

高等学校教材

基础化学

► 马荔 陈虹锦 主编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

基础化学

马 荔 陈虹锦 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学/马荔, 陈虹锦主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-7356-9

I. 基… II. ①马…②陈… III. 化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 066651 号

高等学校教材

基础化学

马荔 陈虹锦 主编

责任编辑: 宋林青 唐旭华

文字编辑: 陈雨

责任校对: 顾淑云 边涛

封面设计: 潘峰

化学工业出版社

教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 30¼ 字数 810 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7356-9

定价: 46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

主 编

马 荔 陈虹锦

其他编写人员

张 卫 李 梅 苏跃增 李江波

前 言

基础化学是农、生、医、药、环境、材料等相关学科的学科基础，该系列课程的学习对于这些学科的学生在专业知识学习过程中和在今后工作中所起的作用是毋庸置疑的。随着教学改革、学分制体系的引入和综合素质教育的深入，基础化学课程及相关实验的课时与教学要求及教学内容的矛盾日益突出。如何在降低教学要求的前提下缓解这一矛盾，一直是我们的基础化学教学工作者努力的方向。

综合考虑各种因素，我们认为在基础化学总课时减少和实验教学课时不减的前提下，一般采取以下措施：其一是通过先进的多媒体辅助教学技术提高课堂教学效率；其二是针对不同的专业对基础化学课程的要求及应用方向，适当整合课程体系的内容，使其更合理、连贯、有效。

《基础化学》一书正是在以上想法的基础上着手编著的。该教材将原有的“无机化学”、“有机化学”、“分析化学”、“物理化学”的内容进行了有机整合，去除了其中重复的部分，有效地缩短了相应的系列课程的教学时间。

另外，本教材不同于目前国内的《普通化学》教材，它着重添加了“分析化学”和“有机化学”的内容；也不同于国外相应的教材，有一定的深度。

本书的宗旨是力争使学生掌握基础化学的基本概念和思想，在尽可能短的篇幅内将化学专业学生所要求掌握的基础知识以通俗易懂的方式加以介绍，扩展相关专业学生的视野。

参加本书编写工作的有张卫（第1、2、3章），李江波（第5、6、7、8章），陈虹锦（第9、10、15章），李梅（第11、12、13、14章），马荔（第4、16、17、18章），苏跃增（第19章），全书由马荔统稿。

在本书的编写过程中，上海交通大学化学化工学院化学系的很多老师都给予了无私的帮助，谨此表示诚挚的谢意。特别感谢黄孟娇老师对有机化学部分的编写提出了宝贵意见并帮助审稿。

因编者水平有限，本教材定会存在缺点和不足，诚恳希望读者批评指正。

作者的联系方式：mali@sjtu.edu.cn

编 者

2005.6 于上海

内 容 提 要

本书是在多年基础化学教学的基础上编写的,按照突出重点、结合实际、培养能力、便于自学、便于教师选取教学内容的原则编写而成。

本书包括化学原理、结构化学、溶液中的化学平衡、元素化学、分析化学、有机化学和附录七部分。共分19章,第1章至第8章为化学原理部分,即化学热力学初步、热力学第二定律、化学反应进行的程度和化学平衡、化学反应速率、相平衡热力学、相平衡状态图、界面化学、胶体化学;第9章至第10章为结构化学部分,即原子结构和元素周期律、化学键与分子结构;第11章至第14章为溶液中的化学平衡部分,即溶液中的酸碱平衡、溶液中的沉淀溶解平衡、配位化合物与配位平衡、氧化还原反应与电化学;第15章为元素化学,第16章至第18章为分析化学部分,即分析化学概论、化学分析中的化学平衡处理方法、滴定分析的基本原理;第19章为有机化学与有机化合物。

