

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202302066

www.dxhx.pku.edu.cn

## 国内外典型教材的热力学教学内容及教学思路比较

姚加\*

浙江大学化学系, 杭州 310058

**摘要:** 目前物理化学教学在“量子先行”和“热力学先行”两种策略的选择上依然存在争论, 热力学是物理化学的重要组成部分, 本文分析和比较了国内外10本典型教材在热力学教学内容安排上的现状, 提出了发展方向和建议, 希望对物理化学教学和教材建设提供依据。

**关键词:** 物理化学; 热力学; 教材建设; 对比研究

**中图分类号:** G64; O64; N43

## Comparison of Thermodynamics Contents and Teaching Approaches in Typical Physical Chemistry Textbooks at Home and Abroad

Jia Yao \*

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.

**Abstract:** At present, there are still debates on the choice of “quantum first” and “thermodynamics first” strategies in physical chemistry teaching. Thermodynamics is an important part of physical chemistry. This paper analyzes and compares the current situation of the arrangement of thermodynamics teaching content in 10 typical textbooks at home and abroad, and puts forward the development direction and suggestions, hoping to provide a basis for physical chemistry teaching and textbook construction.

**Key Words:** Physical chemistry; Thermodynamics; Textbook construction; Comparison study

### 1 引言

热力学主要是从能量转化的观点来研究物质的性质和变化, 通过大量的实践和观测, 发现宏观状态以及变化必须遵循一些基本规律, 如热力学第零定律、第一定律、第二定律和第三定律等, 以这些基本定律为基础, 通过逻辑演绎, 能够得出有关物质各种宏观性质之间的关系和宏观过程进行的方向和限度。物理化学是研究化学系统中物质的结构及其变化规律的学科, 热力学理论构成了物理化学的重要基石, 可以说热力学基本原理教学效果的好坏决定了物理化学课程教学是否成功。由于热力学建立于一个世纪以前, 是从热机理论发展起来的, 当时人们对于分子、原子还没什么认识, 所以热力学的教学从热机入手, 这种教学思路延续了几十年, 并且在教学安排上一般把热力学作为物理化学的开篇进行授课, 即所谓的“热力学先行”策略。随着物理化学学科的发展, 对于原子和分子有了深刻的认识, 物理化学界开始反思热力学教学思路, 提出了从单个分子、原子能级结构的处理出发, 利用统计力学的基本原理导出热力学框架, 即所谓的“量子先行”策略。目前物理化学教学在“量子先行”和“热力学先行”两种策略的选择上依然存在争论, 以下将选取10本国内外典

收稿: 2023-02-17; 录用: 2023-03-15; 网络发表: 2023-03-22

\*通讯作者, Email: yaojia@zju.edu.cn

基金资助: 教育部基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20222097)

型教材(表1), 国外包括Peter Atkins、Ira N. Levine和Robert G. Mortimer等3本教材, 国内包括华东理工大学、南京大学、山东大学、北京大学、天津大学、复旦大学和浙江大学等7本教材, 分析和比较在热力学教学内容安排上的现状, 提出发展方向和建议, 希望对于物理化学教学和教材建设提供依据。

