

物 理 化 学

洪 莹 编

沈 阳 航 空 工 业 学 院

一 九 八 七 年 七 月

目 录

绪言	1
第一章 热力学第一定律	3
§ 1—1 热力学研究的对象、方法和局限	3
§ 1—2 热力学基本概念	4
§ 1—3 热力学第一定律和内能	8
§ 1—4 可逆过程和最大功	12
§ 1—5 恒容和恒压下的热量	17
§ 1—6 理想气体的内能和焓	19
§ 1—7 恒容热容和恒压热容	21
§ 1—8 绝热过程	27
§ 1—9 化学反应的热效应	29
§ 1—10 反应热与熵变的关系——基尔戈夫方程	39
习 题	45
第二章 热力学第二定律	48
§ 2—1 引言	48
§ 2—2 自发过程的共同特征	49
§ 2—3 热力学第二定律的经典表述	50
§ 2—4 卡诺循环	52
§ 2—5 可逆过程的热温商——熵的概念	58
§ 2—6 不可逆循环的热温商	60
§ 2—7 过程方向性的判断	61
§ 2—8 熵变的计算	63

§ 2—9	熵的物理意义	67
§ 2—10	功函和自由能	68
§ 2—11	用 F 和 G 判断过程的方向性	70
§ 2—12	平衡条件	72
§ 2—13	热力函数之间的一些重要关系式	73
§ 2—14	ΔG 的计算	75
§ 2—15	单元物系两相平衡——克劳斯科拉贝 龙方程	77
§ 2—16	多种物质单相体系的热力学—偏摩尔量	82
§ 2—17	化学位	85
	习 题	90
第三章	化学平衡	93
§ 3—1	气相化学平衡	93
§ 3—2	纯凝聚相与气体间的复相化学平衡	99
§ 3—3	化学反应等温式	103
§ 3—4	平衡常数的计算	105
§ 3—5	温度对平衡常数的影响	109
§ 3—6	热力学第三定律—绝对熵的计算	115
§ 3—7	气相反应中平衡混合物组成示例	118
§ 3—8	液相反应中平衡混合物组成示例	128
	习 题	131
第四章	溶液	133
§ 4—1	引言	133
§ 4—2	拉乌尔定律	134
§ 4—3	亨利定律	136

§ 4—4	理想溶液	141
§ 4—5	稀溶液	145
§ 4—6	不挥发性溶质的稀溶液的依数性	147
§ 4—7	非理想溶液	154
	习 题	157
第五章 相律和多相平衡		159
§ 5—1	引言	159
§ 5—2	相律及其热力学推导	162
§ 5—3	水的相图	164
§ 5—4	相律对二组分体系的应用	166
§ 5—5	完全互溶双液体系的蒸气压—组成图	167
§ 5—6	完全互溶双液体系的沸点—组成图	170
§ 5—7	部分互溶双液体系的温度—组成图	178
§ 5—8	不互溶双液体系的饱和蒸气压—水蒸汽蒸馏	180
§ 5—9	简单低共熔混合物的体系	183
§ 5—10	步冷曲线—热分析法绘制相图	187
§ 5—11	有机化合物生成体系	188
§ 5—12	固相完全互溶体系	193
§ 5—13	区域提纯	196
§ 5—14	固相部分互溶的体系	198
§ 5—15	相律对三组分体系的应用	199
§ 5—16	三组分体系的组成表示法	200
§ 5—17	二盐—水的三组分体系	202
	习 题	206