本书可作为化学近源专业类的基础化学课程或普通化学课程的教材,也适用于化学远源专业的学生(如机、电等)以及对化学感兴趣的学生自学。

目 录

第 1 章 化学热力学初步 1

1.1 基本概念 1

1.1.1 体系和环境 1

1.1.2 状态和状态函数 2

1.1.3 过程和途径 2

1.1.4 热力学平衡 3

1.1.5 热量与功 3

1.2 热力学第一定律 4

1.2.1 热力学第一定律的内容 4

1.2.2 热力学能 4

1.2.3 热力学第一定律的数学表达式 5

1.2.4 不同途径的功 5

1.2.5 可逆过程 6

1.2.6 恒容及恒压条件下的热 8

1.2.7 理想气体的内能和焓 9

1.2.8 热容 10

1.2.9 理想气体的绝热过程 12

1.3 热化学 15

1.3.1 化学反应的热效应 15

1.3.2 化学反应热效应的测定 16

1.3.3 化学反应进度 16

1.3.4 热化学方程式 17

1.3.5 盖斯定律 18

1.3.6 生成热 18

1.3.7 燃烧热 19

1.3.8 反应热与温度的关系——基尔霍夫公式 21

习题 23

第 2 章 热力学第二定律 25

2.1 自发过程的共同特征 25

2.2 热力学第二定律 26

2.3 卡诺循环与卡诺定理 27

2.3.1 热机效率与卡诺循环 27

2.3.2 卡诺定理 29

2.4 状态函数熵 30

2.4.1 可逆过程的热温商及熵函数的导出 30

2.4.2 热力学第二定律的数学表达式——克劳修斯 (Clausius) 不等式 31

2.5 熵增原理 32

2.6 熵变的计算及其应用 33

2.6.1 简单物理过程的熵变 33

2.6.2 相变过程的熵变 34

2.6.3 环境熵变 35

2.7 热力学第三定律和规定熵 36

2.8 亥姆霍兹 (Helmholz) 自由能与吉布斯 (Gibbs) 自由能 38

2.8.1 等温等容体系——亥姆霍兹 (Helmholz) 自由能 A 判据 38

2.8.2 等温等压体系——吉布斯 (Gibbs) 自由能 G 判据 39

2.9 关于判据、功和热同状态函数变关系的总结 40

2.9.1 关于过程进行方向及限度的判据总结 40

2.9.2 关于功和热在特定条件下与状态函数变的关系 40

2.10 热力学函数之间的重要关系式 41

2.10.1 热力学函数之间的关系 41

2.10.2 热力学的基本公式 41

2.10.3 马克斯韦 (Maxwell) 关系式 42

2.11 ΔG 和 ΔA 的计算 44

2.11.1 简单物理变化过程的 ΔA 和 ΔG 44

2.11.2 相变过程的 ΔA 和 ΔG 44

习题 46

第 3 章 化学反应进行的程度和化学

平衡 47

3.1 化学势 47

3.1.1 偏摩尔量与化学势 47

3.1.2 气体的化学势 48

3.2 化学反应的方向和平衡条件 49

3.3 化学反应平衡常数 50

3.3.1 经验平衡常数 50

3.3.2 标准平衡常数 52

3.4 化学反应等温式 52

3.5 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变化 54

3.5.1 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 54

3.5.2 物质的标准生成吉布斯自由能 54

3.5.3 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及标准平衡常数的计算 54

3.5.4 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的近似线性关系及其应用 56

3.6 平衡计算示例	58	5.7 实际溶液中各组分的化学势	97
3.6.1 标准平衡常数的计算	58	5.7.1 实际溶液中溶剂的化学势	97
3.6.2 平衡混合物组成的计算	59	5.7.2 实际溶液中溶质的化学势	98
3.7 化学平衡的影响因素	60	5.8 电解质溶液的依数性	98
3.7.1 浓度对平衡的影响	60	习题	101
3.7.2 压强对平衡的影响	61	第6章 相平衡状态图	102
3.7.3 温度对平衡的影响	62	6.1 相律	102
习题	63	6.1.1 相数	102
第4章 化学反应速率	65	6.1.2 独立组分数	102
4.1 化学反应速率的定义及其表示方法	65	6.1.3 自由度	102
4.2 反应速率理论简介	67	6.1.4 相律	103
4.2.1 碰撞理论	67	6.2 单组分体系相图	103
4.2.2 过渡状态理论	69	6.3 二组分气液平衡相图	104
4.3 影响化学反应速率的因素	70	6.3.1 理想完全互溶的双液体系	104
4.3.1 浓度对化学反应速率的影响	71	6.3.2 非理想的完全互溶的双液体系	106
4.3.2 温度对化学反应速率的影响	75	6.3.3 精馏原理	108
4.4 化学反应机理	77	6.4 二组分固液平衡相图	108
4.4.1 一级反应的特征	77	6.4.1 热分析法	108
4.4.2 二级反应的特征	79	6.4.2 溶解度法	108
4.4.3 零级反应的特征	80	习题	109
4.5 催化剂对化学反应速率的影响	81	第7章 界面化学	111
4.5.1 均相催化	81	7.1 表面吉布斯自由能	111
4.5.2 多相催化	82	7.1.1 表面吉布斯自由能	111
4.5.3 催化剂的选择性	83	7.1.2 表面张力	112
4.6 链反应	83	7.2 弯曲液面的特性	112
习题	85	7.2.1 弯曲液面的附加压力	112
第5章 相平衡热力学	87	7.2.2 润湿作用	114
5.1 单组分体系的相平衡	87	7.2.3 毛细现象	114
5.1.1 液-气平衡	87	7.2.4 弯曲液面的饱和蒸气压	115
5.1.2 固-气平衡	87	7.3 溶液的表面吸附	117
5.1.3 固-液平衡	88	7.3.1 溶液的表面吸附现象	117
5.2 混合物和溶液	88	7.3.2 吉布斯吸附公式	117
5.2.1 混合物和溶液的分类	88	7.4 气固表面吸附	118
5.2.2 混合物常用组成标度	88	7.4.1 物理吸附和化学吸附	118
5.3 稀溶液的两个实验定律	89	7.4.2 吸附等温线	119
5.3.1 拉乌尔 (Raoult) 定律	89	7.4.3 常用吸附等温式	120
5.3.2 亨利 (Henry) 定律	90	习题	122
5.4 理想溶液中各组分的化学势	91	第8章 胶体化学	123
5.4.1 理想溶液	91	8.1 胶体分散体系概述	123
5.4.2 理想溶液中各组分的化学势	91	8.1.1 分散体系	123
5.4.3 理想溶液的偏摩尔性质	92	8.1.2 溶胶的制备	124
5.4.4 理想溶液通性	92	8.1.3 溶胶的净化	125
5.5 稀溶液中各组分的化学势	93	8.2 溶胶的基本性质	125
5.6 非电解质稀溶液的依数性	94	8.2.1 溶胶的光学性质	125
5.6.1 溶液的凝固点降低	94	8.2.2 溶胶的动力性质	126
5.6.2 溶液的沸点升高	95	8.2.3 溶胶的电学性质	126
5.6.3 渗透压	96	8.3 溶胶的稳定性和聚沉作用	127

