



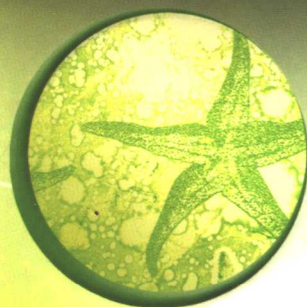
普通高等专科学校教育药学类规划教材

(供药学专业用)

物理化学

WULI HUAXUE

主编 侯新朴 主审 金祖德



中国医药科技出版社

普通高等专科学校教育药学类规划教材

物 理 化 学

(供药学专业用)

主 编 侯新朴

主 审 金祖德

编写人员 林 如 (沈阳药科大学)

周传佩 (湖北药检高等专科学校)

陈松林 (开封医学高等专科学校)

沈雪松 (桂林医学院)

许金焯 (北京医科大学)

侯新朴 (北京医科大学)

审稿人员 金祖德 (中国药科大学)

石朝周 (同济医科大学)

徐子猷 (上海医科大学)

中 国 医 药 科 技 出 版 社

内 容 提 要

本书根据 1994 年全国高等专科药学专业“八五”教材规划工作会议审订的三年制药学专科“物理化学编写大纲”的要求编写,着重阐述了物理化学的基本概念和基本理论。全书共分 7 章,内容有热力学第一定律、热力学第二定律及化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表现现象、胶体。

本书是一本理论性、实用性兼备的简明教材,除供高等药学专科学校作教学用书外,也可供相关专业的中等专科、成人教育参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/侯新朴主编. —北京:中国医药科技出版社, 1996.6

普通高等专科学校教育药学类规划教材 供药学专业用

ISBN 7-5067-1558-9

I. 物... II. 侯... III. 物理化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 04491 号

出版 中国医药科技出版社
地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号
邮编 100088
电话 010-62244206
网址 www.mpsky.com.cn
规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$
印张 19 $\frac{1}{2}$
字数 448 千字
印数 58001—64000
版次 1996 年 7 月第 1 版
印次 2005 年 12 月第 11 次印刷
印刷 世界知识印刷厂
经销 全国各地新华书店
书号 ISBN 7-5067-1558-9/G·0114
定价 25.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

普通高等专科学校教育药学类
规划教材建设委员会

名誉主任委员：郑筱萸

主任委员：姚文兵

副主任委员：尹 舫 宋丽丽

委 员：(按姓氏笔画为序)

丁 红 毛季琨 王树春

王桂生 刘志华 朱家勇

宋智敏 陈天平 林 宁

罗向红

秘 书：浩云涛 高鹏来

序 言

我国药学高等专科学校历史悠久，建国后有了较大发展，但几十年来一直未能进行全国性的教材建设，在一定程度上影响了高等专科学校的质量和发展的。改革开放以来，高等专科学校面临更大的发展，对教材的需求也更为迫切。

国家医药管理局科教司根据国家教委的（1991）25号文，负责组织、规划药学高等专科学校教材的编审出版工作。在国家教委的指导下，在对全国高等药学专科教育情况调查的基础上，药学高等专科学校建设委员会于1993年底正式成立，并立即制订了“八五”教材编审出版规划，在全国20多所医药院校的支持下，成立了各门教材的编审专家组（共51人）和编写组（共86人），随即投入了紧张的编审、出版工作。经100多位专家组、编写组的教师和中国医药科技出版社的团结协作、共同努力，建国以来第一套高等专科学校药学类规划教材终于面世了。

这套教材是国家教委“八五”教材建设的一个组成部分，编写原则是紧扣高等专科学校的培养目标，适应高等专科学校改革与发展的要求，保证教材质量，反映高等专科学校的特色。同时，由于我们组织了全国设有药学高等专科学校的大多数院校和大批教师参加编审工作，既强调专家编写与审稿把关的作用，也注意发挥中、青年教师的积极性，使这套教材能在较短时间内以较高质量出版，适应了当前药学高等专科学校发展的需求。在编写过程中，也充分注意到目前高等专科学校中有全日制教育、函授教育、自学高考等多种办学形式，力求使这套教材能具有通用性，以适应不同办学形式的教学要求。

