称为化学热力学，它主要研究变化的方向及与平衡（限度）有关的一些问题。

## （2）化学反应的速度和机理

在指定的条件下，一个化学反应的速度有多快？化学反应是怎样一步一步地进行的？外界条件（如温度、压力、浓度、催化剂等）对反应速度有何影响？怎样才能有效地控制化学反应，抑制副反应的发生，使化学反应按我们需要的方向和速度进行？如何选择催化剂、催化剂的活性是由哪些因素决定的？……。这些问题的研究构成物理化学的另一个分支，称为化学动力学，它主要研究化学反应的速度和机理（历程）等问题。

## （3）物质结构与其性能之间的关系

现代社会的发展，要求化学工作者能提供各种具有特定性能的材料。只有深入了解物质的微观结构与其性能的关系，才可能为制备新材料提供方向和线索。深入了解物质的微观结构还可以进一步理解化学变化的内因，并可预见到在一定的因素作用下，物质的结构将发生怎样的变化。这些问题的研究构成物理化学的又一个分支，称为物质结构，它主要从微观角度研究物质及化学反应的本质问题。

近数十年来，随着科学技术的迅速发展，物理化学的研究领域不断扩大，内容也不断更新，有些内容已发展成为独立的学科，但上述三方面的问题仍是物理化学的基本内容。

物理化学除了遵循一般的科学研究方法外，还有其特殊的研究方法。它大体上可分为热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

热力学方法是以大量质点组成的宏观系统为研究对象，在处理问题时采取宏观的方法而不涉及物质的结构，不涉及原子、分子的概念。它以两个热力学定律为基础，经过严密的逻辑推理，建立一些热力学函数，用以判别变化的方向及限度。用热力学方法处理问题

不需要了解物质内部结构，也不需要了解过程的细节，只需知道系统的起始和终止状态，就可以根据系统的宏观性质（如温度、压力等）推断系统内部性质的变化。

统计力学的方法是应用几率规律来研究大量质点组成的宏观系统。系统的宏观性质就其本质来说是大量质点运动的统计平均结果。例如气体的压力是一个宏观可测的性质，但从微观角度看，它是大量气体分子与器壁碰撞后动量改变的统计结果。统计力学的方法就是对构成宏观系统的质点运动给出一定的模型，然后按照模型进行统计处理，以解释系统的宏观性质。

量子力学的方法是以构成物质的微粒（电子、原子、分子等）为研究对象。量子力学完全摒弃了经典物理认为物理量只能连续变化的观念，提出了物理量的量子化及物质具有波粒二象性的全新概念。量子力学通过求解薛定谔方程，得出微观质点的运动规律，并用以解释各类波谱，预测分子的稳定性和化学活性，研究分子间相互作用及反应的规律。它不仅为了解化学反应的奥秘开辟了道路，而且为新材料的研制和分子设计提供可靠的信息和依据。

上述三种方法中，热力学方法是宏观的方法，量子力学方法是微观的方法，统计力学方法则是从微观到宏观的桥梁。

近几十年来，随物理学及计算机科学的迅速发展，物理化学的研究领域愈来愈广，对问题的研究也愈来愈深入。当今物理化学的发展有着明显的特点，即从宏观到微观、从体相到表相、从静态到动态、从定性到定量、从单一学科到边缘学科。可以说，化学中的几乎所有问题都可归结为物理化学问题。物理化学对促进化学本身的发展及其在人类社会中的作用将越来越重要。

# 第一章 热力学第一定律

## § 1—1 热力学研究对象及方法

热力学是研究能量相互转换过程中应遵循的规律的科学。

热力学研究的对象是大量分子的集合体，热力学的结论具有统计意义，只适用于大量分子的平均行为，不适用于个别分子的行为。

热力学的研究方法可分为经典热力学方法和统计热力学方法。经典热力学方法是从由人类经验总结的几个基本定律出发，用演绎的方法作出推论，以此指导生产和科学实验，是一种宏观的理论。统计热力学的办法是根据物质微观结构的知识，利用统计的方法，求出微观性质与宏观性质之间的联系，是一种微观的理论。本书前五章介绍经典热力学，第六章介绍统计热力学。

热力学（如未特别指明，都是指经典热力学）理论主要包括由人类经验总结出的热力学第一、第二和第三定律。第一定律阐述变化过程中的能量守恒，第二定律阐述变化的方向和限度，第三定律是低温定律，阐述了规定熵。将热力学的基本定律用于研究化学现象及和化学有关的物理现象称为化学热力学。化学热力学的主要任务是利用热力学第一定律研究化学变化中的热效应，利用热力学第二定律并结合热力学第三定律研究变化的方向和限度以及化学平衡和相平衡的有关问题。

用热力学处理问题，不需要了解物质的微观结构，也不问过程的具体细节，只要知道起始状态和终止状态就能得到可靠的结论。这些都是热力学的优点，但同时也带来了热力学的局限性。首先，由于它不管物质的微观结构，所以它虽能指出在一定的条件下，变化能否发生，能进行到什么程度，但不能解释变化发生的原因。它虽能提供物质宏观性质间的相互关系，却不能提供具体的热力学数据，具体物质的热力学数据，都必须由实验确定。其次，因其不管过程的细节，故只能处理平衡态而不问这种平衡态是怎样达到的。它没有时间因素，不能解决过程的速度问题。速度问题需要用动力学解决。尽管热力学有这些局限性，但因其方法的严谨，结论的高度普遍性和可靠性，仍不失为一种非常有用的理论工具。

近年来，对非平衡态的研究有很大的进展，形成了非平衡态热力学。在本书第二章中，对非平衡态热力学将作简要介绍。

## § 1—2 热力学基本概念

### 一、系统和环境

在热力学中，为了明确讨论的对象，把被研究的那部分物质称为热力学系统，简称系

统<sup>①</sup>，把系统以外但和系统密切相关的其余部分物质和空间称为环境，系统和环境之间存在一个实际的或想象的界面。例如，要研究液体在管道中的流动情况，可以指定某一段液体为系统，界面就是管道内壁及想象中的管道内的两个横截面，除了系统以外的所有物质和空间都是环境。应该指出，系统和环境的划分完全是人为的，只是为了研究问题的方便。但一经确定，在讨论问题的过程中就不能任意更改了。还要注意，系统和环境是共存的，缺一不可，当考虑系统时，切莫忘记环境的存在。

根据系统和环境之间通过界面交换物质和能量的情况不同，可把系统分成三种：系统与外界既无物质交换又无能量交换的称为孤立系统；只有能量交换而无物质交换的称为封闭系统；既有能量交换又有物质交换的称为开放（或敞开）系统。

三种系统的划分也是人为的，其目的是为了便于处理，并非系统本身有什么本质的差别。例如，在一个保温良好的保温瓶内盛有水，再将瓶塞塞紧，如果水的温度始终保持不变，在忽略了重力场的作用后，水可看作孤立系统；如果保温效果不好，水的温度发生了变化，表明系统和环境间有能量交换，水就是封闭系统；如果再把瓶塞打开，水分子可以自由出入系统和环境，此时水就是开放系统了。

实际上，自然界的一切事物都是相互关联的，系统是不可能完全与环境隔离的。所以，孤立系统只是一个理想化的系统，客观上并不存在。但孤立系统的概念在热力学上却是一个不可缺少的、十分重要的概念，在以后的讨论中我们会经常遇到。

## 二、系统的性质和状态

热力学研究的系统是由大量质点构成的宏观系统，系统的各种性质如温度、压力、体积、密度、粘度、表面张力、内能……，称为宏观性质，简称为性质。性质分为二类：

（1）广度性质（容量性质） 广度性质的数值与系统中物质的量成正比。例如，体积、质量、内能等都是广度性质。广度性质在一定的条件下具有加和性，即整个系统的某种广度性质是系统中各部分该种性质之和。

（2）强度性质 强度性质的数值与系统中物质的量无关，它取决于系统自身的特性。强度性质不具有加和性。例如，温度、压力、粘度等都是强度性质。

系统的两个广度性质相除，往往得到系统的一个强度性质。例如，体积 $V$ 和质量 $m$ 是广度性质，而质量密度 $\rho(=m/V)$ 是强度性质。

系统中各种强度性质都相同的部分称为相。若系统中任意部分的强度性质都相同，即只含一个相，则称为均相系统或均匀系统；反之，则称为非均相系统或多相系统。例如，非饱和的 NaCl 水溶液是一个均相系统，而饱和的 NaCl 水溶液和其中过剩的 NaCl 晶体则构成非均相系统。

当系统的各项性质都有确定数值时，就称系统处于一定的状态。如果系统的一个或多个性质发生了变化，则称系统的状态发生了变化。反过来说，系统的状态确定了，系统的各个性质也都有确定值。由此可知，我们是用系统的性质来描述系统的状态及变化的。由于系统的性质和状态之间有着这样的依从关系，因而也把性质称为热力学变量或状态函数。

既然系统的状态是由系统的性质所确定，那末我们确定系统的一个状态是否要知道系

① 以前物理化学中常称为物系、体系。

统所有的性质呢？并不需要。系统的诸性质间并非独立无关的，而是有一定的依赖关系的。所有性质中只有几个是独立的，只要这几个独立性质确定后，其余性质也随之而定了，因而系统的状态也就确定了。至于需要几个独立性质才能确定一个系统的状态，这只能由实验决定，热力学理论无法断定。经验证明，对处于平衡态（平衡态的含义见下文）的单组分均相系统来说，只要指定了两个强度性质，其它强度性质也就随之确定了，如果再知道系统的总量，容量性质也就全部确定了。对多组分系统，还必须指定其组成。例如，对由 $m$ 种纯物质组成的均相系统，还需要指出 $m-1$ 个摩尔分数 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $\cdots$ 、 $x_{m-1}$ 。如果是多相系统，那么每一个相都要用一组独立变量来描述。

### 三、平衡状态

用系统的宏观性质描述状态，都是指已处于热力学平衡的状态，简称为平衡态。系统到达某一状态后，如果满足下面两个条件，称系统处于平衡态：

- (1) 系统的诸性质都有确定值，且不随时间而改变；
- (2) 系统和环境隔离后，系统的诸性质都不改变。

热力学平衡必须同时包括下列三种平衡：

(1) 力学平衡 在不考虑重力场的影响下，系统内各部分之间，系统与环境之间，没有不平衡力存在。当界面是非刚性时，除要求系统内部处处压力相等外，系统与环境的压力也要相等。如果是刚性界面，即使系统与环境压力不等，系统仍处于力学平衡。

(2) 热平衡 系统内各部分之间温度相等。如果界面是绝热壁，系统和环境的温度可以不等，否则系统和环境温度也必须相等。

(3) 物质平衡 系统内既没有物质从一部分到另一部分的净迁移，又没有净化学反应发生，亦即系统内各部分的物质组成均匀一致，且不随时间而变。物质平衡包括相平衡和化学平衡。

在以后的讨论中，如果不特别说明，都是指系统处于热力学平衡状态。

### 四、过程和途径

系统由一个状态（始态）变为另一个状态（终态），称之为发生了一个热力学过程，简称过程。在过程中系统不一定时刻都处于平衡态，因而其状态未必能确切描述。不过，我们总是假定，系统的始、终态都是平衡态，是可以确切描述的。

下面列出几种重要过程的定义：

(1) 等温过程 系统的始态和终态温度相等并且等于恒定的环境温度（在过程中系统的温度可以保持恒定，也可以有所波动）。

(2) 等压过程（定压过程） 系统的始态和终态压力相等并等于恒定的环境压力（在过程中系统的压力可以保持不变，也可有所波动）。

(3) 等容过程（定容过程） 整个过程中系统的体积保持不变。

(4) 绝热过程 系统状态的改变仅仅是由于机械的或电的直接作用的结果，在整个过程中，系统和环境间无热量交换。

(5) 循环过程 系统由始态起，经历了一个过程又回到原来的状态。

一个热力学过程的实现，可以通过许多不同的方式来完成，我们把完成一个过程的具体步骤称为途径。例如，一定量的气体由始态（ $p_1$ 、 $T_1$ 、 $V_1$ ）变成终态（ $p_2$ 、 $T_2$ 、 $V_1$ ），这是一个等容过程。它可以通过许多不同途径来完成，例如下列两个途径都可以实现由