

## 绪 论

物理化学是根据物理运动和化学运动之间的互相关联和互相转化来研究物质结构及化学运动中具有普遍性的一般规律的科学。例如,  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。这一化学运动伴有发热、发光、体积缩小等物理运动。同时, 物理运动的形式, 如温度、压力、浓度、光、电等, 甚至分子内部的微观物理运动亦会影响化学运动。物理化学就是根据这种互相关联和转化去研究物质变化的规律, 如原始反应物能否自发转化成生成物, 变化中伴有怎样的能量变化, 反应将进行到什么程度, 反应的机理与速率如何等等。

### (一)

早在 18 世纪中叶就已经形成了“物理化学”的概念。1736 年还是大学生的罗蒙诺索夫 (Lomonosov M V, 1711—1765) 前往德国进修化学和冶金学, 第一次接触到当时物理学和化学的一些新观点, 尤其是当时盛行的燃素说, 并不能解释许多化学现象, 他针对这种情况, 面对现实, 结合自己的实验工作, 逐步认识到要把物理学与化学的研究方法结合起来, 首次提出“物理化学”这一术语, 1752 年开始, 他为学生讲授自己编写的“物理化学教程”。

19 世纪 70 年代以前, 物理化学还没有形成一门学科, 只是在个别研究方面取得了突出的成绩, 如 1836 年赫斯 (Hess G H, 1802—1850) 提出的赫斯定律, 是能量守恒转化定律的前驱, 是发展化学热力学的基础; 1799 年伏打 (Volta A, 1745—1827) 发明电堆, 将几十块银片和锌片交替重叠, 每对金属间插入浸过盐水的纸片或布条, 组成了世界上第一个电池; 1884 年勒夏忒列 (Le Chate-

lier H, 1850—1936)提出了平衡移动原理。还有不少人在分散地进行探索,但往往受到行而上学自然观的影响,使他们对自己从事学科以外的问题漠不关心,正如恩格斯在谈论电化学时说过,“维德曼在说明电火花对化学分解和重新化合的影响时宣称:这宁可说是化学上的事情,在同一情况下,化学家也宣称:这倒不如说是物理学上的事情”。而恩格斯则强调:“这样,在分子科学和原子科学接触点上,双方都称与己无关,但是恰恰就是在这一点上可望取得最大的成果”。

科学的发展促使人们将化学领域中积累的大量经验材料进行总结、归纳和提高,物理化学正是顺应了当时化学热力学、化学动力学和电化学三大领域的迅猛发展的需求,于 1887 年由范霍夫 (van't Hoff J H, 1852—1911) 和奥斯特瓦尔德 (Ostward W, 1853—1932) 在莱比锡正式创刊《物理化学杂志》,标志着一门新的独立的二级学科的诞生。为此,范霍夫曾说过“物理化学是把物理学的知识引入化学学科,以便更富成果地发展化学”。

任何一门新学科的诞生,都有丰富的科学实践基础,有一定的社会历史背景,更需有一批科学先驱者的创新精神和艰苦踏实的工作,范霍夫、奥斯特瓦尔德和阿累尼乌斯 (Arrhenius S, 1859—1927) 为物理化学体系的形成作出了许多卓越的贡献,被誉为“物理化学三剑客”,他们三人分别于 1901 年、1909 年和 1903 年荣获诺贝尔化学奖,其中范霍夫是全世界第一个荣获诺贝尔化学奖的科学家。

物理化学在化学科学中占有极其重要的地位,具有在理论上综合统一其他化学学科的功能和作用,在内容上基本上涵盖了化学学科的知识体系,而且还集中体现了物理化学家的科学思维方式与研究方法的特色及成果。

物理化学的崛起对传统的化学研究方法是一次冲击,显露出了传统的研究方法和思维方法上的局限性:

(1) 注重具体物质的研究,不注重在理想条件下对物质一般

规律性的研究；

(2) 偏重化学反应过程中物质质量的变化及其规律的认识，忽视了与之紧密相关的能量变化及规律的认识；

(3) 特别重视和推崇基于实验的经验归纳，不太重视和不善于运用演绎法，更忽视数学方法的广泛应用；

(4) 在合成化合物时，着重于难度和技巧，忽视对化合物功能的考察。

正是物理化学克服了以上的局限性，并不断地向纵深发展。物理化学是将物理学的理论、实验与化学结合、渗透而形成的。追溯学科发展的轨迹，可以使我們得到一些启迪。

## (二)

半个世纪以来，自然科学发展十分迅速，各学科之间相互渗透与交叉，生长出了许多新的学科点。量子力学的创立，研究原子、分子和晶体结构的各种衍射和光谱等新方法的出现，都为物理化学的发展增添了新的理论基础和实验技术，尤其是在计算机帮助下，物理化学更得到迅猛发展。现阶段物理化学的内容有下列三个主要部分组成：

1. 化学热力学。它是以热力学为基础，通过严密的逻辑推理，建立一些热力学函数，研究化学反应的能量衡算以及化学反应的方向和限度。一个给定的反应能否进行？如果能够进行，它的方向和限度怎样？它的能量变化关系又是怎样？外界条件对该反应有什么影响？采用化学热力学方法研究化学反应热效应、化学平衡、相平衡等是极其有效的。例如，在研究臭氧层的  $\text{CCl}_3\text{F}$  分解时，可以通过化学热力学从能量上进行分析，在  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  和  $\text{O}_2$  存在条件下，比  $\text{CCl}_3\text{F}$  直接分解有利得多，从而在理论上指出了保护臭氧层的一种途径。

化学热力学在处理问题时采取宏观的方法，它既不考虑由初始状态(始态)到最终状态(终态)的微观动态过程，也不考虑到达

终态所需的时间因素。换句话说，它只能告诉人们反应的可能性，不能告诉人们反应如何发生，也不可能告诉反应进行的速率。

经典热力学适用于孤立体系，仅考虑平衡态，它研究平衡态的状态性质及两平衡态之间状态性质的变化，它属于平衡态热力学范畴。事实上，自然界一切宏观过程都是不可逆的，将热力学的概念和方法推广到非平衡的不可逆过程，借助求解复杂微分方程，便形成了非平衡态热力学，以普里高津（Prigogine I）为代表的布鲁塞尔学派，提出了“耗散结构”（dissipative structures）理论，对非平衡态热力学的发展作出了杰出贡献。

2. 化学动力学。它是研究化学反应的速率和机理问题。一个在热力学上可行的反应，以多大的反应速率进行？它的反应机理又是怎样？外界条件是如何影响反应速率的？增加目的产物抑制副产物可采取什么措施？这些都是化学动力学研究的主要内容。

随着生产与科学技术的发展，化学动力学基础理论研究的深化，新的研究领域的不断开拓，绿色化学工艺的实现，都为化学动力学提供了越来越广阔的前景。

传统的动力学是对“大体积”系统的速率过程的唯象宏观描述，通常称为唯象动力学。随着统计热力学和量子力学在化学上的应用，以及大型快速计算机的出现，更由于光谱、分子束、超高真空、激光等先进技术的应用，使得从分子水平上研究基元反应成为可能。描述化学反应分子间与分子内运动的微观反应动力学应运而生，使人们对化学反应的认识从宏观进入微观时代。

3. 物质结构。结构决定性质，性质体现结构，这是化学学科乃至自然科学的基本规律之一。在原子、分子的水平上，深入到电子层次系统地研究原子结构、分子结构、晶体结构以及结构和性能的关系是结构化学的主要内容。此外，根据量子力学的基本方程——薛定谔（Schrödinger）方程，计算分子内电子的运动规律，研究分子中有关化学键的问题，形成了量子化学，它与结构化学一起是

物质结构的两门分支学科。

根据现行的教学计划，物质结构已单独设课，本书对物质结构不作阐述。但是，前沿轨道理论、轨道对称守恒原理、过渡态的量子理论、基元反应速率的量子理论等成功地解释了许多化学反应及其机理，借助光谱数据等还可计算出物质的热力学和动力学的若干数据，可以加深对宏观性质的理解。因此，物质结构的一些基本理论仍应引起我们的重视。

学习物理化学的读者必须掌握物理化学的发展趋势是从宏观到微观、从静态到动态、从体相到表相、从定性到定量、从单一学科到边缘学科、从平衡态的研究到非平衡态的研究。这些明显趋势在物理化学各章内容中都有所体现。

