

物理化学

国际单位制版本

〔美〕 F. 丹尼尔斯 著
R. A. 艾伯蒂

机械工业出版社

物 理 化 学

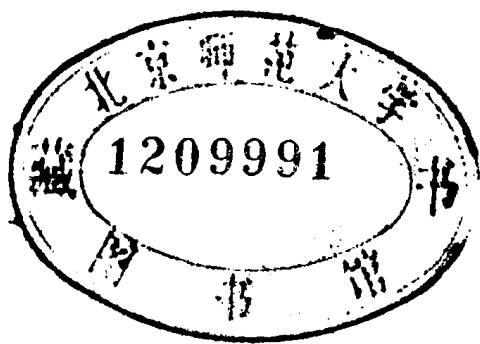
国际单位制版本

〔美〕F. 丹尼尔斯 R. A. 艾伯蒂 著

上海交通大学应用化学系《物理化学》翻译组译

孙璧嫫 章燕豪 程博垕 校订

JY1127103



机械工业出版社

Physical Chemistry

Fifth Edition, SI Version

Robert A. Farrington

Alberty Daniels

John Wiley & Sons. 1980.

* * *

物 理 化 学

国际单位制版本

〔美〕 F. 丹尼尔斯 著
R. A. 艾伯蒂

上海交通大学应用化学系

《物理化学》翻译组译

孙璧姝 章燕豪 程博屋 校订

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $33 \frac{1}{4}$ · 字数 811 千字

1984年8月北京第一版·1984年9月北京第一次印刷

印数 0,001—5,400 · 定价 4.40 元

*

统一书号: 15033·5655

译 者 的 话

在国外有影响的《物理化学》教科书中，F. 丹尼尔斯 (F. Daniels) 的著作一向以其简明著称。在较近的几版中，麻省理工学院教授 R. A. 艾伯蒂 (R. A. Alberty) 与丹尼尔斯合作，对教材作了许多更动，既保持了原来的特色，又及时地反映了物理化学领域中的近代新发展。本书内容紧凑，叙述简要，适合于初学者的水平，因此多年来一直被广泛地用作低年级大学生的教材。

目前我国已出版了一些较好的《物理化学》教材，但是合适的课外参考读物尚不多。我们认为，作为一本具有特色的参考书，本书对我国读者，特别是初步涉猎物理化学领域的学生，是极有价值的。这就是我们翻译本书的目的。

本书是根据 F. 丹尼尔斯与 R. A. 艾伯蒂所著《物理化学》(Physical Chemistry) 第五版的 1980 年修订本译出的。全书共分四个部分，即：热力学、量子化学、化学动力学及结构，总计 20 章。本书对一般在普通化学教材中已予介绍的内容大量加以压缩，而增加了许多新的内容。1980 年修订版与前一版的主要不同之处是对统计热力学一章作了较全面的改写；全书完全采用了国际单位制 (SI)。

参加本书翻译工作的有下列十位同志：序、物理量和单位及第 1、10、11 章 程博垚；第 2、7、18 章及附录章 燕豪；第 3、14 章 蔡钦友；第 4、12 章 沈吾冕；第 5 章 王自聪；第 6、16 章 沈同维；第 8、9 章 叶慧娟；第 13、15 章 应以南；第 17 章 高清华；第 19、20 章 张悦宜。章燕豪和程博垚除翻译外，还负责校对，最后由孙璧嫫校订。

由于校译者的水平有限，错误之处在所难免，希望读者随时予以指正，以利于改进。

1983年元月

物 理 量^①

真空中光速	c	$2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
单位电荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{C}$
阿伏加德罗常数	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
原子质量单位	u	$1.661 \times 10^{-27} \text{kg}$
电子静止质量	m_e	$9.100 \times 10^{-31} \text{kg}$
质子静止质量	m_p	$1.673 \times 10^{-27} \text{kg}$
法拉第常数	F	$9.6485 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
		$23\,060 \text{cal mol}^{-1} \text{eV}^{-1}$
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{Js}$
里德伯常数	R_∞	$1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$
气体常数	R	$8.314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		$1.987 \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		$0.08206 \text{l atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
玻尔兹曼常数	k	$1.381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
真空电容率	ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
	$1/4\pi\epsilon_0$	$0.8988 \times 10^{10} \text{Nm}^2 \text{C}^{-2}$

① 通用的最佳值及其不确定度列于附录中。

若干数字常数

$\pi = 3.141\,592\,65$	2.54cm inch^{-1}
$e = 2.718\,281\,828$	453.6gib^{-1}
$\ln x = \log x / \log e = 2.302\,585\,09 \log x$	4.184Jcal^{-1}
$101\,325 \text{Nm}^{-2} \text{atm}^{-1}$	$1.602 \times 10^{-19} \text{JeV}^{-1}$
	$10^{-3} \text{m}^3 \text{l}^{-1}$

每个分子或每摩尔能量的转换因数

	J mol^{-1}	kcal mol^{-1}	eV	cm^{-1}
$1 \text{J mol}^{-1} =$	1	2.390×10^{-4}	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}
$1 \text{kcal mol}^{-1} =$	4.184×10^3	1	4.336×10^{-2}	3.497×10^2
$1 \text{eV} =$	9.649×10^4	23.060	1	8.065×10^3
$\text{cm}^{-1} =$	1.196×10	2.859×10^{-3}	1.240×10^{-4}	1

词 冠

分 数	词 冠	代 号	倍 数	词 冠	代 号
10^{-1}	分(deci)	分(d)	10	十(deca)	十(da)
10^{-2}	厘(centi)	厘(c)	10^2	百(hecto)	百(h)
10^{-3}	毫(milli)	毫(m)	10^3	千(kilo)	千(k)
10^{-6}	微(micro)	微(μ)	10^6	兆(mega)	兆(M)
10^{-9}	纳诺(nano)	纳(n)	10^9	吉咖(giga)	吉(G)
10^{-12}	皮可(pico)	皮(P)	10^{12}	太拉(tera)	太(T)
10^{-15}	飞母托(femto)	飞(f)	10^{15}	拍它(peta)	拍(P)
10^{-18}	阿托(atto)	阿(a)	10^{18}	艾可萨(exa)	艾(E)

相对原子质量表 (1974)[⊖]以相对原子 质量 $A_r(^{12}\text{C}) = 12$ 为标准

某些放射性元素的原子质量加上了括弧。除非知道它们的来源，否则就不能引导出它们的相对原子质量。这里列出的数值是元素中已知半衰期最长的同位素数值。

名 称	符 号	原 子 序	原 子 量	名 称	符 号	原 子 序	原 子 量
铜	Ac	89	(227)	汞	Hg	80	200.59
铝	Al	13	26.981 54	钼	Mo	42	95.94
镅	Am	95	(243)	铍	Nd	60	144.24
铈	Sb	51	121.75	氖	Ne	10	20.179
氩	Ar	18	39.948	镎	Np	93	237.048 2
砷	As	33	74.921 6	镍	Ni	28	58.70
碲	At	85	(210)	铌	Nb	41	92.906 4
钡	Ba	56	137.34	氮	N	7	14.006 7
铷	Bk	97	(247)	锗	Ge	32	72.64
铍	Be	4	9.012 18	铱	Ir	77	223.028 9
铋	Bi	83	208.980 4	氧	O	8	15.999 4
硼	B	5	10.81	钯	Pd	46	106.4
溴	Br	35	79.904	磷	P	15	30.973 76
镉	Cd	48	112.40	铂	Pt	78	195.09
铯	Cs	55	132.905 4	钚	Pu	94	(244)
钙	Ca	20	40.08	钋	Po	84	(209)
锕	Cf	98	(251)	钾	K	19	39.098
碳	C	6	12.011	锆	Zr	40	91.224
铈	Ce	58	140.12	铪	Hf	72	178.49
氯	Cl	17	35.453	镓	Ga	31	70.30
铬	Cr	24	51.996	铈	Ce	58	140.12
钴	Co	27	58.933 2	镨	Pr	59	140.907 7
铜	Cu	29	63.546	钕	Nd	60	144.24
镅	Am	95	(243)	铈	Ce	58	140.12
镉	Cd	48	112.40	铈	Ce	58	140.12
镱	Dy	66	162.50	铈	Ce	58	140.12

⊖ 纯粹及应用化学, 37, 591, (1974)。

(续)

名 称	符 号	原 子 序	原 子 量	名 称	符 号	原 子 序	原 子 量
铯	Es	99	(254)	钌	Ru	44	101.07
铷	Er	68	167.26	钐	Sm	62	150.4
铈	Eu	63	151.96	铈	Sc	21	44.955 9
镧	Fm	100	(257)	硒	Se	34	78.96
氟	F	9	18.998 40	硅	Si	14	28.086
钫	Fr	87	(223)	银	Ag	47	107.868
钆	Gd	64	157.25	钠	Na	11	22.989 77
镓	Ga	31	69.72	锶	Sr	38	87.62
锗	Ge	32	72.59	硫	S	16	32.06
金	Au	79	196.966 5	钽	Ta	73	180.947 9
铪	Hf	72	178.49	锝	Tc	43	(97)
氦	He	2	4.002 60	碲	Te	52	127.60
铊	Ho	67	164.930 4	铽	Tb	65	158.925 4
氢	H	1	1.007 9	铊	Tl	81	204.37
铟	In	49	114.82	钍	Th	90	232.038 1
碘	I	53	126.904 5	铀	U	92	238.029
铱	Ir	77	192.22	钒	V	23	50.941 4
铁	Fe	26	55.847	氙	Xe	54	131.30
氩	Kr	36	83.80	镱	Yb	70	173.04
镧	La	57	138.905 5	钇	Y	39	88.505 9
铈	Lr	103	(260)	锌	Zn	30	65.38
铅	Pb	82	207.2	锆	Zr	40	91.22
锂	Li	3	6.941				
铨	Lu	71	174.97				
镁	Mg	12	24.305				
锰	Mn	25	54.938 0				
钼	Md	101	(258)				

国际单位制版本序言

第五版的国际单位制版本是给那些想要在热力学计算中应用焦耳和在其它章节中更完全地使用国际单位制的人而准备的。版本中卡已由焦耳来代替 ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)；毛已由帕斯卡来代替 ($1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$)，高斯已由特斯拉来代替 ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$)。在应用其它的国际单位制的计算中，压力也用帕斯卡来表示。这种表示方法实际对计算有利，因为国际单位制是一种协调单位制，也就是说，在涉及不同物理量的方程式中不会有附加的数字系数出现。

在计算气体反应的平衡常数时，由于应用 P/P° (P° 为参考压力)，压力基本上还是用大气压来表示。摩尔/升 (mol L^{-1}) 保留下来作为一般的浓度单位。而电子伏特也经常用来作为原子体系和分子体系的能量单位。

统计力学一章已完全重新写过，对更多的热力学量的计算进行了说明，还包括了对多原子分子的计算。并举出更多的例子来计算平动、转动、振动和电子对各种不同的热力学量的贡献和它们与温度之间的关系。列出了若干反应的平衡常数，其中有一些在本书前面部分中业已从实验观点上加以讨论过，这些计算表明了统计力学在理解化学平衡上的用处。

对于 Malcolm W. Chase、Irwin Oppenheim 和 Robert J. Silbey 在修订统计力学一章时所进行的建设性的评论，本人表示非常感激。

坎布里奇，麻萨诸塞，1979 Robert A. 艾伯蒂

第五版序言

本书的意图是想使它作为一本内容全面的物理化学初级课本。书中强调了基本原理，以便为了解化学打下必要的基础。多年来，本书的目标一直是要使学生们理解有关化学方面的物理概念。因为物理化学中的不少内容已经在较低级的课程中学过了，这就使我们可以删除某些初级材料而充实一些更深一步的内容。

第五版和第四版一样，也分成同样的四部分，但是却改动了次序，量子化学已放在化学动力学之前，这就使我们可以运用量子力学和统计力学的概念来讨论化学动力学，这也能使我们可以从动力学角度去讨论光化学。因为气相动力学和液相动力学二者差异很大，所以在第五版中将它们分为两章来讨论。我们将第四版中的单组元体系和相平衡合并了，因此第五版中仍然保持为二十章。

在第五版中，我们将热力学第二定律的处理加以扩充，使它包括了热机、致冷机和热泵的卡诺循环。虽然，就象第四版中那样，熵在化学方面上的应用不用卡诺循环也能推导出来，但是循环过程的概念对化学和化工是很重要的。此外，第二定律一章扩充后，对于理想气体及其混合物的热力学作了更完整的处理。在附录中还加上了两个主要的热力学数据，以取代以前版本中分散在课文中的四个表，这样改动的优点是能显示出各类不同热力学量彼此之间的紧密关系。

在第五版中，也扩充了量子力学和统计力学方面的处理，因为它们对于化学这门学科的重要性增长了。例如：统计力学被用来计算原子氢和分子氢在 3000 K 时的热力学性质，在这个方法中，只要利用氢原子和氢分子的数据，就能计算氢在 3000 K 时的离解度。

在第五版中，继续进行了将单位改换为国际单位制 (SI) 的做法，但是仍保留了某些非国际单位，主要是卡、大气压和电子伏特。埃 ($\text{\AA}$) 被淘汰了，代之以纳米 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) 和皮米 ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)。依照国际单位制，能量单位应从卡改为焦，但是由于主要参考表 (美国国家标准局 [NBS] 注 270 和陆海空三军联合 [JANAF] 热化学表，参见本书表 A. 1 和 A. 2)，仍然没有用焦耳单位，所以在本版中加以更换看来不是切实可行的。

因为各个不同的大学和学院，物理化学所占学分不一致，因此在本版中还需要加添一些更深的内容和专题，有一些较深的内容以小号字体排印，用以表明在初级课程中可以删去不用。

每一章的末尾有两套并行的习题，第一套习题的答案业已标明，在《物理化学题解手册》(纽约市 John Wiley 公司 1979 年第二版) 一书中，包含第一套习题所有各种不同类型题目的解答和第二套习题的答案，这一版还有 161 道新题。

本书的第一版是在 1913 年由 Frederick Getman 博士写成的，当时命名为《理论化学大纲》，他的这项工作一直持续到 1927 年，出了四版。以后的四版是由丹尼尔斯 (Farrington Daniels) 博士执笔的。到了 1955 年，我和丹尼尔斯博士共同执笔写了目前版本的第一版，我们一起工作，出了三版，并且开始共同写第四版，不幸丹尼尔斯博士于 1972 年 6 月 23 日去世，他的真知灼见就此无法延续下去，因而使我们遭到莫大的损失。但是，现今这一版本

的起源可以追溯至 1966 年以前，这一点还是值得注意的。

不少个别人士为这一版本的准备工作提出了很多有益的建议，我要特别感谢下列这些人士所提出的各种意见，这些人士中有：Malcolm W. Chase、John M. Deutch、Robert W. Field、Carl W. Garland、Edward L. King、James L. Kinsey、Irwin Oppenheim、Martin A. Paul、John Ross、Clark C. Stephenson、Paul R. Schimmel、Robert J. Silby、Ralph H. Stanley、Jeffrey I. Steinfeld、John S. Waugh 和 Mark S. Wrighton。

Philip A. Lyons、Mark A. Ratner、Philip H. Rieger 和 Peter E. Yankwich 将手稿全部看过一遍，并且提出了不少有益的意见。Philip H. Rieger 在手稿全部完成之后，还将它整个地重看了一遍，并发现本书还有很多可改进之处。

我还要特别向 Lillian Alberty 致谢，她担任了将手稿打字这一艰难的工作，同时，她还在这一个新版本的准备工作中对我加以鼓励。

坎布里奇，麻萨诸塞，1978 Robert A. 艾伯特

物理量和单位

任何物理量的计量是由此量与标准数量之间相互比较而形成的，标准数量被称之为单位。这样，对物理计量的提法包括两部分：(1)代表必须用来表明物理量单位的倍数的数值。(2)单位本身。国际单位制(SI)体系以下表所列的七个基本单位为基础(SI代表 Systeme International d' Unites[国际单位制])，这些单位的定义见附录。所有其它的物理量都可以这些基本单位的组合来表示，组合后的单位称之为导出单位。有一些导出单位有它们自己的符号，例如：国际单位制体系中，功的单位为焦，以代号 J 表示；用基本单位对之下定义则是 $\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$ 。其他导出单位见附录。在本书内，除了某几种单位例如大气压、电子伏特等之外，我们都采用国际单位制的单位，而大气压、电子伏特等单位也是可以用国际单位制的单位来表示的。

基 本 物 理 量	量 的 代 号	国 际 单 位 制 单 位 名 称	国 际 单 位 制 单 位 代 号
长 度	<i>l</i>	米	m
质 量	<i>m</i>	千克(公斤)	kg
时 间	<i>t</i>	秒	s
电 流	<i>I</i>	安培	A
热力学温度	<i>T</i>	开尔文	K
物质的量	<i>n</i>	摩尔	mol
光 强 度	<i>I_v</i>	坎德拉	cd

(注意：在本书中，量总是以斜体字来排印的，单位的代号则总是以正体字来排印。)

一种物理量可以用几种单位来表示，例如：热量 q 可以表示为 $q = 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。注意：在这种情形下用等号是完全正确的。

当你看到一个涉及到物理量关系的方程式时，认清楚符号是代表数目和组合单位这一概念是很重要的。用代数来运算物理量时，只有同种的量才可以用加、减、相等数学方法，因为如果它们是同种量，它们就可以以相同的单位来表示[⊖]。当同种量的各项相加、相减或相等时，此方程式便被称之为量纲一致。

应牢记 e^x 、 $\ln x$ 和 $\sin x$ 中的 x 只是一个纯数，它不可能有单位，这点也是很重要的。

如果我们任意选择单位，就可以附加数字系数来将不同种类的物理量联系起来。在实用上，最好是选择一种单位制，使物理量之间的关系式完全和与之相当的纯数值的关系式相

⊖ 注意：这句话反过来不一定正确，例如：焓和热容都可以用 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 来表示，但是这并不意味着它们彼此可以相加、相减或是相等。

同。有这种性质的单位制称之为协调单位制，国际单位制便是一种协调单位制，这意味着如果在运算中所有的量都用国际单位制的基本单位来表示的话，其结果也将会以国际单位制的基本单位表示而不须加添任何数字系数。但是无论如何，核对运算过程，看看单位之间的相消是否能得到具有正确单位的最后结果总是一种良好的习惯。

物理量可以乘以换算系数，使它从一种单位转换到另一种。要得出一个换算系数，必须以一种单位来表示另一种单位，例如，一卡等于 4.184 焦，这就是说 $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。用 1 cal 来除方程式的两边，得到 $1 = 4.184 \text{ J cal}^{-1}$ 。将一反应的焓变从卡转换至焦，只要将焓变的卡数乘以 4.184 J cal^{-1} 就成（注意：这相当于乘以一）。在封里的表上列举了一些换算系数。

为了要制成一张物理量的图表，将物理量除以单位而得到纯数值更为方便，例如 $\Delta H^\circ = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ 可以写成： $\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1}) = 100$ ，本课本便采用这种体制。一种物理量也可除以 10 的方次以及单位来得出一个适合于制图表的数值，例如 $k = 1.53 \times 10^{10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ，可以写成 $k / (10^{10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}) = 1.53$ 。

在前一版中提到摩尔热力学量时，总是在符号上面画上一条横线。本版除偏摩尔量之外不再采用这种表示方法，化学家主要是运用摩尔热力学量，因此不必要总是画上横线。总之，化学家不需要经常用横线或其它表示法来指明每摩尔的热化学量。国际单位制要求我们把摩尔当成一个单位来考虑，它代表我们所研究的体系的大小。

目 录

物理量和单位

第一部分 热力学	1
第1章 热力学第一定律	1
第2章 热力学第二定律及第三定律	29
第3章 相平衡	64
第4章 化学平衡	99
第5章 电化学电池	123
第6章 生化反应的平衡	142
第7章 表面热力学	161
第二部分 量子化学	178
第8章 量子理论	178
第9章 对称性	214
第10章 分子的电子结构	228
第11章 分子光谱学	251
第12章 磁共振波谱	284
第13章 统计热力学	303
第三部分 化学动力学	335
第14章 气体分子运动论	336
第15章 动力学: 气相及基本关系	355
第16章 动力学: 液相	389
第17章 光化学	408
第18章 溶液中的不可逆过程	424
第四部分 结构	437
第19章 晶体结构的固态	437
第20章 大分子	467
附录 单位及物理量	489
表 A.1 在 298.15 K 的化学热力学性质	491
表 A.2 摘自 JANAF 热力学表	494
表 A.3 若干元素稳定同位素的相对原子量及天然丰度	498
索引	499

第一部分 热 力 学

热力学论述平衡时体系各性质之间的关系及不同平衡态之间性质的差别，但不涉及时间问题。即使如此，它仍然是物理化学研究中最有力的手段之一。由于其重要性，本书第一部分将专论热力学。热力学第一定律涉及化学或物理过程中所能作出的功及所能吸收或放出的热量。在第一定律的基础上有可能作出生成焓的表，生成焓可用来计算甚至尚未研究过的反应的焓变，若再知道了反应物和生成物的热容数据，就有可能计算迄今从未研究过的反应在一定温度下的反应热。

热力学第二定律讨论过程的自发方向以及有关已知的化学反应能否自己发生的问题。第二定律最初是用热机效率来表述的。第二定律还引出了熵的定义。在决定化学变化方向时熵是很重要的。第二定律为化学反应平衡常数的定义奠定了基础，它对下列问题作出了回答：

“某一个别反应在达到平衡以前能进行到什么程度？”它也为可靠地预测温度、压力及浓度对化学与物理平衡的影响打下了基础。第三定律则提供了单纯从量热法出发来计算平衡常数的基本方法，这说明了将平衡体系的表面上看来彼此无关的测量用热力学联系在一起的途径。

在这里将首先把热力学概念运用于不同相之间的平衡，为分馏的定量处理和固体混合物相变的解释提供基础。其次，将热力学概念运用到化学反应上，在此，将详细讨论怎样运用热力学表来计算平衡组成。这些方法也运用到电化学电池的反应上，可以决定一个电池所能产生的最大电动势。

最后，热力学的概念和关系式可运用在表面平衡性质方面。这包括表面张力、表面压力、吸附、附着和表面曲率对蒸气压的效应等。

平衡条件与机理无关。热力学最大的优点（也是最大的弱点）是它不涉及机理和模型（例如分子模型）。在第二部分中，我们可以看到怎样用统计力学从有关个别分子的资料来计算不同的热力学量，从经典理论推导出来的各种热力学量关系式也能运用于统计力学。统计力学提供了对热力学内情的了解。但是将统计力学运用到非常复杂的体系和强烈相互作用的体系上还是有困难的。

第 1 章 热力学第一定律

温度、功、内能和热的定量概念对于了解化学现象是很重要的，这些概念将在这一章中加以研究，还将着重于讨论以能的方式表达的热和功的关系。这一章将从讨论温度的热力学概念开始。直到热力学第一和第二定律建立之后，确定温度定义的原理才被认识清楚，所以这一原理被称之为“第零定律”。

第一定律常被称为能量守恒定律。这一概念最初是在力学中出现的，后来被扩展到包括

静电学和动电学。焦耳 (Joule) 在 1840~1845 年做了一些实验, 证明了热是怎样地也可以包括在能量守恒中的。第一定律引出了内能 U 和热焓 H 的定义。在化学中第一定律的重要应用之一便是对于化学反应热效应的解释, 而且, 如果反应物和生成物的热容为已知, 则在测量了一个温度下的反应热之后, 就可以计算出其他温度下的反应热。

1.1 体系、环境、体系的状态和状态变量

热力学体系是我们所研究的物质世界的一部分, 它和环境之间有界面隔开。如果这界面阻止体系与环境之间发生任何相互作用, 这个体系便被称之为孤立体系。如果物质能穿过界面, 便称之为敞开体系。如果不能穿过界面, 我们就称之为封闭体系。热能进入封闭体系或从封闭体系中放出, 而封闭体系可以作出功或者接受外界对它作的功。

当体系发生一系列变化时, 功和热便穿过界面, 使得环境和体系均发生了变化。如果界面不允许热流过, 则此体系所发生的任何过程均称之为绝热过程, 此界面则被称为绝热壁。

当体系在一系列已知条件下处于平衡状态时, 它便被称为处于定态之下, 当体系处于定态时, 它的每一种性质均为定值, 从这一事实可以确定体系的状态。我们还发现, 对于一定量的单组元流体 (气体或液体) 来说, 只要三个变量 (压力、体积和温度) 中的任意两个变量, 便可完整地确定一个体系。这样的变量被称为状态变量。

热力学牵涉到从始态到终态的变化, 在这种变化中, 热可以穿过体系的界面; 可以对体系做功, 也可以对环境做功。

1.2 热力学广延量和强度量

如果在没有任何其他变化的情形之下, 热力学体系的大小增加了一倍, 用来描绘该体系的某些热力学量也会增加一倍。可举出体系的体积和它的能量作为例子, 这样的热力学量被称为广延性质, 其他的热力学性质, 例如温度和压力, 它们不因体系的大小发生变化而改变, 所以它们被称为强度性质。

如果体系的一种热力学广延性质被物质的量 (化学家经常用的是摩尔) 所除, 那末就能得到一种强度性质。例如, 一体系内包含一种纯物质, 则体系大小增加一倍便会将体积增大一倍, 但是摩尔体积却保持不变。严格地说, 我们应该用不同的符号来代表体积和摩尔体积, 因为这些数量具有不同的量纲。体积可用立方米或升来表示, 但是摩尔体积却以每摩尔的立方厘米数或每摩尔的升数来表示。不幸的是, 如果热力学广延性质和当它们相对应的摩尔性质用了不同的符号后, 会大大地增加符号的数量和公式的数量。实际上, 大多数的化学计算都是以摩尔量来计算的, 因此我们将只用一套热力学量的符号来代表强度量或摩尔量。这样, 理想气体定律便可写成 $PV = RT$ 。这里, V 代表每摩尔的体积。因为摩尔是国际单位制 (SI 制) 中的单位, 所以用它表示物理量是很重要的, 必须注意, 必要时, V 可用来表示广延性质。

1.3 热力学第零定律

如果将两个封闭体系放在一起使它们之间有热接触，则两者的性质都会发生改变。最后就会达到一个不再继续发生变化的状态，这就是热平衡状态。这样，我们能很容易地决定两个体系是否温度相同，我们只需使它们接触，看看两个体系的性质是否发生了可观察到的变化。如果没有什么变化发生，那末它们便是处于同一温度下。

现在我们来研究 A 、 B 、 C 三个体系，由实验得到的事实是：如果体系 A 与体系 C 之间成热平衡，而体系 B 也与体系 C 成热平衡，那末 A 与 B 彼此之间也成热平衡。此结论并不明显地必然正确，所以此实验得到的事实被称为热力学第零定律。

这条定律以下列方式使温度概念有了一个牢固的基础：如果两个体系彼此处于热平衡状态时，它们便有同样的温度；如果它们彼此不处于热平衡状态，它们的温度则有所不同。那末，温标怎样才能建立起来呢？

为了建立温标，我们可以从体系 B 开始，它的状态已定，体积为 V_B ，压力为 P_B 。流体 A 的体系与体系 B 成平衡，由实验测定其体积为 V_A ，压力为 P_A 。有很多组 $P_A - V_A$ 数据是处于平衡的。将这一对对的数据以 P_A 对 V_A 作图即得图 1.1。根据热力学第零定律，这条在恒定温度下的曲线（称为等温线）与体系 B 的性质无关，因为用任何其他与体系 B 成平衡的体系来代替体系 B 也能得到同样的结果。如果 B 的热状态发生了变化，则重复以上实验便会得到流体 A 的另外一条等温曲线，每条用这样的方法所得出的曲线都可以指明一种温度 θ ，这样便可以建立一种温标。一切具有同样温度 θ 的体系，若将它们通过一个壁（此壁使两体系得以保持其不同压力和化学组成）彼此热接触时，其性质不会发生改变。

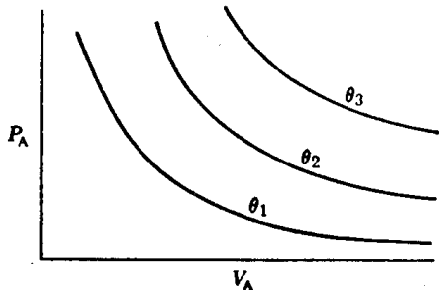


图1.1 流体 A 的等温线，这是假想的流体 A 的曲线图，看起来和其它一些流体很不一样

我们可以定出很多各式各样的温标，但是最简单和最适用的是根据理想气体性质定出的温标，它是将真实气体的性质用外推法推至压力为零时而得到的温标。以后我们将会发现这种温标和根据热力学第二定律得出的温标是一致的，它和任何个别物质的性质无关（见 2.4 节）。在第 13 章中，理想气体的温标也将与统计力学中产生的温标一致。

