

■ 高等学校教材

( 供药理学类及医学检验技术等专业用 )

# 物理化学

■ 主 编 崔黎丽 赵先英

■ 副主编 刘 坤 王巧峰

高等教育出版社

高等学校教材

# 物 理 化 学

(供药学类及医学检验技术等专业用)

主 编 崔黎丽 赵先英  
副主编 刘 坤 王巧峰  
编 者 (按照姓名拼音顺序排列)

程远征(潍坊医学院)

崔黎丽(海军军医大学)

邓 萍(重庆医科大学)

李武宏(海军军医大学)

刘 坤(青岛大学)

马豫峰(南方医科大学)

王巧峰(空军军医大学)

王全军(空军军医大学)

赵先英(陆军军医大学)

周春琼(南方医科大学)

高等教育出版社·北京

## 内容提要

本书是由七所院校联合编写的药学专业系列教材之一。全书共九章,包括热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、胶体分散系、大分子化合物,以及附录、汉英索引。各章后均附有思考题、习题和参考文献。全书采用以国际单位制(SI) 单位为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102-93)所规定的符号。

本书编写中,力求系统、简明、通俗、严谨,为学生后续课程的学习打下基础;注重启发思维,充分激发学生的创新意识和探索精神,为学生知识、素质和能力的协调发展创造条件。

与本书配套的数字化教学资源同时发布,使用方法详见说明页。

本书可作为高等医学院校及综合性大学药学、药物制剂、医学检验技术和预防医学等专业的物理化学课程教材,也可供相关专业的学生或教师参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 崔黎丽, 赵先英主编. -- 北京: 高等教育出版社, 2018.6

供药学类及医学检验技术等专业用

ISBN 978-7-04-049337-5

I. ①物… II. ①崔… ②赵… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 014852 号

## WULIHUAXUE

策划编辑 郭新华

责任编辑 沈晚晴

封面设计 于文燕

版式设计 徐艳妮

插图绘制 杜晓丹

责任校对 吕红颖

责任印制 田甜

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100120

印刷 北京宏伟双华印刷有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 18.75

字数 440千字

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

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

网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>

<http://www.hepmall.com>

<http://www.hepmall.cn>

版 次 2018年6月第1版

印 次 2018年6月第1次印刷

定 价 35.10元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

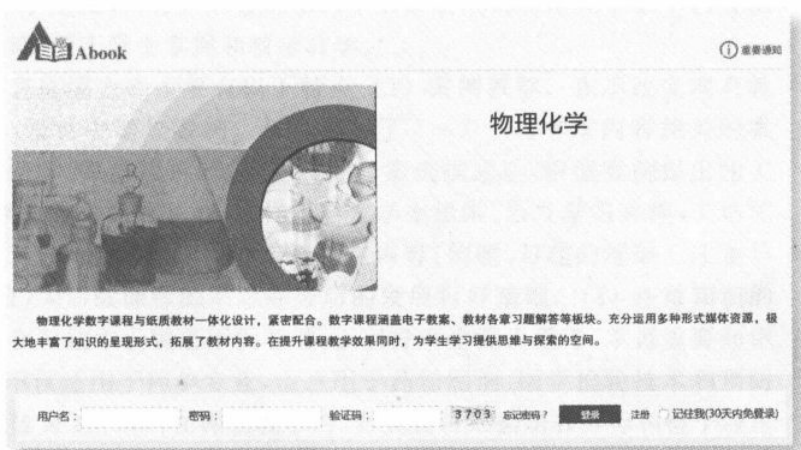
版权所有 侵权必究

物料号 49337-00

# 物理化学

主编 崔黎丽 赵先英

- 1 计算机访问<http://abook.hep.com.cn/12334711>, 或手机扫描二维码, 下载并安装 Abook 应用。
- 2 注册并登录, 进入“我的课程”。
- 3 输入封底数字课程账号 (20 位密码, 刮开涂层可见), 或通过 Abook 应用扫描封底数字课程账号二维码, 完成课程绑定。
- 4 单击“进入课程”按钮, 开始本数字课程的学习。



课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制, 部分内容无法在手机端显示, 请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题, 请发邮件至 [abook@hep.com.cn](mailto:abook@hep.com.cn)。



扫描二维码  
下载 Abook 应用

<http://abook.hep.com.cn/12334711>

## 前 言

物理化学是高等医学院校药学类专业的一门重要基础课,它为后续课程的学习建立了必要的理论与实验基础。目前,物理化学教材已有许多版本,有的教材内容丰富,水平很高,但适合药学类专业的简明教材还不多。我们在借鉴国内外优秀教材的基础上,结合多年的教学经验,力求编写一本系统而又简明、通俗而又严谨、便于学生掌握和教师教学的物理化学教材。

