

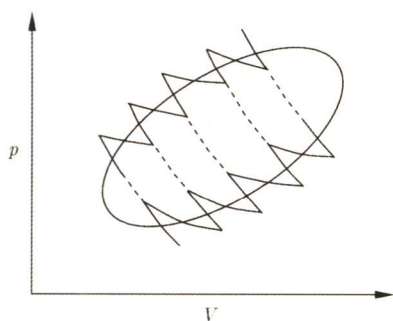


Physical Chemistry

物理

化学

主编 王险峰



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

物 理 化 学

主 编：王险峰

副主编：胡 芳

编 者：习保民 黎文海 阮秀琴

吴 芸 胡胜华 孟 卫

张建强 杨传波 王 琛

黄 山

东南大学出版社

内 容 提 要

本书共 9 章,涉及化学热力学和化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学等内容。

本书是为了适应现代学生的阅读习惯和教学要求而编写的。教材采用新式排版;叙述语言简洁明快;尽量减少繁琐的数学推导;公式的应用条件交待清楚;增加了相同知识点应用的频度。同时增加了大量的例题;加强了物理化学方法论表述;在每个知识点的后面附加相应的练习题,便于学生的课后自学和预习。另外附录了 3 套模拟试题,便于学生测试自己的掌握程度。

本书主要供高等医药院校医药专业成人本科生使用,也可供在校全日制学生及相关专业人士学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 王险峰主编. —南京:东南大学出版社,
2006. 6

ISBN 7-5641-0470-8

I. 物... II. 王... III. 物理化学—医学院校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 065947 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 江苏兴化印刷厂印刷

·开本:787mm×1092mm 1/16 印张:19.75 字数:518 千字

2006 年 7 月第 1 版

2006 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—9000 册

定价:28.00

(凡因印装质量问题,请直接向出版社读者服务部调换。电话:025—83792328)

前 言

21 世纪中叶,中国将发展成为一个中等发达的国家,对我国的高等教育提出更高的要求;2005 年,中国的高等教育毛入学率已达到 19%,至 2040 年我国的高等教育将进一步大众化,达到 40%。物理化学处于两难境地,既要满足精英化的要求,也要满足大众化的要求,物理化学教育面临前所未有的挑战,物理化学教材必须革新以适应新的挑战,这就是本教材编写的根本目的。

在学生中都流传一种“四大名捕”的说法,物理化学就居于四大名捕之首。编者认为这种说法源于物理化学异乎寻常的难度,和中国学生的学习方法和学习特点密切相关。新中国的教育制度源于前苏联,各个学科分门别类,体系庞大而严密。物理化学可以说是化学、物理和数学的交叉学科,即使是数学、物理和化学都很好的学生,对物理化学心怀恐惧者依然有人在。个中原因是多数学生为学习而学习,看不到学习之外的东西,不会理论联系实际。不会用数学来抽象化学问题,不会用物理处理化学问题。“欲消灭此种现象,舍多解习题外别无他法”(傅鹰语)。因此,本教材基本上每小节后都配有相应少而精的习题。附录中亦编有多套水平测试题。除此之外,基本上在每一个重要的知识点都配有相应的例题,使学生解题时有所参考。

中国的高等教育已经进入大众化时代,为适应时代的要求,笔者试着进行相应的变革。在物理学中,有一门课程称为“普通物理”,本书在编撰的过程遵循这种“普通物理”风格,尽量避免艰深复杂的数学,突出物理化学性质,树立鲜明的物理化学图像。全文叙述语言更加口语化,对物理化学概念、原理尽量多角度阐释,配附更多的插图与表格,解题过程尽量详尽和标准化。对于必须掌握的物理化学方法、概念和原理在全书中有意重复以强化物理化学方法论的教学。

知识经济时代的来临,高品位的不断创新成为其主要特征,理论基础的重要性更加突出。物理化学号称理论化学,在培养学生理论素养方面负有重要责任。因此,编者在编撰过程中更加注意知识体系的完整性,对某些传统概念做了最新阐释与说明,适当介绍最新科技,为进一步的学习留下必要的窗口。

