



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

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版™

# 物理化学

主 编 王秀芳 王慧云

 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

供药学、药物制剂、临床药学、中药学、制药工程、医药营销等专业使用

案例版<sup>TM</sup>

# 物 理 化 学

主 编 王秀芳 王慧云  
副主编 沈雪松 王登奎 田青平  
编 者 (按姓氏笔画排序)

马丽英 滨州医学院  
王秀芳 广东药科大学  
王慧云 济宁医学院  
邓 萍 重庆医科大学  
田青平 山西医科大学  
宁军霞 长治医学院  
刘 景 济宁医学院  
罗三来 广东药科大学  
彭 茵 大连医科大学  
蒲家志 遵义医学院

马献力 桂林医学院  
王登奎 包头医学院  
韦 卉 广东药科大学  
石茂健 济宁医学院  
白迎春 包头医学院  
朱再盛 广东药科大学  
沈雪松 桂林医学院  
黄燕军 广西医科大学  
程 艳 牡丹江医学院



科 学 出 版 社

北 京

## 郑重声明

为顺应教育部教学改革潮流和改进现有的教学模式,适应目前高等医学院校的教育现状,提高医学教育质量,培养具有创新精神和创新能力的医学人才,科学出版社在充分调研的基础上,引进国外先进的教学模式,独创案例与教学内容相结合的编写形式,组织编写了国内首套引领医学教·育发展趋势的案例版教材。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。

案例版教材版权所有,其内容和引用案例的编写模式受法律保护,一切抄袭、模仿和盗版等侵权行为及不正当竞争行为,将被追究法律责任。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

物理化学 / 王秀芳,王慧云主编,一北京:科学出版社,2016.8  
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 978-7-03-048593-9

I. ①物… II. ①王… ②王… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 125322 号

---

责任编辑:王超 胡治国 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:赵博 / 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>

大厂书文印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2016年8月第一次印刷 印张:23

字数:665 000

定价:59.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

物理化学一直是药学学科的理论基础与大厦支柱，它以物理学的思想方法、实验手段并借助数学推理，研究化学体系行为最一般的宏观、微观、宇观的规律和理论。物理化学作为药学专业的基础课，它在教学与训练中培养出来的药学及相关学科人才具有较深的理论根基、较宽的学术视野、较佳的实验技能、较高的思维技巧和鲜明的哲学思辨。正是物理化学在药学学科中的重要地位，决定了物理化学在当今培养复合型、创新型人才中发挥着轴心科学的作用。

本教材采用创新编写模式，在内容和格式上独具匠心，增加了可操作性的真实案例，增设知识拓展、要点提示等。案例来源于工作实践，是理论知识的载体和引领者，案例描述后根据案例情况，提出相关的问题，启发学生思维；利于师生交互，可全面激发教师和学生的创造性思维，提高学生学习的主动性和积极性，这是本教材的亮点和特色。同时作为教材，保留本学科教学大纲规定的全部理论知识内容，并结合理论知识对案例进行相应的分析和总结。

《物理化学》(案例版)，主要供4、5年制药学类本科专业学生使用。教材主要包括化学热力学、电化学、化学动力学、胶体化学、表面现象、大分子溶液等相关知识。内容有绪论、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡和化学平衡、电化学、化学动力学、表面现象及胶体分散系统、大分子溶液十个章节。每章都安排了富有特色的案例、知识视窗以及丰富的例题和习题，并附有答案。

教材内容满足3个层次的需求：①教育部制定的教学大纲。②学生毕业后执业药师资格考试的需求。③硕士研究生入学考试的需求。本套教材内容紧跟研究生入学考试和国家执业药师资格考试案例分析的命题方向。

本书由国内多家医药院校骨干教师参与编写，集中了骨干教师多年的教学经验，是集体智慧的结晶。由于编者水平有限，书中难免存在不当之处，热切希望读者批评指正并提出建设性意见。

编 者  
2016年6月

# 目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律	4
第一节 热力学基本概念	4
第二节 热力学第一定律	7
第三节 体积功的计算与可逆过程	9
第四节 焓与热容	13
第五节 热力学第一定律的应用	17
第六节 热化学	23
第七节 化学反应热的计算	26
习题	36
第二章 热力学第二定律	38
第一节 自发过程的方向与限度	39
第二节 热力学第二定律的表述	41
第三节 熵	43
第四节 熵变的计算	51
第五节 熵的物理意义	57
第六节 化学反应的熵变	60
第七节 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	63
第八节 热力学函数间的关系	69
习题	74
第三章 多组分系统热力学	77
第一节 多组分系统的组成表示法	78
第二节 偏摩尔量	79
第三节 化学势	83
第四节 稀溶液中的两个经验定律	87
第五节 气体混合物中各组分的化学势	89
第六节 液态混合物、稀溶液、真实溶液中组分的化学势	92
第七节 稀溶液的依数性	95
第八节 分配定律	99
习题	101
第四章 化学平衡	103
第一节 化学反应的摩尔吉布斯能变与平衡条件	103
第二节 化学反应的恒温方程式和平衡常数	104
第三节 平衡常数的表示方法	106