根据国务院对各部委的职责分工和国家教委文件要求，我们还将组织这套教材的修订、评优及配套教材（实验指导、习题集）的编写工作，竭诚欢迎广大读者对这套教材提出宝贵意见。

普通高等专科学校药学类
规划教材建设委员会

1995年11月

编写说明

国家医药管理局受国家教委的委托，于 1994 年召开了全国高等药学类专科教材建设委员会会议，确定组织编写全国高等药学类专科规划教材，本教材是其中之一。

当前高等药学专科教育的任务是培养面向医药企事业基层单位所需的较高层次的应用型专门人才，而物理化学是药学专业基础课，其教学目的是为后续课及专业课提供必要的基础理论、基本知识，训练基本技能。在编写过程中，我们力求使教材内容具有科学性、先进性，并贯彻“少而精”和理论联系实际的原则。

热力学是物理化学的基础，在保证热力学系统性的前提下，加强基本概念的物理意义、适当减少数学推导，将热力学理论贯穿在相关各章中，并注重与专业实际相结合。

本教材的编写分工如下：侯新朴（北京医科大学），热力学第一定律，热力学第二定律及化学平衡；陈松林（开封医学高等专科学校），相平衡；周传珮（湖北药检高等专科学校），电化学；许金焜（北京医科大学），化学动力学；林如（沈阳药科大学），表面现象；沈雪松（桂林医学院），胶体。本教材的审稿专家：金祖德（中国药科大学），石朝周（同济医科大学），徐子猷（上海医科大学）。

本教材用图由桂林医学院绘图室何典荣、朱风云，汤祖贵，黄华明绘制。限于编者水平，书中的不足甚至错误之处，诚恳希望批评指正。

《物理化学》编写组

1995.9

目 录

绪论	(1)
一、物理化学的任务和内容	(1)
二、物理化学的研究方法和学习要领	(1)
三、物理化学在国民经济及医药中的应用	(2)
第一章 热力学第一定律	(3)
第一节 引言	(3)
一、热力学的研究对象	(3)
二、热力学的研究方法	(3)
第二节 热力学基本概念	(4)
一、体系和环境	(4)
二、体系的性质	(4)
三、热力学平衡态和状态函数	(5)
四、过程和途径	(5)
五、热与功	(6)
第三节 热力学第一定律	(8)
一、内能	(8)
二、热力学第一定律	(9)
三、焓	(9)
四、可逆过程及最大功	(11)
五、热容	(13)
六、热力学第一定律对理想气体中的应用	(15)
第四节 热化学	(18)
一、化学反应的热效应	(18)
二、热化学方程式	(20)
三、热效应的测量	(20)
四、盖斯定律	(21)
五、反应热效应的计算	(22)
六、反应热与温度的关系	(25)
习题	(28)
第二章 热力学第二定律及化学平衡	(31)
第一节 自发过程的共同特征	(31)
第二节 热力学第二定律	(32)
一、热力学第二定律的表述	(32)
二、卡诺循环和热机效率	(32)

