



# 物理化学 I

授课教师：路军岭、汪文栋

Email: [junling@ustc.edu.cn](mailto:junling@ustc.edu.cn)

Tel: 63600359

助教：王翔， Tel: 13704099525

严欢， Tel: 15715691121



# 课程进度安排和考核方式

- 授课时间：1~20周
- 考核方式：
  - 平时成绩（30~40%）
    - ✓ 课后作业
    - ✓ 课堂测验（基本每章安排一次）
  - 考试成绩（60~70%）
    - ✓ 期中考试（ ？ ）
    - ✓ 期末考试（统考）



# 教材和参考书

- 《物理化学》（南大第五版），傅献彩 等
- 《热学》（第二版）张玉民
- Physical Chemistry, *Iran Levine*
- Physical Chemistry, *Peter. Atkins etal.*
- 《物理化学·概念辨析·解题方法》范崇正
- 《物理化学》（厦大），孙世刚 等



# 第0章 绪论

## Chapter 0 Introduction



# § 0.1 物理化学的建立与发展

## ◆ 人类认识自然、改造自然——从“火”开始



### 遇到的问题：

不同的物质可燃性的大小、产生温度的高低以及煅烧后重量等变化等问题

## ◆ 最初的观点“燃素学说”：

火是由无数细小而活泼的微粒构成的物质实体。这种火的微粒既能同其他元素结合而形成化合物，也能以游离方式存在。大量游离的火微粒聚集在一起就形成明显的火焰，它弥散于大气之中便给人以热的感觉，由这种火微粒构成的火的元素就是“燃素”。

## ◆ “氧化学说”：1777年，法国化学家拉瓦锡提出

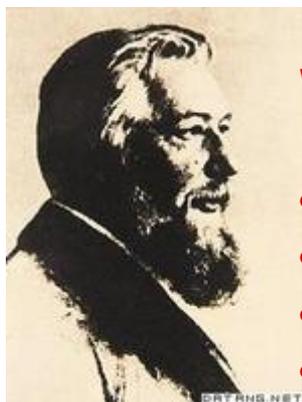
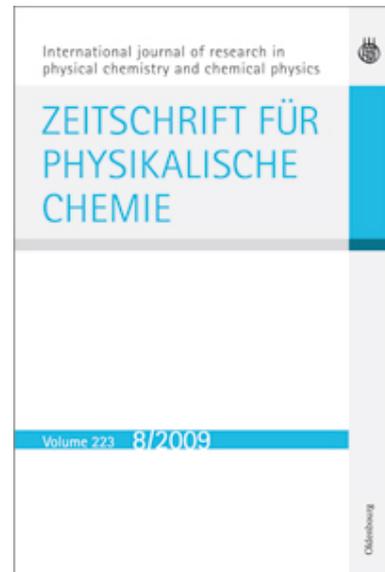
燃烧的本质是物体与氧的化合，**否定了“燃素学说”**



# § 0.1 物理化学的建立与发展

## ◆ 物理化学18世纪开始萌芽

- “化学亲和力”、“化学平衡”概念、化学中的能量关系、化学现象、物理现象、和电现象之间的联系
- 18世纪中叶，俄国科学家罗蒙诺索夫，最早提出“物理化学”这个术语
- 1887年，“物理化学杂志”（德文）创刊



**W. Ostwald (德国)**  
**1909 Nobel化学奖**  
• 研究催化  
• 化学平衡  
• 反应速度原理  
• “糊涂的哲学家”

(1853-1932)



**J.H. van't Hoff (荷兰)**  
**1901 Nobel化学奖**  
• 化学动力学法则  
• 渗透压规律  
• 化学平衡  
• 立体化学

(1852-1911)



# § 0.1 物理化学的建立与发展

## ◆ 19世纪三大化学理论成就：

- 经典原子分子论。包括道尔顿的原子学说以及原子价键初级理论。
- 门捷列夫的化学元素周期律。
- C. M. 古德贝格和 P. 瓦格提出的质量作用定律，是宏观化学反应动力学的基础。

道尔顿的原子论和门捷列夫的化学元素周期律对于20世纪玻尔建立原子的壳层结构模型具有十分重要的借鉴作用。



# § 0.1 物理化学的建立与发展

## ◆ 20世纪三大化学理论成就：

➤ 化学热力学，可以判断化学反应的方向，提出化学平衡和相平衡理论。

➤ 量子化学和化学键理论，量子化学家鲍林提出的氢键理论和蛋白质分子的螺旋结构模型，为1953年沃生和克里克提出DNA分子的双螺旋模型奠定了基础，后者又为破解遗传密码奠定基础。

➤ 20世纪60年代发展起来的分子反应动态学。

物理学的进展（量子力学）和各种测试手段的大量涌现，极大地拓宽了化学的实验领域。

计算机科学的发展，极大地促进了化学理论的发展。

分子生物学的进展，也向化学提出了更多的挑战。



# § 0.1 物理化学的发展趋势

- **从宏观到微观** 原子、分子水平上理解化学反应规律
- **从体相到表相**  
多相体系中，化学反应总是在表相上进行。了解物质表面结构（几个原子层），推动表面化学和多相催化的发展
- **从静态到动态** 分子反应动力学
- **从定性到定量** 光谱学、检测和数据记录技术发展
- **从单一学科到交叉学科**  
与其他学科进一步相互渗透、相互结合，形成了许多极具生命力的交叉科学：表面化学、金属有机化学、地球化学、海洋化学等
- **从平衡态的研究到非平衡态的研究**  
开放系统的非平衡态热力学研究，更具有实际意义。



## § 0.2 物理化学的研究目的和内容

### 一、什么是物理化学？

- 是化学学科的一个重要分支。
- 以物理学思想和实验手段，借助数学工具，系统研究所有物质体系的化学行为的最一般原理、规律和方法。

### ➤ 化学物理：

- 理论化学
- 研究化学领域中的物理学问题；
- 偏数学、物理方法，以理论物理为工具
- 随着量子力学而发展，作为学科出现晚于物理化学



# 化学和物理学密不可分

化学行为总是伴随着一定的物理过程：

- ◆ **宏观**：化学反应常伴有物理变化（ $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $C$  等）；物理因素（热，光，电，磁等）的影响引起化学行为变化
- ◆ **微观**：微观物理状态从根本上直接决定了物质体系的性质和化学反应能力
  - 分子中电子的运动状态
  - 振动和转动
  - 分子中原子间的相互作用



## 二、物理化学的研究目的

- 物理化学主要是为了解决生产实际和科学实验中向化学提出的理论问题，揭示化学变化的本质，更好地驾驭化学，使之在生产实践服务。

### 1. 物理化学在生产实践中的重要性

- 是实现化学、化工新工艺的理论基础；对现代基本化学工业的整个生产过程的建立起到重要的作用。

例如：氨的合成和氧化；有机合成工业；化学纤维工业；合成橡胶工业；冶金、石油、农药生产等



## 2. 物理化学对其他化学学科发展的重要性

- 物理化学是研究化学过程中普遍性的更本质的内在规律性，无机化学、有机化学和分析化学在解决具体问题时，常常需利用物理化学知识和方法。
- 例如：
  - ✓ 在无机化学中涉及的“电子云”、“化学键”、化学反应“平衡常数”的概念等。
  - ✓ 设计有机合成反应：热力学可行，产物结构分析，反应机理的探讨
  - ✓ 分子生物学：物理化学提供其基本化学过程中的细节及生物大分子结构等