本教材的编写注重基础理论、基本知识、基本技能的阐述,同时力求体现思想性、科学性、先进性、启发性和实用性,从基础、能力和综合应用三个层次上搭建物理化学教学内容框架体系,条理清晰,知识点明确,便于学生掌握和教师教学。

本教材在结构体系和内容选编方面主要有以下特点:(1) 案例教学。在不改变现有教学体系和知识体系的情况下,教材中增加案例。每章编写了1~2个与本章内容相关的案例,大多数案例来自于药学、医学、军事或科研、生产实际。案例描述后,根据案例提出相关问题,并应用理论知识对案例进行分析和总结,这样既启发学生思维、激发学习兴趣,又培养学生的创新意识和创新能力。(2) 突出药学专业特色。在内容、例题、习题的选编上注重与药学、生命科学的联系和结合,为后续课程的学习和今后的发展打好基础。(3) 注重知识的理解和理论联系实际。每章在习题中设置若干问答题,以引导学生深入思考,掌握重要知识点。(4) 适用性强。本教材不仅适用于药学专业,也适用于药物制剂、医学检验技术和预防医学等专业。本书参考学时数为40~70,在课堂教学时,各院校可根据培养目标和整个课程体系,对教材内容进行取舍。

本教材的编写过程得到高等教育出版社和参编院校的大力支持和帮助,在此谨致以诚挚的谢意!

由于编者水平有限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

编 者

2017年10月

# 目 录

绪论 .....	1	五、用生成焓或燃烧焓计算	
第一章 热力学第一定律 .....	4	反应热效应 .....	22
第一节 热力学基本概念 .....	4	六、反应热效应与温度的关系 .....	24
一、系统与环境 .....	4	参考文献 .....	27
二、系统的性质 .....	5	习题 .....	27
三、热力学平衡态 .....	5	第二章 热力学第二定律 .....	29
四、状态和状态函数 .....	5	第一节 自发过程及热力学第二	
五、过程与途径 .....	6	定律的经典表述 .....	29
六、热与功 .....	6	一、自发过程 .....	29
第二节 热力学第一定律 .....	8	二、热力学第二定律的经典	
一、热力学能 .....	8	表述 .....	29
二、热力学第一定律 .....	8	第二节 Carnot 循环及 Carnot	
第三节 可逆过程 .....	9	定理 .....	30
一、等温膨胀过程 .....	9	一、Carnot 循环 .....	30
二、等温压缩过程 .....	10	二、Carnot 定理 .....	32
三、可逆过程 .....	10	第三节 熵及其物理意义 .....	32
第四节 焓和热容 .....	11	一、熵的引出 .....	32
一、等容热 .....	11	二、热力学第二定律的数学	
二、等压热与焓 .....	12	表达式 .....	34
三、热容 .....	12	三、熵增加原理 .....	35
第五节 热力学第一定律在非		四、熵的物理意义 .....	36
化学变化中的应用 .....	14	第四节 熵变的计算 .....	36
一、理想气体的热力学能与焓 .....	14	一、理想气体简单状态变化	
二、理想气体的摩尔定压热容与		过程的熵变 .....	37
摩尔定容热容的关系 .....	15	二、相变过程的熵变 .....	40
三、理想气体的绝热过程 .....	16	第五节 热力学第三定律及	
四、相变化过程 .....	18	规定熵 .....	40
第六节 热力学第一定律在化学		一、热力学第三定律 .....	40
变化中的应用 .....	20	二、规定熵 .....	41
一、反应进度 .....	20	三、化学反应的熵变 .....	42
二、等压热效应与等容热效应		第六节 Helmholtz 自由能和	
的关系 .....	20	Gibbs 自由能 .....	43
三、热化学方程式 .....	21	一、Helmholtz 自由能 .....	43
四、Hess 定律 .....	22	二、Gibbs 自由能 .....	44

