

高等医药院校规划教材

医用物理化学

(修订版)

PHYSICAL CHEMISTRY FOR MEDICINE

濮良忠 主编 印永嘉 主审



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等医药院校规划教材

医用物理化学

(修订版)

PHYSICAL CHEMISTRY FOR MEDICINE

主 编 濮良忠

副主编 张维琴 谢吉民 张世德

主 审 印永嘉



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

医用物理化学 / 濮良忠主编. —2 版. —大连: 大连理工大学出版社, 1999. 12(2007. 2 重印)

(高等医药院校规划教材)

ISBN 978-7-5611-0485-9

I. 医… II. 濮… III. 物理化学—高等学校—教材
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 53648 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 传真: 0411-84701466 邮购: 0411-84703636

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 17 字数: 420 千字

1991 年 10 月第 1 版

1999 年 12 月第 2 版

2007 年 2 月第 3 次印刷

责任编辑: 刘新彦 于建辉

责任校对: 佚 君

封面设计: 宋 蕾

定 价: 28.00 元

序

物理化学是化学学科中的一个重要分支，它研究化学中最具普遍性的规律和原理。因此，在各个与化学有关的专业中，如：化工、农林、冶金、生物、地质、医药和检验等，都要讲授物理化学这门课。自 1978 年以来，随着我国教学事业的蓬勃发展，除综合性大学、高师院校的化学系和化工院校等写了几本各具特色的物理化学教材以外，其它如农林院校、冶金类院校等各个专业亦都编写了与本专业相结合又便于使用的物理化学教材，唯独医学和药检专业的院校尚未见一本与本专业结合得较好的物理化学教材，本书的出版可以说是填补了教材建设在这方面的空白。

在非化学、化工类专业中，由于学时数的限制，在编写本专业适用的教材时一定要注意两个问题，一是对物理化学的概念和原理的叙述一定要简明，但又要正确和严格；另一是要尽可能结合本专业有关的内容，以便让学生了解学习本课程用途，增浓学习的兴趣。本书的编者都是各医科院校中富有教学经验的讲授物理化学课程的老师，对医药、检验工作中的物理化学原理的应用有相当的了解。综观本书的结构和内容，我认为他们在这两个方面都是下了很大功夫的，特别是在结合本专业有关的知识方面，不仅在内容上有所介绍，而且几乎每章的例题和习题都有很好的举例。所以，我对这本书的如期出版感到高兴并表示热烈祝贺。

印永嘉

再 版 前 言

随着医学教学事业的发展,高等医学检验专业和临床药学专业已如雨后春笋蓬勃地发展起来,但是,在教材建设方面却没有做到同步发展,在众多的供高等医学检验、临床药学专业使用的教材中并没有随之出版专供高等医学检验、临床药学专业使用的物理化学教材,为此,国内六所医学院校合作编写了专供高等医学检验专业使用的《物理化学》,并于1991年由大连理工大学出版社出版。现在,国内十所医学院校的物理化学教师又走到了一起,编写再版了《医学物理化学》,《医用物理化学》与《物理化学》相比,不仅在书名上有了变化,在使用对象以及内容上也有相应的变化,从原来只适用于医学检验专业,变成了适用于医学检验和临床药学两个专业。

再版本与第一版在总的编写指导思想上没有变化,即考虑到我们的教学对象是医学检验和临床药学的学生,教学课时少,学生的数学、物理基础知识相对于化学专业的学生少,他们学习物理化学的目的与其它专业不同,因此,在编写中,既保持了物理化学本身的特点,又兼顾了医学检验和临床药学的专业需要,对第一版作了较大篇幅的删减,由原书总字数47万字,缩减为现在的42万字。再版本原拟由人民出版社出版,现因故改由大连理工大学出版社出版。

与第一版相比,再版本删除了许多公式的推导和纯理性的叙述,如引入熵的热力学概念时,省略了卡诺原理和任意循环的热温商的推导,使熵的热力学定义的提出更易于被学生接受;为了增强叙述的条理性,便于学生学习,对电化学三章的内容作了较大的调整;在动力学中,较大幅度地减少了“反应速率理论简介”和“催化作用”两节的内容;对“表面现象”这一章也作了一定的删减;由于第一版中“胶体及大分子溶液”一章篇幅过于冗长,这一次删减幅度最大,删除了将近一半的篇幅。此外,还修正了书中的错误,减少了习题的量,调整了习题的结构。

