

## 基础化学（II）

# 化学热力学基础-1

王 帅

2025年3月13日

# 基础化学 (II) 课程安排

周	月	日	一	二	三	四	五	六
WK	Mth	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
1 2	二月 FEB							1
		2	3	4	5	6	7	8
		9	10	11	12	13	14	15
		16	17	18	19	20	21	22
		23	24	25	26	27	28	
								1
3	三月 MAR	2	3	4	5	6	7	8
4		9	10	11	12	13	14	15
5		16	17	18	19	20	21	22
6		23	24	25	26	27	28	29
7		30	31					
8	四月 APR		1	2	3	4	5	
9		6	7	8	9	10	11	12
10		13	14	15	16	17	18	19
11		20	21	22	23	24	25	26
12		27	28	29	30			
13						1	2	3
14		4	5	6	7	8	9	10
15	五月 MAY	11	12	13	14	15	16	17
16		18	19	20	21	22	23	24
17		25	26	27	28	29	30	31
18								
16	六月	1	2	3	4	5	6	7
17		8	9	10	11	12	13	14
18		15	16	17	18	19	20	21

## 课程内容：

1. 元素化学 (3.5 周) 林海昕
2. 化学热力学基础 (4.5 周) 王帅
3. 相平衡+期中考试 (2 周) 王帅
4. 化学动力学基础 (2 周) 王帅
5. 电化学/Redox平衡 (3 周) 陈嘉嘉

对化学热力学与动力学  
的印象？

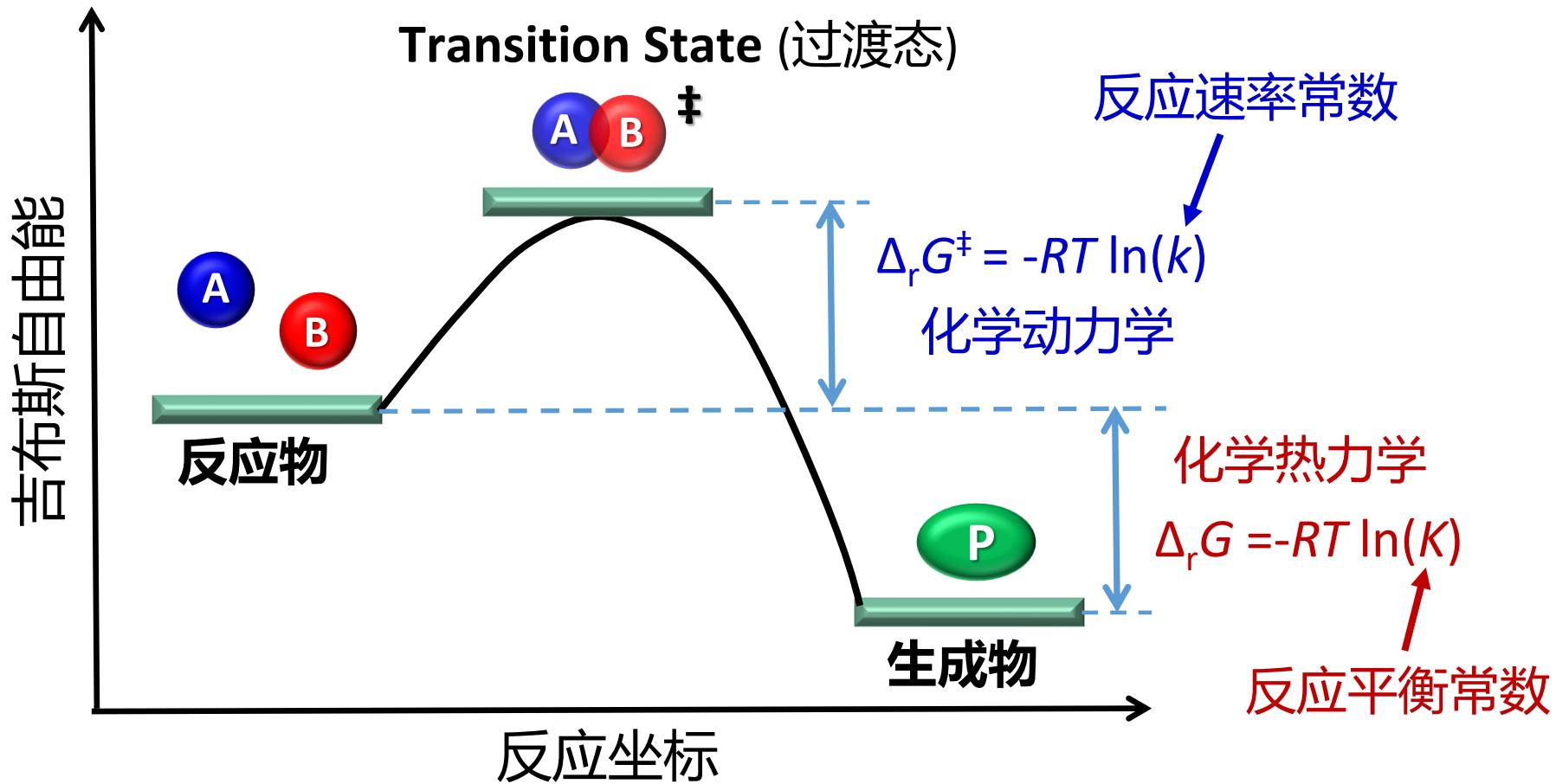


## 目录

1	引言	1
1	第一章 化学反应的热效应	3
1	第一节 反应热	4
1	第二节 反应热的计算	13
1	整理与提升	18
1	第二章 化学反应速率与化学平衡	21
1	第一节 化学反应速率	22
1	第二节 化学平衡	30
1	第三节 化学反应的方向	41
1	第四节 化学反应的调控	44
1	整理与提升	50
1	活动实验 1 探究影响化学平衡移动的因素	53
1	第三章 水溶液中的离子反应与平衡	55
1	第一节 电离平衡	56
1	第二节 水的电离和溶液的 pH	61
1	第三节 盐类的水解	69
1	第四节 沉淀溶解平衡	77
1	整理与提升	86

电子课本助手

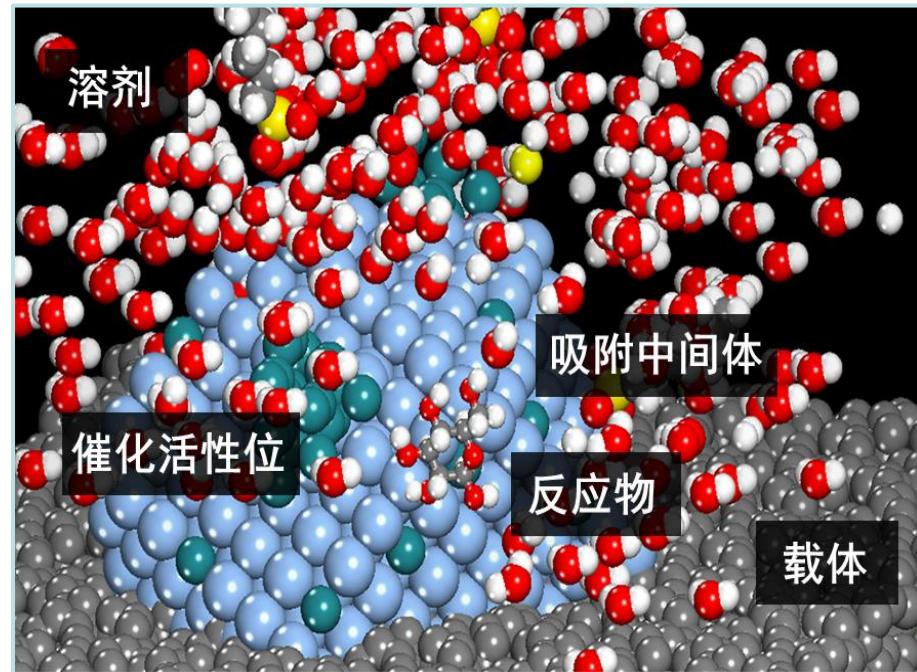
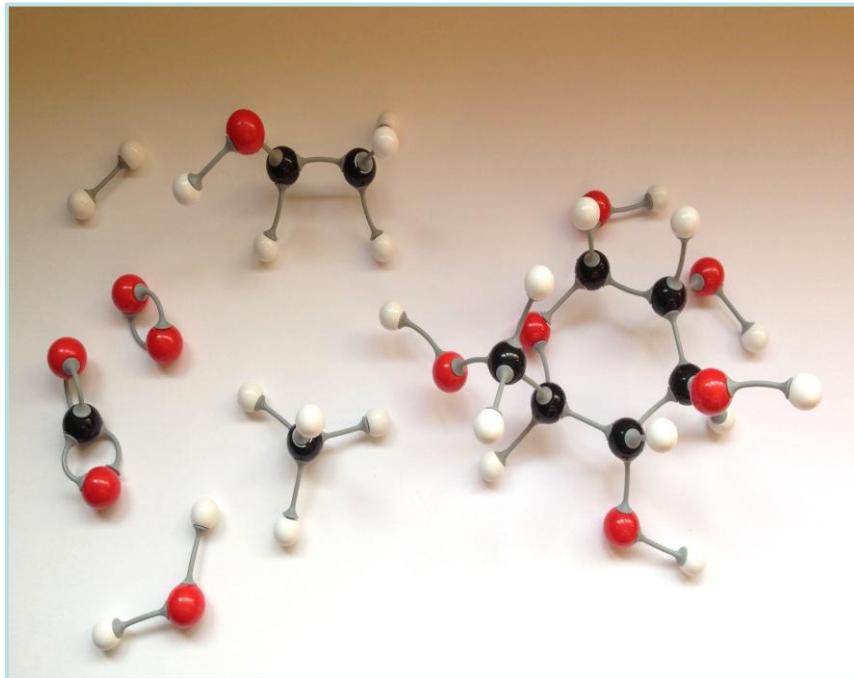
# 化学热力学与动力学的关联



