

高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会规划推荐教材

物理化学

(第三版)

孙少瑞 何 洪 主 编
陈忠林 主 审

中国建筑工业出版社
CHINA ARCHITECTURE & BUILDING PRESS

高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会规划推荐教材

物 理 化 学

(第三版)

孙少瑞 何 洪 主编
陈忠林 主审

国 建 筑 工 业 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/孙少瑞, 何洪主编. —3 版. —北京: 中国建筑工业出版社, 2016. 12

高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会规划推荐教材
ISBN 978-7-112-20232-4

I. ①物… II. ①孙…②何… III. ①物理化学-高等学校-教材
IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 004286 号

本书根据全国高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会编制的《高等学校给排水科学与工程本科指导性专业规范》中对本课程的要求编写。其内容包括: 化学热力学基础、溶液理论、化学平衡与相平衡、化学动力学基础、电化学、胶体与表面现象。在满足基本教学内容的前提下, 提供了物理化学简史及相关研究的最新内容作为扩展阅读材料。

本书可作为给排水科学与工程、水务工程、环境工程及相关专业本科生的教材, 也可作为环境保护科技人员的参考书。

* * *

责任编辑: 王美玲
责任设计: 韩蒙恩
责任校对: 焦 乐 刘梦然

高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会规划推荐教材
物 理 化 学
(第三版)

孙少瑞 何 洪 主编
陈忠林 主审

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)
各地新华书店、建筑书店经销
北京红光制版公司制版
北京市密东印刷有限公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 13 字数: 174 千字
2017 年 4 月第三版 2017 年 4 月第二十二次印刷
定价: 25.00 元

ISBN 978-7-112-20232-4
(29663)

版权所有 翻印必究
如有印装质量问题, 可寄本社退换
(邮政编码 100037)

第三版前言

本书是根据高等学校给排水科学与工程学科专业指导委员会编制的《高等学校给排水科学与工程本科指导性专业规范》中对本课程的要求，在石国乐先生主编的《给水排水物理化学》教材的基础上，重新整理编写。

在编写的过程中，编者充分听取了多年来从事给水排水专业物理化学教学的焦庆影老师、北京工业大学王道教授、北京大学夏定国教授的意见，根据给水排水专业和水务工程专业发展的现状，在原有《给水排水物理化学》教材的基础上，加强了溶液物理化学、相图与相平衡、电化学及化学动力学等部分的内容。

由于《给水排水物理化学》教学课时所限，所以本教材中部分内容（用*标出）作为学生自学和扩展阅读，为此增加了物理化学发展史等相关辅助内容，力求提高教材的可读性。

本书由北京工业大学物理化学教学团队编写，其中孙少瑞和何洪任主编，第1章热力学第一定律由张桂臻编写，第2章热力学第二定律由张丽娟编写，第3章多组分系统、第4章化学平衡和第7章化学动力学基础由李钊编写，第6章电化学、第8章表面现象和第9章胶体化学由孙少瑞编写。全书由孙少瑞与何洪统稿，最后由哈尔滨工业大学的陈忠林审定。

感谢陈言慧、韩沫言、张晚晚和吴惠姣等研究生在习题校验、文字录入和绘图方面的辛勤工作，感谢北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系的支持，特别感谢东北大学王淑兰老师等给予的无私帮助和支持。

由于编者水平有限，难免有错误和疏漏，希望读者和专家给予批评指正。

编 者
于北京工业大学
2016年11月

第二版前言

本书初版于1989年，经过各校给水排水工程和环境工程专业5届师生的广泛使用，对本书再版提出宝贵的修改意见和建议，为修订工作创造了良好条件。本书第二版的内容，按照给水排水工程学科专业指导委员会最近审定通过的“物理化学”课程教学基本要求，结合近年来编者的教学实践编写而成。

修订时，本书采用国家标准局颁布的GB 3100~3102-93等文件规定的名称、符号。

经过修订，改正了原书中的错误。由于学时所限（一般院校均为45~50学时），因此是在原书的基础上进行修订的。部分内容作了补充或重新改写。删去了部分（暂时保留的）内容。此外，在附录中，根据兄弟院校师生的建议，增编5个实验指导，供实验教学中参考和选用。

