

北京大学物理化学丛书

化学热力学基础

高执棣 编著

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化学热力学基础/高执棣编著. —北京:北京大学出版社, 2006. 5

ISBN 7-301-10155-4

I. 化… II. 高… III. 化学热力学 IV. 0642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 133965 号

书 名: 化学热力学基础

著作责任者: 高执棣 编著

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-10155-4/O · 0676

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn> 电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021

排版者: 兴盛达打字服务社 58745033

印刷者: 北京大学印刷厂

787 毫米×1092 毫米 16 开本 24.75 印张 620 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月第 1 次印刷

印 数: 0001~3000 册

定 价: 38.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

举报电话: (010)62752024 电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

长期以来,人们对物质的研究形成了一种观念,认为物质是分层次的.化学热力学研究的对象是由大量分子层次的粒子组成的宏观物体,它所讨论的内容是这种宏观物体及其与外界的热相互作用、力学相互作用和化学相互作用下的宏观性质与规律性.由于研究的出发点与方法上的不同,化学热力学形成了唯象理论与统计理论.此外,研究表明,平衡态与非平衡态的宏观物质在性质与规律上有质的差异.因此我们认为化学热力学是个很广的领域,它可划分为四个大的分支:(i)平衡态唯象热力学(通常称为经典热力学或平衡态热力学);(ii)平衡态统计热力学(又称统计热力学或分子热力学);(iii)非平衡态唯象热力学(即不可逆过程热力学或非平衡热力学);(iv)非平衡态统计热力学.

热力学的唯象理论是将宏观物体作为整体看待,直接以宏观实验与观察为基础.从物体表现出的整体宏观现象上总结抽象出共同的规律作为自然法则,然后进行逻辑推演进而解释与解决各种有关问题.这类理论并不触及组成宏观物体的分子行为,与分子的任何理论及知识无关.它对宏观现象的解释与推算只限于“从宏观到宏观”的同一层次内进行,也就是从宏观上找原因或依据.这是唯象理论的基本特征,当然也就决定了它的局限性.统计理论则是依据组成宏观物体的大量粒子的知识,应用概率统计的方法解释与推算宏观物体的宏观性质与规律性,它是“从微观到宏观”的理论.显然,在某些意义上讲它要比唯象理论更为深刻.这里需要指出,两类理论各有优点,实际上两者是互相渗透、相辅相成、缺一不可的.目前,平衡态与近平衡态唯象理论及统计理论较为完善,它们所讨论的是属于平衡结构范畴的宏观体系.远离平衡态的宏观体系可产生异于平衡结构的各种奇特的新型结构(时空有序结构或自组织现象).这是近20年来研究活跃的一个领域.此新的生长点正在不断地发展.

本书的主要任务是论述平衡态唯象热力学的理论与方法.在整个热力学中,它是历史悠久,结构严谨,成果显赫,应用广泛的部分,而且它也是发展非平衡态唯象热力学的必要基础.平衡态唯象热力学能够用少数的宏观参量描写宏观体系的平衡态,其理论支柱是四条热力学基本定律.它们是在漫长的岁月中,总结大量正反两面的实践经验抽象出来的宏观法则.迄今为止,在实践检验中从未发现与它们相违背的任何客观事实.这种理论对于处理宏观体系的平衡性质已形成了一整套行之有效的方案.应用这部“热力学机器”,我们能从少数的宏观性质或规律得出体系的更多宏观信息,因此它具有高度的普遍性、完备性、可靠性与实用性.

热力学不断渗透到许多学科领域,它早已成为化学的基础理论之一.在化学的科学研究与生产实践中,诸如指导和解决能量的合理利用,物质的有效分离与提纯、制备与控制具有一定性能的材料、物质变化的方向性与限度以及如何提高产率等问题,热力学是必不可少的有力工具.本书为高等院校的化学和相近专业的学生与研究生以及相当的科技人员提供平衡态唯象热力学的必要基础.前7章论述了有关的基本原理,后8章讨论了在化学上的一些主要应用及方法论.所涉及的主要是 pVT 系统,表面、电化学及弹性体等的热力学没有展开讨论.这是因为它们在全套丛书中另有专著论述.而且我们认为,只要通过 pVT 系统能领会了热力学的基

本原理及处理问题的方法,在此基础上扩展到其他系统将不会有太大的困难,因为思路与方法
是类似的,无非是需要考虑体积功及内能之外的其他形式功及能量而已。

在本书出版之际,我要感谢北京大学化学学院历届使用本书内容的学生及同事们,他们的
质疑、建议与期望,促进了讲义的不断修改与完善. 同时也要感谢北京大学出版社的赵学范编
审,长期以来,她一直关心与支持本书的出版,而且还精心设计,细致编审,本书的完成与顺利
出版都与她的辛勤工作分不开的。

著书不是知识的简单堆积,而是一次再创作. 将热力学如此庞大的成就经精选并综合成一
个有机的整体,造就一部富有成效的“热力学机器”并非一件易事. 前人有许多优秀著作可供借
鉴,尽管我们力图融合各家的精华,但由于水平所限,书中不仅可能变器成墟,而且错误不妥之
处也恐所不免,读者一当觉察,欢迎批评指正,以便重印时改进。

唯象热力学是一门优美且实用的宏观科学,仍在不断发展并具有强大的生命力. 愿读者喜
欢它,应用它,批判它,发展它。

高执棣

2006 年春于北京大学

目 录

第 1 章 基本概念及热力学第零定律	(1)
1.1 热力学体系与环境	(1)
1.2 平衡态与宏观量	(2)
1.3 平衡态的宏观描写法及状态变量与状态函数	(5)
1.4 热力学过程	(7)
1.5 热力学第零定律与温度	(12)
1.6 物态方程	(16)
1.7 力学响应函数——膨胀系数和压缩系数	(26)
习题	(28)
第 2 章 热力学第一定律	(29)
2.1 功	(29)
2.2 体积功计算实例	(33)
2.3 热	(35)
2.4 封闭体系的热力学第一定律和内能	(38)
2.5 热力学第一定律的几种特殊形式和焓	(40)
2.6 热响应函数——热容	(42)
2.7 热力学量之间的关系	(44)
2.8 理想气体及热力学第一定律对它的应用	(48)
习题	(53)
第 3 章 热力学第二定律	(56)
3.1 热力学第二定律的经典表述	(56)
3.2 可逆过程与不可逆过程	(60)
3.3 热力学第二定律的熵表述	(63)
3.4 熵变的求算及熵增加原理的应用	(66)
3.5 熵增加原理在循环过程中的应用	(74)
3.6 热力学第二定律的统计表述	(81)
3.7 无序向有序的转变问题,熵补偿原理	(87)
习题	(90)
第 4 章 自由能及热力学基本方程	(93)
4.1 热力学第一、第二定律的联合公式	(93)

4.2	Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能以及它们的减少原理	(94)
4.3	封闭体系的热力学基本方程	(96)
4.4	特性函数	(98)
4.5	Gibbs 自由能随温度和压力变化的规律	(100)
4.6	ΔG 的求算及 Gibbs 自由能减少原理的应用	(101)
4.7	均相系热力学量之间的关系	(105)
4.8	热响应函数与力学响应函数之间的关系	(111)
4.9	Joule-Thomson 效应	(112)
4.10	内能、熵、焓等方程	(115)
4.11	气体热力学函数的非理想性修正	(116)
4.12	磁介质的热力学	(117)
	习题	(119)
第 5 章	质点数目改变体系的热力学	(123)
5.1	质点数目改变体系的热力学基本方程及化学势	(123)
5.2	偏摩尔量及其加和定理	(127)
5.3	偏摩尔量微商的相关性	(129)
5.4	偏摩尔量的测定法	(131)
5.5	Gibbs-Duhem 方程	(133)
5.6	Maxwell 关系式和特性函数	(135)
5.7	化学势随温度和压力的变化	(138)
	习题	(139)
第 6 章	平衡态的稳定性	(140)
6.1	平衡态稳定性的热力学判据	(140)
6.2	平衡条件	(142)
6.3	平衡稳定条件	(144)
6.4	单相封闭体系平衡稳定条件的另一推导法	(147)
6.5	稳定性对热力学函数的限制	(148)
6.6	Le Châtelier 原理	(149)
	习题	(151)
第 7 章	热力学第三定律	(152)
7.1	Richards 实验	(152)
7.2	Nernst 定理	(152)
7.3	Nernst 定理的重要推论	(153)
7.4	热力学第三定律的 Planck 表述及标准摩尔熵	(154)
	习题	(156)