第四节	平衡常数的测定及计算	112
第五节	反应的标准吉布斯能变与化合物的标准生成吉布斯能	113
第六节	温度对化学平衡的影响	117
第七节	其他因素对化学平衡的影响	120
第八节	反应的耦合	123
	习题	125
<b>第五章</b>	<b>相平衡</b>	128
第一节	相律和相平衡的基本概念	128
第二节	单组分系统相平衡	132
第三节	完全互溶二组分双液系统的气液相图	137
第四节	部分互溶和完全不互溶的二组分双液系统	143
第五节	二组分系统的固-液平衡	145
第六节	三组分系统相平衡	152
	习题	158
<b>第六章</b>	<b>电化学</b>	159
第一节	电化学基本概念	159
第二节	电解质溶液的电导	163
第三节	电解质溶液电导的测定及其应用	166
第四节	强电解质溶液理论	169
第五节	可逆电池	173
第六节	电池电动势的产生及其测定	177
第七节	电极电位	180
第八节	可逆电池热力学	183
第九节	浓差电池	185
第十节	电极电位和电动势的应用	187
第十一节	电极的极化和超电位	192
第十二节	生物电化学基础	198
	习题	201
<b>第七章</b>	<b>化学动力学</b>	204
第一节	化学动力学的任务和目的	204
第二节	化学反应速率	205
第三节	化学反应速率方程	206
第四节	具有简单级数的反应	208
第五节	反应级数的确定	214
第六节	温度对反应速率的影响	217
第七节	几种典型的复杂反应	222
第八节	复杂反应的近似处理方法	226
第九节	反应速率理论简介	228
第十节	溶液中的反应	232

第十一节 催化反应动力学简介	235
第十二节 光化反应简介	242
习题	247
<b>第八章 表面现象</b>	<b>250</b>
第一节 表面积与表面吉布斯能	251
第二节 弯曲液面的性质	256
第三节 铺展与润湿	262
第四节 溶液的表面吸附	267
第五节 不溶性表面膜	271
第六节 表面活性剂	274
第七节 气体在固体表面上的吸附	285
第八节 固体自溶液中的吸附	292
习题	294
<b>第九章 胶体分散系统</b>	<b>296</b>
第一节 溶胶的分类和基本特性	298
第二节 溶胶的制备和净化	299
第三节 溶胶的动力性质	305
第四节 溶胶的光学性质	311
第五节 溶胶的电学性质	314
第六节 溶胶的稳定性和聚沉	321
第七节 乳状液及微乳状液	326
习题	328
<b>第十章 大分子溶液</b>	<b>330</b>
第一节 大分子的结构及平均摩尔质量	330
第二节 大分子的溶解特性	333
第三节 大分子溶液的渗透压	334
第四节 大分子溶液的光散射	336
第五节 大分子溶液的流变性	337
第六节 大分子溶液的超离心场沉降	342
第七节 大分子电解质溶液	344
第八节 凝胶	349
习题	352
<b>参考文献</b>	<b>354</b>
<b>附录</b>	<b>355</b>

# 绪 论

## 一、物理化学是化学中心科学的重要分支科学

化学是自然科学领域的一门中心科学，物理化学不仅是化学中心科学的重要分支科学，而且是化学的理论基础，因此物理化学又称理论化学。人们在长期的实践过程中，注意到化学变化与物理变化的相互联系，在发生化学反应时，通常伴有体积、压力变化，热量的吸收或放出，光效应及电效应等；同时，温度、压力、光的照射、电磁场等物理因素的作用也都能引起化学变化。化学与物理学是紧密相连的，任何一化学变化总是伴随着物理变化。在长期的实践过程中加以总结，逐步形成一门独立的科学分支称为物理化学。物理化学是从研究物理变化和化学变化的联系入手，探求化学变化的基本规律的一门科学。基于化学和生物学共同创建的分子生物学破译了人类基因组，为人类利用基因疗法战胜癌症、艾滋病等重大疾病展现了光辉的前景。因此在培养高素质的医药学人才的过程中，一定要强调打好扎实的化学和物理化学基础。