三、熵	(35)
四、热力学第三定律和规定熵	(41)
第三节 吉布斯能和亥姆霍兹能	(42)
一、吉布斯能	(43)
二、亥姆霍兹能	(43)
三、过程方向及限度的判据	(44)
四、热力学函数间的关系	(44)
五、 ΔG 的计算	(45)
第四节 化学势	(48)
一、化学势	(48)
二、气体的标准态及化学势	(50)
三、溶液的标准态及化学势	(52)
第五节 化学平衡	(55)
一、化学反应的方向及平衡条件	(56)
二、化学反应的等温方程式和平衡常数	(57)
三、平衡常数的测求	(60)
四、温度对平衡常数的影响	(62)
习题	(65)
第三章 相平衡	(68)
第一节 相平衡的基本概念	(68)
一、相	(68)
二、物种与物种数	(68)
三、组分与组分数	(69)
四、自由度	(69)
第二节 相律	(70)
第三节 水的相图	(73)
第四节 克劳修斯—克拉贝龙方程	(76)
第五节 简单低共熔混合物的固液体系	(79)
一、简单低共熔相图	(80)
二、杠杆规则	(83)
三、相图应用举例	(84)
第六节 生成稳定化合物的体系	(86)
第七节 部分互溶的双液体系	(87)
第八节 二组分理想溶液的气—液平衡体系	(89)
一、理想溶液的 $p-x$ 图	(89)
二、理想溶液气—液平衡的 $p-x$ 和 $T-x$ 相图	(90)
第九节 实际溶液对理想溶液的偏差	(92)
一、一般正偏差和一般负偏差	(93)
二、最大正偏差和最大负偏差	(93)

三、实际溶液的 $p-x$ 和 $T-x$ 相图	(93)
第十节 精馏原理	(96)
一、简单蒸馏	(96)
二、精馏	(97)
第十一节 完全不互溶的双液体体系——水蒸气蒸馏	(99)
第十二节 三角形坐标的组成表示法	(101)
第十三节 部分互溶的三液体体系	(103)
一、部分互溶的三液体体系相图	(103)
二、萃取分离	(103)
第十四节 三组分水盐体系	(106)
一、相图分析	(106)
二、盐类纯化	(106)
习题	(107)
第四章 电化学	(110)
第一节 电解质溶液的导电性质	(110)
一、电解质溶液的导电机理	(110)
二、法拉第定律	(111)
第二节 离子的电迁移和离子迁移数	(112)
一、离子的电迁移	(112)
二、离子的迁移数	(115)
第三节 电解质溶液的电导	(116)
一、电导	(116)
二、电导率	(116)
三、摩尔电导率	(117)
四、电导率和摩尔电导率的计算	(117)
五、摩尔电导率与浓度的关系	(118)
六、离子独立运动定律和离子摩尔电导率	(120)
第四节 电导的测定及其应用	(122)
一、电导的测定	(122)
二、电导测定的应用	(122)
第五节 强电解质溶液理论简介	(126)
一、溶液中强电解质的平均活度和平均活度系数	(126)
二、离子强度	(129)
三、强电解质溶液理论——离子互吸理论	(130)
第六节 可逆电池电动势	(132)
一、原电池	(132)
二、可逆电池和不可逆电池	(133)
三、标准电池	(134)
第七节 可逆电池的热力学	(135)

一、由可逆电池电动势计算电池反应的 $\Delta_r G_m$	(135)
二、由电动势 E 及其温度系数计算电池反应的 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$	(135)
三、计算电池可逆放电反应过程中的热	(136)
四、可逆电池电动势 E 与参加反应各物质活度的关系	(137)
第八节 电极电势与电池电动势	(138)
一、电动势产生的机理	(138)
二、电极电势 φ	(140)
三、原电池电动势的计算	(143)
第九节 电极种类与电池类型	(145)
一、电极的种类	(145)
二、电池的类型	(148)
第十节 电动势测定的应用	(150)
一、电池电动势的测定	(150)
二、电池电动势测定的应用	(151)
第十一节 电极的极化作用和超电势	(156)
一、分解电压	(156)
二、电极的极化作用	(157)
三、超电势和极化曲线的测定	(160)
习题	(161)
第五章 化学动力学	(164)
第一节 反应速率	(164)
一、反应速率的表示方法	(164)
二、反应速率的测定	(165)
第二节 速率方程和反应级数	(166)
第三节 基元反应与反应分子数	(166)
一、基元反应	(166)
二、反应分子数	(167)
三、质量作用定律	(167)
第四节 简单级数的反应	(167)
一、一级反应	(167)
二、二级反应	(170)
三、零级反应	(172)
四、准级数反应	(173)
第五节 反应级数的确定	(174)
一、积分法	(174)
二、半衰期法	(175)
三、微分法	(175)
第六节 温度对反应速率常数的影响	(176)
一、范特荷夫规则	(176)

