

高等医药院校教材

物理化学

(中药专业用)

主编 邹元杰 副主编 刘建国

上海科学技术出版社

高等医药院校教材

物 理 化 学

(中药专业用)

主 编 邹元杰
副 主 编 刘建国
编 委 严隽粹
姚松林

上海科学技术出版社

高等医药院校教材
物理化学
(中药专业用)
主编 邹元杰
上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路 450 号)

高等医药院校教材

物理化学

(中药专业用)

主编 邹元杰

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 祝桥新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17 字数 405,000

1986 年 5 月第 1 版 1986 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1-10,200

统一书号: 13119·1364 定价: 2.45 元

前 言

为了提高教材质量,促进高等中医药教育事业的发展,卫生部于1983年8月在上海召开了全国高等中医院校普通课、西医课教材编审会议,成立首届全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会;组成十七个学科编审小组,根据卫生部1982年10月颁发的中医、针灸、中药各专业教学计划对各科教学大纲作了修订;并组织编写本套教材。

中医学院的普通课和西医课教材主要是为培养中医药高级专门人才服务的。本套教材是根据各专业培养目标对本门学科的要求,按照新的教学大纲,各编审小组制定了编写提纲,在总结二十多年来中医学院普通课、西医课教学经验的基础上编写而成。

在编写过程中,以辩证唯物主义和历史唯物主义为指导,力求从高等中医教育的实际出发,既保证教材内容的科学性、系统性和完整性,又贯彻“少而精”和理论联系实际的原则。在更新教材内容的同时,注意充实近年来运用现代科学技术研究中医药学的新成果,从而使本套教材为培养高级中医药人才编写出新的风格和特点。

本套教材包括《英语》、《日语》、《高等数学》、《数理统计方法》、《医用物理学》、《物理学》、《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》、《正常人体解剖学》、《组织学与胚胎学》、《生理学》、《生物化学》、《微生物与寄生虫学》、《病理学》、《药理学》、《西医内科学基础》和《西医外科学总论》等十九门学科,共二十二种教材。其中部分教材是在原有基础上更新、充实、修改而成。

教材质量的高低,将直接影响培养目标的实现。要使中医学院的普通课、西医课教材适应高等中医教育的需要,还要进行长期的努力。要通过大量实践,不断总结经验,加以提高,才能逐步完善。由于水平有限,经验不足,编写时间仓促,本套教材存在不足之处,恳切期望广大师生和读者随时提供宝贵意见,以便在今后修订时加以改进。

全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会

一九八四年十月

编写说明

本书是根据 1983 年 8 月全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会审订、中华人民共和国卫生部中医司印发的四年制中药专业用《物理化学教学大纲(试用稿)》的要求编写的。全书以热力学基本理论贯串各章,作为各部分内容的理论基础,并对各种物理化学指标的测定要略和应用,作简明介绍。本书的基本内容比 1979 年版《物理化学》有所加深和更新。

本书计量单位和使用方法绝大多数按照我国法定计量单位有关规定,个别处仍按习惯表示方式。

本书编委会由邹元杰(主编,上海中医学院)、刘建国(副主编,北京中医学院)、严隽粹(编委,南京中医学院)、姚松林(编委,江西中医学院)组成。邹元杰编写绪论、7、8 部分,刘建国编写 1、2 部分,严隽粹编写 3、4 部分,姚松林编写 5、6 部分。邹元杰负责整理和最后审定全部稿件。