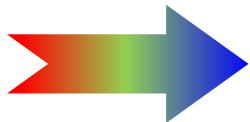
热力学: 反应是否会发生; 动力学: 关于反应发生快慢

# 1. 化学热力学引言

# 化学研究对象多为宏观系统



单个分子 (微观)



超大量多分子 (宏观)

分子性质、谱学特征

反应性能 ...

化学反应的平衡转化率

反应速率、反应选择性 ...

# 宏量规模的实际化学应用



神华宁煤集团400万吨/年煤炭间接液化示范项目

# 宏量规模的实际化学应用



神华宁煤集团400万吨/年煤炭间接液化示范项目



宇宙萬象，世界大千。大至星系，  
小如夸克，無一不動，無刻不變。。

變有始終，不離其宗！一切由熱能  
驅動的變化均受制於熱力學定律。

動向何方？變至何度？正是熱力學  
可以回答的兩個重要問題。

沿何路徑？變化快慢？則屬於物理  
化學中動力學所要處理討論的內容。

# 物理化学的内涵

## 物理化学

以物理的原理和实验技术为基础，定量、系统地研究化学体系的性质和行为，发现并建立化学体系中的特殊规律。其研究水平在相当大程度上反映了化学发展的深度。

↓ 体系稳态性质

↓ 体系动态性质

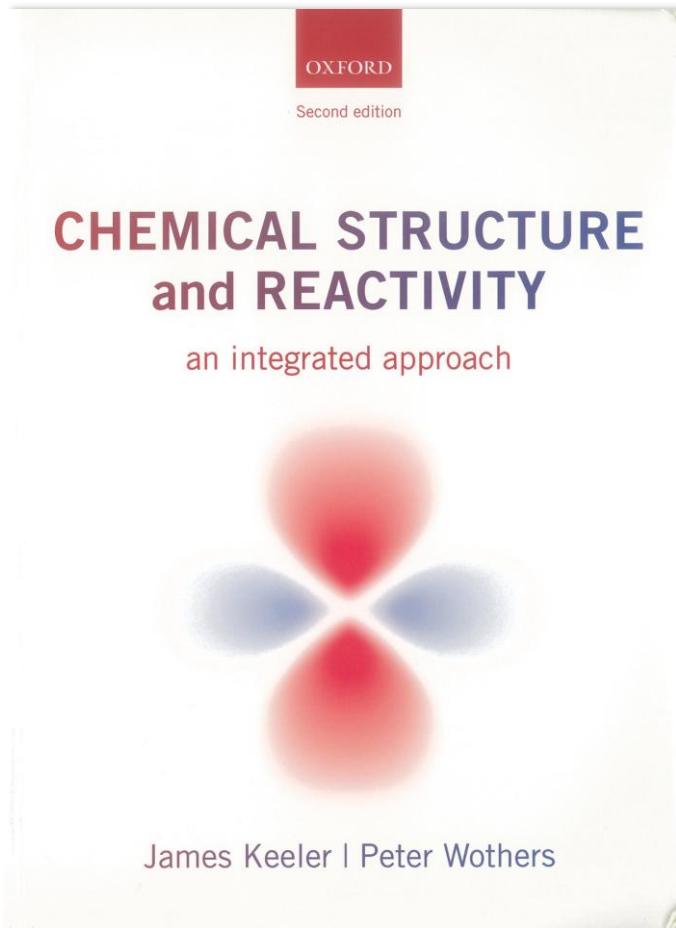
### 化学热力学：

主要研究物质系统在物理和化学变化过程中所伴随着的能量变化，从而对化学反应的方向和进行程度作出准确判断。

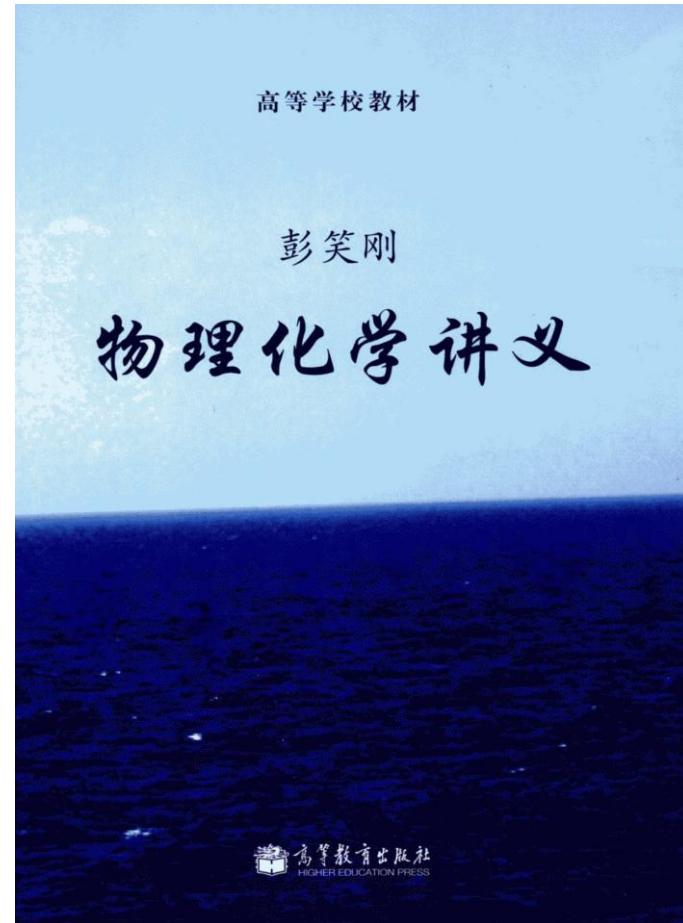
### 化学动力学：

主要研究化学过程进行的速率和反应机理。它的研究对象是性质随时间而变化的非平衡的动态体系。

# 参考书目



或任意国内外的  
普通化学/物理化学经典教材

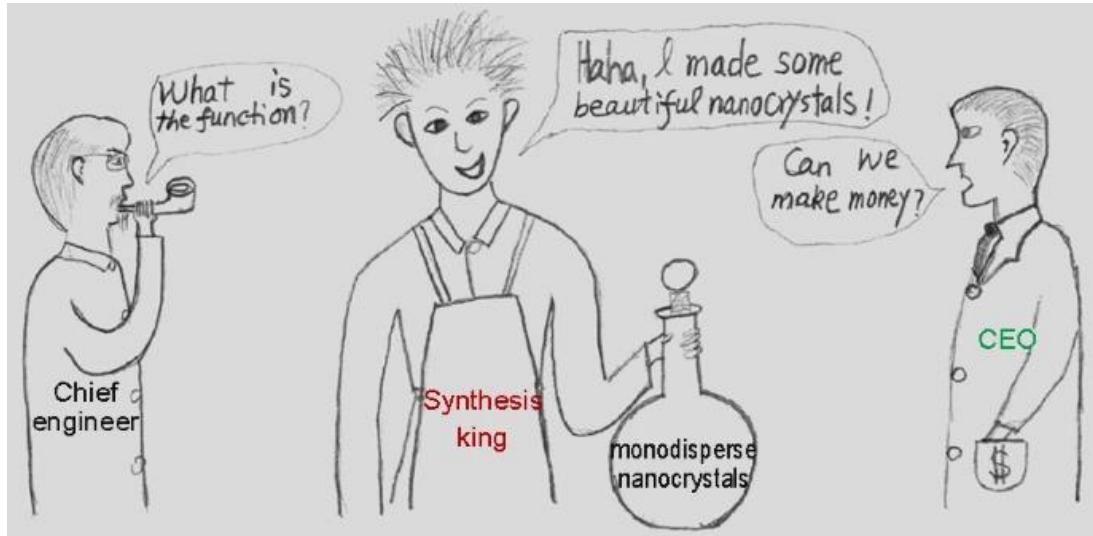


融会贯通，个性鲜明  
对标《费曼物理学讲义》

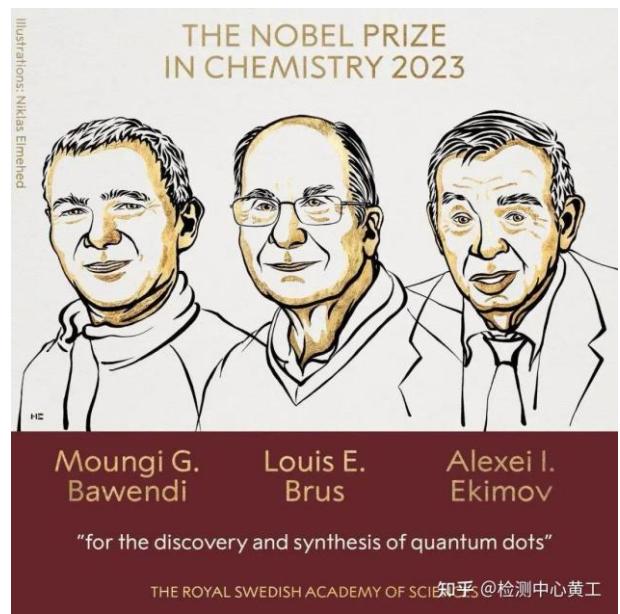
# 参考书目



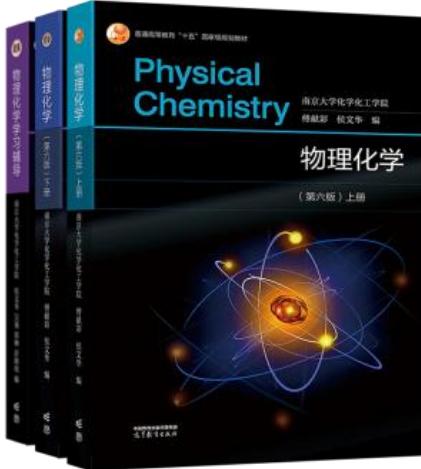
彭笑刚，纳米材料学家，浙江大学化学系教授、博士生导师，纳晶科技股份有限公司创始人、董事长。2009年辞去阿肯色大学讲座教授，全职回国；2011年彭笑刚在汤森路透公司发布的全球顶尖一百名化学家榜单中名列第八。



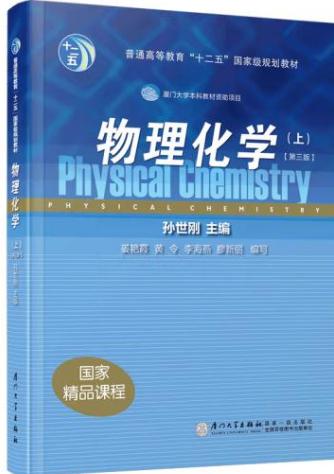
*Nano Research, 2009, 2, 425–447.*



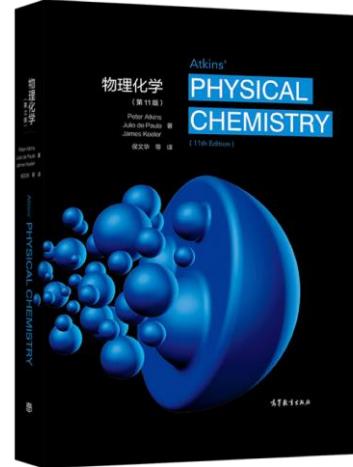
# 参考书目



南京大学



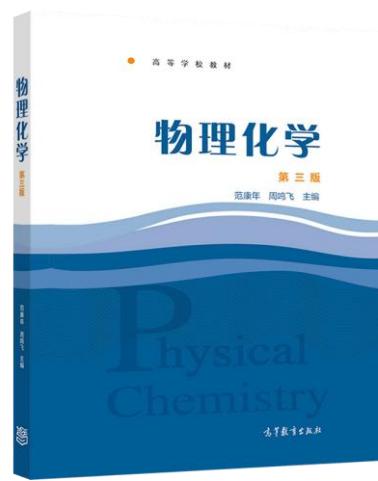
厦门大学



Atkins' Physical Chemistry



山东大学



复旦大学 (结构+物化)



Physical Chemistry : A Molecular Approach

中译本  
2021年  
物化+结构

中译本  
2024年  
结构+物化

