

卫生部规划教材

高等医药院校教材
供药学类专业用

物理化学

第三版

鲁纯素 主编

人民卫生出版社



高等医药院校教材

供药学类专业用

物 理 化 学

第 三 版

鲁 纯 素 主 编

马远鸣 (上海医科大学药学院)

鲁纯素 (北京医科大学药学院)

侯新權 (北京医科大学药学院) 编 写

金祖德 (中国药科大学)

胡良才 (沈阳药学院)

詹先成 (华西医科大学药学院)

人 民 卫 生 出 版 社

说 明

这套“普通高等教育医药类规划教材”是卫生部组织编写的规划教材。初版始于1978年，迄1983年出齐。1985年至1989年进行了第二轮修订。这次第三轮修订工作是1990年开始的。由于出版单位和课程设置的变动，故新版教材的版次略有不同，多数为第三版，少数为二版和一版，请读者注意。本教材紧密结合药学专业培养目标要求，着重基础理论基本知识，亦反映本学科的新发展。本教材可供药学及相关专业选用。全套教材现为19种，均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材名录如下：

- | | | |
|-------------------|-----|----|
| 1 《高等数学》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 2 《医药数理统计方法》(第二版) | 方积乾 | 主编 |
| 3 《物理学》(第二版) | 王鸿儒 | 主编 |
| 4 《物理化学》(第三版) | 鲁纯素 | 主编 |
| 5 《无机化学》(第二版) | 王 夔 | 主编 |
| 6 《分析化学》(第三版) | 孙毓庆 | 主编 |
| 7 《有机化学》(第三版) | 廖清江 | 主编 |
| 8 《人体解剖生理学》(第三版) | 钱梓文 | 主编 |
| 9 《微生物学》(第三版) | 王道若 | 主编 |
| 10 《生物化学》(第三版) | 陈琼华 | 主编 |
| 11 《药理学》(第三版) | 竺心影 | 主编 |
| 12 《药物分析》(第三版) | 安登魁 | 主编 |
| 13 《药用植物学》(第二版) | 沈联德 | 主编 |
| 14 《生药学》(第二版) | 徐国钧 | 主编 |
| 15 《药物化学》(第三版) | 李正化 | 主编 |
| 16 《天然药物学》(第二版) | 姚新生 | 主编 |
| 17 《药剂学》(第三版) | 奚念朱 | 主编 |
| 18 《中医学基础》(第三版) | 李向中 | 主编 |
| 19 《药事管理学》 | 吴 蓬 | 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版，新华书店总店科技发行所发行。

全国药学专业教材评审委员会

主任委员：彭司勋

副主任委员：郑 虎

委 员：王 夔 安登魁 胡 晋 奚念朱 楼之岑 龙 焜

秘 书：翁玲玲

编写说明

根据卫生部和国家医药管理局“关于修订高等医药院校药学专业教材的意见”的精神，在几年来使用第二版教材实践的基础上，进行了物理化学（第三版）的编写。根据课程的性质、培养目标及教学时数缩减的情况，对教材内容进行了精选和压缩。将第二版教材的十章，压缩为八章，删掉了第一章气体及第十章统计热力学初步，其它八章的次序未变，内容则有增有减，如在热力学中增加了稀溶液依数性质的讨论。

书中习题又重新进行了精选和补充，附有答案。索引具有英中名词对照。原二版中某些常用物理化学的数据作为附录列出。

本教材的绪论及第一章由鲁纯素编写，第二章、第三章由侯新樸编写，第四章由金祖德编写，第五章由胡良才编写，第六章由詹先成编写，第七章、第八章由马远鸣编写。

在讨论第三版教材编写大纲时，曾得到了部分兄弟院校的热情帮助，对此版教材的编写提出了宝贵的意见和建议，这里谨致以深切的谢意，北京医科大学鲁先道副教授对此版教材的修订作了很多工作，特此表示感谢。庞貽慧教授主编的第二版教材为本次编写提供了基础，对此我们对二版教材原所有编者也表示由衷的感谢。

