



中国科学院教材建设专家委员会规划教材  
全国高等医药院校规划教材

# 基础化学

马丽英 高宗华 主编



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材

全国高等医药院校规划教材

# 基础化学

主·编 马丽英 高宗华

副主编 王 雷 胡 威 董秀丽 赵全芹

编 委 (按姓氏笔画排序)

马丽英 (滨州医学院)

王 雷 (滨州医学院)

李嘉霖 (滨州医学院)

赵全芹 (山东大学)

胡 威 (滨州医学院)

高 静 (牡丹江医学院)

高宗华 (滨州医学院)

阎 芳 (潍坊医学院)

董秀丽 (滨州医学院)

魏光成 (滨州医学院)

科学出版社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303 (打假办)

## 内 容 简 介

为了满足应用型医学专业人才的培养要求, 本材循序渐进地阐述了医学各专业所需的化学基础知识。全书分 4 个模块共 12 章, 包括化学反应基本原理、溶液与胶体的性质、物质结构与性质的关系、医学中常用的定量分析方法。教材编写注重知识之间的衔接及其在医药中的应用。各章附有学习要求、知识拓展、本章小结等环节, 以帮助学生明确学习目标, 开阔视野, 方便自主学习。

本书适用于高等医药院校的临床医学、全科医学、医学影像学、麻醉学、预防医学、口腔医学、护理学、中医学、眼视光学等专业学生使用, 也可用于其他院校相关专业的师生教学或科研工作参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础化学/马丽英, 高宗华主编. 北京: 科学出版社, 2015.8

中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-045347-1

I. ①基… II. ①马… ②高… III. ①化学—医学院校—教材 IV. ①06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 185966 号

责任编辑: 胡治国 王 超 / 责任校对: 陈玉凤

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 陈 敬

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张: 18 1/4

字数: 431 000

定价: 49.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

随着科技的发展, 医学研究开始步入分子水平, 现代医学人才的培养对化学教学提出了更高的要求, 化学已经成为生命科学研究的基础和基石。基础化学以培养应用型、创新型人才为目标, 以专业、学科、课程改革成果为依托, 根据现代医学对化学的基本需求和医用化学的教育现状, 循序渐进地阐述了化学反应的基本原理、溶液与胶体的性质、物质结构与性质之间的关系、医学中常用的定量分析方法等内容。全书分四个模块共 12 章, 基本覆盖了医学各专业所需的化学基础知识及其在医学中的主要应用。各模块相互衔接又各有侧重, 能体现教学内容的完整性和系统性, 便于教与学的顺利进行。编写时注重化学知识之间的衔接, 又注重化学在医学、药学和生产生活中的应用, 同时适当介绍了现代化学的最新进展。各章附有学习要求、知识拓展、本章小结、课后习题等环节, 以帮助学生明确学习目标, 开阔视野, 方便自主学习。

参加本书编写工作的有滨州医学院马丽英、高宗华、王雷、胡威、董秀丽、李嘉霖、魏光成, 山东大学赵全芹, 潍坊医学院阎芳、牡丹江医学院高静。

在本书编写过程中参考了兄弟院校的教材和正式出版的书刊中的有关内容, 在此向有关作者和出版社表示感谢。

限于编者水平, 本书难免有不当之处, 恳请专家、同行及使用本书的教师和同学们提出宝贵意见, 以便改进和完善。

本书适用于高等医药院校及综合性大学的临床医学、全科医学、医学影像学、麻醉学、预防医学、口腔医学、护理学、中医学、眼视光学等专业学生使用, 也可用于其他院校相关专业的师生教学或科研工作参考。

马丽英  
2015 年 5 月

# 目 录

## 绪论

### 第一模块 化学反应基本原理

<b>第一章 反应的热效应、方向和限度</b> .....	6
第一节 热力学第一定律 .....	6
第二节 化学反应的热效应 .....	10
第三节 热力学第二定律 .....	17
第四节 化学反应的限度和平衡常数 .....	26
第五节 生物体内的热力学简介 .....	31
本章小结 .....	33
习题 .....	34
<b>第二章 氧化还原反应和电极电位</b> .....	37
第一节 氧化还原反应 .....	37
第二节 原电池 .....	39
第三节 电极电位与电池电动势 .....	41
第四节 电位法测定溶液的 pH .....	49
第五节 生物电化学简介 .....	52
本章小节 .....	54
习题 .....	55
<b>第三章 化学反应速率</b> .....	57
第一节 化学反应速率及其表示方法 .....	57
第二节 化学反应速率理论 .....	60
第三节 浓度对化学反应速率的影响 .....	63
第四节 温度对化学反应速率的影响 .....	71
第五节 催化剂对化学反应速率的影响 .....	74
本章小结 .....	78
习题 .....	78