# 参考书目

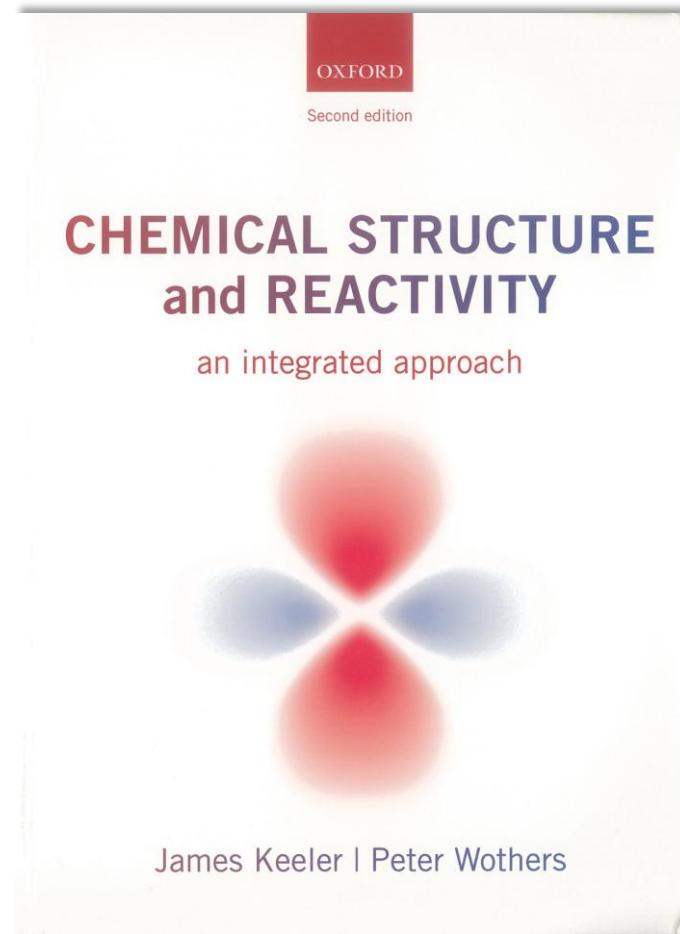
## Chemical Structure and Reactivity

### Part I The fundamentals

1 Molecules and molecular structures: an overview	3
2 Electrons in atoms	35
3 Symmetry	79
4 Electrons in molecules: diatomics	99
5 Electrons in molecules: polyatomics	141
6 Bonding in solids	181
<b>7 Thermodynamics and the Second Law</b>	<b>201</b>
8 Trends in bonding	257
9 Bonding between the elements	297
10 Describing reactions using orbitals	319
11 Organic chemistry 1: functional groups	343
12 The rates of reactions	407

### Part II Going further

13 Spectroscopy	441
14 Organic chemistry 2: three-dimensional shapes	503
15 Organic chemistry 3: reactions of $\pi$ systems	539
16 Main-group chemistry	589
17 Transition metals	625
18 Quantum mechanics and spectroscopy	661
<b>19 Chemical thermodynamics</b>	<b>723</b>
20 Chemical kinetics	761
21 Electrochemistry	791



# 参考书目

## Chemical Structure and Reactivity

### Part I The fundamentals

1 Molecules and molecular structures: an overview	3
2 Electrons in atoms	35
3 Symmetry	79
4 Electrons in molecules: diatomics	99
5 Electrons in molecules: polyatomics	141
6 Bonding in solids	181
<b>7 Thermodynamics and the Second Law</b>	<b>201</b>
8 Trends in bonding	257
9 Bonding between the elements	297
10 Describing reactions using orbitals	319
11 Organic chemistry 1: functional groups	343
12 The rates of reactions	407