# 三、物理化学的研究内容

## 1. 化学热力学：化学变化的方向和限度问题

(Chemical Thermodynamics - Equilibrium)

反应的能量变化关系、反应的方向性、化学平衡、相平衡、以及各种条件对平衡的影响

例：C（石墨） $\rightarrow$  C（金刚石）

298K,  $p = 1 \text{ atm}$ , 反应不能进行 ( $\Delta G > 0$ )

$p = 1.52 \times 10^9 \text{ Pa}$ , 反应可能进行 ( $\Delta G \leq 0$ )



# 三、物理化学的研究内容

## 2. 化学动力学: 化学反应的速率和历程 (机理) 问题 (Reaction Kinetics - Change)

各种条件对反应速率的影响和控制; 反应机理, 中间步骤, 副反应; 催化剂调节反应速率。

➤例: **合成氨反应**  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$

化学热力学指出反应在何种条件可能正向进行, 以及平衡时产物的最大产率;

常温常压下, 热力学可行 ( $\Delta G < 0$ ), 但实际无产物生成。

工业生产:  $T \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p \sim 20\text{-}50\text{ MPa}$ , Fe基催化剂  
实际反应体系需结合热力学和动力学两方面考虑。



# 三、物理化学的研究内容

## 3. 物质结构与性能之间的关系

- **结构化学**：研究原子、分子和晶体等物质的微观结构以及结构和宏观性质的关系。
  - **量子化学**：量子力学基本方程（Schrödinger方程）求解组成体系的微观粒子之间的相互作用及其规律，从而揭示物性与结构之间的关系，分子结构和化学键。
- 例如：
- ✓ 具有特殊性能的材料，如耐高温、高压材料；耐腐蚀材料；如超导材料、纳米材料，生物活性。
  - ✓ 物质结构知识 → 设计合成新材料
  - ✓ 了解化学热力学和动力学的本质问题，必须了解物质结构



## § 0.3 物理化学的研究方法

探索事物内在联系的过程与方法：

1. 进行有计划的实验：

通过控制控制一些因素和条件，有意识地**简化过程**，忽略次要因素，抓住主要矛盾。从复杂现象中找出规律性的东西。

2. 归纳若干经验定律。提出假说或建立模型。

3. 根据假说，预测新的理论。

4. 设计新实验进行验证新理论。

辩证唯物主义方法认识论：

**实践→认识→再实践→再认识**





## § 0.3 物理化学的研究方法

1. **归纳法**，从大量个别实验事实概括到一般
2. **演绎法**，从一般推理到个别的思维过程
3. **模拟方法**。
4. **理想化方法**
5. **假设方法**
6. **数学统计处理方法**
- ...

例：化学热力学中，  
首先，通过经验概括出两个定律：热力学第一定律和热力学第二定律。  
其次，通过严密的数学逻辑推理，建立了几个热力学函数，解决了化学变化的方向和平衡条件问题。

化学的研究对象是大量的分子（或原子）的集合体。人们利用发展了热力学统计的方法和分子运动理论。



# § 0.4 物理化学课程特点及学习方法

## 一、课程特点

- 学科交叉性：化学+物理+数学
- 理论与实践结合：理论课+实验课

## 二、学习方法

- 注意学习前人提出问题、解决问题的**逻辑思维方法**，反复体会感性认识和理性认识的相互关系。密切联系实际，善于思考，敢于质疑，勇于创新。
- 注意各章节间及各物理量间的联系和**逻辑关系**，理解各物理量的物理意义及特征，灵活掌握一些主要**公式的使用条件**。



- 课前预习，课后复习，勤于思考，敢于提问，不怕争论，培养自学和独立工作的能力。
- 多做习题，通过**独立解题**，加深对课程内容的理解，检查对课程的掌握程度，培养自己独立思考问题和解决问题的能力。
- 重视实验，把实验课看成是提高自己动手能力和独立工作能力的一个重要环节。



# 第1章 热学基础知识和气体

## Chapter 1

## Fundamentals of Thermal Physics & Gas



# § 1.1 热学基础知识

## 一、热现象与热运动

➤ “热学”是研究宏观物体的各种**热现象**及其相互联系与规律的一门学科，自然科学一门基础学科。

### 1. 热现象及其宏观理论

(1) **热现象**：与宏观物体冷热状态相关联的自然现象

- **研究对象：**

- ✓ 宏观物体 - 大量粒子的集合体

- **冷热状态：**

- ✓ 用“温度”表述；

- ✓ 与各种性质（几何性质、力学性质、电磁性质、光学性质、化学性质、相态等）乃至存在的形态密切相关



## (2) 热现象的宏观规律和理论

- 从大量热现象的实验事实归纳总结发现，通过数学手段进行严密的演绎和推论。
- 热力学定律：
  - ✓ **热力学第零定律**：“温度”；宏观物体热接触趋于冷热相同的状态
  - ✓ **热力学第一定律**：能量守恒；给定系统的相同始终态变化，以功和热形式传递的能量之和总保持恒量。
  - ✓ **热力学第二定律**：自发过程的进行方向；“熵”的概念；熵增加原理
  - ✓ **热力学第三定律**：低温极限；不可能完全达到绝对零度；规定熵的零点



## 2. 热运动与热现象的微观理论

- 宏观理论具有高度可靠性和广泛适用性；
- 宏观理论不反映物质特性，不涉及微观结构，不能揭示热现象本质，不能给出宏观性质的深刻物理含义。
  - 例如无法解释组成宏观物体内部物质运动的涨落现象。

### (1) 宏观物体是由大量分子（微观粒子）组成的

微观粒子质量  $\sim 10^{-27}$  kg

原子质量单位  $1\text{u} = 1.6605655 \times 10^{-27}$  kg ( $^{12}_6\text{C}$ 原子质量的1/12)

相对分子质量（分子量） $M_r = m/\text{u}$

摩尔（mol）表示物质的量  $N_A = 6.022045 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

气体分子密度： $\sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>

液体或固体分子密度 $\sim 10^{22} - 10^{23}$  .cm<sup>-3</sup>



## (2) 分子的热运动

- 分子之间有间隙

- 任何物体都是可压缩的 (**包括液体和固体**)
- 气体分子平均间距比凝聚态分子的大一个数量级

- 任何宏观物体大量分子都在永不停息地运动

- 扩散现象：气体扩散，液体扩散，固体扩散
- 布朗运动：微小粒子( $10^{-6}$  m)受分子撞击，涨落，净动量



## (2) 分子的热运动

- 分子之间有间隙

- 任何物体都是可压缩的 (**包括液体和固体**)
- 气体分子平均间距比凝聚态分子的大一个数量级

- 任何宏观物体大量分子都在永不停息地运动

- 扩散现象：气体扩散，液体扩散，固体扩散
- 布朗运动：微小粒子( $10^{-6}$  m)受分子撞击，涨落，净动量
- 分子运动与物体的温度直接相关，温度越高，运动越剧烈