根据全国高等学校给水排水工程学科专业指导委员会的安排，修订后的教材仍由本书原主审人天津大学王正烈教授审稿；参加本次修订人员，还有黄力群、王勇壮、林传易、周燕生、张敦仪；全国许多兄弟院校，在使用中也提出了大量中肯的意见。所有这些意见和建议，对于修订工作都很有益。编者在此一并表示衷心感谢！

在修订时尽量做到，加强基本理论，联系专业实际，表达准确清楚。但由于时间和作者本人水平所限，缺点和错误亦属难免，希望使用本书的师生随时提出宝贵意见，以便再版时更正。

编 者

1996年12月

于北京工业大学

第一版前言

“给水排水物理化学”试用教材是在北京工业大学土建系过去几年使用的物理化学讲义（上、下册）的基础上，根据高等工业学校给水排水及环境工程类专业教材编审委员会组织制订的高校四年制给水排水工程专业物理化学课程教学基本要求修改编写而成。

教学时数约需 60 学时，其中包括 12 学时实验课。加 * 的部分为选修内容，学时少时可供自学。

为了结合当前专业培养方向和教学实际，我们在编写时在以下几方面做了努力：

1. 结合给排水专业对物理化学知识的需要，有重点地加强基本理论、概念和方法的内容。

2. 在叙述方法上着重物理概念和应用，适当删减数学推导和论证，便于学生自学。并力图联系实践，多举例题，简明易懂。

3. 按照国务院《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》，本书所用的物理量的名称、符号和单位采用国家标准和国家法定计量单位。为了计算方便，本书附录中给出了国家法定计量单位与其他单位的换算。

本书的插图和习题，由我校环化系物理化学实验室主任张凤英工程师绘制，编写和演算。

在编写过程中，主要参阅了国内外物理化学和给排水专业有关教材和参考书。本书承天津大学化学系王正烈副教授审稿。在审稿过程中，王正烈副教授提出很多具体修改意见。特致以深切的谢意！

由于编者水平有限，难免有错误和不当之处，恳切希望广大读者在试用中提出意见和批评指正。

编 者
1988 年 10 月
于北京工业大学

目 录

绪论	1
第 1 章 热力学第一定律	3
1.1 热力学基本概念	3
1.1.1 系统和环境	3
1.1.2 系统的性质	3
1.1.3 状态和状态函数	4
1.1.4 热力学平衡态	5
1.1.5 过程和途径	5
1.1.6 热和功	5
1.1.7 热力学能	6
1.2 热力学第一定律	6
1.3 准静态过程与可逆过程	7
1.3.1 功与过程	7
1.3.2 准静态过程与可逆过程	8
1.4 焓与热容	9
1.4.1 恒容热与恒容热容	9
1.4.2 恒压热与焓	10
1.4.3 热容与温度的关系	11
1.4.4 理想气体的热容	12
1.5 热化学	13
1.5.1 反应进度和热化学方程式	13
1.5.2 化学反应的热效应	14
1.5.3 盖斯 (Hess) 定律	15
1.6 标准摩尔反应焓的计算	15
1.6.1 由物质的标准摩尔生成焓计算化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$	15
1.6.2 由物质的标准摩尔燃烧焓计算化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$	16
1.6.3 标准摩尔反应焓与温度的关系——基尔霍夫公式	17

注：* 为选学内容。

思考题	18
习题	18
第2章 热力学第二定律	20
2.1 热力学第二定律	20
2.1.1 热力学第二定律所要解决的问题	20
2.1.2 熵变与不可逆过程的热温商	23
2.1.3 热力学第二定律表达式	24
2.1.4 熵的物理意义	24
2.2 熵变的计算及其应用	25
2.2.1 系统熵变的计算	25
2.2.2 不同过程系统熵变的计算	25
2.3 热力学第三定律和化学反应熵变的计算	29
2.3.1 热力学第三定律	29
2.3.2 规定熵和标准熵	29
2.3.3 标准摩尔反应熵	30
2.4 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	30
2.4.1 亥姆霍兹函数	31
2.4.2 吉布斯函数	32
2.5 热力学基本方程	33
2.6 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式	33
2.6.1 四个重要关系式	33
2.6.2 循环公式	34
2.7 ΔG 的计算	35
2.7.1 简单状态变化的恒温过程的 ΔG	35
2.7.2 相变化过程的 ΔG	36
2.7.3 化学反应的 $\Delta_r G_m$	37
* 2.7.4 ΔG 随温度 T 的变化——吉布斯-亥姆霍兹方程	37
思考题	38
习题	38
第3章 多组分系统 (溶液) 热力学	41
3.1 偏摩尔量	41
3.1.1 偏摩尔量的定义	42
3.1.2 偏摩尔量的加和 (集合) 公式	43
* 3.1.3 偏摩尔量的测定	44
3.1.4 吉布斯-杜亥姆方程	46
3.2 化学势	47
3.2.1 化学势的定义	47
3.2.2 化学势在多相平衡中的应用	48