表1 不同物理化学教材“热力学”章节分布情况

| 序号 | 书名                        | 作者及版本                                     | 出版社                        | 章节标题                                                      | 页面占比/%<br>(除去结构化学部分的占比/%) |
|----|---------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1  | <i>Physical Chemistry</i> | Peter Atkins, <i>et al.</i><br>2003 (7th) | Oxford University<br>Press | 1 The properties of gasses                                | 18.1                      |
|    |                           |                                           |                            | 2 The First Law: the concept                              | (32.6)                    |
|    |                           |                                           |                            | 3 The First Law: the machinery                            |                           |
|    |                           |                                           |                            | 4 The Second Law: the concept                             |                           |
|    |                           |                                           |                            | 5 The Second Law: the machinery                           |                           |
|    |                           |                                           |                            | 19 Statistical thermodynamics: the concept                |                           |
|    |                           | 2014 (10th)                               |                            | 20 Statistical thermodynamics: the machinery              |                           |
|    |                           |                                           |                            | 1 The properties of gasses                                | 18.7                      |
|    |                           |                                           |                            | 2 The First Law                                           | (35.4)                    |
|    |                           | 2018 (11th)                               |                            | 3 The Second and Third Laws                               |                           |
|    |                           |                                           |                            | 15 Statistical thermodynamics                             |                           |
|    |                           |                                           |                            | 1 The properties of gasses                                | 21.0                      |
|    |                           |                                           |                            | 2 The First Law                                           | (35.3)                    |
|    |                           |                                           |                            | 3 The Second and Third Laws                               |                           |
|    |                           |                                           |                            | 13 Statistical thermodynamics                             |                           |
| 2  | <i>Physical Chemistry</i> | Ira N. Levine,<br>2008 (6th)              | McGraw-Hill                | 1 Thermodynamics                                          | 17.2                      |
|    |                           |                                           |                            | 2 The First Law of Thermodynamics                         | (22.7)                    |
|    |                           |                                           |                            | 3 The Second Law of Thermodynamics                        |                           |
|    |                           |                                           |                            | 21 Statistical Mechanics                                  |                           |
|    |                           |                                           |                            |                                                           |                           |
| 3  | <i>Physical Chemistry</i> | Robert G. Mortimer,<br>2008 (3rd)         | Academic Press             | 1 The behavior of Gases and Liquids                       | 21.7                      |
|    |                           |                                           |                            | 2 Work, Heat, and Energy: The First Law of Thermodynamics | (32.8)                    |
|    |                           |                                           |                            | 3 The Second and Third Laws of Thermodynamics: Entropy    |                           |
|    |                           |                                           |                            | 25 Equilibrium Statistical Mechanics                      |                           |
|    |                           |                                           |                            | I. The Probability Distribution for Molecular States      |                           |
|    |                           |                                           |                            | 26 Equilibrium Statistical Mechanics                      |                           |
|    |                           |                                           |                            | II. Statistical Thermodynamics                            |                           |
|    |                           |                                           |                            | 27 Equilibrium Statistical Mechanics                      |                           |
|    |                           |                                           |                            | III. Ensembles                                            |                           |
|    |                           |                                           |                            |                                                           |                           |

(待续)

(续表1)

| 序号 | 书名         | 作者及版本                           | 出版社     | 章节标题                                                                                                        | 页面占比/%<br>(除去结构化学部分的占比/%) |
|----|------------|---------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 4  | 《物理化学》     | 彭昌军, 胡英(华东理工大学), 2022 (7th)     | 高等教育出版社 | 1 物质的 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 关系和热性质<br>2 热力学定律和热力学基本方程<br>12 独立子系统的统计热力学<br>13 相倚子系统的统计热力学                         | 21.6<br>(26.1)            |
| 5  | 《物理化学》     | 傅献彩, 侯文华(南京大学), 2022 (6th)      | 高等教育出版社 | 1 气体<br>2 热力学第一定律<br>3 热力学第二定律<br>7 统计热力学基础                                                                 | 27.1                      |
| 6  | 《物理化学简明教程》 | 印永嘉, 奚正楷, 张树永(山东大学), 2007 (4th) | 高等教育出版社 | 1 热力学第一定律<br>2 热力学第二定律<br>6 统计热力学初步                                                                         | 24.8                      |
| 7  | 《物理化学》     | 韩德刚, 高执棣, 高盘良(北京大学), 2009 (2nd) | 高等教育出版社 | 1 基础概念与基本定律<br>2 热力学势函数及热力学基本方程<br>6 非平衡态热力学<br>7 统计力学的基本原理<br>8 统计热力学概论                                    | 26.3                      |
| 8  | 《物理化学》     | 天津大学物理化学教研室, 2017 (6th)         | 高等教育出版社 | 1 气体的 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 关系<br>2 热力学第一定律<br>3 热力学第二定律<br>9 统计热力学初步                                             | 31.1                      |
| 9  | 《物理化学》     | 范康年, 周鸣飞(复旦大学), 2021 (3rd)      | 高等教育出版社 | 10 统计热力学基础<br>11 热力学基本定律<br>12 热力学基本方程及化学势<br>17 传递过程和非平衡态热力学                                               | 16.2<br>(27.4)            |
| 10 | 《物理化学讲义》   | 彭笑刚(浙江大学), 2012                 | 高等教育出版社 | 1 单个分子的能级结构<br>2 从单分子到多分子<br>3 从分子性质到宏观可观测量<br>4 热力学概论与热力学第一定律<br>5 热力学第二定律<br>6 热力学基本方程<br>13 非平衡态热力学与输运过程 | 41.0                      |