### 第二模块 溶液与胶体

<b>第四章 稀溶液的依数性</b> .....	81
第一节 溶液的蒸气压下降 .....	81
第二节 溶液沸点的升高 .....	84
第三节 溶液凝固点的下降 .....	85

第四节 溶液的渗透压	87
第五节 稀溶液的依数性之间的关系	92
本章小结	94
习题	94
<b>第五章 溶液的酸碱性</b>	<b>96</b>
第一节 强电解质溶液理论	96
第二节 酸碱理论	100
第三节 酸碱溶液 pH 的计算	106
第四节 缓冲溶液	113
本章小结	122
习题	123
<b>第六章 沉淀的形成和溶解</b>	<b>125</b>
第一节 溶度积规则	125
第二节 沉淀溶解平衡的移动	129
第三节 沉淀溶解平衡在医学中的应用	133
本章小结	135
习题	136
<b>第七章 胶体</b>	<b>137</b>
第一节 表面现象	137
第二节 溶胶	143
第三节 高分子溶液	150
本章小结	155
习题	156

### 第三模块 物质结构与性质

<b>第八章 原子结构与元素周期律</b>	<b>158</b>
第一节 微观粒子运动的特性	158
第二节 核外电子运动状态的描述	161
第三节 多电子原子的原子结构	167
第四节 元素周期表与元素性质的周期性	170
第五节 元素和人体健康	174
本章小结	178
习题	179
<b>第九章 共价键和分子间力</b>	<b>181</b>
第一节 现代价键理论	181
第二节 杂化轨道理论	186
第三节 价电子对互斥理论	191
第四节 分子轨道理论简介	193
第五节 分子间作用力	197
本章小结	203

习题	204
<b>第十章 配位化合物</b>	<b>205</b>
第一节 配位化合物	205
第二节 配合物的价键理论	210
第三节 配位平衡	213
第四节 螯合物	219
本章小结	223
习题	224
<b>第四模块 医学中常用的定量分析方法</b>	
<b>第十一章 滴定分析</b>	<b>227</b>
第一节 滴定分析法概述	227
第二节 分析结果的误差和有效数字	229
第三节 酸碱滴定法	233
第四节 氧化还原滴定法	245
第五节 配位滴定法	249
第六节 沉淀滴定法	253
本章小结	255
习题	256
<b>第十二章 紫外—可见分光光度法</b>	<b>258</b>
第一节 分光光度法的基本原理	258
第二节 紫外—可见分光光度计及测定方法	261
第三节 提高测量灵敏度和准确度的方法	264
本章小结	267
习题	267
<b>习题答案</b>	<b>289</b>
<b>参考文献</b>	<b>274</b>
<b>附录</b>	<b>275</b>

# 绪 论

## 一、化学与医学的关系

化学是在分子或原子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。世界是由物质构成的，化学是人类认识和改造物质世界的主要方法和手段之一。根据研究对象和研究方法的不同，化学分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大学科。无机化学以元素周期律及近现代化学理论为基础，研究元素、单质和无机化合物的结构和性质；有机化学研究碳氢化合物及其衍生物的结构、性质及其制备；分析化学的主要任务是测定物质的化学组成、含量以及结构和存在形态；物理化学则是利用数学手段，使用物理方法研究化学变化的规律及其相应的能量变化。

化学是一门中心的、实用的和创造性的科学。目前，已发现的化学元素有 110 多种，以这些元素及其衍生物为基础，化学工作者以每 10 年几乎翻一番的速度发现和创造着新的物质。迄今为止，有机和无机化学物质多达 2400 余万种，这些新物质都是当今人类社会赖以生存和发展的物质基础。现代社会中，化学影响着人类生产和生活的各个方面。新能源、新材料、绿色农药和化肥等的开发和生产都离不开化学，日常生活所需要的衣食住行等无一不与化学有关。