8.3.1 溶胶的稳定性——DLVO 理论 简介	127	10.6.2 晶体的类型	165
8.3.2 溶胶的聚沉	127	10.7 结构与物质的性质	168
习题	128	习题	170
第 9 章 原子结构和元素周期律	129	第 11 章 溶液中的酸碱平衡	172
9.1 微观世界的波粒二象性及微观世界处 理问题的方法	129	11.1 酸碱理论简介	172
9.1.1 微观粒子的波粒二象性	129	11.1.1 酸碱电离理论	172
9.1.2 测不准原理	130	11.1.2 酸碱质子理论	172
9.1.3 微观世界处理问题的方法	131	11.1.3 酸碱电子理论	174
9.2 原子的核外电子运动状态	131	11.2 酸碱在水溶液中的解离平衡	175
9.2.1 原子结构模型的发展	131	11.2.1 水的离子积和溶液的 pH 值	175
9.2.2 波函数和原子轨道	132	11.2.2 弱酸弱碱在水溶液中的解离 平衡	177
9.2.3 概率密度和电子云	133	11.3 同离子效应和缓冲溶液	181
9.2.4 波函数的空间图像	134	11.3.1 同离子效应	181
9.2.5 四个量子数及其表征的意义	135	11.3.2 缓冲溶液	181
9.3 核外电子排布和元素周期系	138	习题	184
9.3.1 多电子原子的能级	138	第 12 章 溶液中的沉淀溶解平衡	186
9.3.2 核外电子排布的规则	139	12.1 溶度积和溶度积规则	186
9.3.3 原子的电子层结构与元素周 期系	140	12.1.1 溶度积	186
9.3.4 元素性质的周期性变化	141	12.1.2 溶度积与溶解度的关系	186
习题	144	12.1.3 溶度积规则	187
第 10 章 化学键与分子结构	146	12.2 沉淀的生成	188
10.1 离子键及其离子化合物	146	12.3 沉淀的溶解	189
10.1.1 离子键的形成和特征	146	12.4 分步沉淀	191
10.1.2 离子的特征	147	12.5 沉淀的转化	193
10.2 共价键及其共价化合物	148	12.6 沉淀溶解平衡的应用	194
10.2.1 价键理论	149	习题	195
10.2.2 杂化轨道理论和分子的空间 构型	150	第 13 章 配位化合物与配位平衡	197
10.2.3 价层电子对互斥 (VSEPR) 理论 简介	153	13.1 配位化合物的基本概念	197
10.2.4 分子轨道理论简介	155	13.1.1 配位化合物的定义	197
10.3 金属键理论	156	13.1.2 配位化合物的组成	198
10.4 配位化合物的结构理论	157	13.1.3 配位化合物的命名	200
10.4.1 配合物的价键理论	157	13.1.4 配位化合物的类型	201
10.4.2 配合物的晶体场理论	159	13.1.5 配位化合物的异构	203
10.5 分子间力和氢键	161	13.2 配位化合物的稳定性	205
10.5.1 极性分子与非极性分子	161	13.2.1 配离子的不稳定常数和稳定 常数	205
10.5.2 分子间作用力	162	13.2.2 配位平衡的移动	207
10.5.3 分子间作用力的性质与化学键 的关系	162	13.3 配位化合物的应用	211
10.5.4 氢键的性质及对化合物性质的 影响	163	13.3.1 在分析化学中的应用	211
10.6 晶体结构及其性质	164	13.3.2 生命现象中的配合物	211
10.6.1 晶体的内部结构	164	13.3.3 配合物在工业中的应用	212
		习题	212
		第 14 章 氧化还原反应与电化学	215
		14.1 氧化还原反应	215
		14.1.1 氧化还原反应的基本概念	215
		14.1.2 氧化还原反应中的计量关系	216