## 2 物理化学教材热力学部分的对比研究

### 2.1 热力学在教材中的章节分布比较

物理化学教材可以分成两类, 一类是“大物化”, 教材通常包含热力学、动力学、结构以及统计热力学, 国外主流教材基本属于大物化, 国内有少数几本教材是按照大物化的内容编写的; 另一类是“小物化”, 教材中不包括结构相关的内容, 国内的大多数教材属于这个范畴。表1列出了不同物理化学教材中“热力学”章节的分布情况, 因为本文关注热力学基本原理的教材内容, 所以在统计中没有包括相平衡、化学平衡、溶液等关于热力学应用的章节。对于大物化教材, 除了列出热力

学在整个教材的页面占比,还列出了除去结构化学部分的页面占比,以便与小物化的数据比较。

从表中数据可以看到,按照小物化的热力学页面占比从22.7%到41.0%,体现了热力学基本原理的课程内容在物理化学教材中普遍占有重要地位。对Peter Atkins的教材,选取2003年、2014年和2018年三个版本进行比较,其热力学原理的占比都超过30%,并且后两个版本的占比超过了早期版本,这也说明热力学在物理化学中的基石地位并没有随着学科的发展而改变。

## 2.2 经典教材的热力学教学思路

目前“大物化”教材内容的组织,比较多的还是从宏观的热力学入手,然后讲变化,再讲微观的结构和统计热力学,例如:Robert G. Mortimer等编著的教材是将内容分成四部分,分别是热力学、动力学、结构以及统计热力学,该教材的思路是先宏观后微观,最后将宏观与微观统一<sup>[1]</sup>。Ira N. Levine编著的教材也是先介绍宏观热力学<sup>[2]</sup>。

Peter Atkins编著的*Physical Chemistry*是经典教材,目前已出到11版<sup>[3]</sup>。回顾该教材的历次版本的变化,可以发现它是一本鲜活的、不断发展的教科书。特别是在2002年的第7版,作者对其前面的版本进行了大幅修改,使教材更具有灵活性,教师可以选择“量子先行”或“热力学先行”两种教学序列;2018年的第11版在序言中增加了“能量”“温度”和“化学”等概念从分子角度出发的总体介绍,强调读者在考虑有关宏观物质性质的解释及温度的作用时,应当牢记玻耳兹曼分布,它是理解热力学、结构和变化的关键。

在第11版中,热力学部分在主题一介绍气体性质,然后主题二介绍热力学第一定律,主题三介绍热力学第二定律。与前面两本国外教材不同的地方是,在介绍热力学第一定律中有一些热、功、内能的分子诠释,在介绍热力学第二定律、第三定律的时候,对熵的宏观热力学定义和统计学定义都有涉及,该教材的统计热力学是放在第十三主题,对前面的热力学做进一步的探讨分析。这样的安排,学生在学习热力学时,更容易理解热力学背后的分子图像,有利于将来用热力学解决原子、分子相关的化学问题。

国内华东理工大学胡英院士编著的教材也属于“大物化”,内容安排是先介绍平衡和速率,然后再介绍结构,统计放在结构之后,另外还有一个拓展篇,介绍胶体、界面、电化学等内容,其中热力学也是从宏观引入的<sup>[4]</sup>,后续的几个版本延续了这样的安排。

