



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药学类系列规划教材

物理化学

主编 姜茹 魏泽英



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药学类系列规划教材

物 理 化 学

主 编 姜 茹 魏泽英

副主编 邓 萍 王安俊 成日青 张保顺

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 宁 (山西医科大学)

王全军 (第四军医大学)

王安俊 (遵义医学院)

王蕴鹏 (哈尔滨医科大学)

邓 萍 (重庆医科大学)

成日青 (内蒙古医科大学)

刘 跃 (第三军医大学)

刘 源 (四川医科大学)

张保顺 (西南大学)

姜 茹 (第四军医大学)

贾飞云 (川北医学院)

高 慧 (云南中医学院)

魏泽英 (云南中医学院)

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十三五”规划教材,全国高等医药院校药学类系列规划教材。全书共8章,内容涵盖了化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、胶体化学及大分子化合物等内容,系统阐述了物理化学的基本概念、基本原理、基本方法以及重要应用。每章均附有学习基本要求、内容小结、知识扩展以及思考题与习题,帮助学生加深对课程内容的理解和掌握。教材采用以国际单位制(SI)为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102—1993)所规定的符号。

本书遵循科学、严谨、系统、简明、实用的原则,可作为高等医药院校和综合性大学药学、中药学、药物制剂、制药工程和临床药学等专业的物理化学课程教材,也可作为相关专业的学生或教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 姜茹, 魏泽英主编. —北京: 科学出版社, 2017.1

普通高等教育“十三五”规划教材·全国高等医药院校药学类系列规划教材

ISBN 978-7-03-050594-1

I. ①物… II. ①姜… ②魏… 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268372号

责任编辑: 王超 胡治国 / 责任校对: 李影

责任印制: 赵博 / 封面设计: 陈敬

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>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年1月第一版 开本: 787×1092 1/16

2017年1月第一次印刷 印张: 19

字数: 525 000

定价: 59.80元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药理学类系列规划教材

专家委员会

主任委员 张志荣 四川大学华西药学院

副主任委员 (按姓氏笔画排序)

王玉琨 第四军医大学

刘卫东 第三军医大学

杨 竹 重庆医科大学

宋流东 昆明医科大学

胡华强 中国科技出版传媒股份有限公司

傅 强 西安交通大学

委 员 (按姓氏笔画排序)

叶 云 西南医科大学

包保全 内蒙古医科大学

李 莉 新疆医科大学

沈祥春 贵州医科大学

张立明 宁夏医科大学

张仲林 成都医学院

陈 文 石河子大学

陈 旭 桂林医学院

陈朝军 内蒙古医科大学

周旭美 遵义医学院

周春阳 川北医学院

胡昌华 西南大学

饶高雄 云南中医学院

柴慧芳 贵阳中医学院

黄 园 四川大学华西药学院

傅超美 成都中医药大学

前 言

物理化学与无机化学、有机化学、分析化学合称为“四大化学”，是高等医药院校药学类相关专业的重要基础课程，是培养药学专业人才整体知识结构和能力结构的重要组成部分。与其他三门化学课程不同，物理化学是以物理、化学、数学三大学科作为支柱，从物质的化学现象和物理现象之间的相互联系入手，借助于物理学及数学的理论、实验手段，从而探求化学体系行为最普遍规律和理论的一门科学。物理化学涉及面广，理论性强，是历届学生公认的最难学的课程之一。本书的编写遵循科学、严谨、系统、简明、实用的原则，突出“三基”（基本理论、基本知识、基本技能），从基础、能力培养和综合应用三个层次构建物理化学知识框架体系，体现教材内容的完整性、科学性、启发性、适应性和先进性。每章后均附有内容小结，简明扼要地概括了本章的重要知识点，能够帮助学生梳理知识脉络，加深学生对课程内容的理解和掌握。为了彰显学科的重要性，每章还引入1~2个知识扩展案例，介绍物理化学在生命科学、药学实践、医学临床以及生产实际中的重要应用，进而激发学生的学习兴趣，培养其创新意识。

本书在编写过程中得到了科学出版社和参编老师及其参编院校的大力支持和帮助，在此谨致以诚挚的谢意！

由于编者水平有限，书中难免有疏漏及不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

2016年9月

目 录

前言

绪论	1
----	---

第1章 热力学第一定律	4
-------------	---

1.1 热力学概论	4
-----------	---

1.2 热力学基本概念	5
-------------	---

1.3 热力学第一定律	8
-------------	---

1.4 可逆过程	9
----------	---

1.5 焓和热容	14
----------	----

1.6 热力学第一定律在理想气体简单状态变化过程中的应用	15
------------------------------	----

1.7 热力学第一定律在相变化过程中的应用	21
-----------------------	----

1.8 热力学第一定律在化学变化中的应用	22
----------------------	----

关键词	31
-----	----

本章内容小结	32
--------	----

思考题与习题	32
--------	----

第2章 热力学第二定律与化学平衡	35
------------------	----

2.1 自发过程	35
----------	----

2.2 热力学第二定律	36
-------------	----

2.3 熵函数及热力学第二定律的数学表达式	37
-----------------------	----

2.4 熵变的计算	44
-----------	----

2.5 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	49
--------------------	----