化学不但对生产生活产生重要影响，更对医学的发展起到其他学科无法替代的作用。早在 16 世纪，人们就开始为医治疾病寻找和研制药物。1596 年，李时珍出版的《本草纲目》中就记载了 266 种无机药物，它不仅是一本药学的巨典，也是一个化学的宝库；1800 年，英国化学家 Davy H 发现了  $N_2O$  的麻醉作用；1846 年，乙醚作为麻醉剂被成功地应用于外科手术和牙科手术。此后，氯仿、乙烯、可卡因、普鲁卡因等麻醉药被相继发现，使得大型外科手术变成通例。为了解决创口感染的问题，经过大量实验，1865 年，英国外科医生 Lister J 发现了苯酚的消毒作用并应用于临床，使术后病人的死亡率从 45% 下降到 15%；1932 年，德国内科医生 Domagk G 从 1000 多种合成的偶氮类染料中发现了一种治疗链球菌感染的磺胺类药物，在此启发下，化学家们陆续合成了很多类型的磺胺药物，磺胺类药物的应用挽救了千万人的生命，它的发现者 Domagk G 于 1939 年获得了诺贝尔医学与生理学奖。青霉素的发现也是化学与医学合作的结果。1928 年，英国微生物学家 Fleming A 从青霉菌中发现了一种极具杀菌作用的物质，并将其命名为青霉素，但由于当时实验条件及化学知识的欠缺，一直没有解决好富集、浓缩青霉素的技术问题。过了十多年，澳大利亚病理学家 Florey H W 和德国化学家 Chain E B 合作，改进了培养条件及提取条件，得到了青霉素纯品，这才使这种抗生素得到承认，1944 年，医用青霉素正式问世，被广泛应用于医疗，使人类长期以来束手无策的肺炎、梅毒、猩红热等得到医治。1945 年，Fleming、Florey 和 Chain 共同获得了诺贝尔奖。抗生素的发现与使用挽救了无数人的生命，堪称 20 世纪医学界最伟大的创举。20 世纪对医学界的另一伟大发现是维生素，1911 年由波兰化学



家 Fank C 在米糠中分离得到一种白色物质，可用来治疗脚气，他将其命名为维生素，后来人们确定了它的结构，明确了它在体内的作用机制。随着越来越多的维生素被人们认识和发现，维生素形成了一个大的家族，共有 A、B、C、D 等几十种，这些工作无不与化学的分离和确定结构的技术有关。纵观医学的发展和进步，如果没有化学的支撑是无法想象的。

现代化学与医学的联系更加密切，得益于化学的飞速发展。医学已经从器官水平发展到了细胞、亚细胞乃至分子、原子、量子水平，继而出现了分子生物学、分子遗传学、生物高分子等新兴的医学分支学科。从分子水平上阐述人体的结构和功能、研究人体生理、病理和心理的变化规律，寻求防病、治病的最佳途径，是当代医学的研究和发展方向，这就使得医学对化学的依赖性更加明显。纵观近几十年 Nobel 化学奖的工作，特别是从 2001 年到 2014 年的 Nobel 化学奖中，有 7 届授予了在生命科学研究中取得突出成就的科学家，这充分揭示了现代化学与医学的密切联系。近十几年来，生命科学的发展更为迅速，随着人类基因组计划接近尾声，一个以蛋白质组学、药物基因组学和代谢组学为研究重点的后基因时代已经拉开帷幕，其主要任务是对生命现象的本质认识、生物大分子的功能识别以及病理过程与药物作用的机制阐述，这一切都要求化学在分子水平上加以解释，并在技术上如二维电泳、质谱、核磁共振、色谱等给予支撑。近代计算化学的飞速发展，给医学领域更是带来了震撼性的变革，化学与医学之间的相互交叉与渗透正在步入一个崭新的阶段。对于核酸、蛋白质等生物大分子的高度近似处理将成为可能，分子模拟技术将真实再现生命体中以往不为人知的细节与秘密，各种重大疾病的致病机理将从原子层面得到认识，进而可以有针对性地进行药物分子设计以及靶向运输。另外，新药的发现、设计和生产过程中，更离不开化学方法。要设计新药，首先要能够在细胞、分子水平上深入地了解疾病发生的机理，才可能有针对性地进行药物设计，然后合成，筛选，化学修饰，再合成，最后投入生产。因此，化学在高等医学人才培养中具有毋庸置疑的重要性。

在生命科学高度发展的今天，医学工作者和生命科学家们越来越体会到化学对生命科学发展的重要性，所以，在高等医学教育中，不论是中国还是任何其他发达国家，历来都将化学作为医学专业学生的重要基础课。