第六章 电化学.....210

(一) 电解质溶液.....210

§ 6—1 第一类导体的导电机理及法拉第定律.....210

§ 6—2 离子的迁移.....215

§ 6—3 电解质溶液的电导.....219

§ 6—4 离子独立移动定律及离子当量电导.....225

§ 6—5 电导测定的应用举例.....229

§ 6—6 强电解质的活度和活度系数.....233

§ 6—7 强电解质溶液理论简介.....239

(二) 可逆电池电动势.....245

§ 6—8 可逆电池的构成及其电动势的实验测定.....247

§ 6—9 可逆电池的热力学.....252

§ 6—10 电极溶液界面电位差.....260

§ 6—11 电极电位 φ264

§ 6—12 由电极电位计算电池电动势.....272

§ 6—13 标准电极电位数据及电池电动势测定

的应用.....278

(三) 不可逆电极过程.....286

§ 6—14 不可逆电极过程中电极的极化.....286

习 题.....295

物理化学研究的对象是物质的化学变化和物理变化，并从它们的相互联系和相互转化中找出其规律。化学变化与物理变化有着不可分割的联系，在所有的化学变化中都伴有物理变化，如热效应，电效应，光效应和体积改变等等。同时，温度、压力、浓度的改变，光的照射，电场，超声场等物理因素的作用都可能引起化学变化，或影响化学变化的进行。另一方面，分子的组成，分子中电子的运动，分子的转动、振动等微观物理运动形态——物理变化和化学变化，是既有区别，又有联系，相互交错和相互影响的。早在十八世纪，人们已经在实践过程中注意到这种相互联系现象，并且逐步加以总结，形成一门独立的科学叫物理化学。

研究物理化学的目的，是为了解决生产实践和科学实验向化学提出理论问题，从而使化学能更好地为生产实践服务。那么生产实践和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢？大体说来，主要有以下三个方面。

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下一个化学反应能不能自动进行，向什么方向进行，进行到什么程度就不能进行了，外界条件对反应的方向和平衡的位置有什么影响等等。这些问题的研究，属于物理化学的一个分支，叫做化学热力学。

(2) 化学反应进行的速度和机理问题。一化学反应的速度有多快，反应究竟是如何进行的（即反应的机理），外界条件（如浓度、温度、催化剂等）对反应速度有何影响，如何能控制反应的进行，要它快就快，要它慢就慢。这些问题的研究，属于物理化学的另一个分支，叫

化学动力学。

(3) 物质的结构与其结构之间的关系问题。现代生产和科学技术的发展，不断向化学提出要求，要求化学能提供各种具有特殊性能（如耐高温、耐低温，耐高压，耐腐蚀等）的材料。如何能根据物质结构的知识，在合成人们所需性能的新材料方面提供和线索；另外要了解化学热力学和动力学的本质问题，亦必须了解物质的内部结构。这些问题的研究就是物理化学的另一个分支—物质结构的任务。

显然，上述这些问题的研究和解决具有重要意义，它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果，对现代基本化学工业，如接触法制备硫酸、氨的合成与氧化，以及其他许多重要化学工业的整个生产过程的建立，起了重要的作用。在基本有机合成工业，化学纤维工业，合成橡胶工业及其他国民经济部门（如冶金工业、石油精馏、建筑材料的生产，以至农业和农药工业等）中物理化学研究的重要性正在日益增长。应当着重指出，生产实际问题往往是比较复杂的，一个问题的解决，常常需要综合运用物理，化学以及其他科学部门的各项成就，过分渲染物理化学重要性的做法是错误的。

物理化学与化学中的其他部门（如无机化学、分析化学、有机化学等等）之间有着密切的联系。无机化学、分析化学，有机化学等各有自己的特殊研究对象，但物理化学则着重研究更具有普遍性的，更本质的化学运动的内在规律性。物理化学研究的基本问题亦正是其他化学部门最关心的问题。现代无机化学，分析化学和有机化学在解决具体问题时，在很大程度上常常需要利用物理化学的规律性和方法；而物理化学所研究的具体对象则不是无机物就是有机物。由此看来，物理化学与无机化学，分析化学，有机化学等的关系十分密切的。

第一章 热力学第一定律

§ 1—1 热力学的对象, 方法和局限

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。它研究在各种物理变化和化学变化中所发生的能量效应; 研究在一定条件下某过程能否自发进行, 如果能自发进行, 则进行到什么程度为止 (就是变化的方向和限度问题)。热力学在发展初期, 它只是研究热和机械功之间相互转换的关系, 这问题是随着蒸汽机的发明和使用所引起的; 至于其他形式的能量, 最初几乎不在热力学的研究范围以内。但随着电能、化学能、辐射能及其他形式的能量的发现和研究, 它们亦逐渐纳入了热力学研究范围。