编者限于水平,可能有不足甚至错误之处,诚恳希望老师和同学们批评指正。

1985 年 2 月

目 录

绪论	1	1.9.2 热化学方程式	24
0.1 物理化学的研究对象	1	1.10 盖斯定律	24
0.2 物理化学课程的基本内容	1	1.11 生成热、燃烧热与溶解热	25
0.3 物理化学的研究和学习方法	1	1.11.1 生成热	25
0.4 物理化学在医药中的应用	2	1.11.2 燃烧热	27
1 热力学第一定律与热化学	4	1.11.3 溶解热	28
引言	4	1.12 反应热与温度的关系	29
1.1 热力学研究的对象、内容和方法	4	习题	30
1.2 热力学的基本概念	4	2 热力学第二定律和化学平衡	34
1.2.1 体系与环境	4	引言	34
1.2.2 体系的性质	5	2.1 热力学第一定律的局限性	34
1.2.3 状态和状态函数	5	2.2 自发过程的方向和限度	34
1.2.4 过程与途径	6	热力学第二定律	36
1.2.5 热与功	7	2.3 热力学第二定律的经典叙述	36
1.3 可逆过程与最大功	9	2.4 熵	36
1.3.1 可逆过程	9	2.4.1 熵的统计性质	36
1.3.2 最大功	10	2.4.2 熵的热力学性质	38
热力学第一定律	11	2.5 熵变的计算	43
1.4 内能	11	2.5.1 可逆过程的熵变	43
1.4.1 内能的物理意义	11	2.5.2 不可逆过程的熵变	46
1.4.2 内能是状态函数	12	2.5.3 摩尔熵的计算	48
1.5 热力学第一定律	12	2.6 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	50
1.5.1 热力学第一定律的经验叙述	12	2.6.1 亥姆霍兹函数	50
1.5.2 热力学第一定律的数学式	13	2.6.2 吉布斯函数	51
1.6 焓	13	2.7 热力学状态函数间的关系	56
1.6.1 定容热	13	2.7.1 几个热力学函数间的关系	56
1.6.2 定压热	14	2.7.2 热力学基本方程	56
1.7 热容	15	2.7.3 对应系数关系式	57
1.7.1 热容的概念	15	多组分体系热力学	57
1.7.2 定容热容	15	2.8 偏摩尔量和化学势	58
1.7.3 定压热容	16	2.8.1 偏摩尔量	58
1.7.4 热容与温度的关系	16	2.8.2 化学势	59
1.8 热力学第一定律对理想气体的应		2.9 化学势的应用	66
用	17	2.9.1 蒸气压下降	67
1.8.1 理想气体的内能和焓	17	2.9.2 沸点升高	67
1.8.2 理想气体的 C_p 与 C_V 的关系	18	2.9.3 凝固点降低	69
1.8.3 理想气体的定温过程	19	2.9.4 渗透压	70
1.8.4 理想气体的绝热过程	21	2.9.5 等渗、低渗和高渗溶液	71
热化学	22	2.10 化学平衡	71
1.9 化学反应的热效应	23	2.10.1 化学反应的方向和平衡条件	72
1.9.1 定容反应热与定压反应热	23	2.10.2 化学反应的等温方程	73

2.10.3	平衡常数的表示式	74	4.3.1	电导率与摩尔电导	119
2.10.4	多相反应的化学平衡	76	4.3.2	电解质溶液电导的测定	120
2.10.5	反应的标准摩尔吉氏函数及平衡常数的计算	77	4.3.3	电导率、摩尔电导与浓度的关系	121
2.10.6	温度对化学平衡常数的影响	81	4.3.4	离子独立运动定律和离子的电导	122
	习题	82	4.4	电导测定的应用	123
3	相平衡	86	4.4.1	测定水的纯度	123
3.1	基本概念	86	4.4.2	弱电解质的电离度及电离常数的测定	124
3.1.1	相	86	4.4.3	难溶盐的溶解度(或溶度积)的测定	125
3.1.2	独立组分数	86	4.4.4	电导滴定	125
3.1.3	自由度	87	4.5	电池的电动势	126
3.1.4	相律	88	4.5.1	原电池	126
3.2	单组分体系	89	4.5.2	可逆电池与不可逆电池	127
3.2.1	水的状态图	89	4.5.3	可逆电池的热力学	128
3.2.2	克拉贝龙-克劳修斯方程	91	4.5.4	电动势的测定	129
3.3	二组分气-液平衡体系	92	4.6	电动势产生的机理	130
3.3.1	完全互溶的理想溶液的蒸气压-组成图	93	4.6.1	电极电位的产生	131
3.3.2	完全互溶的理想溶液的沸点-组成图	95	4.6.2	金属间的接界电位	131
3.3.3	完全互溶的非理想溶液的 $p-x$ 和 $T-x$ 图	95	4.6.3	溶液与溶液之间的接界电位	131
3.3.4	精馏原理	97	4.7	电极电位与标准电极电位	132
3.3.5	完全不互溶的液体体系——水蒸气蒸馏	100	4.7.1	电极电位	132
3.4	二组分液-液平衡体系	101	4.7.2	几种可逆电极	134
3.4.1	具有最高临界溶解温度的体系	101	4.8	不同类型的可逆电池	135
3.4.2	具有最低临界溶解温度的体系	101	4.8.1	化学电池	135
3.4.3	具有两种临界溶解温度的体系	102	4.8.2	浓差电池	135
3.5	二组分液-固平衡体系	103	4.9	电动势测定的应用	136
3.5.1	生成简单低共熔混合物的体系	103	4.9.1	pH值的测定	136
3.5.2	形成化合物的二组分体系相图	104	4.9.2	电位滴定	137
3.5.3	二组分体系部分互熔的固熔体相图	105	4.9.3	平衡常数及溶度积的测定	137
3.6	三组分体系	106		习题	138
3.6.1	三组分体系的组成表示法	106	5	化学动力学	140
3.6.2	部分互溶三液体体系	108		引言	140
3.7	分配定律及其应用	108	5.1	基本概念	140
3.7.1	分配定律	108	5.1.1	化学反应速度的表示方法	140
3.7.2	分配定律的应用——萃取	110	5.1.2	反应机理的含义	141
	习题	110	5.2	浓度对反应速度的影响	142
4	电化学	113	5.2.1	反应级数	142
4.1	电解质溶液的导电性	113	5.2.2	一级反应的动力学方程及其特征	143
4.1.1	电解质溶液的导电机理	113	5.2.3	二级反应的动力学方程及其特征	147
4.1.2	法拉第定律	114	5.2.4	零级反应的动力学方程及其特征	143
4.2	离子的电迁移和迁移数	114	5.3	反应级数的测定	148
4.2.1	离子的电迁移现象	114	5.3.1	尝试法	149
4.2.2	离子的迁移数	116	5.3.2	图解法	149
4.2.3	迁移数的测定	117	5.3.3	半衰期法	149
4.3	电解质溶液的电导	119	5.3.4	微分法	150
			5.4	复杂反应	151
			5.4.1	可逆反应	151
			5.4.2	平行反应	152