## 二、基础化学的研究内容及其作用

基础化学是为了适应医学各专业的特点和需要而开设的一门化学基础课程，它涵盖了无机化学、分析化学和物理化学的基本理论和基础知识，主要内容包括化学反应基本原理、溶液与胶体、物质结构与性质、医学中常用的分析测量方法等。基础化学以应用型、创新型高级医学人才为培养目标，向高等医学院校一年级学生提供与医学相关的现代化学基本原理以及应用知识，为学生后续课程，如有机化学、生物化学、药理学、生理学等专业基础课程的学习打下较为深入的化学基础。同时，通过实验课程的教学，让学生掌握基本的操作技能，树立实事求是的科学态度，养成严谨细致的工作作风，培养勇于开拓的创新意识，提高分析问题和解决问题的能力。

基础化学在医学教育中扮演着无法替代的重要作用。医学的研究对象是人体，人体中不断进行着物质代谢和能量代谢，这都是由化学反应促成的，人体的生命过程如呼吸、循

环、消化、吸收、排泄以及其他生理现象和病理现象都是体内化学变化的外在反映，虽然生物体内的化学反应远比简单体系的反应复杂得多，但是它们仍然遵循化学的基本原理。掌握一些基本的化学反应原理，了解判断反应的方向、限度以及控制反应速率的方法，才能够理解并解决生命体中的物质代谢、能量变化等生命化学反应问题，以及药物的制备、作用机制、药效及有效期的判断等相关问题；由于体内化学反应大都发生在溶液中，因此学习溶液的相关知识是理解体液中的渗透平衡、酸碱平衡的基础；生命体中除了溶液之外，还存在部分难溶物质，例如牙齿、骨骼以及各种结石，如何促进有益难溶物的形成和有害难溶物的溶解，需要学习沉淀溶解平衡的相关原理；另外，构成机体组织的基础物质如蛋白质、核酸、糖原等都是胶体物质，体液如血浆、组织液等也都具有胶体的性质，因此学习胶体的基础知识与基本性质十分必要；不同的物质具有不同的性质，认识物质的本质及其变化规律，必须从了解物质结构入手，目前，生命科学的发展已经深入到分子水平，学习物质结构的知识，理解生物分子的构效关系，已经是现代生物医学研究必不可少的知识环节。随着医学及其他生物科学的快速发展，医学对化学的依赖程度越来越高，临床检验、环境检测、药物分析等离不开化学的方法和技术，了解一些基本的分析方法和手段，是做一个合格医药工作者的基本条件。

基础化学是医学与化学两大学科相互渗透、彼此发展的桥梁课程，学好基础化学，是创新型医学人才培养的必然要求。

### 三、基础化学的学习方法

《基础化学》是大学一年级学生首先接触到的课程之一。大学教学与中学教学有着很大的区别。主要体现在学习内容多、教学进度快、课堂练习少等特点，因此大一新生必须尽快建立一套能够适应大学阶段的学习方法，努力提高学习的主动性和自觉性，逐步培养自主学习的能力。

(1) 做好预习：根据教学进度，提前浏览一下授课内容，通过预习，简单的内容自己就能掌握，复杂难懂的也有了较深的印象，可以在课堂上有针对性地重点听课，从而有效提高课堂学习效率。

(2) 认真听课：课堂上认真听讲不但可以弄清在预习中不懂的问题，还能根据老师的讲授，更深刻地理解和掌握知识的内在联系和规律。听课时要紧随老师讲课的思路，积极思考，要注意领会老师提出问题、分析问题和解决问题的思维方法，并从中得到启发。同时，由于大学的授课内容并不局限于课本，这就要求除了认真听讲以外，还必须做好笔记。这样不但可以增强记忆、便于复习，还能锻炼迅速抓住问题要点和锻炼手脑并用的能力。

(3) 及时复习：基础化学课程的特点是理论性强，知识点多，有些概念比较抽象，往往在课堂上不能完全听懂，这就需要课后对所学知识及时复习，并进行系统的归纳总结，确实理清各个理论、知识点之间的联系，以达到熟练运用、融会贯通的目的。

(4) 多做练习：基础化学理论性较强，包括大量的公式，并且各有不同的使用条件。因此，除了明白课本例题之外，还要补充适当的作业和习题，在不断的练习中，掌握知识要点和解题方法，培养独立思考和分析问题、解决问题的能力。