由于编者水平所限，书中错误和缺点在所难免，我们诚恳地希望使用本书的老师和同学们提出批评指正。

编 者

1991年12月

目 录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的研究对象及其内容	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	1
§ 0.3 物理化学的发展及其重要作用	2
第一章 热力学第一定律和热化学	3
§ 1.1 引言	3
一、化学热力学	3
二、热力学的研究方法和局限性	4
§ 1.2 热力学基本概念	4
一、体系和环境	4
二、体系的性质	5
三、热力学平衡态	5
四、状态函数与状态方程	5
五、过程和途径	7
六、功和热	7
§ 1.3 热力学第一定律——能量守恒定律	9
一、内能	10
二、热力学第一定律的数学表达式	10
三、内能是状态函数	10
四、可逆过程和最大功	10
§ 1.4 焓	15
§ 1.5 热容	16
一、恒容热容与恒压热容	16
二、热容与温度的关系	17
§ 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	18
一、理想气体的内能和焓只是温度的函数	18
二、理想气体的 C_p 与 C_v 的差值	19
三、 R 值的求取	21
四、理想气体的绝热过程	22
§ 1.7 热力学第一定律对实际气体的应用	26
一、节流膨胀——焦耳-汤姆逊效应	26
二、节流膨胀是恒焓的过程	26
三、焦耳-汤姆逊系数	27
§ 1.8 热化学	29
一、化学反应热效应	30
二、热化学方程式的写法	31
三、反应热的测量	32

四、盖斯定律	33
五、各种反应热	34
六、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	41
本章基本要求	44
习题	45
第二章 热力学第二定律	49
§ 2.1 自发变化的方向和限度	49
§ 2.2 热力学第二定律	50
§ 2.3 卡诺循环和热机效率	50
§ 2.4 熵	53
§ 2.5 热力学第二定律数学表示式——克劳修斯不等式	54
§ 2.6 熵变的计算	56
一、等温过程中熵变的计算	57
二、变温过程中熵变的计算	59
§ 2.7 熵的物理意义	61
一、熵是体系紊乱程度的度量	61
二、熵与热力学概率	62
三、熵与生命	63
§ 2.8 亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能	64
一、亥姆霍兹自由能	64
二、吉布斯自由能	65
§ 2.9 过程方向及平衡的判据	66
§ 2.10 热力学函数间的关系	67
一、基本公式	67
二、麦克斯韦关系式	67
§ 2.11 热力学第三定律及规定熵	68
一、热力学第三定律	68
二、规定熵	69
§ 2.12 ΔG 的计算	71
一、理想气等温变化中的 ΔG	71
二、相变过程 ΔG	72
三、化学变化的 ΔG	73
四、 ΔG 与温度的关系——吉布斯—亥姆霍兹公式	74
§ 2.13 多组分体系偏摩尔量与化学势	76
一、偏摩尔量的定义	76
二、偏摩尔量的集合公式	77
三、偏摩尔量的求法	77
四、化学势及组成可变体系的热力学基本方程	79
五、化学势与温度、压力的关系	80
六、化学势在相平衡中的应用	81
§ 2.14 混合气体中各组分的化学势	82

一、理想气	82
二、实际气体	82
§ 2.15 溶液中各组分的化学势	83
一、理想溶液	83
二、稀溶液	83
三、非理想溶液	85
§ 2.16 稀溶液的依数性	87
一、凝固点降低和沸点升高	87
二、渗透压	89
本章基本要求	91
习题	92
第三章 化学平衡	95
§ 3.1 化学反应的平衡条件与亲和势	95
一、化学反应的平衡条件	95
二、化学反应的亲和势	98
§ 3.2 化学反应的平衡常数和等温方程式	98
一、平衡常数的热力学推导	98
二、化学反应等温方程式	99
§ 3.3 平衡常数的表示式	100
一、气体反应	100
二、液相反应	101
三、多相反应	102
§ 3.4 平衡常数的测定和平衡转化率的计算	102
一、平衡常数的测定	102
二、平衡转化率的计算	103
§ 3.5 标准状态下反应的吉布斯自由能变化及化合物的标准生成吉布斯自由能	105
一、标准状态下反应的吉布斯自由能变化 $\Delta G_{T,m}^{\ominus}$	105
二、化合物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta G_{f,m}^{\ominus}$	106
§ 3.6 温度对平衡常数的影响	107
§ 3.7 其它因素对平衡的影响	110
一、压力对化学平衡的影响	110
二、惰性气体对化学平衡的影响	112
§ 3.8 反应的耦合	113
本章基本要求	114
习题	114
第四章 相平衡	116
§ 4.1 化学势在多相平衡中的应用	116
§ 4.2 相律	117
一、相	117
二、物种数与组分数	117