三、过程方向和限度的判据 .....	44	自由能 .....	70
第七节 $\Delta G$ 的计算 .....	45	四、生物化学反应及生物化学	
一、简单状态变化和相变化		标准状态 .....	71
过程的 $\Delta G$ .....	45	第五节 温度对化学平衡的影响 .....	73
二、化学变化的 $\Delta_r G$ .....	47	一、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关 .....	73
三、Gibbs 自由能随温度的变化 .....	48	二、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度有关 .....	74
第八节 热力学函数间的关系 .....	49	第六节 其他因素对化学平衡的	
一、热力学基本公式 .....	49	影响 .....	75
二、Maxwell 关系式 .....	50	一、压力对化学平衡的影响 .....	75
第九节 偏摩尔量和化学势 .....	51	二、惰性气体对化学平衡的	
一、偏摩尔量 .....	51	影响 .....	76
二、化学势 .....	52	三、物料比对化学平衡的影响 .....	77
第十节 气体、溶液的化学势 .....	54	第七节 同时化学平衡和反应的	
一、气体的化学势 .....	54	耦合 .....	77
二、溶液的化学势 .....	55	一、同时化学平衡 .....	77
参考文献 .....	58	二、反应的耦合 .....	77
习题 .....	58	参考文献 .....	79
第三章 化学平衡 .....	60	习题 .....	79
第一节 化学反应的平衡条件 .....	61	第四章 相平衡 .....	81
一、化学反应的平衡条件 .....	61	第一节 相律 .....	81
二、化学反应平衡的热力学		一、基本概念 .....	81
分析 .....	62	二、相律 .....	83
第二节 化学反应等温式和标准		第二节 单组分系统 .....	85
平衡常数 .....	62	一、Clausius-Clapeyron 方程 .....	85
一、化学反应等温式和标准		二、水的相图 .....	87
平衡常数 .....	62	第三节 二组分双液系统 .....	89
二、标准平衡常数与化学计量		一、理想的完全互溶双液系统 .....	89
方程 .....	64	二、杠杆规则 .....	91
第三节 平衡常数的各种表示		三、非理想的完全互溶双液	
方法 .....	65	系统 .....	92
一、气体反应的平衡常数 .....	65	四、蒸馏与精馏 .....	94
二、溶液反应的平衡常数 .....	66	五、部分互溶双液系统 .....	95
三、复相化学反应的平衡常数 .....	68	六、完全不互溶双液系统 .....	96
第四节 平衡常数的测定及热力学		第四节 二组分固液平衡系统 .....	99
计算 .....	69	一、具有简单低共熔混合物的	
一、平衡常数的测定 .....	69	系统 .....	99
二、平衡常数的热力学计算 .....	70	二、生成化合物的二组分固液	
三、标准摩尔生成 Gibbs		系统 .....	102

三、生成固溶体的固液系统 .....	103	二、电极电势的确定 .....	128
第五节 三组分系统 .....	105	三、电极电势的 Nernst 方程 .....	130
一、三组分系统组成表示方法 .....	105	四、生化系统的标准电极电势 .....	131
二、三组分水盐系统 .....	106	第七节 电极电势及电池电动势的	
三、部分互溶的三液系统 .....	107	一些应用 .....	131
参考文献 .....	108	一、难溶盐溶度积的计算 .....	131
习题 .....	108	二、离子平均活度因子的计算 .....	132
第五章 电化学 .....	110	三、溶液 pH 的测定 .....	133
第一节 电解质溶液的导电性质 .....	110	四、电势滴定 .....	133
一、基本概念 .....	110	第八节 电极的极化和超电势 .....	134
二、Faraday 电解定律 .....	111	一、分解电压 .....	134
三、离子的电迁移 .....	111	二、电极的极化 .....	135
第二节 电解质溶液的电导 .....	112	参考文献 .....	138
一、电解质溶液导电能力的		习题 .....	138
表示方法 .....	112	第六章 化学动力学 .....	140
二、浓度对电导率和摩尔电导率		第一节 化学反应速率方程 .....	140
的影响 .....	113	一、化学反应速率的表示方法 .....	140
三、离子独立运动定律 .....	114	二、化学反应速率的测定 .....	141
四、电导测定的应用 .....	116	三、基元反应与反应分子数 .....	141
第三节 强电解质溶液的活度与		四、反应速率方程与反应级数 .....	142
活度因子 .....	118	第二节 简单级数的反应 .....	143
一、电解质溶液的平均活度和		一、一级反应 .....	144
平均活度因子 .....	118	二、二级反应 .....	145
二、离子强度 .....	120	三、零级反应 .....	147
三、Debye-Hückel 极限定律 .....	120	第三节 反应级数的测定 .....	148
第四节 可逆电池 .....	121	一、微分法 .....	148
一、可逆电池的基本概念 .....	121	二、积分法 .....	149
二、可逆电极的种类 .....	122	三、孤立法 .....	151
三、电池的书写方式 .....	123	第四节 温度对反应速率的影响 .....	151
四、可逆电池电动势的测定 .....	124	一、van't Hoff 近似规则 .....	151
第五节 可逆电池热力学 .....	125	二、Arrhenius 经验公式 .....	151
一、电池电动势的 Nernst 方程 .....	125	三、活化能 .....	153
二、标准电池电动势和平衡		第五节 典型的复杂反应 .....	154
常数的关系 .....	125	一、对峙反应 .....	154
三、电池电动势与电池反应的		二、平行反应 .....	156
热力学函数间的关系 .....	126	三、连续反应 .....	157
第六节 电极电势 .....	127	四、复杂反应的近似处理 .....	159
一、电池电动势的产生 .....	127	第六节 链反应 .....	161