### Part II Going further

13 Spectroscopy	441
14 Organic chemistry 2: three-dimensional shapes	503
15 Organic chemistry 3: reactions of $\pi$ systems	539
16 Main-group chemistry	589
17 Transition metals	625
18 Quantum mechanics and spectroscopy	661
<b>19 Chemical thermodynamics</b>	<b>723</b>
20 Chemical kinetics	761
21 Electrochemistry	791

### 7 Thermodynamics and the Second Law

7.1 Spontaneous processes	202
7.2 Properties of matter: state functions	204
7.3 Entropy and the Second Law	205
7.4 Heat, internal energy and enthalpy	212
7.5 Entropy in terms of heat	213
7.6 Calculating the entropy change of the Universe	216
7.7 Gibbs energy	219
7.8 Chemical equilibrium	221
7.9 Finding the standard Gibbs energy change	226
7.10 Interpreting the value of $\Delta_r G^\circ$	232
7.11 $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ for reactions not involving ions	234
7.12 $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ for reactions involving ions in solution	237
7.13 Applications	240
7.14 Acidity, basicity and $pK_a$	243
7.15 How much product is there at equilibrium?	250



### 19 Chemical thermodynamics

19.1 The First Law	724
19.2 Work of gas expansions	727
19.3 Internal energy, enthalpy and heat capacity	733
19.4 The Gibbs energy	738
19.5 The mixing of ideal gases	741
19.6 Chemical equilibrium	743
19.7 Equilibria involving other than gases	750
19.8 Determination of the standard Gibbs energy change	752
19.9 The temperature dependence of the equilibrium constant	755
19.10 Determination of absolute entropies	759



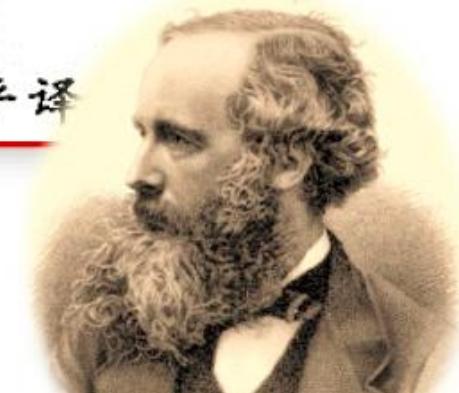
# 学习箴言

我希望你们不要只死记结果,适用于特殊例子的公式,你们要好好研究这些公式与原则赖以成立的条件,没有事实作根据,公式只不过是精神垃圾。我了解人的精神倾向是活动胜于思考,但精神上的劳作并不是思想,只有那些付出了巨大劳动的人们,才会获得运用的习惯。发现理解一个原则要比写出一个公式难得多。

——麦克斯韦(周兆平译)

麦克斯韦方程组  
统一电磁学理论

$$\begin{aligned} \oint_S D \cdot dS &= q_0 & \oint_L E \cdot dl &= - \iint_S \frac{\partial B}{\partial t} \cdot dS \\ \oint_S B \cdot dS &= 0 & \oint_L H \cdot dl &= I_0 + \iint_S \frac{\partial D}{\partial t} \cdot dS \end{aligned}$$



James Maxwell

## 2019年新当选中国科学院院士本科毕业院校

### 数学物理学部

序号	姓名	年龄	专业	工作单位	本科毕业院校
1	常进	52	天文	中国科学院紫金山天文台	中国科学技术大学
2	常凯	54	半导体物理	中国科学院半导体研究所	阜阳师范大学
3	方忠	48	凝聚态物理	中国科学院物理研究所	华中科技大学
4	高原宁	56	粒子物理	北京大学	北京大学
5	林海青	60	凝聚态物理、计算物理	北京计算科学研究中心	中国科学技术大学
6	陆夕云	56	流体力学	中国科学技术大学	南京航空航天大学
7	孙斌勇	42	基础数学	中国科学院数学与系统科学研究院	浙江大学
8	汤超	60	物理生物学	北京大学	中国科学技术大学
9	叶向东	56	基础数学	中国科学技术大学	中国科学技术大学
10	张继平	60	基础数学	北京大学	山东大学
11	赵红卫	53	加速器物理	中国科学院近代物理研究所	成都科技大学（现四川大学）



孙斌勇研究员的“典型群表示论”项目于2018年获评国家自然科学奖二等奖

42岁，他成为当时中科院最年轻的院士

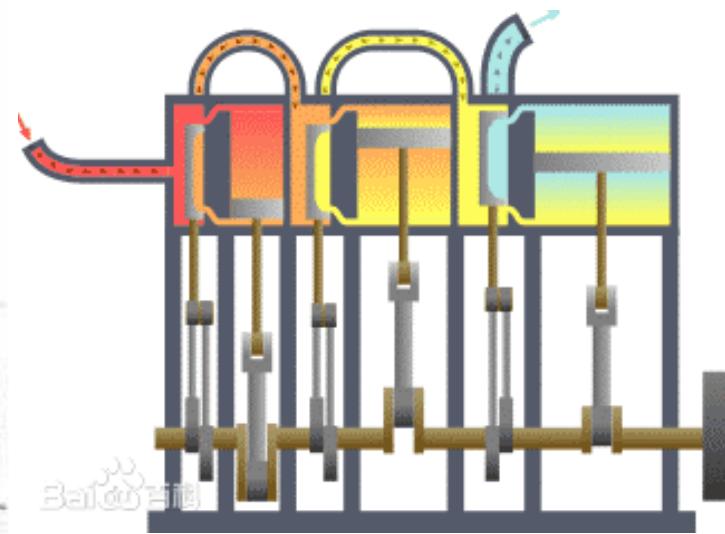
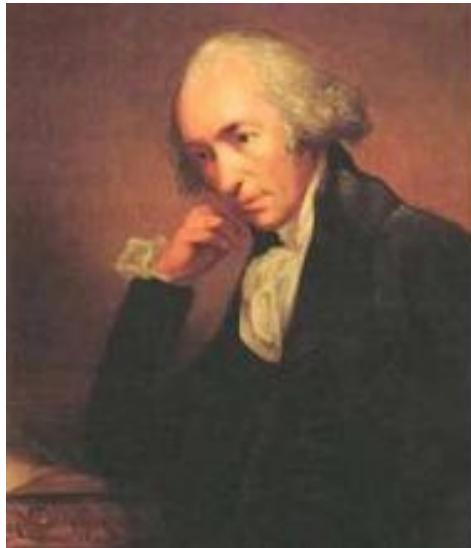
# 如何学好数学？

**孙斌勇：**我的经验就是把书看得很细，习题适当做一点，但我做得不多。如果从小像我说的这样学的话，整个系统都弄明白了，做几套题目就好了，不见得要花很多时间，做很多题目。我从来不要求快的，能笔写的不口算。我和女儿也这么说，稳是最重要的。比如发射火箭要1000个步骤，你每步花2倍时间，保证正确率，只是多花了2倍时间，但哪一步算错的话，毁的是整个工程。我们一个几十页的证明，也是靠一步一步来的。我不赞成刷题，也不赞成做太难的题。做难题，费时间，花脑子，对于知识点的增长用处也不大。有些题目挖空心思，你解出来了，就证明你聪明了，不一定啊，**做难题不是衡量一个人的标尺。我强调的是学习要增长知识，对整个知识体系的理解、运用，在原来的基础上再创造知识。**

# 什么是热力学？

热力学是从宏观角度来研究涉及热能的能量转化相关过程。

- 宏观系统入手，不考虑分子结构等微观信息，适用范围广；
- 若与热能无关的能量转换，热力学将无能为力。



热机，是人类历史上第一次大规模、有意识的能量尝试，成就了人类史上第一次工业革命（18-19世纪）。

# Thermodynamics in Einstein's Thought

By Martin J. Klein

[+ See all authors and affiliations](#)

Science 04 Aug 1967:  
Vol. 157, Issue 3788, pp. 509-516  
DOI: 10.1126/science.157.3788.509

## Thermodynamics in Einstein's Thought

Thermodynamics played a special role in Einstein's early search for a unified foundation of physics.

Martin J. Klein

Albert Einstein's "Autobiographical Notes" (1, p. 32) contain a striking passage that expresses his views on thermodynamics. "A theory is the more impressive," he wrote, "the great-

er the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression that classical thermodynamics



made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of applicability of its basic concepts, it will never be overthrown." This last remark, he added, was "for the special attention of those who are skeptics on principle."