- **热运动**：与物体温度直接相关的大量分子无规则运动

- 热运动是自然界物质运动的一种基本形式
- 一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现



## 问题：

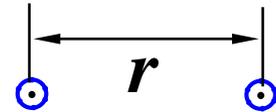
为什么组成固体、液体的大量热运动分子不会飞散？



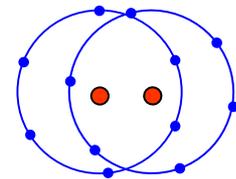
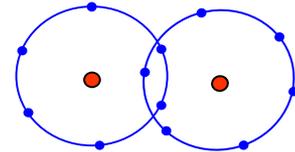
### (3) 分子间的相互作用力

➤ 分子间作用力  $f$  与分子间距离  $r$  的关系

- $r$  太大 ( $> 10^{-9}$  m),  $f$  趋于零 (短程力)



- $r$  减小到引力作用半径,  $f$  表现为吸引力

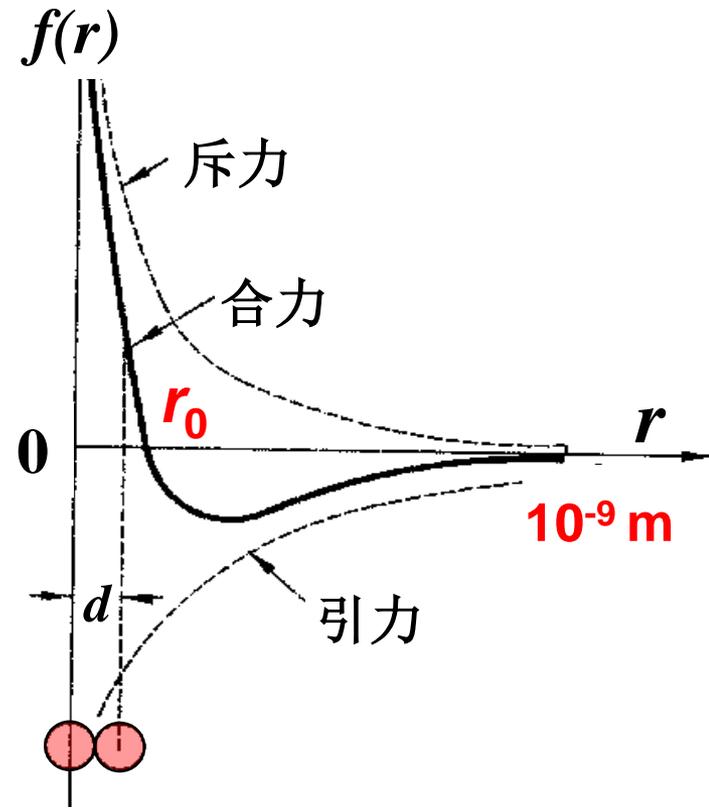


- $r$  继续减小, 引力增大较快;  $r$  再减小, 斥力增大更快



## ➤ 分子间作用力半经验简化模型：

- $f$  为引力和斥力相互作用之和
- 引力  $-\frac{\mu}{r^t}$  ( $t = 4 \sim 7$ ) (负号)
- 斥力  $\frac{\lambda}{r^s}$  ( $s = 9 \sim 15$ )
- 合力  $f(r) = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$  ( $s > t$ )
- 分子间平衡距离  $r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$
- 分子的有效直径  $d$ ：气体分子能够靠近的最近距离





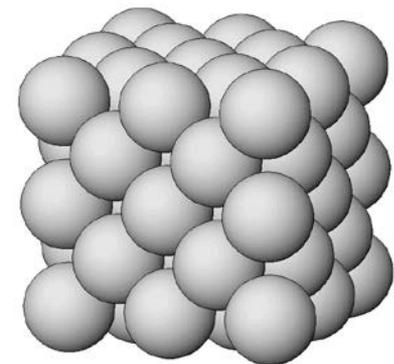
## 物体宏观性质的两个基本微观因素：

1. 分子的热运动，（形式有可能不同）
2. 分子之间相互作用力

气体：分子运动为占主导，相互作用较弱。

液体、固体：分子相互作用力较强，尤其是固体。

固体：在平衡位置附近的热振动

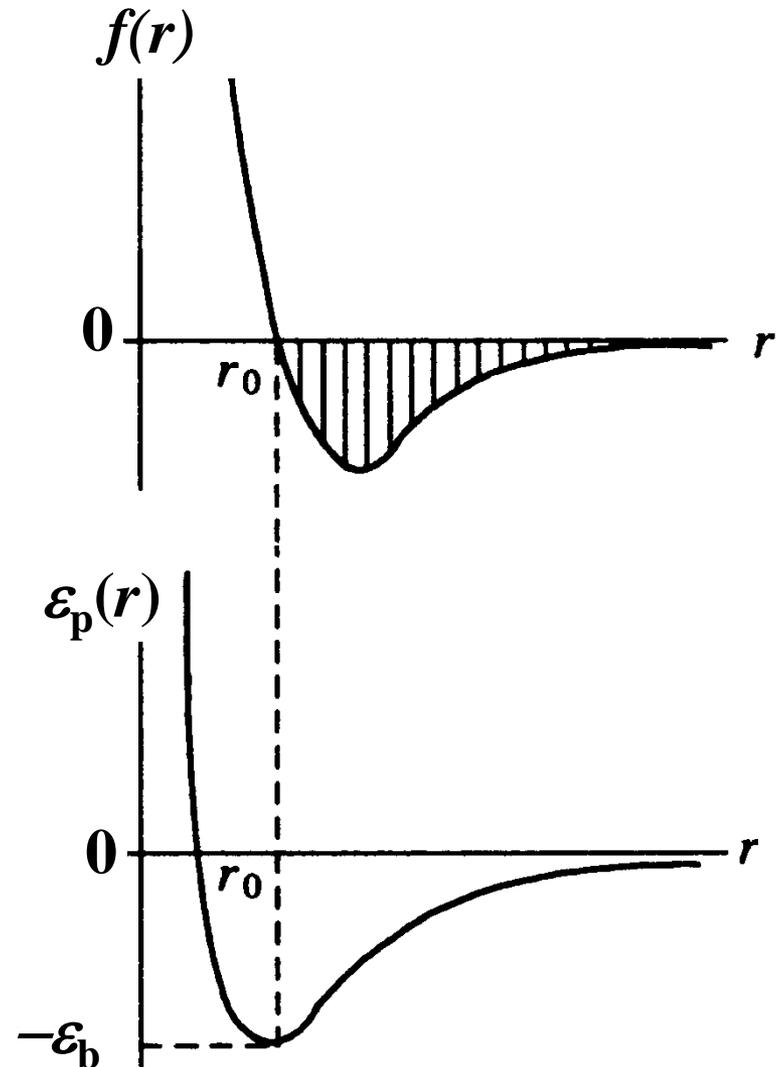




## ► 分子间相互作用势能

定义：把一个分子从无穷远移到另一个（不动）分子相距  $r$  处所需要的能量。

- $r = r_0$  处，势能极小值（**势阱**）
- 势阱深度为  $\varepsilon_b$ （**结合能**）
- 结合能  $\varepsilon_b$ ：将处于平衡距离的两分子拆散所需最小能量