通常，物理化学包含三方面内容：

其一，以化学热力学理论和方法探索变化的可能性。化学热力学是以大量质点构成的体系为研究对象，采用宏观的方法，不考虑体系内部质点的结构，只关注变化的始态和终态，通过宏观量的变化（如  $P$ 、 $V$ 、 $T$  等）来推知体系内部变化，具有普遍适用性。在化学热力学范畴，研究化学反应能量转化和化学变化的方向及限度。研究并解决在指定条件下，某一化学反应能否朝预定方向进行？进行到什么限度？外界条件如温度、压力、浓度等因素对化学反应方向和限度的影响如何？与化学变化密切相关的相变化、表面现象、电化学等变化过程的方向和限度问题，是化学热力学的重要应用。

其二，以化学动力学理论和方法探索变化的现实性。研究化学反应的速率和反应机理。一方面，化学动力学从宏观上研究化学反应速率的唯象规律，即研究外界因素（如浓度、温度、催化剂等）对反应速率的影响，进而研究反应机理，即复杂反应的基元步骤。另一方面，从分子间相互作用的微观角度研究化学反应的机理，从而使分子反应动力学得以发展。

其三，物质结构研究原子在空间结合成分子的规律及结构与性能间的联系。

上述三部分共同构成物理化学的三大支柱，结构化学因单独设课，本教材不再包括。

## 二、物理化学在化学与药学中的地位与作用

**1. 在化学中的地位与作用** 物理化学作为化学的理论基础，诞生于工业发展的 19 世纪，1887 年全球第一份物理化学杂志的创刊，可以作为物理化学诞生的标志。1897 年至 20 世纪 20 年代是其发展的第一阶段，以化学热力学和反应速率唯象规律的建立为主要特征。到 20 世纪 60 年代为发展的第二阶段，物理化学开始进入分子水平的研究，结构化学得以蓬勃发展。60 年代至今为发展的第三阶段，科技的进步推动物理化学整体在分子水平上的发展。由此可以看出，物理化学是既古老又极富生命力的基础学科。随着物理化学学科的发展，化学学科得以从纯经验状态中摆脱出来，面貌为之一新。据统计，20 世纪初到 80 年代末，诺贝尔化学奖获得者共 110 位，其中近 70 位是物理化学家或从事物理化学领域研究的科学家，说明近九十年来化学中最引人瞩目的成就



中 60%集中于物理化学领域。

**2. 在药学中的地位与作用** 药学科学是研究药物与人体及致病体相互作用的科学。随着社会的进步,人们生活水平提高,对药物的需求也日益增大,除治病外,要求增进健康、益寿延年,因此对药物的品种、数量要求多,药品更新换代周期短。新药设计、药物合成中路线选择、工艺条件确定、反应速率及机理确定需要化学热力学及化学动力学基础;药物剂型的设计与研制,药物在储藏中的稳定性及体内的吸收、分布、代谢都与物理化学内容密切相关。近二十年,纳米技术在药学中受到广泛关注,在宏观( $>1\mu\text{m}$ )和微观( $<100\text{nm}$ )之间的介观领域,微粒分散系统在实现定时、定量、定位给药中发挥独特的作用,表面化学、胶化学是其重要基础。综上所述,物理化学已渗透到药学的各个领域,为药学后续课及专业需要建立必要的理论与实验基础。

### 三、物理化学案例版教材特色

《物理化学》案例版教材以培养有创新能力、高素质的医药学人才这一目标为依据,内容精选医药专业学生必须掌握的基础理论、基本知识和基本技能,注重物理化学与医药学紧密结合,反映物理化学在医药学上的广泛应用;案例版教材在一些医药院校使用,其灵活生动、卓有成效的教学成果得到了很多医药院校教师和学生的好评。以案例为教材,让受教育者通过阅读、分析和思考以及相互间进行讨论和争辩,以提高思维推理和处理问题能力。案例来源于工作实际,具有知识性、典型性、针对性、启发性、趣味性、实践性等特点,它可以弥补传统教材冷酷、森严和乏味的局限性,充分调动学生学习的积极性、主动性和创造性。案例教学是加强学生理论联系实际的有效教学方法,是将书本理论知识转化为现实工作能力的有效途径,从而可增强学生分析问题、解决问题和适应实际工作的能力。

创新精神和能力培养是医学教育的灵魂和目标。案例教学在医学教育中,是培养高素质、创新型和实用型医学人才的有效途径。全套教材编写不改变现有教学体制,在保留本学科教学大纲规定全部理论知识的基础上,教材中增加真实案例或标准化案例,是本套教材有别于其他教材的最大特色。采用创新性编写模式,在内容和格式上独具匠心,如增设知识拓展、要点提示等。加强理论知识向岗位实践过渡的内容,为学生实习、走上岗位打下基础。

课程内容满足 3 个层次的需求:

