

全国高等医药院校试用教材

(供药学专业用)

物理化学

北京医学院主编

人民卫生出版社

全国高等医药院校试用教材

(供药学专业用)

物 理 化 学

主 编 单 位

北 京 医 学 院

编 写 单 位

北 京 医 学 院 四 川 医 学 院

上 海 第 一 医 学 院 南 京 药 学 院

沈 阳 药 学 院

591133/15

人 民 卫 生 出 版 社

物 理 化 学
北 京 医 学 院 主 编

人民卫生出版社出版
四川新华印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16 开本 19 $\frac{1}{2}$ 印张 2 插页 452 千字

1979 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

印数: 1—35,200

统一书号: 14048·3694 定价: 1.60 元

编写说明

本教材是由卫生部组织有关高等医药院校（上海第一医学院药学系、四川医学院药学系、北京医学院药学系、沈阳药学院和南京药学院）集体编写而成，供全国高等医药院校药学专业试用。化学制药专业亦可采用。

物理化学是药学专业的一门专业基础课。它的任务是使学生掌握从事药学工作所必须的物理化学（包括胶体化学）基本理论、基础知识和基本技能。我们根据专业培养目标，本着加强基础理论，注意理论联系实际，贯彻少而精的原则，并反映现代科学技术水平的精神，编写此教材。全书按讲课 80~90 学时编写，共分 8 章，包括化学热力学（热化学、化学平衡及相平衡）、电化学、表面现象、化学动力学及胶体化学的基本内容。根据教学计划的要求，我们将胶体化学放在本教材中做为一章编写。至于物质结构部分，因为在先行课程中已作一定的讲解，为药学专业学生提供了必要的基础，故在本教材不再讨论。

再者，全书各章都附有习题及答案，供学生复习参考。书中带 * 部分，各校可根据设课情况，予以取舍。

本书系试用教材。因编写时间仓促，又编者水平所限，一定会有错误和不当之处，希望在试用过程中不断总结经验，提出宝贵意见，以便进一步修订。

701138/15

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 物理化学研究对象和内容	1
§ 1.2 物理化学的研究方法	1
§ 1.3 物理化学在国民经济和药学中的作用	2
第二章 热力学第一定律与热化学	4
(一) 引言	4
§ 2.1 化学热力学研究的对象、内容和方法	4
§ 2.2 基本概念	5
一、体系和环境	5
二、体系的性质	6
三、状态和状态函数	6
四、热和功	7
五、内能	8
(二) 热力学第一定律	9
§ 2.3 热力学第一定律表达式	9
§ 2.4 热函	11
§ 2.5 热容	12
(三) 热化学	15
§ 2.6 热效应及其测定	16
§ 2.7 热化学方程式	18
§ 2.8 热化学定律—— $\Delta_{\text{f}}H^\circ$ 定律	18
§ 2.9 热效应的计算——生成热与燃烧热	19
一、生成热	20
二、燃烧热	25
§ 2.10 由键能估算反应热	27
§ 2.11 温度对反应热的影响——Kirchhoff 公式	29
§ 2.12 中和热	31
§ 2.13 溶解热和冲淡热	32
习题	33
第三章 热力学第二定律与化学平衡	37
(一) 热力学第二定律	37
§ 3.1 自发过程的方向性及热力学第二定律	37
§ 3.2 自由能与熵	39
§ 3.3 可逆过程与最大功	42
§ 3.4 不可逆过程中的熵变	46
§ 3.5 热力学函数变量之间的相互关系	47
§ 3.6 熵的统计意义与热死论的批判	48
(二) 化学平衡	50