14.1.3 氧化还原反应方程式的配平	217	16.2.2 定量分析误差产生的原因	289
14.2 原电池与电极电势	219	16.2.3 误差的减免	290
14.2.1 原电池及其表示方法	219	16.3 分析结果的数据处理	291
14.2.2 标准电极电势	221	16.3.1 平均偏差	291
14.3 原电池电动势与氧化还原平衡	223	16.3.2 标准偏差	292
14.3.1 原电池电动势 E 与吉布斯自由能变 ΔG 的关系	223	16.3.3 平均值的置信区间	292
14.3.2 标准电动势与氧化还原反应的平衡常数	224	16.3.4 可疑数据的取舍	293
14.4 影响电极电势的因素	224	16.4 有效数字及其应用	294
14.5 电动势与电极电势的应用	228	16.4.1 有效数字的位数	294
14.6 元素电势图及其应用	230	16.4.2 有效数字运算规则	295
习题	232	16.5 滴定分析法概述	296
第 15 章 元素化学	235	16.5.1 滴定分析法的分类	296
15.1 金属通论	235	16.5.2 滴定分析方法对滴定分析反应的要求	296
15.1.1 金属的通论和分类	235	16.5.3 滴定方式	297
15.1.2 金属的结构和性质	235	16.5.4 标准溶液	297
15.1.3 金属的冶炼	236	16.5.5 标准溶液浓度表示法	298
15.2 非金属元素的通论	237	习题	299
15.2.1 非金属元素单质的性质	237	第 17 章 化学分析中的化学平衡处理	
15.2.2 非金属元素的氢化物	238	方法	301
15.2.3 非金属含氧酸及其盐	239	17.1 一些常用的基本概念	301
15.3 主族金属元素选述	240	17.2 分析化学溶液中的酸碱平衡	301
15.3.1 s 区金属元素	240	17.2.1 溶液中酸碱组分的分布系数	302
15.3.2 p 区金属元素	243	17.2.2 质子平衡式	304
15.4 d 区金属元素选述	246	17.2.3 各种溶液酸度的计算	305
15.4.1 d 区元素的通性	246	17.3 分析化学中的配位平衡的处理	
15.4.2 钛	248	方法	311
15.4.3 铬	249	17.3.1 配位化合物的形成常数和分布系数	311
15.4.4 锰	250	17.3.2 EDTA 及其分析特征	312
15.4.5 铁系元素	251	17.3.3 配位反应的副反应系数	314
15.4.6 铜族元素和锌族元素	253	17.4 分析化学中的氧化还原平衡处理	318
15.5 非金属元素选述	258	习题	320
15.5.1 硼及其化合物	258	第 18 章 滴定分析的基本原理	321
15.5.2 碳和硅	261	18.1 酸碱滴定法简介	321
15.5.3 氮和磷	264	18.1.1 酸碱指示剂	321
15.5.4 氧族元素	270	18.1.2 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	324
15.5.5 卤族元素	277	18.1.3 终点误差	328
习题	283	18.1.4 标准溶液的配制和标定	329
第 16 章 分析化学概论	286	18.1.5 酸碱滴定法应用示例	330
16.1 分析化学的概述	286	18.2 配位滴定法简介	332
16.1.1 分析化学的建立和发展	286	18.2.1 滴定曲线	332
16.1.2 分析化学分类	287	18.2.2 酸效应曲线	334
16.1.3 定量分析的一般步骤及结果的表示方法	288	18.2.3 金属指示剂	336
16.2 定量分析中的误差与有效数字	288	18.2.4 提高配位滴定选择性的方法	337
16.2.1 误差的表征	288	18.2.5 配位滴定的方式和应用	340

18.3 氧化还原滴定法	341	19.5 醛、酮	418
18.3.1 氧化还原滴定曲线	342	19.5.1 醛、酮结构	418
18.3.2 检测终点的方法	344	19.5.2 醛、酮的性质	419
18.3.3 氧化还原滴定法中的预处理	345	19.5.3 重要的醛、酮	422
18.3.4 重要的氧化还原滴定法及其 应用	346	习题	423
18.4 沉淀滴定法简介	349	19.6 羧酸及其衍生物	423
18.4.1 摩尔 (Mohr) 法	350	19.6.1 羧酸的分类	424
18.4.2 佛尔哈德 (Volhard) 法	351	19.6.2 羧酸的结构	424
18.4.3 标准溶液的配制和应用示例	352	19.6.3 羧酸的性质	424
习题	352	19.6.4 羧酸的衍生物	427
第 19 章 有机化学与有机化合物	356	19.6.5 重要的羧酸和羧酸衍生物	428
19.1 有机化合物概述	356	习题	429
19.1.1 有机化学的产生和发展	356	19.7 含氮有机化合物	429
19.1.2 有机化合物的结构特点	357	19.7.1 胺类	430
19.1.3 有机化合物的性质特点	358	19.7.2 氨基酸	435
19.1.4 共价键的断裂方式和有机化合物 的反应类型	358	习题	439
19.1.5 试剂的分类	359	19.8 杂环化合物和生物碱	439
19.1.6 有机化合物的分类	361	19.8.1 杂环化合物	439
19.1.7 有机化合物的命名	362	19.8.2 生物碱	442
习题	370	习题	444
19.2 烃类	370	19.9 有机化学与波谱	444
19.2.1 烷烃	371	19.9.1 紫外光谱	445
19.2.2 烯烃	377	19.9.2 红外光谱	446
19.2.3 二烯烃	381	19.9.3 核磁共振	448
19.2.4 炔烃	383	习题	450
19.2.5 脂环烃	386	附录	451
19.2.6 芳香烃	387	附录一 常用重要的物理常数	451
19.2.7 稠环芳烃	393	附录二 原子半径	451
习题	394	附录三 元素第一电离能	452
19.3 卤代烃	396	附录四 元素电子亲和能	452
19.3.1 分类与结构	396	附录五 元素电负性	453
19.3.2 卤代烃的性质	396	附录六 一些常见物质的热力学函数 (298.15K, 100kPa)	453
19.3.3 亲核取代反应历程	399	附录七 弱酸、弱碱的解离常数 (298.15K)	461
19.3.4 消除反应历程	401	附录八 溶度积常数	462
19.3.5 重要的卤代烃	402	附录九 标准电极电势 (298.15K)	464
习题	403	附录十 条件电极电势 (298.15K)	467
19.4 醇、酚、醚	403	附录十一 配离子的稳定常数 (291.15~ 298.15K)	469
19.4.1 醇	403	附录十二 配离子的累积稳定常数	469
19.4.2 酚	410	参考文献	471
19.4.3 醚	413		
19.4.4 含硫化合物	416		
习题	418		