- (1) 教育部制定的教学大纲。
- (2) 毕业后执业药师资格考试的需求。
- (3) 硕士研究生入学考试的需求。

使用本教材组织教学时,既可以按传统模式讲授,案例作为补充,供学生阅读使用;也可以以案例为先导引导教学,丰富教学内容,提高学习效率。

编写时,突出“三基”(基础理论、基本知识和基本技能)和体现“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性和适用性),知识点明确,学生好学,教师好教;注重创新能力和实践能力的培养,为学生知识、素质、能力协调发展创造条件;将教学改革和教学经验融入教材,使学生在尽可能短的时间内掌握所学课程的知识点。

教材反映学科最新信息、最新成果和最新技术,与之相关的科学热点问题列入医学专业学生必须掌握的基础化学知识,有助增强医学生的社会责任感。

该书博采众长,章节编排先易后难、循序渐进;叙事述理条理清楚、语言简洁。

## 四、物理化学的学习方法

学习物理化学的方法并无一定之规，可因人而异，但由于学科本身的特点，若能掌握学习要领，可以达到事半功倍之效。

### （一）抓住三基

物理化学概念多、公式多、计算多，初次接触者常感到内容庞杂，学习不得要领。为此，学习物理化学，首先要抓住每一章中的基本概念、基本理论、基本计算，这样就抓住每章的主要内容，不至舍本求末、主次不分。

### （二）学习定性概念定量化的研究方法

物理化学既是理论化学，就必须对体系的理化性质进行定量研究。因此，学习物理化学就必须抓住物理化学的这一特点，注重定性概念定量化的方法和技巧。

**1. 准确掌握公式的物理意义** 物理化学中重视运用数学方法，数学的严密推导可简捷得出物理量间定量关系，学生往往被其繁杂的推证过程所困扰，而忽视了所得公式的条件及其物理意义，就会造成盲目地套用公式，引出错误的结论。要了解数学推导只是获得结果的必要手段，而不是目的，除重要公式外，一般公式推导过程，只要求理解而不要求强记，重要的是掌握数学公式的物理意义、使用条件及如何运用解决实际问题。

**2. 学习物理化学思维方法和逻辑推理过程** 物理化学是化学之理，要从纷杂的客观事实，高度抽象出基本的规律，如热力学中熵、吉布斯能等函数的导出；研究气体、溶液的性质，引入理想气体、理想溶液的概念，因理想化是对事物本质的高度概括，将所得规律经修正，就可应用于非理想的实际体系。物理化学的抽象化、理想化的处理问题的方法，使初学者不适应，这也是感到物理化学难学的重要原因之一。而这种处理问题的方法是符合认识规律的，通过物理化学学习，应了解并学会这种认识事物的科学方法。

**3. 重视习题练习** 习题的作用是复习与巩固已学的知识，掌握对重要定律及公式的应用，教材中给出一定数量的例题进行示范，学生通过解题，不但可以检查学习效果、加深对理论的理解、提高运算技巧，还有助于独立思考和解决问题能力的培养。正确完成习题要强调：一是在复习、理解课堂内容基础上完成习题；二是随课程进行，及时完成习题，那种平时积压、考前突击是不能有好效果的。

# 第一章 热力学第一定律



## 学习目标

1. 掌握 系统与环境、状态与状态函数、热与功、热力学能、焓、热容、反应进度、热效应等热力学基本概念；明确系统的始态、终态和变化过程；利用热力学第一定律能熟练计算系统变化过程中的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。

2. 熟悉 准静态过程与可逆过程的意义和特点，能区分可逆过程和不可逆过程；熟悉等压热效应与等容热效应的关系，能够利用赫斯 (Hess) 定律及各种热力学数据计算化学反应的热效应，熟悉温度对化学反应热的影响。

3. 了解 热力学研究的特点；了解节流膨胀的概念和意义；了解实际气体的热力学能和焓的影响因素；了解化学反应热的测定方法。

### 案例 1-1

化学反应系统常伴随光、电、功、热等物理现象，反过来，光、电、功、热等物理作用又可以影响反应系统状态的变化。例如，碳在空气中燃烧可以发光、放热，电解食盐水可获取氢氧化钠、氢气和氯气，也就是说，光、电、功、热等物理能与化学能之间可以相互转化。能量是人类赖以生存的物质基础，目前，石油、煤等矿物的燃烧仍然是人类获取能量的主要反应，为了节约能源，人们常需要将这些化学能最大限度地转化为电、热、功等另一种能量；在药物生产过程中，为了获得纯净物，则需要将系统由一种状态转化为另一种状态。

#### 问题：

- (1) 什么是系统？系统的状态怎样描述？
- (2) 系统变化过程中最多能做多少功，放多少热？
- (3) 系统与环境之间有功热交换时，系统的状态如何变化？

这些问题的解决需要化学热力学的知识。热力学 (thermodynamics) 是研究宏观系统在能量转换过程中所遵循规律的科学，将热力学的基本原理和方法应用于化学变化及其伴随的物理变化则称为化学热力学 (chemical thermodynamics)。化学热力学对于生产实践和科学研究具有重大的理论指导作用。药物合成及生产过程中能量的衡算与合理利用、路线的选择与条件控制、药物稳定性与体内代谢的研究等都需要化学热力学的理论与方法；萃取、蒸馏、结晶等药物分离及纯化方法的建立，也需要用化学热力学作为知识基础。学好热力学第一定律是掌握化学热力学和物理化学的前提。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等问题。