同时,考虑到学生日后应能将所学到的物理化学知识应用于其工作实际,真正做到学以致用,与第一版相比,在教材内容上更增强了与医学检验、临床药学密切相关的内容,这些内容有的在正文中出现,有的在例题或习题中出现。由于受篇幅及本书的授课内容的限制,不可能在这方面作过多的叙述,以免喧宾夺主,使它既像医学教材,又像物理化学教材,而实际上是什么也讲不清楚的教材。不管怎样,我们在把物理化学与医学检验、临床药学紧密联系方面作了一些尝试,力求开拓学生的眼界,以使学生在毕业后的实际工作中能真正用上所学得的物理化学知识,留给了他们进一步思索和应用的余地,这就达到了学习这门课的目的了。

本教材适用于60学时的理论课教学,如学时数有余,可以补充一些与医学检验和临床药学相关的内容;如学时数不够,可以削减部分内容,这些内容有的以“*”表示。

本教材包括化学热力学、溶液与平衡理论(相平衡和化学平衡)、化学动力学、电化学、表面现象与胶体化学五大部分,共分十一章。各章后都有一定量的思考题和练习题,练习题都附有答案。

本教材中各物理量都采用国际单位制 (SI)。

本教材具体编写分工为：绪论 (张维琴, 山东医科大学), 热力学第一定律、热力学第二定律 (濮良忠, 大连医科大学), 溶液 (戴伯川、郑莲英, 福建医科大学), 化学平衡 (丁敏, 重庆医科大学), 相平衡 (张世德, 第三军医大学), 电解质溶液 (张克凌, 青岛大学医学院), 可逆电池 (邵伟, 山东医科大学), 不可逆电极过程 (梁慧花, 张家口医学院; 张维琴, 山东医科大学), 化学动力学 (谢吉民, 镇江医学院), 表面现象 (廖力夫, 衡阳医学院), 胶体及大分子溶液 (周传佩, 湖北药检高等专科学校), 附录 (濮良忠, 大连医科大学)。本书原编委福建医科大学的陈元麒老师因工作需要没有再参与本书的编写工作, 但他自始至终关心着并参与了全书的部分再版工作, 并为此做出了很大的贡献。

濮良忠为本书主编, 谢吉民、张维琴、张世德为本书副主编。

山东大学印永嘉教授作为本书的主编, 自始至终关心着本书的编写工作, 对本书的编排、内容的取舍、理论问题的确切性等方面都作了原则和详尽的指导。对本书的再版, 印永嘉教授也倾之了非常大的热情, 不仅肯定了再版工作, 并对再版书应达到的目的、应采取的做法, 直至具体修改内容, 都提出了独到和精辟的见解, 使各位编写者和本再版教材都受益匪浅。在此, 我们向印永嘉教授表示由衷的感谢。

福建医科大学为本书的再版作了不少工作, 大连理工大学出版社全力支持了本书的出版、发行。大连铁道学院印刷厂在任务重、时间紧的情况下, 竭尽全力保证了本书的按时发行。大连医科大学的阎萍、吕广艳、曲淑贤老师也为本书做了不少工作, 大连医科大学校办产业管理处为本书的顺利出版、发行做了非常重要的贡献。此外, 大连大学医学院、贵阳医学院、湖南医科大学、湖北医科大学等院校也对本书的出版、发行作了极大的支持。在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限, 尽管尽了最大的努力, 本书中的不妥之处在所难免, 我们热切希望各位老师和同学提出宝贵意见和建议, 以便下一版时改进。

编者

目 录

绪论.....	1
第一章 热力学第一定律.....	3
§ 1.1 几个基本概念	3
§ 1.2 热力学第一定律	6
§ 1.3 可逆过程和最大功	8
§ 1.4 焓.....	11
§ 1.5 热容.....	12
§ 1.6 热化学.....	14
§ 1.7 反应热和温度的关系.....	23
思考题	24
习题	25
第二章 热力学第二定律	27
§ 2.1 热力学第二定律.....	27
* § 2.2 卡诺定理 热温商.....	28
§ 2.3 熵.....	30
§ 2.4 熵的物理意义和规定熵.....	32
§ 2.5 熵变的计算和熵判据的应用.....	34
§ 2.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能.....	37
§ 2.7 自由能变化的计算和自由能判据的应用.....	39
§ 2.8 热力学函数的基本关系.....	43
§ 2.9 多组分体系中物质的偏摩尔量 化学势.....	44
* § 2.10 生物能力学	49
思考题	50
习题	51
第三章 溶液	53
§ 3.1 拉乌尔定律和亨利定律.....	53
§ 3.2 理想溶液.....	55
§ 3.3 稀溶液中各组分的化学势.....	58
* § 3.4 非理想溶液.....	59
§ 3.5 不挥发性溶质稀溶液的依数性.....	61
* § 3.6 挥发性溶质稀溶液的依数性.....	68
思考题	69
习题	70
第四章 化学平衡	71