## ➤ 形成分子间作用力的主要因素

- 永久偶极作用
  - 引起定向作用力
  - Keesom (1912)力, 与 $r^{-7}$ 成正比
- 诱导偶极作用
  - 极性物质对非极性物质发生诱导作用
  - Debye (1920)力, 与 $r^{-7}$ 成正比
- 瞬间偶极作用
  - 电荷分布的瞬间取向不对称, 与邻近极化原子相互作用
  - London (1930)力, 弥散力, 与 $r^{-7}$ 成正比
- 以上三种力构成van der Waals力



## 气体的分子作用力简化模型：

### ➤ 苏则朗 (Sutherland) 分子力模型

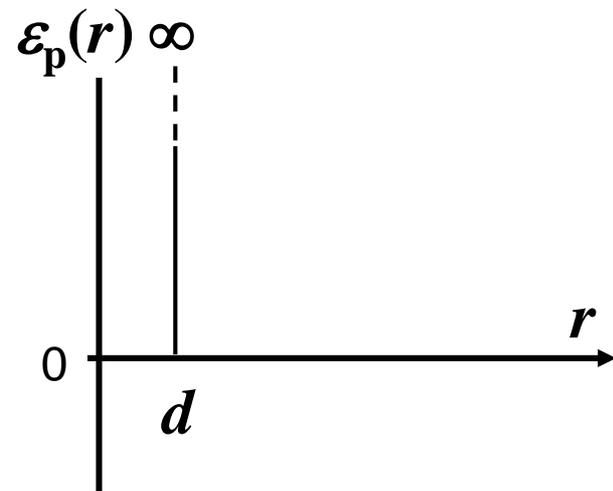
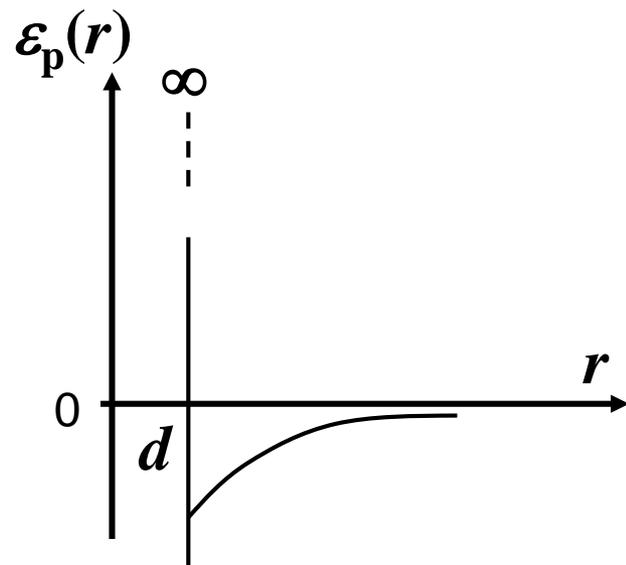
- 引力不能忽略，
- 斥力随半径变化很陡，近似为 $\infty$

$$\varepsilon_p(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{\mu'}{r^{t'}}, & r > d \end{cases}$$

### ➤ 刚球分子模型：

- 忽略引力，
- 斥力随半径变化很陡，近似为 $\infty$

$$\varepsilon_p(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r > d \end{cases}$$



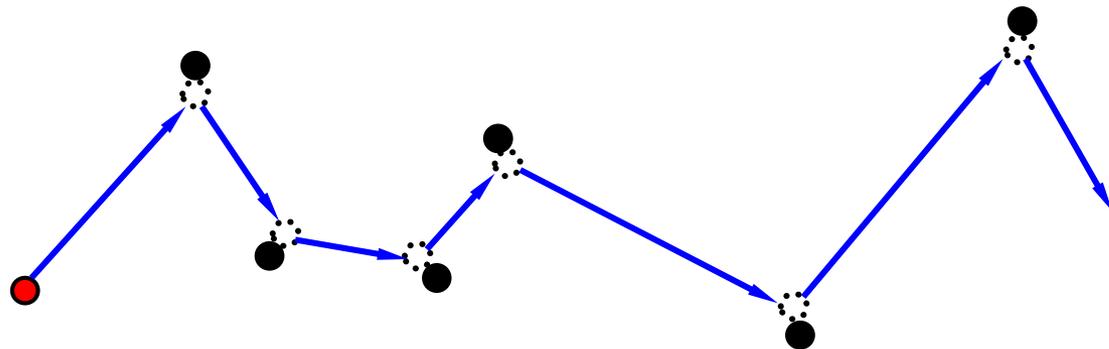


## (4) 气体分子的碰撞频率与平均自由程

碰撞在分子运动中是个最活跃的因素，它在气体动理论中占有重要地位：

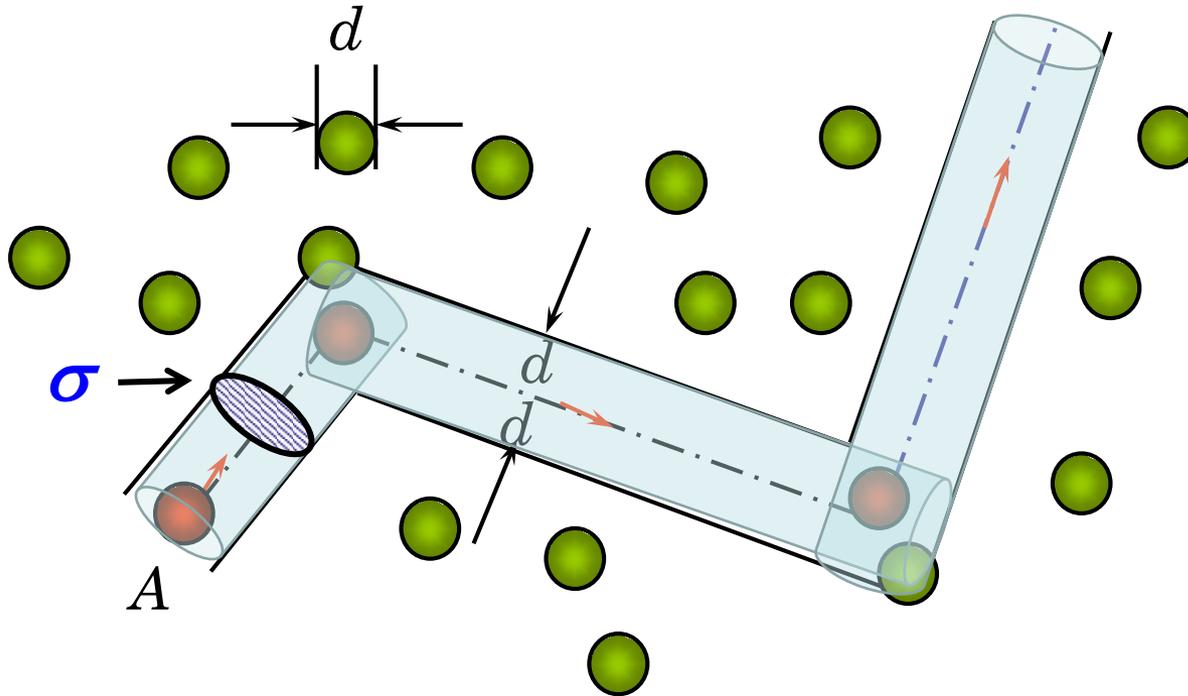
**平均碰撞频率 (mean collision frequency)**  $\bar{z}$