2.6 吉布斯自由能变的计算	51
----------------	----

2.7 热力学函数间的关系	54
---------------	----

2.8 多组分系统热力学	57
--------------	----

2.9 化学平衡	64
----------	----

关键词	75
-----	----

本章内容小结	75
--------	----

思考题与习题	76
--------	----

第3章 相平衡	78
---------	----

3.1 相律	78
--------	----

3.2 单组分系统	81
-----------	----

3.3 二组分系统	85
-----------	----

3.4 三组分系统	101
-----------	-----

关键词	105
-----	-----

本章内容小结	105
--------	-----

思考题与习题	106
--------	-----

第4章 电化学基础	109
-----------	-----

4.1 电化学基本概念及理论	109
----------------	-----

4.2 电解质溶液的电导	115
--------------	-----

4.3 可逆电池的热力学	123
--------------	-----

4.4 生物电化学	139
-----------	-----

关键词	143
-----	-----

本章内容小结	143
--------	-----

思考题与习题	143
--------	-----

第5章 化学动力学	145
-----------	-----

5.1 化学动力学基本概念	145
---------------	-----

5.2 简单级数反应	148
------------	-----

5.3 温度对反应速率的影响	154
----------------	-----

5.4 典型的复杂反应	157
-------------	-----

5.5 化学反应速率理论简介	163
----------------	-----

5.6 溶液中的反应	168
------------	-----

5.7 光化学反应	169
-----------	-----

5.8 催化反应	172
----------	-----

关键词	177
-----	-----

本章内容小结	178
--------	-----

思考题与习题	178
--------	-----

第6章 表面现象	180
----------	-----

6.1 表面热力学性质	180
-------------	-----

6.2 弯曲表面的性质	184
-------------	-----

6.3 溶液的表面吸附	190
-------------	-----

6.4 表面膜	193
---------	-----

6.5 表面活性剂	196
-----------	-----

6.6 固体表面的润湿	204
-------------	-----

6.7 固体的表面吸附	205
-------------	-----

6.8 粉体的性质	211
-----------	-----

关键词	214
-----	-----

本章内容小结	214	8.4 凝胶	254
思考题与习题	215	8.5 大分子化合物在药物制剂中的 应用	257
第 7 章 胶体分散系统	217	关键词	259
7.1 分散系统	217	本章内容小结	259
7.2 溶胶的制备与净化	219	思考题与习题	260
7.3 溶胶的动力学性质	223	思考题与习题参考答案	261
7.4 溶胶的光学性质	227	主要参考文献	283
7.5 溶胶的电学性质	229	附录	284
7.6 溶胶的稳定性及聚沉	233	附录 1 国际单位制和中华人民共和 国法定计量单位	284
7.7 乳状液、泡沫和气溶胶	236	附录 2 常用物质的摩尔等压热容与 温度的关系	286
关键词	239	附录 3 常用单质及无机化合物的热 力学数据	287
本章内容小结	239	附录 4 常用有机化合物的热力学数据	290
思考题与习题	240	中英文名词索引	292
第 8 章 大分子溶液	242		
8.1 大分子化合物	242		
8.2 大分子溶液的流变性	247		
8.3 大分子电解质溶液	250		

绪 论

(一) 物理化学的研究对象和内容

物理化学(physical chemistry)是化学学科的一个重要分支,其定义为:物理化学是从物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的原理和方法,探求化学变化基本规律的一门学科。化学变化与物理现象相互联系,化学变化伴随着物理现象。化学变化从微观上看是原子、分子之间的相互结合或分离,产生新的物质,宏观上则伴有热、光、声、电等物理现象发生,并引起温度、压力、体积等的改变。例如,日常生活中常见的燃烧反应,伴随产生了大量的光和热。另一方面,物理条件的改变也会影响化学反应的发生,例如,加热、光照、通电等都可能引发、加快化学反应的进行。总之,化学变化与物理现象有着紧密联系,人类在长期实践中注意到了这种联系,逐渐研究、发展形成了物理化学学科。物理化学这个名词最早是俄国科学家罗蒙诺索夫在18世纪中叶提出来的,奥斯特瓦尔德(Ostwald)和范特霍夫(van't Hoff)在1877年创办了《物理化学杂志》,标志着物理化学作为一门学科正式确立。