§ 3-7 平衡常数及其测定	51
§ 3-8 化学反应的等温方程式	55
§ 3-9 标准生成自由能	58
§ 3-10 温度对于平衡常数的影响——van't Hoff 公式	62
*§ 3-11 Nernst 热定理与热力学第三定律	66
习题	69
第四章 相平衡	73
(一) 引言	73
§ 4-1 基本概念	73
一、相	73
二、组分	73
三、独立组分	73
四、自由度	74
§ 4-2 相律	74
(二) 单组分体系的相平衡	75
§ 4-3 水的相图	75
§ 4-4 Clausius-Clapeyron 方程	77
(三) 二组分体系固-液平衡	79
§ 4-5 相图的绘制	80
§ 4-6 低共熔体系的相图	81
§ 4-7 杠杆规则	83
§ 4-8 生成稳定化合物体系的相图	84
(四) 二组分体系液-液平衡	85
§ 4-9 部分互溶液体的相互溶解度	85
§ 4-10 分配定律与萃取	87
(五) 二组分体系气-液平衡	89
§ 4-11 理想溶液与 Raoult 定律	89
一、理想溶液	89
二、Raoult 定律——理想溶液的蒸气压	89
三、气相组成与液相组成	90
四、P-x 相图	91
§ 4-12 真实溶液对理想溶液的偏差	91
一、正偏差与负偏差	91
二、P-x 相图与 T-x 相图	93
§ 4-13 蒸馏与精馏	95
§ 4-14 恒沸混合物的分离	96
一、恒沸蒸馏	97
二、其他特殊蒸馏	98
§ 4-15 部分互溶液体的蒸馏	99
§ 4-16 水蒸气蒸馏	101
(六) 三组分体系的相平衡	102
§ 4-17 三组分体系的表示法	102
§ 4-18 三组分体系的相图	104

一、具有一对部分互溶的三组分液体体系	104
二、简单三组分水盐体系	104
习题	105
第五章 电化学	107
(一) 电导	107
§ 5.1 电解质溶液的导电性质	107
一、电解质溶液的导电机理	107
二、电解定律	108
§ 5.2 比电导与当量电导	108
一、电导、比电导	108
二、当量电导	110
§ 5.3 当量电导与溶液浓度关系	110
一、离子独立运动定律	111
二、影响离子当量电导的因素	113
§ 5.4 溶液电导的测定	113
一、平衡电桥法	114
二、电阻分压法	114
§ 5.5 电导测定的应用	115
一、测定水的纯度	115
二、测定弱电解质的解离度及解离常数	115
三、测定难溶盐的溶解度	116
四、电导滴定	116
(二) 电动势	117
§ 5.6 可逆电池与不可逆电池	117
一、可逆电池	118
二、不可逆电池	118
§ 5.7 电池电动势的产生	119
一、电极和溶液之间的相界面电位差	119
二、液体和液体接触的界面电位差	120
三、电极和导线接触界面的电位差	120
§ 5.8 电动势的测定与标准电池	121
一、电动势测定原理	121
二、标准电池	122
§ 5.9 电池电动势与溶液活度的关系——Nernst 方程式	123
§ 5.10 电极电位与标准电极电位	124
一、电极电位与标准氢电极	124
二、标准电极电位	125
三、标准电极电位的实际应用	126
§ 5.11 电极种类	129
一、金属与金属离子电极	129
二、汞齐电极	129
三、气体电极	129
四、金属——难溶盐电极	130

五、氧化还原电极	131
六、离子选择电极	132
§ 5·12 电池的类型	135
一、化学电池	135
二、浓差电池	136
§ 5·13 电池电动势测定的应用	137
一、电位法测定 pH 与 pCl	137
二、电位法测定电解质溶液活度系数及标准电极电位	139
三、电位法测定平衡常数及溶度积	141
四、电位法测定热力学函数	142
五、电位滴定法	143
§ 5·14 非水溶液中的电动势	143
* (三) 电解	144
§ 5·15 分解电压	144
§ 5·16 极化作用与超电压	146
§ 5·17 电解氧化还原	148
习题	149
第六章 表面现象	152
(一) 引言	152
§ 6·1 表面现象	152
§ 6·2 表面积与表面能	152
一、表面积	152
二、表面能	153
三、表面张力的测定	155
(二) 粒子大小与物理化学性质	156
§ 6·3 粒子大小对蒸气压的影响	156
§ 6·4 粒子大小对溶解度的影响	158
§ 6·5 亚稳状态与新相生成	159
(三) 铺展和润湿	160
§ 6·6 液体的铺展	160
§ 6·7 固体的润湿	162
(四) 溶液表面吸附	163
§ 6·8 表面张力等温线	163
§ 6·9 Gibbs 吸附等温式	164
一、Gibbs 吸附等温式的推导	164
二、Gibbs 公式具体意义与溶液表面吸附情况	165
三、Gibbs 吸附等温式的计算	167
§ 6·10 表面活性物质	168
一、表面活性物质的分类	168
二、表面活性分子的两大特性	169
三、表面活性物质的几种独特作用	171
(五) 固体表面吸附	175
§ 6·11 物理吸附与化学吸附	175