热力学的一切结论主要是建立在两个经验定律的基础上的。这两个定律就是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是人们经验的总结, 它的正确性是由无数次的实验事实所证实, 它不能从逻辑上或其它理论方法加以证明。至于本世纪初所发现的热力学第三定律, 它的基础就远没有第一定律和第二定律广泛了, 但是对于化学平衡的计算, 却具有重大意义。

热力学是研究大量粒子所组成的宏观体系, 它只考虑平衡体系中粒子集体的平均性质, 而不涉及个别粒子的行为; 只考虑体系从一个状态转变到另一个状态, 而不涉及过程的机理和所需的时间。所以热力学是研究物质宏观性质的科学, 它的全部内容都是根据宏观现象归纳所得的定律作为基础, 再用数学的方法推论演绎进行研究。

由于热力学定律是根据实验结果建立的, 而且推理严格, 所以它的结论有高度的可靠性。又因它不涉及物质结构和反应机理, 所以不

受研究体系的特性的限制，因而具有极大的普遍性。由此可见热力学研究的对象和范围是有一定限制的。(1)热力学只研究宏观性质间的联系，对于物质的微观世界，诸如物质的内部结构、变化的机理就不能说明。但统计热力学的出现和发展，沟通了微观性质和宏观性质间的联系。(2)热力学只讨论不随时间而变的平衡态，在它所用的变数中没有时间变数，它只能回答在给定条件下，变化是否可能发生以及变化进行到什么程度；至于变化在什么时候发生，又以怎样的速度来进行等问题都不能确定，因此，凡涉及与时间有关的反应速度，扩散速度、结晶速度等问题，都属于动力学范畴。

§ 1—2 热力学的基本概念

学习热力学时，首先应明确一些基本概念。

一、体系和环境

为了研究方便，常把所研究的各物体想象地从其周围划分出来作为研究的对象，并称之为体系（或物系），而把与体系有联系的，影响所及的部分称为环境。至于如何划分体系和环境，完全根据所研究问题的性质来决定。例如，当研究箱式炉中的热处理工件，则工件为体系，而炉气、炉壁等皆为环境。体系和环境之间，一定有一个边界可以是实在的物理界面，亦可以是虚构的界面。根据体系和环境的关系，热力学体系可分为三种：

- (1) 敞开体系，体系和环境之间，既有物质交换，又有能量交换。
- (2) 封闭体系，体系和环境之间，没有物质交换，只有能量交换。
- (3) 孤立体系，体系和环境之间，既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一杯未加盖的热水可视为敞开体系。因为它既有水分子逸

出水面进入空气，又和环境交换热量。若将杯加盖盖紧后，则杯内的水及水分子所在空间为封闭体系。因为这时它和环境只有热量交换而无物质的交换。如果加盖盖紧，用良好的绝热材料包起来，使得体系和环境完全隔绝，没有能量和物质的交换则成为孤立体系。

当然，真正孤立体系是不存在的，因为没有一种绝对绝热材料，也不可能消除外场（重力场，电磁场等）的影响。如果这些影响很小以致忽略不计，就可将此体系设想为孤立体系。自然界中事物都是相互联系，错综复杂的，研究一个事物需要抓出主要联系来考虑，而暂时撇开那些次要的因素。孤立体系就是在这种思想的指导下建立起来的科学抽象。它虽然不存在，但可无限接近它。因此孤立体系作为一种有代表性重要模式，供研究探讨是有现实意义的。

今后，若不特别指明，所谓体系都指封闭体系。

二、体系的性质

根据体系的性质与体系中物质的数量关系，可将其分为两类：

(1) 容量性质：其数值与体系中物质的数量有关，整个体系的某个容量性质的数值，是体系中各部分该性质的数值的总和，它们具有加和性。例如两杯100毫升的水混合在一起后，总体积200毫升。所以体积是容量性质。