物理化学主要研究以下三个方面的内容。

(1)化学热力学:化学热力学以热力学第一定律和第二定律为基础,研究化学反应能量的相互转化和方向与限度的问题。平衡态热力学(经典热力学)理论已经比较成熟,是很多科学技术的基础。非平衡态热力学研究的是敞开系统,是当前非常活跃的研究领域。

(2)化学动力学:化学动力学研究化学反应的机理、速率问题,以及不同条件对反应速率的影响。由于受实验条件、手段的限制,其研究仍处于宏观动力学阶段,其理论也不够成熟,化学动力学仍是一个十分活跃的研究领域。

(3)结构化学:结构化学主要研究物质结构与性能的关系。从本质上看,物质的微观结构决定了其性质,深入研究物质的内在结构,才能真正揭示化学反应的内在规律。限于篇幅,本书不包含此部分内容。

以上三方面的内容即为物理化学研究化学变化的三大本源性问题,即:一个化学反应能否发生?向哪个方向进行?反应限度如何?反应的机理、速率如何?反应为什么会发生?因此,物理化学研究的是化学变化的基本规律,研究范围广泛,研究内容丰富,具有高度概括性和逻辑性。

结合专业特点,本课程选取以下几个部分作为教学内容:

化学热力学:应用热力学基本原理和方法,研究化学反应的能量转换,判断反应的方向和限度,解决化学反应可能性问题。

相平衡:应用热力学基本原理,通过相图研究多相系统的相变化、相平衡规律,指导生产实践。

电化学:研究电能和化学能的相互转化及规律。

化学动力学:研究化学反应的机理和速率,不同反应条件对反应速率的影响,解决化学反应现实性问题。

表面现象:应用热力学原理,研究表面(相界面)上发生的物理化学过程及规律。

胶体分散系:研究胶体分散系的性质。

大分子溶液:研究大分子溶液的基本性质及规律。

(二) 物理化学的研究和学习方法

物理化学属自然科学,一般自然科学的研究方法也是物理化学的研究方法,遵循实践—理论—再实践的认识过程。就物理化学学科本身而言,有三种特殊的研究方法:热力学研究方法、量子力学研究方法和统计力学研究方法,三种方法相互补充,相互促进。

热力学研究方法是一种宏观的研究方法,以大量质点的集合体作为研究对象,以热力学第一定律和第二定律为基础,通过严密的逻辑推理建立了一些热力学函数,用以判断变化的方向和限度,并得出相平衡和化学平衡条件。

量子力学研究方法是一种微观的研究方法,以微观质点为研究对象,研究微粒(分子、原子、电子等)的运动规律,以及结构和性能之间的关系。

统计力学研究方法是一种介于宏观和微观的研究方法,沟通了宏观和微观领域,用统计学的原理和方法,从微观质点的运动规律推导出系统的宏观性质。

就药学类专业的学生来说,学习物理化学,可以拓宽知识面,打好专业基础,培养物理化学思维,目的是应用物理化学基本理论、知识学好专业课,将来有更扎实的基础知识解决药学专业的理论和实践问题。

如何学好物理化学,可谓见仁见智,适合自己的学习方法就是最好的。下面针对物理化学学科的特殊性提出一些学习建议,仅供参考。

物理化学理论性、逻辑性强,前后概念联系紧密,这一点在热力学中尤其明显。学习中一定要一步一个脚印,扎实推进,避免由于前面没学好导致后面没法学,从而丧失学习信心,甚至最终放弃。课前预习是事半功倍的好习惯,可以在每次课前花少量时间预习,便于把握听课节奏,理解授课内容。课后要及时复习、巩固。

物理化学是应用物理学的原理和方法解决化学问题,所以它的研究语言不再是化学方程式,而是状态函数、能量、热、功等物理量,其思维方式更多的是物理学的思维和数学的思维,所以要重视基本概念的理解、掌握,并具备一定的高等数学知识,如积分、微分等。学习中,可弱化数学推导过程,重点在于理解和应用。

重视公式的适用条件,重视习题。物理化学中公式较多,公式的适用条件是初学者容易忽略的问题,通过演算习题理解公式、应用公式是一个有效途径,所以要舍得花时间、精力,独立思考做习题。

学会总结、归纳。例如,第1章、第2章化学热力学内容学完后,总结、归纳各状态函数的性质、有关计算、相互联系,区分不同判据的适用条件等,理清脉络,这样才会条理清晰,避免相互混淆。

重视实验。物理化学是理论与实验并重的学科,实验前要重视预习,理解实验内容与理论课程内容的联系,做到心中有数,通过实验深化、升华对理论知识的学习。

总之,对药学类专业的学生,学习物理化学是为了解决药学问题,能应用物理化学理论知识解决实际问题也就达到学习目的了。

(三) 物理化学在医药领域中的应用

物理化学是药学类专业学生的重要基础课程,将来学习专业课,如药剂学、药理学等,都需要物理化学基础知识。随着学科间的相互渗透和相互联系越来越紧密,医药与物理化学的结合也越来越多。