5.4.3 连续反应	153	6.6.5 BET 吸附等温式	202
5.5 温度对反应速度的影响	154	6.7 固-液界面上的吸附	202
5.5.1 范特霍夫规则	154	6.7.1 分子吸附	202
5.5.2 阿累尼乌斯公式	154	6.7.2 离子吸附	203
5.5.3 活化能	156	6.7.3 固体吸附剂	204
5.6 反应速度理论简介	158	6.8 粉体的性质	205
5.6.1 碰撞理论	158	6.8.1 粉体的比表面	205
5.6.2 过渡状态理论大意	160	6.8.2 粉体的微粒数	205
5.7 溶剂对反应速度的影响	161	6.8.3 粉体的密度	205
5.7.1 溶剂的极性和溶剂化对反应速度的影响	162	6.8.4 粉体的空隙率	206
5.7.2 溶剂的介电常数对反应速度的影响	162	6.8.5 粉体的流动性	206
5.7.3 离子强度对反应速度的影响	163	6.8.6 粉体的吸湿性	206
5.7.4 pH 值对反应速度的影响	164	习题	207
5.8、催化作用	167	7 溶胶	210
5.8.1 催化作用的基本特征	168	7.1 胶体化学发展简史	210
5.8.2 单相催化反应	169	7.2 胶体化学的研究对象	211
5.8.3 多相催化简介	172	7.3 胶体化学与医药学的关系	211
5.9 光化反应	173	7.4 分散系	212
5.9.1 光化当量定律	174	7.4.1 分散系的概念	212
5.9.2 量子效率	174	7.4.2 分散系的分类	212
习题	175	7.5 溶胶的特征	213
6 表面现象	179	7.6 溶胶的制备与净化	213
6.1 比表面和比表面能	179	7.6.1 制备溶胶的途径和必要条件	213
6.1.1 比表面	179	7.6.2 分散法制备溶胶	214
6.1.2 比表面吉氏函数	180	7.6.3 凝聚法制备溶胶	214
6.1.3 研究表面现象的热力学准则	182	7.6.4 溶胶的净化	215
6.2 铺展与润湿	183	7.7 溶胶的光学性质	216
6.2.1 液体的铺展	183	7.7.1 光的吸收、散射和反射	216
6.2.2 润湿	184	7.7.2 瑞利公式	217
6.3 高分散度对物理性质的影响	185	7.7.3 溶胶的颜色	218
6.3.1 高分散度对微小液滴饱和蒸气压的影响	185	7.7.4 比浊分析法的基本原理	218
6.3.2 高分散度对溶解度的影响	186	7.7.5 超显微镜测定胶体粒子的大小	219
6.3.3 介稳状态	187	7.8 溶胶的动力学性质	219
6.4 溶液表面的吸附	188	7.8.1 布朗运动	219
6.4.1 溶液表面的吸附现象	188	7.8.2 扩散	219
6.4.2 吉布斯吸附等温式及其应用	189	7.8.3 沉降	220
6.5 表面活性剂	190	7.8.4 沉降平衡	221
6.5.1 表面活性剂的分类	191	7.8.5 溶胶的渗透压	222
6.5.2 亲水-亲油平衡值	192	7.9 溶胶的电学性质	222
6.5.3 表面活性剂的作用	193	7.9.1 电动现象	222
6.5.4 混悬液	198	7.9.2 溶胶粒子的带电原因	223
6.6 固-气表面上的吸附	198	7.9.3 胶团的结构	224
6.6.1 物理吸附和化学吸附	199	7.9.4 扩散双电层和溶胶的稳定性	225
6.6.2 固-气表面吸附等温线	199	7.9.5 电泳的计算公式	226
6.6.3 弗劳因特立希经验式	200	7.10 溶胶的稳定性和凝结	227
6.6.4 朗格茂吸附等温式	200	7.10.1 溶胶的动力学稳定性和聚结不稳定性	227