单位时间内一个气体分子与其它分子碰撞的平均次数。





# 碰撞模型 (1个分子运动, 其他分子静止)



$\sigma$  — 碰撞截面 (collision cross-section)



## ➤ 分子与容器内壁平均碰撞频率

$$\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \approx \frac{1}{6} N_A \left( \frac{3p}{\mu v_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

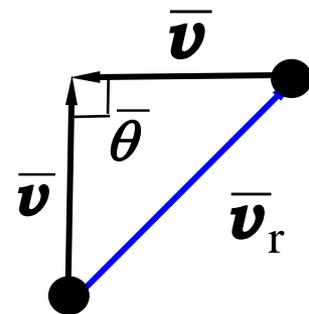
## ➤ 单个分子与其他分子的平均碰撞频率

$$Z' = \bar{v} \pi d^2 n \quad (\text{若其他分子静止})$$

$$Z' = \sqrt{2} \bar{v} \pi d^2 n \quad (\text{若分子都热运动})$$

## ➤ 分子的平均互碰频率

$$Z = \frac{1}{2} n Z' = \frac{\sqrt{2}}{2} \bar{v} \pi d^2 n^2$$



碰撞夹角  $\theta$  有各种可能 ( $0 - 180^\circ$ )

$$\therefore \bar{\theta} = 90^\circ$$

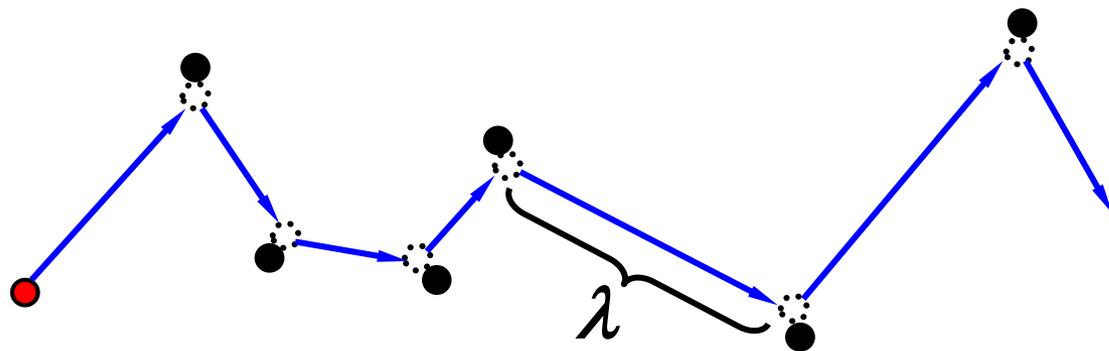


## (4) 气体分子的碰撞频率与平均自由程

碰撞在分子运动中是个最活跃的因素，它在气体动理论中占有重要地位：

**平均碰撞频率 (mean collision frequency)**  $\bar{z}$

单位时间内一个气体分子与其它分子碰撞的平均次数。



**平均自由程 (mean free path)**  $\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$$

气体分子在相邻两次碰撞间飞行的平均路程。



## 平均自由程与压强、温度的关系

$$\left. \begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \\ p &= nkT \end{aligned} \right\} \rightarrow \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \propto \frac{T}{p}$$

$T = 273\text{K}:$	$p$ (atm)	$\bar{\lambda}$ (m)
	1	$\sim 7 \times 10^{-8}$
	$10^{-7}$	$\sim 0.7$ (灯泡内)
	$10^{-11}$	$\sim 7 \times 10^3$ (几百公里高空)



## ➤ 热运动的混乱无序性

- 宏观物体不受外界影响时，其内部大量分子热运动的状态总是趋于最混乱无序的状态；**混乱与无序是大量分子热运动的一个**重要基本特征**。**
- 热运动引起分子间、分子与容器壁间频繁碰撞，是使大量分子热运动状态趋于混乱和无序的基本微观机制。
- 若某种外界扰动产生有序差异，通过大量分子的运动与频繁碰撞进行能量交换，使得这种有序性差异将会消失而再次趋于完全混乱无序的均匀状态。



## 问题：如何处理大量混乱无序的热运动分子系统？

**经典力学**（位置+动量），对宏观物体（分子数  $N$ ），需  $6N$  个微观状态参量描述

宏观上的几个限制系统的条件，完全不足以确定出多大每个分子的各个微观状态  $6N$  ( $N \approx 10^{19}$ )。



## (5) 统计力学 （热现象的微观理论）

统计规律性：

- 单个随机事件：混乱无序
- 随机事件的概率：完全确定
- 对应物理量的统计平均值：完全确定



### 热运动服从统计规律性

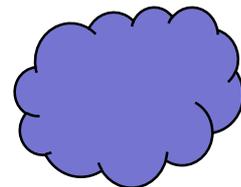
从微观角度出发，通过大量分子热运动的统计规律性，计算描述各种宏观量所对应的微观量的统计平均，从而达到对热现象的解释。



## 二、热力学基本术语和概念

### 1. 系统和环境

- **系统** (system): 用边界把一部分物质与其余物质区分开, 则这部分被选定的物质 (和空间) 称为 “系统” (或体系)。
  - 即热力学研究对象
  - 宏观集合体或空间, 包括大量物质粒子
- **环境** (surroundings): 与系统通过边界相隔开, 并与系统密切相关且影响所能及的周围部分物质或空间。
- **边界**: 划分系统和环境的界面
  - 几何界面, 不包含物质, 不存在物理化学性质
  - 可根据处理实际问题的方便需要来人为选取