§ 4.1	化学反应的方向和限度	71
§ 4.2	化学反应等温式与平衡常数	72
§ 4.3	温度变化对平衡的影响	79
§ 4.4	其它因素对平衡的影响	81
* § 4.5	反应的耦合	83
思考题		84
习题		84
第五章	相平衡	86
§ 5.1	相律	86
§ 5.2	单组分体系的相平衡	89
§ 5.3	二组分固-液体系的相图	92
§ 5.4	二组分液-液体系的相图	96
§ 5.5	三组分体系的相图	101
思考题		103
习题		103
第六章	电解质溶液	105
§ 6.1	法拉第定律和离子的电迁移现象	106
§ 6.2	电导	108
§ 6.3	电解质溶液理论	116
思考题		118
习题		119
第七章	可逆电池	120
§ 7.1	电池	120
§ 7.2	可逆电池的热力学	122
§ 7.3	电极电势	125
§ 7.4	电极分类及电极电势计算	129
§ 7.5	浓差电池	134
§ 7.6	电动势的测定及应用	135
* § 7.7	生物电化学简介	139
思考题		141
习题		142
第八章	不可逆电极过程	144
§ 8.1	分解电压	144
§ 8.2	极化作用	146
§ 8.3	电解时的电极反应	150
* § 8.4	化学电源	155
思考题		156
习题		156
第九章	化学动力学	158

§ 9.1 反应速率及其测定	158
§ 9.2 化学反应的速率方程	159
§ 9.3 具有简单级数的反应	161
§ 9.4 复杂反应	167
§ 9.5 温度对反应速率的影响	171
§ 9.6 反应速率理论简介	174
§ 9.7 链反应	178
§ 9.8 光化学反应	180
§ 9.9 催化作用	183
思考题	188
习题	188
第十章 表面现象	191
§ 10.1 表面自由能和表面张力	191
§ 10.2 弯曲表面现象	193
§ 10.3 溶液表面吸附	196
§ 10.4 固体表面吸附	202
思考题	208
习题	209
第十一章 胶体及大分子溶液	210
§ 11.1 胶体分散系的分类	210
§ 11.2 溶胶的性质	211
§ 11.3 溶胶的稳定性及制备	218
§ 11.4 大分子溶液概述	221
§ 11.5 大分子化合物的性质	224
§ 11.6 大分子电解质溶液	232
思考题	237
习题	238
附 录	
I. 国际单位制 (SI)	239
II. 部分物理常数	240
III. 有机化合物的燃烧热	241
IV. 部分物理化学常用数据 (298.15K, 101.325kPa)	242
V. 国际原子量表 (1984)	253
VI. 标准电极电势 (25℃)	254
VII. 本书用的符号名称一览表	257

绪 论

化学与物理学之间是紧密相联的，任何一个化学变化总是包含或伴随有各种物理变化过程。如发生化学反应时，常伴有体积、压力的变化，热量的吸收或放出，以及光、电效应等。同时温度、压力、光、电磁场等物理因素的作用又影响化学变化的发生与进行。人们在长期的实践过程中，注意到这种相互联系，并加以总结，逐步形成一门独立的学科，称为物理化学。它把化学现象和物理现象联系起来，以严谨的归纳和推理找出很多有明确含义的物理量（函数）以及这些量间的数学关系式，并说明它们具体的化学意义。所以物理化学是从物质的物理现象和化学现象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的方法。

物理化学的研究内容，主要包括下述三个方面。

（一）化学变化的方向和限度 在某一条件下，一个化学反应能否按预定的方向进行？若反应能进行，反应进行到什么程度为止？反应过程中的能量是如何变化的？外界条件（如温度、压力、浓度等）对反应有什么影响？如何控制这些外界条件使反应朝我们预期的方向进行？这一类问题都属于化学热力学的范畴，也就是说，化学热力学是从宏观现象出发，研究各宏观性质之间的普遍关系，以解决化学反应的方向、限度，以及与化学平衡、能量变化等有关的一些问题。

（二）化学反应的速率和机理 一个化学反应的速率究竟有多大？反应是经过什么样的机理进行的？外界条件（如温度、压力、浓度、催化剂等）对反应速率有什么影响？怎样才能有效地控制反应速率、抑制副反应，这一类问题构成物理化学中的另一个重要组成部分，称为化学动力学。它主要是解决反应的速率和机理问题。

（三）物质性质与其结构之间的关系 物质的性质从本质上说是由其自身的结构所决定的，深入了解物质内部的结构，不仅可以了解化学变化的内因，而且可以预见：若改变外界条件，物质结构将发生什么样的变化。关于结构与性能的研究则构成物理化学中另一个组成部分，称为物质结构。它主要是从微观的角度研究有关反应本质问题。