§ 6.12 固体表面吸附等温线	176
§ 6.13 吸附等温式	176
一、单分子层吸附机构 Langmuir 式推导	176
二、Langmuir 式的具体意义和运用条件	177
§ 6.14 固体溶液的吸附	179
§ 6.15 固体吸附剂	183
一、活性炭	183
二、氧化铝	184
三、硅胶	184
四、分子筛	185
五、葡聚糖凝胶	186
六、大孔交换树脂	187
习题	187
第七章 化学动力学	190
(一) 引言	190
§ 7.1 化学动力学的研究对象与内容	190
§ 7.2 反应速度表示方法及其测定	191
一、化学法	192
二、物理法	192
§ 7.3 基元反应与非基元反应	192
§ 7.4 基元反应的速度方程	193
(二) 单相反应动力学	194
§ 7.5 浓度对反应速度的影响——反应级数	194
一、一级反应	195
二、二级反应	198
三、零级反应	202
§ 7.6 反应级数的测定	203
一、代入法(积分法)	203
二、图解法	203
三、微分法	203
§ 7.7 典型复杂反应	204
一、对峙反应	205
二、平行反应	205
三、连续反应	207
§ 7.8 温度对反应速度的影响与活化能	209
一、van't Hoff 规则	209
二、Arrhenius 指数定律	209
三、活化能	212
§ 7.9 反应速度理论	213
一、碰撞理论	213
二、过渡态理论	216
§ 7.10 溶剂对反应速度的影响	218

一、反应物与溶剂的极性	219
二、溶剂的介电常数	220
三、离子强度	221
§ 7-11 pH 值对反应速度的影响	222
§ 7-12 其它因素对反应速度的影响	228
一、添加物与反应物生成络合物而使反应速度减小	228
二、添加物为表面活性物质因形成胶团而使反应速度减小	229
三、添加物与反应物因生成难溶性物质而使反应速度减小	229
§ 7-13 链反应	230
§ 7-14 光化反应	235
一、光化反应	235
二、激光引发化学反应	238
*§ 7-15 反应机理的确定	241
一、初步观察与分析	241
二、收集定量数据	241
三、确定反应机理	242
*§ 7-16 药物化学稳定性的预测	244
一、恒温法	244
二、变温法	246
(三) 多相反应动力学与催化	249
§ 7-17 多相反应的特征	249
一、反应发生在两相的界面上	249
二、多相反应中常伴随着物理变化	250
§ 7-18 固-液反应速度的理论——扩散理论	250
§ 7-19 多相催化	251
§ 7-20 催化理论	255
习题	259
第八章 胶体分散系	263
(一) 引言	263
§ 8-1 分散系的分类	263
§ 8-2 胶体分散系的特征	264
一、溶胶	264
二、高分子溶液	265
三、异同比较	265
(二) 溶胶	266
§ 8-3 制备与净化	266
一、分散法	266
二、凝聚法	267
§ 8-4 基本性质	268
一、动力学性质	268
二、光学性质	272
三、电学性质	274
§ 8-5 双电层结构与稳定性	275

一、双电层与溶胶胶粒的结构	275
二、 ζ -电位或动电位	276
三、溶胶的稳定性和聚沉	278
(三) 高分子溶液	282
§ 8·6 高分子化合物的结构特征及其溶液的形成	283
一、高分子溶液与小分子溶液的比较	283
二、高分子化合物的平均分子量	285
三、高分子化合物的溶解与溶胀	287
§ 8·7 高分子溶液的粘度	287
一、粘度及其单位	287
二、粘度的几种表示方法	288
三、球型与线型分子溶液粘度的比较	289
§ 8·8 流变性	292
一、塑流型	292
二、假塑流型	293
三、胀流型	293
§ 8·9 高分子电解质溶液	293
一、蛋白质的电荷分布与 pH 关系	294
二、蛋白质在等电点时溶液的特性	295
§ 8·10 渗透压	296
一、渗透压与 van't Hoff 公式	297
二、高分子溶液的渗透压公式	297
三、Donnan 平衡	298
§ 8·11 稳定性与絮凝及胶凝	300
一、絮凝作用及其影响因素	301
二、胶凝与凝胶	302
习题	303