第 1 章 化学热力学初步

热力学最初是随着蒸汽机的发明和使用而被提出的,是在研究热和机械功之间相互转换的关系,即如何提高热机效率的实践中发展起来的。随着电能、化学能、辐射能及其他形式能量的发现和研究,热力学成为研究热能、机械能以及其他形式的能量之间相互转换过程中所应遵循的规律的一门科学。热力学的结论主要是建立在 19 世纪发展起来的热力学第一定律、热力学第二定律基础上的,尽管这两个定律是人们经验的总结,不能从逻辑上用其他理论方法来加以证明,但它的正确性已被无数的实验事实所证实。20 世纪初建立了热力学第三定律,虽然它的基础没有热力学第一定律和热力学第二定律广泛,但是对于化学平衡的计算,却具有重要意义,也使得热力学臻于完善。

化学热力学是热力学基本原理在化学过程以及和化学有关的物理过程中的应用所构成的一门学科。化学热力学主要研究和解决化学过程及与化学过程密切相关的物理过程中的能量效应;以及在一定条件下某种过程能否自发进行,如果能自发进行,进行到什么程度为止,也就是变化的方向和限度问题。这些问题正是化学工作者极其关注的问题。这些问题的解决,无疑将对生产和科学发展起到巨大的推动作用。

化学热力学在解决问题时所用的方法是严格的数理逻辑的推理方法。具有以下几个特点。

① 热力学的研究对象是具有足够多质点的体系,在讨论物质的变化时,着眼于宏观性质的变化,不涉及物质的微观结构和微观运动机理,即可得到许多有用的结论。

② 运用化学热力学方法研究化学问题时,只需知道研究对象的起始状态和最终状态,以及过程进行的外界条件,就可进行相应的计算,它不依赖于物质结构的知识,亦无需知道过程进行的机理,即可对许多过程的变化趋势及一般规律加以探讨。这是化学热力学最主要也是最成功的一面。

③ 应用化学热力学讨论变化过程,没有时间概念,不涉及过程进行的速率问题。它只能说明过程能不能自发进行,以及进行到什么程度为止,至于过程在什么时候发生,以怎样的速率进行,热力学无法预测。

这些特点既是热力学方法的优点,也使得化学热力学的应用有一定的局限性。

1.1 基本概念

1.1.1 体系和环境

热力学将一部分物体从其他部分中划分出来,作为研究的对象,这些研究的对象称为体系,体系以外并与体系有相互作用的其他部分称为环境。

体系与环境一定有一个边界,边界可以是实在的物理界面,亦可以是虚构的界面。如研究杯中的水,则作为体系的水同作为环境的水面以上的空气、盛水的杯子之间就有一个实际的界面。在某些情况下也可以是虚构的界面,如氧气和氮气混合气中作为研究体系的氧气和作为环境的氮气之间就属于这种情况。体系和环境合起来,在热力学上称为宇宙。按照体系与环境之间的物质和能量的交换关系,通常将热力学体系分为三类。

① 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。

② 封闭体系 体系与环境之间没有物质的交换,只有能量的交换。

③ 孤立体系 也称隔绝体系，体系与环境之间既无能量交换，又无物质交换。

例如，在一敞口杯中盛满热水，以热水为体系则是一敞开体系。降温过程中体系向环境放出热能，又不断有水分子变为水蒸气逸出。若在杯上加一个不让水蒸发出去的盖子，则避免了与环境间的物质交换，于是得到一个封闭体系。若将杯子换成一个理想的保温瓶，杜绝了能量交换，则得到一个孤立体系。

究竟选择哪一部分物体作为体系，并没有一定的规则，而是根据客观情况的需要，以处理问题的方便为准则。在热力学中，主要研究封闭体系。

1.1.2 状态和状态函数

由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态，状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现。而用以确定体系状态的物理量称为体系的状态函数，如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度、折射率等。此外，在以后章节中将要介绍的体系的内能、焓、熵、自由能等也都是状态函数。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的，当所有的状态函数都不随时间而发生变化时，则称体系处于一定的状态。也就是说，状态一定则体系的各状态函数有一定的值。如果体系的一个状态函数或几个状态函数发生了改变，则体系的状态发生了变化。

体系的状态函数分为两类，一类如体积和摩尔分数等，所表示的体系的性质与体系中物质的量成正比，这种性质在体系中具有加和性，即整个体系的这一性质的数值是体系中各部分该性质数值的总和。体系中具有加和性的某些性质，称为体系的量度性质或广延性质。例如一个瓶中气体的体积是瓶中各个部分气体体积的总和。所以体积是体系的量度性质。其他还有质量、热容量等亦是量度性质。另一类如压强和温度等状态函数，所表示的体系的性质与体系中物质的量无关，不具有加和性，体系的这类性质称为强度性质。整个体系的强度性质的数值与各个部分的强度性质的数值相同。例如一个瓶中的气体的温度与瓶中各个部分气体的温度是相同的，而不能说气体的温度是各个部分气体温度之和。其他还有黏度、密度等亦是强度性质。

体系的热力学状态函数具有以下几个特点。

① 体系的状态函数之间是互相关联的，所以要确定一个体系的热力学状态，并不需要知道所有的状态函数，而只需要确定几个状态函数，就可确定体系的状态。例如理想气体状态方程 $pV=nRT$ 可写成 $V=nRT/p$ ，也可用 $V=f(n, T, p)$ 这个函数关系式表示，即只要体系的 n 、 T 、 p 确定，体系的 V 就确定了，整个体系的状态也就随之确定了。

② 热力学状态函数只能确定体系当时所处的状态，而不能说明体系以前的状态。例如以标准压力 (100kPa) 下 350K 的水作为研究对象，只说明此时体系的温度为 350K，但不能知道这 350K 的水究竟是由 450K 冷却而来，还是由室温的水加热而来。由于状态性质的这一特点，因此当体系由某一状态变化到另一状态时，体系状态函数的改变量只取决于体系的起始状态和最终状态，而与体系变化的具体途径无关。

③ 状态函数的微小变化在数学上是全微分。例如 1mol 理想气体的体积 V ，可以表示成压力 p 和温度 T 的函数 $V=f(T, p)$ 。体积 V 的微小变量 dV 是全微分，则有：

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

若体系从其一始态出发，最终回复至原来状态，则状态函数同样恢复至原有数值，即状态函数经历一个循环变化后，其增量为 0，如 $\oint dV = 0$ 。

1.1.3 过程和途径

体系的状态发生变化，则说体系经历了一个热力学过程，简称过程。按照体系状态

变化的条件不同可分为不同的过程，如分别在恒温、恒压、恒容条件下体系状态发生变化，则分别称为恒温过程、恒压过程、恒容过程；若状态发生变化时，体系和环境之间没有热交换，则称为绝热过程；若体系从某一个状态出发，经过一系列的变化后，又回到原来的状态则称为循环过程等。在体系状态发生变化时，由一始态到另一终态，可以由不同的方式。完成一个过程的具体方式称为途径。同一过程可以通过不同的途径来完成。

例如，某理想气体由始态 ($p=1\times 10^5\text{ Pa}$, $T=298\text{ K}$) 变到终态 ($p=2\times 10^5\text{ Pa}$, $T=373\text{ K}$)，可以采用多种具体方式来实现。图 1-1 表示了其中的两种方式，可以采用 A 途径（先经恒温过程再经恒压过程），也可以采用 B 途径（先经恒压过程再经恒温过程）。

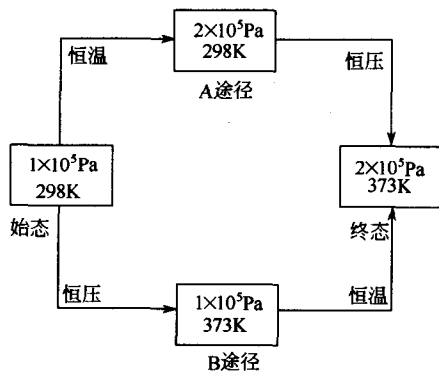


图 1-1 不同途径的示意图

状态函数的改变量取决于过程的始态、终态，而与采取哪种途径来完成这个过程无关。如上述过程中状态函数 p 的改变量 Δp 和途径 A 或途径 B 无关，即：

$$\Delta p = p_{\text{终}} - p_{\text{始}} \quad (1-1)$$

过程的着眼点是始终态，而途径则是具体方式。在为数众多的途径中，可逆途径是极为重要的一种，在后面将详细讨论。

1.1.4 热力学平衡

在不改变环境条件的情况下，如果体系的所有性质（如温度、压力、组成等）均不随时间而变化，且当体系与环境脱离接触后不会引起体系任何性质的改变，这时我们认为体系处于热力学平衡状态。不满足这个条件的状态称为非平衡状态。

平衡状态是针对一定环境条件而言的，在通常情况下，如果改变环境条件，体系的平衡状态便被打破。

热力学平衡状态应当同时包括以下四方面内容。

① 热平衡。如果体系中没有绝热壁存在，体系各部分之间以及体系与环境之间没有温度差别。

② 力学平衡。如果体系中没有刚性壁存在，体系各部分之间以及体系与环境之间没有不平衡的力存在。在热力学中一般忽略重力场的影响，即在体系中压力处处相等。

③ 相平衡。我们把体系中物理和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。所谓相平衡是指体系中各相的组成与数量均不随时间而变化，即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在各相之间传递。

④ 化学平衡。体系组成不随时间而变化，即宏观上化学反应已经停止。当几种物质共存时，如果反应速率很小以致在短期内检测不到化学反应发生，则可近似作为平衡处理。

应该指出，体系的性质不随时间改变的状态未必是平衡状态。例如在管中稳定流动的液体，其中各处的压力不随时间而改变。但由于液体内压力不均匀，所以不处于力学平衡，则液体所处的状态不是平衡状态，而称为定态。定态不一定是平衡状态。

1.1.5 热量与功

热量（简称热）是指由于温度不同而在体系与环境之间传递的能量。热用符号 Q 表示。因为热是“传递”的能量，即“交换”的能量，所以不能说体系本身有多少热。热不是体系本身固有的东西，而是体系与环境交换的一部分能量。为了区别传热的方向，必须给 Q 规定一套符号。在本书中规定：体系吸热为正，即 $Q>0$ ；体系放热为负，即 $Q<0$ 。

体系与环境可以以多种方式传递能量。人们把除热以外，在体系与环境之间传递的一切能量叫做功，用符号 W 表示。我们规定：体系做功为正，即 $W > 0$ ；环境做功为负，即 $W < 0$ 。

体系与环境之间传递能量，必然伴随着体系状态发生变化，因此，只有当体系经历一个过程时，才有功和热。体系处在一个平衡状态时，无功和热可言。也就是说，功和热不是体系的性质，它们与过程紧密联系，有过程才可能有功和热，没有过程就没有功和热。所以 W 和 Q 不是状态函数而是过程量。如果体系由状态 A 到达状态 B，一般来说，途径不同，过程的功和热都互不相等，因此 W 和 Q 与途径有关，是过程的函数，这是过程量 W 和 Q 与状态函数增量的根本区别。