由于“小物化”教材缺少结构部分,所以教学内容总体偏向于宏观角度分析问题,在热力学的教学中通常是从宏观热力学入手,而对于热力学理论背后的微观图像则在后续的统计热力学中介绍<sup>[5-8]</sup>。这种从宏观到微观的教学安排基本属于传统的教学思路,与热力学学科产生与发展的历史是一致的。但是,在国内大多数物理化学的教学中,对热力学第二定律,特别是熵的引入,基本上都是从宏观的克劳修斯对熵的定义入手,学生学习过程相当抽象,对于熵这个概念的理解有很大的困难,包括很多教师对熵的理解也是存在或大或小的疑惑。

总体而言,以上教材的热力学都是先从热机的角度来介绍,按照学科发展顺序:从经验到理论、从宏观到微观、从体相到表面的顺序,符合实验-经验规律-模型假设-理论建立-实践指导的认识规律。

对于化学以及近化类的学生,热机理论离他们每天面对的分子、原子世界颇为遥远,难以把理论与实际联系起来。而随着现代科技的发展,人们对原子和分子有了深刻的认识。因此,有必要对于热力学教学进行反思,尽量摆脱热机学的影响,把物理化学建立在化学家所依赖的“分子、原子”基础上。如果直接从分子运动的分析入手,建立熵、温度、能量的统计热力学框架,使学生先了解微观世界的热力学根基,牢固建立分子热力学基础,对于学生掌握和应用热力学解决化学问题有很大的帮助。下面我们再分析两本“量子先行”的教材。

国内另一部“大物化”教材是复旦大学范康年教授编著的《物理化学》<sup>[9]</sup>,是按照结构、谱学、统计热力学、宏观热力学、动力学的顺序编排教学内容。1992年出版的第一版教材先是化学热力学,然后结构化学,最后是统计热力学与动力学,他们关于物理化学教材内容中宏观与微观相结合的探索,取得了比较成功的经验,也得到了同行的肯定。在2004年的修订版,对于教材框架进行了重新

构造,将第一版教材的微观内容从中间移到前面,然后再讨论平衡体系、热力学和反应体系动力学等方面的性质,使得微观理论成为学习物理化学原理的基础,从而赋予教学内容以更深的内涵。在2020年的第三版,进一步压缩了宏观和经典物理化学内容,增加了微观和现代物理化学的比重。

在这本教材的第二版和第三版中,由于统计热力学在宏观热力学之前介绍,所以学生在学习热力学原理时,已经有一定的结构化学和统计热力学基础,有利于从分子、原子的角度去理解热力学。把统计热力学放在宏观热力学之前介绍,对于学生从微观建立热力学理论框架有很大的帮助,但是,教材对于热力学第二定律的引入还是基本延续传统的克劳修斯思路,对于熵、温度、能量这三个热力学最核心的基本概念的引入,还是倾向于从宏观引入。

浙江大学彭笑刚教授编著的《物理化学讲义》<sup>[10]</sup>关于热力学的教学思路与多数物理化学教材不同,是从简述量子化学对单个分子、原子能级结构的处理出发,利用统计力学的基本原理,从量子的能级导出宏观性质和宏观系统的三个基础概念(能量、熵、温度)和一条基本定律(熵增加原理),把宏观物理化学理论牢固地建立在原子、分子基础上,教材中热力学原理部分的页面占比达到41%。从目前浙江大学的实践教学效果看,直接从原子分子层面切入而弱化热机理论,学生能更好地理解物理化学基本原理,激发他们的学习兴趣,有利于将来更好地应用物理化学理论解决化学问题。