物理化学从诞生至今已有数百年历史,其基本内容十分成熟,因此本书遵循传统的物理化学框架,只在内容的表述和取舍方面进行了一定程度的革新,但离编者心目中的《普通物理化学》尚有不小的距离,还需要进一步的努力。欢迎广大教师、学生在使用本教材的过程中提出宝贵意见。参加本书编写的有王险峰、胡芳、习保民、黎文海、阮秀琴、吴芸、胡胜华、孟卫、张建强、杨传波、王琛、黄山,王险峰负责全书统筹编定。曹风歧教授、黄山教授和徐开俊教授对本书的编写提出了许多宝贵意见,花建华老师对本书的编写工作提供了大力支持,在此一并表示感谢。

编者

2006 年春于金陵

目 录

1	热力学第一定律	(1)
1.1	热力学概论	(1)
1.1.1	热力学的研究对象和内容	(1)
1.1.2	热力学方法及其优缺点	(1)
1.2	热力学基本概念	(2)
1.2.1	体系与环境	(2)
1.2.2	体系的热力学性质	(3)
1.2.3	热力学平衡态	(3)
1.2.4	热力学状态	(4)
1.2.5	过程与途径	(6)
1.2.6	热和功	(7)
1.3	热力学第一定律	(7)
1.3.1	内能(热力学能)	(7)
1.3.2	热力学第一定律	(8)
1.4	体积功与可逆过程	(9)
1.4.1	体积功	(9)
1.4.2	功与过程	(10)
1.4.3	可逆过程与不可逆过程	(10)
1.4.4	热力学坐标系	(12)
1.5	恒容热、恒压热与 ΔU 、 ΔH	(12)
1.5.1	恒容热与 ΔU	(12)
1.5.2	恒压热与 ΔH	(12)
1.6	热容	(13)
1.6.1	热容	(13)
1.6.2	恒压热容与恒容热容	(13)
1.6.3	$C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	(14)
1.6.4	$C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 与温度的关系	(14)
1.7	理想气体的热力学性质	(15)
1.7.1	Joule 实验	(15)
1.7.2	理想气体的内能与焓	(16)
1.7.3	理想气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$	(17)
1.8	理想气体的绝热过程	(18)
1.8.1	理想气体的绝热可逆过程	(18)

1.8.2	理想气体的绝热不可逆过程	(19)
1.9	纯物质的相变化	(20)
1.9.1	相变	(20)
1.9.2	相变焓与温度的关系	(21)
1.10	实际气体的节流膨胀	(22)
1.10.1	Joule-Thomson 节流膨胀实验	(22)
1.10.2	节流过程的热力学特征	(22)
1.11	化学反应的热效应	(24)
1.11.1	反应进度	(24)
1.11.2	化学反应的热效应	(24)
1.11.3	热化学方程式	(25)
1.12	Hess 定律及其应用	(25)
1.12.1	Hess 定律	(25)
1.12.2	标准摩尔生成焓	(26)
1.12.3	标准摩尔燃烧焓	(27)
1.12.4	溶解焓与稀释焓	(28)
1.13	焓变化与温度的关系	(29)
1.13.1	反应焓与温度的关系	(29)
1.13.2	纯物质相变焓与温度的关系	(29)

2 热力学第二定律..... (31)

2.1	热力学第二定律的文字表述	(31)
2.1.1	热力学第一定律的局限性	(31)
2.1.2	自发过程的共同特征	(31)
2.1.3	热力学第二定律的文字表述	(32)
2.2	热力学第二定律的熵表达	(32)
2.2.1	Carnot 循环与 Carnot 定理	(32)
2.2.2	Clausius 不等式	(33)
2.2.3	熵增加原理与熵判据	(34)
2.3	熵变的计算	(35)
2.3.1	环境熵变的计算	(35)
2.3.2	等温过程中熵变的计算	(35)
2.3.3	变温过程中熵变的计算	(37)
2.4	热力学第三定律	(40)
2.4.1	热力学第三定律	(40)
2.4.2	规定熵	(40)
2.4.3	化学反应的熵变化及其与温度的关系	(40)
2.5	Gibbs 自由能与 Helmholtz 自由能	(42)
2.5.1	热力学第一定律和热力学第二定律联合表达式	(42)
2.5.2	Helmholtz 自由能	(42)