3.2.3 化学势与温度、压力的关系	49
3.3 理想气体的化学势	50
3.3.1 纯组分理想气体的化学势	50
3.3.2 理想气体混合物的化学势	51
3.4 稀溶液的两个定律	51
3.4.1 拉乌尔定律	51
3.4.2 亨利定律	52
3.4.3 亨利定律和拉乌尔定律的比较	53
3.5 理想液态混合物 (理想溶液)	54
3.5.1 理想液态混合物 (理想溶液) 的定义	54
3.5.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	55
3.5.3 理想稀溶液中任一组分的化学势	56
3.6 稀溶液的分配定律	57
* 3.7 非挥发性溶质理想稀溶液的依数性	60
3.7.1 凝固点降低	61
3.7.2 沸点升高	63
3.7.3 渗透压	63
3.8 非理想多组分系统中物质的化学势	65
3.8.1 以拉乌尔定律为基础的活度表达	66
3.8.2 以亨利定律为基础的活度表达	67
思考题	70
习题	70
第4章 化学平衡	73
4.1 化学反应的方向和限度	73
4.1.1 化学反应的方向	73
4.1.2 化学反应只能进行到一定程度的原因	74
4.1.3 化学反应的平衡常数和等温方程	74
4.2 化学反应的标准吉布斯自由能变化	76
4.2.1 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$	76
4.2.2 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能	76
4.2.3 标准摩尔反应吉布斯自由能	77
4.2.4 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准平衡常数的求算	77
4.3 平衡常数的表示式 (各类平衡常数)	78
4.3.1 理想气体化学反应的平衡常数	79
4.3.2 液相 (固相) 反应的平衡常数	81
* 4.3.3 多相反应的平衡常数	81
4.3.4 平衡常数与反应方程式写法的关系	83
4.4 各因素对化学平衡的影响及平衡常数的测定	83

4.4.1 温度对平衡常数的影响	83
4.4.2 压力对平衡的影响	86
4.4.3 惰性气体对化学平衡的影响	87
思考题	89
习题	90
第5章 相平衡	92
5.1 基本概念	92
5.1.1 相	92
5.1.2 物种数和独立组分数	92
5.1.3 自由度	93
5.2 相律	93
5.3 单组分系统的相平衡	94
5.3.1 克拉贝龙方程	94
5.3.2 单组分系统相图	96
5.4 水-盐二组分系统相图	98
思考题	100
习题	100
第6章 电化学	101
6.1 法拉第定律	101
6.2 电解质溶液的电导	102
6.2.1 电导、电导率、摩尔电导率	102
6.2.2 电导率与浓度的关系	102
6.2.3 摩尔电导率与浓度的关系	103
6.2.4 离子独立运动定律	103
6.2.5 电导测定	105
6.2.6 电导测定的应用	105
6.2.7 电解质溶液的活度和活度系数	106
6.3 可逆电池	108
6.3.1 可逆电池	108
6.3.2 可逆电极的种类	108
6.3.3 电池电动势的测定	110
6.3.4 标准电池	110
6.3.5 电池表示式	111
6.3.6 能斯特方程	111
*6.3.7 可逆电池电动势的温度系数	112
6.3.8 电极电势	113
6.3.9 电动势测定的应用	115
6.4 不可逆电极过程	115