第一章 绪 论

§ 1.1 物理化学研究对象和内容

物理化学(physical chemistry)是应用物理学原理和方法,研究有关物质的物理变化和化学变化基本规律的一门科学。它主要从理论上探讨物质结构与其性能间的关系,化学反应的可能性和速度,研究反应机理和控制反应的条件等。它是整个化学科学和化学工艺学的理论基础。

物理化学的内容丰富,思想性和逻辑性很强。根据它的形成和发展的特点,物理化学的内容往往被分为下面几个主要部分:

1. 物质结构(structure of matter): 主要研究物质的物态、内部结构及物质的结构与物理性质间的关系(本教材不包括此部分内容)。
2. 化学热力学(chemical thermodynamics): 运用热力学方法研究热平衡、化学平衡和相平衡以及外界条件对平衡移动的影响。
3. 电化学(electrochemistry): 主要研究化学能与电能间相互变换的规律。
4. 表面现象(surface phenomenon): 研究多相体系中各相界面间物质的特性。
5. 化学动力学(chemical kinetics): 研究化学反应的速度,探讨反应的机理,并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速度的影响。
6. 胶体化学(colloid chemistry): 主要研究胶体及高分子化合物溶液的特殊性能。

§ 1.2 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部门的研究方法有着共同之点,符合实践—理论—实践的认识过程。

人们通过实践积累了大量实际知识,从这些实际知识中整理和归纳出来在一定条件下适用的经验规律,称为定律。定律只能描述事实,而不能解释事实。为了说明这些事实发生的原因,科学家们对这些事实进行判断和推理,最后拟出一个用来解释事实的模型,并假设这个模型的性质就是实际物质的性质,这样的模型称为假说。根据模型或假说,作出逻辑的预测,并根据这些预测,设计一系列新的实验,如果这些实验的结果与逻辑的预测相一致,而且还能解释其他有关的新事实,那末,这个假说便上升为理论。一个成功的假说能联系许多貌似无关的事实,有助于新领域的开辟,促进科学的进展。可是一个成功的假说并不意味着它将是一个永久不变的理论。因为随着科学的进一步发展,当新的事实或更精确的实验数据不再能用原来的假说或理论来解释时,这个假说或理论必须予以修改、补充或拟出一个全新的假说来替代。有了新的假说,再把它放在实验中验证,这样反复进行,通过实践、认识、再实践、再认识的过程,使我们对客观规律的认识不断深化,在每个阶段中所获得的相对真理不断地接近绝对真理。这个认识过程的处理方法称为科学方法。科学方法并不是科学家们创造出来的主观臆想,而是从整个自然科学发展史中总结出来的普遍规律。因此,它适用于任何自然科学,当然也

适用于物理化学。

物理化学除了具有上述的一般研究方法之外，还有它本身的特殊研究方法。即热力学方法，量子力学方法和统计力学方法。热力学方法是宏观的方法，它能处理由大量质点所组成的体系的热运动形态与其他运动形态间的相互联系及相互转化。热力学方法以热力学的两个定律为基础，研究当体系变化时，热、功、能三者间的关系，在处理问题时采用宏观的方法，不必知道体系内部的结构，只需知道其起始和终了状态。通过外部状态的变化推知体系内部性质的变化。它阐述在指定条件下过程进行的方向和限度，并预测变化进行的可能性。这个方法用于热化学、化学平衡及相平衡，也用于电化学、表面现象等。但是热力学方法不能被用来解释物质的本质、变化的机构及变化的速度。虽然如此，热力学方法在研究一切宏观物体时都能适用，因此它是科学研究的普遍方法之一。量子力学方法是微观的方法，以微观物体（如分子、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，研究微粒运动的规律。它已成功地应用于物质结构的研究，也被用来解释化学反应的机理。统计力学是以几率的定律为基础来研究大量质点的运动规律的，它也是微观的方法。它利用统计的方法探讨体系对外所表现出来的宏观物理性质，在物理化学中沟通了宏观和微观的领域，对物质的宏观性质给以更深刻的说明。现在统计力学的方法已被应用于物理化学的各个部分。