由以上讨论可知，功和热不是体系本身的能量，而是体系与环境之间能量传递的方式。功的具体形式虽然多种多样，但它们在本质上是等价的。经验表明，各种形式的功在原则上能无代价地完全相互转化，而且只要在过程中无摩擦，它们都可以通过适当的装置使一物体在重力场中升降，从而改变该物体的势能。由此可见，功所代表的是一种机械有序的能量传递，在宏观上可用机械装置进行控制。热是由于温差而在体系与环境之间引起的能流，它是在分子水平上的能量传递，使体系的无序程度改变，它在宏观上不能用任何机械装置加以控制，所以功和热是两种不同的能量传递方式，两者在量上可以相互量度，但它们在本质上是不相同的。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热力学第一定律的内容

体系在变化过程中往往伴随着不同形式的能量转换，例如化学反应中的放热是化学能转变为热能，又如原电池是化学能转变为电能。人们经过长期的实践，汲取了大量失败的教训和成功的经验之后才总结出了著名的能量守恒与转换定律。它的内容是：自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，它能从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量的总值不变，简言之，能量既不能创造，也不能消灭。把能量守恒原理应用于宏观热力学体系，就形成了热力学第一定律。热力学第一定律的表述方式有很多，例如一种说法为：孤立体系中能量的形式可以转化，但能量总值不变。还有一种说法是：第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机，就是一种不消耗任何燃料而能不断循环做功的机器。不论哪一种表述，它们都是等价的，从本质上反映了能量守恒与转换定律。100 多年以前，有许多人曾一度热衷于设计制造第一类永动机，结果无一例外的以失败而告终，这就更有力地证明了使能量无中生有是一种不可实现的梦想。至今还没有发现一件违背能量守恒原理的事实。

1.2.2 热力学能

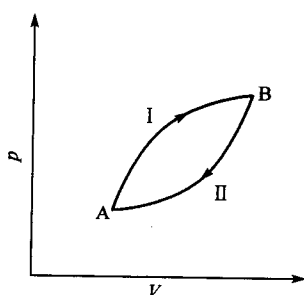


图 1-2 热力学能变化
与途径关系

任意热力学体系从状态 A 变化至状态 B，可以经过两个不同的途径 I 和 II，如图 1-2 所示，根据热力学第一定律，我们知道体系沿途径 I 的能量变化，必然等于沿途径 II 的能量变化，否则假设体系沿途径 I 所给予环境的能量多于沿途径 II 所给予环境的能量，那么可以令体系沿途径 I 由 A 变到 B，再让体系沿途径 II 由 B 回到 A，每经过这样一次循环，就有多余的能量产生，如此往复不断地循环进行，就构成第一类永动机，这是违反热力学第一定律的。因此任意一体系有某一变化发生时，其能量的变化只取决于体系的始态和终态，而与变化的具体途径无关。

根据上面的结论可以得到一个必然的推论：任意体系在状态一定时，体系内部的能量是定值，即体系内部的能量是一种状态性质。热力学将体系内一切能量的总和叫做体系的热力学能，也称“内能”，用符号 U 来表示。它包括体系内各种物质的分子移动能、转动能、振动能、分子之间的作用势能、电子运动的能量以及核运动的能量等。虽然热力学能的绝对数值现在尚无法求得，但由于热力学能是体系的状态函数，体系的状态一定，则有一个确定的热力学能值，体系发生变化时，只要过程的始终态确定，则热力学能的改变量 ΔU 一定， $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$ 。热力学能是体系的量度性质，其数值与体系中的物质的量成正比，有加合性。

1.2.3 热力学第一定律的数学表达式

对于一个封闭体系，热和功是体系与环境之间能量传递的两种形式。如果体系吸收热量 Q ，则使其内能有同值的增加；如果体系做功 W ，则使其内能有同值的减少，所以某体系由状态 I 变化到状态 II，在这一过程中体系吸热为 Q ，并做功 W ，用 ΔU 表示体系热力学能的改变量，则有关系式：

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2)$$

若体系只发生无限小的状态变化则为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-3)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式，可以说体系热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热量减去体系对环境所做的功。

需要指出的是，在利用热力学第一定律解决问题时，应注意以下几个方面的问题。

① 式 (1-2) 和式 (1-3) 不适用于敞开体系和孤立体系。因为敞开体系与环境可以交换物质，物质的进入和外出必然伴随着能量的增减。我们说热和功是能量传递的两种形式，显然这种说法对于敞开体系没有意义。对于孤立体系，由于体系与环境隔绝，既无热的交换，又无功的传递，故“孤立体系的内能永恒不变”，亦即 $Q=0$ ， $W=0$ ，所以 $\Delta U=0$ 。由于在化学热力学研究范围，遇到的绝大多数都是封闭体系，因此可以说上述表达式具有普遍意义。

② 式 (1-3) 中 dU 表示微小过程的内能变化，而 δQ 和 δW 则分别为微小过程的热和功。它们之所以采用不同的符号，是为了区别 dU 是全微分，而 δQ 和 δW 只表示微小量。或者说 dU 与过程无关，而 δQ 和 δW 却与过程有关。