6.4.1 分解电压	116
6.4.2 极化作用	117
6.4.3 极化曲线	119
6.4.4 电解的析出顺序	119
6.5 化学电源	121
6.5.1 一次电池	122
6.5.2 二次电池	123
6.5.3 燃料电池	124
6.6 电化学过程在水质处理中的应用	124
6.6.1 电解过程在水处理技术中的应用	124
6.6.2 生物燃料电池	125
思考题	126
习题	126
第7章 化学动力学基础	129
7.1 化学反应速率的基本规律	129
7.1.1 基元反应	129
7.1.2 反应速率的表达式	129
7.1.3 质量作用定律与反应级数	130
7.2 简单反应的速率表达	131
7.2.1 零级反应	131
7.2.2 一级反应	131
7.2.3 二级反应	132
7.2.4 n 级反应	132
7.3 几类典型的复杂反应	133
7.3.1 对峙反应	133
7.3.2 平行反应	134
7.3.3 连串反应	135
7.4 化学反应动力学实验及数据处理	136
7.4.1 化学动力学实验	136
7.4.2 准级数反应的实验设计与应用	137
7.4.3 动力学数据的处理	138
7.5 温度对反应速率的影响	141
7.5.1 阿累尼乌斯定律	142
7.5.2 活化能的物理意义及其与热力学参数的联系	143
* 7.6 双分子气相反应的碰撞理论	145
* 7.7 过渡状态理论	148
7.8 链式反应	150
7.8.1 直链反应	150

7.8.2 支链反应	150
7.9 催化反应	152
7.9.1 基本概念	152
7.9.2 活性中心	153
* 7.10 酶催化反应特性及应用	153
7.10.1 酶催化反应的动力学	153
7.10.2 酶催化反应速率的影响因素分析	156
7.10.3 酶催化反应的应用	157
思考题	159
习题	159
第8章 表面现象	161
8.1 表面张力与表面自由能	161
8.1.1 比表面积	161
8.1.2 表面自由能	161
8.1.3 表面张力	162
8.1.4 表面自发过程判据	163
8.2 弯曲液面压力性质	164
8.2.1 附加压力	164
8.2.2 毛细管现象	164
8.2.3 开尔文方程	165
8.2.4 润湿现象和接触角	166
8.3 气体在固体表面上的吸附	167
8.3.1 物理吸附与化学吸附	167
8.3.2 吸附等温方程式	168
8.4 BET 理论	169
8.5 液体表面的吸附	171
8.5.1 吉布斯吸附公式	171
8.5.2 表面活性物质	172
8.5.3 胶束和临界胶束浓度	172
习题	173
第9章 胶体化学	175
9.1 分散系统及其分类	175
9.2 胶体的特性	176
9.2.1 胶体系统的光学性质	176
9.2.2 胶体系统的动力学性质	177
9.2.3 胶体的电学性质	179
9.3 憎液溶胶的胶团结构	180
9.4 憎液溶胶的聚沉	182

9.5 乳状液	183
9.6 凝聚剂、乳化剂在给水处理过程中的应用	184
思考题	186
习题	186
附录 A 某些物质的热力学性质	187
附录 B 电极反应的标准电势 $\varepsilon^{\ominus}$ (25℃ 还原电势)	192

绪 论

物理化学有三个组成部分，即经典物理化学（由化学热力学、化学动力学、电化学、溶液理论等 4 个三级学科组成）、统计力学和量子结构物理化学。物理化学的发展指导人们科学地利用化学反应和物质结构的特征，高效、节能、环保、快速地实现化学反应，以及利用微观结构的变化实现物质的新功能，促进自然科学和国民经济的发展。

本书主要讲授经典物理化学的内容。其中热力学是以实验总结出的热力学三个定律为基础逐渐发展起来的原理性的理论。回顾热力学发展史，对其作出了突出贡献的学者有：1840 年俄国科学院院士赫斯（*Гесс*）根据能量守恒原理提出了焓的概念及其计算方式；1842 年英国科学家焦耳（*Joule*）提出了热功当量的转换与计算；1847 年德国科学家亥姆霍兹（*H. L. F. von Helmholtz*）在赫斯和焦耳等研究成果的基础上，提出了能量守恒原理，发展为热力学第一定律；在法国科学家卡诺（*Carnot*）和克拉贝龙（*Clapeyron*）研究热机的可逆循环过程，得到卡诺循环的结论后，最早提出了熵的概念，1850 年德国物理学家克劳修斯（*Clausius*）和英国的开尔文（*Kelvin*）共同提出了热力学第二定律；1906 年能斯特（*Nernst*）提出了热力学第三定律；1804 年英国化学家亨利（*Henry*）和 1885 年法国化学家拉乌尔（*Raoult*）分别提出了稀溶液的基本定律，从而奠定了溶液的理论基础；1873 年美国科学家吉布斯（*J. W. Gibbs*）和 1887 年荷兰化学家鲁泽布姆（*Roozeboom*）提出了相平衡和相律。直到 1930 年德国科学家普朗克（*Planck*）系统总结了前人的研究工作，出版了热力学专著，这标志着热力学已经发展成为物理化学中重要的科学分支。

