

CHEMICAL THERMODYNAMICS

化学热力学

[英] M. L. McGlashan 著 刘天和 刘 英 译 胡日恒 校

中国计量出版社

内 容 提 要

本书是采用国际单位制 (SI) 和 ISO 国际标准阐述当代化学热力学的优秀教科书。它根据热力学五个公理, 简捷地导出热力学基本方程式。对基本理论、基本方程式的应用和方程式中所包含的量的测量方法作了新颖、完美的讨论。第 14 和 19 章离开主题进入并非是严格的热力学领域。第 14 章是统计力学应用于完美气体和晶体的总结。第 19 章鉴定了应用 galvanic 电池获得热力学量的条件。在章末给出了经过精选的比较难的习题, 并在书末给出解答和答案。本书全部采用 SI 的单位, 在量的命名和符号选择方面, 采用了 ISO 国际标准, 是正确使用国家法定计量单位和有关量和单位国家标准的重要参考书。

本书可作为高等学校教材, 也可供大学教师、大学生、研究生及专业涉及热力学的科技人员, 标准计量工作者参考。

Chemical Thermodynamics

M. L. McGlashan

Academic Press 1979

化 学 热 力 学

〔英〕 M. L. McGlashan 著

刘天中 刘芸 译
胡日恒 校

中国计量出版社出版

北京和平门内大街 7 号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 787×1092/16 印张 18.5 字数 440 千字

1989 年 3 月第 1 版 1989 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—8 000

ISBN 7-5026-0164-3/TB·142

定价 8.00 元

序 言

我相信,并且将在第84页上重复,“热力学是一门实验科学,不是玄学的分支.热力学是由一群方程式和一些不等式构成的,这些方程式和不等式将某些类型的可测物理量相互联系起来.在任何一个热力学方程式中,每一个量都是可以独立地测量的.对于人们所谈的系统或者过程,这样的方程式能‘告诉人们’什么呢?或者换句话说,对于一宏观变化的微观解释,从这样的方程式能知道什么呢?什么也没有.那热力学方程式的用处是什么呢?它们是很有用的,因为某一些量比另一些量容易测量”.如果对每一种类型的系统的每一种平衡性质,都能以很高准确度加以测量,那么热力学就会是无用的.幸好,系统和性质几乎是无限的变化,即使是最有经验和最仔细的实验家也受准确度限制,以及科学家在他可以根据其他人完全不同的量的测量,计算他需要的量而不愿测量,所有这些都为我们从事本科学的人保证,热力学是非常有用的.

本书是为化学家写的.我没有考虑电磁、重力和相对论的效应.对于高级转变,讲得比一级转变少得多.对于临界点的现代热力学,只作了一个初步的叙述.经过仔细考虑,我将热力学不等式归到次要的地位,所以将第二定律分成两个式子.一个是等式(第5章),它得出的结论渗透到以后的整个部分.另一个是不等式,它只得出少数几个结论,而所有这些结论都只限于第7章.热机和 Carnot 循环,由于对化学家来说没有什么兴趣,因此对每一个都只在第7章以简短的一节草草讨论了一下.另一方面,我们在两章中离开了经典热力学:在第14章,讨论了对化学家有深远影响的 Boltzmann 分布定律,没有它不可能充分地讨论‘第三定律’;而在第19章,讨论了 galvanic 电池,以便揭示 galvanic 电池电动势公式对 Onsager 互反关系式的超热力学依赖关系,更进一步的讨论我们就决定删去了.

在少数最好的热力学叙述中,据我看,没有一个在其系统阐述中,正确地强调了实验方法.对我来说,热力学最大的吸引力是它能够不仅在列出它的代数式中是严格的,而且在它的实验要求中也是严格的.热力学家既要讨论某种困难的分析法(比如说,某一 Washburn 校正的比较细小的项目),又要讨论某种困难的实验技术(比如说,某种特殊容器该用那种焊锡).如果不把热力学与实际测量相联系,据我看,也不可能理解热力学.本书的读者如同其它热力学的读者一样,应该常常问这样的问题:‘但你如何能准确测量它(且不是模糊的相关量)?’在本书中我力求将本学科的理论 and 实验结合起来.

我只使用了 SI 的单位.在量的命名和符号的选择方面,采用了国际标准化组织的 ISO 31 (0 到 13 部分),但也有一个情况是例外:我采用符号 Φ 代表我称为(以本领域获崇高的 Nobel 奖者的名字命名的) Giauque 函数的量.

前几章大约是在十二年前于 Exeter 大学,在下列四位优秀大学生鼓动下起草的: Kiki Warr 博士, Stephen Syker 博士, David Fitzsimons 先生和已故 Graham Waller 先生. James Watson 博士, Kenneth Marsh 博士和 Gerhard Schneider 教授(特别是关于第17章)每一位都给我提出了宝贵的建议. Selby Angus 博士欣然为我作了某些计算. Norman Rydom 教授为习题 18.1 提供了材料,并使我有机会在 Exeter 大学同他和他的同事度过了愉

快的十年，特此表示感谢。在我现在的同事中，Allan Maccoll 教授和 Charles Vernon 教授每一位都阅读了打字手稿，并给我提出了明智的建议。John Cresswell 先生以很高的热情，技艺和准确度画了所有的图（除少数由别处复制的外）。我热忱地感谢所有这些。然而，要不是因为 Michael Ewing 博士，James Hugill 博士和 Leonard Toczytkin 先生在我实验室很好的配合，本书仍然是不会出版的。从 1978 年 1 月到 1979 年 7 月校完最后的样稿为止，他们定期到我处，花费了大量的时间，他们总是带着我最新的一章，带着他们丰富的理解和一般包括两种 Fowler 的一套丛书来。他们态度严肃，从我的标点符号和语法到内容本身事事总是系统地鉴定。他们结束一章，总是驱使我写下一章。由于他们的工作，本书得到很好的改进，并且要不是我有时愚顽的话，还会要更好一些。我对他们的感谢，非言语所能表达的。

熟练指导本书出版的 Academic Press 的 Joan Ejimoto 小姐，使我不仅为此而且也为 Journal of Chemical Thermodynamics 出版者与编辑之间 7 年多愉快的合作，以最大的热忱感谢她。布里斯托尔的 J.W. Arrowsmith 有限公司给我那样无误的，印刷得那样完美和漂亮的样稿，使人读起来感到愉快。

最后，我感谢已故 Edward Guggenheim 教授给我的帮助，在 Reading 大学一起的十三年愉快的交往中，我向他学会了如何来思考热力学；同样感谢 Hugh Parton 教授给我的帮助，正是在三十五年前在新西兰的 Canterbury University College，是他首先激起我对本科学的兴趣。

M. L. McGlashan

1979 年 7 月于 University College London

一些基本常数值^{①*}

气体常数	R	$8.314\ 41\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Avogadro 常数	L	$6.022\ 045 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Boltzmann 常数	$k = R/L$	$1.380\ 662 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$
质子的电荷	e	$1.602\ 189\ 2 \times 10^{-19}\ \text{C}$
Faraday 常数	$F = Le$	$9.648\ 456 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}$
Planck 常数	h	$6.626\ 176 \times 10^{-34}\ \text{J s}$
光在真空中的速度	c	$2.997\ 924\ 580 \times 10^8\ \text{m s}^{-1}$
真空电容率	ϵ_0	$8.854\ 187\ 82 \times 10^{-12}\ \text{C}^2 \text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$

部分元素的摩尔质量^{②*}

$M/\text{g mol}^{-1}$	$M/\text{g mol}^{-1}$	$M/\text{g mol}^{-1}$	$M/\text{g mol}^{-1}$
H 1.007 9	F 18.998 4	S 32.06	Kr 83.80
He 4.002 6	Ne 20.179	Cl 35.453	Sn 118.69
C 12.011	Na 22.989 8	Ar 39.948	I 126.904 5
N 14.006 7	Si 28.085 5	K 39.098 3	Xe 131.30
O 15.999 4	P 30.973 8	Br 79.904	Gd 157.25

① 《1973 一贯基本物理常数推荐值》(*Recommended Consistent Values of the Fundamental Physical Constants*, 1973), CODATA Bulletin 1974, No. 11. (可由下处获得: ICSU CODATA Central Office, 51 Boulevard de Montmorency, 75016 Paris, France.)

② 《1977 元素的原子量 (Atomic Weight of the Elements) 1977》*Pure and Appl. Chem.* 1979, 51, 409.

* 在 1986 年 CODATA 基本常数任务工作组发表了新的基本物理常数推荐值(见 CODATA Bulletin 63). 在 1984 年 IUPAC 发表了(1983)新的元素的相对原子质量值(见 *Pure and Appl. Chem.* 56, 6, 653—674). 为了保持本书原版的数据系统, 并与现行 IUPAC 推荐、ISO 国际标准和国家标准协调一致, 我们对本书中的数据未作修订。——译者

一般参考书目

为了节省篇幅,一些经常引用的书籍将简称如下:

- ETc(I)**: *Experimental Thermochemistry*. Rossini, F.D.; Editor. For the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Interscience; New York, 1956.
- ETc(II)**: *Experimental Thermochemistry, Volume II*. Skinner, H.A.; Editor. For IUPAC, Interscience; New York, 1962.
- ETd(I)**: *Experimental Thermodynamics, Volume I, Calorimetry of Non-Reacting Systems*. McCullough, J.D.; Scott, D.W.; Editor. For IUDAC. Butterworths; London, 1958.
- ETd(II)**: *Experimental Thermodynamics, Volume II, Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids*. Le Neindre, B.; Vodar, B.; Editors. For IUPAC. Butterworths; London, 1975.
- ECTd(I)**: *Experimental Chemical Thermodynamics, Volume 1, Combustion Calorimetry*. Summer, S.; Månsson, M.; Editor. For IUDAC. Pergamon; Oxford, 1979.
- SPRCT(I)**: *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics, Volume 1*. McGlashan, M.L.; Senior Reporter. Chemical Society; London, 1973.
- SPRCT(II)**: *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics, Volume 2*. McGlashan, M.L.; Senior Reporter. Chemical Society; London, 1978.

目 录

序言	(i)
一些基本常数值	(iii)
一般参考书目	(iv)

第1章 温度计和量热计

1.1 引言和范围	(1)
1.2 系统	(1)
1.3 宏观系统的状态	(1)
1.4 广延性质和强度性质	(2)
1.5 热力学性质	(2)
1.6 相	(2)
1.7 敞开相和封闭相	(3)
1.8 敞开系统和封闭系统	(3)
1.9 功	(3)
1.10 绝热箱, 绝热系统	(5)
1.11 隔离系统	(5)
1.12 热平衡	(5)
1.13 第零定律, 温度	(6)
1.14 实例	(7)
1.15 温度的测量, 计温法	(8)
1.16 气体计温法	(9)
1.17 热力学能	(11)
1.18 热力学第一定律	(12)
1.19 能量差的测量, 量热法, 焓	(13)
1.20 近似绝热量热计中的化学反应	(15)
1.21 恒温套量热计中的化学反应	(15)
1.22 热容量热法	(16)
1.23 绝热流动量热计	(18)
第1章习题	(19)

第2章 相的组成和组成变化

2.1 范围	(21)
2.2 物质的量	(21)
2.3 摩尔	(21)
2.4 摩尔量	(22)

2.5 摩尔分数	(22)
2.6 独立变量的选择	(22)
2.7 偏摩尔量	(23)
2.8 偏摩尔量的测量	(24)
2.9 摩尔混合量	(26)
2.10 混合物和溶液	(27)
2.11 质量摩尔浓度	(28)
2.12 表观摩尔量	(28)
2.13 稀释作用	(28)
2.14 溶解作用	(29)
2.15 化学反应方程式	(29)
2.16 化学反应进度	(30)
2.17 实例	(30)
第2章习题	(31)

第3章 实用计温学

3.1 液体-玻璃温度计	(33)
3.2 铂电阻温度计	(33)
3.3 半导体温度计	(33)
3.4 热电偶	(34)
3.5 石英温度计	(35)
3.6 蒸气压力温度计	(35)
3.7 其它温度计	(35)
3.8 国际实用温标	(36)

第4章 实用量热学

4.1 处理热漏的方法	(38)
4.2 在‘小k’量热法中处理热漏的方法	(39)
4.3 处理热漏的 Dickinson 方法	(41)
4.4 Bunsen 量热法	(42)
4.5 热容的测量	(42)
4.6 转变焓的测量	(44)
4.7 化学反应能或焓的测量	(46)
4.8 燃烧能或燃烧焓的测量	(47)
4.9 不同于燃烧的反应焓的测量	(51)
4.10 溶解焓和稀释焓的测量	(53)
4.11 混合焓的测量	(53)

第5章 一相的热力学

5.1 引言和范围	(56)
-----------	------

5.2 一相状态变化的基本方程式	(56)
5.3 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	(58)
5.4 基本方程式的积分形式	(59)
5.5 一相的 Gibbs-Duhem 方程式	(59)
5.6 绝对活度	(59)
5.7 一相的单位物质的量的 Gibbs-Duhem 方程式	(60)
5.8 一相的压缩因子	(60)
5.9 化学反应亲和势	(60)

第 6 章 固定组成相的状态变化

6.1 引言和范围	(62)
6.2 Gibbs-Helmholtz 方程式	(62)
6.3 固定组成相的熵与温度的关系	(63)
6.4 Maxwell 方程式	(64)
6.5 固定组成相的熵与压力的关系	(65)
6.6 固定组成相的熵与温度和压力的关系	(65)
6.7 固定组成相的焓与温度和压力的关系	(66)
6.8 固定组成相的 Gibbs 函数与压力和温度的关系	(66)
6.9 固定组成相中物质的化学势和绝对活度与压力和温度的关系	(67)
6.10 膨胀系数和压缩系数	(68)
6.11 定压热容与定容热容之间的关系	(69)
6.12 等熵压缩系数	(69)
6.13 等熵膨胀	(70)
6.14 等能 (Joule) 膨胀	(71)
6.15 等焓 (Joule-Thomson) 膨胀	(72)
6.16 等温 Joule-Thomson 膨胀	(72)
6.17 两热力学温度的比值的测量	(73)
6.18 热力学温度与完美气体温度的比例性	(74)
第 6 章习题	(75)

第 7 章 热力学不等式及其结论

7.1 范围	(77)
7.2 基本不等式	(77)
7.3 导出不等式	(78)
7.4 热平衡	(78)
7.5 静力学平衡	(79)
7.6 扩散平衡	(80)
7.7 化学平衡	(80)
7.8 相的热稳定性	(81)
7.9 相的静力学稳定性	(82)

7.10 相的扩散稳定性	(82)
7.11 热机的效率	(82)
7.12 Carnot 循环	(83)
7.13 兼论哲学	(84)

第8章 非均匀系统的热力学

8.1 范围	(87)
8.2 非均匀系统的状态变化	(87)
8.3 非均匀系统中的热平衡	(87)
8.4 非均匀系统中的静力学平衡	(87)
8.5 非均匀系统中的扩散平衡	(88)
8.6 渗透平衡	(88)
8.7 非均匀系统中的化学平衡	(88)
8.8 非均匀封闭系统	(89)
8.9 相律	(89)
第8章习题	(90)

第9章 纯物质的相平衡

9.1 引言	(92)
9.2 两相转变的熵变	(95)
9.3 Clapeyron 方程式	(96)
9.4 Clapeyron 方程式应用于一相是稀薄气体时的近似形式	(96)
9.5 蒸汽压力的测量	(97)
9.6 两相平衡时纯物质的热容	(98)
9.7 相变焓与温度的关系	(99)
9.8 纯物质的临界点	(99)
第9章习题	(104)

第10章 热力学函数与组成的关系

10.1 范围	(106)
10.2 焓与组成的关系	(106)
10.3 化学势计	(107)
10.4 完美气体混合物的化学势计	(110)
10.5 没有化学势计时化学势与组成关系的测定	(111)
10.6 另一种化学势测量法	(113)
10.7 作为化学势计的 galvanic 电池	(116)
10.8 提要	(116)
10.9 Gibbs-Duhem 方程式的应用	(117)
10.10 Gibbs 函数与组成的关系	(117)
10.11 熵与组成的关系	(118)

10.12 结论.....	(118)
第 10 章习题	(119)

第 11 章 标准热力学函数

11.1 引言.....	(121)
11.2 导出标准热力学函数	(122)
11.3 标准平衡常数	(122)
11.4 van't Hoff 方程式.....	(123)
11.5 用量热法测定标准平衡常数	(124)
11.6 一级热力学表	(126)
第 11 章习题	(128)

第 12 章 气体和气体混合物

12.1 研究纯气体的实验方法	(129)
12.2 气体的维里状态方程式	(132)
12.3 第二维里系数	(133)
12.4 纯气体的化学势	(134)
12.5 van der Waals 状态方程式和有关状态方程式	(135)
12.6 气体混合物.....	(136)
12.7 逸度.....	(140)
12.8 气体混合物的标准热力学函数.....	(141)
12.9 化学反应的摩尔 Gibbs 函数变的比较	(142)
12.10 由测量的焓变计算标准摩尔焓变. Washburn 校正	(144)
12.11 由气体的摩尔熵计算气体的标准摩尔焓	(146)
12.12 研究气体混合物中的化学平衡的实验方法	(146)
12.13 气体混合物的化学平衡热力学	(147)
12.14 实例	(148)
12.15 涉及气体混合物和至少一种纯固体 (或纯液体) 相反应的化学平衡.....	(149)
12.16 同时存在的平衡	(149)
第 12 章习题	(150)

第 13 章 流体的对应状态原理

13.1 原理及其有效范围	(153)
13.2 单相系统对应状态原理的若干推论	(154)
13.3 两相系统对应状态原理的若干推论	(157)
13.4 对应状态原理的若干近似推论	(158)
13.5 气体混合物的第二维里系数	(159)
第 13 章习题	(160)

第 14 章 兼论 Boltzmann 分布定律

14.1 Boltzmann 分布定律引言	(161)
14.2 异构化反应的平衡常数	(162)
14.3 简并度	(164)
14.4 运动方程式的可分离性	(164)
14.5 平动方式	(166)
14.6 转动方式	(167)
14.7 振动方式	(168)
14.8 气体物质的定容热容	(169)
14.9 气体反应的化学平衡	(170)
14.10 气体物质的熵	(173)
14.11 核自旋的影响: 正态和仲态分子	(173)
14.12 应用于气体混合物	(177)
14.13 应用于晶体	(178)
第 14 章习题	(179)

第 15 章 Nernst 热定理

15.1 Nernst 热定理的叙述	(181)
15.2 检验化学反应的 Nernst 热定理的方法	(182)
15.3 纯物质的 Nernst 热定理的推论	(183)
15.4 气体物质的光谱熵	(184)
15.5 氢	(184)
15.6 ‘热力学第三定律’	(185)
第 15 章习题	(185)

第 16 章 液体混合物

16.1 引言和范围	(187)
16.2 混合函数	(187)
16.3 理想混合物	(187)
16.4 超额函数	(188)
16.5 活度系数	(188)
16.6 Gibbs-Duhem 方程式	(188)
16.7 超额函数的测量	(189)
16.8 测量摩尔超额 Gibbs 函数的循环蒸馏	(190)
16.9 测量摩尔超额 Gibbs 函数的平衡方法	(192)
16.10 Raoult 定律	(195)
16.11 超额函数结果的简要综述	(196)
16.12 保形混合物	(197)

16.13 混合物的点阵理论.....	(200)
16.14 简单(正规)混合物.....	(203)
16.15 液体混合物的相分离.....	(203)
16.16 液体混合物的临界点.....	(206)
16.17 液体(或固体)物质的标准热力学函数.....	(207)
16.18 液体(或固体)混合物中的化学平衡.....	(208)
16.19 理想缔合混合物.....	(208)
16.20 液体混合物和纯固体相的平衡.....	(210)
16.21 液体混合物和混合晶体相的平衡.....	(213)
16.22 液体混合物与固体相之间的其它平衡.....	(213)
第 16 章习题.....	(214)

第 17 章 流体混合物

17.1 引言.....	(216)
17.2 实验方法.....	(216)
17.3 相图的最简单类型.....	(216)
17.4 反凝聚作用.....	(217)
17.5 正压效应.....	(218)
17.6 共沸性.....	(218)
17.7 三流体相共存.....	(220)
17.8 保形混合物理论的应用.....	(225)

第 18 章 溶液, 特别是稀薄溶液

18.1 引言.....	(226)
18.2 溶剂的渗透系数.....	(227)
18.3 溶质的活度系数.....	(228)
18.4 溶剂的渗透系数与溶质的活度系数之间的关系.....	(228)
18.5 理想稀薄溶液.....	(229)
18.6 溶质的摩尔质量的测定.....	(229)
18.7 由测量凝固温度确定纯度.....	(230)
18.8 溶剂的标准热力学函数.....	(230)
18.9 溶质的标准热力学函数.....	(231)
18.10 溶液中学反应的标准平衡常数.....	(231)
第 18 章习题.....	(232)

第 19 章 兼论 galvani 电池

19.1 引言.....	(234)
19.2 galvani 电池.....	(234)
19.3 实用 galvani 电池的例子.....	(236)

19.1 标准电动势	(238)
19.5 ‘标准电极电势’	(238)

第 20 章 电解质溶液

20.1 电中性	(240)
20.2 电解质溶液的 Gibbs-Duhem 方程式	(240)
20.3 单一电解质溶液的 Gibbs-Duhem 方程式	(240)
20.4 电解质溶液的 Debye-Hückel 公式	(241)
20.5 不只一种电解质的溶液	(243)
20.6 溶剂的渗透系数的测量	(243)
20.7 溶质的活度系数的测量	(244)
20.8 电子转移反应的标准平衡常数的测定	(245)
20.9 质子转移反应。酸和碱	(248)
20.10 质子转移反应的标准平衡常数的测定	(249)
20.11 标准溶度积	(251)
20.12 其它离子反应	(252)
第 20 章习题	(253)

第 21 章 流体表面热力学

21.1 扩展表面的功	(255)
21.2 弯曲表面	(256)
21.3 界面张力的实际测量	(257)
21.4 平面表面相的热力学	(257)
21.5 Gibbs 吸附方程式	(258)
第 21 章习题	(259)

附 录

I 偏微分规则	(260)
II 齐次函数的 Euler 定理	(260)
III 三个有用的数学公式	(261)
IV 习题解答	(262)
索引	(273)

第1章 温度计和量热计

§1.1 引言和范围

首先必须正确地说明一些专门名词，例如系统、状态和相等，我们指的是什么意思。接着我们要提醒读者关于称为功的量，它是我们从比较古老的力学、电学和磁学科学接收过来的。其次我们将介绍绝热箱和热平衡的概念。这些就会使我们得到热力学第零定律的结果，或者使我们承认称为温度的系统新性质，并且使我们设计用来测量温度的称为温度计的仪器。然后我们将介绍称为完美气体温度的特殊温度，及用来测量它的气体温度计。实用计温学，将在第3章讨论。然后我们将介绍称为热力学能的量和热力学第一定律。在将近本章末，将我们引导到设计用来测量热力学能变的称为量热计的仪器。实用量热学，将在第4章讨论。

§§1.12和1.13的讨论有一些抽象。对于这些内容，不熟悉的读者虽然不可以跳阅，但是浏览一下是可以的。

§1.2 系统

所谓系统，指的是我们决定要研究的任何一部分真实世界。未选择作为系统部分的一切事物，称为系统的环境。

这是很简单的事，可是热力学的初学者由于忘记在试图讨论系统之前要正确地表明他所选择的系统是什么，就常常会给自己带来麻烦。

例如，让我们考虑一封闭容器，其中盛有水，一部分水以液体存在，一部分水以气体存在。我们可以只选择液体水作为系统，或者只选择气体水作为系统，或者选择液体水+气体水作为系统。对于讨论某一特殊问题来说，可以证明这些选择中的某一种选择是最方便的，可是其中任何一种都是可能的选择。重要的事情是要弄清楚的是何种选择。

当系统按三种方法中的任何一种方法来选择时，盛水的容器都被当作为环境部分。然而，我们没有不应该决定将容器包括在系统中的理由，并且例如在量热学实验的讨论中，这样做常常是很方便的。

同样，如果容器以一支盛有汞的U形管与空气连接，或者容器还装有搅拌器，或者电加热元件，那么我们可以将汞，或者搅拌器，或者加热元件作为系统部分，或者作为环境部分，只要看哪一种选择对我们的目的方便。

宏观系统是可以触知的系统。因此一滴水是宏观系统，而一个水分子则不是宏观系统。

§1.3 宏观系统的状态

对于一宏观系统的完全描写，我们不仅必须指明组成系统的物质，何处是隔开系统与环境的界面，而且还要指明系统的状态。

系统的状态是被它的性质完全确定的，即被系统可测物理量之值来完全确定的。那么为了完全确定系统的状态，我们必须确定系统的全部性质吗？幸运的是，这是不必要的。只有一定数目的性质是可以独立地变化的。这个数目取决于系统的本质。因此只要测量这个数目的独立性质就足够了。数目取决于系统的本质，但是对于我们将必须涉及的系统来说，它很少超过 5，而经常少于 5。对于任何系统，充分的独立性质数目，可以按不同的方法来选择，但是对于指定的系统，其数目总是相等的。有时某种选择比较方便，有时另一种选择比较方便；没有正确的选择或者错误的选择，只有方便的选择或者不方便的选择。一经选择确定以后，独立性质就称为系统的独立变量，而其它所有的性质则称为系统的应变变量。最重要的总是，要弄清楚哪些性质是当作独立变量。

读者现在可能希望知道，对于任何一种特殊类型的系统，它的独立变量的数目实际上是多少。然而，他将只能满足这样的答案：‘必要的实验得到多少就是多少。’稍后我们将会得到称为相律的简单的一般规则，用来计算平衡系统的独立变量的数目。

§ 1.4 广延性质和强度性质

性质有两种形式：广延性质和强度性质。

想象将一个系统分成两个以上的部分。那么，广延性质就是这样一种性质：系统整体的性质之值为每一部分的性质之值之和。应该很明显，质量、体积和物质的量（见 § 2.2）都是广延性质。不久我们会涉及到的能量、焓、Gibbs 函数、Helmholtz 函数和熵也都是广延性质。

再想象将系统分成两个以上的部分。那么，强度性质就是这样一种性质：对两个以上的部分和对整个系统一样，它可以具有相同的值，虽然不一定是如此。应该很明显，压力就是这样一种强度性质。温度是另一种强度性质。也应该很明显，任何两个广延性质的商，是一个强度性质。因此，密度（质量除以体积）、摩尔分数（某种物质的量除以全部物质的量）、比体积（体积除以质量）和其它比量，以及摩尔体积（体积除以物质的量）和其它摩尔量都是强度性质。不久我们将涉及到的化学势和绝对活度也都是强度性质。

§ 1.5 热力学性质

热力学性质或热力学量是象温度、压力、体积、物质的量、能量、熵和化学势这样的量，它们不取决于某种事情发生的速率。因此，电流不是一种热力学量，它是电荷流过一导体时的速率。热导率也不是一种热力学量，它是在一温度梯度的作用下能量流经一物质时的速率。

§ 1.6 相

如果一个系统的强度性质是均匀的，就是说如果系统具有处处相同的密度，相同的温度，相同的压力，相同的电容率等等，那么我们就将此系统说成是均匀的，并且称为一个相。

任何系统都是由一个或一个以上的相构成的。如果是由一个以上的相构成的，则将说成是非均匀的。

在足够高的系统中，系统不是这样均匀的，由于地球的重力场，如象密度这样的某些强

度性质从上到下就会明显地不等。一当这种变化显著的时候，系统必须认为是分离相的垂直堆积。在化学家感兴趣的几乎所有的系统中，这样的复杂情况可以放心地加以忽略。

当我们考虑两相之间的界面时，又出现了另一种复杂情况。越过垂直于界面的有限距离，如象密度这样的强度性质，其值由它们在一相的值不连续地变化到它们在另一相的值。我们将在第 21 章讨论这种界面相。

§ 1.7 敞开相和封闭相

敞开相是物质含量可以变化的相，也就是说相可以同所研究的系统之中的其它相或者系统的环境交换物质。封闭相是不能同其它相或者环境交换物质的相。

§ 1.8 敞开系统和封闭系统

敞开系统是可以同其环境交换物质的系统。封闭系统是不可以同其环境交换物质的系统。

在本书中，我们将只涉及到封闭系统，但是这些系统往往是由两相或两相以上的敞开相构成的。

举例来说，我们考虑装有均匀气体的一封闭容器。如果选择气体作为我们的系统，那么我们的系统为一封闭相构成的封闭系统。再举第二个例子，我们考虑装有水的一封闭容器，其中的水，部分以液体存在，部分以气体存在。如果我们选择全部水，不管是液体还是气体，作为我们的系统，那么我们的系统为两个敞开相构成的系统。如果不是这样，而是我们只挑选（一般是不方便的）液体水作为我们的系统，那么我们的系统就为敞开相构成的敞开系统。

§ 1.9 功

称为（对系统作的）功的物理量是从机电学原封不动地接收过来的。所谓机电学，我们是指力学加电学和磁学。有种种方法使功由系统的环境流入系统本身。图 1.1 说明的是这些

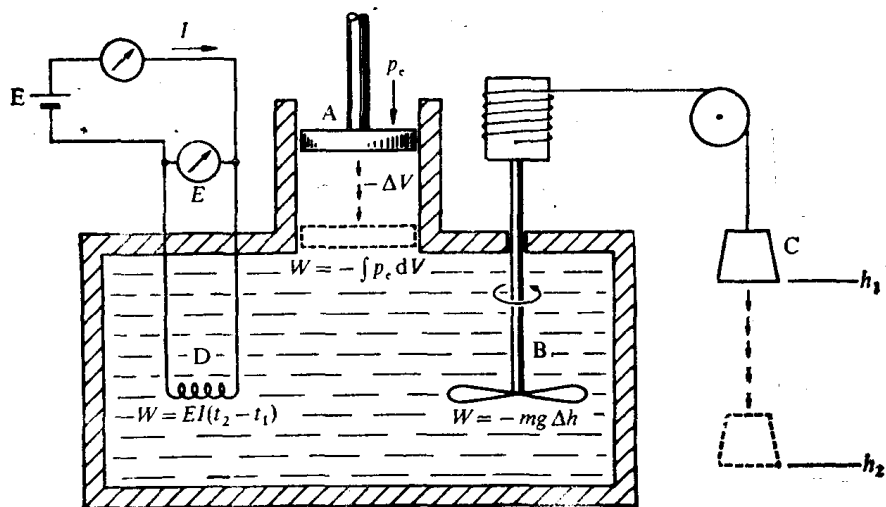


图 1.1. 对系统做功的三种方法。