二、阿伦尼乌斯经验公式	(176)
三、活化能	(178)
四、药物有效期的预测	(179)
第七节 典型的复杂反应	(180)
一、对峙反应	(180)
二、平行反应	(181)
三、连续反应	(183)
第八节 链反应	(185)
一、链反应的特点	(185)
二、稳态近似、平衡近似与速控步	(185)
三、 H_2 与 Cl_2 的反应	(187)
第九节 光化反应	(189)
一、光化学基本定律	(189)
二、光化反应的速率方程	(190)
第十节 溶液中的反应	(191)
一、溶剂对速率常数的影响	(191)
二、偶遇、碰撞及笼效应	(192)
三、溶剂化对反应速率的影响	(193)
四、离子强度对速率常数的影响——原盐效应	(194)
第十一节 催化反应	(195)
一、催化剂与催化作用	(195)
二、酸碱催化	(196)
三、酶催化作用	(199)
第十二节 反应速率理论简介	(200)
一、简单的碰撞理论	(200)
二、过渡态理论	(204)
习题	(210)
第六章 表面现象	(214)
概述	(214)
第一节 表面积、表面吉布斯能、表面张力	(214)
一、表面积和比表面积	(214)
二、表面吉布斯能和比表面吉布斯能	(215)
三、表面张力	(216)
四、影响表面张力的因素	(217)
第二节 铺展与润湿	(219)
一、液体的铺展和铺展系数	(219)
二、固体的润湿——杨氏方程	(221)
第三节 曲面的物理性质	(223)
一、弯曲液面的附加压力和毛细现象	(223)

二、粒子大小与物理性质	(225)
第四节 溶液表面的吸附	(230)
一、溶液表面的吸附现象和表面张力等温线	(230)
二、吉布斯 (Gibbs) 吸附公式	(231)
三、表面活性物质在吸附层的定向排列	(232)
第五节 表面活性物质	(233)
一、表面活性物质 (表面活性剂) 的种类	(233)
二、表面活性物质的基本性质	(234)
三、表面活性剂的几种重要作用	(237)
第六节 固体表面的吸附	(239)
一、吸附现象的本质	(239)
二、吸附曲线	(240)
三、单分子层吸附理论	(242)
四、多分子层吸附——BET 吸附理论简介	(244)
第七节 固体在溶液中的吸附	(246)
一、吸附量的测定	(246)
二、吸附等温线	(247)
三、吸附应用简介	(248)
四、常用吸附剂	(248)
习题	(249)
第七章 胶体	(252)
第一节 分散系分类及其胶体的基本特性	(252)
一、分散系的分类	(252)
二、胶体分散系分类	(253)
三、胶体的基本特性	(253)
第二节 胶体的制备与净化	(254)
一、分散法	(254)
二、凝聚法	(255)
三、胶体的净化	(255)
第三节 胶体的动力性质	(256)
一、布朗运动和扩散	(256)
二、沉降速度与沉降平衡	(257)
三、离心沉降与沉降平衡	(259)
第四节 胶体的光学性质	(260)
一、光的散射与雷利公式	(260)
二、显微镜与电镜测定粒子大小	(261)
第五节 胶体的电学性质	(262)
一、电动现象	(262)
二、双电层结构和 ζ 电势	(263)