以上这三个方面是互相渗透、紧密联系的。由于研究涉及的能量及物态种类不同，又可再细分成一些分科。本课程由于学时有限，只能学习物理化学中最基础的以及和当前医药学、检验中用得较多的内容。如热力学、溶液理论、电化学、动力学及胶体与表面化学。

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起了根本性变化。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。由于计算机科学的发展与应用，使化学理论迅速发展。分子生物学的进展，向化学提出了许多挑战性的问题，要求化学从分子水平上加以解释，如此等等。客观条件及化学自身的变化，使得近代化学的发展趋势具有明显的特点，主要是：从宏观到微观，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，等等。

近年来，医学已逐渐由经验科学向理论科学发展，例如：研究人体能量代谢与代谢速率时要以化学热力学和化学动力学的知识为基础；研究生物电及有关问题时就要应用电化学原理等等。药学与物理化学联系更加紧密，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，这就需要应用表面化学及胶体化学等等物理化学知识。

医学检验和物理化学也有密切关系，在检验工作中越来越多地使用仪器分析方法，而仪器分析实质上是物理化学在分析化学中的具体应用；更为重要的是，在阐明各种检验的医学意义时，还要应用很多物理化学知识。例如：人体发生镰刀状贫血时，可利用物理化学的知识进行临床检验，镰刀状细胞的血红蛋白很容易被分离出来，因为它的电荷与正常细胞不同，因而其电泳速率就和正常细胞不一样，所以，可以用电泳法测定。检测血红蛋白分子的稳定性以及它们的聚合情况时，用物理化学方法（如沉降、粘度）非常有效。光吸收实验可以测定血红素颜色的改变情况。用化学热力学和动力学的方法来测定血红素与氧结合的情况等。

总之，物理化学的理论与实验方法已渗透到医、药、检验学科各个领域。为这些学科的进一步发展提供了理论与实验的重要基础。

物理化学研究的是化学中原则性的、普遍性的规律，它采用了大量的抽象推理及数学演算方法，它处理问题的着眼点和方法与一般的叙述性科学有很大的差别，因此必须掌握物理化学的学习方法和明确学习这门课的目的。

为学好物理化学这门课，要注意如下几点：

1. 要注意逻辑推理的思维方法 逻辑推理的方法在物理化学中比比皆是，由物理化学基本原理、基本概念和基本假设出发，通过逻辑推理，可以得到物理化学有关理论和数学表达式。物理化学中的逻辑推理过程中很讲究思维的严密性，所得到的结论都有一定的适用条件，这些适用条件是在推理过程中自然形成的，必须严格遵守。假如在学习物理化学时能把这种逻辑推理的方法领会并学好，则不仅对学好物理化学有益，在其它方面也将受益无穷。

2. 要学会抓住重点，注重基本概念的理解 在学习每一章时要明确这一章的主要的内容，主要解决什么问题，依据什么理论、定律和实验，得出什么结论，有什么用处。在开始学习某一章时，可能还不能掌握上述问题，但在学完每章之后，应对上述问题有明确的了解。最好用简短的文字概括该章的纲目及重要内容，这样就抓住了每章的主要骨架。然后再复习公式推导与具体解题的方法。这样既能分清主次，条理清楚，又能温故知新，加深对基本概念的理解。

3. 注意章节之间的联系，知道来龙去脉 要把新学到的理论、公式与已经掌握的知识联系起来，做到课前预习，课后及时复习，不积压。通过前后联系，反复思考，逐步达到熟悉或融汇贯通。听课要记笔记，对重要内容要用自己的语言简明扼要记录下来。记笔记可以使注意力更加集中，锻炼手脑并用，同时也容易发现自己的问题。

4. 对课程中的定律、公式要注意其使用条件及其物理意义 要搞清公式中每一个符号所表示的意义，否则在解题时常常导致严重的错误。除了重要的公式外，对一般公式及其推导过程，一般只要求理解，不要求强记。

5. 重视习题 通过解题加深对课程内容的理解，可以检查对课程理解的程度，重要的是培养独立思考问题和解决问题的能力。

6. 重视实验 通过实验掌握一些基本技能，了解物理化学的一些实验方法。更重要的是通过实验可以提高理论联系实际的能力。

总之，学习这门课的目的主要是进一步扩大知识面，打好专业基础，进一步培养自己的独立工作能力，提高自学能力，逐步培养自己独立思考、独立解题、独立操作和实验的能力。

第一章 热力学第一定律

热力学是 19 世纪发展起来的一门科学，主要研究热和功相互转化的规律，那时的功主要是指机械功，随着科学的发展，现在功已包含了如电功、电磁波辐射、声波等非机械功。通过热力学研究，我们能预测物理过程和化学变化的方向和限度，以及伴随这些变化而产生的能量的变化。热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律，这两个定律是人类经验的总结，有着牢固的实验基础，它们的真理性是由人类的实践活动所证实的，并非从数学逻辑和其它理论来推论得到的。全部热力学理论就是以这两个定律为基本点，经过严密的数学推论而得出的。本世纪初，又建立了热力学第三定律。热力学的基本原理在研究化学现象以及和化学有关的物理现象上的应用，称为化学热力学 (chemical thermodynamics)。