在药物制剂领域,剂型的表面性能对药物的吸收、药理作用等产生影响,在选择不同剂型、研制药物新剂型时需要以表面现象方面的知识作指导。例如,纳米技术的发展对药物新剂型的研发起了重要作用。

在天然药物的研究中,提取、分离有效成分,常用到蒸馏、萃取、吸附、乳化等基本操作,

这些操作依据的是相平衡、表面现象、胶体化学等方面的物理化学原理。

在制药工业中,选择工艺路线,以最佳反应条件进行反应,需要化学动力学、化学热力学等方面的知识。制药工业中常用的冷冻干燥、喷雾干燥等工艺,应用了相平衡、表面现象等方面的物理化学原理。

同样,在药物合成研究中,合成路线、合成条件的选择,需要结构化学、化学动力学等方面的知识。

总之,物理化学作为一门研究化学变化基本规律的学科,正日益深入、广泛地渗透到医药领域,成为支撑医药学发展的重要基础。

第1章 热力学第一定律



学 习 目 标

1. 掌握：系统与环境、强度性质与广度性质、热和功、热力学能、焓、等压热容、等容热容等基本概念；掌握状态函数、可逆过程的概念及其特性。
2. 掌握：热力学第一定律及其在理想气体简单状态变化过程、相变化过程中的应用。
3. 熟悉：热化学的基本概念，如反应热、反应进度、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等。熟悉反应热与温度的关系——基尔霍夫方程。
4. 了解：盖斯定律，化学反应的热效应的测定以及等压热效应和等容热效应之间的关系；了解溶解热及稀释热的定义。

热力学(thermodynamics)的形成经历了一个漫长的过程，古希腊时期人们便对热的本质展开了争论。18世纪前热质说风行一时，直到1798年汤普森(B. Thompson)通过实验否定了热质的存在。1850年英国物理学家焦耳(J. P. Joule)通过电热当量和热功当量实验确立了热力学第一定律。几乎同时，开尔文(L. Kelvin)和克劳修斯(R. Clausius)分别确立了热力学第二定律，这两个基本定律为热力学的应用和发展奠定了理论基础。而后，20世纪初的热力学第三定律和热力学第零定律，进一步完善了热力学。这是热力学发展的第一阶段，即平衡态热力学(经典热力学)发展阶段，主要是运用热力学定律研究状态参数在可逆过程中对封闭系统的影响，这一阶段历经百年之久，取得了丰硕成果。之后为热力学发展的第二阶段，研究从平衡态的封闭系统推广到非平衡态的敞开系统，建立了非平衡态热力学及非线性非平衡态热力学，做出卓越贡献的是昂萨格(L. Onsager)和普里高京(I. Prigogine)等人，这一阶段也是当今热力学研究的前沿领域。本章内容主要在平衡态或可逆过程热力学范畴内讨论。

1.1 热力学概论

1.1.1 热力学研究的基本内容

热力学研究宏观系统的热和其他形式能量之间的转化关系，它包含了系统变化时所引起的物理量的变化；反而言之，系统某些物理量发生变化时，也将引起系统状态的变化。广义地说，热力学是研究系统宏观性质变化之间关系的科学。研究中，热力学从公认的热力学定律出发，运用严密的数理逻辑推理，推导出指定条件下热力学系统的相关结论，为人们的生产实践活动提供理论指导。

将热力学基本原理用来研究化学现象以及和化学现象有关的物理现象就形成了化学热力学。化学热力学的主要内容包括：①利用热力学第一定律解决化学变化的热效应问题；②利用热力学第二定律解决指定的化学及物理变化实现的可能性、方向和限度问题；③利用热力学第三律从热力学的数据解决有关化学平衡的计算问题。

化学热力学对解决实际问题发挥着非常重要的作用，只有在确知存在反应的可能性时，才能考虑能量合理利用、反应的速率及催化剂的选用等具体问题。19世纪末，人们试图用石墨制

造金刚石,但无数次的试验均以失败告终。最后经过化学热力学的计算获悉,只有当压力超过大气压力 15000 倍时,石墨才有可能转变成金刚石。人造金刚石制造的成功也表明了热力学预见性的巨大威力。近年来,在非平衡态热力学理论指导下,通过化学气相沉积、放电等离子烧结等方法,人们在低压条件下也制得了金刚石。

化学热力学对于药学领域的应用更是有着不容忽视的实际价值。例如,在新药合成中,可以通过热力学的研究结论指导我们确定药物合成路线,控制合成工艺条件(如温度、压力等)以及预测反应的最高产率。另外,各种制剂剂型的研制,溶剂的合理选择,分馏与结晶等纯化方法的确定等均需要运用热力学的基本理论和方法。