三、 ζ 电势的测定	(265)
第六节 溶胶的稳定和聚沉	(265)
一、胶团结构	(265)
二、溶胶的稳定与聚沉	(266)
三、溶胶稳定理论	(268)
第七节 高分子溶液的形成与性质	(269)
一、高分子化合物的结构特点及其柔顺性	(269)
二、高分子溶液的形成	(270)
三、高分子化合物溶液的特性	(270)
第八节 高分子化合物的平均相对分子质量	(272)
一、数量平均相对质量 (简称数均相对分子质量 M_n)	(272)
二、质量平均相对分子质量 (简称质均相对分子质量 M_w)	(272)
三、Z 平均相对分子质量 (简称 Z 均相对分子质量 M_z)	(272)
四、粘均相对分子质量 M_v	(273)
第九节 高分子化合物相对分子质量的测定	(273)
一、粘度法	(273)
二、渗透压法	(275)
三、离心沉降法	(275)
第十节 高分子电解质溶液	(275)
一、高分子电解质溶液分类	(275)
二、高分子电解质溶液的电性	(276)
三、高分子电解质溶液的电粘效应	(277)
四、盐析作用	(277)
五、唐南平衡	(277)
第十一节 高分子溶液的流变性	(279)
第十二节 凝胶	(281)
一、凝胶的形成	(281)
二、凝胶的分类	(281)
三、凝胶的性质	(282)
第十三节 乳状液和泡沫	(283)
一、乳化与破乳	(283)
二、发泡与消沫	(284)
习题	(285)
附录 1 一些物质在 101.325kPa 下的摩尔等压热容	(287)
附录 2 一些物质的热力学函数 ($p = 101.325\text{kPa}$ $T = 298.15\text{K}$)	(289)
附录 3 一些有机物的标准摩尔燃烧焐值	(291)

绪 论

一、物理化学的任务和内容

自然辩证法指出：“每一门科学都是分析一种个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的”。化学与物理学是紧密相连的，任何一个化学反应总是伴随着物理变化。如发生一化学反应时，常伴有体积、压力变化，热量的吸收或放出以及光效应、电效应等；同时，温度、压力、光的照射、电磁场等物理因素的作用也都能引起化学变化或影响化学变化的进行。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，并且加以总结，逐步形成一门独立的学科分支称之为物理化学。物理化学是从研究物理变化和化学变化的联系入手，以探求化学变化的基本规律的一门科学。

物理化学的内容是相当广泛的，主要有以下几个部分

(1) 化学热力学 在指定条件下某一化学反应能否朝预定方向进行？进行到什么程度？外界条件如温度、压力、浓度等对化学反应的方向和限度有什么影响？这些问题属于化学热力学范畴。

(2) 电化学 研究化学能与电能间相互转变的规律。

(3) 化学动力学 研究化学反应的速率和反应机理，以及各种因素对反应速率的影响。

(4) 胶体化学 研究分散体系的界面性质及胶体分散体系的特性。

(5) 物质结构 研究物质的微观结构，能深入理解化学反应本质，及外部因素的影响。

上述各部分内容是相互关联的，其中物质结构内容在无机化学，有机化学中均有安排，本教材不再介绍。

物理化学与化学中的其它分支（如无机化学、分析化学、有机化学等）间有密切联系但又有显著的特征，无机化学、分析化学、有机化学等都有自己特殊的研究对象，而物理化学则着重于更具普遍性，本质的化学变化的内在规律性。物理化学研究的基本问题也正是其它化学分支最关心的问题，现代无机化学、有机化学、分析化学在解决具体问题时，在很大程度上要利用物理化学的规律和方法；物理化学本身研究的具体对象不是无机物就是有机物。由此看来，物理化学与无机化学、分析化学、有机化学的关系是十分密切的。

二、物理化学的研究方法和学习要领

物理化学是自然科学中的一个分支，一般的科学研究方法对物理化学研究也同样适用，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，以一定形式表达出来，这就是定