In this article I analyze the nature of that "deep impression" made by thermodynamics on Einstein's mind and trace the role that thermodynamics played in the development of his early work. This role was a major one: all of Einstein's boldly original attacks on what he saw as the critical problems of early-20th-century physics are intimately related to his understanding of thermodynamics. His early papers, which deal with what appear to be a wide variety of problems, are actually

---

The author is professor of physics at Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

# 热力学的四大定律

## □ 热力学第一定律 (能量守恒定律):

在任何过程中，能量都可以从一种形式转变为另一种形式 (包括热和功)，但它永远不会被创造或消灭。

## □ 热力学第二定律 (熵增加原理):

热量不能自发地从低温物体转移到高温物体，即孤立系统的熵总是不可逆自发地朝熵增加的方向发展。

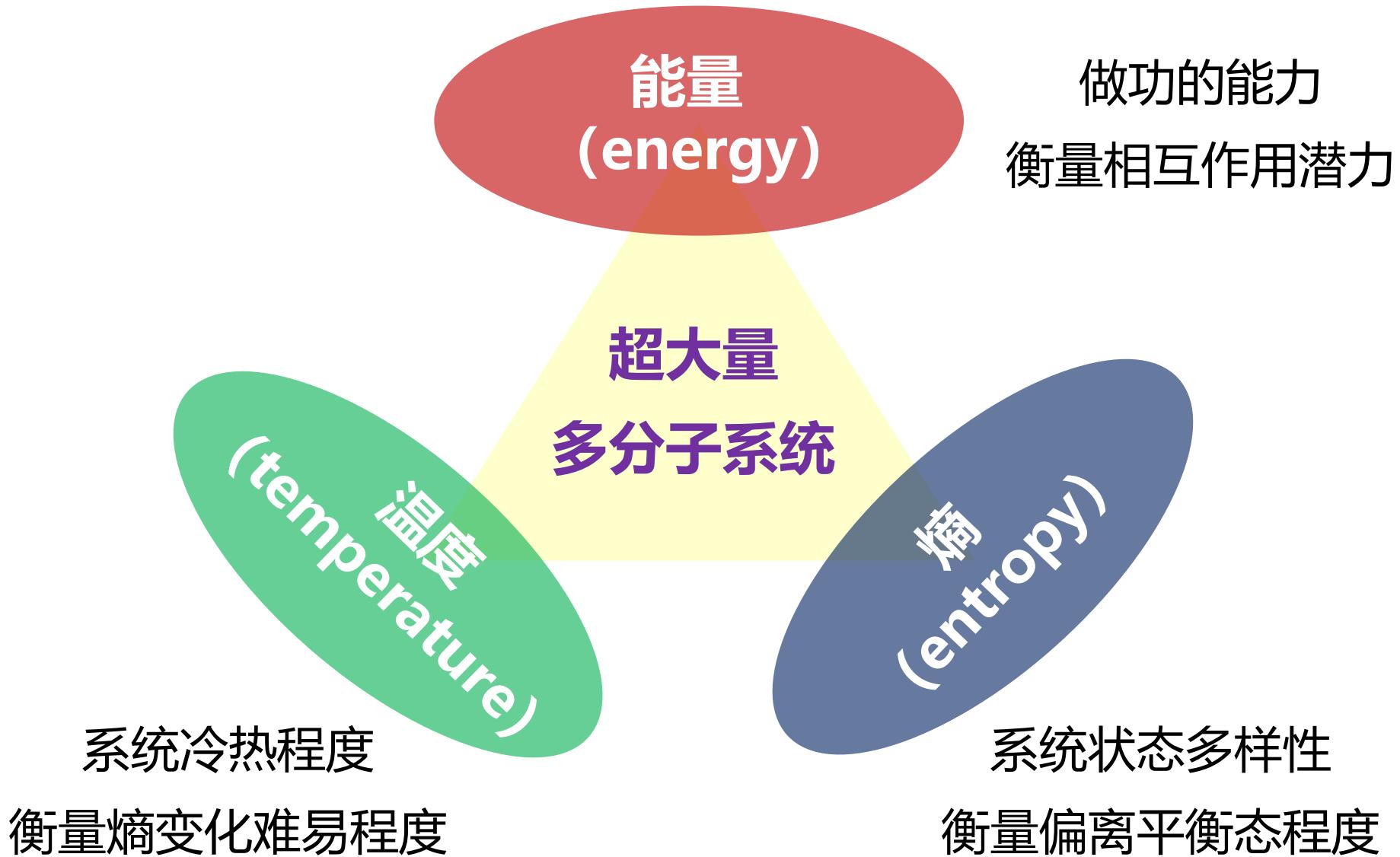
## □ 热力学第三定律 (规定熵的零点):

当温度趋于绝对零度时，各种物质的熵都等于零。

## □ 热力学第零定律 (温度测量基础):

若两个系统均与第三个系统处于热平衡状态，则它们彼此也处于热平衡状态。

# 化学学科的三个基石性概念



# 力与能量：相互作用的标度

假定物体为性质完全由其质量（Mass，符号为 $m$ ）标度的质点，伽利略-牛顿力学框架可以用大家耳熟能详的牛顿三定律给出。用动量（ $m\vec{v}$ ）描述物体的运动状态、用力表达相互作用，牛顿三定律可以简述如下。

牛顿第一定律：除非受到外力作用，物体将保持其目前运动状态，也就是维持其动量不变。

牛顿第二定律：在外力（ $\vec{F}$ ）作用下，物体将改变其运动状态。外力越大，其带来的动量改变率（动量对时间的导数）越大，也就是式（1-1）。具体地，这里的外力应该是系统所受的各种作用力的矢量和。

$$\vec{F} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} \quad (1-1)$$

牛顿第三定律：作用力与反作用力总是同时产生、同时消失，大小相等，方向相反（式（1-2））。

$$\vec{F}_{\text{正}} = -\vec{F}_{\text{反}} \quad (1-2)$$

# 力与能量：相互作用的标度

在力学框架中，能量 ( $E$ ) 被一般地定义为“一个物体做功的能力”，功 (Work) 则被定义为外力与外力作用距离 ( $\vec{s}$ ) 微分的点乘。两个矢量点乘的结果为一个标量，因此，根据式 (1-3) 和 (1-4) 给出的两个定义式，功和能量都是标量。

$$dE \equiv dw \tag{1-3}$$

$$dw \equiv \vec{F} \cdot d\vec{s} \tag{1-4}$$

从相互作用视角看，做功只能描述正在相互作用的物质，且是从外力的角度进行标度；能量则相反，是物体自身的性质，也就是对其他物质作用的能力。进一步地，人们赋予能量既可以是现行的外在表现也可以是潜在的内部性质，对应着动能 ( $E_k$ ) 与势能 ( $E_p$ ) 两个部分，式 (1-5)。

$$E \equiv E_k + E_p \tag{1-5}$$

动量和力等矢量在伽利略-牛顿力学中用来标度相互作用，其优势是与时间和位置等基本坐标直接相关，可以准确表征正在相互作用过程中的事物。

对于复杂的多粒子系统，确定每个粒子四个维度的信息往往是不可能的，而作为标量的能量则可以容易地确定。确定这样一个超多粒子系统能量的根据是能量守恒定律。

# 超出质点的物体与内能

非质点物体的内部结构源于内在各部分之间的相互作用。这些相互作用模式或强度的改变会带来非质点物体的能量变化。因此，任意物体的能量不再仅仅用整体的动能和势能表示，而需要加上物体内在能量。系统内在能量简称为内能  $U$  (Internal energy)。

$$\text{任意系统能量: } E \equiv E_k + E_p + U$$

$$\text{孤立系统能量守恒: } \frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt}(E_k + E_p + U) \equiv 0$$

在量子力学框架里，尽管任意一个自由度的动能和势能多数时候无法明确取值，但给定量子自由度的定态能量只可能取一系列量子化的确定值。在任意时刻，系统中任意一个微观粒子都布居在其一个自由度的某个定态能级上，导致整个系统在任意时刻的能量都有定值。微观粒子在量子化能级上分布的这个特点给出了另外一种分解内能的方式：把内能分解为基态能  $U_0$  (Ground-state energy) 和热能  $Q$  (Thermal energy)。

$$U = U_0 + Q$$

$U_0$ : 系统处于最低可能温度，也就是绝对零度 (0 K)时，分子的全部量子自由度都处于其最低定态能级 (基态)，此时系统的取值为基态能。

$Q$ : 随着系统温度提高，每个量子自由度的部分粒子会逐步从基态迁移到不同的高能量定态，总体结果导致系统能量升高，系统能量随温度升高的部分就是系统在给定温度的热能。

# 热力学的四大定律

## □ 热力学第一定律 (能量守恒定律):

在任何过程中，能量都可以从一种形式转变为另一种形式（包括热和功），但它永远不会被创造或消灭。

## □ 热力学第二定律 (熵增加原理):

热量不能自发地从低温物体转移到高温物体，即孤立系统的熵总是不可逆自发地朝熵增加的方向发展。

## □ 热力学第三定律 (规定熵的零点):

当温度趋于绝对零度时，各种物质的熵都等于零。

## □ 热力学第零定律 (温度测量基础):

若两个系统均与第三个系统处于热平衡状态，则它们彼此也处于热平衡状态。

# 化学热力学核心公式

## □ 热力学第二定律 (熵增加原理):

热量不能自发地从低温物体转移到高温物体，即孤立系统的熵总是不可逆自发地朝熵增加的方向发展。



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

# 化学热力学提纲

## 1. 化学热力学引言

2. 熵增加原理

3. 温度及其特性

4. 能量守恒定律

5. 可逆过程

6. 熵与热容

7. 吉布斯自由能

8. 化学反应变化

9. 化学平衡



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

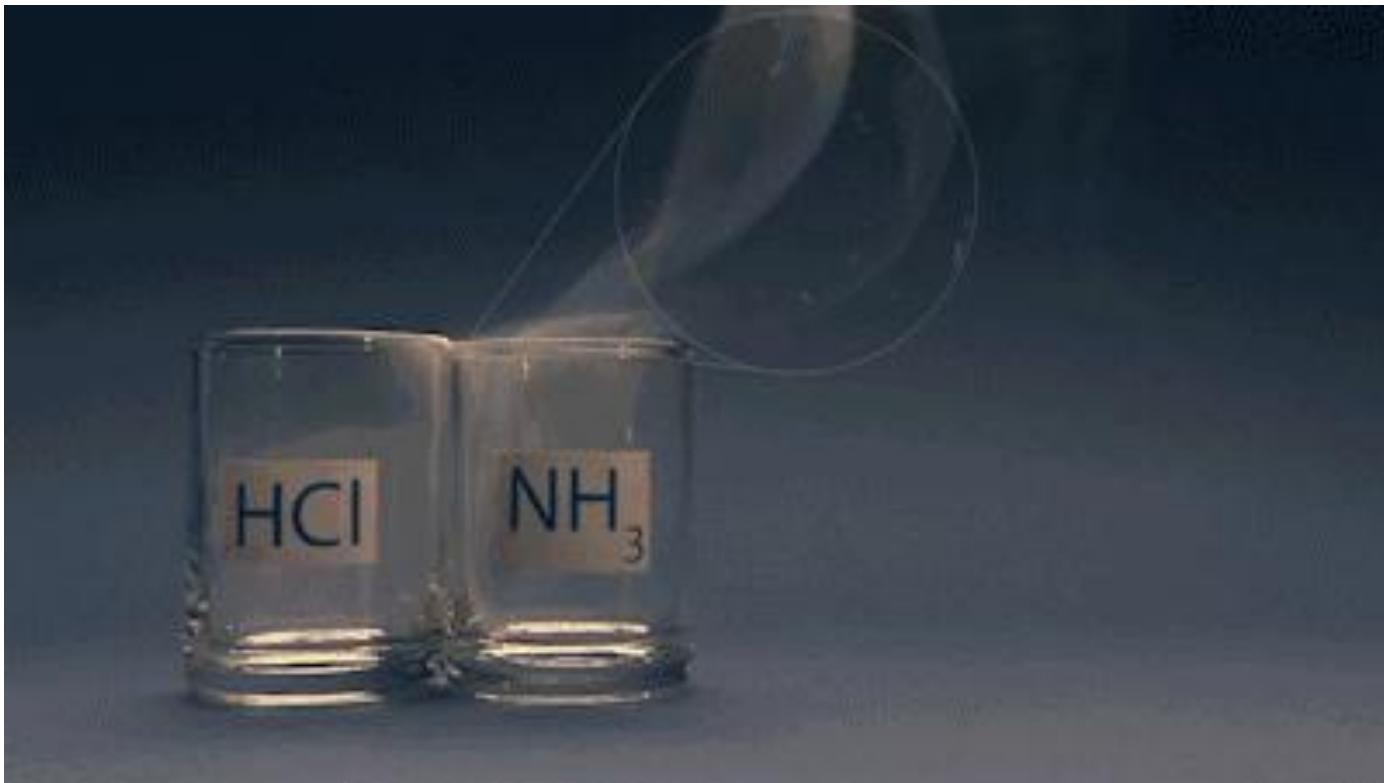


$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

## 2. 熵增加原理

# 自发过程

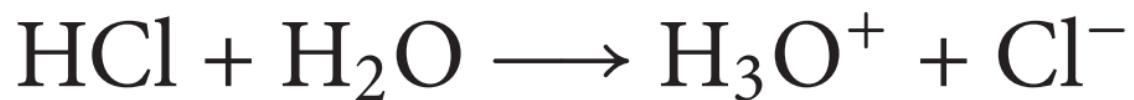
典型化学变化:  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$



反应一旦开始，反应物自发地转化为产物，而无需人为干预。同样，物理变化也存在自发过程（如气体混合、固体溶解）。

# 自发化学反应的进行程度

□ 氯化氢在水溶液中易完全解离



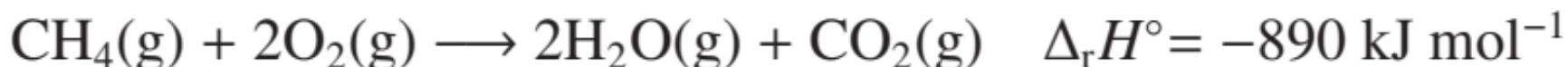
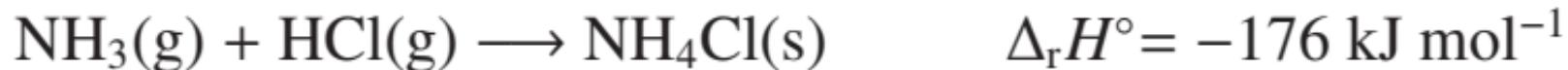
□ 醋酸在水溶液中仅部分解离



驱动过程自发进行及进行程度的物理化学原理为何？

# 能量最低原理是驱动力？

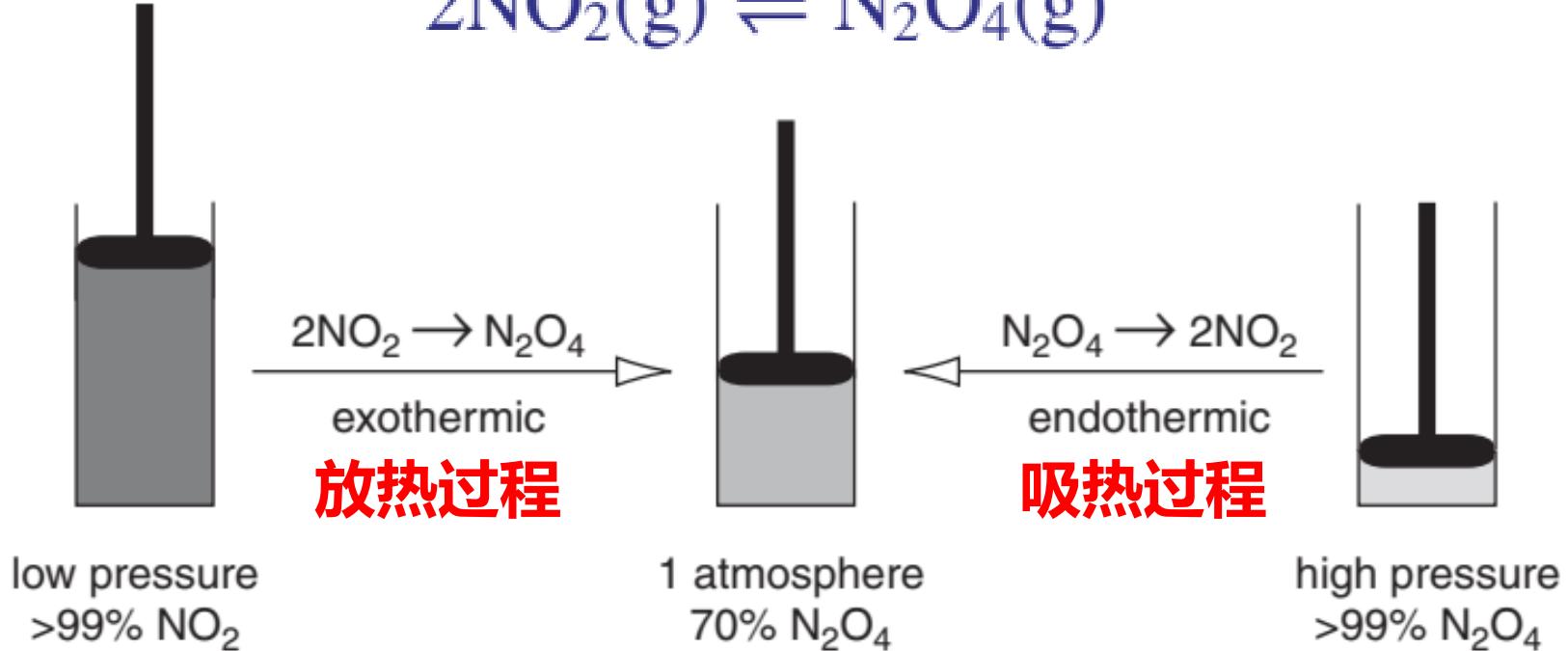
**放热**过程：当产物的能量低于反应物的能量时，随着反应的进行，反应体系释放热量（化学能减少， $\Delta_r H < 0$ ）。