1.1.2 热力学的研究方法和局限性

热力学研究方法以热力学第一定律和第二定律为基础,采用严谨的数学演绎及逻辑推理,推导出指定条件下热力学系统的相关结论。该方法具有如下特点:①热力学研究的是大量微观粒子集合体所表现出的宏观性质,所得结论具有统计性,不适合于个别分子、原子等微观粒子的微观性质;②热力学方法只考虑平衡问题,只计算变化前后的净结果,不考虑物质的微观结构和反应历程;③热力学不涉及时间变量,不考虑变化过程的快慢。上述特点决定了热力学的优点和局限性。尽管如此,它仍为一种非常有用的理论工具,因为热力学第一定律和热力学第二定律都是大量实验事实的归纳,具有高度的普遍性和可靠性。

1.2 热力学基本概念

1.2.1 系统与环境

物质世界在空间和时间上是无限的,但是我们用观察、实验等方法进行科学研究时,必须先确定所要研究的对象,把研究对象与其他部分分开,这种作为研究对象的物质及空间称为系统(system),又称为体系或物系。而把系统以外与系统密切相关且影响所能及的部分,称为环境(surroundings)。需要注意的是:①系统和环境并无本质上的差别,是根据研究需要而人为划分的,不是固定不变的;②系统和环境间的界面可以是实际存在的,也可以是假想的。例如,将密闭容器中的水作为研究对象,系统与环境的界面就是实际存在的,将敞口烧杯中的水以及烧杯中的蒸汽作为研究对象时,烧杯中蒸汽与环境的界面就是假想的。

根据系统和环境之间的关系,可以将系统分为三类:

(1) 敞开系统(open system): 系统与环境间既有能量交换又有物质交换。

(2) 封闭系统(closed system): 系统与环境之间没有物质的交换,但可以发生能量的交换。

(3) 孤立系统(isolated system): 系统完全不受环境的影响,和环境之间没有物质或能量的交换。孤立系统也称为隔离系统。

例如,将一个保温瓶中的热水作为研究对象,若保温瓶敞口,则保温瓶会蒸发出水蒸气,同时向环境传热,是一个敞开系统;若将保温瓶塞好瓶塞,和环境之间没有物质的交换,但保温效果不佳,则依然会向外传热,此时是一个封闭系统;若假设保温瓶绝热效果好,此时没有物质的交换,也不会向外传热,没有能量的交换,就视为一个孤立系统。

事实上自然界中一切事物总是相互关联、相互影响的,不可能有绝对的孤立系统,但在适当的条件下可以近似地把一个系统看成是孤立系统。为了研究的方便,常常把系统与环境合在一起作为孤立系统。

1.2.2 系统的性质

描述系统状态的物理量(如温度、压力、体积、黏度、电导率、折光率等)称为系统的性质,

或称为系统的热力学变量。根据它们与系统中所含物质数量的关系不同,可以分为两类:

(1) **广度性质** (extensive property): 其数值大小与系统中物质的量成正比,也称为**容量性质** (capacity property)。在一定条件下具有加和性,整个系统的广度性质是系统中各部分该性质的总和,如质量、体积、热容、热力学能、熵等。

(2) **强度性质** (intensive property): 其数值取决于系统的特性而与系统中物质的量无关,不具有加和性,如温度、压力、密度、黏度等。例如,将两杯温度为 300 K 的水混合在一起,混合后水的温度仍然是 300 K。

一般来说,广度性质和强度性质之间存在如下关系:

$$\frac{\text{广度性质}}{\text{广度性质}} = \text{强度性质}$$

例如, $\frac{V}{n} = V_m$, V 为物质的体积, n 为物质的量, V_m 为物质的摩尔体积; $\frac{m}{V} = \rho$, m 为物质的质量, ρ 为物质的密度。显然,物质的摩尔体积和密度就是强度性质。

1.2.3 状态与状态函数

系统的状态是系统一切性质的综合表现。当系统处在某一确定的状态时,其性质都有确定的值。反之,若系统的所有性质(如温度、压力、体积、组成等)都确定时,系统就处在确定的状态。描述系统状态的这些热力学性质称为系统的**状态函数** (state function), 它们之间是相互关联和制约的,通常只需要指定其中几个,其余的就随之确定了。换句话说,这些性质中只有部分是独立变化的。例如,一定量的单组分理想气体,通常只需要确定压力、体积和温度中的任意两个性质,就可确定其状态。

状态函数有如下特征:

- (1) 系统的状态函数只取决于它所处的状态,状态确定后,状态函数就具有单一的确值。
- (2) 当系统的状态发生变化时,它的一系列状态函数也随之变化,变化的数值只取决于始态和终态,与变化的具体途径无关。当系统经过一个循环过程又回到了始态,那么所有的状态函数也复原。状态函数的该重要特征可以用“异途同归,值变相等;周而复始,数值还原”来概括。

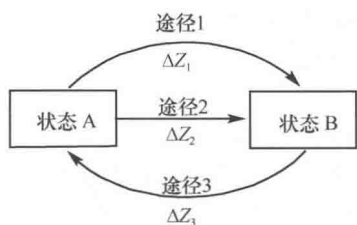


图 1-1 状态函数

例如,在图 1-1 中, Z 为系统的任一状态函数,若系统经过途径 1 或途径 2 由状态 A 变化为状态 B,则

$$\Delta Z = Z_B - Z_A = \Delta Z_1 = \Delta Z_2$$

若系统通过途径 1 由状态 A 变化为状态 B 后,又通过途径 3 回到状态 A,则该循环过程中 $\Delta Z = Z_A - Z_A = 0$ 。

(3) 不同状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数。

此外,状态函数在数学上具有全微分的性质,微小变量用 dZ 表示。若 $Z=f(x, y)$, 状态函数 Z 的微小变化由 x 和 y 两个状态函数的微小变化引起,则

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-1)$$

状态函数之间的定量关系式称为**状态方程** (equation of state), 对于单组分均相系统,状态函数 p 、 T 和 V 之间有如下关系

$$V = f(n, p, T) \quad (1-2)$$

例如,理想气体状态方程 $pV=nRT$, 只要确定了物质的量 n 、压力 p 和温度 T , 那么体积 V 也就确定了,整个系统的状态也随之确定。这里的 R 是摩尔气体常量,在国际单位制(SI)中,

$R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于多组分均相系统,系统的状态还与组成有关

$$V = f(p, T, n_1, n_2, n_3 \cdots) \quad (1-3)$$

式中, $n_1, n_2, n_3, \cdots$ 为各组分的物质的量。

1.2.4 热力学平衡态

当系统的各种性质不随时间改变而变化时,系统就处于热力学平衡态(thermodynamics equilibrium state)。处于热力学平衡态的系统必须同时满足以下几个平衡条件:

(1) 热平衡(thermal equilibrium): 系统的各个部分温度相等。

(2) 力学平衡(mechanical equilibrium): 系统各部分之间及系统与环境之间没有不平衡的力存在,即在不考虑重力的影响下,系统内部各处的压力相等,且也等于环境的压力。宏观地看,系统的界面不发生相对移动。如果两个均匀系统被一个固定的器壁隔开,即使两边压力不等,也能保持力学平衡。

(3) 相平衡(phase equilibrium): 当系统不止一相时,各相组成不随时间而变化。相平衡是物质在各相之间分布的平衡。例如,水-异丁醇共轭溶液便是一对达到相平衡后共存的饱和溶液。

(4) 化学平衡(chemical equilibrium): 当各物质之间存在化学反应时,达到平衡后,系统的组成不随时间而变。

只有同时满足以上四个平衡的系统才是热力学平衡系统,否则为非平衡态系统。热力学中所研究的是热力学平衡系统,简称热力学系统。只有这样的系统,对整个系统才能用统一的宏观性质描述系统的状态。

1.2.5 过程与途径

当外界条件改变时,系统由一个平衡状态变到另一个平衡状态,我们称系统发生了一个热力学过程,简称过程(process)。通常有简单状态变化过程、相变化过程和化学变化过程等,需要分别进行讨论。简单状态变化过程也称为单纯状态变化过程,是只有系统的 p 、 T 、 V 变化的过程,热力学中常见的简单状态变化过程如下:

(1) 等温过程(isothermal process): 系统在变化过程中始态和终态的温度相等,且等于环境的温度,即 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ 。

(2) 等压过程(isobaric process): 系统在变化过程中始态和终态的压力相等,且等于环境的压力,即 $p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$ 。

(3) 等容过程(isochoric process): 系统在变化过程中保持体积不变,即 $V=\text{常数}$ 。在刚性容器中发生的变化一般认为是等容过程。

(4) 绝热过程(adiabatic process): 系统与环境之间没有热传递。例如,爆炸反应瞬间由于变化太快,系统与环境间来不及进行热交换,可以近似认为是绝热过程。

(5) 循环过程(cyclic process): 系统从始态出发,经过一系列变化后又回到了原来状态。经过该循环过程的所有状态函数的变化值都等于零。

完成某一状态变化所经历的具体步骤称为途径(path)。系统由始态到终态的变化可以经由一个或多个不同的途径来完成。但状态函数的变量与具体经历的变化途径无关,仅取决于系统的始态和终态。

1.2.6 热与功

历史上,热是人类生活中较早接触到的现象,17世纪开始盛行的“热质说”,随着蒸汽机的出现退出了历史舞台,量热学的建立与发展,逐渐让人们对于热的本质有了正确的认识。人们

认识到非孤立系统的状态有变化时,系统与环境之间有能量的传递或交换,而热和功是能量传递的两种形式。

热(heat)是系统与环境间存在温度差而产生的能量传递,用符号 Q 表示,热量的单位为焦耳(J)。若系统吸热, $Q>0$; 若系统放热, 则 $Q<0$ 。

功(work)是除热以外能量传递或交换的另一种形式,用符号 W 表示,单位也为焦耳(J)。若系统对环境做功,系统失去能量, $W<0$; 若环境对系统做功,系统得到能量, $W>0$ 。物理化学中的功有体积功(或称膨胀功)和非体积功,我们在热力学中讨论的体积功只指系统的体积变化时反抗外力所做的功,除体积功以外的其他形式的功称为非体积功,通常用符号 W' 表示,如机械功、电功、表面功等。

应当指出,热和功不是系统的状态函数,它们与系统状态变化的具体途径有关,因此不存在全微分性质,它们的微小变化通常采用 δQ 和 δW 表示。

1.2.7 热力学能

热力学能(thermodynamic energy),曾称为内能,是系统内部能量的总和,包括系统内分子运动的平动能、转动能、振动能和电子与核的能量以及分子间相互作用的势能等,用符号 U 表示,单位为焦耳(J)。热力学能具有如下特征:

(1)热力学能是系统的状态函数,系统的状态一旦确定,就确定了热力学能的数值。且热力学能是系统的广度性质,与系统内物质的量成正比。

(2)系统热力学能的绝对值尚无法确定,但我们在解决实际问题时只需知道其变化值即可。

对于已经确定物质的量 n 的单组分封闭系统,其热力学能可以表示为温度和体积的函数:

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

其全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-4)$$

同理,系统的热力学能也可以表示为温度和压力的函数 $U = f(T, p)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-5)$$

此处值得注意的是

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$

1.3 热力学第一定律

随着人类对自然规律的逐步认识,1850年科学界已经公认了能量守恒定律是自然界的普遍规律之一。焦耳和迈尔(R. J. Mayer)也通过各种不同的实验方式,证明了热和功之间有一定的转换关系,即著名的热功当量: $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$,从而为能量守恒定律提供了科学依据,形成了**热力学第一定律(first law of thermodynamics)**。热力学第一定律的文字表述有多种,常见的表述如下:

(1)自然界一切物质均具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,但在转化过程中,能量的总值不变。

(2)不依靠外界供给能量,本身能量也不减少,却能连续不断地对外做功的第一类永动机是不可能制成的。

热力学第一定律是人类经验的归纳,到目前为止还没有发现其与实践相矛盾的地方,从19世纪早期至今第一类永动机制造的失败更证明了该定律的正确性。

对一封闭系统,在无其他外力(如电磁场、离心力场等)的作用下,由同一始态经过不同的途径变到相同的终态,虽然不同的途径对应的 Q 和 W 都有各自的数值,但实验结果表明,不论经历何种途径,它们的 $Q+W$ 却有相同的数值。这就表明:有一状态函数,在数值上对应着 $Q+W$ 的变化,它仅取决于系统的始态和终态,与实现变化的途径无关,而这一状态函数正是热力学能。即

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-6)$$

若系统发生的是一无限小的变化,则

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-7)$$

以上两式是封闭系统的热力学第一定律的数学表达式,它表明了封闭系统的热力学能、热和功之间相互转化时的数量关系。据此我们可以得出以下结论:

- (1) 绝热条件下, $Q=0$, 则 $\Delta U=W$, 即系统的热力学能改变量等于该过程的功。
- (2) 对于封闭系统的循环过程, $\Delta U=Q+W=0$, 即吸收的热用于系统对环境做功。
- (3) 对于孤立系统, $Q=W=0$, 则 $\Delta U=0$, 即系统的热力学能始终不变, 为常数。

1.4 可逆过程

1.4.1 体积功

系统经历某化学或物理变化,通常伴有体积改变,因此体积功在热力学中具有重要的意义。

将一定量的气体置于横截面积为 A 的气缸中(图 1-2),这里假设活塞的质量、活塞与缸壁之间的摩擦力均忽略不计。气缸内气体压力为 p_i , 外压为 p_e , 如果 $p_i > p_e$, 则气体膨胀, 设气体使活塞向上移动了 dl 。由于系统膨胀时反抗外压做功, 系统失去能量, 其数值为负, 则

$$\delta W = -f_e dl = -p_e A dl = -p_e dV \quad (1-8)$$

或

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (1-9)$$

式中, f_e 为外力, $f_e = p_e A$, V_1 、 V_2 分别为系统始态和终态的体积, dV 为系统的微小体积变化。值得注意的是, 在计算系统体积功时, 以 $\delta W = -p_e dV$ 计算, 所采用的是外压。例如, 气体向真空膨胀, 又称为自由膨胀(free expansion), 由于 $p_e = 0$, 则不论系统始态时的 p_i 有多大, 其所做体积功恒为零。

例 1-1 在 298.15 K 下, 有 1 mol、1 MPa 理想气体沿下列两种途径进行等温膨胀, 直到终态压力为 0.1 MPa。试求两种途径所做的体积功各为多少?