对于热力学，要说明的是：

1. 热力学只研究宏观体系的整体行为，而不管宏观体系中个别粒子的单独行为。
2. 在热力学研究中，只需要知道一个体系的起始状态及它经历某个过程后所达到的终了状态，就可以根据有关热力学理论进行相应的计算及得到相应的结论，不需要知道体系中的物质的结构知识，也不涉及过程进行的机理和速率问题。

§ 1.1 几个基本概念

热力学是一门十分严谨的科学，具有很强的逻辑性，它所用的术语及概念都有很明确的涵义，在应用时不能有任何混淆。下面先介绍最常用的术语和概念。

一、体系和环境

为了研究的需要，把一部分物质和其它部分分开，这种被划定的研究对象称为体系 (system)，把在体系之外，与体系密切相关、影响所能及的部分称为环境 (surroundings)。体系和环境间的界面可以是实际存在的，也可以是想象的。体系和环境的划分及我们的研究兴趣也不是绝对的，有时为了更深入地研究体系，也要研究环境，考察环境对体系的影响。

根据体系和环境相互关系的不同，可以分成三类体系：

1. 敞开体系 (open system) 与环境间能进行物质和能量交换的体系。
2. 封闭体系 (closed system) 与环境间只能进行能量交换、无物质交换的体系。
3. 隔离体系 (isolated system) 与环境间既无能量交换、又无物质交换的体系。

生物体系由于与环境间既存在能量交换 (对外做功、吸收或散发热量)，又存在物质交换 (吸取外界养料、排泄等)，因此，是一敞开体系；而常规的检验及化学实验中，由于实验体系与环境间只存在能量交换，因此，是封闭体系。

隔离体系理应完全不受环境的影响，但是，由于世界上一切事物都是互相关联的，因此，真正的隔离体系是不存在的。不过，为了研究问题方便起见，在适当条件下，可以近似地把某一个体系看作隔离体系，也可以把环境包括到体系中来作为一个大的隔离体系看待。同时，对于体系的划分也会随着研究兴趣的不同而变化。

二、过程和途径

体系状态发生的任何变化称为过程 (process)。根据过程进行时的情况, 通常将过程主要分成下列几种:

1. 等温过程 (isothermal process) 体系在发生状态变化时始态温度与终态温度相同并等于环境温度的过程。

2. 等压过程 (isobaric process) 体系在发生状态变化时, 体系的始态压力与终态压力相同并等于环境压力的过程。作为一种特殊情况, 还有可能在整个过程中, 环境的压力不变而体系的压力变化, 这种过程称为等外压过程^①。

3. 等容过程 (isochoric process) 体系的容积不发生变化的过程。

4. 绝热过程 (adiabatic process) 体系和环境间没有热传递的过程。

5. 循环过程 (cyclic process) 体系由某一状态出发, 经过一系列的变化又回到原来的状态, 这种变化过程称为循环过程。

在体系状态发生变化时, 由同一始态到同一终态, 可以经过不同的方式, 体系从始态变到终态时所经过的方式称为途径 (path)。例如, 理想气体从始态 (25℃、101.325kPa) 出发, 可以经过不同的途径变到终态 (80℃、200.000kPa), 如图 1.1.1 所示。

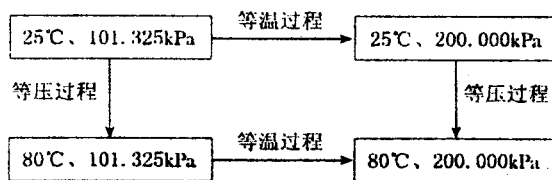


图 1.1.1 不同途径的示意图

途径 1: 先经由等温过程, 再经由等压过程。

途径 2: 先经由等压过程, 再经由等温过程。

三、状态和状态函数

一个热力学体系的状态 (state) 是体系各种热力学性质的综合, 我们把这些性质称为状态性质。当状态性质都具有确定的值时, 体系就处于一个确定的热力学状态, 而当其中某些性质发生变化时, 体系的状态也就发生变化。

体系的状态性质可以分为广度性质 (容量性质) 和强度性质两类。

1. 广度性质 (extensive properties) 又称为容量性质。广度性质的数值与体系的物质数量成正比, 这种性质在一定的条件下具有加和性。例如: 体积、质量、热容量等性质就是广度性质。