## 第一节 热力学基本概念

### 一、系统与环境

热力学将进行研究的对象称为系统 (system)，又称为体系或物系。系统可以是一部分物质，也可以是一部分空间。与系统有关的其他部分称为环境 (surroundings)。例如，烧杯中的

葡萄糖溶液,若以葡萄糖的水溶液为系统,则烧杯及烧杯以外的其他部分为环境;而当选择葡萄糖为系统时,则水、烧杯及烧杯以外的其他部分都是环境,此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的关系,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),孤立系统又称为隔离系统或隔绝系统等。当然,事物总是互相联系的,不可能存在绝对的孤立系统,为了方便地研究问题,可进行适当的近似。例如,以保温瓶内的热水作为系统,若保温瓶加盖密封且其保温性能足够好,则形成孤立系统;若保温性能不好,则形成封闭系统;打开瓶塞,则为敞开系统。

在热力学中,如无特别说明,通常所说的系统一般是指封闭系统。有时则将系统与环境合并在一起作为孤立系统。

## 二、状态与状态函数

### (一) 状态函数

系统通常是由大量微观粒子组成的聚集体,用于描述系统宏观性质的物理量如温度、压强(物理化学中常称为压力)、体积、密度等称为状态函数(state function)。当系统的所有状态函数均不随时间而变化时,就说系统处于一定的状态(state)。条件变化时,只要状态函数中有一个发生变化,则系统的状态便随之发生变化,变化前的状态称为始态(primary state),变化后的状态称为终态(final state)。状态函数的特征为:

(1) 状态函数是系统状态的单值函数。状态确定,则系统的状态函数均具有唯一确定的数值。

(2) 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具体过程无关。若系统经历某一循环过程后又回到原来的状态,则状态函数的变化量等于零。

在数学上,状态函数的微小变化是其全微分,它等于该函数所有自变量的偏微分的加和。例如,一定量理想气体的体积 $V$ 是温度 $T$ 和压强 $p$ 的函数,表示为

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

体积的全微分为

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

系统由始态体积 $V_1$ 变化到终态体积 $V_2$ ,体积的变化量 $\Delta V$ 为

$$\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} dV$$

若经过一循环过程,体积的变化量 $\Delta V$ 为其全微分的环路积分,则

$$\Delta V = \oint dV = 0$$

状态函数全微分的环路积分等于零;反之,全微分的任意环路积分为零的函数必为状态函数。

(3) 不同状态函数的初等组合仍然是状态函数。

### (二) 状态函数的分类

根据状态函数与系统中所含物质的量的关系,可将状态函数分为两类。

1. 广度性质 数值大小与系统所含物质的量成正比的状态函数称为广度性质(extensive property)。广度性质具有加和性,即系统的某种广度性质的数值等于系统中各部分该性质数值的

加和。例如，系统总体积等于各部分体积的加和。

**2. 强度性质** 数值大小与系统所含物质的量无关的状态函数称为强度性质 (intensive property)。强度性质不具有加和性。例如，系统的温度不等于各部分温度的加和。

一般来说，系统的某种强度性质等于两种广度性质的比值。例如，密度等于质量除以体积，摩尔质量等于质量除以物质的量。

### (三) 状态方程

同一系统的状态函数之间往往存在一定的关系。描述系统不同状态函数之间关系的式子称为状态方程 (equation of state)。理想气体的状态方程为

$$pV = nRT$$

式中,  $R$  为气体常量 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。温度不变的情况下, 以  $p$  为纵坐标,  $V$  为横坐标作图, 所得曲线称为理想气体的等温线 (isothermal curve), 如图 1-1 所示。

根据状态方程, 理想气体的体积  $V$  可由温度  $T$  和压强  $p$  确定。因此, 描述系统所处的状态, 只要选择易于测定的几个相互独立的状态函数即可, 并不需要所有的状态函数全部列出。

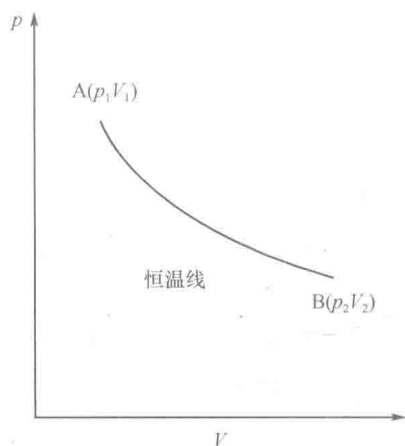


图 1-1 理想气体的等温线

### 三、热力学平衡态

如果系统中所有状态函数均不随时间而变化, 则称系统处于热力学平衡态 (thermodynamic equilibrium state)。热力学平衡态需要同时满足以下四种平衡。