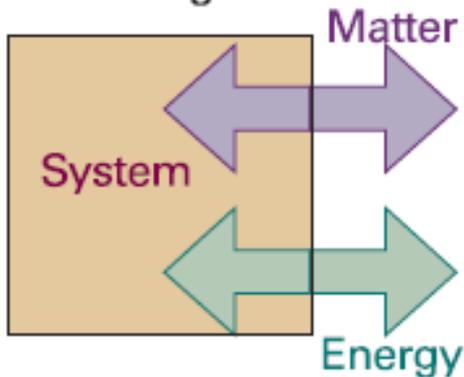


## ► 系统的分类

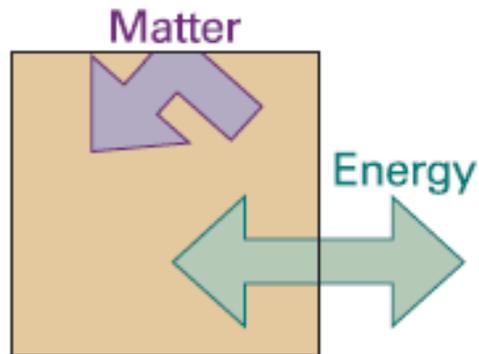
- 按照系统和环境之间的物质和能量交换：

	物质交换	能量交换
敞开系统 (open system)	有	有
封闭系统 (closed system)	无	有
隔离/孤立系统 (isolated system)	无	无

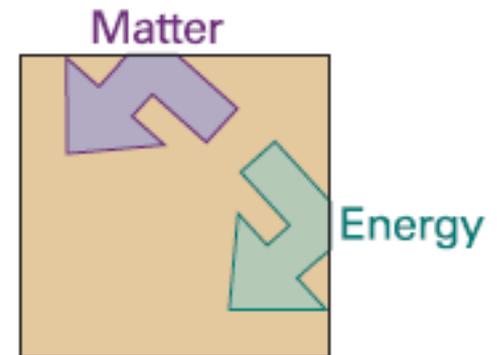
Surroundings



(a) Open



(b) Closed



(c) Isolated



- **按照含有物质的种类：**
  - { 单组分系统：只有一种物质
  - { 多组分系统：由多种物质组成
- **按照包含的相的数目：**
  - { 单相系统（均相系统）
  - { 多相系统

相 (phase)：系统中物理和化学性质都相同的那一部分物质，称为一个“相”。

- 气体：通常能任意混合，所有气体为一个气相
- 液体：按照互溶程度，可为单相、两相或三相等
- 固体：一般一种固体物质为一个相



## 2. 系统的宏观性质和状态函数

(1) 系统性质：用来描述系统热力学状态的宏观可测量性质，也称热力学变量。一般可分为两类：

- 广度性质 (extensive properties):
  - 数值与系统数量成正比，具加和性，例如  $V$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $U$
  - 数学上为一次齐函数， $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^1 \cdot f(x, y)$
- 强度性质 (intensive properties):
  - 数值与系统数量无关，无加和性，例如  $T$ ,  $p$ ,  $\rho$
  - 数学上为零次齐函数  $f(\lambda x, \lambda y) = f(x, y) = \lambda^0 \cdot f(x, y)$

(注：若  $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n \cdot f(x, y)$ ，则  $f(x, y)$  为  $n$  次齐函数)



- 广度性质与强度性质的关系：

$$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质 (V, } m \text{ 或 } n \text{ 等)}} = \text{强度性质}$$

- 例如：密度  $\rho = \frac{m}{V}$ ；摩尔体积  $V_m = \frac{V}{n}$

- 某些性质既非广度性质亦非强度性质

- 例如：电阻，电容



## (2) 热力学平衡态 (是动态平衡)

- 如果系统内部没有宏观粒子和能量的**净流动**，此时系统及其个部分（相）的宏观性质都不随时间变化。则称系统处于热力学平衡态。否则系统为非平衡状态
- 热力学平衡态同时包括四个平衡：
  - **热平衡** (thermal equilibrium): 系统各部分  $T$  相同
  - **力学平衡** (mechanical equilibrium): 系统各部分  $p$  同
  - **相平衡** (phase equilibrium): 系统各相的组成和数量不变，相间无物质净流动，也没有旧相消失和新相产生
  - **化学平衡** (chemical equilibrium): 系统各部分组成和数量不变，宏观上反应已停止



➤ **平衡态公理**：只有当系统处于热力学平衡态时，系统的各项宏观性质才是有确定的单值的。

• **与稳定态区别**：

- 系统内部可存在稳定的能量或粒子的宏观流动，且系统各部分的宏观性质不随时间变化，这样的非平衡态称为稳定态。
- 例如：两个恒定热源间的热传导达到稳定态





## (2) 状态函数

- **状态 (state):** 系统的宏观物理性质和化学性质的综合表现
- **状态参数:** 用以描述系统平衡状态的相互独立的宏观物理量。
- **状态函数:** 系统的某些热力学状态参数和性质, 只决定于其所处的状态。无论经历多么复杂的变化, 只要系统恢复原状, 则这些性质也恢复原状。

### 状态函数特征:

- a. 系统的状态确定后, 它的每一个状态函数都有一个唯一确定的数值, 即每一个状态函数都是系统状态的单值函数。
- b. 始、终态确定, 则状态函数的改变量有定值。即状态函数的改变量与中间具体变化途径无关

$$\Delta z = \int_i^f dz = z_f - z_i = f(x_f, y_f) - f(x_i, y_i)$$



- 系统经历一系列变化回到始态，则状态函数无变化。即状态函数的环路积分为零。

$$\oint dz = \int_i^i dz = z_i - z_i = 0$$

- 状态函数具有全微分性质： $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

- 二次偏微分与次序无关： $\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$

- 循环偏微分关系： $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$



### (3) 状态方程

- 系统状态函数之间有相互联系，并非完全独立。
- 某一状态函数发生变化，那么至少将会引起另外一个状态函数、甚至多个状态函数的变化。
- 系统状态函数与状态参量之间的的定量关系式，称为状态方程

对封闭单组分均相系统  
多组分均相系统  
多相系统

$$V = f(T, p)$$

$$V = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

每一相有各自状态方程



### 3. 过程和途径

对系统从**始态**出发经过**中间步骤**到达**终态**的整个变化：

- **过程 (process)**：系统发生由始态到终态的变化。
  - 始态和终态均为热力学平衡态
  - 只关注始态到终态的状态函数改变量
- **途径 (path)**：变化中间所经历的一系列具体步骤。
  - 中间状态可能很接近平衡态，也可能远离平衡态
  - 对相同始终态变化过程，可有不同的中间具体步骤
  - 只与计算变化的功与热相关
- 过程 + 途径 → 描述一个完整的热力学变化
- 一个过程可能对应多个具体途径