第 8 章 理想气体的热力学	(158)
8.1 理想纯气体的化学势等温式及热力学性质	(158)
8.2 理想混合气体的物态方程	(159)
8.3 理想混合气体中各物质的化学势等温式	(160)
8.4 理想混合气体的热力学性质	(161)
8.5 理想气体等温等压混合的规律	(162)
习题.....	(164)
第 9 章 溶液	(165)
9.1 溶液概述及溶液成分表示法	(165)
9.2 Raoult 定律	(166)
9.3 Henry 定律	(168)
9.4 Raoult 定律的图形表示	(170)
9.5 溶液组成与其平衡蒸气组成的关系	(170)
9.6 理想溶液	(171)
9.7 理想稀溶液	(173)
9.8 溶液的相平衡规律概述	(175)
9.9 凝固点降低定律	(175)
9.10 固体物质在液体中的溶解度定律.....	(179)
9.11 沸点升高定律.....	(181)
9.12 渗透压定律.....	(182)
9.13 稀溶液 4 种依数性之间的关系.....	(185)
9.14 分配定律.....	(186)
9.15 非理想溶液的蒸气压-组成图	(188)
9.16 Duhem-Margules 方程	(190)
9.17 二元溶液中两组分规律相关性的热力学证明.....	(190)
习题.....	(192)
第 10 章 化学反应的热力学量变	(195)
10.1 化学反应方程式.....	(195)
10.2 反应进度.....	(196)
10.3 化学反应体系的状态描述.....	(196)
10.4 化学反应体系的摩尔热力学量变.....	(198)
10.5 ΔH_m 与 T 的关系——Kirchhoff 公式.....	(200)
10.6 ΔH_m 与 p 的关系	(201)
10.7 Hess 定律	(202)
10.8 纯物质的标准摩尔生成热力学量.....	(203)
10.9 标准摩尔燃烧焓.....	(204)

10.10 $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 与 $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ 的关系	(205)
习题	(208)
第 11 章 相变热力学与相图	(210)
11.1 相律	(210)
11.2 Duhem 定理	(216)
11.3 单组分体系的相图	(217)
11.4 单组分体系相平衡的热力学	(220)
11.5 相变的类型	(234)
11.6 二组分体系相图概述	(236)
11.7 二组分体系气-液平衡相图	(236)
11.8 Kononov-Gibbs 定律	(240)
11.9 二组分体系的液-液平衡相图	(242)
11.10 二组分体系的液-固平衡相图	(244)
11.11 二组分体系相图的演变与组合	(249)
11.12 三组分体系的相图	(251)
11.13 相图概论	(255)
11.14 二组分体系相平衡的热力学	(256)
习题	(258)
第 12 章 化学反应的热力学	(263)
12.1 化学反应体系的热力学基本方程及化学亲和势	(263)
12.2 偏摩尔反应量	(266)
12.3 Maxwell 关系式和特性函数	(267)
12.4 化学亲和势与温度及压力的关系	(268)
12.5 化学反应的方向判据及平衡稳定条件	(269)
12.6 标准平衡常数及化学平衡等温式	(272)
12.7 标准摩尔焓函数及标准摩尔 Gibbs 自由能函数	(277)
12.8 平衡常数计算实例	(278)
12.9 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 求算式	(280)
12.10 平衡常数与温度的关系	(282)
12.11 平衡常数与压力的关系	(286)
12.12 物料比对产物平衡浓度的影响	(287)
12.13 惰性气体对化学平衡的影响	(288)
12.14 化学反应的耦合	(290)
12.15 化学反应体系的热容	(291)
12.16 理想体系化学平衡的热力学总结(平衡法)	(292)
习题	(294)

第 13 章 逸度与活度	(297)
13.1 气体物质的逸度及化学势等温式	(297)
13.2 求算逸度的普遍公式	(298)
13.3 气体纯物质逸度的求算法	(299)
13.4 气体混合物中各物质逸度的求算法	(303)
13.5 气体混合物中的化学平衡	(304)
13.6 非电解质溶液各物质的活度及化学势等温式	(305)
13.7 绝对活度	(310)
13.8 活度与温度及压力的关系	(310)
13.9 活度与逸度的关系	(311)
13.10 实际体系的相平衡及化学平衡	(312)
13.11 活度的测定及求算	(313)
13.12 超额函数	(319)
13.13 超额函数与活度系数的关系	(320)
13.14 几种特殊的混合物	(322)
13.15 溶剂的渗透系数	(324)
13.16 溶剂的偏摩尔量与渗透系数的关系	(326)
13.17 溶剂的渗透系数与溶质的活度系数之间的关系	(326)
13.18 溶液的相平衡规律	(327)
习题	(329)
第 14 章 相变和临界现象	(332)
14.1 一级相变的热力学解释	(332)
14.2 临界点的热力学理论	(338)
14.3 临界现象	(341)
14.4 临界指数	(342)
14.5 临界指数不等式	(346)
14.6 序参量	(349)
14.7 对称破缺	(351)
14.8 连续相变理论概述	(352)
14.9 气液临界现象的 van der Waals 理论	(354)
14.10 连续相变的 Landau 理论	(356)
14.11 Landau 理论在铁磁相变上的应用	(359)
14.12 标度理论	(361)
14.13 超临界流体萃取的热力学及技术	(364)
习题	(371)

目 录

第 15 章 平衡态唯象热力学的方法论	(373)
习题	(374)
附 录	(375)
附录 A 微分关系	(375)
附录 B 齐次函数及其 Euler 定理	(376)
附录 C Jacobi 行列式	(377)
附录 D Donkin 定理	(378)
附录 E 广义齐次函数	(379)
附录 F 主要物理量及符号	(381)
附录 G 一些物理和化学基本常数	(382)
附录 H 热力学数据手册	(382)
人名姓氏英汉对照	(383)