三、自由度·····	119
四、相律的推导·····	119
§ 4.3 单组分体系·····	121
一、水的相图·····	121
二、克劳修斯-克拉贝龙方程·····	123
§ 4.4 二组分理想溶液的气液平衡体系·····	127
一、理想溶液与拉乌尔定律·····	127
二、理想溶液的 p - x (y) 图·····	128
三、杠杆规则·····	130
§ 4.5 非理想的完全互溶双液体系·····	131
一、正偏差与负偏差·····	131
二、 p - x 图与 T - x 图·····	132
三、蒸馏与精馏原理·····	135
四、萃取蒸馏与恒沸蒸馏·····	138
§ 4.6 部分互溶的双液体系·····	140
一、部分互溶液体的相互溶解度·····	140
二、部分互溶溶液的蒸馏·····	142
三、不互溶的液-液体系——水蒸气蒸馏·····	144
§ 4.7 二组分固-液平衡体系·····	146
一、简单低共熔相图·····	146
二、生成稳定化合物的相图·····	151
三、生成不稳定化合物的相图·····	152
四、固态部分互溶的体系·····	153
§ 4.8 三组分体系的相平衡·····	155
一、等边三角形组成表示法·····	155
二、三组分水盐体系·····	157
三、部分互溶的三液体系·····	158
四、分配定律与萃取·····	159
本章基本要求·····	163
习题·····	163
第五章 电化学 ·····	167
§ 5.1 电解质溶液的导电性质·····	167
一、电解质溶液的导电机理·····	167
二、法拉第定律·····	168
三、离子的迁移·····	169
§ 5.2 电解质溶液的电导·····	172
一、电导·····	172
二、比电导·····	172
三、摩尔电导·····	173
四、电导的测定及比电导、摩尔电导的计算·····	174
五、摩尔电导与浓度的关系·····	175
六、离子独立运动定律·····	176

§ 5.3 电导测定的应用	177
一、测定水质纯度	177
二、测定弱电解质的电离度及电离常数	177
三、测定难溶盐的溶解度	178
四、电导滴定	179
§ 5.4 强电解质溶液理论	180
一、溶液中电解质的平均活度和平均活度系数	180
二、离子强度	183
三、强电解质溶液理论——离子互吸理论	184
§ 5.5 原电池	187
一、化学反应与电池	187
二、可逆电池与不可逆电池	187
三、电池的书写方式	188
§ 5.6 电动势产生的机理	189
一、电极与溶液界面间的电位差	189
二、接触电位差	190
三、液体接界电位及盐桥	190
§ 5.7 电池电动势的测定方法	191
一、对消法（补偿法）测电池电动势的原理	191
二、标准电池	192
§ 5.8 可逆电池电动势与电池反应中各物质活度的关系——Nernst 方程式	193
§ 5.9 可逆电池热力学	194
一、由可逆电池的电动势计算电池反应的 Gibbs 自由能的变化	194
二、由电池电动势的温度系数计算电池反应的熵变	194
三、由电池电动势及电动势温度系数计算电池反应的焓变	195
四、计算可逆电池放电时的反应热	195
§ 5.10 电极电位	197
一、标准氢电极	197
二、任意电极的电极电位	197
三、电极电位的 Nernst 方程式	198
§ 5.11 电极的种类	201
一、第一类电极	201
二、第二类电极	201
三、第三类电极——氧化还原电极	203
四、第四类电极——离子选择电极	204
§ 5.12 电池的类型	205
一、化学电池	205
二、浓差电池	206
§ 5.13 标准电极电位与电池电动势测定的应用	207
一、判断化学反应的方向	207
二、求氧化还原反应的平衡常数	208
三、求电池的标准电动势及离子平均活度系数	209