一、链反应的一般过程 .....	161	平衡值 .....	201
二、直链反应的速率方程 .....	162	四、胶束 .....	204
第七节 反应速率理论简介 .....	163	五、表面活性剂的几种重要 作用 .....	205
一、碰撞理论 .....	163	第六节 两亲分子有序组合体 .....	208
二、过渡态理论 .....	165	一、不溶性表面膜 .....	208
第八节 几类特殊反应的动力学 特征 .....	168	二、囊泡与脂质体 .....	210
一、溶液中反应 .....	168	三、溶致液晶 .....	211
二、催化反应 .....	171	第七节 固体的表面吸附 .....	212
三、光化学反应 .....	177	一、物理吸附和化学吸附 .....	212
参考文献 .....	179	二、吸附等温线 .....	213
习题 .....	179	三、几个重要的吸附等温式 .....	215
第七章 表面现象 .....	181	四、固体自溶液中吸附 .....	219
第一节 表面 Gibbs 自由能与 表面张力 .....	181	五、常用的固体吸附剂 .....	220
一、表面积 .....	181	参考文献 .....	221
二、表面 Gibbs 自由能 .....	182	习题 .....	221
三、表面张力 .....	183	第八章 胶体分散系 .....	223
四、表面的热力学关系式 .....	183	第一节 分散系概述 .....	223
五、影响表面张力的因素 .....	184	一、分散系的分类 .....	223
第二节 弯曲液面的性质 .....	186	二、溶胶的分类 .....	224
一、弯曲液面的附加压力 .....	186	三、溶胶的基本特性 .....	224
二、弯曲液面的饱和蒸气压 .....	188	第二节 溶胶的制备与净化 .....	225
三、亚稳态和新相生成 .....	190	一、溶胶的制备 .....	225
第三节 铺展与润湿 .....	192	二、溶胶的净化 .....	227
一、液体的铺展 .....	192	三、纳米材料 .....	228
二、固体表面的润湿 .....	193	第三节 溶胶的光学性质 .....	230
三、接触角 .....	194	一、Tyndall 效应 .....	230
第四节 溶液的表面吸附 .....	195	二、Rayleigh 公式 .....	231
一、溶液的表面张力与浓度 关系 .....	195	三、溶胶的颜色 .....	232
二、溶液的表面吸附和 Gibbs 吸附等温式 .....	196	四、超显微镜与粒子大小的 测定 .....	232
第五节 表面活性剂 .....	199	第四节 溶胶的动力学性质 .....	233
一、表面活性剂的分类 .....	199	一、Brown 运动 .....	233
二、表面活性剂的结构及其在 溶液表面的定向排列 .....	200	二、扩散与渗透 .....	234
三、表面活性剂的亲水亲油		三、沉降与沉降平衡 .....	235

三、双电层理论与电动电势 .....	239	一、流体的黏度 .....	259
四、胶团结构 .....	240	二、大分子溶液的黏度 .....	260
第六节 溶胶的稳定性 .....	241	三、流变曲线与流型 .....	261
一、溶胶的稳定性 .....	241	第五节 大分子电解质溶液 .....	263
二、影响溶胶聚沉的因素 .....	243	一、大分子电解质溶液的特性 ..	263
第七节 乳状液和泡沫 .....	245	二、Donnan 平衡和渗透压 .....	263
一、乳状液 .....	245	第六节 凝胶 .....	266
二、微乳状液 .....	248	一、凝胶的形成和分类 .....	267
三、泡沫 .....	249	二、凝胶的结构和性质 .....	267
参考文献 .....	251	第七节 大分子化合物在药物制剂	
习题 .....	251	中的应用 .....	269
第九章 大分子化合物 .....	253	一、药用大分子化合物 .....	269
第一节 大分子化合物的结构		二、大分子化合物作为药物	
特点 .....	253	载体 .....	270
一、大分子的结构 .....	253	三、缓控释制剂中常用的大分子	
二、大分子链的构象和柔顺性 ..	253	化合物 .....	270
三、影响大分子柔顺性的因素 ..	254	参考文献 .....	271
第二节 大分子的平均摩尔质量 ..	254	习题 .....	271
一、数均摩尔质量 .....	255	附录 .....	273
二、质均摩尔质量 .....	255	一、部分物质的热力学数据表 ..	273
三、 $\bar{z}$ 均摩尔质量 .....	255	二、部分有机化合物的标准	
四、黏均摩尔质量 .....	255	摩尔燃烧焓 .....	275
第三节 大分子化合物的溶解和		三、部分电极的标准电极	
溶液性质 .....	256	电势 .....	276
一、大分子的溶解特征 .....	256	四、一些生物系统的标准	
二、溶剂的选择 .....	257	电极电势 .....	278
三、大分子溶液的性质 .....	258	汉英索引 .....	279
第四节 大分子溶液的流变性 .....	259		