2. 强度性质 (intensive properties) 此种性质在一定的条件下与体系的物质的数量无关, 不具有加和性, 其数值仅取决于体系自身的性质。例如: 温度、压力、密度等性质就是强度性质。

两个广度性质之比往往就成为一个强度性质。例如质量、体积均为广度性质, 它们之比是密度, 是强度性质。

对于一个确定的体系, 通常只需要指定其中的几个状态性质, 其余的就随之而定了, 就是说, 在这些状态性质中只有几个是独立的。实验事实证明, 对于单组分的单相体系, 只要

^① 关于压力问题要作如下说明: 压力和压强原是两个不同的概念。压力是指物体表面所受到的外力, 压强指物体在单位面积上所受到的压力。但现在在很多场合下已不作此严格区分, 经常用压力这一说法。本书中如不作特殊说明, 压力均指压强。

有三个变量就可以确定其状态,其余的变量就是这三个变量的函数。例如,对于理想气体,其状态方程是 $pV=nRT$,可以看出,四个变量 p 、 V 、 T 、 n 中,只有三个是独立的,我们可以写出如下的表达式

$$V = f(p, T, n)$$

对于封闭体系,由于 n 已确定,因此,只有两个独立变量,即

$$V = f(p, T) \quad (1.1.1)$$

也就是说,单相单组分封闭体系中的热力学状态性质一般呈现出双变量特性。

如果在单相封闭体系中有两个组分,那么除了上述的两个独立变量外,还要考虑到两个组分的物质组成的变化,因此,需要增加一个独立变量(只要确定了一个组分的物质组成,另一个组分的物质组成也就确定了),这样,对于二组分单相封闭体系,有

$$Z = f(T, p, x_1)$$

一般地,对于有 n 个组分的单相封闭体系,应有

$$Z = f(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad (1.1.2)$$

共有 $n+1$ 个独立变量。

当体系的状态发生变化时,其状态性质也会随之而改变,状态性质的微小变化在数学上具有全微分的性质,对于单相、单组分封闭体系可写出如下的全微分形式:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.1.3)$$

体系状态性质的变化值只与体系的始、终态有关,而与变化时所经历的途径无关,即

$$\Delta Z = Z_{\text{终}} - Z_{\text{始}} = Z_2 - Z_1 \quad (1.1.4)$$

式中, Z 表示某一状态性质, ΔZ 表示该状态性质的变化值, $Z_{\text{终}}$ 和 Z_2 表示终态时的状态性质, $Z_{\text{始}}$ 和 Z_1 表示始态时的状态性质。若体系经历一循环过程,由于终态与始态重合, $Z_{\text{终}} = Z_{\text{始}}$, 则

$$\Delta Z = \oint dZ = Z_{\text{终}} - Z_{\text{始}} = 0 \quad (1.1.5)$$

综上所述,体系的各个状态性质之间有一定的函数关系,而且:(1)当体系处于某种确定的状态时,体系的状态性质只与它的现状有关而与它的过去无关;(2)体系的状态不变,其状态性质也不变,体系发生变化时,它的某些状态性质也随之改变,状态性质的变化值只取决于体系的始、终态,与体系变化时所经历的途径无关;(3)无论经历多么复杂的变化,只要体系恢复原状,所有状态性质也随之恢复原状。在热力学中,把具有以上三个特性的物理量称作状态函数 (state function)。

四、热力学平衡

当体系的各状态性质不随时间而改变时,就称体系处于定态,也可以说,它处于热力学平衡态。所谓热力学平衡,实际上同时包括下列几个平衡:

1. 热平衡 体系的各部分温度相等。
2. 力平衡 在没有维持力差的机械壁的情况下,体系各部分之间及体系与环境之间没有不平衡的力存在。在不考虑重力的情况下,体系内各部分的压强相等。
3. 相平衡 物质在各相间的分布达到平衡,各相的组成和数量不随时间而改变。
4. 化学平衡 若体系内各物质之间有化学反应,当达到化学平衡时,体系的组成不随时间而改变。

当这几种平衡同时存在时,体系就处于热力学平衡态;只要有一种平衡不存在,体系就处于热力学不平衡态,此时体系的状态是变动着的,不能简单地用状态函数来描述这种变动着的状态。本书主要研究处于平衡态的体系。

五、热和功

体系和环境之间能量交换的形式有两种:热和功。

把体系和环境之间由于存在温度差而传递的能量称为热量,简称为热(heat),用符号 Q 表示,把体系和环境间除热以外的以其它各种形式传递的能量统称为功(work),用符号 W 表示。一般情况下,功分成体积功和非体积功两类,在需要强调时,分别用符号 $W_{\text{体}}$ 和 W' 表示。