(5)重视实验:实验是化学的重要组成部分,是理解和巩固理论课程内容,培养动手能力、科学思维和创新能力的重要环节。实验前一定要预习实验内容,做到清楚实验原理,了解实验目的、明确实验步骤。实验中要仔细观察,详细记录,实验完毕要认真分析实验数据、如实书写实验报告。

自主学习是大学的主要培养目标之一。对每一门课程,学生除了学习书本知识之外,还应通过相互讨论,查阅相关资料等方式解决学习中遇到的问题。不管什么教材,内容毕竟有限,而且可能会因编者的观点及能力有限而影响学生对知识的理解和掌握。如果能够利用互联网、图书馆等查阅文献资料,不仅可以加深对课堂内容的理解,还可以活跃思维,开阔视野。总之,在学习过程中,要不唯上、不唯师、不唯书,要掌握学习的主动权,遇到问题去图书馆,上互联网,虚心请教他人,这是大学生有别于中学生的一个基本专业素质。

(马丽英)

# 第一模块 化学反应基本原理

---

自然界中存在着各种各样的化学反应。从分子水平上看，生物体本身就是一个大的反应器，生命的生存和成长依赖于体内成千上万个化学反应的正常进行。化学反应可以提供能量，可以提供新的物质。在表面上看，化学反应千变万化，错综复杂，但实质上都是原子或原子团之间的重新组合，它们在客观上存在着一定的规律性，对化学反应规律的了解有助于我们主动地控制反应，使之按照预期的速率向着指定的方向进行。化学反应基本原理包括化学热力学和化学动力学两部分，主要探讨和解决以下几个方面的问题：一是化学反应的方向和限度问题：即在一定条件下反应能否正向进行？如果可以正向进行，化学反应进行到什么程度为止？二是化学反应的能量转化问题：即反应能提供多少热，做多少功？三是化学反应速率问题，即化学反应的速率有多大，外界条件对反应速率有何影响，怎样控制反应速率？这些问题不仅是化学研究的基本问题，也是工业生产以及生命代谢研究需要解决的根本问题。本模块包含三章，化学反应的热效应、方向和限度，氧化还原反应与电极电势，化学反应速率。通过学习，系统地掌握与医药研究相关的化学基本原理、了解物质变化的普遍规律，为后续课程如生物化学、生理学、药理学等的学习和今后工作奠定理论基础。

# 第一章 反应的热效应、方向和限度

化学反应常伴随热、光、电等物理现象，同时，热、光、电等物理作用也可以改变化学反应的方向或影响化学反应的进行，即化学能与热能、电能等可以相互转换。热力学就是研究各种形式的能量之间转换规律的科学。将热力学的基本原理和方法应用于化学反应及其伴随的物理变化则称为化学热力学。化学热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律。利用热力学第一定律可以计算化学反应的热效应，利用热力学第二定律可以判断化学反应的方向和限度。这两个定律有着十分牢固的实验基础和严密的逻辑推理，它们的正确性和可靠性已由无数的生产实践所证实。需要说明的是，热力学只讨论大量微观粒子所组成系统的宏观性质，而不管其微观结构，也不涉及时间因素，它只预测过程发生的可能性，而不管其过程实际上能否真正发生、如何发生及过程进行的快慢。

## 学习要求

1. 掌握系统、环境、状态函数、过程、热、功、热力学能、热容、焓、反应进度、反应热、熵、Gibbs 能等热力学基本概念；掌握热力学第一定律的数学表达式，利用 Hess 定律、生成焓和燃烧焓等热力学数据能熟练计算化学反应的热效应；
2. 理解和掌握 Gibbs 能判据及应用条件，学会化学反应熵变和 Gibbs 能变的计算方法，能应用 Gibbs 能变判断恒温恒压下化学反应的方向、计算反应的平衡常数；
3. 了解热力学可逆过程、熵的物理意义及引入 Gibbs 能的原因。

## 第一节 热力学第一定律

### 一、基本概念

#### (一) 系统与环境

从其他物质中划分出来进行研究的对象称为系统(system)，系统可以是一部分物质，也可以是一部分空间。与系统有关的其余部分叫环境(surroundings)。例如研究气体性质时，气体就是我们所研究的系统，而装气体的容器以及容器以外的其他部分就是环境。系统和环境之间不一定有明显的物理界面。例如烧杯中加入适量水，再溶入少量葡萄糖，以葡萄糖的水溶液为系统时，烧杯及烧杯以外的其他部分为环境；而当选择其中的葡萄糖作为系统时，则水、烧杯及烧杯以外的其他部分都是环境，这时系统与环境的界面就不那么明显了。