四、求难溶盐的溶度积	211
五、测定溶液的 pH 值	212
六、电位滴定	213
§ 5.14 电极的极化和过电位	213
一、分解电压	213
二、极化作用和过电位	214
本章基本要求	219
习题	220
第六章 化学动力学	223
§ 6.1 反应速率的表示方法及其测定	223
一、反应速度的表示方法	223
二、反应速率的测定	224
§ 6.2 基元反应与反应分子数	225
一、计量方程与机理方程	225
二、基元反应与总包反应	225
三、反应分子数	226
§ 6.3 反应速率方程与反应级数	226
一、基元反应的速率方程——质量作用定律	226
二、反应速率常数和反应级数	227
§ 6.4 简单级数反应的速率方程	229
一、一级反应	229
二、二级反应	232
三、零级反应	237
四、简单级数反应的速率方程比较	237
§ 6.5 反应级数的确定	238
一、积分法	238
二、微分法	239
三、半衰期法	240
§ 6.6 温度对反应速率的影响与活化能	241
一、阿仑尼乌斯经验公式	241
二、活化能	245
§ 6.7 典型的复杂反应和链反应	246
一、对峙反应	246
二、平行反应	249
三、连续反应	251
四、链反应	254
§ 6.8 光化反应	256
一、光化反应的特点	256
二、光化学定律	257
三、量子效率	258
§ 6.9 反应机理的确定	259

§ 6.10 溶液中的反应	262
一、溶剂的极性	262
二、溶剂的介电常数	263
三、离子强度	263
§ 6.11 催化作用的基本概念	263
§ 6.12 酸碱催化与络合催化	267
一、酸碱催化	267
二、络合催化	270
§ 6.13 碰撞理论	272
§ 6.14 过渡态理论	275
§ 6.15 近代化学动力学知识简介	279
一、快速反应研究技术	279
二、分子反应动态学	280
本章基本要求	284
习题	284
第七章 表面现象	289
§ 7.1 表面积与表面自由能	289
一、表面积	289
二、表面 Gibbs 自由能	290
三、表面能的热力学关系式	292
§ 7.2 曲面的附加压力和蒸气压的影响	293
一、曲面附加压力	293
二、粒子大小与蒸气压的关系	295
三、粒子大小与溶解度的关系	296
四、亚稳定状态与新相种子的形成	296
§ 7.3 铺展与润湿	298
一、液体的铺展	298
二、固体的润湿	299
§ 7.4 溶液表面吸附现象	302
一、表面张力等温线	302
二、表面张力等温式	303
三、吉布斯吸附等温式	303
§ 7.5 溶液表面吸附层结构	308
§ 7.6 表面活性剂的种类与结构性能	309
§ 7.7 表面活性剂的几种独特作用	314
一、润湿与去润湿作用	314
二、乳化与破乳	315
三、发泡与消沫	315
四、增溶作用	316
§ 7.8 固体界面吸附等温线与等温式	316
一、固体表面吸附等温线	317

二、固体表面吸附等温式	317
§ 7.9 气-固界面吸附理论	318
一、单分子层吸附理论——朗格茂吸附式	318
二、多分子层吸附理论——BET吸附式	320
§ 7.10 固体-溶液的吸附	321
本章基本要求	322
习题	322
第八章 胶体	325
§ 8.1 分散系分类及其基本特性	325
一、分散系的分类	325
二、基本特性	326
§ 8.2 溶胶的制备与净化	326
一、分散法	326
二、凝聚法	328
三、均匀胶体的制备	330
四、溶胶的净化	330
§ 8.3 胶体的动力性质	331
一、扩散与扩散系数	331
二、布朗运动	331
三、沉降速度与沉降平衡	332
四、离心沉降速度与离心沉降平衡	333
§ 8.4 胶体的光学性质	334
一、光的散射	334
二、雷利散射公式	334
三、溶胶的颜色	335
四、显微镜法测定胶粒大小	335
五、激光散射法测粒子大小	336
六、电子显微镜测胶粒大小	337
§ 8.5 胶体的电学性质	337
一、电动现象	337
二、双电层理论	339
§ 8.6 胶体的稳定性	342
一、胶团结构	342
二、溶胶的稳定因素与规则	342
三、溶胶稳定理论	343
四、溶胶的保护作用与敏化作用	344
§ 8.7 高分子溶液的性质	345
一、高分子溶液的特性	345
二、高分子化合物结构特点	346
§ 8.8 高分子化合物的平均摩尔质量及其测定方法	348
一、高分子化合物的平均摩尔质量	348
二、高分子化合物的平均摩尔质量测定方法	349