③ 在热力学中，由于把在体系与环境之间传递的除热以外的一切能量都叫做功，这里功是广义的。功有许多种，如电功、机械功等，而式 (1-2) 和式 (1-3) 中的 W 和 δW 应该是功的全部，而不是特指的某一种功。如果体系与环境之间存在着多种功，应把它们全部代入表达式中计算。

【例 1-1】 某过程中，体系从环境吸收热量 100J，对环境做功 20J。求过程中体系热力学能的改变量和环境热力学能的改变量。

解：由热力学第一定律的数学表达式可知

$$\Delta U = Q - W = 100 - 20 = 80 \text{ (J)}$$

若将环境当作体系来考虑，则有 $Q' = -100\text{J}$ ， $W' = -20\text{J}$ ，

故环境热力学能改变量 $\Delta U' = Q' - W'$

所以 $\Delta U' = -100 - (-20) = -80\text{(J)}$

体系的热力学能 U 增加了 80J，环境的热力学能 U 减少了 80J。作为量度性质的热力学能，对宇宙来说其改变量当然是零。这一讨论的结果更加说明了热力学第一定律能量守恒的实质。

1.2.4 不同途径的功

热力学中，功的形式是多种多样的。例如，体系的体积改变时克服外力所做的功称为体

积功, 电流通过导体时做电功, 液体克服其表面张力而改变其表面积时做表面功, 发光的体系也在做功等, 但最常遇到的是体积功。因为在科学研究和生产活动中, 体系的体积常常变化, 例如液体汽化伴随着体积增大, 有气体参加的化学反应在反应前后一般发生较大的体积变化, 因此, 我们把众多形式的功分为两大类: 一类是体积功; 另一类是除体积功以外的其他所有形式的功, 称为非体积功。

体积功最为普遍, 从微观上讲, 它是大量的原子或分子定向有序运动而交换的能量。下面通过理想气体的恒温膨胀过程中体积功的具体计算来说明功和热与过程的关系, 并且在讨论体积功的同时引出热力学中一个至关重要的概念——可逆过程, 下面以理想气体为例加以说明。

设在室温下, 将一定量的理想气体置于截面积为 A 的活塞筒中, 假定活塞质量不计, 活塞与筒壁间的摩擦不计, 筒内气体压强为 p_i , 外压为 p_e 。如果 $p_i > p_e$, 则气体膨胀。设活塞向上移动了 dl , 由于体系在膨胀过程中要抵抗外力 f , 所以对外做功:

$$\delta W = f \cdot dl = p_e A \cdot dl = p_e \cdot dV \quad (1-4)$$

式中, dV 是体系的体积变化。

体系可以经由下列几种不同的途径使理想气体的体积从 V_1 胀大到 V_2 。

(1) 自由膨胀 若外压为零, 此时气体向真空膨胀, 这种途径为自由膨胀, $p_e = 0$, 体系在膨胀过程中没有对环境做功, 即:

$$W_1 = 0$$

(2) 一次恒外压膨胀 若将外压一次减小到 p_2 , 使气体在恒定压力下作等温膨胀, 此时 $p_e = p_2$, 体系所做体积功为:

$$W_2 = p_e \cdot (V_2 - V_1) = p_2 \cdot (V_2 - V_1) \quad (1-5)$$

(3) 多次恒外压膨胀 假设为三次恒外压, 将外压分次减小, 分别为 p'_2 、 p''_2 和 p_2 , 则所做的体积功为:

$$W_3 = p'_2 \cdot (V'_2 - V_1) + p''_2 \cdot (V''_2 - V'_2) + p_2 \cdot (V_2 - V''_2) \quad (1-6)$$

(4) 外压总是比内压小一无限小的膨胀 在整个膨胀过程中, 始终保持外压比活塞筒内气体的压力 p 只差无限小的数值。可设想它是这样膨胀的: 在活塞上放一堆很细小的沙粒代表外压, 每取下一粒沙粒, 外压就减少 dp , 即降为 $(p - dp)$, 这时, 气体就膨胀 dV ; 依次取下沙粒, 气体的体积就逐渐膨胀, 直到 V_2 为止。在整个膨胀过程中 $p_e = p_i - dp$, 所以体系所做的功为:

$$W_4 = \sum \delta W_4 = \sum p_e \cdot dV = \sum (p_i - dp) dV \approx \int p_i dV \quad (1-7)$$

由于筒中装的是理想气体, 有 $p = nRT/V$ 这一关系式, 所以

$$W_4 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-8)$$

图 1-3 中各阴影部分的面积表示了上述四种不同途径时, 理想气体在恒温下, 体积由 V_1 膨胀到 V_2 所做的体积功。显然, 尽管热力学变化的始、终态相同, 但功的数值却不相同, 其中以第四种途径进行时体系对环境所做的功最大。

1.2.5 可逆过程

在上述的四种膨胀方式中, 第四种膨胀方式是热力学中一种极为重要的过程。由于活塞上堆放的沙粒都是无限小的, 这堆沙中的沙粒则是无限多的。一粒一粒取走这无限小无穷多的沙粒, 该过程则是以膨胀次数 $N \rightarrow \infty$ 的途径来进行的。首先, 使过程发生的动力是无限小的, 因为每次膨胀是被与一无穷小的沙粒的重力相当的压强差所驱动的; 其次由于沙粒无穷多, 故过程所需的时间是无限长的; 又因 $N \rightarrow \infty$, 故过程中体系无限多次达到平衡, 也