### 2.3 浙江大学的“量子先行”教学安排

关于“量子先行”和“热力学先行”两种热力学教学体系的争论仍在继续,特别是将宏观和微观融合为一体的完整的物理化学教材仍在不断探索当中。Atkins的*Physical Chemistry*在第7版就为教师提供了两种建议授课顺序,体现了教师在教学中的主导地位。在实际教学中,热力学部分在基础课中已有所介绍(大学物理、基础化学、普通化学等),不同专业(理科、工科)有各自的培养目标,因此教师在教学中要考虑这些因素,实际教学内容与教材内容一般会存在差别。尽管教材只是教学的参考,教学的边界并非由教材限定,但是教师的教学安排与教材还是密切相关的,在教材编写中体现教学思路,有助于教师更好地设计教学方案。下面再讨论一下与教材相关的教学安排问题。

考虑到现代热力学的研究还在继续深入,其中一个重要的趋势是结合分子热力学、非平衡热力学等基本理论,将扩散、热传导、流动等传递现象与化学反应现象统一组织在一个框架中讨论,形成基于热力学的结构-功能设计调控方法。因此,“量子先行”的教学思想更有利于掌握现代热力学研究方法,但是对于学生和教师的要求较高,如要保证教学效果,学时要求也比较多,理科化学专业的培养建议采用这样的模式。一般来说,工科物理化学的学时比较少,而且结构化学方面的基础也比较薄弱,所以“热力学先行”是比较现实的选择,但是笔者仍建议教师在授课中关注宏观与微观相结合,参照Atkins第11版的处理方法,在课程的序论中就从分子角度介绍“能量”“温度”和“化学”等概念,提醒学生玻耳兹曼分布是理解热力学、结构和变化的关键,这样将有助于学生在处理化学相关的问题时正确使用热力学理论。

在教材内容分析的基础上,笔者还想分享一下浙江大学在“量子先行”思想下的物理化学教学实践<sup>[11]</sup>,以达到抛砖引玉的目的。

浙江大学化学系物理化学类课程设置,主要包括结构与谱学、物理化学两门主干基础课程,量子化学、统计热力学两门高等物理化学课程,以及催化原理与技术、电化学等专业选修课程。学生首先建立起基于结构与谱学的物理化学基础知识框架。在借助结构与谱学完成原子分子结构部分以后,物理化学帮助学生从单个原子分子过渡到宏观系统(统计热力学),并进而按照先宏观基础理论、紧接宏观系统结构、再化学变化的次序完成该课程。学习了结构与谱学、物理化学两门主干基础课程就能够达到物理化学教学的基本要求,而量子化学、统计热力学两门高等物理化学课程,以及催化原理与技术、电化学则是针对学生个性化需求开设的提高课程,学生将按照培养方案的要求选修其中若干门课程。从目前的实践效果看,直接从原子分子层面切入,使学生更好地理解热力学原理蕴含的“分子图像”,无论是进一步学习高等物理化学课程,还是偏向应用的催化原理与技术、电化学课程,都有利于他们掌握课程内容,并且提高应用物理化学理论解决化学问题的能力。

### 3 结语

以上关于物理化学教材中热力学教学内容安排以及教学思路的分析, 我们可以看到传统的教学思路符合人们的认知规律, 而从微观分子运动引入热力学的“量子先行”的教学思路, 能够更有效地建立热力学的分子图像, 但是对于教师的要求较高, 大多数国内高校还不易进行相应的教学安排。Atkins的物理化学教材以及复旦大学和浙江大学的教学实践, 正在为热力学的教学探索新路径, 建议在以后的物理化学教材建设中给予关注, 使物理化学的教学与化学的学科发展与时俱进。

### 参 考 文 献

- [1] Mortimer, R. G. *Physical Chemistry*, 3rd ed.; Elsevier/Academic Press: Boston, USA, 2008.
- [2] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill High Education: Boston, USA, 2009.
- [3] Atkins, P. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: London, UK, 2017.
- [4] 胡英. 物理化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [5] 傅献彩, 侯文华. 物理化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022.
- [6] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [7] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [8] 天津大学物理化学教研室. 物理化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [9] 范康年. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [10] 彭笑刚. 物理化学讲义. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [11] 姚加, 彭笑刚. 大学化学, **2020**, 35 (3), 120.