- 1. 热平衡** 系统中各部分的温度相同, 系统内不存在热的传递。
- 2. 力平衡** 系统中各部分的压强相同, 系统内没有不平衡的力, 不存在物质的宏观流动。
- 3. 相平衡** 相变达到平衡, 系统中各相的组成和数量保持不变, 即相与相之间不存在净的物质转移。
- 4. 化学平衡** 化学反应达到平衡, 系统中各物质的组成和数量不随时间而变化。

满足上述四种平衡是系统处于热力学平衡态的必要条件, 一旦某一个平衡被打破, 则系统的状态必定发生变化。

### 四、过程与途径

系统从始态变化到终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类型:

- 1. 等温过程** 系统与环境的温度相同且恒定不变的过程称为等温过程 (isothermal process)。

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

式中,  $T_1$ 、 $T_2$  和  $T_{\text{环}}$  分别代表系统初态温度、终态温度和环境温度。若系统先升温, 后降温, 即使始态温度相同, 也不属于等温过程。

状态发生变化时, 系统与环境间常有热量交换, 只有当环境无限大时, 才能维持系统的始态、终态及环境的温度相等且保持不变, 因此, 等温过程意味着系统与一个无限大的热源相接触。

- 2. 等压过程** 系统与环境的压强相同且恒定不变的过程称为等压过程 (isobar process)。

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

式中,  $p_1$ 、 $p_2$  和  $p_{\text{环}}$  分别代表系统初态压强、终态压强和环境压强。注意, 等压过程不同于等外压过程, 等外压过程仅仅是指外界压强不变的过程。

3. 等容过程 系统的体积不发生变化的过程称为等容过程 (isovolumic process)。

$$V_1 = V_2 = \text{常数}$$

其中,  $V_1$  和  $V_2$  分别代表系统的初态体积和终态体积。

4. 绝热过程 系统与环境之间没有热交换的过程称为绝热过程 (adiabatic process)。绝对的绝热过程是不存在的。如果传递的热量很少, 例如, 系统外面包一层绝热性能较好的材料, 即可近似地作为绝热过程处理。

5. 循环过程 从一种状态经过一系列变化后又回到初始状态的过程称为循环过程 (cyclic process)。系统经过任一循环过程, 所有状态函数的变化量均等于零。

系统由始态到终态变化的具体步骤称为途径 (way)。例如, 一定量的理想气体由始态 (298 K, 100 kPa) 变化到终态 (303 K, 200 kPa), 可采用先等温加压再等压升温, 也可以先等压升温再等温加压的两种途径完成。

### 案例 1-2

在一定温度下, 一定量理想气体从同一始态 (298 K, 100 kPa) 出发, ①对抗 10 kPa 的等外压膨胀; ②向真空中膨胀。

问题:

(1) 能否达到相同的终态? 为什么?

(2) 系统在变化过程中做了多少功? 放出多少热?

## 第二节 热力学第一定律

### 一、能量守恒与热力学第一定律

状态变化时, 系统与环境之间可能发生能量的传递或交换。18 世纪中叶, 英国物理学家 J. P. Joule 经过四十多年的实验证实, 能量在转化过程中保持总量不变, 这就是能量守恒和转化规律。将该定律应用于热力学便逐步形成了热力学第一定律 (the first law of thermodynamics)。热力学第一定律可表述为: 自然界的一切物质都具有能量, 能量有各种不同形式, 它可以从一种形式转化为另一种形式, 在转化过程中, 能量的总值不变。或者说, 不靠外界供给能量, 本身能量也不减少, 却能连续不断地对外做功的永动机是不存在的。热力学第一定律是人类大量实践经验的总结, 尽管该定律不能从理论上加以推导, 但其正确性和可靠性却被无数实验事实所证明。

### 二、热和功

热和功是能量传递或交换的两种形式。

1. 热 热力学中, 系统和环境之间因温度不同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; 系统从环境吸热,  $Q$  为正值。从定义可知, 热是系统与环境之间所交换的一种能量形式, 其大小和正负与系统发生状态变化的过程相关, 没有过程就没有热, 因此, 热不是系统的状态函数。热的微小量用  $\delta Q$  表示。

2. 功 除了热以外, 系统和环境之间所交换的其他一切形式的能量均称为功 (work)。功用符号  $W$  表示。热力学规定, 系统对环境做功,  $W$  为负值; 系统从环境中得功,  $W$  为正值。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。