# 绪 论

物理变化和化学变化是自然界中物质变化的两大类型,两者之间相辅相成,密不可分。当物质发生化学变化时,几乎都伴随有热、电、光、力等物理现象的发生。另一方面,物质的微观物理运动状态或外界物理因素的变化又决定了物质的性质与化学反应的能力。物理化学就是从研究化学现象和物理现象的联系入手,用物理学和化学的原理和方法来探索、归纳化学变化的基本规律和理论的学科,它不仅是化学的理论基础,而且在生命、材料、能源、信息、环境等诸多重大科学和技术领域中处于轴心地位。

## 一、物理化学的研究内容

### 1. 化学热力学

以热力学为基础,主要研究化学变化过程的能量转换,以及化学反应方向和限度问题。例如,在指定的条件下,某化学反应能否自动朝着我们所希望的方向进行?如果能进行,进行到什么程度为止?反应进行时能量变化有多少?外界条件对反应的方向和限度有什么影响及如何控制?该领域的研究是以平衡态为前提的,所得出的结论不仅可用于热力学、化学平衡和相平衡的研究,还适用于电化学、表面现象和胶体分散系等学科的研究。化学热力学中没有时间变量,只关注变化的始态和终态。

### 2. 化学动力学

主要研究化学反应的速率和机理问题。例如,一个化学反应的速率有多快?一个复杂反应是经过哪些具体步骤(反应机理)来实现的?外界因素(浓度、温度、压力、光、催化剂等)对化学反应速率有何影响?化学动力学涉及变化的细节,以时间为重要变量,探究变化的现实意义。

### 3. 物质结构

主要研究物质的性质与其结构之间的关系问题。化学热力学和化学动力学问题与分子之间的相互作用、结构和分子中原子间化学键的强度密切相关。研究原子和分子的结构及它们的性质是物理化学中一个重要的研究分支。现代科学技术的飞速发展,使得人们可以深入了解物质的内部结构,从而理解和阐述化学变化的内因;或者预见在适当的外因作用下,物质的结构将发生什么样的变化。物质结构主要包括结构化学和量子化学两大内容。

本书主要介绍化学热力学和化学动力学两个分支的基本原理和知识,以及由这些内容延伸和应用形成的其他分支内容,如电化学、表面现象、胶体分散系和大分子溶液。

## 二、物理化学的作用和意义

物理化学是研究化学现象的一般规律的学科,它的理论和技术不仅对化学各分支学科的发展具有重要意义,而且还渗透到自然科学的其他众多领域中。例如,物理学与化学交叉的光谱学是 21 世纪物理化学的主要框架之一。光物理和光化学、激光化学、表面科学、新材料的研究等既是物理学家也是化学家感兴趣的课题。生物物理化学则是运用物理化学的原理、方法和技术深入探索生命科学问题的新的物理化学分支学科。例如,物理化学中的分子

结构理论、化学热力学、化学反应途径的动力学理论及物理化学研究工具等被用于对生命有决定意义的蛋白质和核酸的物理化学性质、化学组成、结构与折叠类型的研究；生物分子反应与过程的动力学机理；药物与生物大分子间的相互识别等。此外，物理化学在分子水平上进行的结构化学、量子化学、催化和胶体化学的基础研究，为了解药物作用机理、合成具有特异结构的功能大分子、控制产物手性使药物更具疗效提供了有力手段。电化学原理则有助于了解生物呼吸链的电子转移过程及生物膜电势。表面与胶体化学知识可用于研究生物膜的性质和结构，以及生物体内物质、能量和信息的传递。物理化学方法和技术为理解生命现象的化学本质提供了坚实的理论和实验基础。

随着现代科学技术的发展，药剂学从经验探索阶段进入了以现代科学技术和理论为指导，对药剂学的理论、工艺技术及应用进行系统研究的阶段，形成了一个全新的分支学科——物理药剂学。它是综合运用物理化学的原理与实验方法来研究药物制剂的形成理论、剂型设计、制备工艺、质量控制和稳定性的学科。例如，应用化学热力学和化学动力学的理论和方法，研究药物的溶解性、药物溶液的热力学性质，指导药物合成及生产过程中工艺路线的选择、生产条件的设置、反应速率及反应机理的确定，提高药物及制剂的稳定性；应用溶液、表面现象及胶体化学知识，指导天然药物有效成分的分离提取、药物的增溶和助溶，并阐明它们的机制，探讨多相分散制剂的处方、工艺设计和优化。而一些新剂型的创制（如缓释、靶向、定时、定速等智能化给药系统），要求从分子水平与理论上阐明各类药物制剂的特点、制备原理与形成机制，则更是离不开物理化学理论的指导。可以说，物理化学已经渗透到药学的各个领域，为药学专业后续课程奠定了坚实的理论与实验基础。

此外，物理化学还与国民经济密切相关。工业上在寻找新工艺、新材料用以弥补资源日渐短缺，其中很多核心的课题都是物理化学的研究范畴。目前严重威胁人类生活和健康的环境和生态问题的治理，以及新的生产方式、生活方式的形成，也离不开物理化学的协力攻关。随着世界经济由工业经济跨入知识经济时代，物理化学将为国民经济提供越来越多的新技术，对人类的生活和健康及生态平衡产生越来越多的积极作用和影响。

### 三、物理化学的学习方法

物理化学是药学专业一门理论性很强的基础课程，掌握该学科的基本内容和基本规律，并通过本课程的学习培养一种理论思维和获取知识的能力，对自身整体知识体系的积累和综合能力的提高，以及今后学习其他课程和工作实践都有重要意义。

学习物理化学，要养成课前预习，听课时紧跟老师的思路并做好笔记，以及课后复习的习惯。还可以根据自己的兴趣多涉猎一些参考书，同时通过网络了解最新的研究进展和相关信息。

物理化学包含化学的基本知识和很多数理知识，理论抽象，逻辑性强，系统严密，结论可靠。学习时着重掌握基本概念、基本假设和基本原理，准确理解其含义和数学表达式，并从概念或公式的提出、论证、应用和展开等方面进行总结，从原理的相关性、内在联系入手进行对比，从客观实际进行思考和推理。这样，就能做到主次分明，条理清晰，化抽象为生动，变被动学习为主动学习。

物理化学中公式比较多，学习时切忌死记硬背，关键是要掌握这些公式的来龙去脉及使用条件，并通过思考题和习题演算学会准确灵活地运用这些公式。另外，要养成自己动手推

导公式的习惯,它不仅有助于准确记忆公式和正确理解使用条件,而且对培养逻辑推理的思维能力也十分有意义。

物理化学因课程的特点,有其特有的学习方法,只要掌握了正确的学习方法,一切问题便能迎刃而解。

# 第一章 热力学第一定律

热力学(thermodynamics)是研究自然界一切能量(如热能、电能、化学能及表面能等)之间相互转化规律的一门科学,其主要基础是热力学第一定律、第二定律和第三定律,其中热力学第一定律和第二定律是热力学中的最基本定律。热力学采用严格的数理逻辑推理法,在热力学基本定律的基础上,推导出适用于特定条件的有用公式和重要结论。热力学基本定律是人类长期经验的总结,有着坚实的实验基础,具有高度的普遍性和可靠性。但是,热力学是以大量微观粒子所构成的宏观系统为研究对象,对系统的微观性质无法解答,所得结论不适用于个别粒子的个体行为;热力学只考虑系统始态和终态及过程进行的外界条件,不关注微观粒子的结构和反应过程中的细节;热力学不涉及时间概念,无法指出过程进行的速率问题。虽然热力学方法有上述局限性,但它仍是一种很有用的理论工具,被广泛应用于生产实践和科学研究中。

将热力学的基本原理应用于化学反应及与化学有关的物理现象的研究所形成的分支学科,称为化学热力学(chemical thermodynamics)。化学热力学的主要任务是解决化学反应中的热效应问题,预示化学变化或物理变化的可能性、方向性及限度。化学热力学在新型药物及新剂型的研制和生产中起到了十分重要的作用。如药物生产中温度和压力的控制、各种制剂的剂型研制、溶剂的合理选择、分馏与结晶方法的确定,以及药物消毒、灭菌等都需要用到热力学的知识。而为了发现更多潜在的药物靶点和开发更高效的创新药物,研究药物与受体的亲和作用规律,探讨药物合成的可能性及确定最高产率,制备药物制剂,分析研究药物和制剂的稳定性,获得科学的贮存方法,以及提取和分离药物有效成分等,同样需要掌握和应用化学热力学的基本理论和方法。

## 第一节 热力学基本概念

### 一、系统与环境

热力学研究中,需要确定研究对象(物质或空间),并将研究对象与周围的物质或空间分割开来,则该分割出来的研究对象称为**系统(system)**,系统之外与系统密切相关的物质和空间称为**环境(surrounding)**。系统和环境之间的界面可以是实际存在的也可以是假想的,系统和环境的划分可随讨论问题时关注的重点不同而发生变化。