§ 8.9 高分子溶液的流变性	352
一、牛顿型	353
二、塑流型	353
三、假塑型	353
四、胀流型	354
五、触变流型	354
§ 8.10 高分子电解质溶液	354
一、高分子电解质溶液分类	354
二、高分子电解质溶液的电性	354
三、高分子电解质溶液的粘度特性	356
四、高分子电解质溶液的唐南平衡与渗透压	357
§ 8.11 凝胶与胶凝	359
一、凝胶的分类	359
二、凝胶的性质	359
本章基本要求	362
习题	362
附录 1 一些物质在 101.325kPa 下的摩尔等压热容	364
附录 2 一些物质的热力学函数	366
附录 3 一些有机物的标准摩尔燃烧焐值	367
附录 4 本书用的符号名称一览表	368
索引	371

绪 论

§ 0.1 物理化学的研究对象及其内容

化学和物理是紧密相连的,任何一个化学变化的过程总是伴随各种物理变化过程。如发生化学反应时,常伴随有体积、压力的变化,热量的吸收或放出,以及光效应、电效应等。同时温度、压力、光、磁场等物理因素又影响化学变化的发生和进行。另一方面,从微观的物理运动形态考虑,分子中电子的运动,原子的转动、振动,分子中原子间的相互作用力等等又直接决定了化学反应的能力。所有这些均说明物理现象和化学现象是紧密地联系着的,因此物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上也主要是采用物理学中的方法。

物理化学的研究内容,主要包括三个方面:

一、化学变化的方向和限度 一个化学反应在指定的条件下能否按预定的方向进行?进行到什么程度为止?外界条件如温度、压力、浓度等对化学反应的方向和平衡位置有什么影响?这些问题的研究,是属于化学热力学的范畴,它主要解决化学变化的方向性以及平衡有关的一些问题。

二、化学反应的速率及机理 一个化学反应的速率有多快,反应是如何进行的?外界条件(如温度、浓度、催化剂),对反应速率和反应机理有何影响?怎样才能有效地控制化学反应?这些问题的研究是属于化学动力学的范畴,它主要是研究反应速率和机理。

三、物质结构与性能之间的关系 物质的性能是由物质内部结构所决定的,深入了解物质内部的结构,不仅可以认识化学变化的内因,并且可以改变外界条件,使其结构发生变化。如研究高分子性能和结构关系,为合成各种特殊需要的高分子材料提供基础。这部分的研究是属于物质结构的研究范畴,它主要是从微观角度研究有关反应的本质问题。

以上三个方面是相互联系的,是物理化学研究的主要内容。

§ 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支,因此它的研究方法和自然科学中其他学科的研究方法有着共同之处,符合实践——理论——实践的认识过程。

科学研究的方法,首先是观察各种现象,或在一定条件下进行科学实验,从大量的科学实验事实和生产实践的知识中,总结出它的规律性,以一定的形式进行表达,这就是定律。此时尚不能认识这些规律的本质和内在原因。为了说明这种规律的内因,就需要根据已知的实验事实,通过思维,提出假说,来说明规律的内因,根据假说可以进一步预测新的性质和规律,并有针对性地设计新的科学实验,如果所得推论以及新的实验结果与客观事实相符,则假说就能成为理论。任何理论在形成之后,都必须继续受实践的考验,才能不断地充实和发展,实践是检验真理的唯一标准。

物理化学的研究方法,除必须遵从一般的科学方法以外,还有其特殊的方法,那就

是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

热力学方法是宏观的方法，它经过严密的逻辑推理，建立了一些热力学函数，用于判断变化的方向，并找出平衡的条件。它在处理问题时，不必知道研究对象的内部结构及过程的细节，只需知道其变化的始态和终态，通过宏观性质的变化可预测变化进行的可能性及方向性。这个方法应用于热力学、化学平衡、相平衡、电化学及表面化学等学科的研究。但这种方法不能揭露事物的本质，以及变化的速率及机理。

量子力学方法是微观的方法，它以微观粒子（分子、原子、电子等）能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础，研究微粒运动规律。它已成功地应用于物质结构的研究，也已被用来揭示化学反应的机理。

统计力学方法是以几率定律为基础，研究大量质点的运动规律，它也是微观的方法。它利用统计的方法探讨体系的宏观物理性质。在物理化学中，它沟通了宏观和微观领域，对物质的宏观性质给以更深刻的说明。现在，统计力学方法已广泛应用于物理化学的各个部分。