7.10.2 电解质对溶胶凝结的作用	227	8.6.1 粘度的意义和测定方法	248
7.10.3 其他因素对溶胶凝结的影响	230	8.6.2 大分子溶液的粘度	250
习题	230	8.6.3 大分子电解质溶液的粘度	251
8 大分子溶液	232	8.6.4 流变性简介	252
8.1 大分子化合物的结构	232	8.7 凝胶	252
8.1.1 大分子化合物的结构特征	232	8.7.1 凝胶的形成	252
8.1.2 大分子的平均相对分子质量	234	8.7.2 凝胶的结构	253
8.2 大分子溶液	235	8.7.3 胶凝作用和影响因素	253
8.2.1 大分子溶液的基本性质	235	8.7.4 干胶的溶胀和影响因素	254
8.2.2 大分子溶液对溶胶的保护作用	237	8.7.5 离浆和触变	255
8.3 大分子电解质溶液	238	习题	255
8.3.1 大分子电解质的意义	238	附录	257
8.3.2 大分子电解质溶液的电学性质	238	附录一 国际单位制(SI)	257
8.3.3 大分子电解质溶液的稳定性	241	附录二 某些气体的定压热容与温度的 关系	259
8.3.4 蛋白质的缓冲性质	242	附录三 某些有机化合物的标准摩尔燃 烧焓(101 325 Pa, 298.15 K)	260
8.3.5 大分子电解质溶液的相互作用	243	附录四 某些物质的标准摩尔生成焓、 标准摩尔生成吉氏函数、标准 摩尔熵及热容(298.15 K)	260
8.4 董南膜平衡	244	附录五 298 K 时标准电极电位及其温 度系数	263
8.4.1 膜平衡第一类型	244	附录六 希腊字母	264
8.4.2 膜平衡第二类型	245	附录七 国际原子量表(1975)	264
8.4.3 膜平衡第三类型	246		
8.4.4 膜电势	246		
8.5 大分子溶液的渗透压	247		
8.5.1 大分子溶液的反常渗透压	247		
8.5.2 渗透压法测定大分子的平均相对分 子质量	247		
8.6 大分子溶液的粘度	248		

绪 论

0.1 物理化学的研究对象

人们在日常生活中看到的各种自然现象,例如火柴燃烧、电池放电、火药爆炸和水的分解都是化学现象,而伴随发生的力、热、声、光、电却属物理现象。某些在常温常压下不能发生的化学现象,只要适当改变外界物理条件也能发生反应。化学现象和物理现象有不可分割的联系。物理化学就是从观察物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学原理和方法研究各种化学变化,从中找出有关化学变化基本规律的科学。

物理化学主要研究下面三方面的问题:

化学变化的方向和限度问题: 研究在给定条件下反应能否按预期的方向进行,进行到什么程度,温度、压力、浓度等外界物理条件对反应有何影响,如何控制外界物理条件使反应尽可能地向着人们需要的方向进行;研究反应和能量变化的关系,以及给定反应能为人们提供多少能量。

化学反应速度和机理问题: 研究反应历程和反应速度,以及影响反应速度的因素,从而有效地抑制副反应,保证主反应顺利进行。

物质的结构和性能之间的关系问题: 物质的性能决定于它的内部结构。从微观角度深入了解物质内部的结构,即能理解化学反应的本质,以及外部因素对反应的影响。近年来,应用了量子力学、光谱学、统计热力学和光化学等原理和方法,从原子-分子角度有效地解释了各种宏观现象。

0.2 物理化学课程的基本内容

目前物理化学发展很快,分支较多,内容浩如烟海,作为一门课程,只能结合各专业的要求,从中选取适当侧重面予以讲授。对中药专业来说,选择下面七个基本部分作为教学内容。

化学热力学: 阐明物质在化学变化过程中能量转变规律并判断化学变化的方向和限度。

相平衡: 相平衡是热力学的一个分支,通过相图研究各种类型相变化的规律。

电化学: 阐明化学能和电能之间的相互转变规律。

化学动力学: 研究化学反应速度和反应机理,以及各种因素对反应速度的影响。

表面现象: 用热力学原理,阐明任何两相界面上出现的各种吸附过程的特点和规律。

溶胶: 研究分散相粒子在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间的多相分散系的特殊性能。

大分子溶液: 研究大分子溶液的基本性质及规律。

物质结构与中药专业有关的内容已分别在无机化学、有机化学和分析化学中讲授,本课程不再介绍。

0.3 物理化学的研究和学习方法

一般自然科学的研究方法完全适用于物理化学。根据所研究的问题,搜集有关资料,设

计出符合实际的实验方法,使要观察的现象在人为设计的给定条件下得以重现。从分析大量实验结果,找出内部联系的规律,提出假设(即建立模型);然后根据假设(或模型)作逻辑性推理,如这种推理能为实验所验证,假设即上升为理论,可用来解释现象的本质,或用来指导生产,使生产得到发展。

此外,还有专为物理化学研究而特殊设计的研究方法,主要有以下三种:

热力学方法:此法为宏观方法,以大量质点的集合体作为研究对象,并以热力学第一定律和第二定律为基础,讨论体系的各种热力学性质与能量转化形式之间的关系。在一定条件下利用 S 、 A 、 G (熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数)等状态函数判断变化的方向和限度,并导出相平衡和化学平衡的条件。