(2) 强度性质：其数值与体积中所含物质的数量无关，它没有加和性。例如，两杯100℃的水混合在一起，温度不会升到200℃，仍旧是100℃，故温度是强度性质。

容量性质与强度性质虽有上述区别，但是容量性质除以总质量或摩尔数之后，就可成为强度性质。例如，热容，体积是容量性质，而摩尔体积就是强度性质了。

三、状态和状态函数

描述一个体系，必须确定它的一系列的性质，如质量、温度、压力、体积、聚集状态、组成等。这些性质的总和确定了体系的状态。由于体系的状态都是利用宏观物理性质来描述的，所以又称为体系的宏观状态。其中任一性质发生变化都意味着体系状态的变化。因此，用数学语言来讲，这些性质又叫做体系的状态变数。如温度、压力、体积、浓度等。由于体系性质之间彼此是相互联系、相互制约的，因此通常只需要确定其中几个性质的数值，其余的性质就随之而定，体系的状态也就确定了。由此可见，只要用体系的几个性质就可以描述出体系所处的状态。例如，对于理想气体 P （压力）、 V （体积）、 T （温度）、 n （摩尔数）之间存在着一个状态方程式 $PV = nRT$ （ R 为通用气体常数），在 P 、 V 、 T 、 n 四个状态变数中，只要知道三个，通过状态方程就可以确定第四个状态变数。这种体系的性质之间的关系，就如数学上的变数与函数间的关系。它们之间，每一个状态变数皆可以表示为另外几个状态变数的函数，如

$$V = f(T, P, n) \quad (1-1)$$

状态函数 状态变数

当所研究的这种体系组成不变时，那么体积是压力和温度的函数，可写为

$$V = f(P, T) \quad (1-2)$$

根据微分学，如果

$$Z = f(x, y)$$

其全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-3)$$

因此，体积全微分

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

上述状态函数的全微分性质在以后章节将常用到。

四、热力学平衡

如果体系中各个状态性质均不随时间而变化，我们就说体系处于热力学平衡状态。真正的热力学平衡状态应当同时包括三个平衡：

(1) 热平衡：体系的各个部分温度相等。

(2) 化学平衡：体系的组成不随时间而变。

(3) 力学平衡：体系各部分之间及体系与环境之间，没有不平衡的力存在，宏观上看，不发生相对的移动。在不考虑重力场影响的情形下，这也指体系各个部分的压力相等。

五、过程和途径

体系状态所发生的一切变化我们均称为“过程”。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生了变化，则此变化称为“恒温过程”；同理在压力恒定的条件下，体系状态发生了变化，则此变化称为“恒压过程”，余类推。在特殊情况下，体系由某一状态出发，经过一系列变化，又回到原来的状态，这种特殊变化称为“循环过程”。

在体系状态发生变化时，由一始态到另一终态，可以经由不同的方式。

这种由同一始态到同一终态的不同方式就称为不同的“途径”。例如一体系由始态（25℃，一大气压）变到终态（100℃，5大气压），可以先经恒压过程，再经恒温过程。亦可先经恒温过程，再经恒压过程（见图1·1）。在这种变化中，正如前所述，体系状态性质的变化数值，不因变化的途径不同而异。

图 1-1

5 mol $T_1 = 25^\circ\text{C}$ $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$