- 几种常见的过程：

- 等温过程：  $T_i = T_f = T_{\text{sur}}$

- 等压过程：  $p_i = p_f = p_{\text{sur}}$

- 等容过程：  $V_i = V_f$

- 绝热过程：变化过程无热交换

- 循环过程：始终态相同；状态函数改变量为零

- “可逆途径”：

- 所经历的每一微小变化都在平衡态之间进行，即中间状态极接近热力学平衡态。

- 亦称“准静态途径”，理想化的抽象

- 无限缓慢，速度趋于零



# 三、热力学第零定律与温度

## 1. 热力学第零定律（热平衡定律）

### (1) 温度概念的起源

- 朴素的温度概念源于对冷热的感觉—实际上是物体导热性能的差异
- 对温度给出严格定义—需要客观标准和测量手段

### (2) 温度概念的建立—热平衡现象

- 对一个已达到平衡态且无外界影响的系统，其宏观性质不再变化，并可以用一定的状态函数来描述。
- 热力学中，是从热平衡来定义温度



### (3) 热平衡定律（热力学第零定律）

若两个系统A和B分别与处于确定状态的第三系统C达到热平衡，则A和B间也必达热平衡。

- 客观存在的经验定律（R.H. Fowler, 1930's）
- 指出温度这一状态函数的存在
- 给出比较和标志温度的方法



## 2. 温标

### (1) 经验温标

- 首先选择测温物质：制作温度计的材料
- 再取其某种测温性质：
  - 随温度变化而发生测温性质的变化
  - 测温性质  $X$  与温度  $\theta$  之间有一线性关系  $\theta = \alpha + \beta X$
  - 常用测温性质：长度，体积，压力，电阻，电势差
- 确定  $\alpha$  和  $\beta$  的数值：在某测温物质的某测温性质的线性区间



- **摄氏温标 (Celsius scale)**
  - 水的冰点0 °C，水的沸点100 °C

$$t = \theta = 100 \left( \frac{X_{\theta} - X_0}{X_{100} - X_0} \right)$$

- **华氏温标 (Fahrenheit scale)**
  - 水的冰点32 °F，水的沸点212 °F
- **经验温标：依赖于不同测温物质的不同测温性质**



## (2) 理想气体温标

- 不同经验温标对同一温度所标出的温度数值不同
- 选择一种作为标准的经验温标 - 理想气体温标
- 理想气体温度计

- 当  $p \rightarrow 0$  时, 与气体种类无关

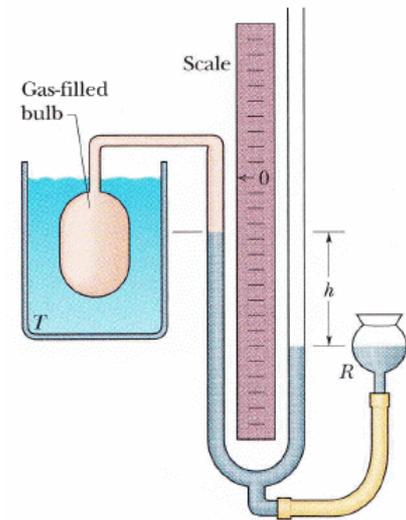
$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p \rightarrow 0} T(V)$$

- 定容气体温度计

保持  $V$  不变,  $p \sim T$  成正比,  $T(p) = 273.16 \frac{p}{p_{\text{tr}}}$

- 定压气体温度计

保持  $p$  不变,  $V \sim T$  成正比,  $T(V) = 273.16 \frac{V}{V_{\text{tr}}}$





### (3) 热力学温标

- 经验温标适用温度范围有限。
- 理想气体温标虽与气体种类无关，仍依赖气体的共性。
- **热力学温标（Kelvin温标）**
  - 在热力学第二定律基础上引入
  - 与任何具体测温物质特性无关
  - 国际规定的基本温标，和通用的标准温标
  - 但是，仅是一种理论温标，本身无法实现测量
- 理论上可以证明：在理想气体温标可使用范围内，热力学温标与理想气体温标是一致的。
- 实际上，热力学温标是通过理想气体温标来实现的。



## (4) 国际温标

- 建立标准气体温度计的技术和测温操作等困难。
- 制定国际温标（1927年）
  - 使用方便，容易实现
  - 协议温标，尽可能与热力学温标一致
- 国际温标（ITS-1990）
  - 热力学温度 ( $T/K$ ), 1 K为水三相点温度的 $1/273.16$
  - 温标下限0.65 K
  - 0.65 K~5.0 K:  $^3\text{He}$ 和 $^4\text{He}$ 的蒸气压与温度关系
  - 3.0 K~氦三相点(24.5561 K): He气体温度计
  - 氢三相点(13.8033 K)~银凝固点(961.78°C): Pt电阻温度计
  - 银凝固点(961.78°C)以上: 普朗克辐射定律



## § 1.2 理想气体

- **气体：物质的最简单状态**
  - 充满所占据的容器
  - 连续随机运动的分子的大量集合体
  - 运动平均速率随着温度升高而增加
  - 除了发生碰撞，分子间距大，相互作用力弱
- **理想气体 (The perfect/ideal gas)：简单气体模型**
  - 气体分子为无几何尺寸的质点
  - 气体分子间无相互作用（除碰撞时）
  - 分子彼此间的碰撞以及分子与器壁的碰撞时完全弹性的
  - 实际气体在  $p \rightarrow 0$  时接近理想气体
  - 实际气体  $p$  较大时须加以修正



# 一、理想气体的状态方程

## 1. 单一理想气体状态方程

- 以三个实验定律为实验基础

- Boyle-Marriote's law (1662):  $V = \frac{K_1}{p}$  ( $T, n$  恒定)

- Charles-Gay-Lussac's law (1802) :  $V = K_2 T$  ( $p, n$  恒定)

- Avogadro's principle (1811) :  $V = K_3 n$  ( $T, p$  恒定)

- 以上三条定律对温度不太低的低压气体适用
- $p \rightarrow 0$  时接近理想气体，越精确



# 一、理想气体的状态

- 状态描述:  $V, n, p, T$ ;  $V = f(p, T, n)$

利用数学微分推导

$$pV = nRT$$

即单一理想气体状态方程

**R: 摩尔气体常数**

$$R = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)}{nT} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