统计力学方法:此法也是以含有大量质点的体系作为研究对象,用统计学的原理和方法,从微观质点的运动规律推导出体系的宏观性质。

量子力学方法:此法为微观方法,以物质的微粒和波动的二重性及能量转换的量子性为基础,研究原子、分子内的电子运动规律、化学键、分子结构,以及结构和性能之间的关系。

本书的研究内容,以热力学方法为主。

学习物理化学的方法,可因人而异,但务必讲求实效,殊途同归,达到教学大纲的要求。现在提一些原则上可以适用的方法作为参考。

在学习中应自觉地运用辩证唯物主义的思想方法,注意章节之间的联系和具体解决问题的方法。对定律或理论要注意使用条件,不要无限推广应用到尚未被证实的领域中去。对公式要注意推导过程中的思维方法,明确公式的物理意义、使用条件和方法,不要求强记繁复的数学处理。

物理化学不但是一门理论科学,也是一门实验科学,必须重视实验。通过实验掌握基本操作技术,深入理解物理化学的主要原理,了解研究中药所必须的物理化学实验方法。

习题是培养独立思考问题和解决问题的重要环节,通过解题可以衡量自己对课程内容的理解程度,有助于加深对课程内容的理解。因此,解题要求通过思考独立完成。

0.4 物理化学在医药中的应用

在医药学和物理化学建立的初期,仅限于本门学科的发展,随着医疗实践的需要及各部门

药 学 实 践	物理化学理论和操作技术
天然药物的提取和分离,产品的精制,产品的质量分析	热力学、相平衡、溶液、表面现象、胶体化学和大分子溶液的部分理论;溶解、萃取、蒸馏、吸附、层析、结晶、乳化、电泳、粘度测定等操作技术
制订制药工艺流程,选择最佳条件,探索制药反应机理;药物稳定性的研究;药物保存条件和期限的拟定	化学热力学和化学动力学的部分理论;浓度、温度、压力、催化剂等对反应速度影响的实验技术
研究大分子新材料,用于改进剂型,提高疗效	大分子新材料的研制;药物理化性质的测定;药物体内过程的分析技术
药物的配伍;药物的合成	药物的相互作用和溶解性能;物质的结构理论;药物的构效关系

学科研究工作的发展,实现了学科之间的相互渗透,有些问题必须多种学科联合研究才能解决。医和药历来关系密切,于60年代初,大学课程设置中出现了《物理药学》,可见药学与物理化学也是紧密联系着的。上面表格中列举药学实践中经常涉及的物理化学主要理论和操作技术。

物理化学为中药成分提取、分离的可行性提供理论根据;为中药制剂、剂型改进等工艺提供理论基础;并为研究剂型的理化性质、质控指标、药用新材料的研制开拓思路和提供方法。因此,物理化学是中药工作者在业务上不可缺少的工具之一,熟悉它是非常必要的。

1 热力学第一定律与热化学

引言

1.1 热力学研究的对象、内容和方法

热力学是在研究热和功关系的基础上发展起来的科学。迄今它已经发展成为研究自然界一切能量(如热能、电能、化学能、表面能和辐射能等)之间相互转化的规律和能量转化对物质性能影响的一门科学。

热力学的研究建立在热力学第一、第二定律的基础上。这两个定律是人类长期实践和科学研究经验的总结,它们正确性已为无数事实证明。把热力学的这些定律应用到化学过程的研究,就形成了化学热力学,其主要内容是利用热力学第一定律研究化学变化和相变化中热效应的规律,即热化学;利用热力学第二定律解决化学变化与相变化的方向和限度以及建立化学平衡和相平衡的理论。

经典热力学是一个宏观的理论,它所应用的方法是宏观的方法,即研究大量质点所组成的体系,变化前后平衡态宏观性质的改变量与过程发生的可能性、方向和限度间的关系。因此,它不涉及体系所含物质的任何微观性质、过程的变化机理和速度等问题。

近年把统计力学的方法应用到经典热力学中,不仅从体系的质点微观状态出发导出了宏观性质,而且原则上还能预测一些物质的特性,从而发展成为统计热力学。此外,在可逆热力学的基础上结合非平衡态不可逆过程的研究,发展了不可逆热力学。

在中药专业的制药、制剂生产、剂型配制及中药成分的提取和分离等过程中,常遇到一些化学变化和相变化的问题,这些问题都需要应用化学热力学的理论并结合实践中测得的数据来计算解决。

本章以讨论第一定律为主,导出内能和焓的二个状态函数,进而讨论第一定律在化学中的应用——热化学。

1.2 热力学的基本概念

1.2.1 体系与环境

热力学体系是指自然界物质被我们划分出来作为研究对象的那一部分,通常简称体系或系统;与体系密切相关的部分称为环境。体系与环境间有实存的或假想的界面。根据通过界面有无物质和能量(热和功)的交换,体系又可分为:

敞开体系: 通过界面与环境有物质和能量交换的体系。

封闭体系: 通过界面与环境只有能量交换而无物质交换的体系。

孤立体系: 物质和能量皆不通过界面与环境进行交换的体系。

例如,图 1-1 为一绝热箱。箱内有乙醇、乙醇蒸气和空气。若把乙醇作为体系,则乙醇蒸气和空气就是环境。乙醇的液面就是体系与环境实在的界面,乙醇分子通过界面进行蒸

发与凝结,同时有热量交换,故称它为敞开体系。若把乙醇及其蒸气当作体系,则空气为环境。两者之间仅有假想的界面,其间只有热量交换而无物质交换,故称为封闭体系。若把箱内所有物质作为体系,而且与箱外的环境无热、功和物质交换,则称其为孤立体系。