第1章 基本概念及热力学第零定律

1.1 热力学体系与环境

任何科学都是研究自然界特定客体的性质及规律的. 因此, 首先应当明确热力学研究的对象是什么意义下的客体. 热力学所研究的是处在一定已知宏观约束下, 由大量粒子组成的客体, 我们将它称为热力学体系. 宏观约束是指体系满足的宏观条件或者是对体系施加的限制, 它可用宏观参量描述. 粒子被限制在特定宏观几何界面的空间内是常见的一类宏观约束, 几何界面内的空间可以是体也可以是曲面(如表面相)和线(如金属丝), 它们分别用宏观参量体积 V 、面积 A 和长度 l 来描述. 如果体系处在温度为 T 的热源中, 而且边界是透热的, 其宏观约束可用温度 T 描述. 对于全同粒子体系, 若边界是不允许粒子透过的壁, 这一宏观约束可用粒子数 N 为常量描述. 体系的边界各式各样, 有刚性壁、活动壁、透热壁、绝热壁、只允许一种或几种物质透过的半透膜, 或粒子全部都能透过的界面等等. 体系的边界可以是实际的, 也可以是想象的. 我们必须明确体系的宏观约束, 热力学研究的并不是泛指一个事先什么也都不知道的客体. 组成热力学体系的粒子可以是原子、分子、离子、电子、光子以及其他粒子, 或是这些粒子的特定组合. 少数粒子的系统不能称为热力学体系. 那么, 构成热力学体系的粒子数及线度(空间大小)究竟应为多大呢? 一般没有严格确定的数值界线. 但是, 对于平衡态系统, 其界线可用系统中各个均匀部分达到热力学极限作为标志. 例如, 由 N 个全同粒子组成而体积为 V 的均匀平衡态系统, 当 $N \rightarrow \infty$ 时(即 N, V 都充分大), 若体系内任一局域の数密度 n 都趋于 N/V , 我们就说该系统达到了热力学极限. 在平衡态热力学中所讨论的大都是达到热力学极限的体系. 对于通常的体系, 其粒子数的量级为 10^{23} 个, 体积的量级为 $\text{cm}^3 \sim \text{m}^3$ (比原子、分子本身的尺度大很多). 这时, 热力学极限的条件是满足的.

热力学体系多种多样, 气、液、固等态的纯物质, 混合气体, 溶液, 合金, 化学反应体系, 气、液、固等形态彼此平衡共存的体系, 液体或固体的表面层、吸附层, 金属丝, 电池以及生物体等都可以构成重要的热力学体系.

热力学体系可由一个均匀的物质部分组成, 也可由多个均匀的物质部分组成. 每一个均匀的物质部分在热力学上称为一个相. 现在对均匀的含义作一说明. 对于被限制在特定几何空间内的物质, 若物质的分散度达到分子数量级, 而且在其内部任选两个容积相等的局域部分, 其所有的宏观性质都彼此相等, 则说此部分物质是均匀的. 实际上, 在地球重力场中, 任何看起来是均匀的物体, 严格而论都不均匀, 它们内部的宏观性质随高度连续变化, 实质上是连续体. 但是, 如果物体本身的线度不大时, 重力场导致的不均匀性是微不足道的. 对于通常所研究的热力学性质来说, 重力场的影响可忽略不计. 我们都是在这个意义上讲均匀的. 当然, 如果专门研究重力场的热力学, 就必须作为连续体进行处理. 本书中除特别指明外, 所研究的对象都是忽略引力作用的体系.

体系之外的客体称为该体系的环境. 不同体系, 可有不同的环境, 体系与它的环境可以相

互作用.有各式各样的环境,但地球、大气、海洋往往是环境的重要组成部分.热力学中经常运用热源这一概念.所谓热源,就是物质的量为无限大的客体,其热容也是无限大,当流出或流入有限的能量时,它的温度不会引起改变.热源是以地球、大气、海洋等客观实际物体为背景科学抽象出来的理想化物体.对实际事物作科学抽象形成的概念都是实际事物的近似代表.科学的抽象对任何科学都是离不开的,热力学也不例外.

体系可按它所处的宏观约束条件或者按它本身的某些特征进行分类.根据体系与环境之间能否交换能量与物质,热力学体系可分为:

孤立体系 体系与环境之间既不能交换物质也不能交换能量,即体系与环境之间不能进行任何相互作用.显然,这在实际上是不可能的.在地球上,目前还找不到一种材料能够隔离重力场的作用,因此,对于不考虑重力场的体系,只能认为我们所研究的问题与重力场无关.由此可知,我们是在近似(或极限)意义下应用孤立体系这一概念的.