这三种方法，虽然各有区别，适用的范围也不相同，但是在解决问题时是相互补充的。

最后，应当着重指出：现在自觉地运用唯物辩证法于自然科学，越来越成为科学家们的迫切要求。事实上，自然科学史反复地证明了那些在科学上有卓越贡献的学者如 Newton、Ломоносов、Einstein 等，根据他们的科学活动和科学著作，都表明它们在科学工作的思维方法上，是自发的唯物主义者。为了使科学迅速地发展，学习物理化学的研究方法最根本的是要自觉地学习辩证唯物主义，并把唯物辩证法应用到科学实践中去。

§ 1.3 物理化学在国民经济和药学中的作用

物理化学中很多理论是从化学工业及有关工业的生产实践中概括出来的。因此，反过来它为这些学科服务是不言而喻的。例如，酸、硷、盐工业中产品的加工，金属冶炼，石油开采，合成工业，电解工业，印染工业，制革工业，制糖工业，化肥工业，食品工业等无一不与物理化学密切相关。就是在农业方面，关于土壤、农药、光化作用等理论研究和实际工作，也都需要物理化学的知识。

随着人们对自然界认识的日益深入，药学科学也逐渐由经验科学向理论科学方面发展，药学与物理化学的结合也逐渐紧密。

从天然药物中分离提取有效成分是继承和发扬祖国医药学遗产的一个重要方面，在这项工作中，需要应用蒸馏、萃取、吸附、乳化等原理与方法，需要掌握溶液，表面现象，胶体化学等方面的知识。

在药物生产中，一个主要的问题是选择工艺路线，为此，需要掌握影响化学反应速度的各种因素，如温度，反应物浓度，催化剂等等，以选择最佳的反应条件，这就需要掌握化学动力学和化学热力学的知识。在选定工艺路线的基础上，进一步要探索反应的

机理，更需要化学动力学的知识。对产品的精制，要应用蒸馏、萃取、结晶、吸附等原理与方法，需要掌握溶液、表面现象等方面的知识。对产品稳定性的研究，需要化学动力学的方法。

在药物合成的研究中，很重要的一项工作是了解药物的结构与性质的关系，以便寻找最有效的药物，这就需要掌握物质结构的知识。在合成的过程中，更需要了解影响反应速度的各种因素以及反应的机理。

把药物制成一定剂型的工艺过程以及对剂型的探讨工作，需要应用溶解度、反应速度、吸附、乳化、物质的性质等方面的知识。因此，应该学习溶液、化学动力学、表面现象、胶体化学等方面的内容。

为了提高药效，改进剂型等，需要了解药物在体内的吸收、分布、转化、排泄等情况，即药物代谢情况，应当用化学动力学的原理与方法进行研究。

在药品分析工作中，也需要了解不少物理化学方面的知识。

从发展的趋势来看，药学的各个领域中正日益深广地结合着物理化学，以便使一些实验现象能从理论上提高，并将所得到的理论又指导实践，循着“实践、认识、再实践、再认识”，这种形式，循环往复以至无穷，而实践和认识之每一循环的内容，都比较地进到了高一级的程度。

（北京医学院 庞贻慧）

第二章 热力学第一定律与热化学

(一) 引言

§ 2.1 化学热力学的对象、内容和方法

化学热力学(chemical thermodynamics)主要是以热力学第一定律及第二定律两个能量法则为基础,用来研究化学现象的一门科学。热力学第一定律就是能量守恒原理,它解决各种变化过程中能量间的相互转换关系。热力学第二定律通俗地讲,就是能量最低原理,主要讨论自然界变化发生的方向和限度问题。这两个定律都是19世纪发现的,是人类生产经验的总结,具有非常巩固的实践基础。