2.5.3	Gibbs 自由能	(42)
2.6	过程的自发性与可逆性判据	(43)
2.6.1	熵判据	(43)
2.6.2	内能判据	(43)
2.6.3	焓判据	(43)
2.6.4	Helmholtz 判据	(43)
2.6.5	Gibbs 判据	(44)
2.7	热力学的重要关系式	(44)
2.7.1	热力学函数间的关系	(44)
2.7.2	热力学基本方程	(44)
2.7.3	特性函数和特征变量	(45)
2.7.4	Maxwell 关系式	(46)
2.7.5	ΔG 与温度的关系	(46)
2.8	ΔG 的计算	(47)
2.8.1	理想气体等温过程 ΔG 的计算	(47)
2.8.2	相变过程 ΔG 的计算	(47)
2.8.3	化学反应过程 ΔG 的计算	(48)
3	多组分溶液热力学	(50)
3.1	组成的表示方法	(50)
3.1.1	物质的量分数 x_B	(50)
3.1.2	质量摩尔浓度 m_B	(50)
3.1.3	物质的量浓度 c_B	(50)
3.1.4	质量分数 w_B	(50)
3.2	偏摩尔量与化学势	(51)
3.2.1	偏摩尔量	(51)
3.2.2	化学势	(52)
3.2.3	化学势判据	(52)
3.3	Raoult 定律与 Henry 定律	(54)
3.3.1	Raoult 定律	(54)
3.3.2	Henry 定律	(54)
3.3.3	稀溶液与理想溶液	(55)
3.4	理想气体的化学势	(56)
3.4.1	纯理想气体的化学势	(56)
3.4.2	理想气体混合物中各组分的化学势	(56)
3.5	实际气体的化学势	(57)
3.5.1	纯实际气体的化学势	(57)
3.5.2	实际气体混合物中各组分的化学势	(57)
3.6	理想溶液中物质的化学势	(58)
3.7	稀溶液中物质的化学势	(58)

3.7.1	稀溶液中溶剂的化学势	(58)
3.7.2	稀溶液中溶质的化学势	(59)
3.8	实际溶液中物质的化学势	(59)
3.8.1	实际溶液中溶剂的化学势	(59)
3.8.2	实际溶液中溶质的化学势	(59)
3.9	溶液的依数性	(60)
3.9.1	凝固点降低	(61)
3.9.2	沸点升高	(61)
3.9.3	渗透压	(62)

4 化学平衡..... (64)

4.1	化学反应的方向	(64)
4.2	化学反应的限度	(65)
4.2.1	化学反应等温方程式	(65)
4.2.2	化学反应平衡常数	(65)
4.3	温度对化学平衡的影响	(69)
4.4	压力对化学平衡的影响	(73)
4.4.1	压力对理想气体反应平衡的影响	(73)
4.4.2	压力对凝聚态反应平衡的影响	(73)
4.5	惰性气体对化学平衡的影响	(75)
4.5.1	恒温、恒容下加入惰性气体	(75)
4.5.2	恒温、恒压下加入惰性气体	(75)
4.6	物料比对产物平衡浓度的影响	(75)

5 多相平衡..... (77)

5.1	Gibbs 相律	(77)
5.1.1	基本概念	(77)
5.1.2	Gibbs 相律	(78)
5.2	单组分体系相图	(79)
5.2.1	水的相图	(79)
5.2.2	单组分体系两相平衡时的 p - T 关系	(80)
5.3	理想完全互溶双液体系	(82)
5.3.1	压力-组成图	(82)
5.3.2	温度-组成图	(82)
5.3.3	杠杆规则	(83)
5.4	非理想的完全互溶双液体系	(85)
5.4.1	一般偏差体系与最大偏差体系	(85)
5.4.2	精馏原理	(86)
5.5	部分互溶双液体系	(88)
5.5.1	部分互溶双液体系的液-液相图	(88)