从微观上看, 热是大量质点以无序运动方式传递的能量; 而功则是大量质点以有序运动方式

传递的能量。

### 三、热力学能

在与环境交换能量的过程中，系统自身的能量也将发生变化。系统的总能量包括系统整体运动的动能、系统在外力场中的势能以及系统的热力学能 (thermodynamics energy)。热力学能又称内能 (internal energy)，是指系统内部一切能量的总和，用符号  $U$  表示。它包括系统内部所有分子的平动能、转动能、振动能、分子间势能、电子运动能、原子核能等。由于物理化学中讨论的系统一般都是静止的，也不存在外场 (如离心力场、电磁场等) 的作用，虽然重力场一直存在，但在化学反应前后，势能一般是不改变的，因此，物理化学中一般不考虑系统整体的动能和势能，通常所说系统的能量一般是指系统的热力学能。

热力学能是系统广度性质的状态函数。均相封闭系统的热力学能可看作是温度和体积的函数，即  $U=f(T, V)$ ，其微小变化量为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

若将热力学能看作温度和压强的函数， $U=f(T, p)$ ，则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

对于理想气体来说，分子间不存在相互作用力，分子间势能为零，其热力学能只与温度有关，温度越高，热力学能越大。

热力学能是系统内所有质点能量的加和，随着人们对微观世界认识的不断深入，还会出现新的微观粒子和新的运动形式，因此，热力学能的绝对值是无法确定的，但热力学能的改变值  $\Delta U$  可由实验测定。在实际应用中，用得多的不是系统的热力学能而是热力学能变。

### 四、热力学第一定律的数学表达式

对于封闭系统，若在变化过程中从环境吸收了  $Q$  的热，得到了  $W$  的功，根据热力学第一定律，系统热力学能的增量 ( $\Delta U = U_2 - U_1$ ) 为

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

若系统发生一微小变化，则

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-2)$$

式 (1-1) 和式 (1-2) 是热力学第一定律的数学表达式，适用于封闭系统的任一过程。显然，绝热过程中， $Q=0$ ， $\Delta U=W$ ，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  $\Delta U=0$ ，即孤立系统中发生的一切过程，热力学能保持不变。

#### 案例 1-3

(1) 系统放出 2.5 kJ 的热量，并且对环境做功 500 J。(2) 系统放出 650 J 的热量，环境对系统做功 350 J。

问题：

计算系统热力学能的变化。

解：

$$(1) \Delta U = Q + W = -2.5 \times 1000 \text{ J} - 500 \text{ J} = -3000 \text{ J}$$

$$(2) \Delta U = Q + W = -650 \text{ J} + 350 \text{ J} = -300 \text{ J}$$

## 第三节 体积功的计算与可逆过程

### 一、体 积 功

功有多种存在形式。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(为简便,常忽略其下标)。电功、表面功等其他形式的功称为非体积功,用 $W_f$ 表示。各种形式的功均为力及其在力的方向上运行距离的乘积。

图 1-2 是系统做体积功的示意图。圆筒内盛有理想气体,圆筒上装有一截面积为 $A$ 且无质量和摩擦力的理想活塞。作用在活塞上的外界压强为 $p_e$ 。若筒内气体反抗外压 $p_e$ 膨胀,使活塞向右移动了 $dl$ 的距离,则系统对环境所做的体积功为

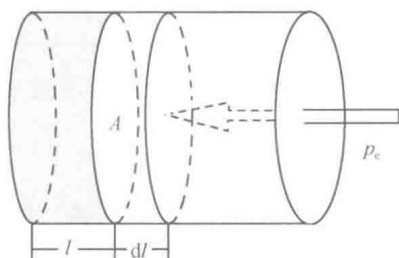


图 1-2 体积功示意图

$$\begin{aligned}\delta W_e &= -F \cdot dl = -p_e \cdot A \cdot dl = -p_e dV \\ \delta W_e &= -p_e dV\end{aligned}\quad (1-3)$$

式(1-3)是体积功的计算通式。其中, $dV$ 为系统体积的增量; $p_e$ 为系统所受的外界压强。由于活塞的受力与运行方向相反,因此式(1-3)右边需加负号。当系统由始态变化到终态时,只要将式(1-3)积分便可求得整个过程的体积功。

注意:无论是膨胀还是压缩,体积功均可用式(1-3)计算。系统膨胀时, $dV > 0$ , $\delta W < 0$ ,说明系统对环境做功;系统被压缩时, $dV < 0$ , $\delta W > 0$ ,说明环境对系统做功。

#### 案例 1-4

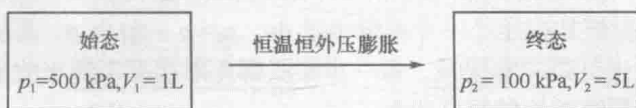
一定温度下,理想气体从始态( $p_1 = 500 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 1 \text{ L}$ )对抗外压  $100 \text{ kPa}$  膨胀到平衡态,计算系统所做的体积功。