根据系统与环境之间关系，可将系统分为三类：与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统称为敞开系统或开放系统(open system)，与环境之间只有能量交换而无物质交换

的系统称为封闭系统(closed system),与环境之间既无物质交换也无能量交换的系统称为孤立系统(isolated system)。例如,若以部分热水作为系统,将其放入保温瓶中,若保温瓶加盖使水不能蒸发,同时保温性能足够好,使热不能散失,则形成孤立系统;若保温瓶的保温性能不好,瓶加盖使水不能蒸发,但热还可以传出而散失,则形成封闭系统;若打开瓶塞,则水蒸气向外蒸发,空气溶于水中,同时热量散失,水温下降,此时,水为敞开系统。

## (二) 状态和状态函数

系统是大量微观粒子的聚集体,描述系统宏观性质的物理量有温度、压力、体积、密度等。当系统的所有宏观性质均不随时间而变化时,就说系统处于一定的状态(state)。状态确定则系统的所有性质都具有确定的数值,这些性质中只要有一个发生变化,则系统的状态就随之发生变化。变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。在热力学中,用来描述系统状态的物理量称为状态函数(state function)。温度、压力、体积等都是状态函数。状态函数是系统状态的单值函数,状态确定,则所有状态函数均具有确定的数值。当系统发生变化时,状态函数的改变量只与系统的始态和终态有关,而与实现这一变化所经历的途径无关。状态函数的变化量用符号“ $\Delta$ ”表示,微小改变量用“ $d$ ”表示。如系统的体积由  $V_1$  变化到  $V_2$ ,则体积的变化量  $\Delta V = V_2 - V_1$ ;若体积变化非常小,则表示为  $dV$ 。

状态函数分为两类。一类是广度性质(extensive property)的状态函数,如体积、质量等,这类状态函数的数值与系统所含物质的量成正比,具有加合性。例如,系统总体积等于各部分体积的加和。另一类是强度性质(intensive property)的状态函数,如温度、压力、密度等,这些状态函数没有加合性。例如,系统的温度不等于各部分温度的加和。一个广度性质的状态函数等于另一广度性质状态函数与某一强度性质的状态函数的乘积。例如,质量=体积 $\times$ 密度。

状态函数之间往往存在一定的关系。描述同一系统不同状态函数之间相互关系的式子称为状态方程(equation of state)。例如,理想气体的状态方程为  $pV=nRT$ 。只要指定温度  $T$  和压力  $p$ ,则体积  $V$  便可通过状态方程来确定。因此,描述系统所处的状态,不需要把所有的状态函数一一列出,只需选择易于测定的几个相互独立的状态函数即可。

## (三) 过程和途径

系统从一种状态变到另一种状态称为经历了一个过程(process)。根据过程发生时的条件不同,通常将过程分为以下几种:

1. 恒温过程(isothermal process) 系统与环境的温度相同且始终保持不变的过程。若系统先升温、后降温,尽管始终态温度相同,也不属于恒温过程。
2. 恒压过程(isobar process) 系统与环境的压力相同且始终保持不变的过程。注意,恒压过程不同于恒外压过程,恒外压仅仅指的是外界压力不变。
3. 恒容过程(isovolumic process) 系统的体积不变的过程。
4. 绝热过程(adiabatic process) 系统与外界之间没有热交换的过程。
5. 循环过程(cyclic process) 系统从一种状态经过一系列变化后又回到原始状态的过程。系统经过任意循环过程,所有的状态函数的变化量等于零。

系统由始态经过一系列过程变化到终态的过程总和称为途径(way)。例如,一定量的

理想气体由始态(298K, 100kPa)变化到终态(303K, 200kPa), 可采用先恒温加压再恒压升温, 也可以先恒压升温再恒温加压的两个途径完成。

#### (四) 热和功

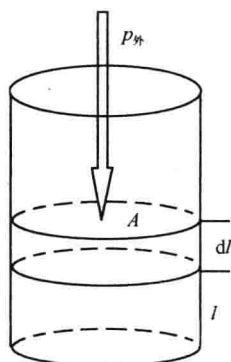


图 1-1 体积功示意图

系统发生状态变化时, 在系统与环境之间可能发生能量的传递或交换。热和功是能量传递或交换的两种形式。

1. 热 热力学中, 系统和环境之间由于温度差而交换的能量称为热(heat), 用符号  $Q$  表示。热力学规定, 系统向环境放热,  $Q$  为负值,  $Q < 0$ ; 系统从环境吸热,  $Q$  为正值,  $Q > 0$ 。从热的定义可知, 热是系统与环境之间能量交换的一种形式, 它与系统发生状态变化的过程相联系, 没有过程就没有热, 热的数值与变化的途径有关, 因此, 热不是状态函数。非状态函数的微小量用“ $\delta$ ”表示, 如  $\delta Q$ 。