任何一个化学变化或者相变化,都同时伴有能量的变化,而且大都有热量的释放或吸收,如氢和氧化合成水,同时放热;而水蒸发变成水蒸气,同时吸热等等。将热力学中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,就是化学热力学的基本内容。应用这些规律,对我们从事生产斗争,科学研究以及设计工作都有很重要的指导意义。例如,应用热力学第一定律计算化学反应过程热效应,以便设计反应器大小,所需的传热面积等;应用热力学第二定律可以确定某一化学反应的方向,选择化学反应最有利的条件,以便获得最高的产率等等。在药物生产及制剂生产中,我们经常要处理一些化学变化及相变化,其中就涉及到热平衡、化学平衡及相平衡的问题,如药物生产过程中的温度、压力的控制,药厂设计反应罐的大小,各种制剂剂型的配制,药物的消毒灭菌等等均是。本教材结合药物工作者的需要,将化学热力学分为三个部分讲述:

(1) 热化学(thermochemistry)——对于化学变化的放热或吸热现象进行讨论。应用热力学第一定律,计算化学反应过程的热效应。热化学的数据具有实用及理论上的价值,如计算化学平衡常数也需要热化学的数据等等。

(2) 化学平衡(chemical equilibrium)——对于化学变化的方向和限度问题进行讨论。研究如何改变条件控制反应进行的限度,如何使产率提高,以及如何使反应更趋于完全等等。热力学的能量法则在选择反应温度及压力等工艺条件中,起着极为重要的作用。

(3) 相平衡(phase equilibrium)——对于相变的方向及限度问题进行讨论。药物生产中的精馏,水蒸气蒸馏,药物的高压蒸气消毒等,都涉及相平衡问题。

热力学虽然可以应用来解决上述许多问题,但也有它不足之处。热力学只对研究大量质点所构成的宏观系统有效,应用于个别分子的行为就不能得到正确的结果。一旦涉及到微观现象的问题、有关物质结构问题、有关化学反应机理的问题,热力学就无法回答。其次,热力学只能告诉人们化学反应的方向及限度,至于达到这个限度的时间,即化学反应速度问题,则热力学无法预知。此外,热力学只能告诉我们最好的反应条件、最大产量,这些都是理想情况下的答案,在实际情况中究竟产量多少,要视具体操作条件而定。

所以说, 应用热力学基本定律解决问题的方法是一种宏观的方法, 叫做热力学方法。用于研究物质宏观性质的变化, 不涉及微观结构问题。即使研究对象的微观结构和变化机理还不很清楚或完全不清楚, 应用热力学方法也能得出正确的结论, 这是它的特点。热力学方法应用在化学上的主要优点是:

① 它把许多分散的, 个别的现象概括起来, 在更加科学和严格的基础上, 导出更为一般的规律, 以加深对规律性本质的理解, 更有利于指导实际工作。例如对表面上极不相同的各种相态间的平衡, 可以用热力学方法总结出一条普遍适用的, 极为简单明了的规律——相律, 它对于分析在实际中遇到的复杂的相平衡体系有很大的指导作用。又如化学平衡中的质量作用定律, 以往人们是由反应速率的考虑得到的, 但这种推理的正确性, 只能用于基元反应, 对于非基元反应来说是受到反应机理的限制的, 而用热力学方法, 不但能严格地得到这个质量作用定律, 而且还由此得到一个不需要做平衡实验就能计算平衡常数及理论产率的十分重要的方法。

② 对于那些目前尚未试验或尚未实验成功的新的化学合成方法, 根据热力学原理, 能预言它们成功的可能性, 并能指出它们可能实现的最适宜条件, 减少了试验的盲目性。

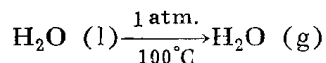
③ 热力学提供了许多重要的数据, 不但对宏观现象, 就是对微观机理的研究有时也是重要的。

化学热力学是物理化学中的一个主要部分, 作为药学系物理化学教材, 这里只提供一个学习化学热力学的入门基础。在现代化学文献及手册中, 已积累了不少化学热力学方面的数据资料。学习这一部分, 要求初步了解化学热力学基本理论及如何解决实际问题; 学会查阅热力学参数, 进行化学反应热及平衡常数的计算, 初步掌握热函及自由能这两个特性函数。熵函数也是热力学中一个重要的特性函数, 是个比较抽象的概念, 这里只要求初步了解。