封闭体系 通过体系与环境的边界可交换能量,但不能交换物质.

开放体系 通过体系与环境的边界能够交换物质.

这样的分类具有重要意义,因为热力学定律在这三种体系上的具体形式是不相同的.

此外,有时根据体系所包含的相态数目,可分为单相系和复相系;按所包含的组分数目,而分为一(或单)组分体系和多组分体系;按描写体系状态的独立变量数,又可分为单变量体系及多变量体系等.

体系与环境的划分并不是绝对的,而带有一定的人为性.原则上讲,对于同一问题,不论选哪个部分作为体系都可以解决,只是处理上有简便与繁琐之分.显然,要尽量选便于处理的部分作为体系.一般情况下,选什么部分作为体系是明显的,但在某些特殊场合下,选择便于问题处理的体系并非一目了然.确定体系是热力学解决问题程序中的第一步.

【练习1】 请对 r 种物质的均相体系阐述热力学极限的概念.

【练习2】 请分别举出孤立、封闭、开放体系各一实例,并阐述所举体系的边界应具备的特性.

1.2 平衡态与宏观量

本节讨论热力学体系的状态与性质.施加在体系上的宏观约束可有各种不同的类型,因而体系可呈现出各种不同特征的宏观状态(体系的宏观态具有多样性),原则上它们可区分为平衡态与非平衡态两大类.平衡态是指体系内各部分本身的宏观性质不随时间改变,而且不存在外界或内部的某些作用使体系内以及体系与环境之间有任何宏观流(物质流和能流)与化学反应等发生的状态.不满足上述条件者则为非平衡态.首先,体系的性质不随时间改变的态未必是平衡态,它可能是定态.例如,在两端加恒定温差形成稳定能量流的流体,其中任一局部区域的性质都不随时间而变,但存在有能流,故它是定态.在管道中稳定流动的流体也是定态,而不是平衡态.其次,体系不存在宏观流也未必是平衡态.例如, N_2 、 H_2 、 NH_3 的混合气体,在反应进行过程中可控制体系无宏观流,但体系的组成等却随时间而变,因而也不是平衡态.

平衡态是对宏观性质不随时间而变及无宏观流与化学反应而言的.从微观上看,平衡态体系内的每个粒子都在不停地运动着而且也有着性质的涨落(尽管很小).因此,平衡态实质上是一种统计的热动平衡.

本书所讨论的是由一相或多个相组成的特殊平衡态,也就是体系内各个相本身的宏观性质均匀的平衡态.这一附加条件意味着忽略力场所引起的不均匀性.

经验表明,“一个孤立体系,在足够长的时间内必将趋于唯一的平衡态,而且永不能自动地离开它”(平衡态公理).这就是说,平衡态是孤立体系的唯一吸引子.承认平衡态的存在是热力学中的一个假设,它是热力学体系具有状态函数的理论基础.平衡态是热力学的基本概念之一.

需要指出,自然界实际上都是非平衡态,平衡态只是非平衡态的一种极限态,是理想化了的状态.非平衡创造了世界,它的形态丰富多彩.像远离平衡下出现的时空有序结构,如多重态、化学振荡以及混沌等自组织现象就是突出的实例.探讨自然界的规律,从根本上说应该着重研究非平衡的问题(当然,近些年它已成为一个活跃的研究领域).既然如此,那么为什么在这里还要强调平衡态并专门讨论其热力学呢?原因可归结为三点:其一,也是最重要的,就是因为平衡态能近似地概括相当多的现象,具有广泛的实际价值.其二,平衡态热力学的规律应该是非平衡态热力学的极限情况,平衡态规律将有助于对非平衡态的研究.事实上,目前的非平衡态热力学就是在平衡态热力学基础上推广而发展的.其三,尽管现在非平衡态热力学有较大的发展,但还没有建立起一套完整而可行的系统理论.即便将来建立了,平衡态热力学也不会被抛弃,就如同相对论力学与量子力学建立后不会抛弃经典力学一样.

非平衡态热力学需要专著论述,本书专讨论平衡态热力学.因此,今后所说的状态,如不特别申明都是指各部分均匀的平衡态.

现在讨论热力学体系的平衡性质.热力学所讨论的不是体系内个别粒子的行为,而是组成体系的大量粒子集体表现出来的宏观性质.我们将表征体系以及体系对环境关系的所有宏观属性称为体系的宏观参量.它可分为外参量与内参量两种.体系的外参量取决于体系之外(不在体系内部)的物体位置的宏观参量.例如,体积就是一个常用的外参量(面积、长度也是外参量),因为它是由限制体系的外界物体的位置决定的.另外,力场强度(如电、磁场强度)也是体系的外参量,因为它们依赖于体系之外的场源(电荷、电流)所处的位置.因此,体系的外参量是外界物体坐标的函数.体系的内参量则不是如此,它是取决于组成体系粒子的运动与分布的宏观参量,例如温度、压力、内能等就是体系的内参量.当然,内参量也依赖于外参量.体系的内参量既取决于粒子的运动与位置,也取决于外参量的值.在热力学中讨论外参量的意义就在于作功总是与外参量的改变相联系的,每一种外参量对应着一种形式的功.