这三种方法各有特点，适用的范围也不尽相同，各有其局限性，但在解决问题时是相互补充的。在本课程中，主要是介绍热力学方法，量子力学方法则在结构化学中讲授。

在实验方面，物理化学主要是应用物理学的实验方法，如电化学中电导及电动势的测定，各种光谱的测定，旋光及折射率的测定，热效应、表面张力、粘度的测定等都是物理学的实验方法。

§ 0.3 物理化学的发展及其重要作用

近几十年来，各类自然科学发展十分迅速而深入。化学与相邻学科间的关系发生了根本性的变化。物理学为人们提供了一些基本原理、方法和强有力的测试手段，大大扩展了化学的实验领域，化学理论在计算机科学发展的帮助下迅速发展。分子生物学的发展，要求化学从分子水平对生命及生物的各种现象加以说明和解释。客观条件的改变以及化学自身学科的进展，使得近代化学具有明显的发展趋势和特点，主要是，从宏观到微观，从体相到表相，从静态到动态，从定性到定量，从单一学科到边缘学科，从平衡态的研究到非平衡态的研究。在了解化学发展趋势和特点之后，可对物理化学在整个化学学科中的地位和作用，有更加明确的认识。

近年来，药学已逐渐由经验科学向理论科学发展，药学与物理化学之间的关系更加紧密。从天然药物中分离提取有效成分的研究，需要应用有关蒸馏、萃取、吸附、乳化等原理和方法，则需要运用溶液、表面现象及胶体化学等物理化学知识。

在药物生产中，一个重要的问题是选择工艺路线，提高生产率，这就需要研究反应速率及机理，需要化学动力学的基本原理和方法。另外，在药物稳定性的研究、药物的体内代谢（吸收、分布、转化、排泄）即药代动力学研究等也均需应用有关化学动力学的原理和方法。

总之，物理化学的理论与实验方法已渗透到药学学科各个领域，为药学的发展提供了理论与实验的重要基础。药学专业学生在学习物理化学课程时，要牢记理论与实践的辩证关系，将学到的有关物理化学的理论与实验方法，运用于解决药学生产实践和科研中提出的各种问题。

第一章 热力学第一定律和热化学

§ 1.1 引言

热力学 (Thermodynamics) 的形成经历了一个漫长的时期, 在发展初期, 只是研究热和功之间相互转换的关系, 这些问题是随着蒸气机的发明和使用而被提出的, 随着电能、化学能、辐射能及其它形式能量的发现和研究, 也逐渐归纳入热力学的研究范围。概括地说, 热力学是研究能量互相转换过程中所应遵循的规律的科学。它是研究自然界中与热现象有关的各种状态变化和能量转化规律的一门科学, 它是物理学的一个组成部分。直到十九世纪中叶, 才建立了热力学的科学理论。

焦耳 (J. P. Joule) 建立了能量守恒定律, 即热力学第一定律 (the first law of thermodynamics)。开尔文 (L. Kelvin) 和克劳修斯 (R. Clausius) 建立了热力学第二定律 (the second law of thermodynamics)。这两个定律组成了完整的热力学体系, 是热力学的基础。它们有着牢固的实验基础, 这两个定律不能从逻辑上或理论上得到证明, 但其正确性已经被无数次的客观实验所证实, 是物理化学中最基本的定律。在本世纪初又建立了热力学第三定律 (the third law of thermodynamics)。热力学第三定律的基础不像第一和第二定律那么广泛, 但它对化学平衡的计算, 具有重要的意义。

一、化学热力学

将热力学的基本原理应用于化学现象及与化学有关的物理现象的研究, 就称为化学热力学 (chemical thermodynamics)。化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算化学变化中的热效应, 利用热力学第二定律来计算化学变化的方向和限度, 特别是化学反应的可能性以及平衡条件的预示。任何一个化学变化或相变化, 都同时伴随有能量的变化, 而且大都有热量的释放或吸收。如氢和氧化合生成水, 同时放出热量, 水蒸发变成水蒸气, 同时吸收热量等。将热力学第一定律和第二定律这两个能量变化的基本定律应用于化学变化及相变化, 由此找出在一定条件下, 热平衡、化学平衡及相平衡的规律, 是化学热力学的基本内容。