- (1) 保持外压为 0.1 MPa;
- (2) 先保持外压为 0.5 MPa 达到平衡态, 然后保持外压为 0.1 MPa 膨胀到终态。

解 根据已知条件可以分析得到两种变化途径, 如图所示:

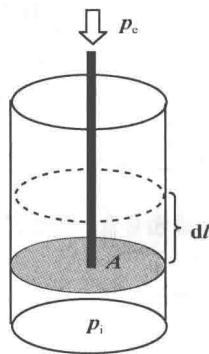
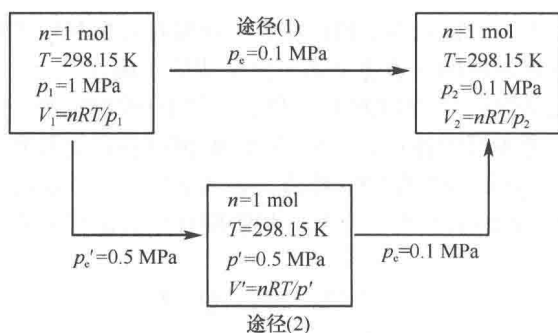


图 1-2 体积功示意图



由已知条件可知,

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.15}{1 \times 10^6} = 2.48 \times 10^{-3} (\text{m}^3)$$

对于途径(1):

由于是理想气体等温过程, 因此

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{nRT}{p_2} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.15}{0.1 \times 10^6} = 24.78 \times 10^{-3} (\text{m}^3)$$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -0.1 \times 10^6 \times (24.78 - 2.48) \times 10^{-3} = -2.23 \times 10^3 (\text{J})$$

对于途径(2):

$$V' = \frac{nRT}{p'} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.15}{0.5 \times 10^6} = 4.96 \times 10^{-3} (\text{m}^3)$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 = -p_e'(V' - V_1) - p_e(V_2 - V') \\ &= -0.5 \times 10^6 \times (4.96 - 2.48) \times 10^{-3} - 0.1 \times 10^6 \times (24.78 - 4.96) \times 10^{-3} \\ &= -3.22 \times 10^3 (\text{J}) \end{aligned}$$

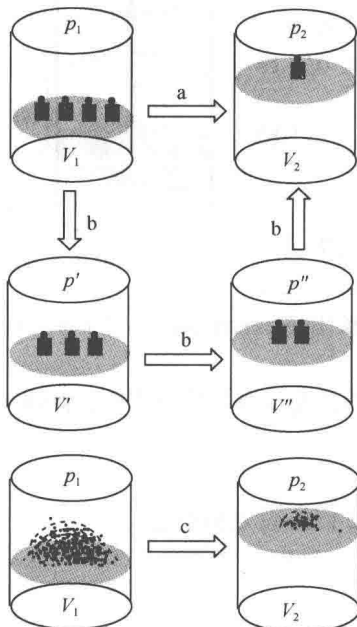


图 1-3 气体膨胀过程示意图

计算结果表明: 系统分别处在相同的始态与终态, 由于两种具体途径中气体膨胀反抗的环境压力不同, 两途径体积功值不同。说明了功是与途径有关的量, 不是状态函数。这是个很重要的结论。

1.4.2 不同过程的体积功

功的数值与途径有关, 所经历的途径不同, 则所做的功也不相同。现设在定温下, 一定量理想气体在活塞筒中克服外压 p_e 对外膨胀, 经历以下不同途径, 系统体积由 V_1 膨胀到 V_2 , 气体不同膨胀过程如图 1-3 所示。

1. 自由膨胀 外压 p_e 为零的膨胀过程称为自由膨胀, 前面我们讨论过其 $W_1 = 0$, 所以系统对外不做功。

2. 一次等外压膨胀 若外压保持恒定不变, 假定保持在活塞筒上放置与外压相同的砝码(图 1-3 a 过程), 系统压力由 p_1 减小到 p_2 , 体积由 V_1 膨胀到 V_2 , 则

$$W_2 = -p_2(V_2 - V_1)$$

W_2 的绝对值相当于图 1-4 (a) 中阴影部分的面积。