§ 2.2 基 本 概 念

一、体系和环境

为了处理问题的方便, 我们将所要研究的一部分物质或空间与其余的物质和空间分开, 这些物质和空间可以是实际的也可以是想象的。我们把所研究的部分叫体系(system) 而与体系发生直接联系的相邻部分叫做环境(surroundings)。如我们讨论下面变化:



1 克分子水就是我们的体系, 而一克分子水以外的物质就是环境。又如, 化学生产车间的每一步反应总是有若干设备, 如反应器、冷凝器、原料贮槽等, 我们为了讨论方便可以把反应器和其余部分分开, 反应器叫体系, 其余的设备和空间就叫环境。

体系和环境的划分完全由问题的性质和讨论的方便来决定, 没有什么特定的原则。象上面所说之例, 可以把反应器看作体系, 也可以把反应器和冷凝器合并起来看作体系, 视我们所讨论的问题性质而定。若体系与环境没有物质交换, 也没有热和功的联系, 则称为孤立体系(isolated system), 这种体系实际上是不存在的, 它只是从实践中抽象出来的一种概念。在很多实际问题中, 有时把体系及环境合并起来作为孤立体系来考虑。若

体系与环境之间没有物质交换,只有能量交换,叫做封闭体系(closed system)。若体系与环境之间,既有物质交换,又有能量交换,则叫做敞开体系(open system)。我们讨论化学变化常常固定物质的量是1克分子或多少公斤等等,这个系统与环境没有物质交换,只有能量交换,所以属于封闭体系。

二、体系的性质

体系的性质可以分为两类:

1. 广延性质:物质的体积、重量、克分子数等这些性质,其数值与体系中物质的数量成正比者,这种性质叫作广延性质(extensive property)。整个体系的某个广延性质的数值,是体系中各部分这种性质数值的总和,具有可加和性(additive property)。要确定此种性质必须指明体系之量。

2. 强度性质:如温度、压力、密度、粘度等这些性质,其数值与体系中物质的数量无关,由体系本身的特性决定,这种性质叫强度性质(intensive property)。

应注意到,若是指定了体系所含物质的数量是单位数量,如1克分子或1克,那么此时广延性质也就变成强度性质。如体积、重量等,原是广延性质,但克分子体积、克分子量等则是强度性质。

三、状态和状态函数

任何物质都具有各种宏观性质,如温度、压力、体积、密度和质量等,其中有强度性质,有广延性质。体系的各种性质的综合表现,就是体系的状态(state)。体系的全部性质具有一定值时,我们说体系处于某一状态。但,一个物质的各种性质并不是彼此无关的,所以并不需要全部性质都确定,只要有其中几个性质的数值确定了,其它性质的数值也就确定了,这时物质的状态也就确定了。

根据经验,一个单纯物质的状态可以由两个性质来确定,这两个性质叫状态变量。最常用的三个状态变量是温度、压力和体积。纯物质的状态可以由这三个变量中的任何两个来确定。如果我们选取温度和压力做变量,这时温度和压力就是状态变量,它们的值确定后,体积的值也就被确定了,体积就叫做状态函数(state function)用数学方程表示为:

$$V=V(T, P)$$

此式表示体积是温度和压力的函数。对于理想气体,其状态方程为

$$PV=RT \quad \text{或} \quad Pv=nRT$$

V 为克分子体积, v 为 n 克分子的体积, P 为压力, T 为以开尔文为单位表示的热力学温度,简称开尔文温度 K [Kelvin Temperature Scale, $T=(t^{\circ}\text{C}+273.15)K$]。 R 为气体常数。则这个体积函数 $V=V(T, P)$ 就是:

$$V=\frac{RT}{P}$$

当状态变量之一或全部变量发生改变时,物质的状态要发生改变,状态函数的值也要发生相应的改变,等到变量达到新的一定值时,状态函数也变为另一新值。在热力学里,这样一种变化叫过程。温度不变的过程叫作恒温过程;压力不变的过程叫作恒压过程;体积不变的过程叫作恒容过程;体系与环境之间没有热传递的过程叫作绝热过程。变化前的状态叫始态(1),变化后的状态叫终态(2)。在我们选定的这个过程中,状态函数的变化是: