

高等学校环境类专业规划教材



物理化学

丁庆伟 主编

刘晓娜 王 婷 副主编



化学工业出版社

高等学校环境类专业规划教材

物理化学

丁庆伟 主 编

刘晓娜 王 婷 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是根据环境科学相关专业教学改革的形势和要求以及“教育部高等学校理科化学编审委员会”的有关文件和精神进行组织编写的。全书重点阐述了物理化学的基础概念和基本理论，内容包括绪论，热力学第一定律，热力学第二定律，化学平衡，溶液，相平衡，电化学基础，化学动力学基础，界面化学等。书中编入部分例题，便于读者巩固和理解所学知识，提高解题能力和应用能力；每章末列有习题，供读者练习。

本书可作为环境科学与工程、化学工程及相关专业的本科生、研究生教材或教学参考书，也可供环境安全、化学工程等领域的工程技术人员、科员人员和管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/丁庆伟主编. —北京: 化学工业出版社, 2016. 3
ISBN 978-7-122-26174-8

I. ①物… II. ①丁… III. ①物理化学 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 018257 号

责任编辑: 刘兴春

文字编辑: 林丹

责任校对: 王素芹

装帧设计: 孙远博

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 331 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.80 元

版权所有 违者必究

目 前 言

本书是根据环境科学相关专业教学改革形势和要求以及“教育部高等学校理科化学编审委员会”的有关文件和精神进行组织编写的。

20世纪以来,环境科学越来越受到全世界的关注并取得了辉煌的成就。在环境科学的发展过程中,化学成为环境科学持续发展的重要基础学科。物理化学作为化学学科中的一个重要分支,承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在环境类专业人才培养过程中发挥着极其重要的作用,面临着巨大的机遇和挑战。

当前,国内外大多数高校将化学专业使用的“物理化学”教材直接为环境类本科生使用,使得学生感觉公式太多、内容难理解,尤其在相对较少的授课时间里难于接受该课程的内容。因此本书针对环境专业特点,对物理化学的化学基本理论和基本公式等教材内容进行了改编;对环境专业本科阶段使用较少的理论和公式进行了简化。并确保可以从热力学和动力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性,使其成为一本“简单易学”的环境类专业使用的物理化学教材。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切且透彻,使整个理论系统脉络清晰,宏观理论与微观理论并重启发读者的创新思维 and 创新能力。本书各章通过安排适量的习题,有利于学生对所学知识和教学内容的理解。其中所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。本书是笔者在参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果,并根据笔者为环境科学专业讲授《物理化学》十几年的教学经验编写成的。

本书的编写是“山西省特色专业建设项目”的成果,是在太原科技大学环境科学教研室的全体教师努力下完成的。本书共九章,由丁庆伟任主编,刘晓娜、王婷任副主编,其中第一章、第九章由钱天伟执笔,第七章由刘晓娜执笔,第八章由王婷执笔,其余各章由丁庆伟执笔;全书最后由丁庆伟统稿、定稿。

限于编者水平和时间,书中疏漏和不当之处在所难免,望读者不吝指正,以便再版时修改和提高。

编者

2016年6月

目 前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学的学科概念及作用	1
1.2 物理化学研究的目的和内容	2
1.3 物理化学的研究方法	3
1.4 物理化学学习的要求和方法	5
第 2 章 热力学第一定律	6
2.1 概论	6
2.2 基本概念和术语	7
2.3 热力学第零定律和热平衡	10
2.4 热力学第一定律	10
2.5 功与过程	12
2.6 焓	15
2.7 热容	17
2.8 热力学第一定律对理想气体的应用	18
2.9 热化学	24
2.10 几种热效应	28
2.11 反应热与反应温度的关系——基尔霍夫定律	29
习题	31
第 3 章 热力学第二定律	33
3.1 自发过程	33
3.2 热力学第二定律的经典表述	35
3.3 卡诺定理	35
3.4 熵的概念	39
3.5 克劳修斯 (Clausius) 不等式与熵增加原理	41
3.6 熵变的计算	43
3.7 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	49
3.8 用 A 和 G 判断过程的方向性	51
3.9 ΔG 的计算	53
3.10 热力学函数间的重要关系式	57
3.11 单组分系统两相平衡—克-克 (Clausius-Clapayron) 方程	61

3.12	多组分单相系统的热力学——偏摩尔量	63
3.13	化学势	65
3.14	热力学第三定律——规定熵的计算	70
	习题	71
第4章	化学平衡	76
4.1	可逆化学反应	76
4.2	化学反应的平衡条件和平衡常数	77
4.3	平衡常数的影响因素及计算	82
4.4	多相化学平衡	88
4.5	平衡常数的组合	89
4.6	近似计算	90
	习题	91
第5章	溶液	94
5.1	引言	94
5.2	多组分系统的组成表示法	94
5.3	稀溶液中的两个经验定律	96
5.4	理想液态混合物	99
5.5	稀溶液及其组分化学势	103
5.6	不挥发性溶质稀溶液的依数性	106
5.7	非理想溶液	110
	习题	111
第6章	相平衡	113
6.1	引言	113
6.2	相律及其热力学推导	115
6.3	单组分系统的相平衡	117
6.4	二组分系统的相图及其应用	119
	习题	135
第7章	电化学基础	138
7.1	电解质溶液	139
7.2	可逆电池电动势及其应用	149
7.3	电解与极化	164
	习题	167
第8章	化学动力学基础	170
8.1	化学动力学的目的和任务	170
8.2	化学反应速率	171
8.3	化学反应的速率方程	172
8.4	具有简单级数的反应	174
8.5	反应级数的测定	178

8.6	几种典型的复杂反应	182
8.7	温度对反应速率的影响	186
8.9	链反应	190
	习题	193
第9章	界面化学	196
9.1	基本概念	196
9.2	表面吉布斯自由能和表面张力	197
9.3	弯曲表面的附加压力和蒸气压	201
9.4	液相界面的性质	205
9.5	固体表面的吸附	209
9.6	表面活性剂及其作用	215
	习题	218
附录	物理化学常用数据表	222
附录一	国际原子量表	222
附录二	国际单位制中具有专用名称导出单位	223
附录三	国际单位制的基本单位	223
附录四	用于构成十进倍数和分数单位的词头	224
附录五	不同温度下水的表面张力 γ	224
附录六	甘汞电极的电极电势与温度的关系	224
附录七	一些常见物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔热容 (100kPa)	224
附录八	标准电极电势 (298.16K)	226
参考文献	229

第 1 章 绪论

1.1 物理化学的学科概念及作用

人类认识自然，改造自然，最先是认识“火”，即燃烧现象开始的。从提出“燃素说”到“能量守恒及其转化定律”，差不多经历了两个世纪，而物理化学就是在 18 世纪开始萌芽的。18 世纪中叶，俄国科学家罗蒙诺索夫（1711—1765）最早曾使用过“物理化学”这一术语。到 1887 年，德国科学家奥斯特瓦尔德（1853—1932）和荷兰科学家范霍夫（1852—1911）合办的德文《物理化学杂志》创刊，从此，“物理化学”这一名称逐渐普遍被采用。

物理化学是化学科学的理论基础，是从物质变化的物理现象和化学现象的联系入手，应用物理学的观察、测量和数学的处理方法来研究 p 、 V 、 T 变化、相变化、化学变化等物质变化的普遍性规律的一门分支学科。

现代物理化学是研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的学科。涵盖从宏观到微观性质的关系规律、化学过程机理及其控制的研究。它是化学以及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础。对环境专业的学生来说，物理化学是一门重要的基础课程，是除无机化学、分析化学、有机化学以外的一门专业基础课程，同时又为其他专业课程的学习提供方法和理论指导，在基础课程和专业课程之间起着承上启下的枢纽作用。

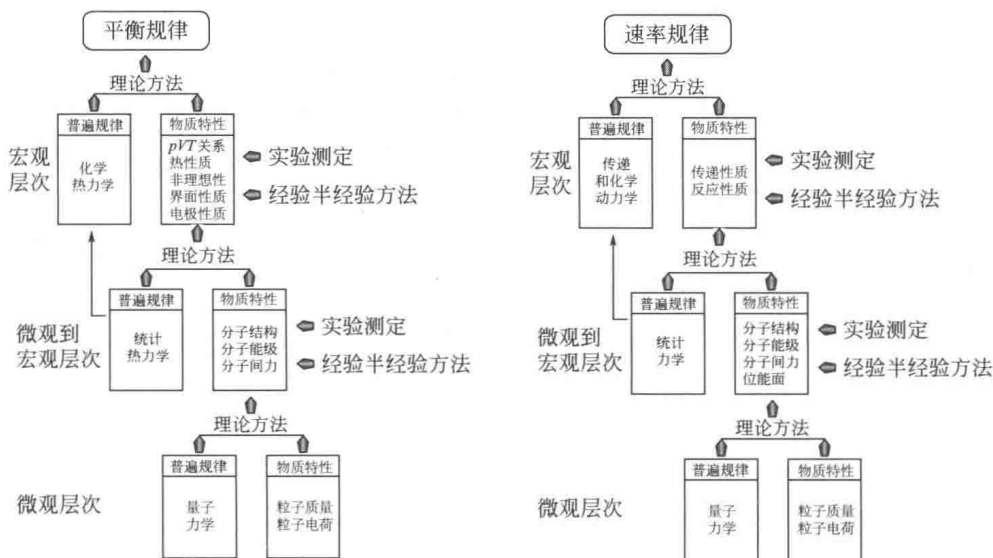


图 1-1 平衡规律和速率规律的研究方法

物理化学研究的两大规律是平衡规律和速率规律，这是物理化学的研究核心。

平衡规律：当系统的平衡态改变时，能量、体积和各物质的数量变化的规律。

速率规律：热量、动量和物质的传递以及化学反应中各物质的数量随时间变化的规律。

平衡规律和速率规律的研究方法如图 1-1 所示。

1.2 物理化学研究的目的是内容

一切学科都是为了适应一定社会生产的需要而发生和发展起来的。不同的历史时期则有不同的要求。在当今众多的研究学科中，化学已经成为一门中心学科，它与社会多方面的发展需要密切相关。作为化学的一个分支学科，物理化学自然也与其他学科（如生命科学、材料科学、环境科学等）之间有着密不可分的联系。物理化学亦可称为理论化学，它综合了研究化学反应规律的一系列基础理论知识，重点在于培养学生的科学思想方法及正确的逻辑推理能力。它的成就（包括理论和实验方法）大大充实了其他学科的研究内容和研究方法。这些学科的深入发展离不开物理化学。因此，研究物理化学的目的在于探讨物质变化的基本规律，并用以解决生产实践和科学实验中的有关问题。

(1) 物理化学研究的目的是任务 物理化学所担负的主要任务是探讨和解决下列几个方面的问题。

① 化学变化的方向和限度问题 化学反应在指定的条件下能否朝着预定的方向进行？如果该反应能够进行，则它将达到什么限度？外界条件如温度、压力、浓度等对反应有什么影响？如何控制外界条件使我们所设计的新的反应途径能按所预定的方向进行？对于一个给定的反应，能量的变化关系怎样？它究竟能为我们提供多少能量？这一类问题是属于化学热力学的范畴，它主要解决变化的方向性问题，以及与平衡有关的一些问题。所以，化学热力学为设计新的反应、新的反应路线提供理论上的支持。

② 化学反应的速率和机理问题 化学反应的速率究竟有多快？反应是经过什么样的机理（或历程）进行的？外界条件（如温度、压力、浓度、催化剂等）对反应速率有什么影响？怎样才能有效地控制化学反应、抑制副反应的发生，使之按我们所需要的方向和适当的速率进行？如何利用催化剂使反应加速等。这一类的问题构成了物理化学中的另一个部分即化学动力学。它主要是解决反应的速率和历程问题。

③ 物质结构和性能之间的关系 物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的。深入了解物质内部的结构，不仅可以理解化学变化的内因，而且可以预见在适当外因的作用下，物质的结构将发生怎样的变化。根据研究此类问题的方法和手段，又可分为结构化学和量子化学两个分支。结构化学的目的是要阐明分子的结构。比如研究物质的表面结构、内部结构、动态结构等。由于新的测试手段不断出现，测试的精度日新月异，为探索生物大分子、细胞、固体表面的结构等提供了有力的工具。量子化学是量子力学和化学相结合的学科，对化学键的形成理论以及对物质结构的认识起着十分重要的作用。特别是在有了电子计算机之后，通过对模型进行模拟计算，了解成键过程，从而可完成分子设计等任务。

以上三个方面的问题往往是相互联系、相互制约，而不是孤立无关的，本教材主要介绍前两个方面的内容。

(2) 物理化学研究的主要内容 物理化学研究的内容主要分成四大部分。

① 化学热力学——研究物质变化 (p 、 V 、 T 变化，相变化，化学变化) 的能量效应 (热和功) 和变化的方向和限度，即有关能量守恒和物质平衡的规律。

② 化学动力学——研究各种因素 (浓度、温度、催化剂等) 对化学反应速率的影响规律及反应机理。

③ 量子力学——物质结构，即物质性质与其结构关系。

④ 统计力学——利用统计分析方法研究各种因素 (浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电等) 对化学反应速率的影响规律及反应机理 (反应的具体步骤、元反应)。

此外还有结构化学、界面现象、胶体分散系统与粗分散系统、电解质溶液与电化学系统，其内容范畴和研究方法则从属于以上四大部分。

(3) 近代物理化学的发展趋势和特点 近几十年来，各类自然科学发展十分迅速而深入。化学与相邻学科间的关系起了根本性变化。物理学为人们提供了一些基本原理、方法和强有力的测试手段，大大扩展了化学的实验领域。化学理论在计算机科学发展的帮助下迅速发展。分子生物学的进展向化学提出了许多挑战性的问题，要求化学从分子水平上加以解释。诸如此类的新问题使得近代物理化学表现为下列发展趋势和特点。

① 从宏观到微观 量子力学发展使化学反应能够真正深入到了分子、原子的微观层次。微观领域的研究使得合成化学、结构化学和量子化学结合得更加密切。

② 从体相到表象 高分辨电镜技术的发展使人们有可能了解 5~10 个分子或原子层的表面层的状态，促进了表面化学和催化化学的发展。

③ 从静态到动态 激光技术和分子束技术的出现可以定量地研究具有指定量子态的反应粒子到指定量子态的产物粒子所发生的能量传递和跃迁等基元过程速率的动态信息。目前，分子反应动态学已成为非常活跃的学科。

④ 从定性到定量 测试手段的进步和计算机的出现使人们能用更精确的定量关系来描述物质的运动规律。

⑤ 从单一学科到边缘学科 学科的相互渗透和交叉使物理化学学科的研究领域不断扩大。

⑥ 从平衡态的研究到非平衡态的研究 由于在生物学、气象学、天体物理学等研究中事物的发生和发展都是不可逆过程，将热力学方法推广到不可逆过程将有广阔的发展前景。目前非平衡热力学已成为当前理论化学发展的前沿之一。

1.3 物理化学的研究方法

物理化学是探求化学内在的、普遍规律性的一门学科，是自然学科中的一个分支，其研究方法和一般的科学研究方法有着共同之处。物理化学理论的发展完全符合辩证唯物主义的认识论，注重实践，按照实践-认识-再实践的形式，往复循环，以致无穷。科

学的研究方法，首先是观察客观现象，在已有知识基础上，进行有计划地重现实验，这种重现实验可以人为地控制一些因素和条件，忽略次要因素抓住主要矛盾，从复杂的现象中找出规律性的东西。这是初步实践，然后根据实验数据，分析，归纳出若干经验定律。当然这种定律还只是客观事物规律性的描述，还不能了解这种规律性的本质和内在原因，这是初步认识或者叫感性认识。为了揭示这种定律的内在原因，就必须根据已知试验事实，通过归纳，演绎，提出假说或模型，根据假说作出逻辑性的推理，还可以预测客观事物新的现象和规律，如果这种预测能为多方面的实验所证实，则假说就成为理论，这可以看成是理性认识。但随着人们时间范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改造（新的科学仪器）又会不断提出新的问题和观察到新的现象，这就是再实践。如果新的事实与旧的理论发生矛盾，不能为旧理论所解释时，则必须对旧理论加以修正，甚至抛弃旧理论，建立新的理论，这就是再认识。这样人们对客观世界的认识又深入一步。任何一门科学都是由感性认识，积累经验，总结归纳提高到理性认识，理性认识又反过来指导实践成了推求未知事物的根据。物理化学的定律、理论较多，可以充分体会到辩证唯物主义的认识论，体会科学的研究方法。这些递进的循环使物理化学学科不断深入发展。

物理化学的研究方法除一般的科学方法外，还有自己特有的研究方法，这就是热力学方法、量子力学方法、统计热力学方法、化学动力学方法。可把它们归纳如下。

(1) 宏观方法 热力学方法属于宏观方法。热力学是以由大量粒子组成的宏观系统作为研究对象。从很多质点构成的客观系统为研究对象，以热力学第一定律和热力学第二定律为基础，经过严密的逻辑推理，建立了一些热力学函数，用来解决化学反应的方向和平衡，以及能量交换问题。在处理问题时采取宏观的办法，不需要知道系统的微观运动，不需要知道变化细节，只需知道起始和终了状态，通过宏观热力学量的改变就可以得到许多普遍性结论。采取热力学方法研究化学平衡、相平衡、反应热效应、电化学等都非常成功，结论可靠，是研究化学的最基本方法。

这一方法的特点是不涉及物质系统内部粒子的微观结构，只涉及物质系统变化前后状态的宏观性质。

(2) 微观方法 量子力学方法属于微观方法。量子力学是以个别的电子、原子核组成的微观系统作为研究对象，考察的是个别微观粒子的运动状态。将量子力学方法应用于化学领域，得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图象。量子力学与经典力学完全不同。构成分子的电子和原子核不遵从经典力学而服从量子力学规律。能量有一个很小单位。量子化物质具有波粒二象性，遵守薛定谔方程，用来研究分子内电子的运动规律。

(3) 微观方法与宏观方法间的桥梁 统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法即微观方法与宏观方法之间架起的一座金桥，把二者有效地联系在一起。从单个或少数粒子的运动规律来推断大量粒子所组成的系统规律，把构成宏观系统的各个微粒的运动做出一定的模型进行统计处理，从而解释宏观现象，认识其微观性质。例如，气体压力是一个宏观可测量，从微观角度看，它是大量分子与器壁碰撞后动量改变的统计平均结果。统计力学的方法把大量粒子构成的系

统的微观运动和宏观表现联系起来，根据分子的性质计算宏观热力学性质，使我们加深对热力学定律的认识。

(4) 化学动力学方法 主要研究反应速率和机理。任何反应总是通过分子间的瞬时接触交换能量或传递电子而完成的，过去由于实验手段的限制，人们很难追踪分子反应的细节，只能从总体上了解反应速率，得到动力学方程式来解释一些反应的规律，这属于客观反应动力学。近年来，实验手段的提高，X射线、激光器和大型计算机的应用，能够检测到百万分之一秒，甚至 10^{-12} s 的反应速率。许多快速反应，化学异构，光分解都可以进行测量；还可以设计成单个分子的碰撞，来检测产物，使研究水平达到了分子级，形成了分子反应动力学。

1.4 物理化学学习的要求和方法

物理化学内容较多，理论性较强，概念比较抽象，公式多。学好物理化学除需有较好的无机化学、有机化学及分析化学基础知识外，还必须掌握足够的物理及数学知识。具体学习方法有以下几个方面。

- ① 联系实际勤于思考，同一概念要反复学习。
- ② 主要公式自行推导，掌握公式和定律的使用条件和范围。
- ③ 注意领会解决实际问题的科学抽象方法。
- ④ 勤做练习，重视实验。

第 2 章 热力学第一定律

2.1 概论

19 世纪中叶，热力学的科学理论在实验的基础上得以建立。Joule（焦耳 James Prescott Joule, 1818—1889, 英国人）大约在 1850 年建立了能量守恒定律，在宏观系统的热现象领域中称为热力学第一定律。Kelvin（开尔文 Lord Kelvin, 原名 William Thomson, 1824—1907, 英国人）和 Clausius（克劳修斯 Rudolf Clausius, 1822—1888, 德国人）分别于 1848 年和 1850 年建立了热力学第二定律。这两个定律组成一个系统完整的热力学，是热力学的理论基础。

热力学第一定律和热力学第二定律是热力学的主要基础，是人类经验的总结，有着牢固的实验基础和严密的逻辑推理方法，也是物理化学中最基本的定律。在 20 世纪初又建立了热力学第三定律和热力学第零定律，使热力学更加严密完整。

热力学是解决实际问题的一种非常有效的重要工具。在生产实践中发挥着巨大的作用。例如氮肥是用量最多的一种化肥，但空气中大量的游离氮却无法直接利用。多少年来人们不得不在高温、高压下来合成氨，可是小小的豆科植物却具有固氮的本领。人们希望知道植物的固氮过程是如何进行的？了解其历程，就有可能把植物的固氮作用工业化。人工模拟生物固氮技术在理论上是可能的，但它是一个较为复杂的问题，需要做出巨大的努力，才能使可能性变为现实性。又例如在 20 世纪末进行了从石墨制造金刚石的尝试，所有的实验都以失败而告终。后来通过热力学的计算知道，只有当压力超过大气压力 15000 倍时，石墨才有可能转变成金刚石，现在已经成功地实现了这个转变过程。近年来，通过耦合反应，在低压下人工合成金刚石也取得了成功。

另外，利用热力学基本原理还可以指导超临界领域的萃取与反应，指导功能材料的合成等。这些例子都说明热力学在解决实际问题中的重要性。

2.1.1 热力学的研究对象

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。其研究对象主要如下。

① 各种物理变化、化学变化中所发生的能量效应。热力学发展初期，只涉及热和机械功间的相互转换关系，这是由蒸汽机的发明和使用引起的。现在，其他形式的能量如电能、化学能、界面能、辐射能等也纳入热力学研究范围。

② 一定条件下某种过程能否自发进行，若能进行，则进行到什么程度为止，即变化的方向和限度问题。

2.1.2 热力学的应用特性

① 广泛性：只需知道系统的起始状态、最终状态，过程进行的外界条件，就可进行相应计算，而无需知道反应物质的结构、过程进行的机理，所以能简易方便地得到广泛应用。

② 局限性：当然用热力学的方法来解决问题也有其局限性。主要表现在以下几个方面。

a. 由于热力学无需知道过程的机理，只研究宏观性质，所以它对过程自发性的判断只能是知其然而不知其所以然，只能停留在对客观事物表面的了解而不知其内在原因。

b. 由于热力学无需知道物质的结构，只对有大量质点的系统做研究，因而对系统的微观性质，即个别或少数分子、原子的行为，热力学无法解答。

c. 热力学所研究的变量中，没有时间的概念，不涉及过程进行的速度问题。热力学无法预测过程什么时候发生、什么时候停止以及过程的快慢问题。

2.2 基本概念和术语

2.2.1 系统和环境

在采用观察、实验等方法进行科学研究时，把确定的所要研究的对象，称为系统（以前也称作体系）。系统以外与系统密切相关并且可以与系统相互影响的部分叫做“环境”。系统是将某一事物的一部分划分出来作为研究对象的，系统和环境之间存在实际的或虚构的界面。如图 2-1 所示，我们可以把反应瓶内物质称“系统”，瓶子及其外部环境称“环境”；也可以把反应瓶内（包括反应瓶）物质称“系统”，瓶子外部环境称“环境”。“系统”与“环境”之间的“边界”可以是真实的物理界面 [图 2-1 (b)、(c)]，亦可以是虚构的界面 [图 2-1 (a) 中反应瓶口的虚线]。

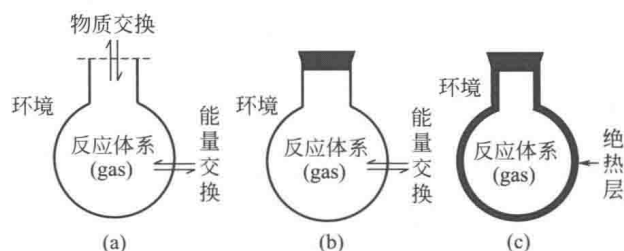


图 2-1 系统与环境的示意

2.2.2 系统的分类

根据系统与环境的联系，系统可分三类。

(1) 敞开系统 系统与环境中既有物质交换，也有能量交换 [图 2-1 (a)]。

(2) 封闭系统 系统与环境中没有物质交换，只有能量交换 [图 2-1 (b)]。

(3) 隔离（孤立）系统：系统与环境中既无物质交换，也无能量交换 [图 2-1 (c)]。

2.2.3 系统的性质

(1) 广延性质 (或称容量性质) 数值上与系统中物质的数量成正比, 有加和性, 如体积、质量、热力学能等。

(2) 强度性质 数值与系统中物质的数量无关, 无加和性, 取决于系统自身的特性, 整个系统的强度性质值与各部分性质值相同, 如温度、密度、浓度、压力等。

2.2.4 状态和状态函数

(1) 状态 是指某一热力学系统的物理性质和化学性质的综合表现。当我们说系统处于一定的状态时 (有时简称定态), 系统的性质只取决于它现在所处的状态而与其过去的历史无关, 这些宏观性质中只要有任意一个发生了变化, 我们就说系统的热力学状态发生了变化。

(2) 状态函数 确定 (规定) 系统状态的性质称为系统的状态函数。若外界条件不变, 系统的各种性质就不会发生变化。而当系统的状态发生变化时, 它的一系列性质也随之而改变, 改变多少, 只取决于系统开始和终了的状态, 而与变化时所经历的途径无关。无论经历多么复杂的变化, 只要系统恢复原状, 则这些性质也恢复原状, 在热力学中, 把具有这种特性的物理量叫做状态函数, 如质量 (m)、温度 (T)、压力 (P)、体积 (V)、浓度 (c)、黏度 (η)、折射率 (n) 等。即系统在不同状态下有不同的状态函数, 相同的状态下有相同的状态函数。状态函数在数学上具有全微分的性质, 可以按全微分的关系来处理。

2.2.5 状态方程

系统状态函数之间的定量关系式称为系统的状态方程, 例如 $PV=nRT$ 就是理想气体的状态方程。热力学定律虽具有普遍性, 但却不能导出系统的状态方程, 它必须由实验来确定。人们可以根据对系统分子内的相互作用的某些假定, 用统计的方法, 推导出近似的状态方程, 其正确与否仍要由实验来验证。

2.2.6 过程与途径

(1) 过程 在一定环境条件下, 系统发生由始态到终态的变化, 我们称系统发生了一个热力学过程, 简称过程。

常见的过程如下。

① 等温过程 系统的状态在变化“过程”中, 从状态 1 变到状态 2, 变化始态和终态的温度不变, 且等于环境温度。

② 等压过程 系统的状态在变化“过程”中, 从状态 1 变到状态 2, 变化始态和终态的压力保持不变, 且等于环境压力。

③ 等容过程 系统的状态在变化“过程”中, 从状态 1 变到状态 2, 变化始态和终态的体积保持不变。

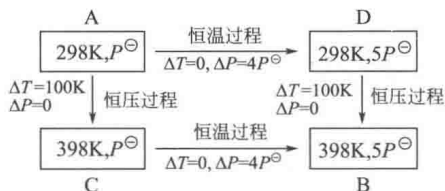
④ 绝热过程 系统在变化过程中与环境间没有热的交换, 或者是由于有绝热壁的存在,

或者是因为变化太快而与环境间来不及热交换，或热交换量极少可近似看作是绝热过程。

⑤ 循环过程 系统由某一起始状态（始态）出发，经过一系列的状态变化过程，最终又回到原来的始态（即所有的状态函数都回到始态），这叫循环过程。

(2) 途径 系统由某一状态（始态）变化到另一状态（终态），可以经过不同的方式（变化线路），称为不同的“途径”。与“过程”相比，“途径”通常意味着状态函数变化线路的多种选择性。