经典动力学的发展可追溯到范特霍夫，1884 年荷兰化学家范特霍夫（*J. H. van't Hoff*）创建了动力学学科分支。动力学研究反应机理、速率和影响因素等问题，它由简单的体系出发，对复杂的体系构筑出物理图像，适应性很强，但不严格，不同条件下其结果完全不同，属结构性理论。

从 1884 年至今，经过 100 多年，化学动力学得到了迅速发展和广泛应用。化学动力学的发展，可分为三个阶段：

（1）前期（19 世纪后半叶），提出了基元反应和基元反应的两个基本定律（质量作用定律和阿累尼乌斯定律），属开拓性的研究成果有：1850 年威廉米（*L. F. Wilhelmy*）提出了反应速率的概念，发展了反应速率理论；1864 年古德博格（*C. M. Guldberg*）和瓦格（*P. Waage*）给出了质量作用定律，给出了基元反应基本速率公式；1889 年阿累尼乌斯（*Arrhenius*）研究反应速率与温度关系，提出化学反应活化能的概念；1887 年奥斯特瓦尔德（*W. Ostwald*）提出反应级数和半衰期的概念。

（2）中期（20 世纪前期），提出了化学反应的基本理论（碰撞理论、过渡状态理论和单分子反应理论），突出的研究成果有：1913 年查普曼（*Chapman*）和博登施坦（*M. Bodenstein*）提出链反应的概念，1917 年特鲁兹（*Trautz*）和刘易斯（*Lewis*）分别

独立发现化学反应动力学的碰撞理论，1920 年朗格缪尔 (I. Langmuir) 和希舍伍德 (Hinshelwood) 提出气体在固体表面上的吸附理论，1934 年赖斯 (Rice) 和 赫兹菲尔德 (Herzfeld) 提出基元反应的概念，证明链反应与自由基有关，此外俄罗斯谢苗诺夫 (Шемёнов) 和能斯特 (Nernst) 分别在燃烧动力学、链反应理论和快速反应测定方法上做出了重要贡献。1935 年艾林 (Eyring) 提出过渡态理论，于是碰撞理论、过渡状态理论和单分子反应理论，成为动力学研究中的基本理论。

(3) 近期，计算机和高新技术的应用，化学动力学的近期研究进展体现在，由于新的更灵敏、更高分辨的动力学实验技术的发展和應用以及快速发展的动力学理论研究（如势能面的精确计算），使化学动力学的研究取得了很大的发展。其中，氢原子里德堡飞渡时间谱技术、改进的通用型分子束仪器以及理论化学动力学研究推动了有关基元化学反应过程的态—态反应动力学、多通道反应动力学以及反应动力学中的共振等研究。理论指导了工业的发展，而工业生产的成果又促进了化学动力学、催化理论和表面动力学等的迅速发展。20 世纪 70 年代以来，分子反应动力学得到迅速发展。

今后物理化学发展方向是：由宏观规律向微观层次发展，体现了宏观与介观、微观的结合；由体相反应物理化学规律向表面与界面结构、反应物理化学发展，体现了体相与界面、表面研究相结合；从研究方法上，随着计算机科学及近代物理和化学分析技术的发展，物理化学研究方法由静态观测向动态、原位动态观测相结合，由人工处理数据发展为计算机采集、存储、模拟、优化数据，实现了实验与计算机信息相结合，开拓了新的研究方法、技术和途径。

第 1 章 热力学第一定律

热力学是从研究热和机械功相互转化问题而产生和发展起来的一门科学。热力学的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是 19 世纪建立起来的，是人类长期实践经验的总结，有牢固的实验基础。20 世纪初又建立了热力学第三定律。用热力学的基本原理来研究化学反应及相变过程的科学，称为化学热力学。热力学第一定律用来计算变化过程的热效应等能量转换问题。

热力学的三个定律都是由大量宏观现象总结出来的，属于经验规律。用热力学方法讨论变化过程，只能确定变化的能量关系以及变化的方向和限度，而不涉及过程所经历的步骤，也不涉及建立平衡状态所需要的时间。也就是说，热力学一般不解决过程的机理和速率问题，有关机理和速率的问题要由化学动力学解决。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 系统和环境

物理化学中将所研究的对象称为系统（以前也称为体系），而在系统以外与系统密切相关且影响所能及的部分，则称为环境。系统与环境之间相区别的面称为界面，界面可以是实际存在的，也可以是虚构的。