5.5.2	部分互溶双液体系的气-液相图	(89)
5.6	完全不互溶的双液体系	(91)
5.6.1	完全不互溶双液体系的温度-组成图	(91)
5.6.2	完全不互溶双液体系的压力-温度图及水蒸气蒸馏	(92)
5.7	简单低共熔体系	(93)
5.8	固态互溶体系	(94)
5.8.1	固态完全互溶体系	(94)
5.8.2	固态部分互溶体系	(96)
5.9	有化合物生成的体系	(97)
5.9.1	生成稳定化合物的体系	(97)
5.9.2	生成不稳定化合物的体系	(97)
5.10	三组分体系的浓度表示法	(98)
5.11	三组分水-盐体系	(100)
5.11.1	固体是纯盐的体系	(100)
5.11.2	生成水合物的体系	(100)
5.11.3	生成复盐的体系	(100)
5.12	液态部分互溶三组分体系	(102)
6	电化学	(104)
6.1	电解质溶液的导电机理	(104)
6.1.1	导体的分类	(104)
6.1.2	电化学装置	(104)
6.1.3	电解质溶液的导电机理	(105)
6.2	Faraday 定律	(105)
6.3	离子的电迁移	(107)
6.4	电解质溶液的导电能力	(108)
6.4.1	电导	(108)
6.4.2	电导率	(108)
6.4.3	摩尔电导率	(108)
6.4.4	极限摩尔电导率	(109)
6.4.5	离子独立移动定律	(110)
6.5	电解质溶液电导测定的应用	(112)
6.5.1	水的纯度的检测	(112)
6.5.2	弱电解质电离度和电离平衡常数的测定	(112)
6.5.3	难溶盐溶解度的测定	(113)
6.6	强电解质溶液理论	(114)
6.6.1	强电解质的平均活度和平均活度系数	(114)
6.6.2	强电解质溶液的离子互吸理论	(115)
6.7	电极与电池	(116)
6.7.1	电极的类型	(116)

6.7.2	可逆电池与不可逆电池	(118)
6.7.3	电池的表达式	(118)
6.7.4	电池图式与电池反应式的“互译”	(119)
6.8	电池电动势产生的机理	(120)
6.8.1	电极-溶液界面电势差	(120)
6.8.2	液体接界电势差	(121)
6.9	可逆电池热力学	(123)
6.9.1	Nernst 方程	(123)
6.9.2	可逆电池热力学	(123)
6.10	电池电动势的测量与电极电势的确定	(125)
6.10.1	电池电动势的测量	(125)
6.10.2	电极电势的确定	(126)
6.11	电池的类型	(129)
6.11.1	化学电池	(129)
6.11.2	浓差电池	(130)
6.12	电动势测定的应用	(131)
6.12.1	判断反应的方向	(131)
6.12.2	测定反应的平衡常数	(131)
6.12.3	求难溶盐的溶度积	(131)
6.12.4	测定溶液的 pH	(132)
6.12.5	电池的标准电动势的测定及电解质平均活度系数	(133)
6.13	化学电源	(135)
6.13.1	化学电源的基础知识	(135)
6.13.2	一次电池	(136)
6.13.3	二次电池	(137)
6.13.4	燃料电池	(139)
6.14	电极的极化	(139)
6.14.1	分解电压	(139)
6.14.2	电极的极化	(140)
6.14.3	极化的类型	(141)
6.15	电化学势与膜电势	(144)
7	化学动力学	(146)
7.1	化学反应速率	(146)
7.1.1	化学反应速率的表示方法	(146)
7.1.2	化学反应速率的测定方法	(147)
7.2	化学反应速率方程	(147)
7.3	基元反应	(148)
7.3.1	基元反应与总包反应	(148)
7.3.2	反应分子数	(148)

7.3.3	质量作用定律	(148)
7.4	简单级数反应	(150)
7.4.1	零级反应	(150)
7.4.2	一级反应	(151)
7.4.3	二级反应	(153)
7.4.4	三级反应	(155)
7.4.5	简单级数反应的规律	(155)
7.5	反应级数的确定	(156)
7.5.1	积分法	(156)
7.5.2	微分法	(158)
7.5.3	半衰期法	(159)
7.5.4	孤立法	(160)
7.6	温度对反应速率的影响	(162)
7.6.1	Arrhenius 公式	(162)
7.6.2	活化能的意义	(162)
7.6.3	恒温法预测药物贮存期	(163)
7.7	典型复杂反应	(164)
7.7.1	对峙反应	(164)
7.7.2	平行反应	(166)
7.7.3	连续反应	(168)
7.7.4	链反应	(170)
7.8	溶液中的反应	(172)
7.8.1	笼效应	(172)
7.8.2	扩散控制与活化控制	(173)
7.8.3	溶剂效应与原盐效应	(174)
7.9	光化学反应	(175)
7.9.1	光化学定律	(175)
7.9.2	光化学反应的特点	(176)
7.10	催化反应	(177)
7.10.1	催化作用的基本原理	(177)
7.10.2	均相酸碱催化	(179)
7.10.3	酶催化	(181)
7.11	简单碰撞理论	(184)
7.11.1	简单碰撞理论简介	(184)
7.11.2	简单碰撞理论的评价	(184)
7.12	过渡态理论	(186)
7.12.1	过渡态理论简介	(186)
7.12.2	过渡态理论的评价	(187)
8	表面化学	(188)