例如，封闭系统中，从状态 A → 状态 B 的变化：



状态 A → 状态 B 可以有不同的变化“途径”，如 A → C → B；A → D → B。

2.2.7 热力学平衡

如果系统中各状态函数均不随时间而变化，我们称系统处于热力学平衡状态。严格意义上的热力学平衡状态应当同时具备 4 个平衡。

(1) 热动平衡 在系统中没有绝热壁存在的情况下，系统的各个部分温度相等。

(2) 力学平衡 系统中各部分之间没有不平衡力的存在，即不考虑重力场影响的情况下，系统各部分的压力相等。

(3) 化学平衡 当个物质之间有化学反应时，系统各部的组成不随时间而变化，处于化学动态平衡。

(4) 相平衡 当系统不止一个相时，各相之间的物质分布达到动态平衡，各相的组成和数量不随时间而改变。

2.2.8 热和功

人们经过长期的探索，对热的本质从“热质说”到现在统一的认识经历了较长期的时间。现在我们知道热是物质运动的表现形式之一，它与分子的无规则运动相关，当温度不同的物体相接处时，就可能通过分子无规则运动的分子碰撞而交换能量，经由这种方式传递的能量就是热，用符号 Q 表示。热力学的研究规定当系统吸热时， Q 取正值，反之 Q 取负值。

热力学中，把除热以外的其他各种形式被传递的能量都叫做功，如体积功、表面功、电功等，用符号 W 表示。功的取号采用 IUPAC^①1990 年推荐的方法：系统得到功时， W 取正值，反之取负值。

热和功都是被传递的能量，都具有能量的单位，热和功的单位都是能量单位 J（焦耳），但都不是状态函数，它们的变化值与具体的变化途径有关。所以，微小的变化值用符号“ δ ”

^① 这是 International Union of Pure and Applied Chemistry 的字首缩写，即国际纯粹与应用化学联合会，成立于第一次世界大战结束后的次年，即 1919 年。中国化学会于 1979 年正式加入该协会。

表示，以区别于状态函数用的全微分符号“d”。几种功的意义和表达式见表 2-1。

表 2-1 几种功的意义和表达式

功的种类	强度性质	广延性质的改变	功的表示式 δW
机械功	F (力)	dl (位移)	Fdl
电功	E (外加电位差)	dQ (通过的电量)	EdQ
反抗地心引力的功	mg (质量 \times 重力加速度)	dh (高度的改变)	$mg dh$
膨胀功	P_e (外压)	dV (体积的改变)	$-P_e dV$
表面功	γ (表面张力)	dA (面积的改变)	γdA

2.3 热力学第零定律和热平衡

温度的概念最初来源于生活，但仅凭肢体的主观感觉在判断物体的冷热程度时常常得出错误的结果。例如，冬天在室外用手触摸铁器和木器会感到铁器比木器更冷，其实两者的温度是一样的。这就需要对温度给出严格的定义，从而定量地表示物体的温度。

设想把三个系统 A 、 B 和 C 放在一起，先把 A 和 B 用绝热壁（刚性不导热的界壁）隔开，而它们分别通过导热壁（理想的导热界壁）与 C 接触，直到 A 、 B 分别和 C 建立热平衡 [如图 2-2 (a)]；然后，在 A 和 B 之间换成导热壁， A 、 B 与 C 之间换成绝热壁 [如图 2-2 (b)]，则观察不到 A 、 B 的状态发生任何变化，表明这两系统也已处于热平衡。

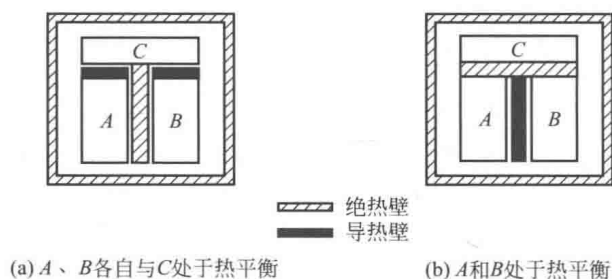


图 2-2 热力学第零定律示意

经过大量的实验事实的总结和概括得出：如果两个系统分别和处于确定状态的第三系统达到热平衡，则这两个系统彼此也将处于热平衡。这个热平衡的规律就成为热平衡定律或热力学第零定律。

热力学第零定律的实质是指出了温度这个状态函数的存在，它非但给出了温度的概念，而且给出了比较温度的方法。在比较各个物体的温度时，不需要将各物体直接接触，只需将一个作为标准的第三系统分别与各个物体相接触达到热平衡，这个作为第三物体的标准系统就是温度计。

2.4 热力学第一定律

能量不能凭空产生，也不能凭空消灭，这一原理早就为人们所认识。但在 19 世纪中叶以前，能量守恒这一原理还只是停留在人们的直觉之上，一直没有得到精确的实验