解:

平衡时,内外压强相同,因此终态的压强 $p_2 = 100 \text{ kPa}$ 。根据理想气体状态方程,求得终态的体积 $V_2$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{500 \text{ kPa} \times 1 \text{ L}}{100 \text{ kPa}} = 5 \text{ L}$$

用流程图表示系统的变化过程为



等温等外压膨胀过程中的体积功为

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

### 二、不同过程的体积功

功属于非状态函数,系统所经历的过程不同,则所做的功也不相同。下面分别介绍几种过程中体积功的计算。



### (一) 等温膨胀

将一个带有无质量、无摩擦活塞的气缸置于温度为  $T$  的等温热源中(图 1-3)。气缸内充有一定量理想气体,  $p_1 = 400 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 1 \text{ L}$ 。在活塞上施加外压  $p_e = 400 \text{ kPa}$  (用 4 个砝码表示), 由于系统内外压强相同, 活塞静止不动, 系统处于平衡状态。下面由同一始态出发, 分别用不同方式使气体等温膨胀到相同终态 ( $p_2 = 100 \text{ kPa}$ , 用 1 个砝码表示,  $V_2 = 4 \text{ L}$ )。计算各过程中的体积功。

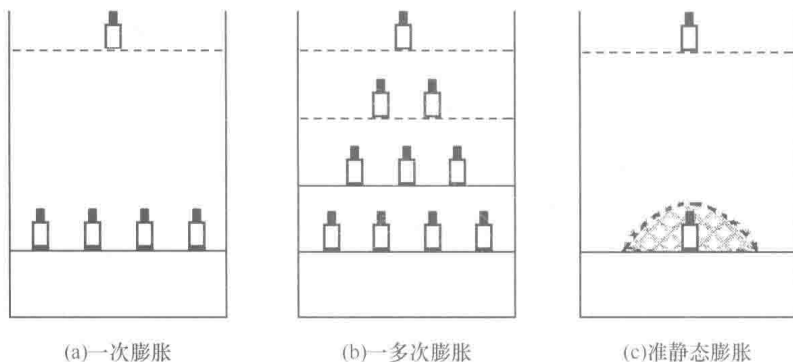


图 1-3 理想气体恒温膨胀示意图

**1. 一次等外压膨胀** 将活塞上的砝码一次取走 3 个, 使外压突然从  $400 \text{ kPa}$  下降到  $100 \text{ kPa}$ , 气体的体积从  $V_1 = 1 \text{ L}$  膨胀到  $V_2 = 4 \text{ L}$  [图 1-3 (a)]。整个过程中外压恒定,  $p_e = p_2 = 100 \text{ kPa}$ , 系统反抗外压对环境所做的功为

$$\begin{aligned} W_1 &= -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -p_e \Delta V = -p_2 (V_2 - V_1) \\ &= -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (4 - 1) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -300 \text{ J} \end{aligned}$$

$W_1$  的绝对值相当于图 1-4 (a) 中阴影部分的面积。

**2. 多次等外压膨胀** 每次取走 1 个砝码, 使外压依次降低至  $300 \text{ kPa}$ 、 $200 \text{ kPa}$  和  $100 \text{ kPa}$ , 相应地, 气体的体积从  $1 \text{ L}$  等温等外压膨胀到  $4/3 \text{ L}$ 、 $2 \text{ L}$  和  $4 \text{ L}$  [图 1-3 (c)]。系统反抗外压对环境所做的总功为

$$\begin{aligned} W_2 &= -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -300 \times 10^3 \text{ Pa} \times \left(\frac{4}{3} - 1\right) \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 200 \times 10^3 \text{ Pa} \times \left(2 - \frac{4}{3}\right) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &\quad - 100 \times 10^3 \text{ Pa} \times (4 - 2) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -433 \text{ J} \end{aligned}$$

$W_2$  的绝对值相当于图 1-4 (b) 中阴影部分的面积。

**3. 准静态膨胀** 在气缸活塞上用一堆相同质量的极细砂粒代替三个砝码 [图 1-3 (c)], 每次取走一粒细砂, 使外压始终比内压小一个无限小量  $dp$ ,  $p_e = p - dp \approx p$ , 系统经过无限多次膨胀逐渐达到终态。由于过程进行得非常缓慢, 每一步膨胀都无限接近于静止的平衡状态, 因此称之为准静态膨胀。该过程中系统对外做的总功为

$$W_3 = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由于等温过程中

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT$$

所以

$$W_3 = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -400 \text{ kPa} \times 1 \text{ L} \times \ln \frac{4}{1} = -554 \text{ J}$$