V_1 恒膨胀 $V_2 = 2V_1$
气值膨胀值, 反

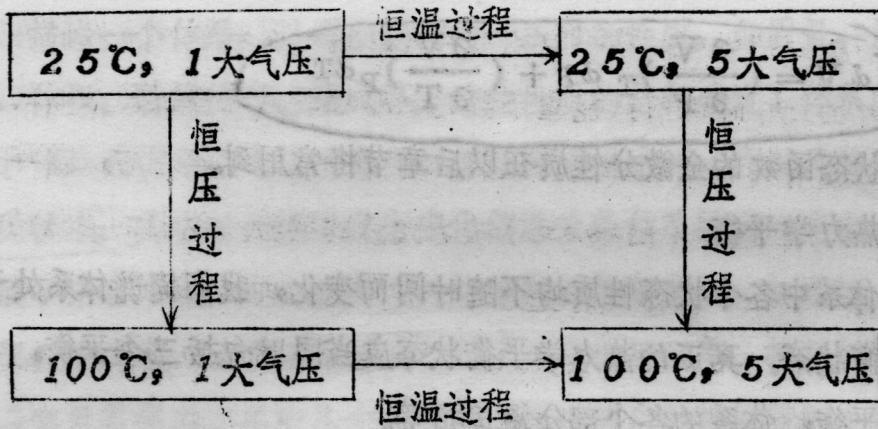


图 1-1 不同途径示意图

六. 功和热的概念

非热功 { 电功
表面功

当体系的状态发生变化并引起体系的能量变化时, 则这种能量变化必须依赖于体系和环境之间的能量传递, 这种能量传递可区分为两种方式, 一种叫做“功”, 另一种叫做“热”。有温度差的情况下的能量传递形式叫做“热”, 其他的能量传递形式就叫“功”。所以热和功的概念总是与体系所进行的过程相联系着的, 没有过程就没有热和功。因此热和功就不是状态性质, 它们与途径有关。如果说体系的某一状态有多少热或有多少功就是毫无意义的。这就是热和功与内能的主要区别。

在热力学中, 功用符号 W 来表示; 习惯上以体系对环境做功为正值, 而以环境对体系做功为负值。热用符号 Q 来表示; 习惯上以体系吸收的热为正值, 而以体系所放出的热为负值。这种惯例希望初学者要牢牢记住。

§ 1-3 热力学第一定律和内能

一、第一定律的文字叙述

能量不能无中生有，亦不能无形消灭，这一原理早就为人们所知。但是在十九世纪中叶以前，能量守恒这一原理还只是停留在人们的直觉上，一直没有得到精确的实验证实。直到一八四零年左右，焦耳 (Joule) 和迈耶 (Mayer) 做了大量的实验。他们的实验结果表明，能量可以从一种形式转变为另一种形式，而且不同形式的能量在相互转化时有着严格的当量关系，这就是著名的热功当量。

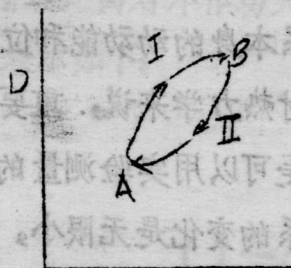
$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦耳}$$

$$1 \text{ 焦耳} = 0.239 \text{ 卡}$$

焦耳的热功当量为能量守恒原理提供了科学的实验证明。能量守恒原理是人们长期经验的总结，其基础极为广泛，到现在不论是宏观世界还是微观世界都还没有发现例外的情形。

对宏观体系而言的能量守恒原理就是热力学第一定律。热力学第一定律的说法很多，但都是说明一个问题——能量守恒。我们现在列举常用的一种说法如下：

“不供给能量而可连续不断产生能量的机器叫第一类恒动机，经验告诉我们，第一类恒动机是不可能存在的。”



二、内能的概念

任意一体系处于一定的状态。图 1—2 内能变化与途径无关。A (见图 1—2)，现在让此体系发生任意一变化，可经过途径 I 到达另一状态 B，但亦可能经途径 II 到达状态 B，那么根据热力学第一定律直接结论，体系沿途径 I 的能量变化，必然等于沿途径 II 的能量变化，否则第一类恒动机就成为可能了。例如我们假设体系沿途径 I

所给予环境的能量多于沿途径Ⅱ所给予环境的能量，那么我们可以令体系沿途径Ⅰ由A变到B，再让体系沿途径Ⅱ由B回复到A，每经过这样一次循环，就有多余的能量产生，如此往复不断循环进行，不就构成第一类恒动机了吗？这是违反热力学第一定律的。所以任意体系有某一变化发生时，其能量的变化只是取决于始态和终态，而与变化的途径无关。

根据上面的结论，我们可以得到一个必然的推论：任意体系在状态一定时，体系内部的能量是定值，亦即体系内部能量是一状态性质。我们把体系的内部的能量叫做“内能”，用符号U来表示。如果用 U_A 代表体系在状态A的内能， U_B 代表体系在状态B时的内能，则体系由A变到B时，其能量变化就可表示为：

$$\Delta U = U_B - U_A$$

如上所述，U为一状态性质，所以 ΔU ，就只取决于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。内能U包括了体系中一切形式的能量（如分子的移动能、转动能、振动能、电子运动的能及原子核内的能等等），但体系本身的动能和位能不包括在内。内能的绝对值还无法测量，然而对热力学来说，重要的不是内能的绝对值而是内能变化的值，因为这是可以用实验测量的物理量。

如果体系的变化是无限小，则内能变化可表示为 dU ，由于U是状态性质，所以 dU 在数学上应当是全微分。前面我们讲到，对纯物质单相密闭体系来说，通常只要确定两个状态性质，则体系的状态就确定了，当然内能U亦就随之而定了。所以，我们可以将体系的内能看作是任意两个状态性质的函数。例如U看作是温度T和体积V的函数， $U = f(T, V)$ 。那末根据多元函数的微分，U的全微分可写为：

可逆过程

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-4)$$

三、热力学第一定律的数学表达式

上面已经用文字阐述了第一定律，明确了体系的内能，以及体系与环境交换能量的两种形式——热和功，现在将内能、热和功联系起来以数学式表达第一定律。

在一气缸中以水和水蒸气作为研究的体系，此时体系的内能为 U_1 ，当加热水缸时，体系从环境吸收热量 q ，部分水受热蒸发，当体系的压力稍增大，推动活塞上升，对环境作功 W 。当达到新的平衡后，体系内能为

致全体乡亲

一致全体乡亲

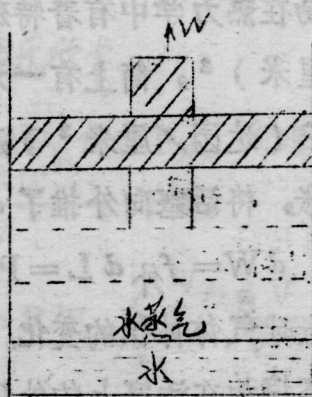


图 1-3 体系吸热作功示意图

U_2 。在这个过程中，吸热使体系内能增加，而对外作功又使体系内能减少，根据能量守恒定律，以数学式表示如下：

$$U_1 + q - W = U_2$$

$$U_2 - U_1 = q - W$$

$$\Delta U = q + W \quad (1-5)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式，其物理意义是，体系所吸收的热量 q 减去对环境所作功 W 后，就等于体系内能的增量 ΔU 。

当体系发生了一个无限小变化，则体系内能相应地变化 dU ，功和热也相应地有一个微小量的变化，由于热 q 和功 W 不是状态函数，所以以变分符号“ δ ”表示，这样，(1-5)式可改写成

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1-6)$$

这些式子只用来计算变化过程中体系内能的变化，体系内能的绝对值目前还无法测定，而实际上重要的也是内能的改变值 ΔU ，它可以通过测功和量热的方法计算出来。下面我们先介绍过程中功的计算，然后再讨论热的计算。

§ 1—4 可逆过程和最大功

膨胀功在热力学中有着特殊的地位。设一圆筒内盛以气体，圆筒的截面积为 A (厘米)²，筒上有一无重量、无摩擦力的理想活塞，活塞上的外压为 P (达因/厘米²)，则圆筒活塞上所受到的外力为 $P \times A$ 。当气体膨胀，将活塞向外推了 dL 的距离时，则所作之功应为：

$$dW = f_{\text{外}} dL = P_{\text{外}} A dL = P_{\text{外}} dV \quad (1-6)$$

dV 为膨胀时气体体积的变化。所以膨胀功可用 $P dV$ 来表示，式中 P 必须是环境加在活塞上的外压 $P_{\text{外}}$ (要注意 PV 或 $V dP$ 均非膨胀功)。

前面我们讲到，功不是状态性质，而是与途径有关的。如果为了使气体在恒温下膨胀，可将圆筒放在一恒温槽中，让气体的体积从 V_1 膨胀到 V_2 ，则当此恒温膨胀的方式不同时，体系所作的功的数值亦将不同。例如：

1、向真空膨胀。此时施加在活塞上的外压为零，即 $P_{\text{外}} = 0$ ，所以在膨胀过程中体系没有对环境作功，即

$$W = 0$$

2、在恒定外压的情况下膨胀。此时 $P_{\text{外}} = \text{常数}$ ，所以体系所作之功为：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1-7)$$