热和功是伴随着某一种过程在体系和环境间交换的能量,它们的数值与过程和途径有关,过程和途径不同,其数值就不同。

在生物体系的热力学过程中,经常会遇到因体积变化而做的体积功、因体系表面积膨胀而做的表面功、因肌肉收缩而做的机械功、因生物电活动而做的电功等等。与机械功相似,这些功的计算也是两项因素的乘积,即

$$\text{功} = \text{广义力} \times \text{广义位移}$$

例如,计算体积功的公式是

$$\delta W_{\text{体}} = f_{\text{外}} dl = p_{\text{外}} Adl = p_{\text{外}} dV$$

注意:在这里采用了“ δ ”和“ d ”两种符号,后者仅指状态函数的微小变化,而前者是指非状态函数的微小量。例如 dV 表示体系的体积有微小的变化, $\delta W_{\text{体}}$ 则表示做了微小的体积功。

热和功的符号是这么规定的,体系从环境吸热, Q 为正值,体系向环境放热, Q 为负值;体系对环境做功, W 为正值,环境对体系做功, W 为负值。有些教材对功的符号规定正好与此相反,读者在阅读其它教材时,应该注意它们的具体规定^①。

例 1.1.1 某气体在下面两种情况下体积由 1dm^3 膨胀到 10dm^3 ,计算它所做的体积功:

(1) 对抗 101.325kPa 的外压;(2) 向真空膨胀。

解 (1) 这是等外压膨胀过程

$$p_{\text{外}} = 101.325\text{kPa}, V_2 = 10\text{dm}^3 = 1 \times 10^{-2}\text{m}^3, V_1 = 1 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$W_{\text{体}} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

$$= 101\,325 \times (1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}) = 912\text{J}$$

(2) 向真空膨胀时, $p_{\text{外}} = 0$,因此, $W_{\text{体}} = 0$

§ 1.2 热力学第一定律

一、热力学第一定律和内能

从17世纪开始,随着资本主义生产的发展,人们幻想制造出一种不需要消耗能量或者只需要消耗很少一点能量就能连续不断做功的机器(第一类永动机),但是无数人的努力都未取

① 热和功的单位在国际单位制(SI)中都应是焦耳(J),但是在医学领域内,热量的单位还是采用历史上遗留下来的卡(cal)和千卡(kcal),同时,压强的单位还经常采用大气压(atm), $1\text{cal} = 4.184\text{J}$, $1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$ 。

得成功。到1850年，科学界已公认能量守恒是自然界的普遍规律。能量的守恒及转化定律认为：“自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式的能量转化为另一种形式的能量，在转化过程中，能量的总数量不变。”

通常，体系的能量是由以下三部分组成：(1) 体系整体运动的动能；(2) 整个宏观体系在外力场中的势能；(3) 体系内部的能量——内能 (internal energy) (U)。

由于在化学热力学中通常是研究宏观上静止的体系，无整体运动，并且在一般情况下可以不考虑特殊的外力场（如离心力场、电磁场等）的存在，因此可以只注意内能。内能包括体系内分子运动的动能、分子间相互作用的势能、分子内部各种粒子的各种形式的能量等。由于物质是无限可分的，人们对物质运动的形式认识也在不断地发展，因此，内能的绝对值无法确定。这一点对于解决实际问题并无妨碍，因为在热力学研究中只需要知道内能的变化量。

内能是体系内部能量的总和，因而它就是体系本身的性质，也就是说，它是状态函数，应具有状态函数的特性，即：体系的状态一定时，其内能便有确定的值，体系的状态改变时，其内能的改变值只取决于体系的始、终态而与变化的途径无关，这是热力学第一定律的必然结果，可用反证法很容易地证明这一点。

设体系分别通过途径 I 和途径 II 从始态 A 到达终态 B (图 1.2.1)，现假设内能不是状态函数， ΔU 与途径有关，设 $\Delta U_I > \Delta U_{II}$ ，令体系从始态 A 出发，经过途径 I 到达状态 B，然后沿着途径 II 的逆过程（此时内能的变化为 $-\Delta U_{II}$ ）回到始态 A，此时体系恢复原状，总的能量变化是 $\Delta U = \Delta U_I + (-\Delta U_{II}) > 0$ ，也就是说，体系循环一周恢复原状后，凭空得到了能量，这是违反能量守恒定律的。要使 $\Delta U = 0$ ，必须是 $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ ，即：内能的变化值与途径无关，只与始、终态有关。所以，内能是状态函数。