平衡态的热力学体系具有许许多多的宏观参量,但其中有一些并不是热力学揭示出来的,而是其他学科早已研究得知的物理量.例如,几何学中的体积、面积,力学中的压力、表面张力,电磁学中的电场强度、磁场强度,化学中的物质的量等等,热力学在其他学科成就的基础上,在揭示有关热现象规律的同时,发现体系还存在着一些新的性质,这些就是温度、内能和熵以及由它们衍生出来的焓、Helmholtz(亥姆霍兹)自由能、Gibbs(吉布斯)自由能、化学势等等,它们是热力学所特有的物理量.

热力学体系的宏观量实质上是一种统计性质,它们是相应微观量的统计平均值,都存在不同程度的涨落现象.但在平衡态热力学的理论中对涨落却完全不予考虑,并假设处在一定平衡态下的体系的宏观量都具有确定的数值,而且它们都可以用确定的连续函数表示.后者实质上是假设体系中的每一相都是连续体,这些假设与前述的平衡态公理以及下节中的状态公理构成了平衡态热力学理论的前提假设.

依据宏观量与物质的量的关系,宏观参量分为广度量与强度量^①.

表 1.1 化学热力学中的重要宏观参量

广度量 L		强度量 l	
名 称	符 号	名 称	符 号
体积	V	压力	p
面积	A	表面张力	γ
电量	Q	电动势	E
熵	S	热力学温度	T
物质 B 的量	n_B	物质 B 的化学势	μ_B
内能	U	摩尔内能	U_m
焓	H	摩尔焓	H_m
Helmholtz 自由能	F	体膨胀系数	α
Gibbs 自由能	G	等温压缩系数	κ
等压热容	C_p	摩尔等压热容	$C_{p,m}$
等容热容	C_V	摩尔等容热容	$C_{V,m}$

在一个由 r 种物质组成的平衡态均匀体相内,任取达热力学极限的一个部分 α ,其体积为 V_α ,所含各物质的量分别为 $n_i (i=1,2,\dots,r)$. 当 n_i 都扩大相同的 λ 倍时,若 α 部分的物理量 L 也随着扩大 λ 倍,则称 L 为广度量;若 α 部分的物理量 l 不随着改变,则称 l 为强度量. 对于只有体积为外参量的均相平衡态体系,若状态变量为 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$ (状态描述见下节),应用数学术语,广度量 L 是关于 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的一次齐函数;强度量 l 是关于 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的零次齐函数. 这就是说,物理量 L 和 l 若分别恒能满足下列关系则称 L 为体系的广度量, l 为体系的强度量.

$$L(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda L(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

$$l(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = l(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

顺便指出,广度量与强度量定义中的条件可以强化,只要在体系内将 α 部分中的任一物质 i 的量 n_i 扩大 λ 倍时,据热力学极限的条件即可推知所有其他物质的量也必然扩大相同的 λ 倍. 因此,所述定义中需要一个物质的量 n_i 扩大 λ 倍即可. 请读者对此结论加以论证.

广度量具有加和性,即体系的广度量是体系中各部分该量之和;强度量没有加和性,强度量在体系中的任一局域部分都相等. 现在对这两个重要的结论加以论证.

为简便起见,设均相体系由两种物质构成,它们物质的量分别为 n_1, n_2 , 并假设把体系任分为 α, β 两部分. 物质 1 和 2 在 α 部分物质的量为 n_1^α, n_2^α , 在 β 部分物质的量为 n_1^β, n_2^β . 体系及 α, β 部分的同一广度量为

$$L = L(T, p, n_1, n_2)$$

$$L^\alpha = L(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha)$$

$$L^\beta = L(T, p, n_1^\beta, n_2^\beta)$$

而同一强度量为

^① 高执棣. 广度量与强度量. 大学化学, 1992, 7(1): 26

$$l = l(T, p, n_1, n_2)$$

$$l^\alpha = l(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha)$$

$$l^\beta = l(T, p, n_1^\beta, n_2^\beta)$$

体系及 α, β 部分的物质的量之间存在着下列关系

$$n_1^\alpha + n_1^\beta = n_1, \quad n_2^\alpha + n_2^\beta = n_2$$

$$\frac{n_1^\alpha}{n_1} = \frac{n_2^\alpha}{n_2}, \quad \frac{n_1^\beta}{n_1} = \frac{n_2^\beta}{n_2}$$