用  $\frac{pV}{T} \sim p$  作图, 外推至  $p \rightarrow 0$  时  $\frac{pV}{T}$  轴截距



## R: 摩尔气体常数

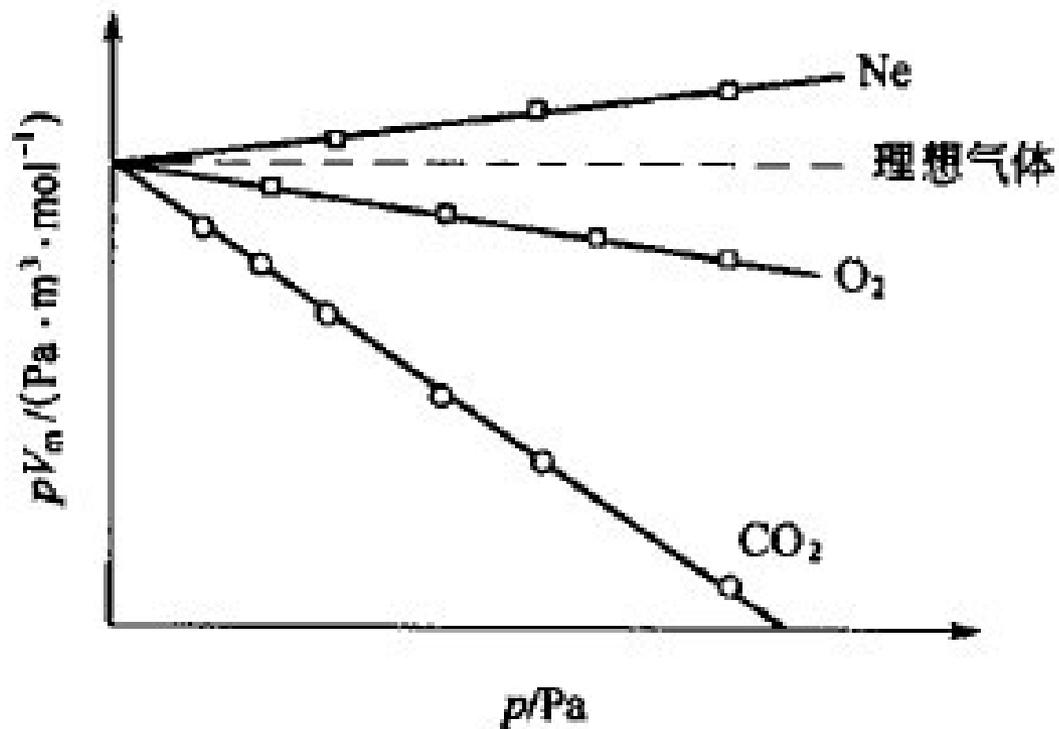
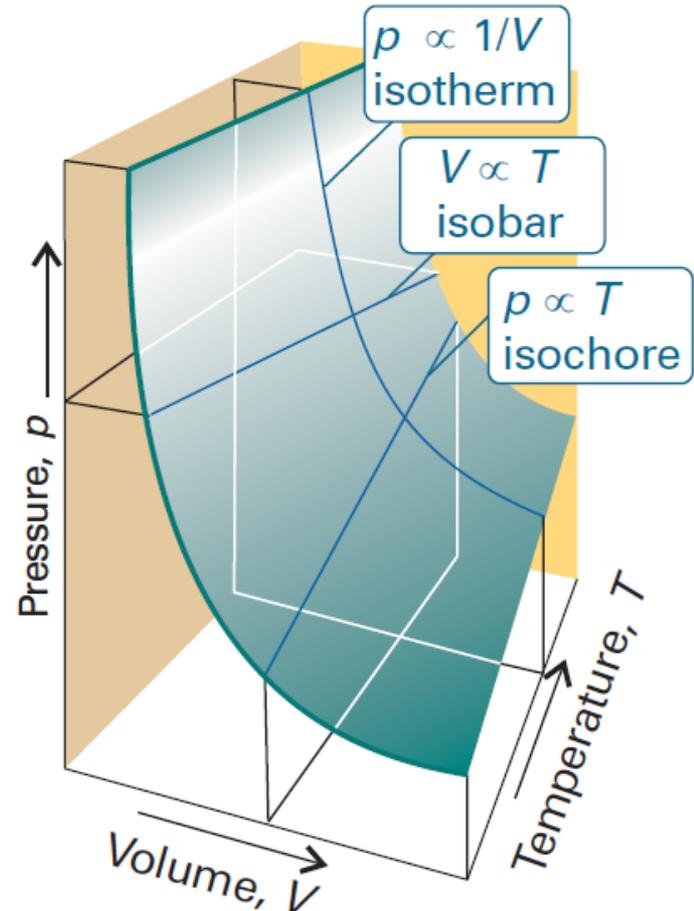
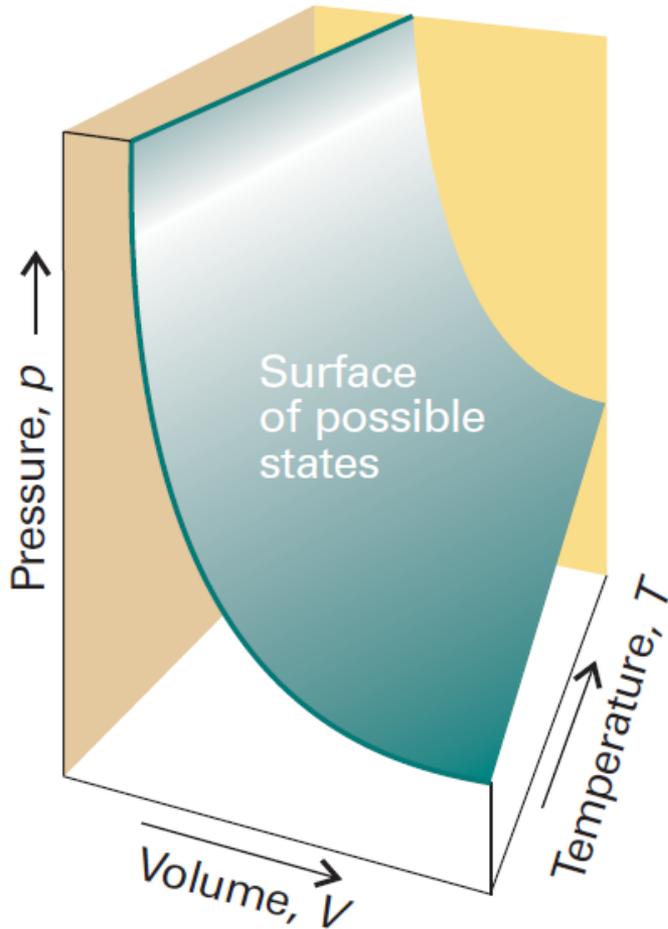


图 1.1 273.15 K 下  $\text{CO}_2$ , Ne,  $\text{O}_2$  的  $pV_m$ - $p$  等温线



- 理想气体状态图： 曲面/线上一点均为热力学平衡态
- $p$ - $V$  状态图





## 2. 理想气体混合物

- 状态方程  $V = f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots)$
- 理想气体混合物中每一组分均服从理想气体状态方程
- **Dalton's law (分压定律)**
  - 在  $T, V$  一定时: 
$$p = \sum_B p_B = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$
  - 若摩尔分数  $x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{\sum n_B}$ , 则某组分分压  $p_B = p \cdot x_B$
- **Amagat's law (分体积定律)**
  - 在  $T, p$  一定时: 
$$V = \sum_B V_B = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$$
  - 某组分分体积  $V_B = V \cdot x_B$



# § 1.3 气体分子动理论简介

## • 气体分子动理论

- 从分子热运动角度研究气体的热学性质
- 提出理想气体的分子热运动的简化微观模型，分析其中的动量、能量变化关系
- 气体分子在**经典力学运动下的统计平均描述**

## 1. 理想气体微观模型

- 分子本身大小比起分子之间距离可以忽略不计
- 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略
- 分子间以及分子与器壁的碰撞为弹性碰撞
- 分子的运动遵从经典力学的规律