一些自发但非放热过程，比如 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 在水中的溶解( $\Delta_r H = 45 \text{ kJ/mol}$ )，惰性气体的混合( $\Delta_r H = 0$ ).....

# 能量最低原理是驱动力？

$\text{NO}_2$ 聚合为 $\text{N}_2\text{O}_4$ 是可逆反应：



自发过程即可能为放热过程，也可能为吸热过程，取决于过程的起始点，即能量最低原理不是自发过程的判断标准。

# 判断过程自发性的依据

热力学把研究的直接对象定义为**系统**，而与系统可能发生相互作用的周边一切定义为**环境**。

宇宙 the universe

系统 system 状态 state

状态变量 state variables

$$p, V, T, n$$

状态方程 state equation

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

开放系统  
open system

封闭系统  
closed system

孤立系统  
isolated system

物质 matter  
能量 energy

物质 matter  
能量 energy

物质 matter  
能量 energy

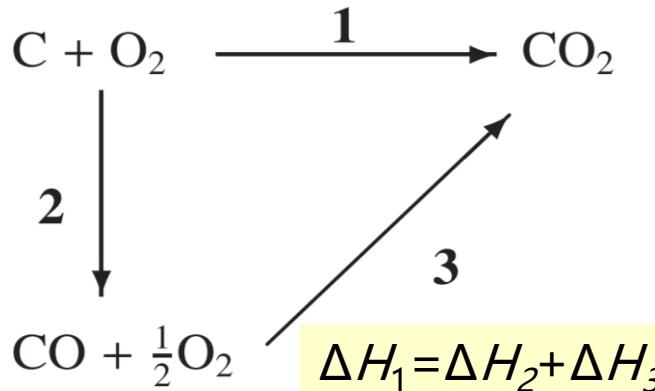
环境 surroundings

环境 surroundings

封闭系统内所有物理变化都只涉及热能变化、基态能维持不变。

# 判断过程自发性的依据

在某一状态下，系统的物理和化学性质，叫做系统此时的**状态函数**。其与环境和系统的历史（演化过程）无关。



状态函数的变化值只取决于始态和终态。

## 广度性质：

数值与系统大小成正比，具有加和性。  
例如：体积、质量、物质的量等。

## 强度性质：

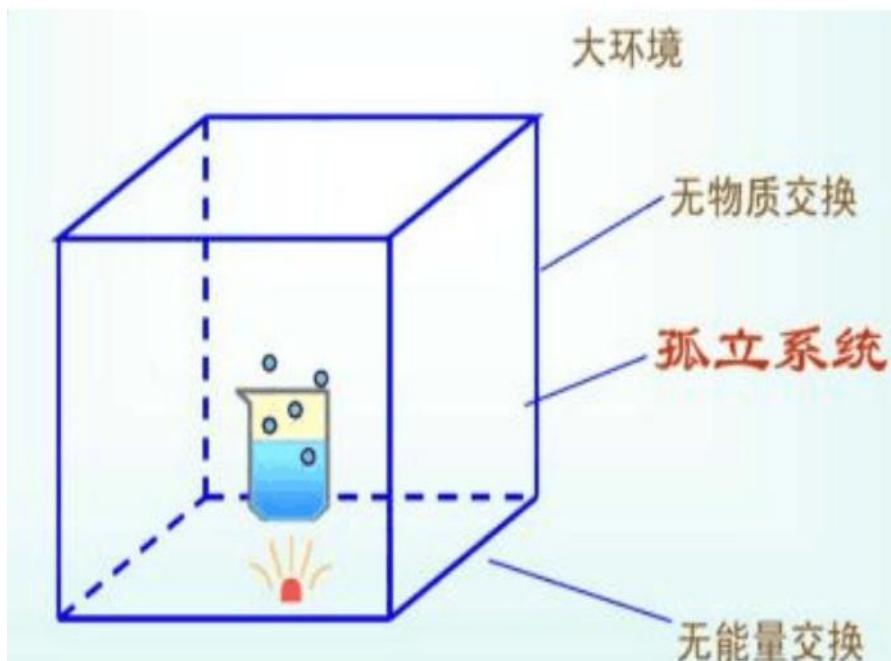
数值与系统大小无关，没有加和性。  
例如：温度、压强、密度等。

$$\text{强度性质} = \frac{\text{广度性质}}{\text{物质的量}} = \frac{\text{广度性质 (1)}}{\text{广度性质 (2)}}$$

# 热力学第二定律

对于孤立系统而言，系统的“熵”总是不可逆自发地朝熵增加的方向发展 ( $\Delta S \geq 0$ )。

In a spontaneous process, the entropy of the Universe increases.



- “熵”作为一个引入的状态函数来表征系统某一个给定状态的稳定性 (J/K) 。
- 热力学第二定律自身不能被证明，但可通过实验验证。
- 经典热力学只适用于宏观物质，不适用于单个分子。

# 何为“熵”？

**What is entropy?** We will explore this in two ways: the first starts by thinking about how the molecules are distributed amongst the energy levels; the second defines entropy in terms of heat involved in a process.