热力学系统通过边界与环境可以实现能量和物质的交换。根据交换的情况不同,可将热力学系统分为三类。

(1) **敞开系统(open system)** 系统与环境间既有能量的交换,又有物质的交换。如以敞口玻璃杯中的热水作为系统,不仅水分子会逸散到空气中去,由于存在温度差,系统和环境之间还有热交换,从而形成敞开系统。

(2) **封闭系统(closed system)** 系统与环境间可以有能量的交换,但不存在物质的交换,是化学热力学研究中常见的系统。若将上述的玻璃杯加上盖子,虽然系统和环境之间有

热交换,但水分子不会再逸散到空气中去,则形成封闭系统。

(3) **孤立系统(isolated system)** 系统与环境之间既无能量的交换,也无物质的交换。如将玻璃杯换成真空保温杯,且保温性能良好,则可忽略系统和环境间的热交换,此时便形成了孤立系统。自然界中没有绝对的孤立系统,热力学中常人为地将系统和环境加在一起作为孤立系统处理。

热力学系统的选择是多样的,但不同的选择会导致不同的系统类型,以及不同的研究方式和方法。因此,在解决实际问题时,应根据研究目的,以处理问题的科学、方便和简捷为准则选择系统。

## 二、系统的性质

表征系统状态的各种宏观物理量,如温度、压力、体积、密度、热力学能、熵等,称为系统的性质(properties of system),也称热力学变量(thermodynamic variables)。

系统的性质一般分为两类:广度性质(extensive properties)和强度性质(intensive properties)。前者的数值大小与系统中物质的量成正比,且在一定条件下具有加和性;后者的数值大小与系统中物质的量无关,不具有加和性。例如,质量、体积、热力学能、焓、熵及 Gibbs 自由能等性质,属于广度性质;而温度、压力、物质的量浓度、黏度等,则属于强度性质。

系统的广度性质除以其总质量或物质的量就成为强度性质,如摩尔体积、密度等。

## 三、热力学平衡态

当系统的各种宏观性质均不随时间而变化时,系统处于热力学平衡态(thermodynamic equilibrium state)。热力学平衡态应同时满足以下四个平衡:

(1) **力平衡(mechanical equilibrium)** 在不考虑重力场影响的情况下,当系统处于力平衡时,系统各部分之间及系统与环境之间,没有不平衡的力存在,即系统各部分的压力都相等。

(2) **热平衡(thermal equilibrium)** 热平衡是指在没有绝热界面存在的情况下,系统内各部分及系统与环境的温度相等。

(3) **相平衡(phase equilibrium)** 相平衡是指物质在各相之间的分布达到平衡,各相的组成和数量均不随时间而改变。

(4) **化学平衡(chemical equilibrium)** 化学平衡是指系统中化学反应达到平衡,系统的组成和数量不随时间而变化。

上述平衡中的任何一个平衡条件不满足时,系统处于非平衡状态。

## 四、状态和状态函数

系统的状态(state)是系统所有性质的综合表现。当系统处于某一确定的状态时,系统的性质都具有唯一确定的值;反之,当系统的各种性质都确定时,系统就处于确定的状态。当系统的任一性质发生变化时,系统的状态就跟着发生变化。系统的各种性质之间是相互联系的,只要确定其中几个可独立变化的性质,则系统的状态及其他性质也就确定了。如理想气体系统,只需确定温度、压力和物质的量,就可确定其状态。

热力学中将确定系统状态的性质称为状态函数(state function),如温度、压力、体积、密

度等。状态函数具有以下特征：

(1) 状态函数是状态的单值函数。系统状态一旦确定,状态函数只有一个确定的数值。

(2) 状态函数的改变值只取决于系统的始态和终态,与变化的具体途径无关。因此,始态、终态相同的循环过程,无论系统经历过何种中间变化,状态函数均回复至初始值,即变化值为零。

(3) 状态函数的微小变化在数学上是一全微分。例如,一定量的理想气体的热力学能  $U$  可表示为温度  $T$  和压力  $p$  的函数,  $U=f(T, p)$ 。当  $T$  和  $p$  发生一微小变化后,  $U$  的全微分可表示为

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

若系统经历一循环过程,则状态函数  $U$  的环路积分  $dU$  为零,即

$$\oint dU = 0$$

注意,不同状态函数的组合(和、差、积、商)也是状态函数。凡是状态函数,必符合上述状态函数的特征;若系统的某个性质符合上述特征,则该性质一定是状态函数。

系统状态函数间的定量关系式称为**状态方程(state equation)**,如理想气体状态方程为  $pV=nRT$ 。

## 五、过程与途径

系统状态随外界条件发生的任何变化称为**过程(process)**。实现某一过程的具体步骤称为**途径(path)**。系统由始态变到终态的过程可以由一种途径来实现,也可以由多种途径的组合来实现。