8.1	比表面 Gibbs 自由能与表面张力	(188)
8.1.1	比表面 Gibbs 自由能和表面张力	(188)
8.1.2	表面热力学	(189)
8.1.3	影响表面张力的因素	(190)
8.1.4	比表面积	(191)
8.2	弯曲液面的附加压力	(193)
8.2.1	附加压力	(193)
8.2.2	附加压力的 Laplace 方程	(193)
8.3	曲率对液体饱和蒸气压的影响	(194)
8.3.1	Kelvin 公式	(194)
8.3.2	微小晶体的溶解度	(195)
8.4	毛细现象与毛细凝聚现象	(196)
8.4.1	毛细现象	(196)
8.4.2	毛细凝聚现象	(197)
8.5	几种亚稳状态	(198)
8.5.1	过饱和蒸气	(198)
8.5.2	过热液体	(198)
8.5.3	过冷液体	(199)
8.5.4	过饱和溶液	(199)
8.6	润湿与铺展	(199)
8.7	溶液的表面吸附	(201)
8.7.1	溶液的表面张力等温线	(201)
8.7.2	溶液的表面吸附	(202)
8.7.3	表面活性剂溶液的表面结构	(203)
8.8	表面活性剂	(206)
8.8.1	表面活性剂的分类	(206)
8.8.2	表面活性剂的特征	(208)
8.8.3	胶束	(210)
8.8.4	表面活性剂的几种作用	(213)
8.9	气体在固体表面上的吸附	(215)
8.9.1	气-固吸附的基本知识	(215)
8.9.2	Langmuir 吸附等温式	(219)
8.9.3	Freundlich 吸附等温式	(222)
8.9.4	BET 多分子层吸附等温式	(223)
9	胶体化学	(226)
9.1	分散体系	(226)
9.1.1	分散体系的分类	(226)
9.1.2	胶体分散系的基本特点	(227)
9.2	溶胶的制备与净化	(227)

9.2.1	溶胶的制备	(227)
9.2.2	溶胶的净化	(230)
9.3	溶胶的光学性质	(230)
9.3.1	Tyndall 现象	(230)
9.3.2	Tyndall 现象的本质	(230)
9.4	溶胶的动力性质	(231)
9.4.1	Brown 运动	(231)
9.4.2	扩散与渗透现象	(231)
9.4.3	沉降与沉降平衡	(233)
9.5	溶胶的电学性质	(234)
9.5.1	电动现象	(234)
9.5.2	溶胶粒子表面电荷的来源	(235)
9.5.3	溶胶粒子的双电层理论	(235)
9.5.4	溶胶粒子的结构	(237)
9.6	电泳实验	(238)
9.6.1	电泳速度公式	(238)
9.6.2	电泳测定	(238)
9.7	溶胶的稳定性	(240)
9.8	溶胶的聚沉	(241)
9.8.1	溶胶的聚沉	(241)
9.8.2	高分子化合物对溶胶的保护作用	(242)
9.9	乳状液	(243)
9.9.1	乳状液的基本概念	(243)
9.9.2	乳状液稳定的基本原理	(243)
9.9.3	影响乳状液类型的因素	(244)
9.9.4	破乳	(244)
9.10	微乳液	(245)
9.10.1	微乳液的基本概念	(245)
9.10.2	微乳液的性质	(245)
9.10.3	微乳液的应用	(245)
9.11	高分子溶液	(247)
9.11.1	高分子化合物的结构特点	(247)
9.11.2	高分子溶液的基本特性	(248)
9.12	高分子相对分子质量及其分布	(248)
9.12.1	高分子的几种相对分子质量表示方法	(248)
9.12.2	高分子相对分子质量分布及多分散系数	(250)
9.13	高分子溶液的流变性	(251)
9.13.1	Newton 粘度定律	(251)
9.13.2	Einstein 粘度公式	(251)
9.13.3	粘度的各种表示方法	(252)