我们将分别从微观和宏观两个角度来探讨熵的内涵：

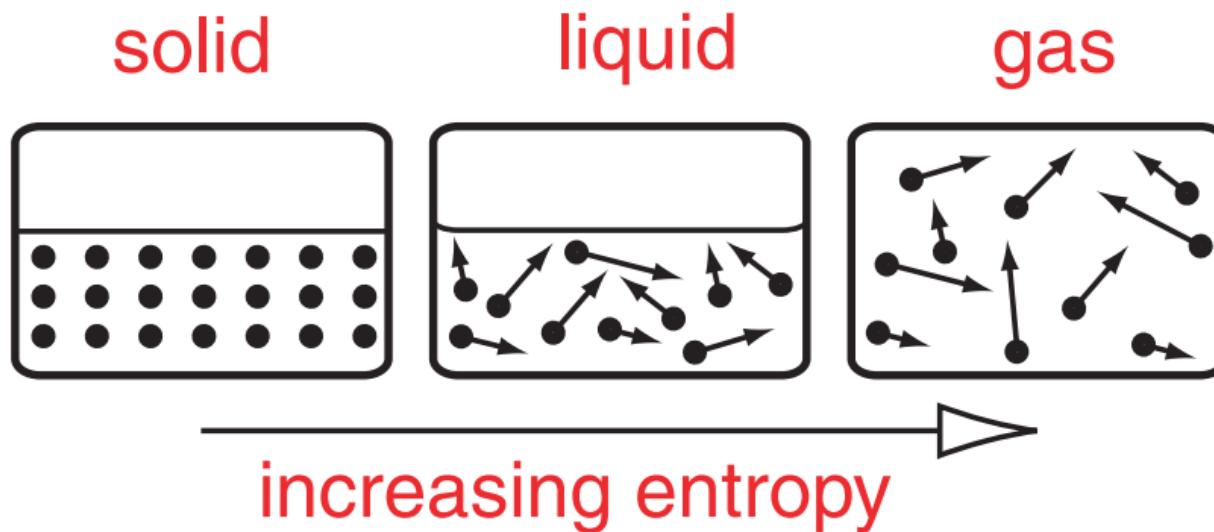
1. 微观：分子在能级上的分布情况
2. 宏观：在过程中热量的传递能力



entropy

# “熵”与“混乱度”？

熵的微观意义，传统教科书往往把它描述为“系统的混乱度”或“随机性”的量度。

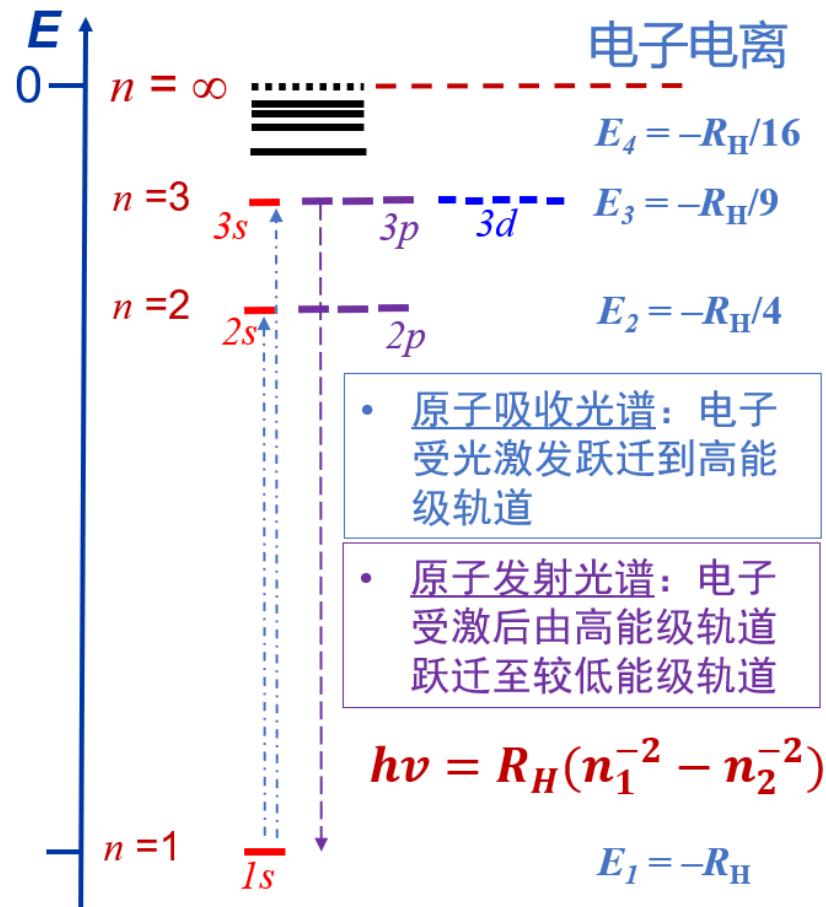


熵与分子的无序度随固-液-气的相态变化而增加

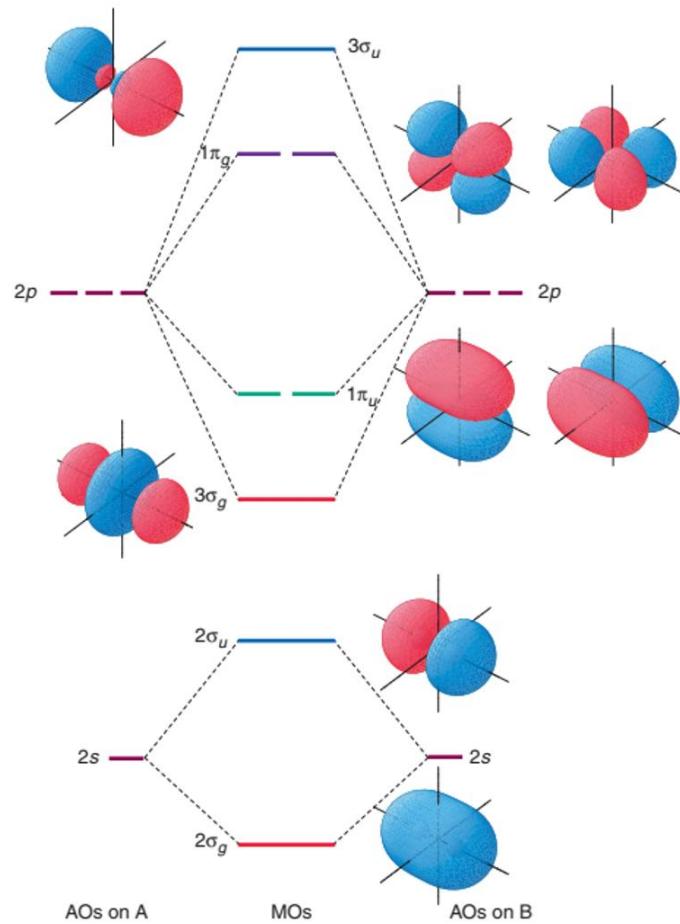
大学男生宿舍的混乱度变化遵循熵增加原理 ....

# 能量的量子化

## 原子轨道图



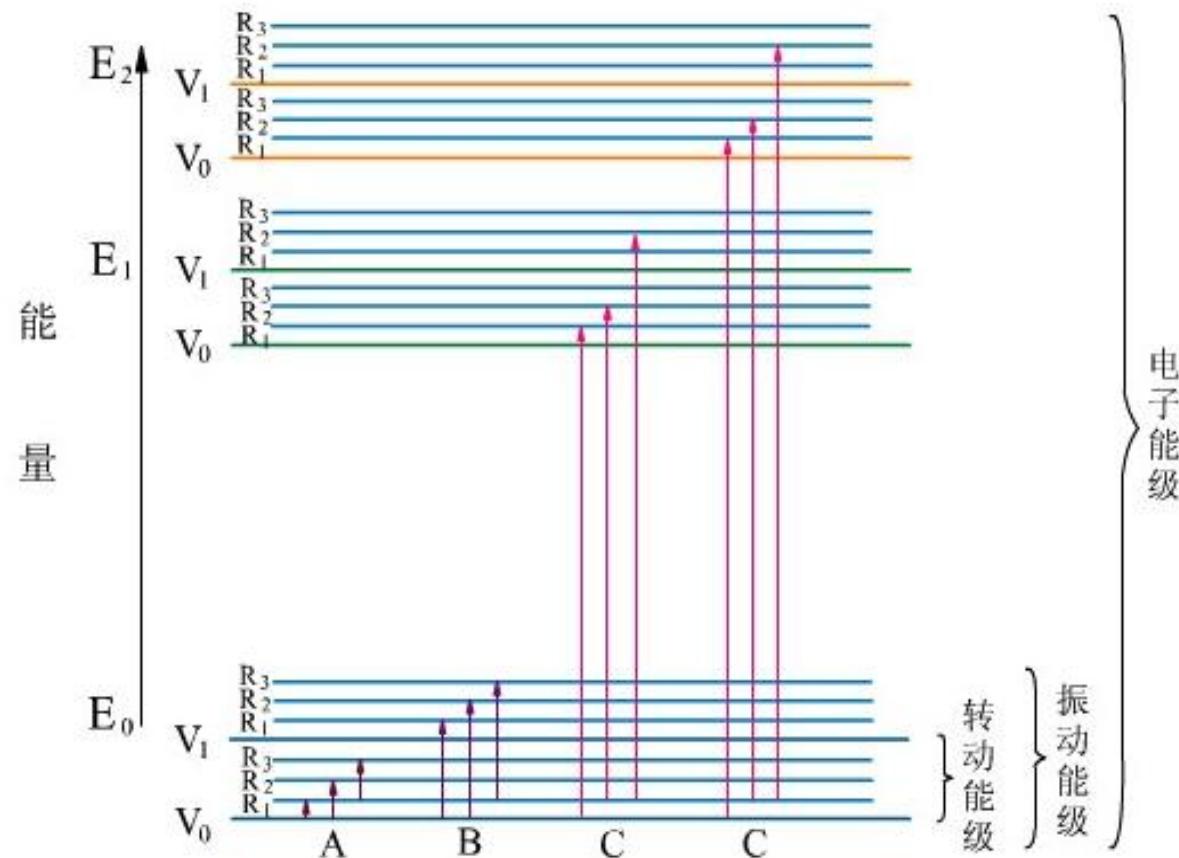
## 分子轨道图



# “熵”的微观诠释

每个分子都有一组与平移、旋转、振动和电子结构相关的量子化（不连续）的能级。

宏观体系通常具有非常多的分子( $\sim 10^{20}$ )，分子在各能级上存在分布。



假定：宏观客观测量的实验值是其所有可能微观结构中某个相应量子参数的统计平均值(统计热力学)。

**本周作业：**

**挑选一本你准备研读的  
物理化学教材**