律。这种定律还只是客观事物规律性的描述,尚不了解这种规律的本质和内在原因。为了说明这种规律的内在原因,就需根据已知的实验事实和知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律的内在原因,根据假说可进一步预测新的现象和规律。如果这种预测能为多方面的实验所证实,则这种假说就成为理论或学说。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,主要有以下三种:热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要是应用热力学方法。热力学方法为一宏观方法,以大量质点的集合体为研究对象,并以热力学第一定律和第二定律为基础。讨论热力学函数与能量转化之间的关系,用以判断变化的方向,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细节,只需知道变化的始态和终态,通过宏观性质的变化可预测变化进行的方向及限度。

学习物理化学的方法并没有一定之规,可因人而异,但由于学科本身特点,若能掌握住学习要领,可以达到事半功倍之效。

学习物理化学要着重掌握基本概念和基本原理,注意问题提出的根据,解决问题的途径,更重要的是要明确所得结论的适用条件。物化的公式较多,这正是物理化学能定量解决问题的依据,要着重于明确公式的物理意义,使用条件和方法,切忌死记硬背,不问条件乱套公式。

物理化学也是一门实验科学,实验课的内容涉及物理化学的主要原理。通过实验除掌握基本操作技能外,还有助于深入理解物化的基本原理,及掌握结合专业的物化实验方法。

习题是培养独立思考,运用所学知识解决问题的重要环节,通过解题可以有助于对课程内容的理解并学习理论与实际相结合解决问题的能力。因此,解题要求通过思考独立完成。

三、物理化学在国民经济及医药中的应用

化学及其相关的工业是国民经济中的重要部门之一,化学工业生产必须考虑有关过程的最适宜条件,计算可能的最大产量,制定生产流程等,在这些工作中,都涉及到物态变化、化学平衡、反应速率及分散系的特性等问题,而这些问题解决的基础正是物理化学研究的范围。在农业方面,化肥及农药生产中与物理化学的关系是明显的,就是农业本身的土壤结构,光合作用等也与物理化学中的胶体化学、光化学等密切相关。

药品的研究与生产是一个技术密集型领域,除了化学以外,还需要生物学、医学、分子生物学等多学科之间相互渗透,物理化学作为专业基础学科与药学的关系极为密切。如化学药物中合成路线选择,工艺条件确定,反应速率及机理掌握等都需要化学热力学及化学动力学基础;天然药物有效成份的分离、提取,药物剂型设计与改进等需要分散体系物理化学的基础;药物的稳定性及体内的代谢等更是直接与反应速率基本规律相关。

总之,物理化学的理论与实验方法已渗透到药学的各个领域,为药学的发展提供了理论与实验的重要基础。

第一章 热力学第一定律

第一节 引言

一、热力学的研究对象

热力学 (thermodynamics) 是研究能量相互转换过程中所遵循规律的科学。它研究在各种物理变化和化学变化中所伴随的能量变化, 研究在一定条件下某一过程能否自发进行, 若能自发进行, 能进行到什么程度为止, 也就是变化的方向和限度问题。它起源于 19 世纪对热机的研究, 当时人们对提高热机效率产生了强烈的兴趣。对热机的研究, 就是研究热和功之间相互转换的关系。随着化学能、电能、辐射能及其它形式能量的被利用, 热力学的范围逐渐扩大。在 1850 年左右, 英国人焦耳 (J.P.Joule) 建立了能量守恒定律, 即热力学第一定律。1848 年英国人开尔文 (L.Kelvin) 和 1850 年德国人克劳修斯 (R.Clausius) 分别建立了热力学第二定律。

热力学是建立在热力学第一定律和热力学第二定律的基础上的, 着重于研究热和其它形式能量之间的转换关系, 它包含当体系变化时所引起能量的变化, 或当能量改变时引起体系状态的变化。热力学两个定律是人类经验的总结, 有着牢固的实验基础, 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。