物理化学注重理想条件下对物质一般规律性的认识，往往把具体物质抽象为理想气体、固体和液体加以研究。通过理想途径提出科学概念作基本假设，然后建立起物理模型，经适当的数学处理得到一个普遍规律，最后经实验检验并进行修正，再实践……，逐步地深化对物质及其变化规律的认识。例如，理想气体是从实际气体中抽象提出来的科学概念，假设理想气体的分子既没有体积，分子间又没有相互作用。在特定条件下，实际气体也遵循用于描述理想气体行为的基本方程  $pV = nRT$  这一普遍规律。经实验检验，发现不少实际气体与其有偏差，这样必须对其基本假设作修正，即应考虑分子的体积因素(斥力因素)和引力因素，因而出现了范德华方程，它比理想气体状态方程更接近于实际气体的行为。通过对物质状态及其变化规律的探索，不断深化对状态方程的研究，后来又发展了维里(Virial)方程，它能更接近实际气体的行为。

学习物理化学一定要注意：基本概念严格定义，重要公式的适用条件，主要结论的实际应用。

实验是学习物理化学的另一重要环节，实验能力是指运用实验(包括实验探究活动、实验方法论、实验事实和实验史实)解决化学实验问题的能力。从智力因素来看，实验能力要受到知识和技

能两个因素的制约。物理化学实验能加深对所学理论的理解,同时还从中掌握物理化学研究方法,是培养和锻炼分析问题和解决问题能力的重要方法。由此可见实验的重要性。

### (三)

高科技(high technology)有特指的内涵,具有科学与技术融合的特点,主要有信息、新材料、空间、生命、新能源与可再生能源、海洋、有益于环境的科学技术和科学管理技术八个主要领域。高科技的分类不再以探索系统知识为标准,而以追求效用为标准。高科技的发展亦与物理化学的研究息息相关。

当前的科学前沿是物质结构、生命的本质、人类生存的环境、宇宙起源和人类智力的奥秘等方面,正是对这些问题的探索研究,人们不断获得尖端科学的知识,应用这些知识开发了高科技。化学是研究物质在原子、分子层次上变化的学科,化学家手中的 100 余种元素(至今报道为 118 种)和 2000 万种化学物种是人类社会和科学发展的物质宝库,上述八类高科技领域的诞生和发展无不与化学有关,高科技既与传统学科(数学、物理、化学、生物、地理、天文等)不同,又离不开传统学科,同时又促进传统学科的发展,并使物理化学更加生机勃勃,更富魅力。

1946 年第一台数字计算机的诞生,人类开始迈向信息时代,全球信息高速公路的建立、多媒体技术的发展和运用,进一步推动了信息技术的集成化、数字化、网络化、智能化,不仅使世界各国不同的语言、文字、图像、资料可以变成共同的 0 和 1 两个数字在网上进行交流、共享,而且还可以使人感受到身临其境的虚拟环境。20 世纪 80 年代以来,不少国家大力发展原创型经济的新战略,于是信息科学、信息技术和信息产业得到了快速发展,我们已迎来了信息时代。建立化学信息学和使化学反应具有智能化特点,是分子识别和分子调控概念的发展,也是物理化学亟待发展的领域。

人们展开了化学反应判据与化学信息的研究。化学热力学提

出了在一些特定条件下化学反应自发性判据，例如  $\Delta G$ 、 $\Delta S$  孤立等，但是对于过程自发性推动力的特征及过程的途径、速率等都不能给出确切的信息。当体系终态未能确定时，只能用于比较各种可能的终态到达时的自发性，而不能判定在给定时间内达到的顺序。热力学判据在动力学因素和外场效应的作用为主的情况下，往往显得无能为力。以结构化学为代表的另一类判据，涉及物质的组成、结构，具有明显的化学本质和比较具体的物理图像，但是目前仍表现为多个分立的经验或半经验规律，例如对称性匹配原则、空间匹配原则、电性匹配原则及能量匹配原则等。法国化学家 Jean-Marie Lehn 从生物学中借用了“识别”的概念（包含着信息的展示、传递、鉴别和响应等过程），成为他在构筑超分子体系时设计受体的主要思路。他明确地提出“分子识别”概念主要指分子间的化学反应或作用，首先是超分子体系形成时，底物与受体之间的耦合具有智能化和识别特性。对于实现分子识别和在此过程中所产生的构象调整及作用方式，起诱发和引导作用的化学信息来自相互作用的分子双方，而且这些信息全部包含在分子的化学结构中，所以，可以把分子识别过程看成是分子间化学信息的选择性和处理过程。在“分子识别”的概念范畴内，化学反应便从原来的随机模式变为智能模式。由此可见，化学信息学的研究模式将使物理化学的内涵和外延都提升到一个新的水平。