根据广度量定义,得

$$\begin{aligned} L^\alpha &= L(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha) = L\left(T, p, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_1, \frac{n_2^\alpha}{n_2} n_2\right) \\ &= L\left(T, p, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_1, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_2\right) = \frac{n_1^\alpha}{n_1} L(T, p, n_1, n_2) \\ &= \frac{n_1^\alpha}{n_1} L \end{aligned}$$

同理,可得

$$L^\beta = \frac{n_1^\beta}{n_1} L$$

因此

$$L^\alpha + L^\beta = \frac{n_1^\alpha + n_1^\beta}{n_1} L = L$$

这就证明了广度量具有加和性的结论.

其次,根据强度量的定义,用上述类似的方法很容易得出

$$l^\alpha = l(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha) = l\left(T, p, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_1, \frac{n_2^\alpha}{n_2} n_2\right) = l\left(T, p, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_1, \frac{n_1^\alpha}{n_1} n_2\right) = l$$

$$l^\beta = l(T, p, n_1^\beta, n_2^\beta) = l\left(T, p, \frac{n_1^\beta}{n_1} n_1, \frac{n_2^\beta}{n_2} n_2\right) = l\left(T, p, \frac{n_1^\beta}{n_1} n_1, \frac{n_1^\beta}{n_1} n_2\right) = l$$

因此

$$l^\alpha = l^\beta = l$$

这就证明了强度量在均匀体系各个部分都相等的结论,它表明强度量与体系的量无关,即强度量无加和性.

显然,只有达到热力学极限的均相体系才有广度量与强度量的概念.广度量与强度量由实验确定,但在已经知道一些广度量与强度量的情况下也可进行推断.

任何两个广度量相除得一强度量,或者广度量乘以强度量仍为广度量.这个结论的论证留给读者,并请举实例进行验证.

体系的宏观量按其能否由实验直接测定而分为可测的量与不可测的量两类.表 1.1 所列出的宏观量中,内能 U 以及与其直接相关的 H, F, G, μ 等是不可测的量,因为它们的绝对值无法知道,除此之外的都是可测的量.

1.3 平衡态的宏观描写法及状态变量与状态函数

一个体系的状态如何描述也就是用什么量来刻画是个很考究的问题.体系的状态只能用它的性质及特征来刻画.一种最忠实(但笨拙)的描述方法就是将体系的全部性质与特征统统

都表明,这样体系的状态也就自然刻画清楚了.显然,这称不上是科学的描述法.

描写体系状态的方法与学科本身的特点密切相关.经典力学中用组成体系粒子的坐标与动量或者体系的广义坐标和广义动量描述体系的状态,这是状态的经典力学微观描述法.量子力学中用波函数描述的状态称为量子态,这是状态的量子力学微观描述法.统计力学中,用分布律描述体系的状态称为统计态,这是状态的统计描述法.热力学的特点是将体系作为整体进行研究的,通过对体系整体的直接观察与实验来揭示和阐明体系的宏观性质与规律,它是一种唯象理论.因此,用一组独立的宏观参量描述体系的态,这是状态的热力学描述法或宏观描述法.用一组独立的宏观参量描述的态称为宏观态.显然,体系状态的宏观描述不如统计描述,更不如微观描述那样精确,但它是必不可少的,正像热力学必不可少一样.宏观描述法具有直观与简练的优点,用来描述宏观态的宏观参量数目非常有限,即体系是少自由度系统.

经验表明,体系的各种宏观参量并不是彼此无关的,许多宏观参量之间存在着确定的关系(例如气体的物态方程).因此,描述一个体系的状态并不需要体系的所有宏观参量,只需要用少数彼此独立的宏观参量就够了.现在的问题是究竟一个体系有多少个彼此独立的宏观参量呢?只凭热力学不能回答这个问题,而是要根据具体体系以及所研究的问题由经验确定.大量事实表明,一个平衡态体系的独立宏观参量的数目是唯一的.对于均相体系,其数目与宏观上可逆的能量交换方式数及可改变的物种数之和相等.在宏观上,能量交换有功与热两种方式,而且功又有各种不同的形式.有一种外参量就有对应一种形式的功,但热却只是一种形式.由此可概括出如下的假设:“一个平衡态的均相体系,其独立宏观参量的数目 F 等于体系所含的可变物种数 R 与可逆功的形式数 ω (体系外参量数)之和再加 1.”(状态公理),用数学式表示为

$$F = R + \omega + 1$$

式中的 1 来源于以热的方式交换能量仅有一种形式.

若体系是多相系,就分别对各相用状态公理.下面我们举例加以说明.

【例 1】 单组分均相体系,如纯的气、液、固态物质.