严格地讲,自然界并无绝对不传热的物体,所以也不存在真正的孤立体系。热力学上有时把体系和环境加在一起的总体看作孤立体系。

1.2.2 体系的性质

体系有许多可用实验测量的宏观物理量,如重量、组成、温度、压力、浓度、密度、粘度及表面张力等。通常用这些宏观物理量来描述体系的状态及其变化。因此,这些宏观物理量就称为体系的性质或称热力学变量。根据它们与体系中物质的数量关系可分为两类。

1.2.2.1 广延量 此量的数值与体系中物质的数量成正比。例如,重量、体积、热容及能量等。广延量具有加合性。例如,将两相同体系合成为一大体系,则大体系的重量和体积就是两小体系的重量及体积之和。

1.2.2.2 强度量 此量的数值与体系中物质的数量无关。例如,温度、压力、表面张力、密度、摩尔体积和摩尔热容等。它们不具加合性。如将温度为 298 K 的两杯水混合后,水温仍为 298 K。

体系的广延量与强度量之间存在着一定的关系:

$$\text{广延量(热量, } Q) \div \text{广延量(物质的量, } n) = \text{强度量(摩尔热容, } C)$$

$$\text{强度量(密度, } d) \times \text{广延量(体积, } V) = \text{广延量(质量, } m)$$

1.2.3 状态和状态函数

1.2.3.1 状态 体系的状态就是体系一切性质的总和。当体系的一切性质如组成、重量、温度、压力、体积、密度、粘度、折光率……等,都具有一定数值而且不随时间而变时,体系就处于某一状态。反之,若一个体系处于一定的状态,则该体系的每一理化性质都具有一个确定的数值。当体系的任一性质发生变化,其他性质相应发生变化,体系的状态也就发生改变;若变化后的性质具有另一确定数值时,则体系就处于另一状态。通常把变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。

1.2.3.2 状态函数 实际上,并不需要将体系的全部性质确定后才确定体系的状态。因为体系的各性质间彼此相关,只有几个是独立的,待它们确定后,其余各性质随之而定,体系的状态也就可确定。例如,由实验测知,理想气体的体积 V 、温度 T 、压力 p 和物质的量 n 四个性质之间的关系,就是气体状态方程($V = nRT/p$)所表示的关系。若 n 固定不变, V 、 T 、 p 间只有两个是独立变量,指定 T 、 p 后, V 就确定了。

由上可见,只能从实验来确定体系各性质间的函数关系。通常把体系独立变化的性质称为状态变量(热力学参数或变量),把随状态变量而变的性质称为状态函数。对于一定量的单组分(纯质)均相体系,只要选强度量 T 、 p 两个状态变量,即可确定其状态函数 χ , χ 的表示式如下:

$$\chi = f(T, p) \quad (n \text{ 一定}) \quad (1-1)$$

对于多组分(A 、 B 、 C …)的均相体系,因其性质还与组成有关,所以状态函数表示式应包

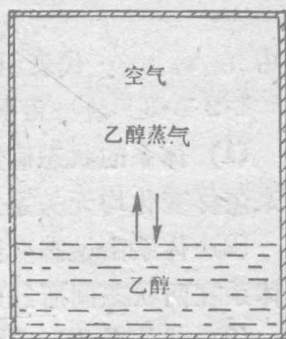


图 1-1 体系与环境的划分

括组成变量。

$$\chi = (T, p, n_A, n_B, n_C \dots) \quad (1-2)$$

式中 $n_A, n_B, n_C \dots$ 代表组分 $A, B, C \dots$ 的物质的量。

1.2.3.3 状态函数的特征 状态函数具有下列特征:

(1) 体系的状态确定后,状态函数就具有一定值,而且是单一值。它与体系如何形成和将来怎样变化均无关系。

(2) 体系由始态变到终态时,状态函数的变化值(差值)仅由体系的始态与终态决定,而与体系在两状态间所经历的任何途径无关。

(3) 若体系从一定状态开始进行变化,经历一循环后,又重新恢复到原来状态(始、终态相同),那么状态函数就没有变化,即其改变值($\Delta\chi$)等于零。

根据以上状态函数的特征,用数学表示时,则状态函数的微小变化必定是全微分。在式(1-1)中状态函数 χ 的全微分,可表示如下:

$$d\chi = (\partial\chi/\partial T)_p dT + (\partial\chi/\partial p)_T dp \quad (1-3)$$

从数学定理已知,任何全微分封闭曲线的积分(环径积分)均等于零。由此可见,经历循环后的状态函数的环径积分也必等于零,即

$$\Delta\chi = \oint d\chi = 0 \quad (1-4)$$

在数学上这种关系的逆定理也是成立的,即当某函数的 $\oint d\chi = 0$, 则 $d\chi$ 一定是全微分,那么此函数必定是状态函数。总之,凡具有以上特征的体系的某性质必定是状态函数。