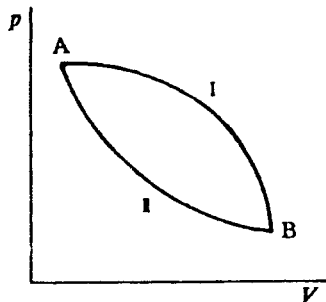


图 1.2.1 内能的改变与途径无关

热力学第一定律是能量的守恒及转化定律在热力学体系内的特殊形式，它指出内能、热和功可以互相转化，在转化过程中必须遵循能量的守恒及转化定律。根据上文的叙述，也可以把热力学第一定律表述为“第一类永动机是不可能制成的”。热力学第一定律是人类经验的总结，它的真理性是由人们千千万万次的实践活动所证实的，不需要也不能用别的原理来证明。

二、热力学第一定律的数学表达式

假设开始时体系的内能为 U_1 ，经历某一过程后，体系从环境吸热 Q ，对环境做功 W ，同时体系的内能变为 U_2 。此时，体系的内能变化是 $\Delta U = U_2 - U_1$ ，体系从环境得到的净能量是 $Q - W$ ，根据热力学第一定律，应有

$$\Delta U = Q - W \quad (1.2.1)$$

若体系仅发生微小变化，则式(1.2.1)可写成

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.2.2)$$

式(1.2.1)和式(1.2.2)就是热力学第一定律的数学表达式。

根据对于功的分类，又可以把式(1.2.1)和式(1.2.2)分别写作

$$\Delta U = Q - (W_{\text{机}} + W') \quad (1.2.3)$$

$$dU = \delta Q - (\delta W_{\text{体}} + \delta W') \quad (1.2.4)$$

例 1.2.1 在 101.325kPa、100℃下, 1 mol 液态水变成水蒸气需吸热 40.65kJ, 若将 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 看做是理想气体, 试求体系的 ΔU 。

解 体系吸热, $Q=40.65\text{kJ}$

液态水变成水蒸气时对抗外压做功, $V_{\text{液}}$ 与 $V_{\text{气}}$ 相比可忽略不计,

$$W = p_{\text{外}}(V_{\text{气}} - V_{\text{液}}) \approx p_{\text{外}} V_{\text{气}}$$

因 水在 101.325kPa、100℃下气化, $p_{\text{外}}=p_{\text{气}}$
故 $W = p_{\text{气}} V_{\text{气}} = nRT$
 $= 1 \times 8.314 \times 373.15 = 3102\text{J} = 3.10\text{kJ}$
 $\Delta U = Q - W = 40.65 - 3.10 = 37.55\text{kJ}$

§ 1.3 可逆过程和最大功

一、理想气体在不同过程中的体积功

已经知道, 功是体系与环境间除热以外的其它形式的能量交换, 它的数值与过程的性质有关, 下面研究不同过程的功。

1. 理想气体的等温膨胀过程

在定温下将 n 摩尔的理想气体置于横截面为 A 的活塞筒中, 假定活塞的重量及它与筒壁之间的摩擦力可以忽略不计。当筒内气体的压强为 p_1 、体积为 V_1 、温度为 T 、活塞上的外压 $p_{\text{外}1}=p_1$ 时, 活塞处于静止状态。若降低外压, 使 $p_{\text{外}1} < p_1$, 则气体膨胀, 活塞向上移动, 气体对外做功, 同时体系从外界热源吸热, 以保持温度恒定。现在, 分别用以下几种过程降低外压。

(1) 一次减压至 p_2 ($p_2 < p_1$)

此时活塞迅速上移, 使气体体积膨胀至 V_2 。

$$W_{\text{膨},1} = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1)$$

(2) 分两次减压至 p_2

外压先降至 p' ($p_1 > p' > p_2$), 待气体膨胀至 V' (气体内压等于 p' 时的体积), 再把外压降至 p_2 , 使气体膨胀到终态, 体积为 V_2 , 在这种情况下

$$W_{\text{膨},1} = p'(V' - V_1) + p_2(V_2 - V')$$

现在比较这两种过程中所做功的大小

$$\begin{aligned} W_{\text{膨},1} - W_{\text{膨},1} &= p'(V' - V_1) + p_2(V_2 - V') - p_2(V_2 - V_1) \\ &= (p' - p_2)(V' - V_1) \end{aligned}$$

因 $p' > p_2, V' > V_1$

故 $W_{\text{膨},1} > W_{\text{膨},1}$

由此可见, 当始、终态相同时, 在等温膨胀过程中, 分两次膨胀比一次膨胀体系所做的功要大。可以用图 1.3.1 来说明这个问题。图中 A、B 分别是体系的始、终态, 矩形 EBIG 所包围的面积是体系一次膨胀所做的功, 矩形 CDHG 和 FBIH 所包围的面积是体系两次膨胀所做的功, 阴影部分是两次膨胀比一次膨胀多做的那部分功。我们可以很容易地通过相似的数学推导或作图证明: 分的阶段越多, 体系对外做的功越大。