在忽略重力场、表面相而且无电磁场存在的情况下,体系的平衡态用 3 个宏观参量就能完全确定,也就是说,只要 3 个独立的宏观量的数值确定后,体系的其他宏观量就不能任意改变了.或者说体系的其他宏观量是这 3 个用来描述状态的宏观参量的函数.若选用 T 、 p 、 n 描述体系的状态,则体系的任一宏观量 L 就是它们的函数,即

$$L = L(T, p, n)$$

例如理想纯气体的体积,其具体函数关系为

$$V = \frac{nRT}{p}$$

显然,对于 n 固定的理想气体,只需要两个独立的宏观量就能确定其状态.

【例 2】 多组分均相体系.

设体系含 r 种物质,它们的量分别为 $n_i (i=1, 2, \dots, r)$, 在忽略重力场、表面相并无电磁场的情况下,体系的状态用 $2+r$ 个独立的宏观参量就能完全确定,若选用 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$ 为描述体系状态的变量,则体系的任一宏观参量 L 就是它们的函数,即

$$L = L(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

例如理想混合气体的体积,其具体函数关系为

$$V = \left(\sum_i n_i \right) \frac{RT}{p}$$

若 $n_i (i=1, 2, \dots, r)$ 都固定, 则只需要两个独立的宏观量 T, p 就能完全描述体系的状态。

【例 3】复相体系平衡态的描述。

描写一个复相体系的平衡态就是分别对各个相的状态进行描述。因此, 描写一个复相体系平衡态的宏观量的数目就是描写其中各相状态的宏观量数目之和。

今以液态水和它的蒸气达平衡的体系为例加以说明。如果忽略气(g)、液(l)界面现象(表面相的广度性质一般远比两个体相的性质小得多), 这时为两相体系, 气相用 T^g, p^g, n^g 描写, 液相用 T^l, p^l, n^l 描写, 则这 6 个量就完全刻画了整个体系的状态。

如果还需要研究气、液界面相 s 的性质时, 界面相不能忽略, 这时即为单组分三相平衡的体系, 除了上面已经讨论过的气、液两个体相外, 还需要对界面相 s 的状态进行描述。界面相的状态也是 3 个量就能完全确定, 可选用 T^s, A, n^s 或 T^s, γ, n^s , 其中 A 为界面相的面积, 而 γ 为表面张力。这时体系的状态需要 9 个量才能完全确定。

如果还需要考虑重力场或者有电磁场存在时, 描述体系的变量数还要相应地增加。

本例表明, 同一个体系, 由于所研究的问题不同, 描述状态的变量数也就不同。所以, 描述一个体系状态的变量数有时需要根据研究的问题性质而定。

应当指出, 一个体系平衡态的完全描写应包括相态与变量两个方面。例如对水来说, 若用符号 $H_2O(T, p, n)$ 代表状态, 它不能对状态达到完全的刻画, 因为不知 H_2O 是气态还是液态或固态。通常用符号 $H_2O(g, T, p, n)$ 或 $H_2O(T^g, p^g, n^g)$ 表示水蒸气的状态, 这样, 状态就完全描写清楚了。当然, 在不会引起混乱时, 相态的符号可省略不写。

现在引入几个重要的概念。通常将联系均相体系平衡态各宏观量的关系式称为该体系的物态方程, 只有均相系才有物态方程。由体系的宏观量所描写的状态称为宏观态或称热力学状态, 而将用来描述热力学体系状态的独立宏观参量称为状态变量或热力学变量(坐标), 由这些变量所决定的体系其他宏观量称为体系的状态函数。状态变量的选择有一定的任意性, 因而状态变量与状态函数是相对的, 它们可以相互替换。但对于具体体系在研究给定的问题时, 状态变量的数目是确定的, 状态变量与状态函数也是热力学中的重要概念。在本节例 2 中, 体积 V 就是热力学变量 T, p, n_i 的状态函数, 而联系它们之间的关系式就是理想纯物质气体与理想混合物气体的物态方程。

关于化学反应体系状态的描述, 将在 10.3 节专题讨论。

1.4 热力学过程

体系在平衡态给不出多的信息, 只有通过它的运动变化才能有效地研究和揭示体系的性质及规律性。平衡态公理表明, 处于宏观平衡态的体系, 在与环境没有新的相互作用时它自己不能改变自身的宏观态。因此, 改变体系宏观平衡态需要体系与环境之间发生相互作用。由于作用的相互性, 因而相互作用的结果既能导致体系状态的改变, 同时也会改变环境的状态。

体系与环境之间的宏观相互作用有三种形式:

力学或机械相互作用 它是在广义力的作用下, 外参量改变时体系与环境通过作功的方式交换能量, 从而导致体系与环境的状态发生改变。