信息和生命是本世纪两大重要课题。生命是什么？人们总想给以严格的定义。正如现在人们认识到像热力学中的温度一样，单个粒子不能有温度的定义。生命离开了生物圈也很难说明。2000 年 6 月 26 日，人类有史以来第一个基因组草图宣布绘制成功，开始了人类认识生命、改造生命的第一步。肉眼看不见的基因，犹如一部“生命天书”，蕴涵着生命的秘密，国际人类基因组计划就是旨在利用碱基测序等手段，从分子水平破译这一秘密。我国完成了 3 号染色体上 3000 万个碱基的测序任务，作出了重要贡献。至于生命起源中的对称性破缺——生物分子手性均一性，更

是生命科学中的长期未解之谜。例如，自然界中的氨基酸有 L 和 D 两种对映体，而组成蛋白质的氨基酸几乎都是 L 型（少数低级病毒有 D 型）。尽管目前还未解决手性起源问题，但已发展起了利用化石中氨基酸 D/L 比值测定年代的科学。当生命有机体死亡后，维持生命体内仅含 L-氨基酸不平衡状态的酶也同时失去活性，L-氨基酸开始缓慢的外消旋作用，转化为 D-氨基酸，这一变化遵循一级反应的动力学规律：

$$\ln \left[ \frac{(1 + D/L)}{(1 - D/L)} \right] = 2kt + c$$

式中  $k$  为速率常数， $t$  为化石年龄， $c$  为常数。1996 年曾报道了用测定 Asp、Ala 和 Len 的外消旋的比值 D/L 值，推断古代 DNA 在样品中的年代。研究 D 型向 L 型的二级相变，涉及到非平衡相变、自催化机制、碳自由基的活性及构型转变、断裂键的活化能等等，这些问题的研究都为物理化学的基础理论展示了广阔的前景。

此外，化学反应是自然界物质运动的一种重要形式，深入认识化学反应如何进行，从而实现调控化学反应。例如，分子是一个复杂的电磁体系，研究表明，外界磁场强度  $H$  与电化学平衡常数  $K$  之间有下列定量关系：

$$-\ln K = \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left( \mu_i^0 - \frac{\mu_0 \chi_i}{2} H^2 \right)$$

利用外界磁场调控化学反应，开辟了控制化学反应的新途径，开拓了化学动力学的新领域。

传统的化学在给人类社会创造大量的物质财富的同时，给环境造成了污染和资源的浪费，不少人误将化学看成是污染的代名词。一些商品为了迎合人们回归大自然的心理，采用“不含任何化学物质”的广告语，化学面临可持续发展的挑战，传统化学向绿色化学转变迫在眉睫。绿色化学是设计研究没有或只有尽可能小的环境负面影响的、并在技术上和经济上可行的化学品和化学过程，



它的重点是：① 设计比现有产品毒性低或安全的化学品；② 开发新的、更安全的、对环境更友好的合成路线，例如，催化／生物催化、光化学合成、仿生合成、使用无害可再生的原料；③ 研究新的化学反应条件，降低对环境和人类健康的危害，降低废弃物的产生和排放等。从绿色技术来讲，将化学反应从化学计量的反应转化为催化反应是最理想的前景，因为人们认识到生命过程中的物质代谢也都是通过一系列高效、专一的催化反应来实现的。催化的高选择性合成，大体上包含三个方面内容：① 一般化学意义上的催化反应；② 模拟生物过程的催化反应；③ 利用生物合成方法进行催化反应。模拟酶的研究，首先从自然界发现具有识别功能及生物学功能的模型化合物或分子集合体，然后用化学与生物学相结合的新观点、新方法，并与分子工程学的理论相结合，在分子水平上研究生物体系中分子间的弱相互作用，揭示其结构与性能的关系、分子间的适应性和分子间化学键的识别作用，最后，设计并合成出具有某种生物功能，但结构比天然物简单的非生物受体分子，使其不仅模拟了自然界中分子识别功能和生物合成功能，而且有可能创造出优于天然物的高选择功能体系，模拟生物固氮酶就是一个较成功的例子。近年来，催化性抗体（catalytic antibody）的研究引起了重视。催化性抗体的研究巧妙地运用了分子识别的观点，将抗体识别抗原的能力转向识别反应的过渡态，从而发展了实现高选择性合成的新途径。对高效、高选择性的催化功能体系的研究，还需人们作出艰苦的努力。

人类的文明史如同一部发现、发明、发展的三部曲，科学发现、技术发明和经济发展是三颗灿烂的明珠。21 世纪的人才不能停留在会学、会做，更应具有创新性，重视创新能力的培养和发展，正如爱因斯坦所说：“提出一个问题往往比解决一个问题更为重要，因为解决一个问题也许是一个数学上或实验上的技巧。而提出新的问题，新的可能性，从新的角度看旧问题，都需要创造性的想象力，而且标志着科学的真正进步”。

今天，人们已跨入了新的世纪，高科技的迅猛发展都涉及到化学的内容，化学与各门学科交织在一起，成为一门核心、实用并具创新性的学科，物理化学必将以它的学科优势和特点起十分重要的作用。

# 第一章 热力学第一定律和热化学

热力学起源于 1824 年卡诺 (Carnot) 对热机效率的研究, 这时的热力学仅研究热与机械功之间的相互转化。19 世纪中叶建立了热力学第一定律和第二定律, 20 世纪初发现了热力学第三定律, 才逐渐形成了较为完整的热力学体系。热力学不需要深入了解物质的内部结构, 它是从物质状态的宏观性质入手, 研究能量相互转化过程中所应遵循的规律。热力学基本原理在化学过程及与化学有关的物理过程中的应用构成了“化学热力学”(chemical thermodynamics) 这一门学科。化学热力学是研究化学反应的一种非常有效的重要工具, 它主要研究和解决的问题包括:

1. 研究化学过程及与化学过程密切相关的物理过程中的能量效应;
2. 判断某一热力学过程在一定条件下是否可能进行;
3. 确定从某一化学过程所能获得产物的理论产率。

本章主要介绍热力学常用的一些基本概念以及热力学第一定律和热化学定理, 并应用这些原理讨论和计算相关的物理和化学过程的能量变化。

## 1.1 热力学常用的基本术语

热力学从经验定律出发, 通过一系列严密的逻辑推理而取得结论, 在此过程中常涉及到一些基本概念, 它们已成为热力学中常用的基本术语。

### 1.1.1 体系与环境

在热力学中往往根据研究的需要来界定要研究的对象，即将一部分物体从其他部分中划分出来作为研究对象，这一部分物体称为体系(system)。体系之外与体系密切相关的部分称为环境(surroundings)。体系和环境之间有一个确定的边界，这个边界可以是实际存在的界面，也可以是虚构的界面。体系和环境的划分并不是固定不变的，究竟选择哪一部分物体作为体系，可根据客观情况的需要，以处理问题的简便为原则。根据体系和环境之间物质交换和能量交换的不同情况，热力学体系可分为三种：

1. 敞开体系(open system)：体系与环境之间既有物质的交换，又有能量的交换。
2. 封闭体系(closed system)：体系与环境之间只有能量的交换，而没有物质的交换。
3. 孤立体系(isolated system)：体系与环境之间既无物质的交换，又无能量的交换。

### 1.1.2 体系的状态和性质

对于一个热力学体系，我们可以用一系列宏观可测物理量（温度、压力、体积、浓度等）来描述，这些确定体系状态的宏观物理量称为热力学性质或状态性质。当体系的所有性质都已确定时，我们说体系处于一定的状态，因此热力学体系的状态是体系物理性质和化学性质的综合体现。同一体系的各个状态性质之间是相互关联和制约的，要确定一个体系的状态，没有必要把所有的性质加以说明，当其中某几个性质确定后，其他所有性质也随之而定。例如对于理想气体，只要该体系的物质的量、温度、体积确定后，根据
$$p = \frac{nRT}{V}$$
，体系的压力也随之而定，再与气体物理性质结合起来，就可将此时气体的密度、折射率、导热系数等其他属性全部确定。

这些状态性质只要有一个改变，体系的热力学状态也就发生了变化。体系的性质一般可分为两类。

1. 广度性质(extensive properties)。这类性质的数值与体系中物质的量成正比，在一定条件下具有加和性，即整个体系的广度性质的数值等于体系中各部分该性质数值之和，如体积  $V$ 、质量  $m$ 、热力学能  $U$ 、等压热容  $C_p$  等。

2. 强度性质(intensive properties)。这类性质的数值与体系中物质的量无关，不具有加和性质，整个体系的强度性质的数值与各个部分的强度性质的数值相同，如温度  $T$ 、压力  $p$ 、粘度  $\eta$ 、密度  $\rho$  等。一般情况下，两个广度性质之比为强度性质。如摩尔体积  $V_m$  它是体积与物质的量之比，属于强度性质。

### 1.1.3 过程和途径

体系状态发生的一切变化均称为过程(process)。体系处在变化前的状态叫作始态，处在变化后的状态叫作终态。如果体系的状态在温度一定的条件下发生了变化，则此变化过程称为等温过程；类似地，在压力一定的条件下体系的状态发生了变化，则此变化过程称为等压过程；相应也存在等容过程。有一种特殊情况，即体系由某一始态出发，经过一系列变化，又回到原来状态，这种变化过程称为循环过程。

在体系发生变化时，由某一始态到另一终态，可以经由不同的方式，我们把这种体系状态发生变化时所采取的具体方式称为途

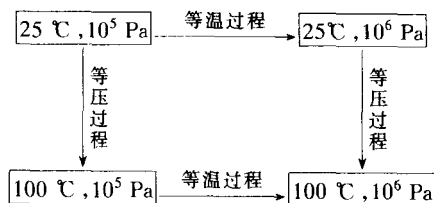


图 1.1 两种不同途径的示意图

径(path)。如图 1.1 所示,一定量的理想气体由始态(25 °C,  $10^5$  Pa)变到终态(100 °C,  $10^6$  Pa),可以经过两条不同的途径:一条是先等压后等温,另一条是先等温后等压。

#### 1.1.4 状态函数和全微分性质

一定量的气体体系,如压力  $p$  和温度  $T$  确定了,则体系的状态也就随之而定。如果体系的某些性质有了变化,例如温度或压力,那么体系的状态也随着发生变化。数学上把这些性质称为状态变数,体系中以一定的关系随这些状态变数而变的其他性质称为状态函数(state function)。例如,体积  $V = f(n, T, p)$ ,同样我们也可选用  $p = f(n, T, V)$  这样的函数关系来描述状态性质,这时  $V$  是状态变数,而  $p$  变成了状态函数。可见,状态变数与状态函数之间并非绝对的。前面提到的体系性质  $m$ 、 $T$ 、 $V$ 、 $p$  都可作为体系的状态函数。状态函数有以下特点:

1. 体系有确定的状态,函数就有定值。如 1 mol 理想气体,在 0 °C 和 101.325 kPa 下的体积总是  $22.4 \text{ dm}^3$ 。这完全由该体系所处的状态所决定,而与体系在此之前的经历无关,无论经历加热、冷却、压缩、膨胀与否,只要它仍恢复到 0 °C 和 101.325 kPa,其体积总是  $22.4 \text{ dm}^3$ 。

2. 体系的始终态确定后,状态函数的改变值为一定值。例如,把上述理想气体所处的状态(称始态)变化到 25 °C 和 101.325 kPa 的状态(称终态),其体积变化一定是  $\Delta V = V_2 - V_1 = (244.4 - 22.4) \text{ dm}^3 = 222.0 \text{ dm}^3$ ,从指定始态出发不论经过怎样的途径,只要能达到同一终态,其状态函数的变化值总是一定的。

3. 体系恢复到原状,状态函数也恢复到原来的数值,状态函数的变化值为零,即  $\Delta V = \oint dV = 0$ 。

4. 状态函数在数学上具有全微分的性质,可按全微分的关系来处理,其微量变化冠以“d”,如  $dp$ 、 $dV$ 、 $\dots$ 。对于单相纯物质体

系,若物质的量一定,有  $V = f(T, p)$  函数关系式,即

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-1)$$

此式的物理意义是：当体系温度由  $T$  增至  $T + dT$ , 压力由  $p$  增至  $p + dp$  时, 体系的体积从  $V$  增加到  $V + dV$  而体积的变化  $dV$  可以看作是在压力一定时温度改变引起体积的改变  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  以及在温度一定时压力改变引起体积的改变  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  两部分的总和。一个物理量是否为状态函数, 而其微分是否为全微分, 往往能从实验结果来判断, 而绝不是单纯数学推导的结果。

【例 1】 试证明, 对单相纯物质体系, 若物质的量一定, 则有

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1-2)$$

【证明】 对于上述体系, 存在  $V = f(T, p)$  的函数关系式, 则有全微分性质：

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

若保证  $V$  为常数, 则  $dV = 0$ , 移项得

$$(\partial V / \partial T)_p = -(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V \quad (1-3)$$

$$\text{和} \quad (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V \quad (1-4)$$

将(1-4)式移项可得：

$$(\partial V / \partial T)_p = -(\partial V / \partial p)_T / (\partial T / \partial p)_V \quad (1-5)$$

将(1-5)式与(1-3)式对比可得：

$$(\partial p / \partial T)_V = -1 / (\partial T / \partial p)_V \quad (1-6)$$

由此可见, 偏微商可以像分式一样来处理, 将 (1-3) 式处理

可得：

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1$$

(1-2)式称为循环关系式，它表明了三个偏微商之间的关系。

### 1.1.5 热力学平衡

当体系中决定状态的各种性质都不随时间而变化，则称体系处于热力学平衡态。所谓热力学平衡态 (thermodynamical equilibrium state)，应同时包括下列四个平衡：

1. 热平衡(thermal equilibrium)。体系各部分之间没有温度差。

2. 力学平衡(mechanical equilibrium)。体系各部分之间及体系与环境之间没有不平衡的力存在，即压力相同。从宏观上看，体系中的物质不发生任何相对移动。

3. 化学平衡(chemical equilibrium)。物质之间的化学反应达到平衡后，体系的组成不随时间而变化。

4. 相平衡(phase equilibrium)。物质在各相之间的分布达到平衡，在相与相之间没有物质的净转移。例如，在 373.15 K、101.325 kPa 时，水和水蒸气达到两相平衡共存，两相的组成和数量不随时间而变化。

经典热力学是以平衡态为研究对象。在以后的讨论中，如果不作特别说明，是指体系处于上述所说的热力学平衡的状态。

### 1.1.6 热和功

当体系的状态发生变化时，往往会引起体系的能量变化，这种能量的变化必须依赖于体系和环境之间的能量传递来实现。体系与环境之间的能量传递可分为两种方式：热和功 (heat and work)。

热是体系与环境因热平衡条件不满足而进行传递的能量，它是大量微粒无序热运动的能量自发地从高温物体向低温物体的传



递。在热力学中,用符号  $Q$  表示热。若体系吸热,则  $Q > 0$ ;若体系放热,则  $Q < 0$ 。

在热力学中,把除热以外的其他各种形式被传递的能量均称为功,用  $W$  表示。作功是由于力学平衡不满足而引起的,作功的本质是分子有规则运动的能量向分子无规则运动能量的传递。在物理化学中常遇到的包括体积功、电功和表面功等。功的符号一般规定为,当环境对体系作功时,则  $W > 0$ ;反之,当体系对环境作功时,  $W < 0$ 。

[例 2] 如图 1.2 所示,当电池放电后,若 (a) 以水和电阻丝为体系, (b) 以水为体系。分别讨论体系与环境之间能量的传递形式。

[解] (a) 当以水和电阻丝为体系,电池为环境,它们之间以电功形式传递能量,此时体系得到功,  $W > 0$ 。

(b) 当以水为体系时,电阻丝和电池组成环境,此时能量传递形式为热,即电阻丝放热,水吸热,所以  $Q > 0$ 。

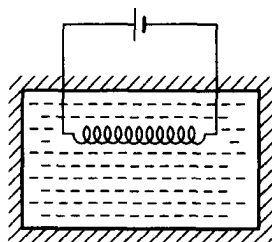


图 1.2

功和热是过程量,不是状态函数。如果将充好电的铅蓄电池(电动势为  $2.0\text{ V}$ , 定为始态)通过不同的方式放电到  $1.8\text{ V}$ (终态),由于采用的放电方式不同,传递的热量和作的功也不同。例如,我们可利用电动机将电能几乎完全变为机械功,摩擦引起的一小部分能量消耗可略去不计,在这种情况下,  $Q \approx 0$ ,而  $W \neq 0$ 。如果我们将电池接到电热器上,将所有的电能完全变为热量,这时,  $Q \neq 0$ ,而  $W = 0$ 。因此,热量  $Q$  和功  $W$  与过程变化的途径密切相关。由一定的始态变到一定的终态,采用的途径不同,体系与环境之间传递的热和交换的功也将不同。应指出,功和热是能量的传递形式,只有在能量传递过程中,它们才能存在。可以打这样的比