可以确定对应于同一温度的一对对变量 P 和 V （即图 1.1 中的那些曲线），也可以用函数表示为：

$$f(P, V) = \theta \quad (1.1)$$

式中 θ 是温度。这样一个方程式被称为流体的状态方程式。实际的流体都有着不同的状态方程式。按照这个公式，存在着一种流体的状态函数，称为温度。彼此处于热平衡的两流体，其温度的数值相同。为了要以低压下的气体的性质来确定 θ ，我们从波义尔 (Boyle) 定律 (1662) 开始，当一定量气体的压力逐步降低时，它便越来越与公式

$$PV = k \quad (\text{在恒温下}) \quad (1.2)$$

相接近。我们还发现，如果用的是摩尔体积，所有气体的 PV 乘积外推至压力为零时，都遵

从同样的温度函数:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_\theta = f(\theta) \quad (1.3)$$

将此函数写成 RT 更为方便, 式中 R 为气体常数, T 为理想气体温度 $\ominus$ 。

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T = RT \quad (1.4)$$

要完整地确定温标, 只要规定在某种标准状态下的 T , 便可以计算气体常数 R 。理想气体温度单位的大小 (在国际单位制中称之为开尔文 $K^\ominus$) 是以指定的绝对零度为起点, 而以水的三相点为 $273.16 K$ (准确数值) 时所建立起来的。(水的三相点是在没有空气的条件下, 冰、液态水和水蒸气相互平衡时的温度和压力。)

冰点 (在一个大气压下有空气存在时, 冰与水平衡时的温度)。在摄氏温标上被定为零度, 现已测定它比水的三相点低了 $0.0100^\circ C$, 就是说, 为 $273.1500 K$ 。因此, 摄氏温度 (t) 若按照热力学温度 (T) 来下定义, 便是 $t/^\circ C = T/K - 273.15$ 。

1.4 气体常数 R

若非常小心地以分子态氧来做实验时, 从实验中可看到, 当压力无限制地降低时, 氧 ($31.9988 g mol^{-1}$) 的 PV 乘积在 $0^\circ C$ ($273.1500 K$) 时接近于 $22.413 83 L atm mol^{-1}$ 。我们可以利用式 (1.4) 来计算气体常数。

$$R = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T}{T} = \frac{22.413 83 L atm mol^{-1}}{(273.1500 K)} = 0.082 0569 L atm K^{-1} mol^{-1} \quad (1.5 a)$$

标准大气压等于 $0^\circ C$ 时在地球上重力加速度 g 为 $9.806 65 ms^{-2}$ 的某处承受 $76 cm$ 汞柱所需要的力。在 $0^\circ C$ 时, 汞的密度为 $13.5951 g cm^{-3}$, 或 $13.5951 \times 10^{-3} kg m^{-3}$ 。

虽然大气压并不是国际单位制单位, 但我们有时还是感到使用大气压来测量气压较为方便。

在国际单位制中使用的压力单位是帕 (Pa), 这是以 $1 N$ 的力在一平方米面积上所产生的压力, 因此标准大气压以帕为单位时可计算如下:

$$P = (0.76 m) (13.5951 \times 10^3 kg m^{-3}) (9.80665 ms^{-2}) = 101 325 Nm^{-2} = 101 325 Pa$$

因为压力是每单位面积上所施加的力, 压力与体积的乘积有着与力乘距离相同的量纲, 这便是功或能。因此, 气体常数可以用国际单位制中的能量单位来表示, 即焦 (J), 其中压力以帕表示。

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{T} = \frac{(101 325 Nm^{-2}) (22.413 83 \times 10^{-3} m^3 mol^{-1})}{(273.1500 K)} \\ &= 8.314 41 J K^{-1} mol^{-1} \end{aligned} \quad (1.5 b)^\ominus$$

① 这种温度与我们的关于较热、较冷的观念并不明显地符合一致。但我们能够建立它们之间的联系。A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1960。

② 这种温度之所以被称为开尔文, 是因为这种温标是由开尔文爵士在 1848 年引用的, K 的单位并不使用度的符号 ($^\circ$), 而摄氏温标单位中仍保留着度的符号 ($^\circ C$)。

③ 卡可以用焦来表示, 因为 $1 cal = 4.184 J$, 故气体常数 R 又可等于 $8.31441 J K^{-1} mol^{-1} / 4.184 J cal^{-1} = 1.98719 cal K^{-1} mol^{-1}$ 。卡不是国际单位制的单位。