这里还应当指出,经典热力学指的体系所处的状态(定态)均为平衡态。因为体系处于平衡态时,状态函数才真正具有单一的定值。它不随时间而变。因此,对热力学平衡态的深入理解非常必要。一般来说,体系处于热力学平衡态必须达到三个平衡:力平衡、热平衡和物质平衡(相平衡及化学平衡)。即处于平衡态时,体系各部分的压力、温度和浓度都均匀相等,而且相变化与化学变化均保持平衡不变。

1.2.4 过程与途径

1.2.4.1 过程 体系状态发生任何变化的经过,称为过程。例如纯质只是气、液、固聚集态的变化,称为相变过程;体系只是化学组成发生变化,称为化学过程;在无相变和化学变化时,体系仅发生温度、压力和体积的变化,称为单纯状态变化过程。下面介绍热力学中常见的几个过程。

(1) 定温过程: 过程中体系温度不变(或始、终态温度相同,而中间有波动)并等于环境温度。

(2) 定压过程: 过程中体系压力不变(或始、终态压力相同,而中间有波动)并等于环境压力。

(3) 定容过程: 过程中体系体积始终保持不变。

(4) 绝热过程: 过程中体系与环境没有热量交换,但有功的传递。

(5) 循环过程: 体系经一系列变化又回到原来状态(始态与终态相同)的过程。

1.2.4.2 途径 完成体系的始态到终态过程的具体路线或步骤。完成体系从一个状态变到另一个状态的过程可有许许多个不同途径。例如, 1 mol 气体体系在定温下从始态

(298 K, 1.0×10^6 Pa, 2.48×10^{-3} m³)膨胀到终态(298 K, 1.0×10^5 Pa, 2.48×10^{-2} m³), 可有下列两个途径:

(1) 第一途径: 定温下反抗定外压 1.0×10^5 Pa, 一次膨胀到终态.

(2) 第二途径: 定温下先反抗定外压 5.0×10^5 Pa, 膨胀到中间态, 再反抗定外压 1.0×10^5 Pa, 膨胀到终态.

以上过程的两个途径可图示如下:

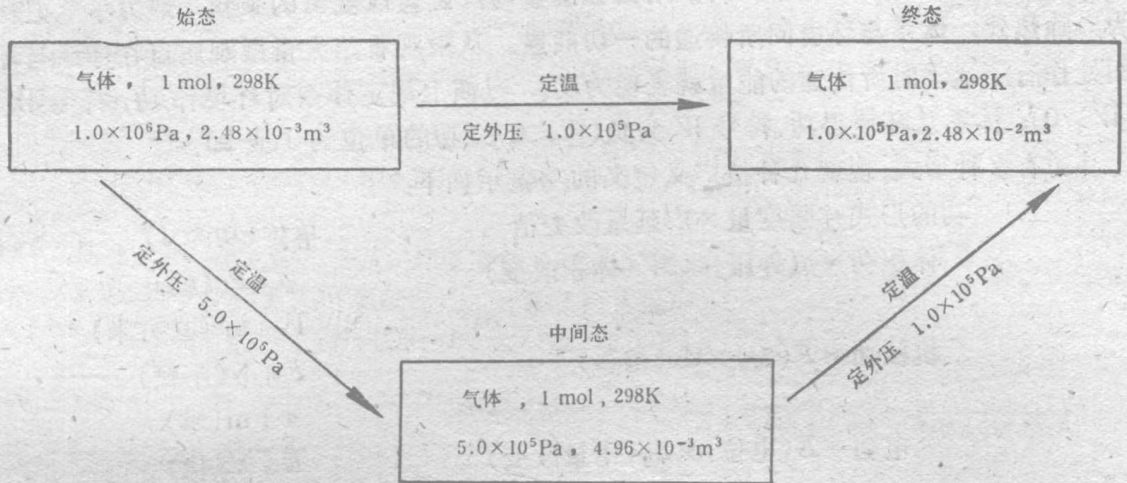


图 1-2 不同途径的示意图

1.2.5 热与功

1.2.5.1 热 热力学上给热的定义是: 凡有温差存在时, 体系与环境所传递(交换)的能量就是热。以符号 Q 来代表, 体系吸热, Q 为正, 体系放热, Q 为负。热的国际单位(SI)是 J 或 kJ。

体系与环境间的热交换是能量传递的宏观形式。从微观角度看, 热的本质是大量微观质点的无序运动。热交换就是在体系与环境间的界面处, 通过大量微观质点无序运动的相互碰撞所进行的能量传递。交换的热量一旦离开界面, 就进入体系(或环境), 变成体系(或环境)的能量。因此, 问“体系(或环境)含有多少热量”并没有意义。

一般体系与环境交换热量, 通过三种过程: 一是均相体系单纯从环境吸热、或向环境放热、使其温度升高或降低的变温过程; 二是体系聚集态改变的相变过程, 体系与环境在定温下进行热交换, 如体系的固-液转化的融化热、液-气转化的气化热、固-气转化的升华热等; 三是在定温下, 体系化学反应过程的吸热或放热的反应热。人体无时无刻不在释放热量, 此热是人体新陈代谢中生化反应所放出的热量。