系统与环境之间通过界面既可能发生物质交换，也可能发生能量交换。根据系统与环境之间的联系，可以把系统分为三类：

- (1) 敞开系统：系统与环境之间既有能量交换，又有物质交换。
- (2) 封闭系统：系统与环境之间只有能量交换，没有物质交换。
- (3) 隔离系统：系统与环境之间既没有能量交换，也没有物质交换，也称孤立系统。

明确所研究的系统属于何种类型至关重要，在解决同样一个问题时，考虑问题的角度不同，所确定的系统也不同，因此，描述它们的变量就不同，所适用的热力学公式也有所不同。例如，在一只盛水的玻璃杯中，水从环境中吸收热量变成水蒸气，若把水当作系统，其他物质（包括水蒸气）作为环境，则系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换，故为敞开系统；若把水和水蒸气都当作系统，其他物质（不包括水蒸气）作为环境，则系统与环境之间就只有能量交换而没有物质交换，故属于封闭系统。

1.1.2 系统的性质

系统的性质包括系统的一切物理性质和化学性质，如：温度 T 、压力 p 、体积 V 、质量 m 等。性质又分为宏观性质和微观性质。前面提到的 T 、 p 、 V 、 m 等均为宏观性质。微观性质是指系统内部原子、分子等粒子的结构和运动状态等等。系统的宏观性质是其微

观性质的综合体现。通常用系统的宏观可测性质来描述系统的热力学状态，这些性质又称为热力学变量，可以将它们分为两类：

(1) 广度性质（或称容量性质）：广度性质的数值与系统中所含物质的数量成正比，具有加和性，例如： V 、 m 等。

(2) 强度性质：此种性质不具有加和性，其数值取决于系统自身的特性，与系统中所含物质的数量无关，例如： T 、 p 、 ρ （密度）等。强度性质为两个容量性质的商值，例如： $m/V = \rho$ 。

1.1.3 状态和状态函数

系统的状态是系统所有性质的综合表现。当系统的各种性质都确定后，系统就有了确定的状态。当系统处于一定的状态时，其广度性质和强度性质都具有一定的数值。但是，系统的这些性质之间是相互关联的，所以在描述系统的状态时，并不需要罗列其全部性质，通常只需要确定其中几个，其余的性质就随之而定了。

例如，对于液态水来说，若指定温度和压力，则密度和摩尔体积等也就都有了一定的数值。又如，对于理想气体， n 、 T 、 p 、 V 可以根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 把它们联系起来，当 n 、 T 、 p 确定后， V 也就随之确定了。若该系统为封闭系统（物质的量 n 一定），则 V 就只是 T 、 p 的函数。由此可见，只要用系统的几个性质就可以描述出系统所处的状态。由于强度性质与系统的量无关，所以通常尽可能用易于直接测定的一些强度性质和必要的广度性质来描述系统的状态。

当系统处于一定的状态时，系统的性质只取决于其所处的状态而与其过去的历史无关。若外界条件不变，系统的各种性质就不会发生变化。而当系统的状态发生变化时，其一系列性质随之而变。改变多少，只决定于系统的初状态和终状态，而与变化过程无关。系统无论经历了多么复杂的变化，只要系统恢复初始状态，则这些性质也会恢复原状。在热力学中，把具有这种特性的物理量叫作“状态函数”。据此，上述 T 、 p 、 V 、 m 、 ρ 等都是状态函数。状态函数在数学上具有全微分的性质，可以按全微分的关系来处理。

系统状态函数之间的定量关系式称为状态方程，例如 $pV = nRT$ 就是理想气体的状态方程。

根据微分原理，以体积为例： V 表示为 T 和 p 的函数，即 $V = f(T, p)$ ，对于系统的微小变化有

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

式中， $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 是恒压下 V 随 T 的变化率，即温度改变 1K 时系统体积的变化， $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$ 表示压力不变时，由于温度改变了 dT 而引起的 V 的变化；同理， $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 表示恒温下， V 随 p 的变化率， $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$ 表示温度不变时，由于压力改变 dp 所引起的 V 的变化。 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$ 都叫作 V 的偏微分，而 dV 则是 V 的全微分。整个式子的意义是：当 T 、 V 发生变化时， V 总的变化等于 T 和 p 单独变化时所引起的 V 的变化的总和。