系统发生的过程一般分为简单状态变化过程(即  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化过程)、相变化过程和化学变化过程等。

常见的简单状态变化过程有下面几种：

(1) **等温过程(isothermal process)** 过程中系统和环境的温度均保持恒定不变,且系统的温度等于环境的温度,即  $T_{\text{系}}=T_{\text{环}}=\text{常数}$ 。

(2) **等压过程(isobaric process)** 过程中系统和环境的压力均保持不变,且系统的压力等于环境的压力,即  $p_{\text{系}}=p_{\text{环}}=\text{常数}$ 。

(3) **等容过程(isochoric process)** 过程中体积保持不变,即  $V_{\text{始}}=V_{\text{终}}$ 。

(4) **绝热过程(adiabatic process)** 系统与环境之间没有热传递。

(5) **循环过程(cyclic process)** 起始状态和终止状态完全相同的过程。

系统中物质在不同相间的迁移过程称为**相变化(phase transition)**,简称为相变;系统中的物质发生化学变化的过程称为化学变化过程。

## 六、热与功

### (一) 热与功

非孤立系统的状态发生变化时,系统与环境间能量交换的形式包括**热(heat)**和**功**

(work)两种。

### 1. 热

由于温度不同,系统与环境之间产生的能量交换或传递称为热,用符号  $Q$  表示,单位为 J 或 kJ。若系统吸热, $Q$  取正值,即  $Q>0$ ;若系统放热, $Q$  取负值,即  $Q<0$ 。

热是系统内部大量粒子以无规则热运动的方式传递的能量,它不属于系统固有的性质,不是状态函数,热能传递的多少与系统发生过程的具体途径有关。微小热能的传递应以  $\delta Q$  表示。

### 2. 功

除热以外,在系统与环境之间产生的其他各种形式的能量传递称为功,用符号  $W$  表示,单位为 J 或 kJ。若系统对环境做功, $W$  取负值,即  $W<0$ ;若环境对系统做功, $W$  取正值,即  $W>0$ 。从微观角度看,功是大量质点以有序运动的方式传递的能量。

同样,功也与系统发生的过程的具体途径有关,不是状态函数,不存在全微分性质,微小功只能以  $\delta W$  表示。

### (二) 体积功的计算

功的形式有多种,如体积功、电功、机械功、表面功等。大多数化学反应都是在敞开容器中进行的,反应系统由于体积的变化而反抗外压做功。因此,在化学热力学中,体积功具有特殊的意义。体积功的符号用  $W_e$  表示,除体积功之外的所有其他功为非体积功,用符号  $W'$  表示。因此, $W=W_e+W'$ 。若没有特殊说明,一般热力学中所说的做功指的都是做体积功,所以体积功  $W_e$  可直接写为  $W$ 。

将一定量的气体置于横截面积为  $A$  的汽缸中,忽略活塞的质量及活塞与缸壁之间的摩擦力,设  $p_i$  为缸内气体的压力, $p_e$  为施加于活塞上的外压,如图 1-1 所示。若  $p_i>p_e$ ,气体膨胀,如图 1-1(a);若  $p_i<p_e$ ,则气体被压缩,如图 1-1(b)。

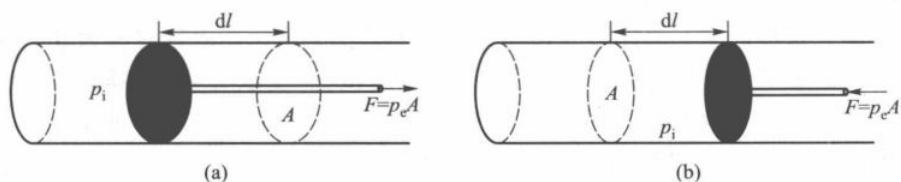


图 1-1 体积功示意图

设活塞向右(或向左)移动了  $dl$  的距离,则膨胀功或压缩功为

$$\delta W = -F dl = -\left(\frac{F}{A}\right)d(A l) = -p_e dV \quad (1-1)$$

注意,式中  $p_e$  为外压。由上式可见,气体膨胀, $dV>0$ , $W<0$ ,系统对环境做功;若气体被压缩, $dV<0$ , $W>0$ ,环境对系统做功。

对于体积恒定的等容过程,由于  $dV=0$ ,则体积功为零;若系统发生一自由膨胀过程,也称向真空膨胀过程,由于外压  $p_e=0$ ,则体积功也为零;对于外压恒定的过程,由于  $p_e$  为常数,则

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -p_e \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_e (V_2 - V_1)$$