体系与环境交换的热量随过程途径的不同而不同。例如, 固体 NaOH 溶于水(体系)所产生的热量自然散失在空气(环境)中, 此时体系失去热量, 故 $Q < 0$; 若使该过程在保温瓶(绝热器)中进行, 则在瓶外空气中测不到热量的传出, 表示体系没有把热量传给环境, 所以 $Q = 0$ 。有许多示例同样说明这一问题。由此可见, 虽然体系的始、终态已确定, 但因两种途径不同, 则体系与环境交换的热量(Q)不同。由此说明, 热量不是体系的状态函数, 因它与过程的具体途径有关; 故可称为途径函数。若只知体系的始终态而不知具体途径, 便无法求热量变化的数值。为与状态函数的全微分有所区别, 途径函数的微小变化, 用 δQ 来表示。

例 1-1 求 0.100 kg 冰融化成水时, 从空气(环境)中所吸收的热量。

解: 从化学手册查知, 冰的融化热 $Q_{fus} = 6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知冰的物质的量 $n = m/M(\text{H}_2\text{O}) = (0.100 \text{ kg}) / (0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})$, 冰融化时所吸收的热 Q 为

$$Q = n \times Q_{fus} = \{(0.100 \text{ kg}) / (0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})\} \times (6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 33.38 \text{ kJ}$$

1.2.5.2 功 在物理学上给功下的定义是:

$$\text{功}(W) = \text{外力}(F) \times \text{位移}(\Delta x)$$

在物理化学中把这个定义推广为: 功是强度量与广延量改变值的乘积。热力学上把功定义为: 除热外, 体系与环境间所传递的一切能量。从微观看, 大量微观质点在体系与环境界面处作有序运动时所传递的能量就表现为功。习惯上规定体系对环境做功, 符号 W 为正 ($W > 0$); 体系从环境得功, 符号 W 为负 ($W < 0$)。功的单位为 J 或 kJ。

功有多种形式, 现就几种按广义定义的功表示如下:

功的形式 = 强度量 \times 广延量改变值

体积功 = p (外压) $\times \Delta V$ (体积改变)

机械功 = F (力) $\times \Delta x$ (位移)

电功 = E (电位) $\times \Delta q$ (电量改变)

表面功 = σ (表面张力) $\times \Delta A$ (表面积改变)

单位(功为 J)

p | Pa(帕)

V | m^3 (立方米)

F | N(牛顿)

x | m(米)

E | V(伏)

q | C(库)

σ | N/m(牛每米)

A | m^2 (平方米)

热力学上常把各种形式的功分为两种: 即体积功(W)和非体积功(或其它功)(W')。体积功又因反抗外力时, 体系体积增大或缩小的不同, 而分为膨胀功和压缩功。

体积功的计算如图 1-3 所示。有一带活塞的圆筒, 内盛气体。设活塞的面积为 A , 活塞无重量, 与筒壁也无摩擦力, 在其上的外压力为 p_e 。当气体反抗外力 F (等于 $p_e \cdot A$) 膨胀, 将活塞由位置 x_1 推到 x_2 , 移动了距离 $\Delta x = x_2 - x_1$, 体系体积增大了 $\Delta V = A \cdot \Delta x$ 。因此, 体积功为

$$W = F \cdot \Delta x = p_e \cdot A \cdot \Delta x = p_e \cdot \Delta V \quad (1-5)$$

只有当 p_e 在膨胀过程中始终保持不变(定外压), 式(1-5)才是正确的。若体积膨胀无限小量 dV , 式(1-5)可写为

$$\delta W = p_e \cdot dV \quad (1-6)$$

对于任意体系(不只限于气体), 若体积从体系的始态 V_1 变到终态 V_2 , 则体系总体积功为

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} p_e \cdot dV \quad (1-7)$$

由上式可见, 当 $dV > 0$, 则 $W > 0$, 体系对环境做膨胀功; 当 $dV < 0$, 则 $W < 0$, 环境对体系

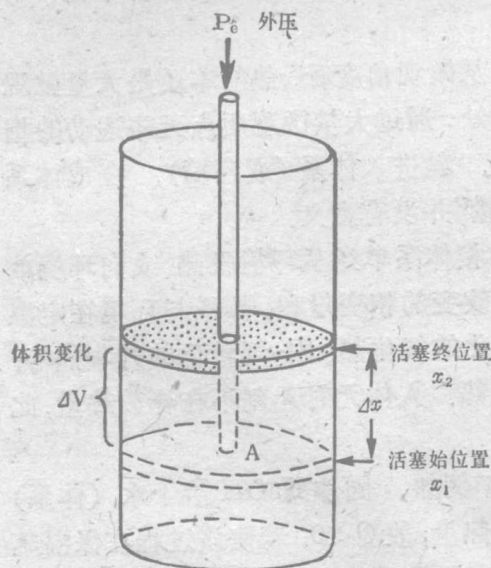


图 1-3 气体膨胀功