运用热力学的基本原理来研究化学变化以及与其相关的物理变化, 就称为化学热力学 (chemical thermodynamics)。化学热力学的主要内容是应用热力学第一定律来计算化学变化中的热效应, 应用热力学第二定律来解决化学变化的方向和限度, 热力学第三定律主要阐明绝对熵的意义。这些问题的解决, 无疑对生产和科学发展起巨大的推动作用。例如, 上世纪末进行了从石墨制造金刚石的尝试, 所有实验都以失败而告终。经热力学分析了解到, 只有当压力超过大气压 1.5 万倍时, 石墨才有可能转变成金刚石。现在已成功地实现了这个转变过程。

二、热力学的研究方法

热力学的研究方法是严格的数理逻辑推理法, 其方法有以下几个特点。首先, 热力学研究的对象是大量分子的集合体, 讨论其宏观性质, 所得结论具有统计平均的意义, 它对物质的微观性质, 即个别或少数分子、原子的行为不适用。其次, 热力学方法只需确定研究对象的始态和终态以及变化进行的外界条件, 就可进行相应的计算和判断, 无需了解研究对象的微观结构和变化进行的机理。这是热力学所以能简而易得方便得到广泛应用的重要原因, 但也正是由于这个原因, 热力学对变化能否自发进行的判断, 只着重在对客观事物的结论, 而不知其内在原因。第三, 在热力学所研究变量中, 没有时间变量, 它不涉及变

化过程所进行的速度问题。因此，热力学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，至于过程何时发生，进行速度如何，热力学无法预测。

虽然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，具有高度的普遍性和可靠性，对问题的处理是严谨的。热力学可以为我们指出实验方向：若热力学指出在指定条件下，某一变化不能发生，则在该条件下就不必进行试验。热力学可以为我们指出改进工作的方向，如何选择合适的条件（温度、压力、浓度等）。热力学可以告诉我们在理想情况下所能得到的结果或限度，有了这个标准，我们可以经过改进条件以提高效率。

热力学只能解决在某种条件下反应的可能性问题，将可能性变为现实，一般不属热力学的研究对象，有赖于化学动力学的研究。

第二节 热力学基本概念

热力学中常用到一些基本概念，它们已成为热力学中的专门术语，现简介于下：

一、体系和环境

热力学中所谓体系是指所研究的对象，它是根据研究的需要，从周围的物体中划分出来的那一部分。而在体系以外与体系密切相关的部分称为环境。体系与环境之间有确定的边界，这边界可以是实际存在的，也可以是假想的。体系和环境之间往往有物质和能量的交换，按照物质的能量交换的不同情况，体系又可分为三种：

- ①孤立体系：体系与环境之间既无物质交换，也无能量交换。
- ②封闭体系：体系与环境之间只有能量交换，没有物质交换。
- ③敞开体系：体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

究竟选择哪一部分物质做为体系，可依实际需要加以确定，以处理问题方便为准则。

二、体系的性质

在热力学中，不考虑体系内部的微观结构，而是将构成体系的大量质点作为一个整体来考虑，以研究体系所表现出来的各种宏观性质，如体积、压力、温度、密度、浓度、热容等，都是可以从实验直接测定的。通常用一系列宏观性质来描述体系的状态及其变化。这些决定体系状态的物理量称作体系的性质，当体系的所有性质都具有确定数值时，就称体系处于一定状态。因此，体系的状态是体系一系列性质的综合表现。体系的性质一般可分为两类：

1. 广度性质 (extensive properties)

广度性质又称容量性质，是指在一定温度和压力下与物质的量成正比的一类热力学性质，如体积、质量、内能等。这类性质具有加和性，即整个体系的某种广度性质是体系中各部分该种性质的总和，如体系的质量，应该是体系所包括各部分物质的质量之和。

2. 强度性质 (intensive properties)

强度性质则与广度性质不同，其数值大小与体系所含物质的数量无关，且不具有加和性，仅取决于自身的特性，如温度、压力、密度等。