将热力学定律应用于热平衡、化学平衡及相平衡, 对于生产实践、科学研究以及化工设计均有指导意义。如在新化学产品的研制中, 有关反应的变化方向及限度, 显然是十分重要的。在上世纪人们曾试图以石墨制造金刚石, 但无数次的实验均失败了, 通过热力学的计算, 要想实现这个化学变化, 只有当压力超过大气压力 15000 倍时, 石墨才能转变成金刚石, 现在已实现了这个转变的过程。药物也是化学产品, 因此对于药物的合成, 可通过热力学的计算, 得出在一定条件下某药物合成的可能性及最高的产率。另外在药物制剂工作中, 如何保持药物的稳定性, 也涉及到有关热平衡、化学平衡及相平衡的问题。因而在药物生产过程中, 温度和压力的控制, 各种制剂剂型的研制, 有关溶剂的合理选择, 分馏与结晶方法的确定, 以及药物的消毒、灭菌等都需要热力学这个重要的工具。结合药学专业工作的需要, 本教材将化学热力学分为四个部分进行讲述:

1. 热力学第一定律和热化学, 将热力学基本概念和热力学第一定律应用于化学变化, 以及化学变化的热效应。

2. 热力学第二定律及多组分体系的热力学, 重点讨论在一定的条件下, 变化方向的判据。熵、自由能、偏摩尔数量等的意义及计算, 用化学势讨论平衡问题等。

3. 化学平衡, 对于化学变化的方向和限度进行讨论, 如何改变条件控制反应的限度, 如何提高产率以及如何使反应更趋于完全。

4. 相平衡, 对于相变化的方向及限度进行讨论, 导出相律, 以及对数种典型相图的分析。

二、热力学的研究方法和局限性

热力学的研究方法是一种演绎的方法, 是严格的数理逻辑的推理方法, 其方法有以下几个特点。首先, 热力学的研究对象是大数量质点的集合体, 讨论具体对象的宏观性质, 所得到的结论具有统计平均的意义, 对于物质的微观性质, 即个别或少数质点, 如分子或原子的行为, 无法给出回答。其次, 热力学方法只需知道研究对象的始态和终态, 以及过程进行的外界条件, 就可进行计算和判断, 无需知道研究对象的微观结构和反应机理。这两个特点既决定了它的优点又决定了它的局限性。如热力学方法只能告诉我们, 在某种条件下, 某个变化是否能够发生, 进行到什么程度, 但不能说明变化发生的原因以及变化所经历的过程。第三, 在热力学研究的变化中, 没有时间的概念, 它不涉及变化过程所进行的速度问题。因此, 热力学的研究方法, 只能告诉我们变化过程能否自发进行, 进行到什么程度为止, 至于此过程何时能发生, 进行的速度如何, 热力学方法则无法预测。尽管热力学方法有这些局限性, 但它仍是一种非常有用的理论工具, 因为热力学有着极其牢固的实验基础, 具有高度的普遍性及可靠性, 处理问题的方法是极其严谨的。如热力学已指出在某种条件下, 某种反应不能发生, 则在该条件下即可不必进行试验。又如热力学结果表明, 某反应在指定条件下可能发生, 那么人们就可以努力将这个可能性变为现实性, 当然需要各方面的知识去配合。综上所述的特点既是热力学方法的优点又是它的局限性。

§ 1.2 热力学基本概念

一、体系和环境

当用热力学方法研究问题时, 首先要确立研究的对象, 把将要研究的一部分物质从其余的物质之中划分出来, 这种划定了的研究对象就称为体系 (system)。热力学的体系都是由大量物质微粒组成的宏观的有限的体系。在体系之外而又与体系有密切关联的部分则称为环境 (surroundings)。体系与环境之间, 一定有一个边界, 这个边界可以是实在的, 也可以是想象的。根据体系和环境之间交换物质和能量的情况不同, 可以区分为三种不同的热力学体系。

1. 孤立体系 (isolated system), 体系与环境隔绝, 完全不受环境影响的体系, 即与环境之间, 既无能量交换, 也无物质交换的体系, 称为孤立体系。

2. 封闭体系 (closed system), 体系与环境之间无物质交换, 但有能量的交换。

3. 敞开体系 (open system), 体系与环境之间既有物质交换, 又有能量交换。

举例来说, 一个具有隔热盖子的保温瓶, 内装有热水。现以瓶内的热水为体系, 瓶加盖使水不能蒸发, 保温性能良好使热不致散失, 则形成孤立体系; 瓶加盖使水不能蒸发, 但保温性能不好, 热可以传出而散失, 是封闭体系; 打开盖子瓶中热水可以蒸发,