9.13.4	流变曲线及流型	(253)
9.14	高分子化合物平均相对分子质量的测定	(255)
9.14.1	渗透压法	(255)
9.14.2	粘度法	(256)
9.15	高分子电解质溶液	(258)
9.15.1	高分子电解质溶液的电学特性	(258)
9.15.2	高分子电解质溶液的粘度特性	(260)
9.15.3	Donnan 平衡	(260)
9.16	凝胶	(262)
9.16.1	凝胶的分类	(262)
9.16.2	凝胶的性质	(263)
附录		(265)
附录 1	物理化学教学大纲	(265)
附录 2	常见的物理化学常数	(277)
附录 3	常用的数学公式	(278)
附录 4	元素的相对原子质量表	(280)
附录 5	某些物质的标准摩尔热容、标准摩尔生成焓、标准摩尔 Gibbs 自由能及标准摩尔熵	(281)
附录 6	某些有机物的标准摩尔燃烧焓	(284)
附录 7		
	物理化学模拟试卷一及参考答案	(285)
	物理化学模拟试卷二及参考答案	(289)
	物理化学模拟试卷三及参考答案	(294)
主要参考书目		(299)

1.1 热力学概论

1.1.1 热力学的研究对象和内容

热力学是研究宏观体系在能量转化过程中所遵循规律的科学。热力学发展的初期,只研究热和功这两种形式能量的转换规律,但随着科学的发展,其它形式的能量亦逐渐纳入研究的范围之内。

热力学的大厦主要建立在由大量事实证明的两个热力学基本定律——热力学第一定律和热力学第二定律的基础之上。热力学第一定律说明了能量既不能消灭也不能凭空产生,只能是各种形式能量之间相互转化,在转化过程中遵循当量关系;热力学第二定律则是独立于第一定律之外的新的定律,尽管能量的总量不变,但各种形式能量间有质的差别,这种差别决定了一切过程发生与发展的方向和限度。

将热力学的普遍原理和方法应用于化学及相关过程,则构成化学热力学。化学热力学着力解决的问题主要有两个方面:

- (1) 化学及相关过程中的能量效应;
- (2) 判断一个过程能否发生(方向)及发生的程度(限度)。

1.1.2 热力学方法及其优缺点

热力学的研究方法其实就是演绎法,它是以热力学的基本实验定律为前提,通过严格的数学逻辑推理而得出正确的热力学结论。因此热力学方法具有如下的特点:

- (1) 热力学的结论反映大量粒子的行为,具有统计意义;
- (2) 要得出热力学的结论,只需要过程的始态和终态,而不需要过程的细节及物质结构的知识;
- (3) 在热力学中没有时间的概念。

热力学的结论是在实验基础上,由逻辑推理得到的,所以热力学的结论严谨可靠。要得到热力学的结论,不需要过程的细节信息和物质结构知识,也造成得出的结论有“知其然而不知其所以然”的缺点。热力学中没有时间概念,使得热力学的结论只表示可能性,而无法预知过程的现实性。这些缺点其实也是热力学方法的优点,可以说热力学方法无所谓好坏,关键在于辩证地理解,正确地掌握与运用。



1.2 热力学基本概念

1.2.1 体系与环境

体系(system),也叫系统,就是我们所研究的宏观对象,而和体系有热力学相互作用的部分则称为环境(surroundings)。

根据体系和环境之间的热力学相互作用的不同,可以将体系分为敞开体系、封闭体系及孤立体系。

(1) 敞开体系

敞开体系(open system)就是体系和环境之间既有物质交换又有能量交换。譬如一只玻璃杯,其中盛有热水,若仅将玻璃杯中的热水视为体系,则该体系为敞开体系。因为热水会向空气中蒸发出水蒸气,同时由于热水的温度较周围环境的温度为高,因此可以透过玻璃杯而向环境散热。

(2) 封闭体系

封闭体系(closed system)是体系和环境间有能量交换而没有物质交换的体系。盛有热水的玻璃杯是敞开体系,若将杯子盖上盖子,则体系为封闭体系。

(3) 孤立体系

孤立体系(isolated system),也叫隔离体系,就是体系和环境间既没有能量交换也没有物质交换的体系。即使将玻璃杯盖上盖子,因为玻璃杯的绝热性不佳,杯中的热水依然可以透过杯壁而向空气中散热。若将玻璃杯换成真空保温杯,则体系和环境间的热交换可忽略,此时的体系可以看作孤立体系。

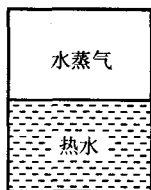
从以上的讨论中可以看出,所谓的封闭体系和孤立体系,是实际情况的近似,没有绝对的封闭体系和孤立体系。

一个体系到底是敞开体系、封闭体系还是孤立体系,既取决于体系和环境间的界面的性质,也取决于我们自己的选择。在解决热力学实际问题时,如何选择体系没有定规,应该根据实际情况,以处理问题科学、方便、简捷为准则。热力学中常将体系和环境看作一新的体系,该新体系实为孤立体系,称为宇宙(universe)。这种处理方法在热力学第二定律中常用。

$$\text{宇宙(universe)} = \text{体系(system)} + \text{环境(surroundings)}$$

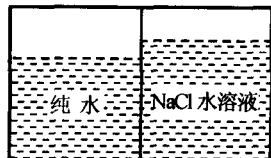
习 题

1-1 设有如下图所示的刚性容器,容器的体积为 V ,现装有 $V/2$ 的 80°C 的热水。试分别讨论:



- ① 若以容器内的热水为体系,则体系属于何种体系?
- ② 若以容器内的热水与水蒸气为体系,则体系属于何种体系?
- ③ 如果容器绝热,以容器及其内容物为体系,则体系属于何种体系?

1-2 设有如右图所示的绝热封闭的刚性容器,左边为纯水,右边为 NaCl 水溶液。若隔膜为只允许纯水透过的半透膜,则如何选择体系可使体系分别为封闭体系、敞开体系?简要说明你的理由。



1.2.2 体系的热力学性质

体系的各种宏观物理量,如质量、温度、体积、浓度、密度、粘度等称为体系的热力学性质。根据体系的热力学性质与物质的量的关系可以将体系的热力学性质分为容量性质(或广延性质)和强度性质。

(1) 容量性质

容量性质(extensive properties)和体系的物质的量成正比,具有加和性,是物质的量的一次齐函数,如质量、体积、能量、恒压热容、恒容热容等。若有热力学性质 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$, 则容量性质 L 是 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的一次齐函数,即

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

(2) 强度性质

强度性质(intensive properties)和体系的物质的量无关,没有加和性,是物质的量的零次齐函数,如密度、能量密度、恒压摩尔热容、恒容摩尔热容等。若有热力学性质 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$, 则强度性质 L 是 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 的零次齐函数,即

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

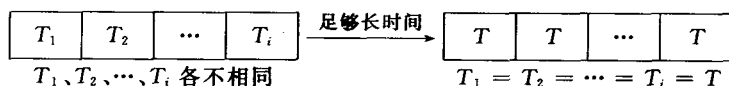
要注意的是,任何两个容量性质的比是一强度性质,如密度被定义为容量性质质量和体积的比,即密度 = $\frac{\text{质量}}{\text{体积}}$ 。

1.2.3 热力学平衡态

若孤立体系的所有热力学性质不随时间而变化,则体系处于热力学平衡态(thermodynamical equilibrium state)。要使孤立体系处于热力学平衡态,必须满足以下条件:

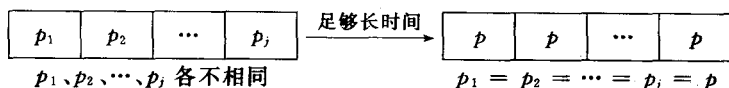
(1) 热平衡

若体系处于热平衡(thermal equilibrium),则体系各部分的温度相等,且等于体系的温度。设体系由 i 个部分组成,各个局域部分已经达局部热平衡,它们的温度分别为 $T_1, T_2, \dots, T_i$, 开始时,体系未达到热平衡,经过足够长时间后,体系必然达到热平衡,有 $T_1 = T_2 = \dots = T_i = T$ 。



(2) 力学平衡

若体系达到力学平衡(dynamical equilibrium),则体系各部分压力(物理化学中指压强)相等,且等于体系的总压力。设体系由 j 个部分组成,各个局部已经达局部力学平衡,它们的压力分别为 $p_1, p_2, \dots, p_j$, 开始时,体系未达到力学平衡,经过足够长时间后,体系必然达到力学平衡,有 $p_1 = p_2 = \dots = p_j = p$ 。



(3) 相平衡

当体系达相平衡(phase equilibrium)时,各相(相是体系中物理性质和化学性质完全均一的部分,如气相、液相、固相等)的数量和组成不随时间而变化。设体系由各个不同的相 $\alpha, \beta, \dots, \delta$ 组成,设任意物质 B 存在于体系的所有相中,则达到相平衡时,物质 B 在所有相中的化