2. 功 系统和环境之间除了热以外的其他一切被传递或交换的能量称为功(work), 用符号  $W$  表示。如体积功、电功、表面功等。在热力学中, 由于系统体积的变化而与环境之间交换的功称为体积功

或膨胀功(expansion work), 用  $W_e$  表示。电功、表面功等其他功称为非体积功, 用  $W_f$  表示。热力学规定: 系统对环境做功,  $W$  为负值,  $W < 0$ ; 系统从环境中得功,  $W$  为正值,  $W > 0$ 。同理, 功是过程量, 也不属于系统的状态函数, 其微小量用  $\delta W$  表示。

体积功在化学热力学中具有特殊意义。体积功属于机械功。可以用力与在力的作用下产生的位移的乘积来计算。图 1-1 是系统做体积功示意图。设圆筒内盛有理想气体, 圆筒上有一截面积为  $A$  的无质量、无摩擦力的理想活塞, 活塞上的外界压力为  $p_{外}$ 。若筒内气体反抗外压  $p_{外}$  膨胀使活塞向上移动了  $dl$  的距离, 则系统对环境所作的体积功可以用式(1.1)来计算

$$\delta W_e = -F \times dl = -p_{外} \times A \times l = -p_{外} dV \quad (1.1)$$

其中,  $dV$  为理想气体体积的增量,  $p_{外}$  为系统所受的外压。由于理想气体膨胀  $dV > 0$ , 系统对环境做功, 功为负值, 所以式(1.1)右边加负号。式(1.1)为计算体积功的微分表达式。当系统由始态变化到终态时, 只要将式(1.1)积分便可求得整个过程的体积功。

例如: 恒温下, 理想气体从始态( $p_1 = 500\text{kPa}$ ,  $V_1 = 1\text{L}$ )对抗恒外压  $100\text{kPa}$  膨胀到终态( $p_2 = 100\text{kPa}$ ,  $V_2 = 5\text{L}$ ), 系统所做的体积功为

$$W_e = -\int_{V_1}^{V_2} p_{外} dV = -p_{外} \Delta V = -p_{外} (V_2 - V_1) = -100\text{kPa} \times (5 - 1)\text{L} = -400.0\text{J}$$

如果随着膨胀的进行, 逐渐减小外界压力, 使外界压力  $p_{外}$  比系统内部压力  $p$  始终小一个无限小量  $dp$  ( $p_{外} = p - dp$ ), 同样从始态( $500\text{kPa}$ ,  $1\text{L}$ )恒温膨胀到终态( $100\text{kPa}$ ,  $5\text{L}$ ), 此时系统所做的体积功为

$$\begin{aligned} W_e &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{外} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -100\text{kPa} \times 5\text{L} \times \ln \frac{5}{1} = -804.7\text{J} \end{aligned}$$

从以上计算可知,系统所经历的途径不同,则对环境所做的功可能不同。当内外压力相差无限小时,系统始终接近于平衡状态,在整个膨胀过程中,系统总是对抗最大的外压,能够向环境提供最大的体积功。

同理,若将气体沿不同途径压缩,环境对系统所做的功也不同。当外压仅仅比内压稍大一个无限小量  $dp$  时,压缩过程中系统始终无限接近于平衡状态,当然这种过程所需时间要无限地长。采用这种无限接近于平衡的压缩过程,环境对系统施加的压力最小,做功最小。

理想气体从上面的终态 ( $p_2 = 100\text{kPa}$ ,  $V_2 = 5\text{L}$ ) 恒温压缩到始态 ( $p_1 = 500\text{kPa}$ ,  $V_1 = 1\text{L}$ ), 系统与环境交换的功为

$$W_e = -\int_{V_2}^{V_1} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_2}^{V_1} (p + dp) dV = -\int_{V_2}^{V_1} p dV = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 804.7\text{J}$$

由此可见,内外压力相差无限小时,系统膨胀所作的最大功与压缩时环境所作的最小功大小相等,符号相反。按照这样的方式,当系统经膨胀达到某一状态时,可以通过压缩的方法,使系统和环境均恢复到原来的状态。

**3. 可逆过程 (reversible process)** 体系经过某一过程从状态 1 变到状态 2 之后,如果能使体系和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化,则该过程称为热力学可逆过程。系统无限接近于平衡所进行的过程即为可逆过程。可逆过程是一个理想的过程。上面虽然讨论的是理想气体的恒温可逆过程,但它具有一般可逆过程的共同特征:

(1) 可逆过程进行时,过程的推动力和阻力只相差无限小,系统始终无限接近于平衡状态。可以说,可逆过程是由一系列连续的、渐变的平衡状态所构成。

(2) 按照与原来途径相反的方向进行,可使系统和环境完全恢复原态。

(3) 系统在可逆过程中做最大功,环境在可逆过程中作最小功,可逆过程做功的效率最大。

可逆过程是一个时间无限长、不可能实现的理想过程。但有些实际过程接近可逆过程。例如,液体在其沸点时的蒸发、固体在其熔点时的熔化、可逆电池在电位差无限小时的充电和放电等。

## 二、热力学第一定律

### (一) 热力学能

在化学热力学中,通常研究的是宏观静止的系统,无整体运动且无特殊的外力场存在,所以只考虑热力学能。

**热力学能 (thermodynamics energy)** 又称**内能 (internal energy)**,是指系统内部一切能量的总和,常用符号  $U$  表示。它包括分子的平动能、转动能、振动能,分子间势能,电子运动能和原子核能等。随着人们对于物质结构认识层次的逐步深入,热力学能还将包括其他未知形式的能量,系统热力学能的绝对值是无法确定的,但热力学能的改变值可由实验测定。

热力学能是系统的宏观性质,系统处于确定的状态,则热力学能就具有确定的数值,



它的改变值仅取决于系统的始态和终态，而与变化的途径无关。所以热力学能是系统的状态函数。系统经过循环过程回到原来的状态，热力学能的变化量等于零。热力学能的大小与系统中所含物质的数量成正比，因此，热力学能是系统的广度性质。理想气体的热力学能只与温度有关。

## (二) 热力学第一定律的数学表达式

热力学第一定律 (the first law of thermodynamics) 就是能量守恒与转化定律。这个定律是人类大量实践经验的总结。它可表述为：自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，可以从一种形式转化为另一种形式，在转化中，能量的总值不变。对于封闭系统，系统和环境之间只有热和功的交换。若系统在过程中从环境吸收的热量为  $Q$ ，得到的功为  $W$ ，根据热力学第一定律，系统热力学能的变化量  $\Delta U$  为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.2)$$

若系统只发生微小变化，则

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.3)$$

式(1.2)是热力学第一定律的数学表达式，表达了热力学能、热、功转化的定量关系。式(1.3)是式(1.2)的微分式。显然，绝热系统中， $Q = 0$ ， $\Delta U = W$ ，也就是说，系统从环境中得到的功，全部用来增加系统的热力学能；而在孤立系统中， $Q = 0$ ， $W = 0$ ，则 $\Delta U = 0$ ，即孤立系统中的热力学能始终不变。

## 第二节 化学反应的热效应

### 一、恒容反应热与恒压反应热

化学反应总是伴随着热的吸收或者放出。截至目前，人类生产生活所需的能量仍主要来源于化学反应，如碳的燃烧，就连生物体的生存也是靠葡萄糖、淀粉等物质在体内的氧化反应热来维持。因此，研究化学反应的热效应具有非常重要的意义。封闭系统中发生某化学反应，当产物的温度与反应物的温度相同时，系统所吸收或放出的热，称为该反应的热效应，简称反应热 (heat of reaction)。根据化学反应所处的条件不同，通常反应热分为恒容反应热和恒压反应热。

#### (一) 恒容反应热

反应在恒容条件下进行时所产生的热效应称为恒容反应热 (isochoric heat)，用符号  $Q_V$  表示。如果不做非体积功，根据热力学第一定律，有

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_V - p_{\text{外}} dV$$

由于系统体积不发生变化， $dV = 0$ ，所以

$$\Delta U = Q_V \quad (1.4)$$

由式(1.4)可知，在不做非体积功的情况下，化学反应的恒容反应热等于系统的热力学能变。化学反应的热力学能变常用符号  $\Delta_r U$  表示，其中“r”代表化学反应 (reaction)。热力